

---

# Untersuchungen zum Einbaumechanismus von Actiniden und Lanthaniden in Calcium-haltige Sekundärphasen

Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde der  
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

von

Dipl. chem.  
**Moritz Schmidt**

Betreuer:

Prof. Dr. T. Fanghänel  
Dr. Thorsten Stumpf

Beginn der Arbeit: 1. November 2006  
Abgabedatum: 1. Oktober 2009  
Datum der mündlichen Prüfung: 16. November 2009



---

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Eggenstein-Leopoldshafen, den 1. Oktober 2009.





I'm sciencing as fast as I can!  
– *Prof. Hubert Farnsworth*

It is a mistake to think you can solve any major problems just with  
potatoes.  
– *Douglas Adams*

Explanations exist: they have existed for all times, for there is always  
an easy solution to every problem – neat, plausible and wrong.  
– *H. L. Mencken*

Any technology distinguishable from magic is insufficiently advanced.  
– *Isaac Asimov*



## Danksagung

Die vorliegende Diplomarbeit wurde von November 2006 bis Oktober 2009 unter der Leitung von Prof. Dr. Thomas Fanghänel am Institut für Nukleare Entsorgung im Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Ich danke Prof. Dr. Fanghänel für die sehr interessante Themenstellung und die Betreuung dieser Arbeit.

Ich danke Dr. Thorsten Stumpf für seine exzellente wissenschaftliche Betreuung sowie eine angenehme und produktive Zusammenarbeit. Ich bedanke mich außerdem für viele schöne Abende bei Wein und Bier in Durlach, Herrenalb und anderen Orten rund um die Welt. Ich hoffe, dass wir dazu auch weiterhin Gelegenheit finden werden.

Ich bedanke mich besonders bei Dr. Clemens Walther und Sebastian Büchner, sowie Mirek Icker und Oliver Schwindt für ihre Hilfe bei der Bedienung des Lasersystems. Clemens Walther danke ich weiterhin für seine stets umfangreichen und konstruktiven Beiträge zu den aus dieser Arbeit hervorgegangenen Veröffentlichungen. Auch in diesem Fall hoffe ich, dass man sich nicht nur zum Arbeiten wiedersehen wird.

Prof. Dr. Dirk Bosbach möchte ich für viele konstruktive Diskussionen und wertvolle Anregungen danken, sowie für das zur Verfügung stellen der Powellit- und Sodalithproben.

Der INE-Werkstatt gilt Dank für viele Wasserbäder und Durchflussreaktoren, insbesondere die neu designten Reaktoren die sich als sehr hilfreich herausgestellt haben. Allen Kollegen am INE die ich hier nicht namentlich aufzähle danke ich für die freundliche Aufnahme und das immer angenehme Arbeitsklima.

Zudem möchte ich mich bei meinen Kollegen aus dem Doktorandenzimmer bedanken. Insbesondere danke ich Frank, Holger, Eva und auch Marie (quasi als „Ehemaliger“) für eine mehr als angenehme Arbeitsatmosphäre, konstruktive Diskussionen und viele unterhaltsame Abende.

Ich danke außerdem Michi, Tobi, Usche, Woody, Sandra und Steffi die mich durch dieses Studium gebracht haben. Der Tag X rückt unaufhaltsam näher!

Ich danke meiner Familie.

Finally, I want to thank Nina for always being there for me even when you are far away. For love and support, for listening to my complaints when things didn't work and to my boring results when they did. I love you.



# Inhaltsverzeichnis

0.1	Kurzzusammenfassung . . . . .	1
0.2	Abstract . . . . .	4
<b>1</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand</b>	<b>11</b>
2.1	Chemie der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden . . . . .	11
2.1.1	Hydrolyse und Komplexbildung . . . . .	11
2.1.2	Festphasen . . . . .	13
2.2	Ca <sup>2+</sup> -haltige Mineralphasen . . . . .	13
2.2.1	Calcit, Aragonit und Vaterit . . . . .	14
2.2.2	Gips . . . . .	16
2.2.3	Fluorit . . . . .	17
2.2.4	Die Gruppe der Apatite . . . . .	17
2.2.5	Powellit . . . . .	19
2.2.6	Sodalith . . . . .	19
2.3	Sorptionsprozesse . . . . .	20
2.3.1	Solid solution Thermodynamik . . . . .	23
2.3.2	Einflussgrößen des Einbauprozesses . . . . .	24
2.3.3	Wechselwirkungen mit den untersuchten Mineralphasen . . . . .	25
2.4	Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	31
2.4.1	Spektroskopische Grundlagen . . . . .	31
2.4.2	Lumineszenzprozesse . . . . .	35
2.4.3	Fluoreszenzspektroskopie des Eu <sup>3+</sup> . . . . .	37
2.4.4	Fluoreszenzspektroskopie des Cm <sup>3+</sup> . . . . .	40
2.4.5	TRLFS: Zeitaufgelöste Laser-Fluoreszenzspektroskopie . . . . .	42

<b>3</b>	<b>Materialien und Methoden</b>	<b>45</b>
3.1	Synthesen . . . . .	45
3.2	Zeitaufgelöste Laserfluoreszenz Spektroskopie (TRLFS) . . . . .	49
3.3	Probencharakterisierung . . . . .	50
3.3.1	Quantitative Methoden . . . . .	50
3.3.2	Festphasenanalytik . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>53</b>
4.1	Das $\text{CaCO}_3$ -System . . . . .	53
4.1.1	$\text{Cm}^{3+}$ -dotierter Calcit . . . . .	53
4.1.2	Aragonit . . . . .	55
4.1.3	Phasenumwandlung Vaterit – Calcit . . . . .	58
4.2	Wechselwirkung mit Gips . . . . .	65
4.3	Die Apatitgruppe $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ( $\text{X} = \text{F}, \text{OH}$ ) . . . . .	68
4.4	Fluoreszenz in $\text{Eu}^{3+}/\text{Cm}^{3+}$ -dotiertem Fluorit . . . . .	72
4.5	Die Mischreihe Powellit – $\text{NaEuMoO}_4$ . . . . .	75
4.6	Inkorporation von $\text{Eu}^{3+}$ in Sodalith . . . . .	78
<b>5</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>81</b>
5.1	Das $\text{CaCO}_3$ -System . . . . .	81
5.1.1	Calcit und Vaterit . . . . .	81
5.1.2	Aragonit . . . . .	85
5.2	Wechselwirkung mit Gips . . . . .	86
5.3	Die Apatitgruppe $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ( $\text{X} = \text{F}, \text{OH}$ ) . . . . .	87
5.4	Fluoreszenz in $\text{Eu}^{3+}/\text{Cm}^{3+}$ -dotierten Fluorit . . . . .	89
5.5	Die Mischreihe Powellit – $\text{NaGdMoO}_4$ . . . . .	90
5.6	Inkorporation von $\text{Eu}^{3+}$ in Sodalith . . . . .	91
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>93</b>
6.1	Zusammenfassung . . . . .	93
6.2	Ausblick . . . . .	97
6.3	Publikationsliste . . . . .	100
	<b>Literatur</b>	<b>111</b>

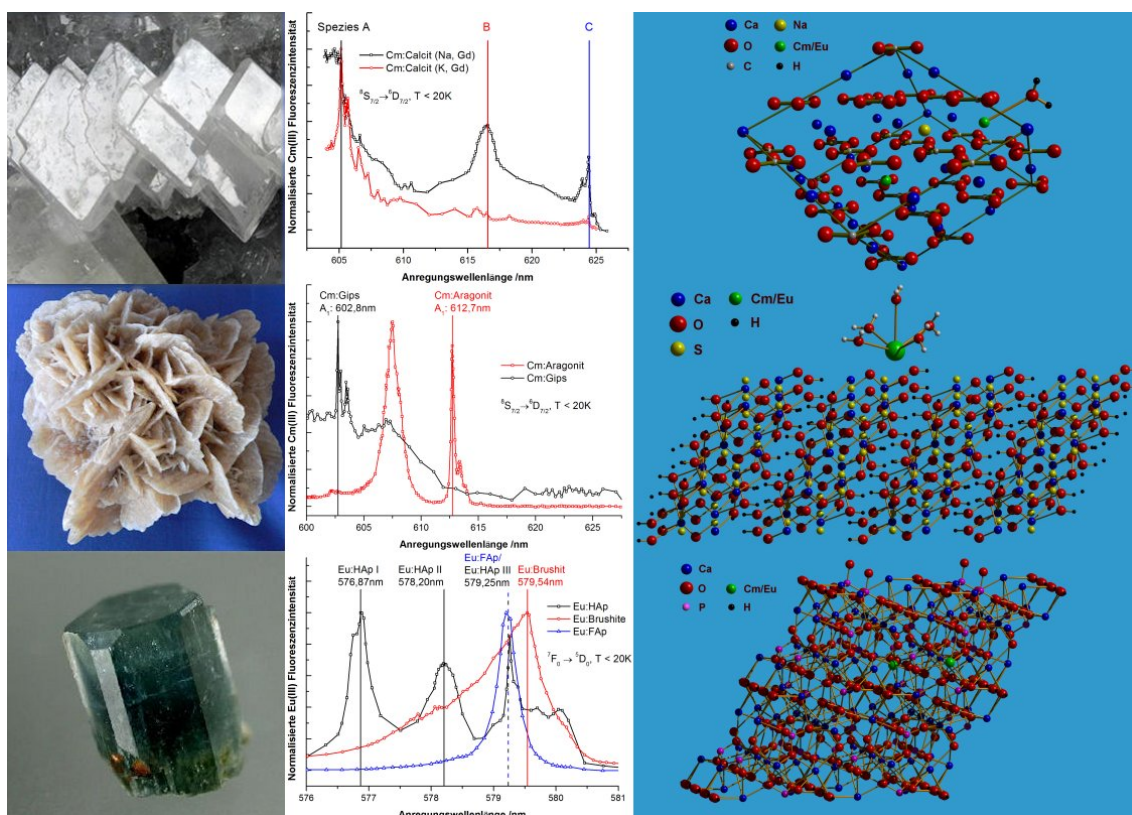
## 0.1 Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung dreiwertiger Actiniden und Lanthaniden mit  $\text{Ca}^{2+}$ -haltigen Mineralphasen untersucht. Als Hauptuntersuchungsmethode diente die site-selektive zeitaufgelöste Laser-Fluoreszenzspektroskopie (*engl.*: time-resolved laser fluorescence spectroscopy, TRLFS). Mit Hilfe dieser Methode konnten insgesamt 19  $\text{Eu}^{3+}$ - und  $\text{Cm}^{3+}$ -Spezies in acht verschiedenen Mineralphasen identifiziert und weitgehend charakterisiert werden. Aus den Beobachtungen in verschiedenen Systemen konnten zudem Mechanismen und Einflussgrößen abgeleitet werden, die die Sorptions- und Einbauprozesse steuern. Stets handelt es sich um direkt auf den spektroskopischen Daten beruhende Schlussfolgerungen, die ein molekulares Prozessverständnis ermöglichen. Auf diese Weise tragen die gewonnenen Erkenntnisse zur Verlässlichkeit eines Langzeitsicherheitsnachweises für ein Endlager für radioaktive Abfälle bei.

Der Fokus der Studien lag auf der Bildung von „solid solutions“, dem strukturellen Einbau eines Gastions in ein Wirtsgitter. Dieser Prozess ist von besonderem Interesse, da er bisher kaum untersucht, und daher auch kaum für Sicherheitsanalysen berücksichtigt ist. Trotz dieser Vernachlässigung stellt der strukturelle Einbau allerdings einen hocheffizienten Retardierungsmechanismus dar. Eine Remobilisierung des Actinids erfolgt bei Auflösung des Wirtskristalls oder wenn die Actinidkonzentration in der umgebenden Lösung unter einen bestimmten Wert absinkt. Somit wäre zur Remobilisierung eine drastische Änderung im geochemischen Milieu notwendig. Zudem ist die Bildung von „solid solutions“ ein entropischer günstiger Prozess, der thermodynamisch favorisiert sein kann, wenn der mit der Bildung einhergehende Enthalpieverlust klein ist. Die Enthalpieänderung des Systems hängt zum einen von der im System induzierten Gitterspannung, also im Wesentlichen vom Verhältnis der Ionenradien von Gast- und Wirtskation und der Flexibilität des Gitters ab. Andererseits muss die Koordinationssphäre des Gastions durch diejenige des Kristallgitters ersetzt werden. Die durch die Gitterspannung verursachte positive Enthalpie ist für die untersuchten (und für das Endlager relevanten) verdünnten „solid solutions“ bei günstigem Verhältnis der Ionenradien von Gast- und Wirtskation gering. Dies ist gegeben, da die Ionenradien von  $\text{Cm}^{3+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  nahezu identisch sind und die Konzentrationen der Gastkationen stets unter 1000ppm bleiben (im Falle des  $\text{Cm}^{3+}$  sogar unter 10ppm). Die Untersuchung der Ligandenaustauschkomponente der Enthalpie ist ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit.

Die untersuchten Mineralphasen sind Calcit, Aragonit und Vaterit  $\text{CaCO}_3$ , sowie Gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Fluorit  $\text{CaF}_2$ , Apatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$ , Powellit  $\text{CaMoO}_4$  sowie ein  $\text{Ca}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ -substituierter Sodalith der Zusammensetzung  $(\text{Ca}_{7,5}\text{Eu}_{0,5})(\text{OH})_8(\text{Al}_{8,5}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{24})$ . Alle zeigen Wechselwirkung mit den dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden, die sich in ihrer jeweiligen Ausprägung jedoch unterscheiden. Bis auf Gips, zeigen alle Minerale die Bildung von „solid solutions“, der Prozess ist aber nicht in allen Fällen identisch. Abb. 1 zeigt einige der untersuchten Mineralphasen mit repräsentativen spektroskopischen Daten und den daraus abgeleiteten Modellen für die Mineral-Actinid-Wechselwirkung.

Im  $\text{CaCO}_3$ -System wurde ein klarer Trend beobachtet der zeigt, dass größere Koordinationszahlen den strukturellen Einbau der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden begünstigen. Das Calcitgitter scheint für die Actiniden das am wenigsten günstige



**Abbildung 1:** Darstellung der Mineralphasen Calcit (oben), Gips (mittig) und Apatit (unten) mit Cm<sup>3+</sup>- bzw. Eu<sup>3+</sup>-Fluoreszenzexcitationspektren und den aus den TRLFS-Ergebnissen abgeleiteten Modellen für die Wechselwirkung mit Cm<sup>3+</sup> und Eu<sup>3+</sup>.

zu sein. Hier fand man drei verschiedene Spezies, wovon eine eine Oberflächenspezies ist. Die beiden anderen repräsentieren den Einbau auf dem Ca<sup>2+</sup>-Gitterplatz bei unterschiedlichem Grad der Verzerrung. Die hohe Symmetrie des Calcit-Ca<sup>2+</sup>-Gitterplatzes erlaubte auch Aussagen über den Ladungsausgleichmechanismus zu treffen, dessen Aufklärung für das molekulare Prozessverständnis essentiell ist. Im Falle des Cm<sup>3+</sup>- und Eu<sup>3+</sup>-Calcit wird dieser durch gekoppelte Substitution mit Na<sup>+</sup> gewährleistet:  $Eu^{3+} + Na^+ \longleftrightarrow 2Ca^{2+}$ .

Der Aragonit ist das günstigste System für den Einbau dreiwertiger Lanthaniden und Actiniden. Die neunfache Koordination durch CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Sauerstoffe bei relativ flexibler Struktur führt dazu, dass der strukturelle Einbau die einzig beobachtete Form der Wechselwirkung ist. Dies fand weiteren Ausdruck in der größten jemals gemessenen Aufspaltung des Cm<sup>3+</sup>-Grundzustands von 66cm<sup>-1</sup> die eine sehr starkes Ligandenfeld bei niedriger Symmetrie anzeigt.

Der Vaterit, dessen Ca<sup>2+</sup>-Gitterplatz eine 8-fach Koordination aufweist, liegt bezüglich der Stärke der Wechselwirkung zwischen den beiden anderen Polymorphen. In der Struktur konnten zwei Spezies nachgewiesen werden, wovon eine allerdings eine zu geringe Konzentration aufwies um charakterisiert zu werden. Eigentlicher Inhalt der Vaterituntersuchung war aber die Beobachtung der Phasentransformation zur stabilen Modifikation Calcit. Diese wurde mittels Standardmethoden wie Rastertunnelmikroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie und zeitgleich mit der site-selektiven TRLFS beobachtet. So konnte gezeigt werden, dass die Transformation ausgehend von kristallinem Vaterit etwa 72h dauert und über einen lösungsver-



mittelten Auflösungs-/Repräzipitationsmechanismus verläuft. Zudem konnte der auf diesem Wege gewonnene Calcit mit dem Calcit aus Experimenten nahe dem Gleichgewicht verglichen werden. Beide Calcite zeigen identische  $\text{Eu}^{3+}$ - und  $\text{Cm}^{3+}$ -Spezies. Somit kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der beobachteten Speziesverteilung um eine durch thermodynamische Triebkräfte gebildete Zusammensetzung handelt und nicht etwa um einen Zwischenzustand einer langsamen Kinetik. Dies konnte anhand der Durchflussreaktorexperimente allein nicht geklärt werden. Zudem verblieben die Gastkationen nach der Transformation strukturell eingebaut. Die Retention ist also auch während und nach der Transformation gewährleistet.

Gips stellt das direkte Gegenbeispiel zum  $\text{CaCO}_3$ -System dar. Während mit allen  $\text{CaCO}_3$ -Modifikationen starke bis sehr starke Wechselwirkungen beobachtet werden, sind diese im Gips nur sehr schwach ausgeprägt. Dies ist begründet in der sehr geringen Bindungsstärke des Ligandensystems im Gipskristallgitter. Die Komplexbildungskonstanten für das  $\text{CO}_3^{2-}$ - und das  $\text{SO}_4^{2-}$ -Anion unterscheiden sich um fünf Größenordnungen. Diese geringe Bindungsstärke verhindert, dass ein Einbau der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden in die Gipsstruktur thermodynamisch favorisiert ist. Statt einer „solid solution“ beobachtet man hier „inner sphere“ Sorption an der Kristalloberfläche. Zur genaueren Untersuchung des Einflusses der Bindungsstärke der Liganden wurden die Mineralphasen Apatit und Fluorit betrachtet. In beiden Fällen fand man die Ergebnisse wie sie auf Grund der Bindungsstärke der Liganden vorhergesagt worden waren.

Anhand des Powellits wurde demonstriert, dass die Bildung einer „solid solution“ nicht auf den Spurenkonzentrationsbereich beschränkt sein muss. Die Mischreihe  $\text{CaMoO}_4 - \text{NaGd}(\text{Eu})(\text{MoO}_4)_2$  ist über den gesamten Zusammensetzungsbereich homogen und zeigt nur eine einzelne  $\text{Eu}^{3+}$ -Spezies in allen Proben. Mit Hilfe der polarisationsabhängigen Einkristall-TRLFS konnte zudem genau bestimmt werden welcher Art die durch die Substitution induzierte Verzerrung ist. Durch genaue Ermittlung der Punktgruppe des  $\text{Eu}^{3+}$  ( $C_{2v}$ ) ließ sich nachvollziehen, welche Verzerrung die ursprüngliche  $S_4$ -Punktsymmetrie des Powellit- $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatzes in diese überführt. Es wurde deutlich, dass nur geringfügige Veränderungen notwendig sind. Dies ist im Einklang mit der stark begünstigten Bildung einer „solid solution“. Selbst diese geringe Verzerrung ließ sich aber auf Grundlage der site-selektiven TRLFS detailliert beschreiben.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen übereinstimmend, dass die Bildung von „solid solutions“ ein wichtiger Prozess zur Retention der Actiniden in einem Endlager für radioaktive Abfälle ist. Ebenso wird jedoch deutlich, dass eine aussagekräftige Beschreibung dieser Wechselwirkung nur auf Grundlage eines molekularen Prozessverständnisses erfolgen kann. Die site-selektive zeitaufgelöste Laser-Fluoreszenzspektroskopie ist eine wertvolle Methode die hierfür erforderlichen Daten zu erhalten.

## 0.2 Abstract

This thesis deals with investigations on the interaction of trivalent actinides and lanthanides with  $\text{Ca}^{2+}$ -bearing mineral phases. The method most commonly applied was site-selective time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS). By these means 19  $\text{Eu}^{3+}$ - and  $\text{Cm}^{3+}$ -species in eight mineral phases could be identified and widely characterised. Mechanisms and parameters controlling the sorption and incorporation processes were derived by comparison of different systems. All conclusions made are based merely on spectroscopic data and consequently are suitable to obtain molecular level process understanding. The data obtained thus improves the reliability of the safety case for a nuclear waste repository, particularly over extended time periods.

The work's focus was on the formation of solid solutions, the structural incorporation of a guest ion into a host lattice. The interest in this interaction arises, because it has been hardly investigated so far although it represents a highly efficient retardation mechanism for the trivalent actinides. Due to the lack of data in this field, it has also never been considered in a safety case scenario. The retention is particularly efficient, because a structurally incorporated actinide can only be remobilized when the host mineral is dissolved or when the actinide's solution concentration drops below its value in equilibrium with the solid solution. This, however, requires a significant change in the geochemical conditions. Moreover, the formation of solid solutions may be thermodynamically favorable. The entropy connected to this process is inherently positive, consequently if the entropy effect outweighs the usually positive change in enthalpy a thermodynamic driving force exists. The change in enthalpy during the reaction can be split up into two components: The substitution by the guest ion will induce a lattice strain to the host crystal, dependent of the relation of the ionic radii of guest and host ion and the flexibility of the lattice. On the other hand the radionuclides coordination sphere must be exchanged by the ligands present in the crystal lattice. The enthalpy effects due to lattice strain can be considered small for all solid solutions investigated upon in this thesis. The ionic radii of  $\text{Cm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  are nearly identical and the guest ion concentration is always well below 1000ppm (even below 10ppm for  $\text{Cm}^{3+}$ ), thus only minimal lattice strain should arise. The investigation of the effect connected to the exchange of the ligand system is part of this thesis.

The mineral phases calcite, aragonite and vaterite  $\text{CaCO}_3$ , as well as gypsum  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , fluorite  $\text{CaF}_2$ , apatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$ , powellite  $\text{CaMoO}_4$  and a  $\text{Ca}^{2+}$ -bearing sodalite with the composition  $(\text{Ca}_{7,5}\text{Eu}_{0,5})(\text{OH})_8(\text{Al}_{8,5}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{24})$  were investigated. All phases show interactions with the trivalent actinides and lanthanides, but the interactions differ in their characteristics. With all minerals except for gypsum the formation of a solid solution was observed, still the process of this formation is not identical in all cases. Fig. 1 shows some of the mineral phases, representative spectroscopic data and the model for the actinide-mineral interaction derived from this data.

The  $\text{CaCO}_3$  system reveals a clear trend, that larger coordination numbers are favorable for structural incorporation of the trivalent actinides and lanthanides. Consequently, the calcite lattice is least favorable for the actinides. Three species are observed here, one of them a surface species, while the other two represent incorporation on the  $\text{Ca}^{2+}$ -lattice site with different degree of distortion. Due to the high

symmetry of the  $\text{Ca}^{2+}$  lattice site in calcite it was possible to shed light on the mechanism of the charge compensation. The comprehension of this mechanism is essential for molecular level process understanding. In the case of  $\text{Cm}^{3+}$ - and  $\text{Eu}^{3+}$ -doped calcite charge compensation takes place by a coupled substitution with  $\text{Na}^+$ :  $\text{Eu}^{3+} + \text{Na}^+ \longleftrightarrow 2\text{Ca}^{2+}$ .

Aragonite is the most favorable system for the incorporation of trivalent lanthanides and actinides. Ninefold coordination by  $\text{CO}_3^{2-}$ -oxygens joined with a comparably flexible structure lead to structural incorporation as the only observed form of interaction. An additional effect was the largest ground-state splitting ever observed for a  $\text{Cm}^{3+}$ -compound of  $66\text{cm}^{-1}$ . This indicates very strong coordination in a ligand field of low symmetry.

The  $\text{Ca}^{2+}$  lattice site in vaterite has an eightfold coordination and thus the strength of interaction of  $\text{Cm}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  with vaterite lies in between that of the other polymorphs. Two species could be detected in the structure, one of which had too low concentration for characterization. The focus of the investigations on vaterite was on its phase transformation to the stable modification calcite. For these investigations standard methods like scanning electron microscopy and powder x-ray diffraction were combined with the site-selective time-resolved laser fluorescence spectroscopy. By these means could be shown, that the transformation follows a solution mediated dissolution/reprecipitation mechanism. Moreover, the calcite samples obtained from the phase transformation could be compared to the calcite samples from near-equilibrium mixed-flow reactor experiments. The differently obtained calcites show the same species. Evidently, the observed species distribution is not only an intermediate state of slow kinetics but the result of a thermodynamic driving force. This could not be elucidated from the mixed-flow reactor experiments alone. In addition it could be shown, that the trivalent metal ions are once again structurally incorporated after the phase transformation. Thus, the retention is assured during and after the phase transformation.

Gypsum is the direct opposite of the  $\text{CaCO}_3$  system. While all  $\text{CaCO}_3$  modifications show strong interactions, the interactions with gypsum are very weak. This is an effect of the low bond strength of the ligands in the gypsum lattice. The complex formation constants for the  $\text{CO}_3^{2-}$ - and the  $\text{SO}_4^{2-}$ -anion differ by five orders of magnitude. This weak bonding prevents the formation of a solid solution from becoming thermodynamically favorable. Consequently, only inner sphere sorption on the crystal surface is observed. To shed more light on the influence of the ligand's bond strength, the minerals apatite and fluorite were investigated upon. In both cases the results can be perfectly explained based on the bond strength of the involved ligands.

The powellite studies demonstrate that the formation of solid solutions is not necessarily restricted to trace level concentrations. A complete solid solution series  $\text{CaMoO}_4 - \text{NaGd}(\text{Eu})(\text{MoO}_4)_2$  is formed with only one  $\text{Eu}^{3+}$ -species throughout the whole range of compositions. By means of polarisation dependent TRLFS on single crystals the distortion induced by the substitution could be precisely determined. As the point symmetry of the incorporated  $\text{Eu}^{3+}$  could be ascertained, it was possible to specify the distortions, that are necessary to transfer the  $\text{Ca}^{2+}$  lattice site's original  $\text{S}_4$  point symmetry into the observed  $\text{C}_{2v}$  symmetry. It became obvious, that only minor distortions are taking place, which is in accordance with the strongly favor-

ed solid solution formation in this system. Nevertheless even this weak deformation could be characterized by TRLFS.

The results of this thesis show that solid solution formation is an important process for the retention of actinides in a nuclear waste disposal. However, it becomes obvious, that a reliable description of this form of interaction requires molecular level process understanding. Site-selective time-resolved laser fluorescence spectroscopy is a powerful tool to obtain the data needed for this understanding.

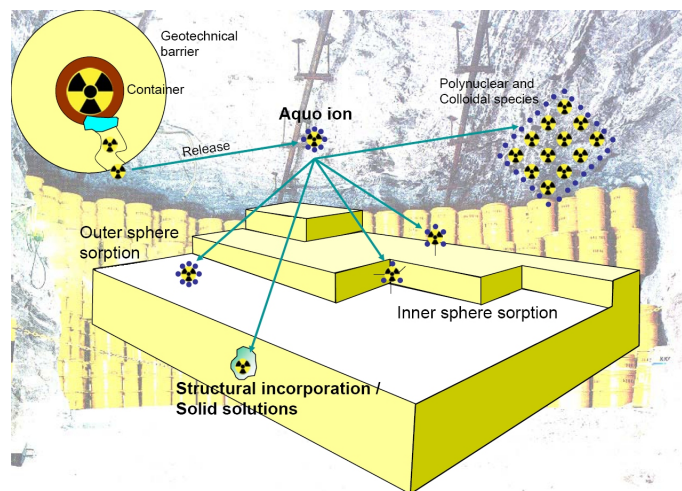
# 1. Zielsetzung

Zielsetzung dieser Dissertation ist es, die Wechselwirkung der dreiwertigen Actiniden mit Calcium-haltigen Sekundärphasen auf molekularer Ebene zu beschreiben und zu verstehen. Hiermit soll ein Beitrag sowohl zum Verständnis der Chemie und Spektroskopie der Actiniden als auch zur Sicherheitsforschung für ein Endlager für hochaktiven radioaktiven Abfall geleistet werden.

Die Endlagerung hochaktiver radioaktiver Abfälle wird in Deutschland, sowie dem europäischen Ausland in Endlagern in tiefen geologischen Schichten erfolgen. In der aktuellen Diskussion ist hierbei offen welches Wirtsgestein zu bevorzugen ist. In Europa beschränkt sich die Diskussion im Wesentlichen auf die drei Mineralklassen Salz, Ton und Granit. Die jeweiligen Sicherheitskonzepte unterscheiden sich hierbei deutlich. Während beim Salz der Fokus auf Stabilität und Dichtigkeit gegenüber Wassereintritt in den Salzstock liegt (Alter der Salzstöcke  $> 10^7 a$ ), spricht für Tonformationen neben der geringen Fließgeschwindigkeit des Wassers die hohe Sorptions- und damit Retentionskapazität der Mineralphase. Granit wird vor allem dort favorisiert wo keine anderen geeigneten Formationen vorliegen (Schweden, Finnland). Auf Grund der hohen Fließraten in den Granitklüften wird hier zur Erhöhung der Langzeitsicherheit die technische und geotechnische Barriere herangezogen (oxidationsresistente Cu-Behälter, Bentonitverfüllmaterial).

Die Wechselwirkung von Radionukliden mit Mineralphasen ist sowohl im Falle eines Endlagers im Ton als auch im Granit von signifikanter Bedeutung. Werden Radionuklide aus der technischen Barriere (Abfallmatrix, Behälter) freigesetzt bestimmen diese Wechselwirkungen mit den Mineralen der geologischen und geotechnischen Barriere die Mobilität der Radionuklide. Die wesentlichen Rückhaltemechanismen, die einen Transport in die Biosphäre verhindern sind hierbei Sorption sowie struktureller Einbau. Einige der verschiedenen Formen der Wechselwirkung sind in Abb. 1.1 schematisch dargestellt.

Der erste Schritt der Interaktion des Radionuklids mit einem Mineral ist stets die Sorption an der Oberfläche. Die Sorption kann unter Erhalt oder teilweisem Verlust ihrer Hydrathülle stattfinden, und wird dementsprechend als „outer sphere“ bzw. „inner sphere“ Sorption bezeichnet. Außerdem kann ein Radionuklid in einen Kristall eingebaut werden, so dass sich ein Mischkristall oder eine „solid solution“ bildet.



**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung der Freisetzung von Radionukliden und ihrer Interaktionsmöglichkeiten mit den umgebenden Mineralphasen in einem Endlager in tiefen geologischen Formationen.

Zudem existieren weitere Reaktionspfade (z. B. Oberflächenfällung, Eigenkolloidbildung, Sorption an kolloidale Partikel) die in dieser Arbeit nicht weiter behandelt werden.

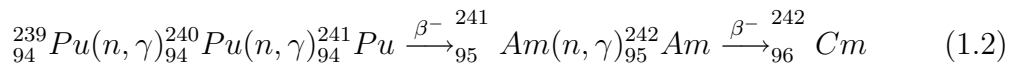
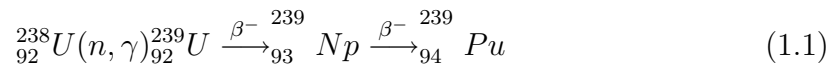
Es ist offensichtlich, dass die verschiedenen Sorptionsmechanismen hinsichtlich ihrer Retentionskapazität sehr unterschiedlich zu bewerten sind. Während ein „outer sphere“ sorbiertes Ion bereits durch eine Erhöhung der Ionenstärke remobilisiert werden kann, erfordert das Ablösen eines „inner sphere“ sorbierten Ions z. B. eine deutliche Änderung des pH-Werts, die Verdrängung durch ein stärker sorbierendes Ion oder Komplexierung durch stärkere Liganden aus der Lösung. Im Falle des strukturellen Einbaus kann eine Remobilisierung erfolgen, wenn signifikante Veränderung des geochemischen Milieus auftreten. Nichtsdestotrotz, ist die Bildung von „solid solutions“ ein bislang kaum untersuchter Prozess in Hinblick auf die Sicherheitsforschung für radioaktive Endlager. Somit liegt der Fokus der vorliegenden Arbeit auf dem molekularen Prozessverständnis der zum strukturellen Einbau führenden Prozesse.

Die Freisetzung und der Transport der Radionuklide zur Biosphäre erfolgt über natürliche Grundwässer. Bei diesen handelt es sich um komplexe, heterogene Systeme die in Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften ein breites Spektrum aufweisen. Die Wässer enthalten eine Vielzahl gelöster anorganischer und organischer Liganden, sowie ungelöste Feststoffe, die zudem in kolloidaler Form vorliegen können. Auch physikalische Parameter wie pH-Wert, Redoxpotenzial, Temperatur und  $\text{CO}_2$ -Partialdruck bestimmen die Chemie in diesen Systemen. Um die für die Endlagersicherheit interessanten natürlichen Systeme auf molekularer Ebene zu verstehen, muss deshalb zunächst die Komplexität verringert werden. Dementsprechend werden für die im folgenden beschriebenen Untersuchungen, in der Regel synthetische Pulver verwendet, die unter kontrollierten Bedingungen bei definierten Lösungszusammensetzungen hergestellt wurden.

Als Modellsystem zur Untersuchung der Bildung von „solid solutions“ wurden einfache  $\text{Ca}^{2+}$ -haltige Mineralphasen ausgewählt. Dies hat verschiedene Gründe. Zum einen ist  $\text{Ca}^{2+}$  ein in der Natur omnipräsentes Ion, das in einer Vielzahl von Mineralphasen vorkommt. Desweiteren sind Calcium-haltige Mineralphasen für die End-

lagersicherheit an vielen Stellen relevant. Insbesondere Calcit  $\text{CaCO}_3$  ist als Bestandteil vieler Tonformationen, als Kluffüllmaterial in Granit sowie als sekundäres Abbauprodukt von Zementmatrizen von großem Interesse. Vom Calcit ist zudem aus meinen und anderen vorhergehenden Arbeiten bekannt, dass es eine starke Wechselwirkung der dreiwertigen Actiniden mit dieser Mineralphase gibt. Auch die Möglichkeit der Substitution von  $\text{Ca}^{2+}$  durch diese Radionuklide konnte bereits gezeigt werden. Auch Gips  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  findet sich in vielen Tonformationen (je nach Redoxbedingungen bei der Entstehung alternativ zum Pyrit  $\text{FeS}_2$ ) und als Kluffüllmaterial. Spezielle Bedeutung kommt der Ähnlichkeit der Ionenradien von  $\text{Ca}^{2+}$  und den dreiwertigen Actiniden zu. Die Vielfalt der Mineralphasen, die Möglichkeit starker Wechselwirkungen und die konkrete Bedeutung für die Endlagersicherheit einiger  $\text{Ca}^{2+}$ -haltiger Mineralphasen machen dieses System zu einem idealen Ausgangspunkt für die Untersuchung der An(III)/Mineral-Wechselwirkung.

Das Interesse an den Transuranen ist mit ihrem Vorkommen im radioaktiven Abfall, insbesondere aus der Energieerzeugung, begründet. Im Kernkraftwerk entstehen die schweren Actiniden Am und Cm in einer Reihe von Kernreaktionen aus dem Hauptbestandteil der Brennstäbe U-238. Voraussetzung hierfür ist der hohe Neutronenfluss im Reaktor der die initiierende  $(n, \gamma)$ -Reaktion des U-238 ermöglicht (Gln. 1.1, 1.2).

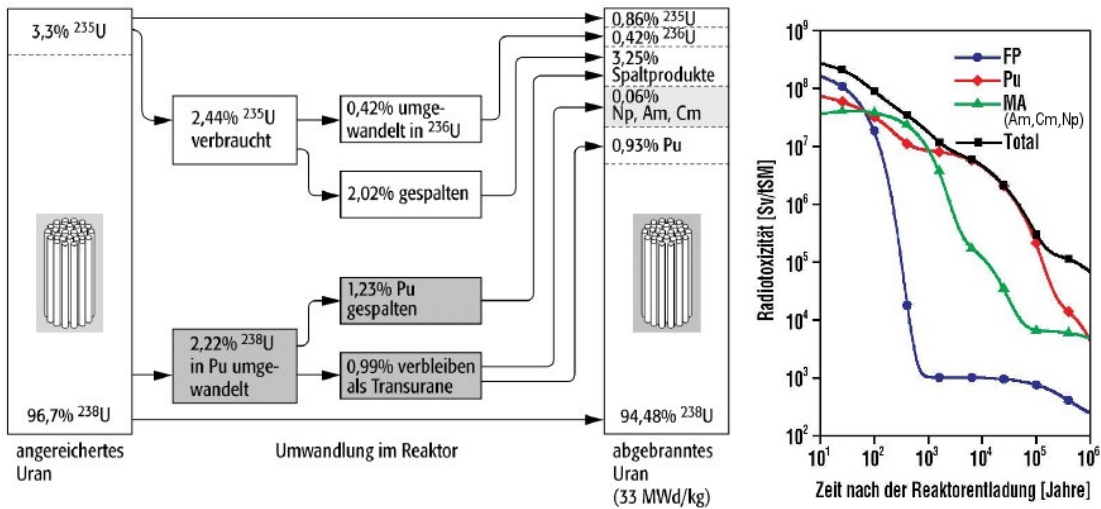


Wie in Abb. 1.2 deutlich wird, ist der Massenanteil der Transurane im abgebrannten Brennstoff mit unter 1% gering, der Anteil des Np, Am und Cm ist mit 0,06% nochmals deutlich geringer<sup>[1]</sup>. Dennoch wird die Radiotoxizität des abgebrannten Kernbrennstoffs nach Zerfall der kurzlebigen Spaltprodukte von Plutonium und den minoren Actiniden dominiert<sup>[2]</sup>. Dies liegt einerseits an deren vergleichsweise langen Halbwertszeiten (z. B.  $t_{1/2}({}^{243}\text{Am}) = 7370a$ ,  $t_{1/2}({}^{239}\text{Pu}) = 2,4 \cdot 10^4a$ ) und andererseits an ihrer hohen Radiotoxizität.

Somit dominieren Plutonium und die minoren Actiniden Neptunium, Americium und Curium die Radiotoxizität abgebrannten Kernbrennstoffs im Zeitraum  $10^3$  bis  $10^6a$  nach Ende der Kettenreaktion.

Die Lanthaniden als Homologe einzusetzen ist oft sinnvoll, da sie sowohl einfacher verfügbar als auch leichter handhabbar sind als die Actiniden. Für die dreiwertigen 4f- und 5f-Elemente kann von weitreichender Homologie ausgegangen werden. Insbesondere gilt dies für die schweren Actiniden mit  $Z > 95$  (Americium), aber auch für Pu(III) scheint diese Annahme gerechtfertigt. Nichtsdestotrotz ist die Homologie keineswegs perfekt, wie sich z. B. an der Trennbarkeit von Eu(III) und Am(III) durch spezielle Extraktionsliganden zeigt. Es bleibt also unabdingbar zur Aufklärung ihres Verhaltens, die Actiniden selbst zu untersuchen. Der Einsatz mehrerer Fluoreszenzsonden bietet zudem Vorteile für die Spektroskopie, da die  $\text{Eu}^{3+}$ - und  $\text{Cm}^{3+}$ -Fluoreszenzspektren teils komplementäre Informationen liefern.

Die minoren Actiniden sind nur in geringen Mengen im radioaktiven Abfall vorhanden und zeigen zudem im endlagerrelevanten alkalischen pH-Bereich geringe



**Abbildung 1.2:** Links: Zusammensetzung des Brennstoffs eines Leichtwasserreaktors vor und nach der Verwendung sowie Kernumwandlungen im Reaktorbetrieb<sup>[1]</sup>. Rechts: Zeitliches Verhalten der Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Brennstoffs über einen Zeitraum von  $10^6$  a mit Anteilen der einzelnen Nuklide<sup>[2]</sup>.

Löslichkeiten. Somit ist man auf Speziation im Spurenkonzentrationsbereich angewiesen. Die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (engl. *time-resolved laser fluorescence spectroscopy*, TRLFS) hat sich in diesem Bereich als effektive und vielseitige Methode etabliert. Insbesondere durch die Verwendung hochaufgelöster „site-selektiver“ Techniken bei sehr tiefen Temperaturen können auch komplexe Mehrkomponentensysteme detailliert analysiert werden.

Eine verlässliche Langzeitprognose für ein Endlager für hochradioaktive Abfälle kann nur erfolgen, wenn die Prozesse, die die Mobilität der Radionuklide kontrollieren auf molekularer Ebene verstanden sind. Hierzu leistet die vorliegende Arbeit einen Beitrag.



## 2. Kenntnisstand

### 2.1 Chemie der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden

Das Verständnis der Wechselwirkung dreiwertiger Actiniden mit Mineralphasen setzt die Kenntnis ihrer aquatischen Chemie voraus. Während die leichten Actiniden, insbesondere U, Np und Pu eine ausgeprägte Redoxchemie, mit Stabilisierung einer Vielzahl von Oxidationsstufen zeigen, ähnelt das Verhalten der schwereren oder minderen (nach ihrem geringen Vorkommen im abgebrannten Kernbrennstoff) Actiniden mehr dem der Lanthaniden. Die Oxidationsstufe +III ist dominiert, mit Ausnahmen dort wo voll- oder halbgefüllte Elektronenschalen erreicht werden, beispielsweise  $Eu^{3+} \xrightarrow{-0.6V} Eu^{2+}$ . Die Actiniden erreichen zwar auch höhere Oxidationsstufen, beispielsweise Am(V), dies erfordert aber zumeist drastische Reaktionsbedingungen.

#### 2.1.1 Hydrolyse und Komplexierung

Die Hydrolyse bestimmt das Komplexierungsverhalten solange keine starken Komplexbildner vorhanden sind. Hierbei sollte man beachten, dass  $OH^-$  einer der stärksten anorganischen Komplexbildner für die dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden ist, somit muss die Hydrolyse als Ausgangspunkt der Komplexierung insbesondere bei hohen pH-Werten immer beachtet werden.

Für Cm(III) gibt es einige Arbeiten zur Thermodynamik der Hydrolysereaktionen<sup>[3-7]</sup>, unter anderem wurde die Abhängigkeit des Hydrolysegleichgewichts von der Ionenstärke untersucht<sup>[8]</sup>. Oftmals werden auch in erster Näherung die Aktivitätskoeffizienten sowie Komplexbildungs- und Hydrolysekonstanten der homologen dreiwertigen Lanthaniden verwendet<sup>[9,10]</sup>.

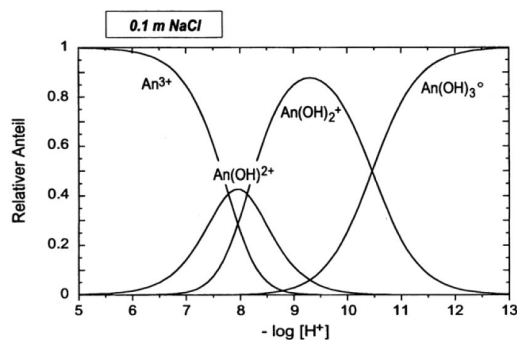
Die gefundenen Hydrolysekonstanten weisen jedoch wegen experimenteller Schwierigkeiten einen recht großen Streubereich auf. Zuletzt wurden folgende Konstanten für Am(III) bei  $I=0$  ermittelt<sup>[9]</sup>:

$$\begin{aligned} -\log\beta_{11}^0 &= 7,2 \pm 0,5 \\ -\log\beta_{12}^0 &= 15,1 \pm 0,7 \\ -\log\beta_{13}^0 &= 16,9 \pm 0,8 \end{aligned}$$

**Tabelle 2.1:** Überblick über verschiedene Komplexe des  $\text{Cm}^{3+}$  mit anorganischen Liganden.

Komplexspezies	x	$\log \beta_x^0$	Referenz
$\text{CmH}_2\text{PO}_4^{2-}$		$2,62 \pm 0,03$	[14]
$\text{Cm}(\text{SO}_4)_x^{3-2x}$	1	$3,28 \pm 0,03$	[9,15]
	2	$3,59 \pm 0,03$	
$\text{CmF}^{2+}$		$3,44 \pm 0,05$	[16]
$\text{Cm}(\text{OH})_x^{3-x}$	1	$6,8 \pm 0,5$	[7,8]
	2	$12,9 \pm 0,7$	
$\text{Cm}(\text{CO}_3)_x^{3-2x}$	1	$8,10 \pm 0,3$	[17,18]
	2	$13,0 \pm 0,6$	
	3	$15,2 \pm 0,4$	
	4	$13,0 \pm 0,5$	

Anhand ähnlicher Hydrolysekonstanten<sup>[11]</sup> wurde die Speziesverteilung der dreiwertigen Actiniden im pH-Bereich von 5 bis 13 mit 0,1M NaCl als Hintergrundelektrolyt berechnet (Abb. 2.1). Die Hydrolyse ist ab  $\text{pH} = 6$  relevant, wobei zunächst ein- und zweifach hydrolysierte Spezies gebildet werden. Ab  $\text{pH} \approx 8,5$  liegen nur noch hydrolysierte Actinidspezies vor, hier tritt auch die dreifach hydrolysierte Spezies auf. Eine vierfach hydrolysierte  $[\text{An}(\text{OH})_4]^-$ -Spezies wird nicht erwartet, für Eu(III) konnte jedoch eine Hydrolysekonstante bestimmt werden:  $\beta_{14}(\text{Eu}^{3+}) = 18,57 \pm 0,5$ <sup>[11]</sup>.

**Abbildung 2.1:** Relativer Anteil der Hydrolyse-Spezies des An(III) in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Die dreiwertigen Actiniden sind kleine hochgeladene Kationen, weshalb sie bevorzugt Komplexe mit harten Liganden wie  $\text{CO}_3^{2-}$  oder  $\text{OH}^-$  bilden. Systematische Untersuchungen der Komplexbildungskonstanten ergeben folgende Reihenfolge<sup>[12,13]</sup>:

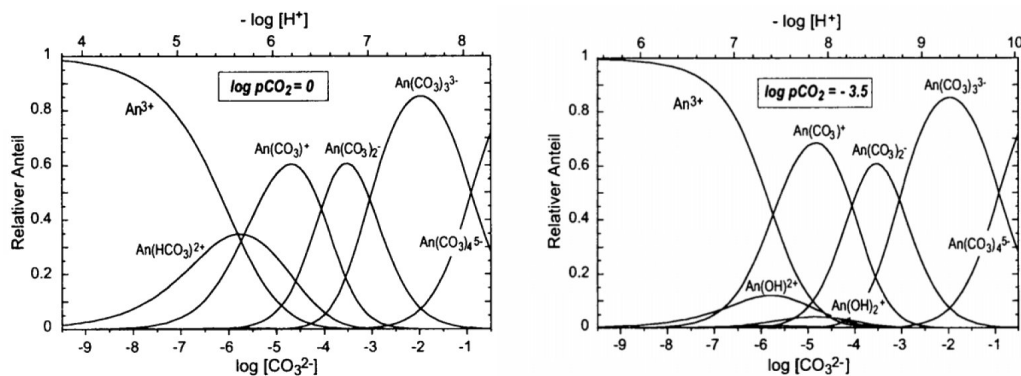


Komplexbildungskonstanten ausgewählter Komplexe anorganischer Liganden mit  $\text{Cm}^{3+}$  sind in Tab. 2.1 dargestellt.

<sup>1</sup>Komplexbildungskonstanten für die vollständig deprotonierte Form sind nicht bekannt. Die Position in dieser Reihe ist anhand der Position des  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Ions abgeschätzt.

Die Komplexierung in Lösung hat signifikanten Einfluss auf die Wechselwirkung des Kations mit Mineralphasen. Zum einen sind es abhängig von der Stärke der vorhandenen Liganden nicht freie oder hydrolysierte Ionen, sondern die Komplexe selbst die mit der Oberfläche in Kontakt treten, zum anderen ist auch eine fragmentarische Präorganisation von Kristallstrukturen denkbar. Weiterhin erscheint plausibel, dass eine schwache Wechselwirkung in Lösung auch eine schwache Wechselwirkung im Festkörper bedingt.

Zum Verständnis des  $\text{CO}_3^{2-}$ -Komplexierungsverhaltens muss stets auch das Gleichgewicht mit atmosphärischem  $\text{CO}_2$  berücksichtigt werden. Zusammen mit dem protonierten Hydrogen- oder Bicarbonat ergibt sich eine komplexe Abhängigkeit von pH und  $\text{CO}_2$ -Partialdruck (s. Abb. 2.2)<sup>[10]</sup>.



**Abbildung 2.2:**  $\text{CO}_3^{2-}$ -Komplexierung der dreiwertigen Actiniden bei  $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ atm}$  (links) bzw.  $10^{-3.5} \text{ atm}$  (rechts), in Abhängigkeit von der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentration und pH-Wert<sup>[10]</sup>.

## 2.1.2 Festphasen

Die Bildung von Europiumfestphasen stellt einen Konkurrenzmechanismus zu Sorption bzw. Einbau dar. Im Falle des Curium sind die Konzentrationen typischerweise zu niedrig um zur Übersättigung zu gelangen. Einzelne  $\text{Eu}^{3+}$ -Festphasen können allerdings übersättigt sein, ohne eine Ausfällung zu zeigen. Dies ist auf zwei Gründe zurückzuführen: Zum einen sind stets kristalline Festphasen übersättigt, die zwar niedrigere Löslichkeiten aufweisen als korrespondierende amorphe Phasen, deren Bildung allerdings kinetisch gehemmt ist oder durch Präzipitation sogar unmöglich sein kann. Andererseits kann die schnelle Sorption durch eine große, reaktive Oberfläche die effektive Lösungskonzentration stark absenken, so das tatsächlich gar keine Übersättigung vorliegt.

Ein weiterer Aspekt, der in thermodynamischen Berechnungen der Übersättigung üblicherweise vernachlässigt wird, ist, dass die Bildung eines Mischkristalls thermodynamisch begünstigt sein kann. Überkompensiert der Entropiegewinn gegenüber der reinen Phase den (meist gegebenen) Enthalpieverlust in der Gibbs'schen Beziehung, kann sich für die freie Enthalpie  $\Delta G$  ein negativer Wert ergeben. Es ist somit durchaus vernünftig anzunehmen, dass die „solid solution“ selbst die stabilste Phase im System darstellt.

## 2.2 $\text{Ca}^{2+}$ -haltige Mineralphasen

Calcium ist ein Element aus der Gruppe der Erdalkalielemente (Gruppe 2) mit der Ordnungszahl 24. Es ist mit einem Massenanteil von 3,6% das fünfthäufigste Element

**Tabelle 2.2:** Löslichkeit einiger amorpher und kristalliner  $\text{Eu}^{3+}$ -Festphasen.

Festphase	am/kr	$\log K_{\text{sp}}^0$ [11]
$\text{Eu}(\text{OH})_3$	kr	14,9
$\text{Eu}(\text{OH})_3$	am	17,6
$\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$	kr	-21,6
$\text{Eu}(\text{OH})\text{CO}_3$	kr	-35,0

der Erdkruste in der es auf Grund der hohen Reaktivität der Erdalkalis ausschließlich als  $\text{Ca}^{2+}$  in einer Vielzahl von Mineralen vorkommt. Zu den häufigsten Mineralen zählen Calcit  $\text{CaCO}_3$ , Dolomit  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , Gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , Fluorit  $\text{CaF}_2$  und Apatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ . Desweiteren kommt Calcium in vielen Ton- und anderen Mineralen vor.

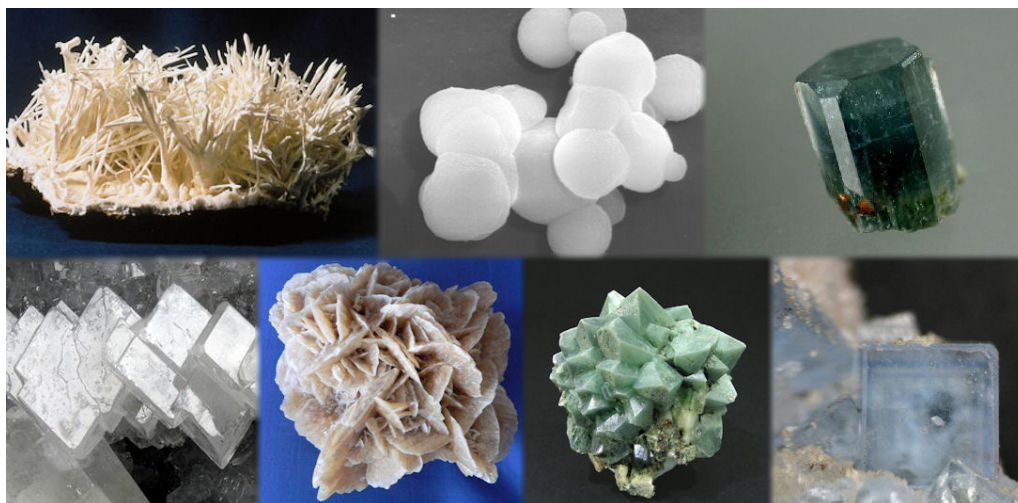
Auch in biologischen Systemen erfüllt Calcium wichtige Funktionen, vor allem als Skelett- und Schalenbildner. So bestehen menschliche Zähne und Knochen aus in eine Kollagenmatrix eingebettetem Apatit, während viele Tiere biogenen Calcit oder Aragonit – eine weitere  $\text{CaCO}_3$ -Modifikation – als Schalenmaterial verwenden. Viele der heutigen Calciumminerale sind biogenen Ursprungs.

Zusätzliche Bedeutung erlangt das Calcium durch seine Bedeutung für viele technische Prozesse. Calciumcarbonat bildet den Ausgangspunkt der Zementherstellung, ist aber auch in Stahl- und Papierherstellung von Bedeutung. Gips findet traditionell Verwendung als Baustoff, in der Medizin, sowie als Kreide. In der chemischen Industrie wird  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (wiederum aus  $\text{CaCO}_3$  gewonnen) als leicht verfügbare und billige Base eingesetzt, während elementares Ca vor allem als Reduktionmittel auch in der Metallurgie Verwendung findet.

Die in dieser Arbeit untersuchten Mineralphasen sind Calcit, Aragonit und Vaterit  $\text{CaCO}_3$ , sowie Gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Fluorit  $\text{CaF}_2$ , Apatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$ , und Powellit  $\text{CaMoO}_4$ . Diese sind in Abb. 2.3<sup>[19]</sup> dargestellt. Zudem wurde ein  $\text{Ca}^{2+}$ -haltiger Sodalith der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{Ca}_{7,5}\text{Eu}_{0,5})(\text{OH})_8(\text{Al}_{8,5}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{24})$  untersucht.

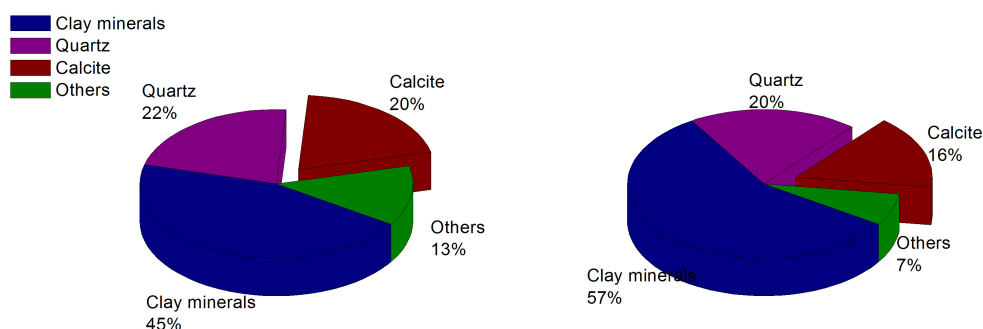
### 2.2.1 Calcit, Aragonit und Vaterit

Die besondere Bedeutung des  $\text{CaCO}_3$ -Systems – insbesondere des Calcit – für die Endlagerung radioaktiver Abfälle ergibt sich aus seiner enormen Häufigkeit. So enthalten einige Endlager-relevante Tonminerale, etwa der Schweizer Opalinuston oder der Französische Callovo-Oxfordian, große Anteile Calcit (s. Abb. 2.4)<sup>[20]</sup>. Auch als eines der Hauptabbauprodukte von Zement, wird Calcit über große Zeiträume im Endlager gebildet werden<sup>[21]</sup>. Vaterit muss als Precursorphase bei der  $\text{CaCO}_3$ -Präzipitation immer berücksichtigt werden, wenn solche Phänomene auftreten. Eine kurzzeitige Bildung von Anteilen an Vaterit ist im Verlaufe einer Calcit ausfällung nie auszuschließen. Zudem dient die Untersuchung beider metastabiler Phasen der Aufklärung des Einflusses struktureller Faktoren auf die Kopräzipitation. Der Vergleich chemisch äquivalenter, aber strukturell unterschiedlicher Systeme erlaubt direkte



**Abbildung 2.3:** Kristalle der untersuchten  $\text{Ca}^{2+}$ -Mineralphasen, von links oben: Aragonit, Vaterit (eigene SEM-Aufnahme), Apatit, Calcit, Gips, Powellit, Fluorit<sup>[19]</sup>.

Rückschlüsse auf den Effekt der strukturellen Veränderung. Im Falle des Vaterit, lag die Zielsetzung insbesondere darin das Verhalten der dreiwertigen Actiniden während einer Phasenumwandlung zu beobachten, und außerdem auf verschiedenen Wegen gewonnene dotierte Calcite hinsichtlich der „solid solution“-Bildung vergleichen zu können.

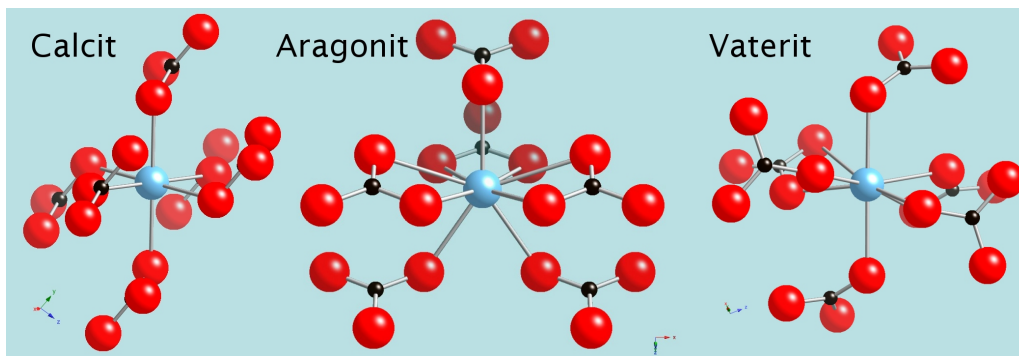


**Abbildung 2.4:** Zusammensetzung zweier Tonminerale, die zur Endlagerung radioaktiver Abfälle in Betracht gezogen werden. Links: COx, rechts: Opalinus.

Das Calciumcarbonatsystem umfasst mehrere polymorphe Modifikationen. Die drei wasserfreien Polymorphe sind in Reihenfolge absteigender thermodynamischer Stabilität Calcit, Aragonit und Vaterit. Zudem existiert eine hydratisierte Verbindung (Ikait  $\text{CaCO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), die allerdings nur in carbonatreichem Meerwasser nahe dem Gefrierpunkt kristallisiert und nicht untersucht wurde. Die drei wasserfreien Modifikationen unterscheiden sich durch ihre Struktur. Calciumcarbonat liegt hinsichtlich des Kationenradius innerhalb der Gruppe der binären Carbonate am Übergang von der trigonalen Calcit- zur orthorhombischen Aragonitstruktur, wodurch für Calcium beide Modifikationen bekannt sind. Aragonit ist zwar metastabil, die Umwandlung erfolgt aber so langsam, dass Aragonit auch über geologische Zeiträume stabil ist. Die Transformation des metastabilen Vaterit verläuft hingegen innerhalb von einigen Stunden bis Tagen. Ihr Mechanismus und deren Kinetik sind Gegenstand dieser Arbeit. Calcit kristallisiert in der Raumgruppe  $R\bar{3}c$ , die Symmetrie des  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatzes ist  $C_{3i}$ .  $\text{Ca}^{2+}$  ist hierbei durch sechs  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen monodentat koor-

diniert. Die Struktur besteht aus abwechselnden  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{CO}_3^{2-}$ -Schichten rechtwinklig zur *c*-Achse des Kristalls<sup>[22,23]</sup>. Im orthorhombischen Aragonit ist die Koordinationszahl auf neun erhöht, wobei je drei  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gruppen mono- bzw. bidentat gebunden sind. In der Raumgruppe *Pmnc* ergibt sich somit  $C_s$ -Symmetrie für den  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz. Dieser ist deutlich größer als im Calcit (mittlerer Ca-O-Abstand 2,54 Å im Aragonit statt 2,36 Å im Calcit), was zu einer starken Affinität größerer Kationen für einen Einbau in die Aragonitstruktur führt<sup>[24]</sup>.

Die Struktur des Vaterit ist trotz mehr als 50 Jahren Forschungsarbeit nach wie vor nicht eindeutig geklärt. Meyer fand in ersten Röntgenbeugungsexperimenten an synthetischem Vaterit die orthorhombische Raumgruppe *Pbnm*. Hierin stehen die  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gruppen parallel zur *c*-Achse<sup>[25,26]</sup>. Spätere Arbeiten von Kamhi kommen zu einem anderen Ergebnis. In dieser Analyse ergibt sich hexagonale Symmetrie der Raumgruppe  $P6_3/mmc$ <sup>[27]</sup>. Ramanspektroskopische Untersuchungen der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Vibrationen stützen die von Meyer vorgeschlagene Struktur<sup>[28]</sup>. Molecular Dynamics Simulationen ergeben eine Struktur, die von der von Kamhi gefundenen abgeleitet ist, jedoch über eine sehr große Superzelle mit starker Unregelmäßigkeit verfügt<sup>[29]</sup>. Trotz dieser Unsicherheiten in der Struktur ist gesichert, dass  $\text{Ca}^{2+}$  im Vaterit achtfach koordiniert ist, wobei zwei der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Sauerstoffe in größerer Entfernung zum Zentrum stehen (2,46 bzw. 2,90 Å). Der Gitterplatz weist nur eine sehr geringe Symmetrie auf.



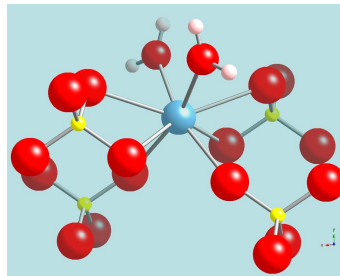
**Abbildung 2.5:** Koordinationsumgebung des  $\text{Ca}^{2+}$  in den drei untersuchten  $\text{CaCO}_3$ -Modifikationen. Blau: Ca, Rot: O, Schwarz: C<sup>[29]</sup>.

## 2.2.2 Gips

Das Interesse an Gips beruht im Wesentlichen auf seiner sehr großen Verbreitung. Durch sein Vorkommen als Kluftfüllmaterial<sup>[30]</sup> im Granit ist es beispielsweise für die geplanten Endlager in Schweden und Finnland von Interesse. Desweiteren dient Gips als ein Referenzmaterial mit sehr schwach koordinierenden Liganden. Sowohl Sulfat als auch Wasser koordinieren nur schwach an dreiwertige Lanthaniden und Actiniden. Die Bindungsstärke ist im Vergleich zum Carbonat um mehrere Größenordnungen geringer<sup>[15,18,31]</sup>. Auf diese Weise kann durch den Vergleich der Wechselwirkungsmechanismen mit den sehr stark koordinierenden  $\text{CO}_3^{2-}$ -Mineralen eine Aussage über den Effekt der Ligandenstärke auf die Art der Interaktion gemacht werden.

Gips ist das Dihydrat des Calciumsulfats,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Gips ist ein sehr häufiges Mineral, das vielfältig eingesetzt wird, z. B. in der Medizintechnik, als Baustoff oder

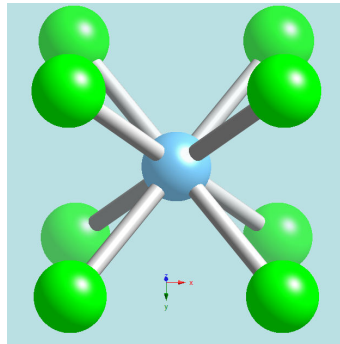
Tafelkreide. Es kommt in vielen anderen Mineralen vor, so z. B. als Kluffüllmaterial in Granit<sup>[30]</sup> oder auch in Tonen unter oxidierenden Bedingungen. In der Gipsstruktur ist das  $\text{Ca}^{2+}$  von je zwei Sulfationen mono- und bidentat koordiniert, zusammen mit zwei Kristallwassermolekülen ergibt sich eine Koordinationszahl von acht. Der Gitterplatz hat  $C_2$  Punktsymmetrie, verfügt also als einziges Symmetrieelement über eine zweizählige Drehachse, die Raumsymmetrie der Gipsstruktur ist  $I2/a$ . Abb. 2.6 zeigt den  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz mit seiner Koordinationsumgebung.



**Abbildung 2.6:** Koordinationsumgebung des  $\text{Ca}^{2+}$  im Gips. Blau: Ca, Rot: O, Gelb: S.

### 2.2.3 Fluorit

Fluorit ist ein einfaches binäres  $\text{Ca}^{2+}$ -Mineral. Es kristallisiert in kubischer Symmetrie in der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ . Dabei bilden die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen eine kubisch-dichteste Kugelpackung deren Tetraederlücken von  $\text{F}^-$  besetzt sind. Die Koordinationszahl des  $\text{Ca}^{2+}$  ist somit acht. Abb. 2.7 zeigt die Koordination des  $\text{Ca}^{2+}$ .



**Abbildung 2.7:** Koordinationsumgebung des  $\text{Ca}^{2+}$  im Fluorit. Blau: Ca, Grün: F.

Bezüglich der Koordinationsstärke befindet sich  $\text{F}^-$  im mittleren Bereich. Ein Auftauchen von Fluorit ist auf Grund des Fehlens von  $\text{F}^-$ -Quellen im Endlager unwahrscheinlich. Da  $\text{CaF}_2$  allerdings schwer löslich ist ( $\log K_{sp}^0 = -10,6$ <sup>[11]</sup>) könnten schon geringe Mengen Fluorid zu Übersättigung führen. Fluorit wurde als simples Referenzsystem mit einfacher Struktur und einfachem Anion untersucht, und weniger auf Grund seiner Relevanz in Endlagerfragen.

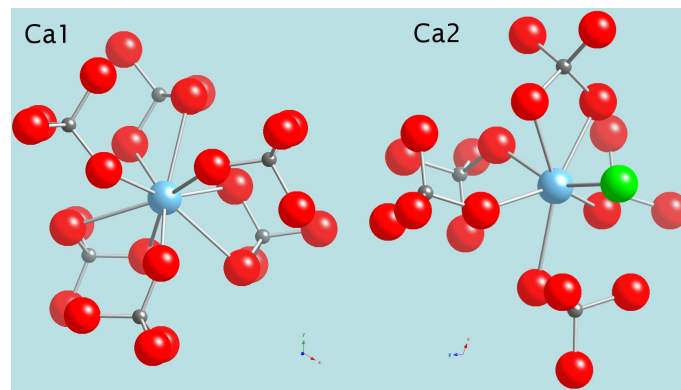
### 2.2.4 Die Gruppe der Apatite

Apatit beschreibt weniger ein spezifisches Mineral, denn eine Gruppe von Mineralen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ . X kann hierbei eine Vielzahl (einwertiger) Anionen sein, z. B. Hydroxylanionen oder praktisch alle Halogenide. Auf Grund ihrer geringen Löslichkeit und Häufigkeit in der Natur sind hierbei der



Hydroxyl- sowie Fluorapatit von besonderer Bedeutung. Der Hydroxylapatit bildet, eingebettet in eine Collagenmatrix, die Knochensubstanz des Menschen sowie vieler anderer Wirbeltiere<sup>[32]</sup>. Im Zahnschmelz sind ca. 5% des Apatits Fluorapatit. Dieser zeichnet sich durch größere Härte und geringere Löslichkeit gegenüber dem Hydroxylapatit aus.

Alle Apatite kristallisieren in der Raumgruppe  $P6_3/m$ , wobei sich je nach Anion X eine mehr oder weniger große Verzerrung vom Idealtyp des Fluorapatit ergibt. Die Apatitstruktur weist zwei  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplätze (Ca1 und Ca2) auf, die sich in Geometrie und Koordinationssphäre unterscheiden. Beide sind in Abb. 2.8 beispielhaft für Fluorapatit dargestellt. Der Ca1-Gitterplatz weist Koordination durch je drei mono- bzw. bidentat gebundene Phosphatgruppen auf. Die Koordinationszahl ist neun und die koordinierenden Sauerstoffe bilden ein dreifach überkapptes trigonales Prisma. Die Prismen sind flächenverknüpft und bilden so Ketten entlang der c-Achse des Kristalls. Der Ca – O-Abstand beträgt im Fluorapatit 2.399Å bzw. 2.457Å für die O-Atome im Prisma und 2.807Å für die überkappenden Sauerstoffe<sup>[33]</sup>. Als Punktsymmetrie ergibt sich  $C_3$  für den Ca1-Gitterplatz<sup>[34]</sup>. Die Symmetrie des Ca2-Platzes ist wesentlich niedriger. Die Koordinationszahl ist hier sieben, mit einem bi- und vier monodentat gebundenen  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gruppen sowie X. Die Liganden bilden eine verzerrte pentagonale Bipyramide mit der Punktsymmetrie  $C_s$ <sup>[33,35]</sup>.



**Abbildung 2.8:** Koordinationsumgebung des  $\text{Ca}^{2+}$  im Fluorapatit. Blau: Ca, Grün: F, Grau: P, Rot: O.

In Kopräzipitationsexperimenten lässt sich somit die Konkurrenz der drei Gitterplätze (Ca1 und Ca2 mit  $X = \text{OH}, \text{F}$ ) untersuchen. Aus der Präferenz der dreiwertigen f-Elemente kann dann auf den zugrunde liegenden Mechanismus rückgeschlossen werden. Einige Untersuchungen<sup>[36,37]</sup> zeigen eine deutliche Präferenz der Seltenen Erden für den Ca2-Gitterplatz im Hydroxyl- und Fluorapatit. Dieser Effekt wird sogar für die leichten Seltenen Erden wie z.B.  $\text{Pr}^{3+}$  beobachtet, die auf Grund der großen Ionenradien eher im größeren Ca1-Gitterplatz erwartet werden. Gaft et al. finden allerdings für  $\text{Sm}^{3+}$  und  $\text{Nd}^{3+}$  in natürlichem Apatit eine genau entgegengesetzte Präferenz für Ca1<sup>[38]</sup>. Dies wurde von Habermann et al bestätigt<sup>[39]</sup>. Ob dieser widersprüchlichen Befunde ist eine eindeutige Klärung des zu Grunde liegenden Mechanismus bisher nicht möglich.

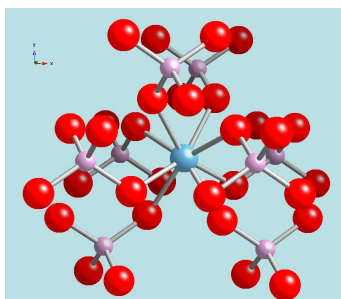
Das Auftreten von Apatit im Endlager ist unter verschiedenen Bedingungen möglich. So wird Apatit auf Grund seiner großen Aufnahmekapazität für Fremdionen als Backfillmaterial diskutiert (z. B.<sup>[40]</sup>). Auch als Sekundärphase kann Apatit gebildet werden. Zur Verglasung werden Glaszusammensetzungen genutzt, die 0,2 –



0,4%  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthalten<sup>[41]</sup>. Hydroxylapatit wird als wahrscheinlichstes Endprodukt dieses Phosphors angesehen<sup>[42]</sup>. Weiterhin ist die Wechselwirkung mit Apatit wegen dessen physiologischer Bedeutung von Interesse. Eine starke Wechselwirkung mit Actiniden könnte den Apatit, und somit Knochen und Zähne, zu einer potenziellen Anreicherungsstelle für Actiniden machen. Bereits jetzt ist die Wechselwirkung mit Lanthaniden von medizinischem Interesse. Dies ist auf die Anwendung von chelatisiertem  $\text{Gd}^{3+}$  als Kontrastmittel in der Kernspintomographie zurückzuführen. Es gibt Hinweise, dass freies  $\text{Gd}^{3+}$  welche neurotoxische Wirkung durch Blockade des  $\text{Ca}^{2+}$ -Kanals von Nervenzellen zeigt, sich in Knochenmaterial anreichert<sup>[43]</sup>.

### 2.2.5 Powellit

Die Struktur des Powellits  $\text{CaMoO}_4$  leitet sich vom eng verwandten Scheelit  $\text{CaWO}_4$  ab. Er kristallisiert in der Raumgruppe  $I4_1/a$ . Einziges Symmetrieelement ist also eine vierzählige Drehspiegelachse.  $\text{Ca}^{2+}$  ist achtfach koordiniert von jeweils monodentat gebundenen  $\text{MoO}_4^{2-}$ -Tetraedern. Die Punktsymmetrie ist  $S_4$ <sup>[44]</sup>. Abb. 2.9 zeigt die Koordinationsumgebung des  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatzes.



**Abbildung 2.9:** Koordinationsumgebung des  $\text{Ca}^{2+}$  im Powellit. Blau: Ca, Rosa: Mo, Rot: O.

Glaszusammensetzungen zur Vitrifikation radioaktiver Abfälle enthalten  $\text{MoO}_3$ , je nach Rezeptur etwa 1 – 3%. Im Kontakt mit Wasser wird sich die Glasmatrix über geologische Zeiträume zersetzen und bei Übersättigung Sekundärphasen ausbilden. Eine dieser Phasen ist Powellit<sup>[41,42]</sup>. Besonders interessant ist der Powellit, da von ihm bekannt ist, dass er über große strukturelle Flexibilität verfügt und eine Vielzahl mono-, di- und trivalenter Kationen beherbergen kann<sup>[45]</sup>. Es ist hierbei sehr wahrscheinlich, dass die Ladungsneutralität über einen gekoppelten Substitutionsmechanismus mono- und trivalenter Kationen gewährleistet wird<sup>[45,46]</sup>.

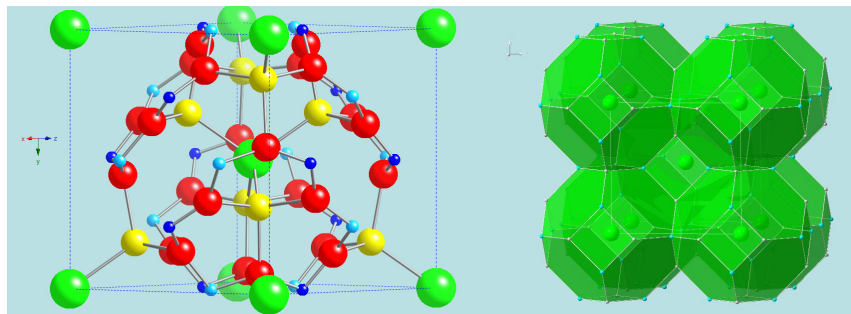
Von speziellem Interesse für die Untersuchung von „solid solutions“ mittels der Laserfluoreszenzspektroskopie ist das Powellitsystem zudem, da es hier sowohl eine vollständige Mischreihe von Pulverproben der Zusammensetzung  $\text{Ca}_2(\text{MoO}_4)_2 - \text{Na}_{0,5}\text{Eu}_{0,0005}\text{Gd}_{0,4995}(\text{MoO}_4)_2$  als auch einen entlang der (100)-Oberfläche geschnittenen Einkristall gibt. Hierdurch ergeben sich zusätzliche Untersuchungsmöglichkeiten die im Folgenden beschrieben sind.

### 2.2.6 Sodalith

Der Sodalith ist ein Mineral aus der Gruppe der Zeolithe. Zeolithe sind käfigbildende Alumosilikate, die in ihren Hohlräumen große Mengen Wasser, Kationen oder auch organische Moleküle aufnehmen können. Ihre enorme Aufnahmefähigkeit für Fremdstoffe ist Grundlage der meisten Anwendungen, z. B. in der Waschmittelindustrie und Katalyse.

Die ideale Summenformel des Sodalith ist  $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$ , er enthält also kein  $\text{Ca}^{2+}$ . Das  $\text{Na}^+$  sitzt hierbei in Vierergruppen um je ein  $\text{Cl}^-$ -Ion verteilt in den Hohlräumen. Der untersuchte synthetische Sodalith hatte allerdings die Zusammensetzung  $(\text{Ca}_{7,5}\text{Eu}_{0,5})(\text{OH})_8(\text{Al}_{8,5}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{24})$ . Natrium ist also durch Calcium ersetzt, welches wiederum zu 6,25% durch Europium substituiert ist.

Die Sodalithstruktur ist kubisch und gehört zur Raumgruppe  $P\bar{4}3n$ <sup>[47]</sup>. Sie besteht aus sogenannten  $\beta$ -Käfigen, gekappten Oktaedern mit 24 Ecken und 14 Flächen, die den Raum lückenlos ausfüllen. Je vier  $\beta$ -Käfige bilden zusammengesetzt einen fünften Käfig in der Mitte. Im Zentrum jedes Käfigs sitzt ein  $\text{Cl}^-$ -Ion die eine kubische Substruktur bilden und selbst wiederum tetraedrisch von  $\text{Na}^+$  koordiniert werden. Abb. 2.10 zeigt sowohl die Elementarzelle des Sodalith als auch die  $\beta$ -Käfigstruktur mit den zentralen  $\text{Cl}^-$ -Ionen. Die Struktur findet sich als Baustein in vielen komplexeren Zeolithen, z. B. Zeolith Y<sup>[48]</sup>. Finden sich andere Ionen als  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  in den Käfigen ist der Sodalith oft farbig und bildet so verschiedene Minerale wie z. B. Ultramarin und Lapislazuli.



**Abbildung 2.10:** Struktur des Sodalith: Elementarzelle mit Atompositionen (links),  $\beta$ -Käfigstruktur mit zentralen  $\text{Cl}^-$ -Ionen (rechts).

Ein natürliches Vorkommen von Sodalith, insbesondere dem hier untersuchten, in einem radioaktiven Endlager scheint unwahrscheinlich. Zeolithe, speziell mit Sodalithstruktur, werden jedoch in den USA zur Immobilisierung von radioaktiven Abfällen aus der Wiederaufarbeitung in Erwägung gezogen<sup>[49,50]</sup>. Auch in der Aufreinigung von Salzschnmelzen die zur Auftrennung von abgebranntem Kernbrennstoff verwendet wurden, werden Zeolithe eingesetzt. Hier dienen sie zur Aufnahme der Lanthaniden, die als Spaltprodukte im Brennstoff enthalten sind<sup>[51]</sup>.

## 2.3 Sorptionsprozesse

Tritt ein gelöstes Ion in Kontakt mit einem Festkörper bestimmt zunächst die Oberfläche des Festkörpers die Interaktion. Wesentliche Parameter hierbei sind die Oberflächenterminierung und -relaxation sowie die Ladung der Oberfläche, die oft Abhängig vom pH-Wert der in Kontakt stehenden Lösung ist<sup>[52]</sup>. Sowohl die Oberfläche kann eine stark veränderte Reaktivität im Vergleich zum Bulkmaterial aufweisen, als auch die sorbierten Ionen oder Moleküle im Vergleich zur gelösten Spezies<sup>[53-55]</sup>.

Die attraktive Wechselwirkung gelöster Ionen mit Festkörpern in Kontakt mit dieser Lösung wird allgemein als Sorption bezeichnet. Man unterscheidet im Wesentlichen drei verschiedene Mechanismen die in Abb. 2.11 skizziert sind. Die einfachste Form

der Wechselwirkung ist die so genannte „outer sphere“-Komplexierung, die Physisorption des vollständig hydratisierten Ions. Diese Wechselwirkung ist verhältnismäßig schwach, bereits eine Erhöhung der Ionenstärke der umgebenden Lösung kann zur Remediation des Ions führen. Die „inner sphere“-Sorptionsmechanismen beschreiben das Eindringen der Oberflächenkomplexierungsplätze in die innere Koordinationssphäre des Ions, also einen teilweisen Verlust der Hydrathülle durch Sorption an der Oberfläche. Das Ablösen eines „inner sphere“-sorbierten Ions erfordert deutliche Änderungen im pH-Wert, die Verdrängung durch ein stärker bindendes Ion oder Komplexierung durch starke Liganden in der Lösung.

Der dritte Prozess ist die Kopräzipitation, also die Mitfällung eines Fremdions mit einer Mineralphase. Dies kann auf strukturelle Weise geschehen, wenn ein Fremdion ein Ion des Wirtsgitters auf seinem Gitterplatz ersetzt, aber auch eine Mitfällung durch Überdecken ist im Falle schneller Fällungen bei hohen Übersättigungen denkbar. Im ersten Fall kann sich ein nahezu ungestörtes Gitter ausbilden und lückenlose Mischreihen sind möglich. Die gebildeten Produkte werden Mischkristall oder „solid solution“ genannt. Die Bildung solcher „solid solutions“ ist auch über Diffusion eines Fremdions in den Kristall möglich, wenn die Oberfläche ausreichend reaktiv ist<sup>[21]</sup>. Im Falle der ungeordneten Mitfällung wird die Gitterspannung zumindest primär stark zunehmen und das entstandene Produkt somit wesentlich weniger stabil sein. Ist eine „solid solution“ einmal gebildet, gewährleistet sie eine hocheffektive Retention des Gastions.

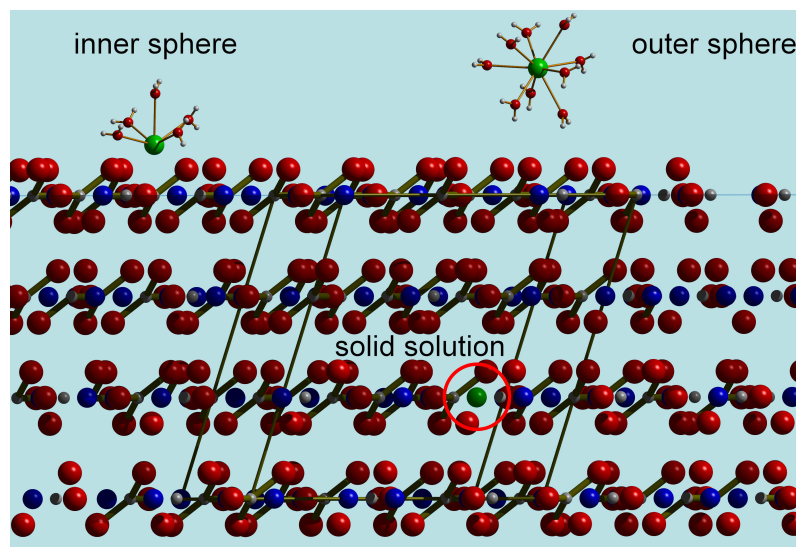


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung verschiedener Sorptionsmechanismen.

Wichtige Hilfsmittel zur Beschreibung von Sorptionsprozessen sind Sorptionsisothermen und der Verteilungskoeffizient  $K_d$ . Allgemein beschreibt der Verteilungskoeffizient das Verhältnis von sorbierter zu gelöster Metallspezies (Gl. 2.2).

$$M \rightleftharpoons SM; K_d = \frac{[SM]}{[M]} \quad (2.2)$$

Mit  $[M]$ : Konzentration von gelöstem M und  $[SM]$ : Konzentration des sorbierten M.

Bei Verteilungskoeffizienten handelt es sich also um reine Korrelationsgrößen ohne Bezug zum ablaufenden Prozess. Sie geben also rein quantitative Information über den Sorptionsprozess, unterscheiden aber *a priori* nicht zwischen verschiedenen Mechanismen. So ergeben sich starke Abhängigkeiten von den experimentellen Bedingungen, die zu teils um mehrere Größenordnungen unterschiedlichen Koeffizienten für an sich identische Systeme führen (s. Tab. 2.3) [56–65].

**Tabelle 2.3:** Verteilungskoeffizienten und Ionenradien einiger Ionen in Calcit [66].

Kation	$r_{\text{Ion}}$ [pm]	Verteilungskoeffizienten
Zn <sup>2+</sup>	74	3,2 – 80
Fe <sup>2+</sup>	78	1,5 – 7,7
Cd <sup>2+</sup>	95	9,5 – 200
Sr <sup>2+</sup>	118	0,02 – 0,14
Na <sup>+</sup>	102	$2 \cdot 10^{-5}$ – 0,004
K <sup>+</sup>	138	$5 \cdot 10^{-5}$ – 0,002
Yb <sup>3+</sup>	87	60 – 70
Eu <sup>3+</sup>	95	210 – 1390
La <sup>3+</sup>	103	500 – 4180

Für Mischkristalle werden üblicherweise entweder Henderson-Kracek- oder Doerner-Hoskins-Verteilungskoeffizienten verwendet. Der Henderson-Kracek-Verteilungskoeffizient – oft auch als homogener Verteilungskoeffizient bezeichnet – beschreibt den Einbau bei konstanter Wachstumsrate und (näherungsweise) konstanter Lösungszusammensetzung. Er wird durch Gl.2.3 beschrieben [67].

$$D = \left( \frac{\chi_{Me^{n+}}}{\chi_{Ca^{2+}}} \right)_s / \left( \frac{[Me^{n+}]}{[Ca^{2+}]} \right)_{Lsg.} \quad (2.3)$$

Hier sind D: Henderson-Kracek-Verteilungskoeffizient,  $\chi_i$ : molarer Anteil der Spezies i in der gebildeten Phase,  $[i]$  Gleichgewichtskonzentration von i in der Lösung.

Der heterogene Doerner-Hoskins-Verteilungskoeffizient findet Verwendung, wenn der Einbau bei veränderlicher Lösungszusammensetzung und Wachstumsrate stattfindet.  $\lambda$  wird durch Gl. 2.4 beschrieben [68].

$$\lambda = \left( \frac{dMe^{n+}}{dCa^{2+}} \right)_s / \left( \frac{[Me^{n+}]}{[Ca^{2+}]} \right)_{Lsg.} \quad (2.4)$$

Mit:  $\lambda$ : Doerner-Hoskins-Verteilungskoeffizient,  $di$ : Konzentrationsgradient der Spezies i in der gebildeten Festphase,  $[i]$ : Konzentration der Spezies i zum Zeitpunkt t.

Der molare Anteil des Fremdions kann sowohl (nach Gl. 2.5) über die Ausgangskonzentrationen der Kationen als auch (über Gl. 2.6) aus den Metallionkonzentrationen im synthetisierten Kristall [67] bestimmt werden.

$$\chi_{Me^{n+}} = \frac{[Me^{n+}]_0 - [Me^{n+}]_{Lsg.}}{[Ca^{2+}]_0 - [Ca^{2+}]_{Lsg.} + [Me^{n+}]_0 - [Me^{n+}]_{Lsg.}} \quad (2.5)$$

$$\chi_{Me^{n+}} = \frac{[Me^{n+}]_s M_{solid}(m_{Keim} + m_{synth})}{m_{synth}} \quad (2.6)$$

Es sind  $[i]_0$ : Konzentration von  $i$  in der Ausgangslösung,  $[i]_{Lsg.}$ : Konzentration von  $i$  in der Lösung,  $[Me^{n+}]_s$ :  $Me^{n+}$ -Konzentration (mol/g) im Festkörper,  $M_{solid}$ : molare Masse des Festkörpers,  $m_{Keim}$ : Masse der eingesetzten Kristallisationskeime,  $m_{synth}$ : Gesamtmasse des synthetisierten Produkts.

Stark verdünnte Mischkristalle lassen sich zufriedenstellend beschreiben indem der Aktivitätskoeffizient, sowie der Molenbruch des Wirtskations gleich eins gesetzt wird:  $\gamma_{Ca^{2+}} = 1$ ;  $x_{Ca^{2+}} = 1$ . Diese Annahme ist für alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben mit Ausnahme der Powellitproben zulässig. Man kann nun den Verteilungskoeffizienten des Fremdions zwischen fester und flüssiger Phase wie in Gln. 2.7,2.8 für Calcit beschrieben berechnen:

$$D_{An} = \frac{x_{An} \cdot M_{Ca}}{x_{Ca} \cdot M_{An}} = \frac{K_s(CaCO_3) \cdot \gamma(CaCO_3) \cdot \gamma(An)}{K_s(An_2(CO_3)_3) \cdot \gamma(An_2(CO_3)_3) \cdot \gamma(Ca)} \quad (2.7)$$

$$D_{An} \propto \frac{x_{An} \cdot M_{Ca}}{M_{An}} \quad (2.8)$$

$M_i$  sind hierbei die Molaritäten der Spezies  $i$ ,  $K_s(i)$  die Löslichkeitsprodukte der Endglieder  $CaCO_3$  bzw.  $An_2(CO_3)_3$ .

Setzt man zudem eine konstante Ionenstärke voraus, sind  $M_{Ca}$  sowie die Aktivitätskoeffizienten in der wässrigen Phase  $\gamma(An)$  und  $\gamma(Ca)$  und somit auch ihr Verhältnis  $\frac{\gamma(An)}{\gamma(Ca)}$  Konstanten, und man erhält eine lineare Beziehung zwischen dem molaren Anteil Spurenelement in der festen Phase  $x_{An}$  und seiner Konzentration in Lösung  $M_{An}$ .

$$x_{An} \propto k_{d,An} \cdot M_{An} \quad (2.9)$$

$k_{d,An} = \frac{D_{An}}{M_{Ca}}$ : Verteilungskonstante.

### 2.3.1 Solid solution Thermodynamik

Die Bildung einer „solid solution“ kann wie beschrieben auf unterschiedlichen Wegen erfolgen, zudem können unterschiedliche Mechanismen z. B. zur Ladungskompensation greifen. Die zugrunde liegende Thermodynamik bleibt hiervon jedoch weitgehend unberührt.

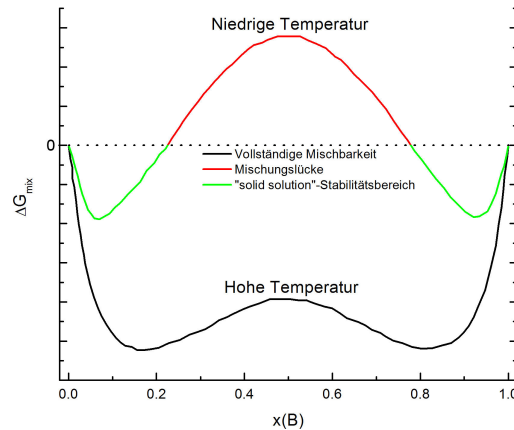
Die Bildung einer „solid solution“ hat direkten Einfluss auf beide Terme der Gibbs'schen freien Enthalpie (Gl. 2.10). Sie lässt sich für derartige Systeme in die anteiligen freien Enthalpien der Reinkomponenten  $G_i$  sowie einen auf die Mischung selbst zurückgehenden Anteil  $\Delta G_{mix}$ , die Gibbs'sche freie Enthalpie der Mischung, aufteilen.

$$\Delta G = x_a G_a + x_b G_b + \Delta G_{mix} \quad (2.10)$$

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} \quad (2.11)$$

Wird ein Ion des Wirtsgitters durch ein Fremdion ersetzt, erzeugt dies eine Spannung im Kristallgitter. Diese ist stark abhängig von der Differenz der Ionenradien

des Fremd- bzw. Wirtsions, sowie dem Unterschied in der Ladung, bzw. Ladungsdichte. Thermodynamisch bedeutet dies eine positive Mischungsenthalpie  $\Delta H_{mix}$ . Die Enthalpieänderung des Systems hängt zum einen von der im System induzierten Gitterspannung, also im Wesentlichen vom Verhältnis der Ionenradien von Gast- und Wirtsion und der Flexibilität des Gitters ab, andererseits muss die Koordinationssphäre des Gastions durch diejenige des Kristallgitters ersetzt werden. Der zweite Term kann hierbei je nach Ligandensystem des Wirtskristalls positiv oder negativ sein. Der Betrag der Mischungsenthalpie kann also bei großer Ähnlichkeit der Ionen sehr klein sein, oder auch negativ werden falls das Fremdion besser in die Struktur „passt“ als das Ion des Wirtsgitters. Einen Gegenteiligen Effekt zeigt die Entropie der Mischung  $\Delta S_{mix}$ . Da mit der Mischung ein Verlust an statistischer Ordnung einhergeht, wird  $\Delta S_{mix}$  im Allgemeinen positiv sein. Überkompensiert der Entropiegewinn den Enthalpieverlust ist die „solid solution“ thermodynamisch stabiler als ihre Endglieder<sup>[69]</sup>. Abb. 2.12 zeigt die Abhängigkeit der freien Enthalpie einer realen Mischung mit  $\Delta H_{mix}$  und  $\Delta S_{mix} > 0$  für verschiedene Temperaturen. Durch die Temperaturabhängigkeit des  $\Delta S_{mix}$ -Terms verschwindet die Mischungslücke bei hohen Temperaturen.

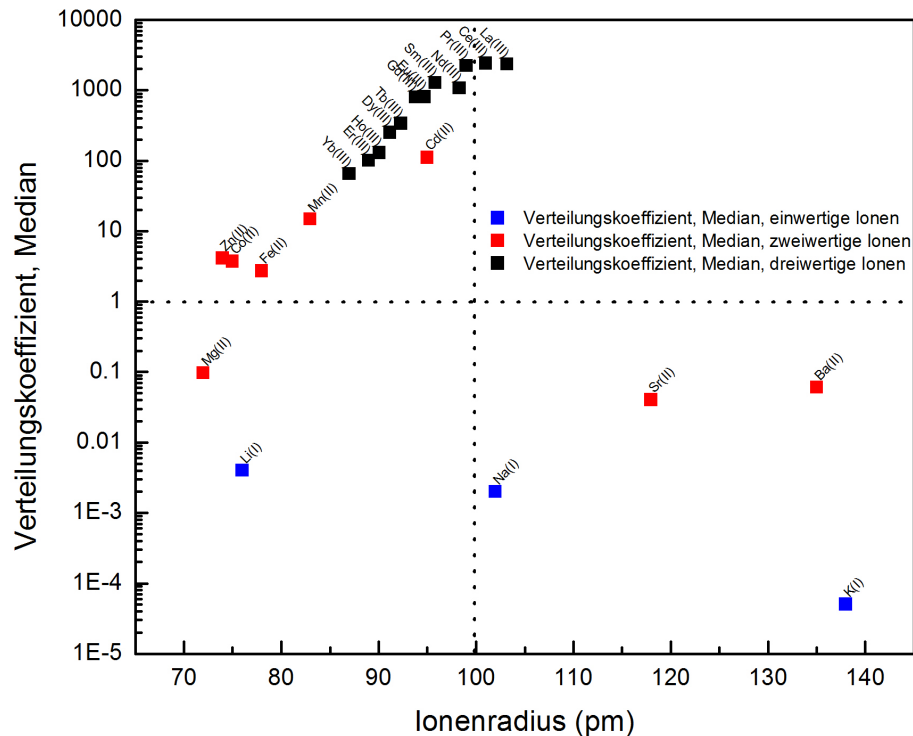


**Abbildung 2.12:**  $\Delta G_{mix}$  eines realen Mischkristalls in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen. Der Stabilitätsbereich bei niedrigem T ist violett gekennzeichnet.

### 2.3.2 Einflussgrößen des Einbauprozesses

Eine wichtige Einflussgröße für die Bildung von Mischkristallen ist der Ionenradius. Dieser steht in direktem Zusammenhang mit der oben beschriebenen Gitterspannung und mithin positiven Mischungsenthalpie. Es ist zu erwarten, dass Ionen deren Radius größer ist als der des Wirtsions nur sehr schlecht eingebaut werden können, da diese im Wirtsgitter eine signifikante Spannung induzieren<sup>[66]</sup>. Abb. 2.13 zeigt die Verteilungskoeffizienten einiger Ionen in Calcit in Abhängigkeit vom Ionenradius<sup>[70]</sup> (reproduziert nach<sup>[66]</sup>). Es wird deutlich, dass der Ionenradius, obschon von Bedeutung, nicht der einzig ausschlaggebende Parameter ist (vgl.  $\text{Na}^+/\text{Ce}^{3+}$  oder  $\text{Cd}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ).

Systematische Untersuchungen dieser anderen Einflussgrößen war eines der Ziele dieser Arbeit. Zu diesem Zweck wurden verschiedene  $\text{Ca}^{2+}$ -haltige Mineralphasen untersucht die alle dasselbe günstige Verhältnis der Ionenradien von Fremd- und Wirtskation aufweisen, sich aber hinsichtlich verschiedener anderer Parameter unterscheiden.



**Abbildung 2.13:** Median-Verteilungskoeffizienten einiger ein-, zwei- und dreiwertiger Ionen<sup>[66]</sup> in Calcit in Abhängigkeit vom Ionenradius in sechsfacher Koordination<sup>[70]</sup>. Die waagerechte Linie markiert Gleichverteilung zwischen Lösung und Festkörper, die senkrechte den Ionenradius des  $\text{Ca}^{2+}$  (100pm).

Ein untersuchter Parameter ist etwa die Koordinationsstärke des Anions. Diese ist in Abschn. 2.1.1 für viele der hier wichtigen Anionen beschrieben. Mit ihr ändert sich nicht nur die aquatische Speziation des Fremdions, es ist auch davon auszugehen, dass eine stärkere Bindung zu den koordinierenden Anionen im Kristallgitter einen strukturellen Einbau begünstigen wird. Der erste Schritt zum strukturellen Einbau stellt die „inner sphere“ Sorption dar. In diesem Schritt muss ein Teil der Hydrathülle des Adsorbaten durch Liganden des Minerals ersetzt werden. Zum strukturellen Einbau muss schließlich die gesamte Ligandenhülle des Ions durch das Ligandensystem des Kristalls ersetzt werden. Je nach Bindungsstärke der Liganden, bzw. Affinität des Ions zum Ligandensystem des Kristalls kann dieser Prozess günstig oder weniger günstig sein.

Weiterhin wird die Struktur des Wirtsgitters eine entscheidende Rolle spielen. Hiermit verbunden sind wichtige Faktoren wie Symmetrie, Koordinationszahl und Größe des Gitterplatzes. Diese Faktoren lassen sich am besten anhand polymorpher Systeme wie  $\text{CaCO}_3$  untersuchen, in denen verschiedene Strukturtypen bei identischer Chemie existieren.

### 2.3.3 Wechselwirkungen mit den untersuchten Mineralphasen

Im Folgenden werden einige bereits bekannte Wechselwirkungen dreiwertiger Lanthaniden und Actiniden mit den in Abschn. 2.2 aufgelisteten Mineralphasen beschrieben. Art und Umfang der Arbeiten hinsichtlich der einzelnen Mineralphasen sind hierbei sehr unterschiedlich. Während zu Calcit und Apatit insbesondere sehr



viele makroskopische Arbeiten zu Verteilungskoeffizienten u. ä. existieren ist zu Gips, Aragonit und Powellit nur wenig veröffentlicht.

### CaCO<sub>3</sub>-Phasen

Terakado und Masuda bestimmten in statischen Batch-Experimenten bei hoher Übersättigung, also bei nicht konstanten Bedingungen weitab des Gleichgewichts, Verteilungskoeffizienten von 2,5 bis 10 für alle Lanthaniden in Calcit ( $c(\text{Ln}^{3+}) = 3 \cdot 10^{-8} M - 3 \cdot 10^{-7} M$ )<sup>[63]</sup>. Unter konstanten Bedingungen bestimmten Zhong und Mucci in Durchflussexperimenten bei ähnlichen Konzentrationen des Lanthanids ( $c(\text{Ln}^{3+}) = 10^{-8} M - 1,7 \cdot 10^{-7} M$ ) Verteilungskoeffizienten zwischen 210 und 1390 für Eu<sup>3+</sup> abhängig von der Konzentration<sup>[65]</sup>. Lakshtanov und Stipp erhielten mit derselben Methode für Eu(III) den Verteilungskoeffizienten  $770 \pm 290$ <sup>[71]</sup>. Allen Untersuchungen ist gemein, dass nicht spektroskopisch verifiziert wurde, ob tatsächlich (nur) der Einbau untersucht wurde. Auf Grund der experimentellen Bedingungen wird die Sorption zumeist der dominierende Mechanismus gewesen sein, was allerdings nicht berücksichtigt wurde.

Mittels zeitgleicher Beobachtung der Verteilungskoeffizienten von Na<sup>+</sup> und Ln<sup>3+</sup> wurde versucht, eine Aussage über diesen möglichen Ladungskompensationsmechanismus zu erzielen. Zhong und Mucci konnten so eine Korrelation zwischen dem Einbau von Na<sup>+</sup> und Eu<sup>3+</sup> zeigen<sup>[65]</sup>.

Zum Verständnis des Einbaus auf molekularer Ebene können Verteilungskoeffizienten jedoch wenig beitragen. Deshalb wurden einige spektroskopische Untersuchungen mit IR-Spektroskopie, EXAFS und TRLFS durchgeführt.

Elzinga et al. haben strukturell eingebaute Lanthaniden in Calcit mittels der Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht<sup>[72]</sup>. Die Anpassung der EXAFS-Daten zeigt für die kleineren Lanthaniden eine sechsfache Sauerstoff-Koordination in der ersten Koordinationssphäre, die sich für die größeren Lanthaniden zu siebenfacher Koordination aufweitet. Dies führt auch zu einer Vergrößerung des Ln(III)-O-Abstands auf z. B.,  $r(\text{Nd-O}) = 2,41 \pm 0,02 \text{ \AA}$  im Vergleich zum Ca-O-Abstand von  $2,36 \text{ \AA}$ . Dies ist in recht guter Übereinstimmung mit den von Withers et al. für Nd(III)-dotierten Calcit mittels EXAFS ermittelten Werten. Die Autoren fanden für  $r(\text{Nd-O}) = 2,43 \pm 0,02 \text{ \AA}$ .

Die selbe Gruppe führte auch IR-Untersuchungen im nahen und mittleren IR an den Nd(III)-dotierten Kristallen durch, wobei breite inhomogene Absorptionsbanden – typisch für glasartige Matrizen – gefunden wurden. Zudem wurden starke OH-Absorptionsbanden beobachtet, die auf eine Koordination von H<sub>2</sub>O oder OH<sup>-</sup> an Nd(III) hindeuten<sup>[73]</sup>.

Piriou et al. charakterisierten mit Hilfe der TRLFS drei verschiedene Eu(III)-Spezies, mit unterschiedlichen Emissionsspektren und Fluoreszenzlebensdauern<sup>[74]</sup>. In ihren in Batch-Experimenten hergestellten Calciten fanden sie einen geringen Anteil eingebauter Spezies mit langer Lebensdauer, die auf vollständigen Verlust der Hydratsphäre hinweist, sowie zwei teilweise hydratisierte Oberflächenspezies, mit einem in der Koordinationssphäre verbliebenen Wasserliganden. Eine dieser Spezies tritt allerdings nur bei hohen Eu-Konzentrationen auf. Diese Arbeit beschreibt den Sorptionsprozess über einen sich über mehrere Monolagen erstreckenden hydratisierten



Calcitoberflächenbereich. Dies konnte in neueren Untersuchungen mittels „high resolution X-ray reflectivity“-Untersuchungen nicht belegt werden. Die Arbeit von Fenter et al. zeigt Hydratisierung nur in der letzten Monolage der Oberfläche<sup>[75]</sup>.

Stumpf und Fanghänel beobachteten in Langzeitsorptionsexperimenten den Einbau von Cm(III) in Calcit ebenfalls mittels TRLFS. Im Gegensatz zu den Eu(III)-Experimenten von Piriou et al. (s.o.) konnten allerdings nur zwei Spezies identifiziert werden. Dabei handelt es sich um eine langlebige, hydratfreie Einbauspezies respektive kurzlebige, teilweise hydratisierte Oberflächenspezies<sup>[21]</sup>. Die Oberflächenspezies die als Vorläufer der Einbau-Spezies im Präzipitationsprozess angesehen wird, ist strukturell in die Calcit-Oberfläche eingebaut, enthält aber zur Absättigung der Koordinationssphäre zusätzlich einen H<sub>2</sub>O- sowie einen  $\eta^2$ -gebundenen CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Liganden. EXAFS-Untersuchungen an Am<sup>3+</sup>-dotiertem Calcit ergaben eine einzelne Sauerstoffschale mit  $N = 6,3 \pm 0,6$  für Americium. Dies weicht deutlich von der Koordination im Aquoion und in Sorptionsspezies ab. Selbiges gilt auch für die Bindungslängen die im Am<sup>3+</sup>-dotiertem Calcit nur 2,40Å betragen statt 2,47 – 2,49Å wie es bei sorbiertem Am<sup>3+</sup> beobachtet wird. Diese Beobachtungen zeigen eindeutig, dass Am<sup>3+</sup> strukturell in den Calcit eingebaut wurde. Die Koordinationszahl deutet auf Einbau auf dem sechsfach koordinierten Ca<sup>2+</sup>-Gitterplatz hin<sup>[76]</sup>.

Im Rahmen meiner Diplomarbeit, wurde mittels direkter Anregung bei tiefen Temperaturen in Eu<sup>3+</sup> dotierten Calciten drei nicht-äquivalente Spezies identifiziert. Diese wurden anhand ihrer Lebensdauern und Emissionsspektren als A: Oberflächeneinbauspezies, B: Einbauspezies auf einem stark verzerrten Gitterplatz und C: Einbauspezies auf nahezu ungestörtem Ca<sup>2+</sup>-Gitterplatz charakterisiert<sup>[77,78]</sup>. In analogen Cm(III)-Versuchen wurde zunächst dominant die Einbauspezies auf dem Ca<sup>2+</sup>-Gitterplatz gefunden, die mittels ihrer charakteristischen Grundzustandsaufspaltung identifiziert wurde<sup>[78]</sup>. Zudem konnte im Eu-System gezeigt werden, dass der Ladungsausgleich mittels gekoppelter Substitution von Na<sup>+</sup> und Eu<sup>3+</sup> für 2 Ca<sup>2+</sup> gewährleistet wird<sup>[78,79]</sup>.

Zu Aragonit, einer der anderen CaCO<sub>3</sub>-Modifikationen, ist wesentlich weniger Literatur bezüglich der Wechselwirkung mit dreiwertigen Actiniden oder Lanthaniden vorhanden. Verschiedene Untersuchungen zeigen jedoch, dass die Wechselwirkung einzelner Metalle mit Calcit und Aragonit durchaus deutlich unterschiedlich sein kann<sup>[80,81]</sup>. Terakado und Masuda finden bei extrem niedrigen REE-Konzentrationen im ppb-Bereich im direkten Vergleich mit Calcit niedrigere Verteilungskoeffizienten für seltene Erden (REE)<sup>[63]</sup>. Sholkovitz und Shen untersuchten die REE-Aufnahme durch den biogenen Aragonit, der von Korallen gebildet wird, und fanden ebenfalls niedrige Verteilungskoeffizienten. Diese Autoren gehen allerdings dennoch von einem strukturellen REE-Einbau in die Aragonitmatrix aus<sup>[82]</sup>. Aus der Gruppe der Actiniden konnte mittels Lumineszenz- und XAFS-Messungen gezeigt werden, dass Uranylkationen unter Erhalt der Koordination des Tetrakiscarbonatkomplexes in wässriger Lösung in Aragonit eingebaut werden, während im Calcit eine andere Struktur sowie ein wesentlich kleinerer Verteilungskoeffizient gefunden wird<sup>[83]</sup>.

Zur Sorption von Lanthaniden an Vaterit existieren bislang keine Arbeiten. Zur Interaktion von Actiniden ist nur eine Arbeit von Boughriet et al., 2000<sup>[84]</sup> bekannt, in der die Sorption von Uranyl an Vaterit in hochreinem Wasser untersucht wurde. Die Gruppe fand eine Reihe ternärer UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> sowie UO<sub>2</sub>-Komplexe, z. B. CaCO<sub>3</sub>-UO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O oder (H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>(OH)<sub>z</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>Ca<sub>1+(z/2-x)</sub>CO<sub>3</sub><sup>[84]</sup>.

## Wechselwirkung mit Gips

Auch für Gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  sind bisher nur sehr wenige Untersuchungen bezüglich seiner Wechselwirkung mit Lanthaniden und Actiniden durchgeführt worden. De Vreugd et al. finden für alle Seltenen Erden niedrige Verteilungskoeffizienten im Bereich von 0,1 und ein etwa um den Faktor 10 verlangsamtes Wachstum im Vergleich zu ungestörtem Gips<sup>[85]</sup>. Gips der während der Herstellung von Phosphorsäure als Nebenprodukt entsteht, enthält etwa 4,5ppm  $\text{Eu}^{3+}$  als Verunreinigung. Verteilungskoeffizienten sowie die Art der Interaktion Metallion-Mineralphase sind allerdings weitgehend unklar<sup>[86]</sup>. Ebenfalls sehr niedrige REE-Konzentrationen zwischen 0,04 (Lu) und 12,5ppm (Ce) finden Mungall et al. in einem natürlichen Gips der als Kluftfüllmittel in Granit vorliegt und der selbst etwa zehnfach höhere REE-Konzentrationen aufweist<sup>[30]</sup>.

Spektroskopische Untersuchungen am System  $\text{Eu}^{3+}/\text{Gips}$ <sup>[87]</sup> zeigen für die vorhandene  $\text{Eu}^{3+}$ -Spezies eine niedrige Symmetrie sowie eine kurze Lebensdauer in Übereinstimmung mit 4-5 koordinierenden Wasseratomen. Dies wird hier allerdings als Fehler in der Horrocks-Gleichung<sup>[88]</sup> interpretiert und nicht als „inner-sphere“-Sorptions.

## Fluorit

Natürlicher Fluorit enthält typischerweise große Mengen zwei- und dreiwertiger Seltenen Erden<sup>[89,90]</sup>. Tatsächlich ist die Entdeckung der Fluoreszenz zuerst an natürlichem Fluorit gelungen, der diesem Lumineszenzeffekt auch den Namen gab<sup>[91]</sup>.

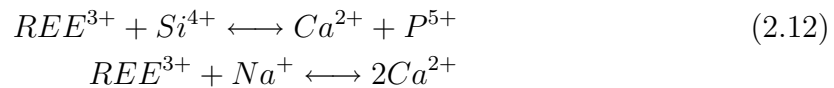
Mittels TRLFS fanden beispielsweise Czaja et al.<sup>[89]</sup>  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  und  $\text{Ho}^{3+}$  in einem natürlichen Flussspat aus Polen. Die Konzentrationen der einzelnen Seltenen Erden lagen zwischen 0.3ppm ( $\text{Eu}^{3+}$ ) und 468ppm ( $\text{Tb}^{3+}$ ), es sind aber abgesehen vom Prometium und Lutetium alle Lanthaniden vorhanden. Eine ähnliche Verteilung mit zusätzlich etwa 150ppm Lutetium fanden Sidike et al. in einem natürlichen Flussspat<sup>[92]</sup>. Gaft et al. finden bei längeren Delayzeiten, wodurch die dominierende  $\text{Eu}^{2+}$ -Fluoreszenz unterdrückt wird,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  und  $\text{Dy}^{3+}$ .

Es finden sich jedoch vielfach Berichte über sehr ungewöhnliche Fluoreszenzeffekte im Fluorit, die großteils auf Elektronendelokalisation im Fluoritgitter und daraus folgende Redoxaktivität zurückgeführt werden. Calderon et al.<sup>[93]</sup> fanden mittels Photo- und Thermolumineszenz Messungen  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Y}^{3+}$  sowie  $\text{Sm}^{2+}$  und  $\text{Eu}^{2+}$  in natürlichen Fluoriten unterschiedlicher Färbung. Insbesondere die dreiwertigen Lanthaniden bilden häufig sogenannte dipolare Zentren mit interstitiellem Fluorid der Form  $\text{RE}^{3+} - \text{F}^-$ , so genannte Anti-Frenkelfehlstellen, aus. Diese Zentren zeigen signifikant veränderte Fluoreszenz. Sie wurden auch mittels Kombination von ESR und Neutronenaktivierungsanalyse für  $\text{Ce}^{3+}$  in Fluorit gefunden.  $\text{Eu}^{3+}$  zeigt in diesen Untersuchungen allerdings im Wesentlichen eine Reduktion zu  $\text{Eu}^{2+}$ <sup>[94]</sup>. Eine andere Gruppe<sup>[95]</sup> untersuchte die Ladungskompensation dreiwertiger Kationen ( $\text{Y}^{3+}$ ) in Fluorit durch diese Anti-Frenkelfehlstellen mittels direkter Elektronenbestrahlung. Sie fanden allerdings eine Clusterbildung im Anionenteilgitter anstelle der von Calderon beschriebenen dipolaren Zentren. Dorenbos erklärt die 'anormale' Fluoreszenz von  $\text{Yb}^{2+}$  in  $\text{CaF}_2$  mittels Metall-Metall-Charge-Transfer-Prozessen mit  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Yb}^{3+}$ <sup>[96]</sup>. Für  $\text{Ce}^{3+}$  wird ein extrem langlebiges Nachleuchten von etwa 10s beobachtet, das auf Reduktion mit anschließender Rekombination zurückgeführt wird.

Auch die „solid solution“-Chemie von Lanthaniden in Fluorit wurde bereits untersucht. So fanden Grover et al.<sup>[97]</sup> bis zu 60 mol-% NdF<sub>3</sub> in Fluorit unter Erhalt der Fluoritstruktur. Dieser Fluorit wurde allerdings in einem Hochtemperatursyntheseverfahren hergestellt. In statischen Batchexperimenten fanden Landa et al.<sup>[98]</sup> bereits nach einem Tag Reaktionszeit quantitative Aufnahme von Th<sup>2+</sup> durch CaF<sub>2</sub>. Es ist allerdings nicht davon auszugehen, dass es sich hier um die Bildung einer „solid solution“ handelt. Es ist viel mehr anzunehmen, dass Th<sup>2+</sup> an der CaF<sub>2</sub>-Oberfläche sorbiert.

### Die Apatitgruppe

Ähnlich wie Fluorit gilt auch natürlicher Apatit als Auffangbecken für Lanthaniden in der Geosphäre<sup>[37,89]</sup>. So wurden in natürlichem Apatit zwölf Seltene Erden mit Anteilen zwischen 0,5ppm (Tm) und 1,87% (Ce) gefunden. Dies wurde von Habermann et al. bestätigt<sup>[39]</sup>, die ebenfalls alle Lanthaniden in natürlichem Apatit aus Mexiko fanden. Sie konnten anhand von ESR-Messungen zudem zeigen, dass die Lanthaniden bevorzugt auf dem Ca1-Gitterplatz (neunfach PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Koordination, C<sub>3</sub>-Symmetrie) eingebaut werden. Den Ladungsausgleich erklären sie mit dem Auftreten von Defektionen (z.B. O<sup>2-</sup> statt F<sup>-</sup>) und -elektronen. Diesen Beobachtungen und Argumentationen wird von Rakovan und Reeder widersprochen. Sie beobachten in einem Apatit Konzentrationen zwischen 70ppm (Dy) und 6500ppm (Ce). Bezüglich des Austausch- bzw. Ladungsausgleichmechanismus finden sie zwei gekoppelte Austauschmechanismen:



Hinsichtlich der Verteilung der Gitterplatzbesetzung finden sie eine Präferenz, insbesondere der leichten, großen Lanthaniden für den kleineren Ca2-Gitterplatz. Dies führen sie auf eine dies begünstigende Präorganisation bereits an der Apatitoberfläche zurück.

Eine vergleichende Studie natürlicher und synthetisch dotierter Apatite von Gaft et al. zeigt teil unterschiedliches Verhalten bezüglich der bevorzugten Gitterplätze<sup>[38]</sup>. So wird im dort untersuchten natürlichen Apatit Eu<sup>3+</sup> bevorzugt auf dem Ca1-Gitterplatz eingebaut, während im synthetischen Apatit der Ca2-Gitterplatz bevorzugt wird. Ähnliches gilt für Pr<sup>3+</sup> welches im natürlichen Mineral nur auf dem Ca1-Gitterplatz zu finden ist und im synthetischen beide Plätze belegt. Desweiteren wurden im natürlichen Material Sm<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> und Yb<sup>3+</sup> gefunden. Problematisch bei der Auswertung der Spektren ist eine sehr breite und intensive Fluoreszenz von Mn<sup>2+</sup>, die mit langen Lebensdauern den gesamten Bereich von 500-650nm abdeckt.

Karbowiak et al.<sup>[99]</sup> finden in synthetischen Fluorapatiten sehr unterschiedliche Speziationen je nach Methode der Präparation. In aus Lösung gefälltem Apatit finden sie drei verschiedene Spezies, die alle als Eu<sup>3+</sup> auf dem Ca1-Gitterplatz identifiziert werden. Auch im Fluorapatit der per Hochtemperaturfestkörpersynthese gewonnen wurde, finden die Autoren drei Spezies. Diese werden jedoch sämtlich dem

Ca2-Gitterplatz zugeordnet. Fleet findet für  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  und  $\text{La}^{3+}$  jeweils mehr als 70% des Lanthanids in Ca2. Diese Präferenz ist für die leichteren Lanthaniden stärker ausgeprägt.  $\text{La}^{3+}$  wird beispielsweise zu 96% auf dem Ca2-Gitterplatz gefunden.<sup>[36,100]</sup> In synthetischem  $\text{Eu}^{3+}$ -dotiertem Calcium-<sup>[101]</sup> und Strontiumhydroxylapatit<sup>[102]</sup> findet eine Gruppe um Piriou drei  $\text{Eu}^{3+}$ -Spezies, wovon zwei dem Ca2-Gitterplatz und die dritte dem Ca1-Gitterplatz zugeordnet werden. Die Spektren sind jedoch höchst ungewöhnlich: der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$ -Übergang ist die intensivste Bande im Spektrum und zudem stark blau verschoben, außerdem sind  $\text{F}_1$ - und  $\text{F}_2$ -Bande sehr stark aufgespaltenen. Auch die Lebensdauer, die anhand des ungewöhnlichen  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$ -Übergangs bestimmt wurde, ist sehr kurz und korreliert eher mit zwei koordinierenden Wassermolekülen denn mit einer Hydroxylgruppe. Kim<sup>[103]</sup> et al. finden vergleichbare Spektren in sehr hoch dotiertem Hydroxylapatit. In beiden Fällen tritt auch Fluoreszenz im für die  $\text{Eu}^{3+}$ - ${}^7\text{F}_0$ -Bande typischen Bereich zwischen 575 und 580nm auf, die aber auf Grund der relativ geringen Intensität nicht weiter beachtet wird.

Bros et al. konnten zeigen, dass im natürlichen Kernreaktor in Oklo, Gabun hydrothermal entstandener Apatit sowohl die Spaltprodukte  $\text{Nd}^{3+}$  und  $\text{Sm}^{3+}$  als auch Plutonium eingebaut hat. Der Apatit entsteht unter den Bedingungen der Kernspaltung bei etwa 730K. Aus der großen Ähnlichkeit im Verhalten von Pu und den Lanthaniden schließen die Autoren, dass das Pu zum Zeitpunkt des Einbaus in dreiwertiger Form vorgelegen haben muss<sup>[104]</sup>. Cavellec et al. identifizierten zwei  $\text{Cm}^{3+}$ -Spezies im Fluorapatit, beide sind vollständig dehydratisiert. Als Mechanismus wird ein Austausch des  $\text{Ca}^{2+}$  auf seinen Gitterplätzen angenommen<sup>[12,14]</sup>.

Zusätzliche Bedeutung erlang die Wechselwirkung der Lanthaniden und Actiniden mit Apatit durch dessen biologische Funktion. Neue Untersuchungen zeigen, dass  $\text{Gd}^{3+}$  aus NMR-Kontrastmitteln in Knochensubstanz eingebaut wird<sup>[43]</sup>.

### Powellit

Zu Interaktionen des Powellit mit Actiniden und Lanthaniden sind bisher wenige Arbeiten veröffentlicht worden. Zimmer et al. hatten in Glaskorrosionsexperimenten zwar die Entstehung von Powellit beobachtet, jedoch keine Seltenen Erden detektieren können<sup>[41]</sup>. Bosbach et al. konnten jedoch zeigen, dass  $\text{Cm}^{3+}$  leicht wässrige Komplexe mit  $\text{MoO}_4^{2-}$  bildet und stark an die Powellitoberfläche bindet (mit  $K_d = 1200\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ ) und gemeinsam mit  $\text{Na}^+$  strukturell in den Powellit eingebaut werden kann. Auf Grundlage dieser Daten wurden von Vinograd et al. quantenmechanische Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, die eine Ordnung der Struktur bei hohen Anteilen von  $\text{Eu}^{3+}/\text{Na}^+$  vorhersagen<sup>[105]</sup>.

Die Ladungskompensation über die gekoppelte Substitution  $\text{Na}^+ + \text{Eu}^{3+} \longleftrightarrow 2\text{Ca}^{2+}$ , scheint für dieses System gesichert zu sein. Mischkristalle mit mono- und trivalenten Kationen in der Scheelitstruktur sind bekannt und gut charakterisiert<sup>[46,106,107]</sup>. Zudem wird in der Synthese  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  stöchiometrisch beigefügt, so dass  $\text{Na}^+$  stets in ausreichendem Maße vorhanden ist.

### Wechselwirkungen mit Sodalithstrukturen

Die Wechselwirkung der Lanthaniden mit Zeolithen, die Sodalithbausteine enthalten, sind vielfach untersucht worden. Dies beruht zum einen auf den katalytischen Eigenschaften der Zeolithe, die durch Seltene Erden (insbesondere La) verstärkt oder auch

erst hervorgerufen werden können<sup>[108,109]</sup>, andererseits werden die lanthaniddotierten Zeolithe als Fluoreszenz- und Lasermaterial in Erwägung gezogen.

Als Leuchtmittel sind die  $\text{Ln}^{3+}$ -Zeolithe interessant, da sie die Möglichkeit bieten die geometrische Umgebung sowie die Hydratation des Ions zu kontrollieren<sup>[110]</sup>. Es ist dabei sowohl möglich, das Lanthanid über Ionenaustauschreaktionen in den Zeolith einzubringen, als auch Komplexe in den Zeolithhohlräumen zu synthetisieren<sup>[111]</sup>.

Vielen dieser Arbeiten ist allerdings gemein, dass nicht die Position und chemische Umgebung des Lanthanids beachtet wird sondern die daraus resultierende katalytische Aktivität oder Lumineszenzeigenschaft. Ersteres wurde von Lee et al.<sup>[108]</sup> für  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten Zeolith Y mittels TRLFS untersucht. Das  $\text{Eu}^{3+}$  befindet sich demnach zunächst in einem der begrenzenden Ringe des Sodalithkäfigs und ersetzt nach Erhitzen des Zeoliths einen der  $\text{Na}^+$ -Plätze im Käfig selbst. Letztere Position wurde von Berry et al. in EXAFS-Messungen bestätigt<sup>[48]</sup>. Auch NMR-Untersuchungen an  $\text{Gd}^{3+}$ -dotiertem Zeolith A und Y, welcher vielversprechend als Kontrastmittel für die Kernspintomographie ist, fanden das  $\text{Gd}^{3+}$  im Sodalithkäfig auf den  $\text{Na}^+$ -Positionen<sup>[112]</sup>.

Die Wechselwirkung mit Actiniden wurde im Rahmen des oben beschriebenen Einsatzes in der Behandlung abgebrannter Kernbrennstoffe untersucht. So schlagen Amini et al. den Einsatz von Zeolithen als geotechnische Barriere vor, da diese in der Lage sind, aus einer Zementmatrix austretendes Americium und Uran zu binden<sup>[113]</sup>. Die Aufnahme von Uran ist effektiver als die des Americiums. Uran kann unter speziellen Bedingungen sogar Gitterionen also  $\text{Al}^{3+}$  bzw.  $\text{Si}^{4+}$  ersetzen. Die Synthese eines derartigen Zeoliths ist von Halasyamani et al. beschrieben worden<sup>[114]</sup>. Harrison et al. konnten zudem zeigen, dass Zeolithe geeignet sind, Lanthaniden aus den Spaltprodukten effektiv aus einer  $\text{LiCl/KCl}$ -Salzschmelze zu entfernen. Diese Salzschmelzen kommen in der Wiederaufarbeitung zum Einsatz<sup>[51]</sup>.

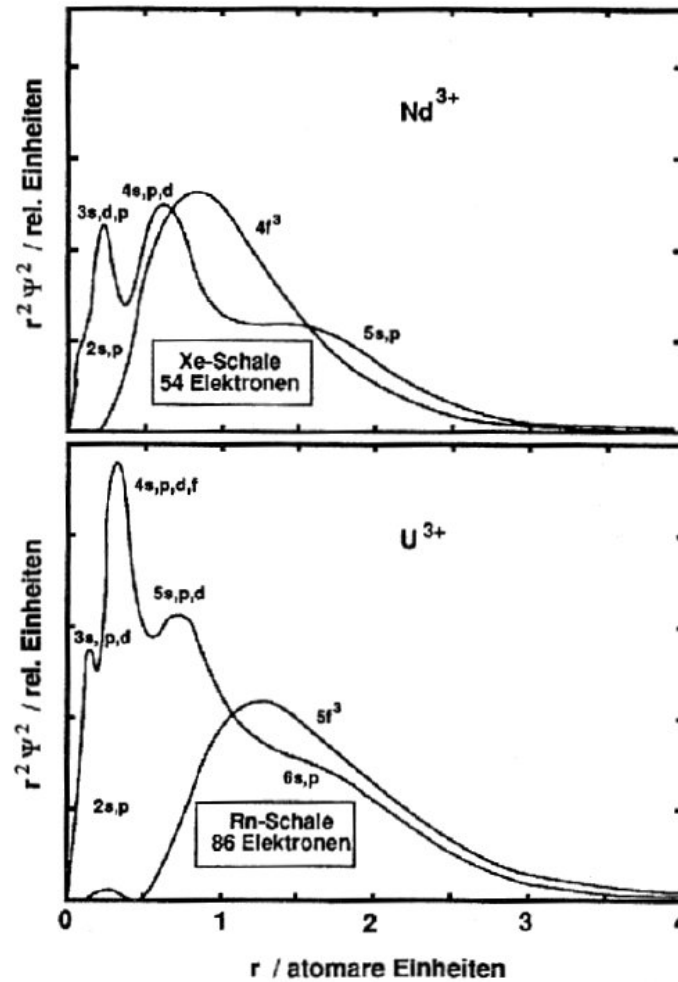
## 2.4 Fluoreszenzspektroskopie

### 2.4.1 Spektroskopische Grundlagen

Bei der Fluoreszenzspektroskopie beobachtet man Übergänge zwischen elektronischen Niveaus eines Ions. Dieses ist im Allgemeinen von koordinativ gebundenen Liganden umgeben. Die Interpretation eines Spektrums erfordert also die Kenntnis der elektronischen Struktur, der quantenmechanischen Auswahlregeln die für Übergänge zwischen elektronischen Niveaus gelten sowie des Einflusses eines Ligandenfelds auf die elektronische Struktur.

Die Wechselwirkung mit einem Ligandenfeld ist bei den f-Elementen auf Grund der starken Abschirmung der  $nf$ -Schalen durch die gefüllten  $(n+2)s$ - und  $p$ -Schalen nur gering ausgeprägt. Dies gilt insbesondere für die Lanthaniden da die Radialfunktion der  $5f$ -Schale der Actiniden wesentlich ausgedehnter ist als diejenige der  $4f$ -Schale, wie Abb. 2.14 anhand der Beispiele  $\text{Nd}^{3+}$  und  $\text{U}^{3+}$  verdeutlicht<sup>[115]</sup>.

Die f-Elemente zeigen im Allgemeinen Kristallfeldaufspaltungen von  $100\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ , die bei Raumtemperatur in Lösung oft nicht aufgelöst sind, zumal sie häufig von den stärkeren Elektron-Elektron-Wechselwirkungen und der Spin-Bahn-Kopplung überlagert werden. Dennoch verursacht die Wechselwirkung mit dem Kristallfeld Aufspaltungen und/oder Verschiebungen der Energieniveaus, auf Grund derer Aussagen über die Koordinationssphäre des Actinids oder Lanthanids möglich sind<sup>[12,116]</sup>.



**Abbildung 2.14:** Vergleich der Radialverteilungen der Elektronen eines 4f- ( $\text{Nd}^{3+}$ ) und eines 5f-Elements ( $\text{U}^{3+}$ )<sup>[115]</sup>.

Einige f-Elemente können nach Absorption von Energie durch Fluoreszenz in den Grundzustand relaxieren. In wässriger Lösung zeigen die Lanthaniden  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  starke, Ce, Sm, Yb und Dy schwache Fluoreszenzemission. Ebenfalls fluoreszieren die Actiniden  $\text{Pa}^{4+}$ ,  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Cm}^{3+}$ ,  $\text{Bk}^{3+}$  und  $\text{Cf}^{3+}$ <sup>[117]</sup>. Diese Arbeit beschränkt sich auf Untersuchungen der Fluoreszenz des  $\text{Eu}^{3+}$  und des  $\text{Cm}^{3+}$ .

Die Intensität eines Übergangs lässt sich durch die Oszillatorstärke  $P$  beschreiben, die sich aus zwei Anteilen für die zwei Mechanismen – induzierte elektrische ( $P_{ED}$ ) und magnetische ( $P_{MD}$ ) Dipolübergänge – zusammensetzt (Gl. 2.13)<sup>[118]</sup>.

$$P = \frac{2303}{N_A \pi e^2} \int \epsilon_i(\sigma) d\sigma = P_{ED} + P_{MD} \quad (2.13)$$

Es sind:  $N_A$ : Avogadro'sche Zahl,  $e$ : Elementarladung,  $\epsilon_i = \frac{1}{cI} \log \frac{I}{I_0}$ : Molarer Extinktionskoeffizient der Spezies  $i$  bei der Wellenzahl  $\sigma$ ,  $\sigma$ : Energie in Wellenzahlen,  $I/I_0$ : Verhältnis der eingestrahelten zur austretenden Intensität.

Für beide Übergangsmechanismen lassen sich Auswahlregeln aufstellen die die Intensität der zugehörigen Banden bestimmen. Für elektrische Dipolübergänge gilt das so genannte „Laporte-Verbot“, das Übergänge zwischen Zuständen gleicher Parität verbietet. So sind z. B. d-d- aber auch f-f-Übergänge paritätsverboten. Dieses

Verbot kann aber durch Beimischung von Zuständen entgegengesetzter Parität und Verzerrung zu niedrigeren Symmetrien (ohne Inversionszentrum) umgangen werden. Man spricht nun von erzwungenen elektrischen Dipolübergängen. Da diese Übergänge jedoch nur schwach erlaubt sind ist ihre Intensität i. A. gering und liegt für die Actiniden bei  $\epsilon < 1000L/mol$ . Für die Lanthaniden, deren Konfigurationswechselwirkungen geringer sind, findet man  $\epsilon < 50L/mol$ <sup>[119]</sup>.

Die Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge sind in Tab. 2.4 zusammengestellt.

**Tabelle 2.4:** Auswahlregeln für verschiedene Quantenzahlen bei elektrischen Dipolübergängen.

Quantenzahl	Beschränkung
$\Delta l$	$\pm 1$
$\Delta S$	0
$\Delta L$	$\leq 2l$
$\Delta J$	$\leq 2l$
$\Delta J$ , für $J = 0$	2, 4, 6, ...

Einige elektrische Dipolübergänge – die so genannten „hypersensitiven Übergänge“ werden besonders stark durch die chemische Umgebung des Ions beeinflusst. Ein Beispiel hierfür ist der Übergang  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ .

Für magnetische Dipolübergänge gelten andere Auswahlregeln als für elektrische. Sie weisen jedoch von vornherein eine geringere Oszillatorstärke auf als diese. Einflüsse der chemischen Umgebung treten kaum auf, wodurch die magnetischen Übergänge wenig chemische Informationen liefern aber als interne Standards Anwendung finden. So kann das Intensitätsverhältnis der magnetischen  ${}^7F_1$ -Bande zur hypersensitiven  ${}^7F_2$ -Bande Aufschlüsse über die Koordination des  $\text{Eu}^{3+}$  geben. Auch für eine relative Quantifizierung einzelner Spezies in einem System bietet sich der Vergleich der Intensitäten der  ${}^7F_1$ -Bande an.

Betrachtet man zunächst das freie Ion ohne Wechselwirkung mit einem Ligandenfeld, und fasst den Kern sowie die Elektronen der gefüllten Schalen als konstantes sphärisch-symmetrisches Potenzial auf, lässt sich der Hamilton-Operator zur Beschreibung der Energie-Niveaus der f-Elemente aus drei Termen zusammensetzen.

$$H_f = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i=j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{s} \cdot \vec{l}_i \quad (2.14)$$

Der erste Term in Gl. 2.14 beschreibt die kinetische Energie der Elektronen und ihre Coulomb-Wechselwirkung mit dem Kern und den gefüllten Schalen. Im zweiten Term sind die interelektronischen Abstoßungen der f-Elektronen berücksichtigt, während der dritte den relativistischen Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung enthält<sup>[120]</sup>.

Der erste Term ist für alle f-Elektronen identisch, führt also zu keiner Entartung der f-Zustände. Die Multiplett-Struktur der optischen Spektren wird erst unter Berücksichtigung der anderen Einflüsse verständlich. Berücksichtigt man die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und die Spin-Bahn-Kopplung, lässt sich das System nicht

länger nur durch die Haupt- und die Bahndrehimpulsquantenzahl ( $n$  bzw.  $l$ ) beschreiben. Viel mehr koppeln die Spins der Elektronen zu einem Gesamt-Elektronenspin  $S = \sum s_i$ , und die Bahndrehimpulse zu einem Gesamt-Bahndrehimpuls  $L = \sum l_i$ . So erhält man  $(2S+1)(2L+1)$ -fach entartete Zustände. Berücksichtigt man nun noch die Spin-Bahn-Kopplung zum Gesamt-Drehimpuls  $J$ , spalten auch diese Niveaus auf und man erhält einzelne Zustände, die durch Terme der Form  $^{2S+1}L_J$  beschrieben werden.

Die beschriebene Form der Kopplung, die so genannte Russel-Saunders-Kopplung, stellt eine Näherung dar, die vor allem für leichte Atome anwendbar ist. Liefert sie für die Lanthaniden noch gute Ergebnisse, müssen im Falle der Actiniden, wo Spin-Bahn-Kopplung und Coulomb-Wechselwirkung in der gleichen Größenordnung liegen, beide Wechselwirkungen simultan berücksichtigt werden. Dies geschieht zumeist in Form einer  $j$ - $j$ -Kopplung, indem zunächst Eigen- und Bahndrehimpuls jedes Elektrons zu einem Elektronen-Gesamt-Drehimpuls  $j = l + s$  gekoppelt werden. Diese werden dann zum Gesamt-Drehimpuls  $J = \sum_{i=1}^N j_i$  aufsummiert.

Betrachtet man nicht länger den theoretischen Zustand des freien Ions sondern geht zu realen Systemen, z. B. Lösungen, Gläsern oder Kristallen über, tritt das Ion in Wechselwirkung mit den direkt benachbarten Atomen, den Liganden. Eine sphärische Symmetrie des Ligandenfelds hätte lediglich eine energetische Anhebung der Energieniveaus des Ions zur Folge. Die tatsächlich auftretenden niedrigeren Symmetrien jedoch bewirken eine zusätzliche Aufspaltung der Energieniveaus, da zuvor entartete Niveaus auf unterschiedliche Art und Weise mit dem Ligandenfeld wechselwirken. Ein Multiplett mit gemeinsamen  $J$  kann so in bis zu  $(2J+1)$  Niveaus aufspalten. Bei Elektronenkonfigurationen mit ungerader  $f$ -Elektronenzahl – wie  $\text{Ce}^{3+}$  – bleiben alle Niveaus aber mindestens zweifach entartet und man spricht von Kramer-Dubletts<sup>[117,121]</sup>.

Die lokale Symmetrie des Ligandenfelds hat direkten Einfluss auf die Art der Aufspaltung die spektroskopisch beobachtbar ist. Dies lässt sich deutlich machen, indem man den Hamiltonoperator als Summe des Hamiltonoperators des freien Ions und eines Kristallfeldpotenzials beschreibt, das sich seinerseits durch einen Radialteil ( $B_q^k$ ) und einen symmetrieabhängigen Tensor ( $C_q^k$ ) darstellen lässt (Gl. 2.15)<sup>[12,117]</sup>.

$$H = H_F + V_{CF} \quad \text{mit} \quad V_{CF} = \sum B_q^k \cdot C_q^k \quad (2.15)$$

Für eine gegebene  $f^n$ -Konfiguration kann  $k$  geradzahlig Werte  $k = 2, 4, 6, \dots$  annehmen, während  $q$  von  $-k$  bis  $+k$  läuft. Beide Werte können allerdings symmetriebedingt Einschränkungen unterliegen.

Zur gleichzeitigen Behandlung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und des Ligandenfeldeinflusses müssen für Lanthaniden und Actiniden unterschiedliche Ansätze verfolgt werden. Im Falle der Lanthaniden bietet sich, auf Grund der allgemein schwachen Wechselwirkung mit den Liganden, die so genannte „Näherung des schwachen Feldes“ an, wobei zunächst das freie Ion separat betrachtet wird und das Ligandenfeld im Nachhinein als Störung dieses Zustands<sup>[122]</sup>.

Für die schwereren Actiniden sind beide Wechselwirkungen allerdings in der selben Größenordnung und nicht unabhängig voneinander, wodurch eine einfache Interpretation der Aufspaltung unmöglich wird<sup>[122]</sup>. Man behilft sich zumeist mit der



Anwendung semiempirischer Modelle zur Lösung der Schrödinger-Gleichung, die zufriedenstellende Ergebnisse liefern.

## 2.4.2 Lumineszenzprozesse

Lumineszenz beschreibt allgemein die Eigenschaft eines Stoffes, durch strahlende Desaktivierung Licht zu emittieren. Oftmals werden die Lumineszenzprozesse in Fluoreszenz und Phosphoreszenz aufgeteilt. Die Kriterien der Aufteilung sind allerdings nicht immer einheitlich. Die Phosphoreszenz beschreibt Prozesse bei denen die Emission nach der Anregung noch lange anhält. Oft findet man 1ms als zeitliche Untergrenze. Fluoreszenz beschreibt demzufolge schnelle Prozesse mit weniger als  $1\mu\text{s}$  Lebensdauer. Da diese Definition einerseits drei Größenordnungen Lücke lässt und andererseits keinen physikalischen Bezug zum zugrundeliegenden Mechanismus aufweist, verwendet man heute häufiger die beteiligten elektronischen Zustände als Definition. Hier beschreibt die Fluoreszenz alle erlaubten Übergänge zwischen Niveaus mit identischem Spin ( $\Delta S = 0$ ), während die Phosphoreszenz alle Prozesse mit Spinwechsel ( $\Delta S \neq 0$ ), z. B. durch sogenanntes „inter system crossing“ beschreibt.

Die Fluoreszenz lässt sich dann in drei Schritten beschreiben: Zunächst erfolgt Absorption in einen elektronisch angeregten Zustand, gefolgt von strahlungsloser Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands von dem aus Fluoreszenzemission in den (schwingungsangeregten) Grundzustand erfolgt<sup>[69]</sup>. Demzufolge gilt stets  $\lambda_{\text{Fluoreszenz}} > \lambda_{\text{Absorption}}$ . Die Differenz  $\lambda_{\text{Absorption}} - \lambda_{\text{Fluoreszenz}}$  wird nach dem Entdecker der Fluoreszenz G. G. Stokes als Stokes-Shift bezeichnet.

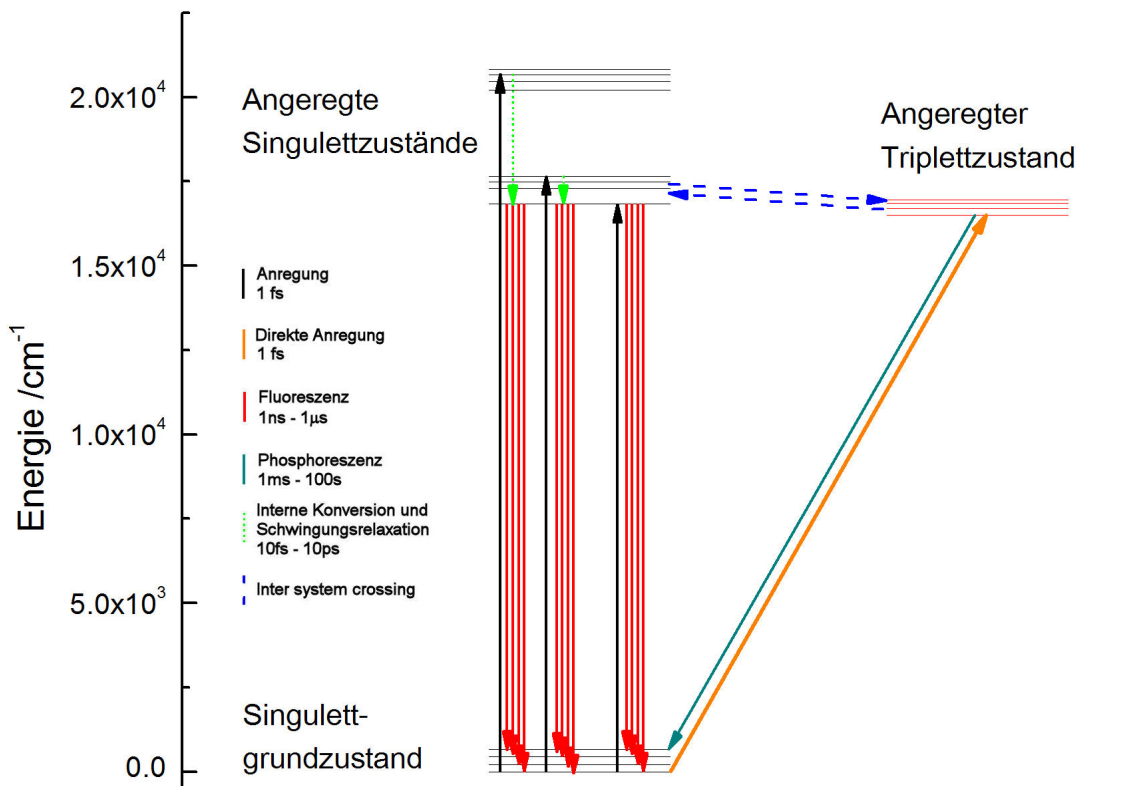
Phosphoreszenz enthält im Gegensatz zur Fluoreszenz einen Übergang in ein System anderer Multiplizität. Dieser kann durch das so genannte „inter system crossing“ erfolgen, oder aber durch direkte resonante Anregung eines Energieniveaus mit unterschiedlichem Spin. Nun ist die Rückkehr in den elektronischen Grundzustand spin-verboden und erfolgt dementsprechend langsamer als bei der Fluoreszenz<sup>[69]</sup>.

Beide lassen sich in einem Jablonski-Termschema darstellen (Abb. 2.15).

Gemäß dieser Einteilung und dem in Abb. 2.15 dargestellten Schema sind alle im Folgenden beschriebenen Prozesse der Phosphoreszenz zuzuordnen. Ihre Lebensdauer sind mit  $65 - 5000\mu\text{s}$  lang, zudem liegt sowohl bei der  $\text{Eu}^{3+}$ -( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ )-Anregung als auch bei der  $\text{Cm}^{3+}$ -( ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_{7/2}$ )-Anregung ein Spinwechsel vor. Dennoch wird die Lumineszenz sowohl des  $\text{Eu}^{3+}$  als auch des  $\text{Cm}^{3+}$  zumeist als Fluoreszenz bezeichnet. Diese Konvention wird auch in dieser Arbeit berücksichtigt.

Eine wichtige Rolle bei der Interpretation der Fluoreszenz des  $\text{Eu}^{3+}$  und  $\text{Cm}^{3+}$  spielt die Fluoreszenzlebensdauer  $\tau$ , bzw. deren Inverses die Zerfallskonstante  $k$ . Die Lebensdauer eines angeregten Zustands ist ein wesentliches Charakteristikum der angeregten Spezies. Für eine Spezies findet man im Allgemeinen Zeitgesetze erster Ordnung, erkennbar an einer monoexponentiellen Abnahme der Fluoreszenzintensität (s. Gl.2.16)<sup>[123]</sup>.

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{bzw.} \quad N(t) = N_0 \cdot e^{-kt} \quad (2.16)$$



**Abbildung 2.15:** Jablonski-Termschema zur Darstellung der Fluoreszenz und Phosphoreszenz mit einigen Richtwerten für die Dauer der beteiligten Prozesse.

Hierbei ist  $N(t)$ : die Zahl der Teilchen im angeregten Zustand zur Zeit  $t$ ,  $N_0$ : die Zahl der Teilchen im angeregten Zustand zum Zeitpunkt  $t=0$ ,  $\tau$ : Lebensdauer des angeregten Zustands,  $k$ : Zerfallskonstante.

Die Lebensdauer eines angeregten Zustands hängt von der Relaxationsrate der spontanen Emission ab. Dieser wird durch den Einstein-Koeffizienten  $A_T(\Psi J)$  beschrieben. Außerdem beeinflussen strahlungslose Prozesse die Lebensdauer. In kristallinen Systemen können diese durch Gl. 2.17 beschrieben werden. Zusammengenommen ergibt sich Gl. 2.18<sup>[124]</sup>.

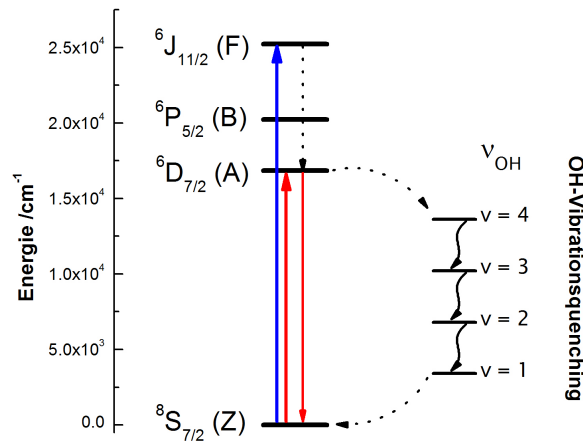
$$W_T = C \cdot e^{\alpha \Delta E} \quad (2.17)$$

$$\frac{1}{\tau} = k = A_T(\Psi J) + W_T(\Psi J) \quad (2.18)$$

$C$  und  $\alpha$  sind kristallspezifische Konstanten,  $\Delta E$  ist die Energiedifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand,  $\tau$  ist die messbare Lebensdauer des angeregten Zustands,  $k$  ist die Zerfallskonstante.

In wässrigen Systemen ist der dominante Quencheffekt die Relaxation über OH-Schwingungsbanden. Der Prozess ist in Abb. 2.16 schematisch dargestellt. Die Energielücke zwischen niedrigstem angeregten Zustand und Grundzustand ist sowohl für  $\text{Cm}^{3+}$  als auch für  $\text{Eu}^{3+}$  so groß (rund  $17000\text{cm}^{-1}$ ), dass zur Überbrückung nur sehr hochenergetische Schwingungen herangezogen werden können. Mögliche Schwingungen sind hier O-H (ca.  $3500\text{cm}^{-1}$ ), N-H (ca.  $3200\text{cm}^{-1}$ ) oder O-D ( $2520\text{cm}^{-1}$ ). Letztere weist auf Grund der wesentliche geringeren Energie der Schwingung und der

daraus resultierenden Notwendigkeit zur Anregung einer höheren Oberschwingung eine signifikant reduzierte Quencheffektivität auf. Dies spiegelt sich in deutlich verlängerten Lebensdauern im D<sub>2</sub>O- relativ zum H<sub>2</sub>O-System wieder.



**Abbildung 2.16:** Schematische Darstellung der strahlungslosen Relaxation des angeregten Cm<sup>3+</sup>-<sup>6</sup>D<sub>7/2</sub>-Zustands über OH-Schwingungsobertöne.

Als Vereinfachung lässt sich auf Grund der Abstandsabhängigkeit der Quencheffektivität annehmen, dass der Einfluss der Liganden der zweiten Koordinationsschale vernachlässigbar ist. Auf Grundlage dieser Annahme wurde von Horrocks Jr. 1979 eine empirische Gleichung entwickelt mit der durch Vergleich der Eu<sup>3+</sup>-Lebensdauern im D<sub>2</sub>O- und H<sub>2</sub>O-System die Ermittlung der Anzahl der koordinierenden Wassermoleküle der ersten Koordinationssphäre möglich ist<sup>[88]</sup>. In weitergehenden Studien zu Ionenaustauschexperimenten konnte Kimura eine analoge Gleichung für Cm<sup>3+</sup> aufstellen und zudem die Horrocks-Gleichung zu einer einfachen linearen Beziehung zwischen n(H<sub>2</sub>O) und k umstellen. Diese Gleichungen wurden im Rahmen dieser Arbeit zur Bestimmung der Anzahl quenchender Wassermoleküle verwendet<sup>[125]</sup>.

$$Eu^{3+} : n(H_2O) = 1,07 \cdot k_{obs} [ms^{-1}] - 0,62 \quad (2.19)$$

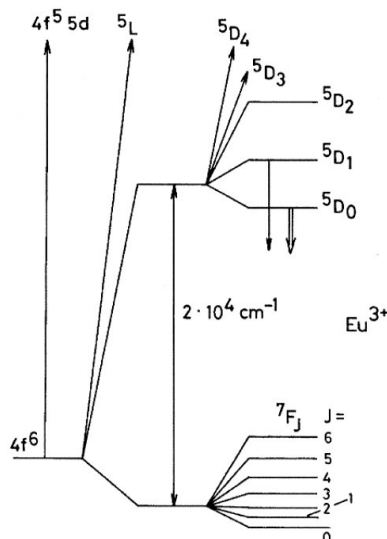
$$Cm^{3+} : n(H_2O) = 0,65 \cdot k_{obs} [ms^{-1}] - 0,88 \quad (2.20)$$

### 2.4.3 Fluoreszenzspektroskopie des Eu<sup>3+</sup>

Die 4f-Elemente zeigen allgemein breite, intensive Absorptionsbanden im UV die von paritätserlaubten f-d-Übergängen herrühren. Die verbotenen f-f-Übergänge hingegen verursachen scharfe, wenig intensive Banden, die im Falle des Eu<sup>3+</sup> im sichtbaren Spektralbereich liegen<sup>[117]</sup>. Die Wechselwirkung mit einem Ligandenfeld ist bei den f-Elementen auf Grund der starken Abschirmung der nf-Schalen durch die gefüllten (n+2)s- und p-Schalen nur gering ausgeprägt. Das heißt, dass sich die Bandenlagen in den Spektren der Lanthaniden nur geringfügig verschieben, wenn Veränderungen im Ligandenfeld auftreten. Die Symmetrie des Ligandenfeldes hat hingegen signifikanten Einfluss auf die Aufspaltung der einzelnen Banden des Spektrums.

Die Grundzustandskonfiguration des Eu<sup>3+</sup> ist [Xe] 4f<sup>6</sup>, dies führt unter Anwendung der Hund'schen Regel zu einem <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Grundzustand. Die 4f<sup>6</sup>-Konfiguration des dreiwertigen Europium bedingt seine relativ einfache Reduktion zum zweiwertigen Zu-

stand mit der sehr stabilen Halbschale  $4f^7$  [117,121]. Abb. 2.17 zeigt die Energieniveaus des  $\text{Eu}^{3+}$  im sichtbaren Spektralbereich.



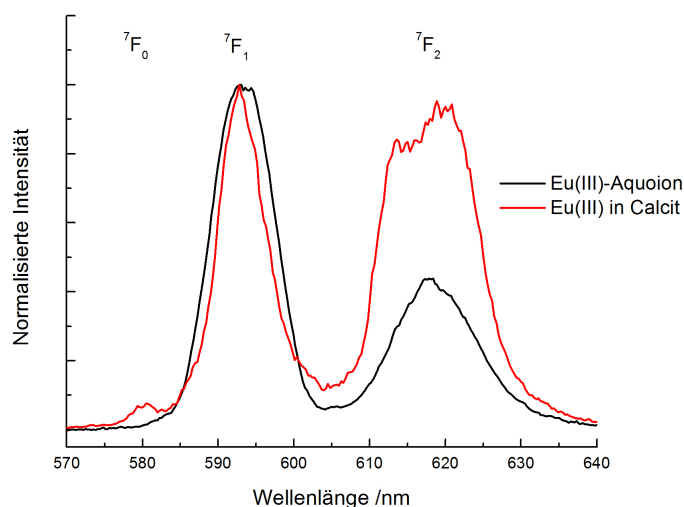
**Abbildung 2.17:** Energieniveaus des  $\text{Eu}^{3+}$  im sichtbaren Spektralbereich.

Fluoreszenz erfolgt beim  $\text{Eu}^{3+}$  fast ausschließlich vom ersten angeregten Zustand  $5D_0$  aus. Die im Spektrum beobachtbaren Banden entsprechen dann den Übergängen in die Subniveaus des Grundzustands  $7F_{0-6}$ , die wiederum in jeweils  $(2J+1)$ -Niveaus aufspalten können. Von besonderem Interesse sind die ersten drei Übergänge  $7F_0$ ,  $7F_1$  und  $7F_2$ .

Die  $7F_0$ -Bande ist interessant, da es sich um einen  $(J=0)$ - $(J=0)$ -Übergang handelt, der keinerlei Entartung aufweist ( $2J + 1 = 1$ ). Somit erhält man für diesen Übergang stets eine Bande pro angeregter Spezies, und kann die Anzahl verschiedener  $\text{Eu}^{3+}$ -Spezies in einer Probe somit einfach ermitteln. Es sind zudem Bemühungen unternommen worden, die Position der Bande mittels nephelauxetischer Parameter direkt mit der Anzahl der koordinierenden Liganden zu korrelieren [126]. Dies bleibt allerdings eine grobe Näherung. Der Übergang ist verboten in Systemen mit Inversionssymmetrie und sehr schwach bei Vorliegen anderer Symmetrien [127]. Somit kann die Intensität des Übergangs genutzt werden, um Symmetrieabschätzungen vorzunehmen.

Die  $7F_1$ -Bande ist im Zusammenhang mit der  $7F_2$ -Bande und dem sogenannten „hypersensitiven“ Effekt von Bewandnis. So ist im Spektrum des Aquoions die  $7F_1$ -Bande die intensivste. Diese wird durch einen magnetischen Dipolübergang verursacht und ändert sich also bei veränderter Koordination nur geringfügig. In Komplexen dominiert hingegen oft die hypersensitive  $7F_2$ -Bande. Das Intensitätsverhältnis der beiden Banden kann Aufschluss über die Komplexierung des Europiums liefern [121,123,128]. Abb. 2.18 zeigt dies anhand der Emissionsspektren des Aquoions und des Emissionsspektrums einer in Calcit eingebauten  $\text{Eu(III)}$ -Spezies.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt bei der Europiumspektroskopie ist wie bereits angesprochen die Interpretation der Aufspaltungsmuster der Banden mit  $J \neq 0$ . Diese können direkt mit der Symmetrie des Ligandenfelds korreliert werden. Generell gilt: je höher die Symmetrie ist, desto höher ist der Entartungsgrad, desto geringer ist demzufolge die Aufspaltung. Während in ikosaedrischer Symmetrie nur je eine  $5D_0$



**Abbildung 2.18:** Emissionsspektren des  $\text{Eu}^{3+}$ -Aquoions und  $\text{Eu}^{3+}$  eingebaut in Calcit, normalisiert auf die Intensität der  ${}^7\text{F}_1$ -Bande. Die Anregung erfolgte jeweils über die  ${}^5\text{L}_6$ -Bande im UV bei 394nm bei Raumtemperatur.

→  ${}^7\text{F}_1$ - und  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Bande beobachtet wird, findet man bei geringer Symmetrie, beispielsweise  $\text{C}_s$  vollständige Aufspaltung in drei bzw. fünf Banden<sup>[127]</sup>.

Im Falle polykristalliner Proben kann auf diese Art und Weise nur eine grobe Einordnung in Symmetrieklassen vorgenommen werden. Diese ist in Tab. 2.5 zusammengefasst. Die zufällige Anordnung der Vielzahl von Kristalliten einer solchen Probe ergibt ein gemittelttes Bild ohne besondere Vorzugsrichtung.

**Tabelle 2.5:** Bestimmung von Symmetrieklasse anhand der Aufspaltungsmuster in polykristallinen  $\text{Eu}^{3+}$ -Proben.<sup>[121]</sup>

Symmetrie	Aufspaltung			Punktgruppen
	J = 0	1	2	
Ikosaeder	1	1	1	
Kubisch	1	1	2	$\text{O}_h, \text{O}, \text{T}_d, \text{T}_h, \text{T}$
Hexagonal	1	2	3	$\text{D}_{6h}, \text{D}_6, \text{C}_{6v}, \text{D}_{3h}, \text{C}_{3h}, \text{D}_{3d}, \text{D}_3,$ $\text{C}_{3v}, \text{C}_{3i}, \text{C}_3$
Pentagonal	1	2	3	$\text{D}_{5h}, \text{C}_{5h}, \text{C}_{5v}, \text{C}_5, \text{D}_5$
Tetragonal	1	2	4	$\text{D}_{4h}, \text{D}_4, \text{C}_{4v}, \text{C}_{4h}, \text{C}_4, \text{D}_{2d}, \text{S}_4$
Gering	1	3	5	$\text{D}_{2h}, \text{D}_2, \text{C}_{2h}, \text{C}_s, \text{S}_2, \text{C}_1, \text{C}_i$

Es wird deutlich, dass zwar eine grobe Zuordnung von Aufspaltungsmustern zu Symmetrien möglich ist, eine exakte Bestimmung der Punktgruppe erweist sich jedoch als unmöglich. Dies wird erst durch polarisationsabhängige Messungen an Einkristallen möglich. Hier kann anhand unterschiedlicher Aufspaltungsmuster bei Polarisation des Lasers parallel bzw. senkrecht zur Vorzugsrichtung des Kristalls eine genaue Bestimmung der Punktgruppe der Koordinationsumgebung des  $\text{Eu}^{3+}$  durchgeführt werden<sup>[127]</sup>. Zur einfachen Interpretation der Spektren bedient man sich eines Fließschemas wie in Abb. 2.19 dargestellt.

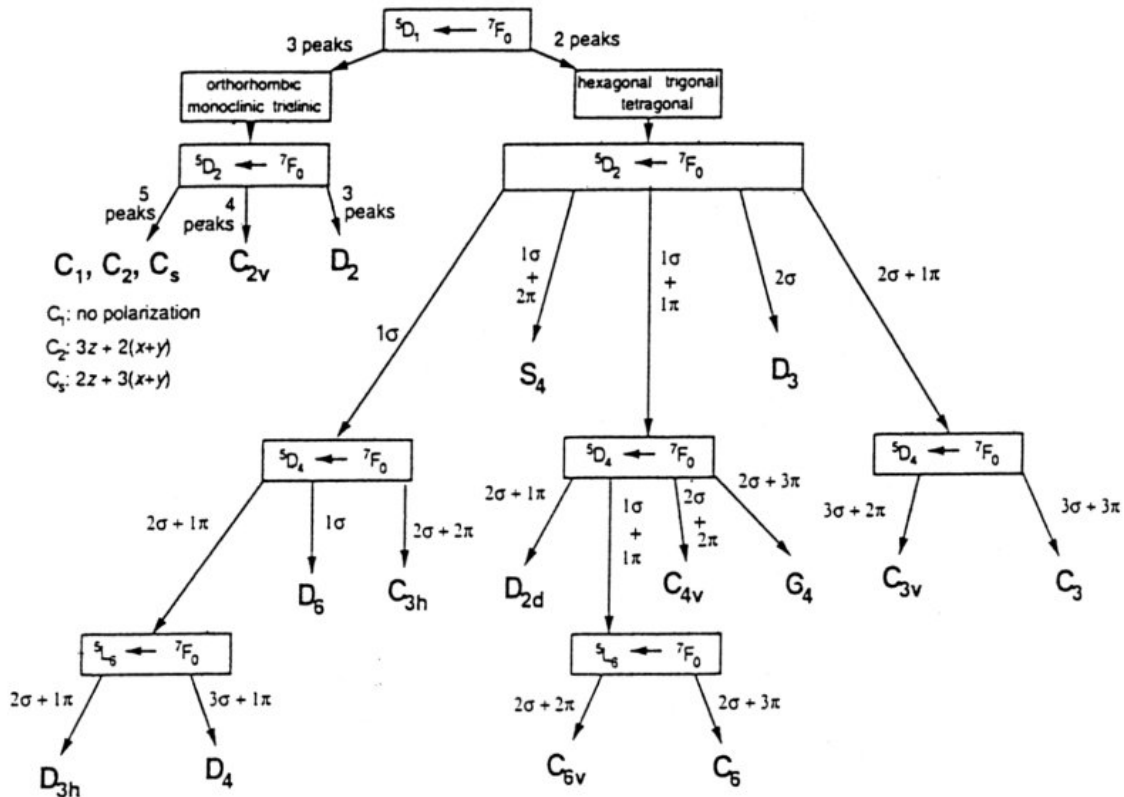


Abbildung 2.19: Fließschema zur Punktgruppenbestimmung anhand des Aufspaltungsmusters bei polarisationsabhängigen  $\text{Eu}^{3+}$ -Fluoreszenzmessungen<sup>[127]</sup>.

Wie in Abschn. 2.4.2 beschrieben liefert die Lebensdauer der Fluoreszenz zusätzliche Informationen. Zum einen lässt sich anhand der Horrocks-Gleichung (Gl. 2.19) die Anzahl koordinierender Wassermoleküle ermitteln, und so beispielsweise „inner sphere“- von „outer sphere“-Sorption oder strukturellem Einbau unterscheiden. Solange nicht beispielsweise schnelle Austauschprozesse vorliegen, zeigt ein monoexponentielles Abnahmeverhalten der Fluoreszenzintensität zudem, dass nur eine einzige Spezies angeregt wird. Derartige Austauschprozesse können unter den in dieser Arbeit auftretenden Bedingungen allerdings ausgeschlossen werden. Die Lebensdauern liegen für  $\text{Eu}^{3+}$  zwischen  $110\mu\text{s}$  für das Aquoion<sup>[88]</sup> und  $4300\mu\text{s}$  für in Calcit eingebaute Spezies<sup>[79]</sup>, das Aquoion in  $\text{D}_2\text{O}$  hat eine Lebensdauer von  $2630\mu\text{s}$ <sup>[129]</sup>.

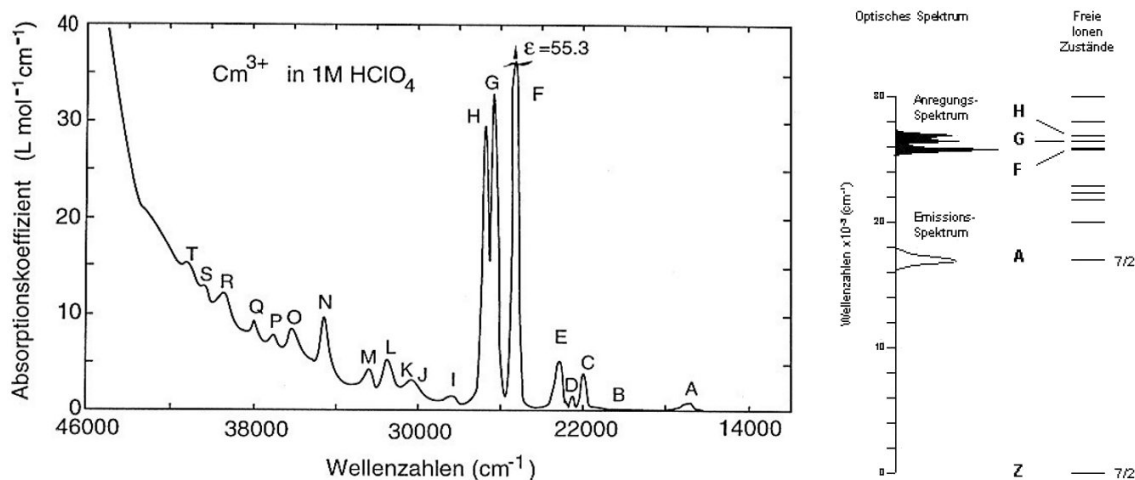
## 2.4.4 Fluoreszenzspektroskopie des $\text{Cm}^{3+}$

Die spektroskopischen Eigenschaften der 5f-Elemente unterscheiden sich von denen der homologen 4f-Elemente. Der Grund hierfür ist im Wesentlichen die deutlich stärkere Spin-Bahn-Kopplung bei den schwereren Elementen. Dies wirkt sich direkt auf die elektronischen Zustände des  $\text{Cm}^{3+}$  und somit auf seine spektroskopischen Eigenschaften aus.

Für die Elektronenkonfiguration des  $\text{Cm}^{3+}$   $[\text{Rn}]5f^7$  erwartet man S-Charakter des Grundzustands. Tatsächlich ist der Grundzustand formal  $^8\text{S}_{7/2}$ . Spektroskopisch erwartet man für solche Systeme fast keine Aufspaltungen der Banden im Kristallfeld. Für das 4f-Homologe des  $\text{Cm}^{3+}$ , das  $\text{Gd}^{3+}$ , ist dies auch sehr gut erfüllt. Der Grundzustand des  $\text{Cm}^{3+}$  hat durch die durch die Spin-Bahn-Kopplung vermittelte Beimischung anderer Zustände (v.a.  $^6\text{P}_{7/2}$  mit 19%) allerdings nur 78% S-Charakter (vgl.

97% im  $\text{Gd}^{3+}$ )<sup>[130,131]</sup>. Dementsprechend weicht das Verhalten des  $\text{Cm}^{3+}$  deutlich von dem ab, was für reinen S-Charakter erwartet würde.

Abb. 2.20 zeigt das Absorptionsspektrum (links)<sup>[132]</sup> sowie das Anregungs- und Emissionsspektrum des  $\text{Cm}^{3+}$ -Aquoions mit den Zuständen, die für die einzelnen Übergänge verantwortlich sind (rechts)<sup>[133]</sup>.

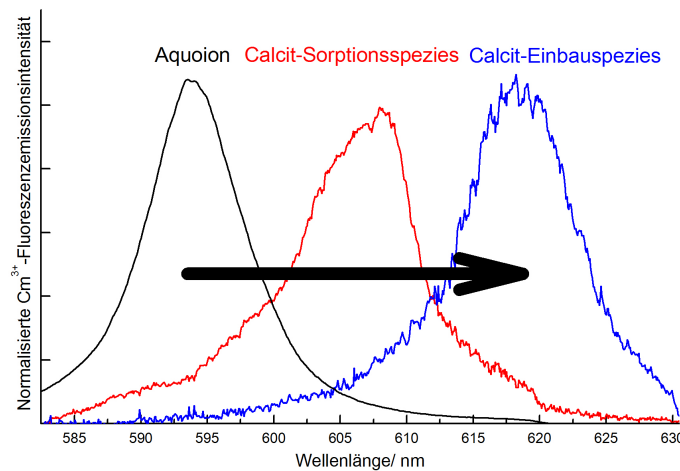


**Abbildung 2.20:** Absorptionsspektrum des  $\text{Cm}^{3+}$  in 1,0M  $\text{HClO}_4$  (links)<sup>[132]</sup>, optisches Spektrum des  $\text{Cm}^{3+}$ -Aquoions und Zustände des freien Ions (rechts)<sup>[128]</sup>.

Die f-f-Übergänge im Absorptionsspektrum sind mit steigender Energie in alphabetischer Reihenfolge bezeichnet. Der Grundzustand wird als Z bezeichnet. Die intensivsten Banden sind F, G und H im UV zwischen 375,4nm und 396,5nm mit Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon = 29,3 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$  (H) bis  $\epsilon = 55,3 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$  (F)<sup>[128,132]</sup>. Aus diesen erfolgt rasch, strahlungslos die Population des A-Zustands. Die Energiedifferenz zum Grundzustand von ca.  $16800 \text{ cm}^{-1}$  kann nicht mehr ohne weiteres strahlungslos überbrückt werden, so dass die Fluoreszenz in Konkurrenz zur strahlungslosen Relaxation treten kann. Die vier Niveaus des Grundzustands sind im Aquoion praktisch entartet und man beobachtet im Spektrum eine Linie bei 593,8nm mit einer Halbwertsbreite von 7,7nm<sup>[134,135]</sup>.

Ein wesentliches Merkmal der  $\text{Cm}^{3+}$ -Spektroskopie ist die charakteristische Verschiebung dieser Bande. Das Signal wird in Folge des nephelauxetischen Effekts eines Ligandenfelds bathochrom, also zu längeren Wellenlängen hin, verschoben, man spricht von einer Rotverschiebung. Als Näherung gilt, dass eine stärkere Komplexierung zu einer stärkeren Rotverschiebung führt<sup>[12,135]</sup>. Abb. 2.21 zeigt dies beispielhaft an zwei  $\text{Cm}^{3+}$ -Calcit spezial relativ zum Aquoion<sup>[21]</sup>.

In stärkeren Ligandenfelder als dem des Aquoions beobachtet man die Aufspaltung sowohl des Z-Grundzustands als auch des ersten angeregten A-Zustands in je vier Kramer-Dubletts:  $Z_{1-4}$  bzw.  $A_{1-4}$ . Die bekannten Aufspaltungen des Grundzustands liegen zwischen 2 und  $36 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[130,131,136-139]</sup>. Die bisher größte Aufspaltung wurde in  $\text{Cm}^{3+}$ -dotiertem  $\text{ThO}_2$  gemessen. Die Größe der Aufspaltung hängt vom Liganden, dem Bindungscharakter und dem Metall-Ligand-Abstand ab<sup>[131]</sup>. Die Aufspaltung des A-Levels ist mit etwa  $300 \text{ cm}^{-1}$  deutlich größer. Es ist deshalb wichtig bei der Interpretation von Spektren zwischen Peaks einzelner Spezies und  $A_2$ -Banden zu unterscheiden. Es kann auch vorkommen, dass die  $A_1$ -Bande einer Spezies mit der  $A_2$ -Bande einer anderen stark rotverschobenen Spezies überlappt.



**Abbildung 2.21:** Rotverschiebung des  $\text{Cm}^{3+}$ -Fluoreszenzemissionssignals verschiedener  $\text{Cm}^{3+}$ -Calcitspezies mit zunehmender  $\text{CO}_3^{2-}$ -Koordination relativ zum Aquoion<sup>[21]</sup>.

Bezüglich der Fluoreszenzlebensdauer gilt für  $\text{Cm}^{3+}$  generell dasselbe wie bereits für  $\text{Eu}^{3+}$  diskutiert. Die Anzahl koordinierender Wassermoleküle lässt sich für  $\text{Cm}^{3+}$  mit der Kimura-Gleichung ermitteln:  $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,65 \cdot k_{\text{obs}} [\text{ms}^{-1}] - 0,88$  (Gl. 2.19). Die Lebensdauern liegen zwischen  $65\mu\text{s}$ <sup>[6,140,141]</sup> bzw.  $68\mu\text{s}$ <sup>[142]</sup> beim Aquoion und  $4600\mu\text{s}$  für in Calcit eingebautes  $\text{Cm}^{3+}$ <sup>[79]</sup>. Das Aquoion im  $\text{D}_2\text{O}$  hat eine Lebensdauer von  $1130\mu\text{s}$ <sup>[6]</sup> bzw.  $1270\mu\text{s}$ <sup>[141]</sup>.

## 2.4.5 TRLFS: Zeitaufgelöste Laser-Fluoreszenzspektroskopie

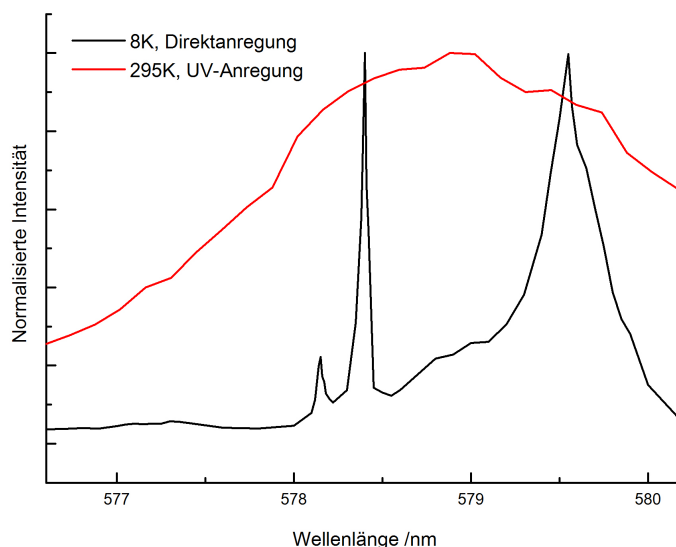
Die zeitaufgelöste Laser-Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS, engl.: *time-resolved laser fluorescence spectroscopy*) ist eine hochsensitive und vielseitige Speziationsmethode. Sie erlaubt es, Aussagen über den Komplezzierungszustand und die direkte chemische Umgebung von  $\text{Cm}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  zu treffen. Die Speziationsempfindlichkeit liegt für  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{HClO}_4$  bei ca.  $10^{-7}$  mol/L und für  $\text{Cm}(\text{III})$  sogar bei etwa  $10^{-9}$  mol/L<sup>[12,120]</sup>. Eine Detektion des Curiums ist bis zu  $5 \cdot 10^{-12}$  mol/L möglich. Somit bietet die TRLFS die Möglichkeit, im für die Endlagerszenarien relevanten Spurenkonzentrationsbereich chemische Informationen zu erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die TRLFS site-selektiv eingesetzt. Hierzu wurde bei tiefen Temperaturen ( $T < 20\text{K}$ ) bei direkter Anregung des emittierenden Energieniveaus gearbeitet. Durch diese Arbeitsweise ist es möglich, auch in komplexen Systemen mit mehreren nebeneinander vorliegenden Spezies separat Informationen zu jeder einzelnen dieser Spezies zu erhalten. Durch direkte Anregung des emittierenden Niveaus umgeht man die strahlungslose Relaxation und verhindert somit, dass alle Spezies gleichermaßen angeregt werden und die erhaltenen Informationen das Mittel aller im System vorhandenen Spezies widerspiegeln. Die Erniedrigung der Temperatur verringert die Linienbreite, und kann so verhindern, dass sich die Banden verschiedener Spezies überlappen. Abb. 2.22 zeigt diese Effekte beispielhaft an der  ${}^7\text{F}_0$ -Bande von  $\text{Eu}^{3+}$ -dotiertem Calcit.

Man unterscheidet drei komplementäre Arbeitstechniken nach Art der aufgenommenen Spektren: Emissionsspektren, Excitationsspektren und Lebensdauer-Messungen.

Excitationsspektren entsprechen in ihrer Struktur den Absorptionsspektren, erlauben allerdings wesentlich höhere Empfindlichkeiten. Da die anderen Bestandteile des





**Abbildung 2.22:**  ${}^7F_0$ -Bande des  $\text{Eu}^{3+}$  in dotiertem Calcit bei 8K und direkter Anregung im Vergleich zur selben Bande bei Raumtemperatur und UV-Anregung.

Systems entweder gar nicht fluoreszieren oder sehr kurzlebige Fluoreszenz aufweisen, können diese vernachlässigt bzw. unterdrückt werden. Dies hat zur Folge, dass das Untergrundsignal deutlich geringer ausfällt. Für Excitationsspektren wird die gesamte Fluoreszenzemission in einem festgelegten Wellenlängen- und Zeitfenster gegen die variable Anregungswellenlänge aufgetragen. Somit ist die Auflösung nicht durch die spektrale Auflösung der Kamera limitiert sondern durch die Abstimmbarkeit des Lasers. Bei unseren Messungen bedeutet dies eine maximale Auflösung von 0,005nm.

Die Aufnahme eines Excitationsspektrums ist stets der erste Schritt in einer site-selektiven TRLFS-Messung. Anhand des Excitationsspektrums können die im System vorhandenen Spezies identifiziert und vor allem ihre spezifischen Anregungswellenlängen bestimmt werden. Im Anschluss können dann Einzelspeziesemissionsspektren und -lebensdauern aufgenommen werden. Im Falle des  $\text{Eu}^{3+}$  wird der  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ -Übergang im Bereich 572-585nm gescannt, für  $\text{Cm}^{3+}$  nutzt man die direkte  ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_{7/2}$ -Anregung zwischen 593 und 625nm.

Emissionsspektren stellen die spektrale Intensitätsverteilung der Fluoreszenzemission bei konstanter Anregungswellenlänge dar. Relative Verschiebungen, Aufspaltungen, relative Intensitätsänderungen und beobachtete Linienbreiten geben Aufschluss über die chemische Umgebung des untersuchten Ions.

Zur Lebensdauer-Messung wird mittels eines Delay-Generators die Zeit zwischen Laserpuls und Öffnung des Kamerashutters schrittweise erhöht. Auf diese Weise erhält man ein Abklingprofil der Fluoreszenzintensität als Integral der Signalintensität gegen die Delayzeit. Aus diesem kann durch exponentielle Anpassung (s. Gl. 2.16) die Fluoreszenzlebensdauer bestimmt werden, die wiederum über die Horrocks- bzw. Kimura-Gleichung (Gln. 2.19,2.20) mit der Anzahl der quenchenden Wassermoleküle korreliert.



# 3. Materialien und Methoden

## 3.1 Synthesen

### Übersicht

In Tab. 3.1 sind alle wichtigen Reaktionsparameter bei der Herstellung der im Folgenden beschriebenen Proben zusammengefasst.

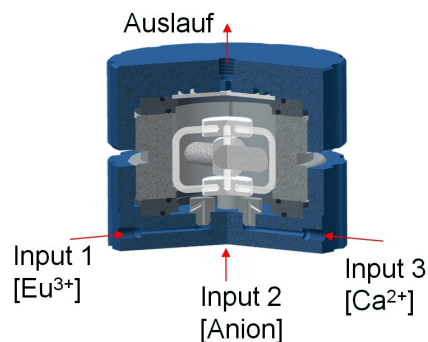
**Tabelle 3.1:** Zusammenfassung einiger Reaktionsparameter und Probeneigenschaften.  $c(M^{3+})/x(M^{3+})$ :  $Cm^{3+}/Eu^{3+}$ -Konzentration in Lösung/im Festkörper, SI: Sättigungsindex wie in Lösung eingestellt, m: Masse des erhaltenen Pulvers.

Bezeichnung	$c(M^{3+})$	SI	Reaktionszeit	$x(M^{3+})$	m
Cm(K,Gd):Calcit	$3,5nmol \cdot L^{-1}$	1,27	668h	14ppm	422mg
Cm(Na,Gd):Calcit				3ppm	
Eu:Aragonit	$600nmol \cdot L^{-1}$	1,16	657h	438ppm	300mg
Cm:Aragonit	$1nmol \cdot L^{-1}$	1,16	527,5h	3,6ppm	241mg
Eu:Vaterit	$8nmol \cdot L^{-1}$	n.b.	<0,5h	100ppm	n.b.
Cm:Vaterit	$0,11nmol \cdot L^{-1}$	n.b.	<0,5h	0,3ppm	n.b.
Eu:Gips	$450nmol \cdot L^{-1}$	0,10	523h	25ppm	3003mg
Cm:Gips	$1nmol \cdot L^{-1}$	0,10	236h	0,1ppm	2139mg
Eu:Fluorit	$450nmol \cdot L^{-1}$	1,36	287h	25ppm	173mg
Cm:Fluorit	$1,4nmol \cdot L^{-1}$	1,36	300h	0,1ppm	2139mg
Eu:FAP	$450nmol \cdot L^{-1}$	1,21	386h	25ppm	201mg
Eu:HAp I	$450nmol \cdot L^{-1}$	2,59	408h	0,1ppm	110mg
Eu:HAp II	$45nmol \cdot L^{-1}$	2,59	359h	0,1ppm	109mg
Cm:HAp	$1nmol \cdot L^{-1}$	0,10	523h	25ppm	3003mg
Eu:Powellite	—	—	72h	50ppm	—
Eu:Sodalith	—	—	—	62500ppm	—

Im Folgenden wird die Synthese aller Proben kurz beschrieben. Die Proben wurden in zwei verschiedenen Verfahren hergestellt. Das am häufigsten angewandte ist die

Synthese in einem Durchflussreaktor unter „steady state“ Bedingungen. Der „steady state“ bedeutet, dass alle wichtigen Reaktionsparameter wie pH-Wert, Ionenstärke I, Sättigungsindex SI, Druck p und Temperatur T im Verlaufe der Reaktion konstant gehalten werden. Der Reaktor ist in Abb. 3.1 in einer der verwendeten Varianten dargestellt. In einer anderen Variante sind die unteren Teile in einem Stück gearbeitet, was insbesondere das Arbeiten mit aktiven Proben vereinfacht.

Das quasi-geschlossene Reaktordesign erlaubt eine kontrollierte Reaktionsführung, was unter Anderem zu sehr gut reproduzierbaren Ergebnissen führt. Der Auslauf ist so gestaltet, dass Proben zur Analyse entnommen werden können. Es ist davon auszugehen, dass diese in ihrer Zusammensetzung die Verhältnisse im Reaktor widerspiegeln. Der pH-Wert der Proben, sowie der  $\text{Eu}^{3+}$ -/ $\text{Cm}^{3+}$ -Gehalt (ICP-MS) und die verbliebene  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration (ICP-OES) werden bestimmt, um so u.a. die Einstellung des „steady-state“ zu beobachten.



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung des Durchflussreaktors im Querschnitt.

Die Pumprate betrug im Allgemeinen  $0,111 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Somit ergibt sich bei einem Reaktorvolumen von ca. 50ml (alte Ausführung) und 80ml (neue Ausführung) eine Verweildauer im Reaktor von 450 bzw. 720min sowie Reaktionsdauern zwischen 300 und 750h. Die Probenahme erfolgt ein- bis zweimal täglich, wobei der pH-Wert, sowie die  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{M}^{3+}$ -Konzentration kontrolliert werden.

Eine Ausnahme bildet die Vateritsynthese. Da es sich hierbei um eine metastabile Phase handelt, ist die Reaktion unter diesen Bedingungen nicht durchführbar. Die Synthese erfolgte hier durch ein von Turnbull 1973 beschriebenes Verfahren, bei dem  $\text{CO}_2$  durch eine ammoniakalische 1M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung geleitet wurde<sup>[143]</sup>. Weitere Ausnahmen bilden der Powellit und der Sodalith. Der Powellit wurde nicht selbst hergestellt, die Hochtemperatursynthese wird allerdings kurz im Folgenden dargestellt. Der Sodalith wurde in einem hydrothermalen Verfahren dargestellt und messfertig erhalten.

### Calcitsynthese

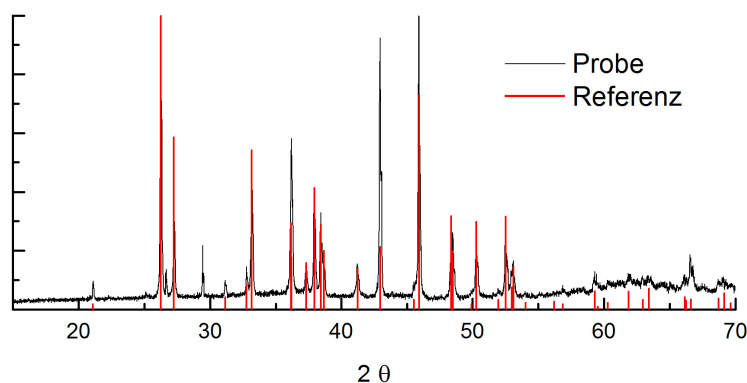
Der Reaktor wird mittels einer Peristaltikpumpe mit drei Lösungen befüllt. Einer  $\text{Ca}^{2+}$ - und einer  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ -Lösung die die Übersättigung der Mineralphase einstellen, sowie einer  $\text{M}^{3+}$  ( $\text{Eu}^{3+}/\text{Cm}^{3+}$ )-Lösung die die gewünschte Dotierung reguliert. Zusätzlich ist ein Hintergrundelektrolyt – im Allgemeinen  $\text{NaClO}_4$  – zugesetzt um eine konstante Ionenstärke von  $I = 0,01\text{M}$  einzustellen. Im Reaktor werden 150mg Keimkristalle vorgelegt, an denen das Wachstum stattfinden kann. Hierbei handelt es

sich um mikrokristallinen, natürlichen Calcit (BET-N<sub>2</sub>-Oberfläche:  $0,767 \frac{m^2}{g}$ , Oberfläche im Reaktor  $0,115 m^2$ ). Die Übersättigung ist stets so eingestellt, dass ohne Keime kein spontanes Wachstum stattfindet. Ein Millipore Filter Typ HVLP (Porengröße  $0,45 \mu m$ ) verhindert ein Ausspülen der Keime und des Produkts. Die zentrale Aufhängung stellt sicher, dass die Keime nicht durch den Rührer zermahlen werden, wodurch sich ihre Oberfläche vergrößern würde. Zur Thermostatisierung wird ein an einen Thermostaten angeschlossenes Wasserbad verwendet, mit dem eine maximale Temperaturschwankung von  $\leq 0,5^\circ C$  sichergestellt ist.

### Aragonitsynthese

Bei dem oben beschriebenen Verfahren erhält man bei geringen Übersättigungen ausschließlich den thermodynamisch stabilen Calcit. Zur Herstellung der metastabilen Aragonitmodifikation muss deshalb eine abgewandelte Synthese angewendet werden. In der Literatur ist bekannt<sup>[144-146]</sup>, dass die Zugabe von Mg<sup>2+</sup> zur Reaktionslösung das Ausfällen von Calcit inhibiert und so bevorzugt Aragonit wachsen kann.

Dies wurde umgesetzt, indem zur Calcitsynthese analoge Lösungen mit Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> als Hintergrundelektrolyt so angesetzt wurden, dass sich ein Mg/Ca-Verhältnis von 2:1 im Reaktor einstellte. Unter Zugabe von natürlichem Aragonit als Keimmaterial (Alfa Aesar) wurden so Eu<sup>3+</sup>- und Cm<sup>3+</sup>-dotierte Aragonitpulver erhalten. Die Calcitverunreinigung spielt allerdings - wie die TRLFS-Untersuchungen zeigen (s. Abschn. 4, 5) - keine Rolle für die spektroskopische Analyse. Zur Überprüfung der Phasenzusammensetzung wurden XRD-Spektren aufgenommen, diese zeigen Aragonit mit <5% Calcitverunreinigung laut Rietveldanalyse<sup>[147]</sup> (s. Abb. 3.2).



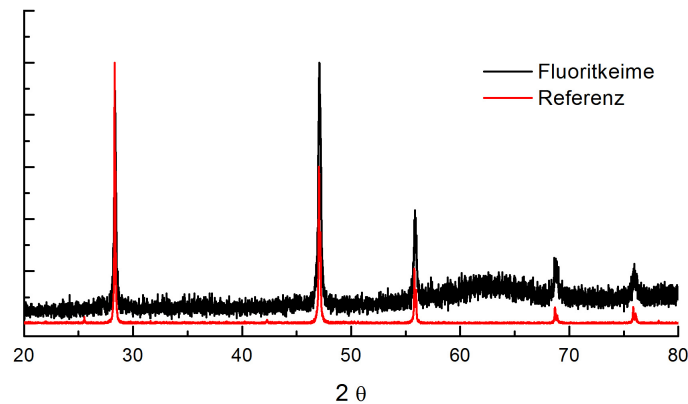
**Abbildung 3.2:** Repräsentatives Röntgenbeugungsspektrum der Aragonitproben mit Referenz<sup>[148]</sup>.

### Gipssynthese

Die Synthese von Gips erfolgt wiederum nach dem für Calcit beschriebenen Verfahren mit SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> als Anion. Auf Grund der sehr schnellen Reaktionskinetik<sup>[149]</sup> muss bei der Gipssynthese bei wesentlich niedrigeren Übersättigungen gearbeitet werden. Trotz minimal übersättigter Lösungen war das Kristallwachstum allerdings immer noch zu schnell, als dass von einer konstanten Keimoberfläche im Reaktor ausgegangen werden könnte.

## Fluorit

Die Synthese des Fluorit kann ebenfalls nach dem beschriebenen Standardverfahren mit NaF als Anionenquelle durchgeführt werden. Als Keimmateriale kann hier allerdings nicht auf natürlichen Fluorit zurückgegriffen werden, da dieser selbst starke Fluoreszenz aufweist. Statt dessen wurde aus NaF- und  $\text{CaClO}_4$ -Lösung Fluorit ausgefällt, gefiltert, gewaschen und getrocknet. Laut Röntgenpulverdiffraktometrie handelt es sich um kristallinen Fluorit (s. Abb. 3.3).



**Abbildung 3.3:** XRD-Spektrum der gefällten Fluoritkeime im Vergleich zu einem Fluorit-Referenzspektrum<sup>[150]</sup>.

## Apatitsynthesen

Auch die Apatitsynthesen sind im Wesentlichen nach der dargestellten Methode erfolgt. Das zweite Anion wird im Falle des Fluorapatit (FAp) der  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Lösung zugegeben, im Falle des Hydroxylapatit (HAp) kann die Regulierung über den pH erfolgen. Auf Grund der sehr geringen Löslichkeiten der Apatite ( $pK_{HAp} = 54,6$ ,  $pK_{FAp} = 59,6$ <sup>[151]</sup>) muss in sehr geringen Konzentrationen gearbeitet werden, was wiederum zu sehr geringen Produktmengen führt, wenn die Reaktionszeit nicht stark erhöht werden soll.

Als problematisch bei der Apatitsynthese erweist sich die metastabile Phase Brushit  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Diese fällt trotz geringer Löslichkeit ( $pK = 6,6$ <sup>[151]</sup>) als Precursor aus und wandelt sich anschließend nur sehr langsam in Apatit um. Dieses Problem tritt auf Grund der geringeren Löslichkeit im Falle des Fluorapatits nicht auf.

## Hochtemperatursynthese der Powellitmischreihe

Die Powellit- $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ -Pulver wurden von Frau Stephanie Heck in einem Hochtemperaturverfahren synthetisiert, das standardmäßig zur Powellitsynthese angewandt wird. Ausgangsstoffe sind  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  sowie  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  die in fester Form in stöchiometrischer Zusammensetzung vermengt und gemörsert werden. Die Synthese findet für 72h bei  $1000^\circ\text{C}$  an Luft statt. Es ist also davon auszugehen, dass die Proben vollständig oxidiert und wasserfrei sind.

Die Einkristalle wurden in einem speziellen Verfahren in Berlin hergestellt und anschließend in der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Björn Winkler in Frankfurt entlang der (001)- und (100)-Fläche geschnitten.

### Vateritsynthese und Phasentransformation

Die Vateritsynthese im Durchflussreaktor ist nicht möglich. Deshalb wurde in diesem Fall ein anderer Ansatz gewählt. Hierzu wurde eine stark ammoniakalische  $\text{CaCl}_2$  angesetzt, durch die für ca. 20 Minuten  $\text{CO}_2$  geleitet wurde. Der Feststoff wurde abgefiltert mit Milli-Q-Wasser und Ethanol  $\text{CaCl}_2$ -frei gewaschen und im Exsiccator im Vakuum gelagert.

Zur Initiation der Phasentransformation wurde die Probe in eine mit  $\text{CaCO}_3$  an Luft equilibrierte Lösung gegeben (10g/L) und für mehrere Tage gerührt. Die Probenentnahme erfolgte ebenfalls durch filtern und waschen mit Milli-Q und Ethanol.

## 3.2 Zeitaufgelöste Laserfluoreszenz Spektroskopie (TRLFS)

Die fluoreszenz-spektroskopischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an einem Excimer-gepumpten Farbstofflaser durchgeführt. Die Pumpwellenlänge ist 308nm die Arbeitsfrequenz 20Hz.

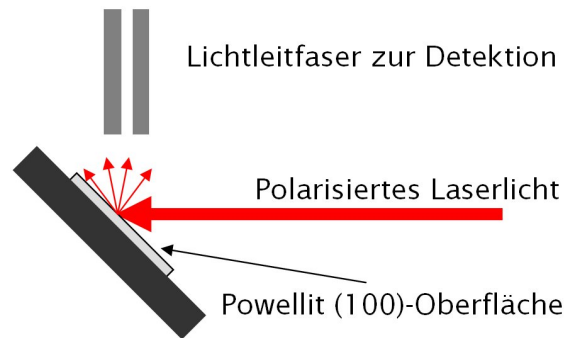
Zur Detektion der Fluoreszenzemission wurde ein optischer Vielkanalanalysator, bestehend aus einem Polychromator mit Gittern mit 300, 600 und 1200 Linien/mm sowie einer Diodenarray-Kamera verwendet. Die Aufnahme zeitaufgelöster Fluoreszenzspektren wurde über einen PG200 Delaygenerator gesteuert. Zur Aufnahme der Fluoreszenzlebensdauer wurde die Delayzeit zwischen Laserpuls und Öffnung der Kamera in Schritten von 5 bis  $250\mu\text{s}$  variiert.

Zur Aufnahme von Spektren bei tiefen Temperaturen wurde die Probe auf einem Kupferblock in einen Kryostaten eingesetzt. Das Helium-Kühlsystem (Cryodine Cryocooler Mod. 22C, Kompressor 8200, CTI Cryogenics USA) erlaubt Messung bei Temperaturen  $< 20\text{K}$ . Der Druck im Kryostaten beträgt ca.  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  mbar. Die Temperaturüberwachung erfolgte mittels eines  $\text{SiO}_2$ -Temperaturdetektors, welcher Temperatur-Einstellungen zwischen 8 und 370K erlaubte.

Zur Anregung wurde der Laserstrahl auf die Probe in der Vakuumkammer fokussiert. Das Fluoreszenzsignal wurde mit Hilfe einer optischen Glasfaser zum Monochromator geleitet.

Die Anregung sowohl der  $\text{Cm}^{3+}$ - als auch der  $\text{Eu}^{3+}$ -Fluoreszenz erfolgt direkt über das emittierende Niveau. Im Falle des  $\text{Cm}^{3+}$  ist dies das  ${}^6D_{7/2}$ -Niveau, für  $\text{Eu}^{3+}$  das  ${}^5D_0$ -Niveau. Dies hat gegenüber der verbreiteten Anregung über die jeweils intensivsten Absorptionsbanden im UV den Vorteil, dass die strahlungslosen Relaxationsvorgänge ausgeschlossen werden und somit selektive Informationen für jede Spezies erhalten werden. Dies erfordert jedoch tiefe Temperaturen, um die notwendige Auflösung zu gewährleisten. Diese werden mit Hilfe des oben beschriebenen Kryostatsystems erreicht.

Zur polarisationsabhängigen Messung ist ein spezieller Aufbau notwendig. Laserlicht ist zwar inhärent polarisiert, zur gezielten Drehung der Polarisationssebene muss aber ein so genannter Fresnelrhombus in den Strahl eingebracht werden. Auf Grund der Geometrie des Probenhalters (s. Abb.3.4) kann nur die Powellit-(100)-Oberfläche polarisationsabhängig untersucht werden. Bei Bestrahlung der (001)-Oberfläche liegt der Laserstrahl parallel zur Vorzugsrichtung des Kristalls und die Drehung der Polarisationssebene zeigt keinen Effekt.



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung der Geometrie des Probenhalters, der Detektion und des Laserstrahls.

## 3.3 Probencharakterisierung

### 3.3.1 Quantitative Methoden

Zur Detektion der sehr geringen Konzentrationen von  $\text{Eu}^{3+}$  und  $\text{Cm}^{3+}$  in den ausfließenden Lösungen sowie in den Proben selbst eignet sich ideal die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl.: *inductively-coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS). Das zu analysierende Material wird bei etwa  $5000^\circ\text{C}$  unter Argon-Atmosphäre ionisiert. Die Ionisierung erfolgt durch Induktion eines hochfrequenten Stroms. Die Ionen werden aus dem Plasma in das Vakuumsystem des Massenspektrometers überführt, in der sog. Ionen-Optik fokussiert und schließlich nach Massen getrennt.

Für die in größeren Konzentrationen vorliegenden Ionen wie  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Na}^+$  ist die Orbitalemissionspektroskopie besser geeignet (engl.: *inductively-coupled plasma orbital emission spectroscopy*, ICP-OES). Hierbei wird die Schwächung der Intensität einer elementspezifischen Spektrallichtquelle durch die zu untersuchende Probe gemessen. Bei der ICP-OES erfolgt dies in einem Plasma, das wiederum durch induktive Kopplung eines hochfrequenten Stroms erzeugt wird (s.o.).

Die in Atome dissoziierte Probe absorbiert die eingestrahlte Strahlung je nach Konzentration des untersuchten Elements unterschiedlich stark. Durch Modulation der eingestrahlten Frequenz und Abstimmung des Detektors auf dieselbe Frequenz erreicht man eine Unterscheidung zwischen elementspezifischer Strahlung und unspezifischer Strahlung aus der Probenmatrix.

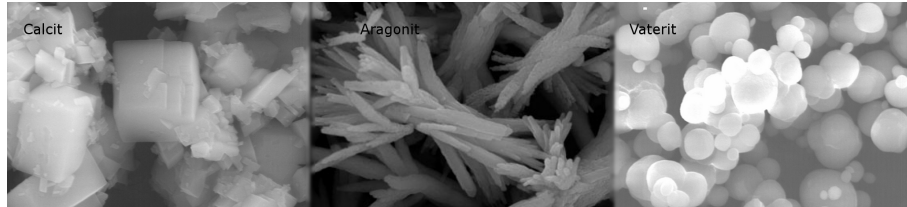
### 3.3.2 Festphasenanalytik

Die Röntgenbeugung (engl. *X-ray diffraction*, XRD) stellt die Standardmethode zur Untersuchung der Struktur kristalliner Proben dar. Hierbei nutzt man aus, dass die Wellenlänge der Röntgenstrahlung im Bereich der Gitterabstände vieler kristalliner Materialien liegt und somit Beugung auftreten kann. Das entstehende Interferenzmuster erlaubt Rückschlüsse auf die Struktur des beugenden Materials. So können mit Hilfe der Röntgenbeugung Phasenmischungen im  $\text{CaCO}_3$ -System beobachtet oder eventuell ausgefallene  $\text{Eu}^{3+}$ -Festphasen zu detektiert werden. Die Linienbreite der Spektren gibt zudem Aufschluss über die Kristallinität des untersuchten Materials.

Die Messungen wurden an einem Bruker D5000 Diffraktometer mit  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung bei  $40\text{kV}$  und  $40\text{mA}$  durchgeführt. Gemessen wurde von  $5\text{-}70^\circ$  (bzw.  $80^\circ$ )  $2\theta$  mit  $0,01^\circ$  Schrittweite und einer Sekunde Messzeit.



Im Falle der Vaterit/Calcit-Phasenumwandlung wurden die Proben zudem mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Diese Methode nutzt die Welleneigenschaft des Elektrons ( $\lambda = h/p$ ) um Strukturen zu mikroskopieren, die kleiner sind als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Durch die Abhängigkeit der Wellenlänge des Elektrons vom Impuls kann diese über eine Beschleunigungsspannung praktisch stufenlos eingestellt werden. Die Phasenidentifikation erfolgt dann anhand charakteristischer Formen der Mikrokristallite der vorhandenen Phasen. Abb. 3.5 zeigt dies anhand der drei untersuchten  $\text{CaCO}_3$ -Phasen: Calcit (links, Rhomben), Aragonit (Mitte, Nadeln)<sup>[152]</sup> und Vaterit (rechts, Kugeln). REM-Aufnahmen wurden an einem CamScan FE44 Mikroskop aufgenommen.



**Abbildung 3.5:** Repräsentative SEM-Bilder der drei untersuchten  $\text{CaCO}_3$ -Phasen: Calcit (links, Rhomben), Aragonit (Mitte, Nadeln)<sup>[152]</sup> und Vaterit (rechts, Kugeln).



# 4. Ergebnisse

## 4.1 Das CaCO<sub>3</sub>-System

### 4.1.1 Cm<sup>3+</sup>-dotierter Calcit

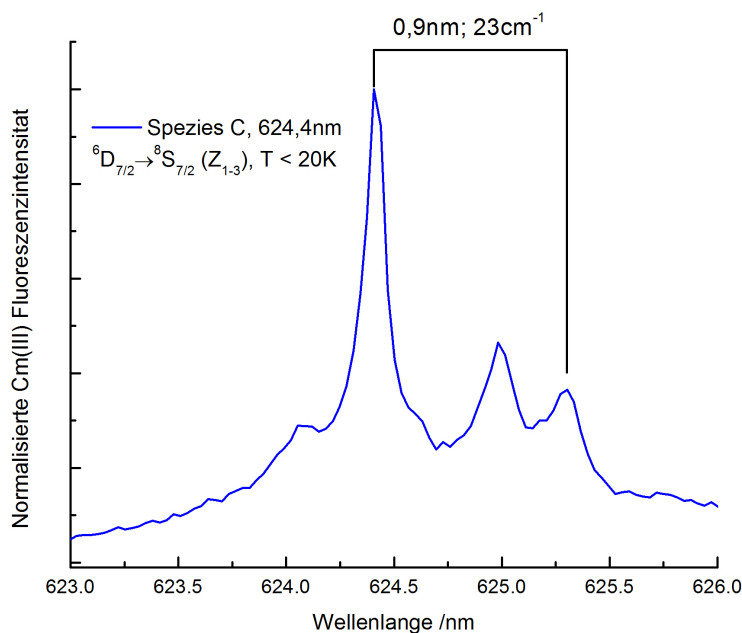
Die im Folgenden vorgestellten Arbeiten schließen an die Arbeiten im Rahmen meiner Diplomarbeit an. Ziel der Untersuchung war, den im Eu<sup>3+</sup>-System gefundenen Ladungsausgleichmechanismus über die gekoppelte Substitution  $Eu^{3+} + Na^+ \longleftrightarrow 2Ca^{2+}$  im Cm<sup>3+</sup>-System zu verifizieren.

Hierzu wurden zwei Calcitproben synthetisiert: eine in Anwesenheit von Na<sup>+</sup> die andere in Abwesenheit von Na<sup>+</sup> und Anwesenheit von K<sup>+</sup>. Somit konnte durch Vergleich der erhaltenen Speziationen direkte Rückschlüsse auf den Effekt des Elektrolyten gezogen werden. Die Proben enthielten neben Cm<sup>3+</sup> wie in Tab. 3.1 dargestellt zusätzlich etwa 400ppm Gd<sup>3+</sup>. Dies diente dazu, die Gesamtkonzentration dreiwertiger Ionen (M<sup>3+</sup>) deutlich über die Na<sup>+</sup>-Konzentration aus Verunreinigungen der verwendeten Chemikalien und Calcitkeime zu erhöhen. Vorbereitende Messungen ohne diese Maßnahme hatten keinerlei Effekt des Wechsels vom Na<sup>+</sup>- ins K<sup>+</sup>-System gezeigt.

Abb.4.1 zeigt die Anregungsspektren des  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_{7/2}$ -Übergangs beider Calcite aufgenommen bei Temperatur unter 20 K. Das Spektrum des Cm:Calcit(Na, Gd) zeigt drei Spezies A, B und C. Das Signal der Spezies A zeigt die geringste Rotverschiebung auf 604,8nm, ist also relativ am schwächsten koordiniert. Das Signal von Spezies B ist bereits wesentlich stärker rotverschoben auf 616,7nm. Spezies C's Signal zeigt die stärkste Rotverschiebung aller in dieser Arbeit untersuchten Cm<sup>3+</sup>-Spezies auf 624,4nm. Das Signal ist relativ zum Cm<sup>3+</sup>-Aquoion um mehr als 30nm verschoben. Es weist zudem ein Aufspaltungsmuster auf, welches im Emissionsspektrum wiedergefunden werden konnte. Die Spezies konnten gezielt angeregt werden, um anhand der Emissionsspektren und Lebensdauern charakterisiert zu werden. Das Signal von Spezies A wird hierbei allerdings von der A<sub>2</sub>-Bande der Spezies C überlagert, weshalb sie ursprünglich als diese „hot band“ und nicht als separate Spezies identifiziert worden war<sup>[78]</sup>.



Calcit erwartet wird<sup>[153]</sup>. Die Aufspaltung ist mit  $23\text{cm}^{-1}$  zudem recht groß, was zeigt, dass die sechs  $\text{CO}_3^{2-}$ -Liganden auf dem  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz erwartungsgemäß ein starkes Ligandenfeld erzeugen.



**Abbildung 4.3:** Emissionsspektrum der Spezies C im Cm:Calcit(Na, Gd) nach direkter Anregung bei  $T < 20\text{K}$ .

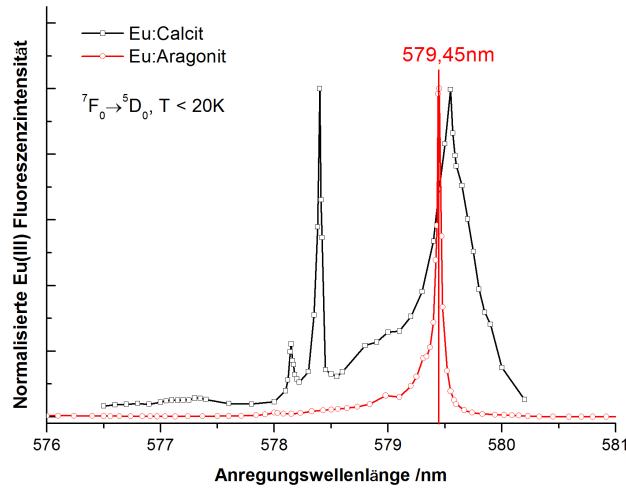
Nachdem die  $\text{Cm}^{3+}$ -Spezies identifiziert und charakterisiert wurden, konnte der Effekt des Wechsels von  $\text{Na}^+$ - ins  $\text{K}^+$ -System verstanden werden. Abb. 4.1 zeigt die Speziesverteilung in beiden Systemen normalisiert auf das Signal der Oberflächeneinbauspezies A. Im direkten Vergleich wird deutlich, dass beide Einbauspezies im  $\text{K}^+$ -System nahezu verschwinden, während sie in Anwesenheit von  $\text{Na}^+$  den dominierenden Wechselwirkungsmechanismus darstellen.  $\text{Na}^+$  ist also zur Bildung der „solid solution“ erforderlich. Das kann nur der Fall sein, wenn es für den Ladungsausgleich der Überschussladung des  $\text{Cm}^{3+}$  herangezogen wird. Dies bestätigt die Ergebnisse, die für  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten Calcit erhalten worden waren<sup>[78,79]</sup>.

## 4.1.2 Aragonit

Die Untersuchung des  $\text{Eu}^{3+}$ - und  $\text{Cm}^{3+}$ -dotierten Aragonits gibt direkten Einblick in die Effekte, die mit einer Änderung der Koordinationsgeometrie einhergehen. Jegliche Änderungen im Vergleich zum Calcit können auf den Wechsel vom relativ kleinen, sechsfach-kordinierten Calcit- $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz zum großen, neunfach koordinierten Aragonit- $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz zurückgeführt werden.

### Eu:Aragonit

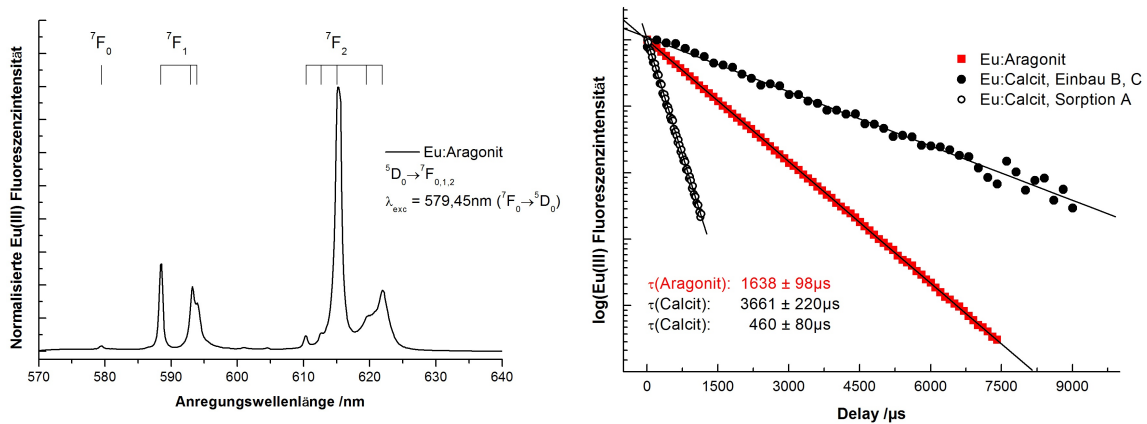
Abb. 4.4 zeigt die  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ -Excitationsspektren des  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten Aragonit (rot) und -Calcit (schwarz). Das Spektrum des Aragonit zeigt nur eine einzelne Bande bei 579,45nm. Es wird deutlich, dass es sich um eine originäre Aragonitspezies handelt und nicht um eine der bekannten Calcitspezies. Diese treten auch nicht in untergeordneter Form auf. Das  $\text{Eu}^{3+}$  ist also ausschließlich mit dem Aragonit assoziiert. Die



**Abbildung 4.4:** Excitationsspektrum des  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ -Übergangs im Eu:Aragonit (rot) mit Eu:Calcit-Spektrum (schwarz) zum Vergleich. Beide aufgenommen bei  $T < 20\text{K}$ .

starke Rotverschiebung der Spezies in den Bereich der  $\text{Eu}^{3+}$ -Calcit-Einbauspezies C legt die Vermutung nahe, dass es sich um eine Aragoniteinbauspezies handelt.

Zur Charakterisierung der Spezies wurde sie direkt angeregt, um ein Emissionsspektrum aufzunehmen und die Lebensdauer zu bestimmen. Beides ist in Abb.4.5 dargestellt. Das Emissionsspektrum zeigt die vollständige Aufspaltung aller Niveaus in  $(2J+1)$  Linien. Dies zeigt die niedrige Symmetrie des Ligandenfelds des  $\text{Eu}^{3+}$ , und ist in Übereinstimmung mit der  $C_s$ -Symmetrie des  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz im Aragonit. Die Fluoreszenz klingt monoexponentiell ab, es wurde also nur eine Spezies angeregt. Die ermittelte Lebensdauer von  $\tau_{\text{Eu:Aragonit}} = 1638 \pm 98 \mu\text{s}$  zeigt wiederum, dass es sich nicht um eine der Calcitspezies handelt, deren Lebensdauern zum Vergleich dargestellt sind. Obwohl die Lebensdauer der Eu:Aragonitspezies kürzer ist als die der Eu:Calcit-Einbauspezies, korreliert sie nach der Horrocks-Gleichung (Gl. 2.19) mit vollständiger Dehydratisierung des  $\text{Eu}^{3+}$ .

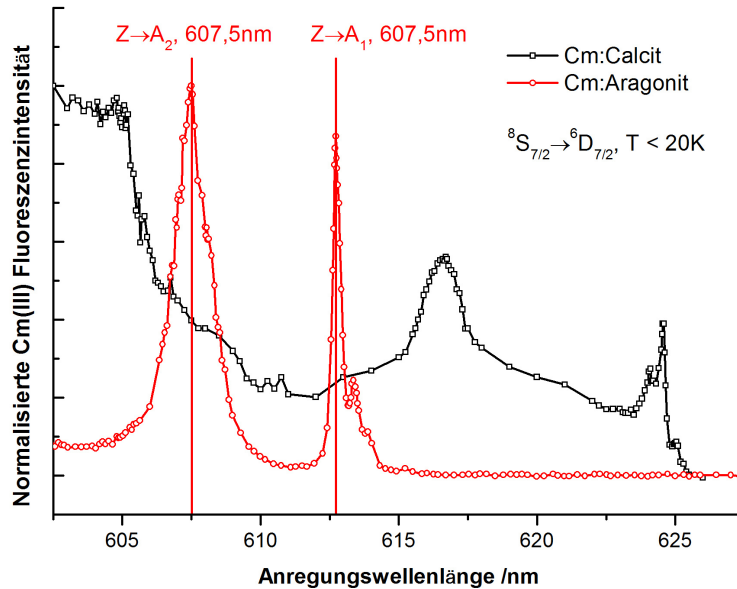


**Abbildung 4.5:** Links:  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ -Emissionsspektrum des Eu:Aragonit bei  $T < 20\text{K}$  und direkter Anregung. Rechts: Fluoreszenzabklingprofile mit monoexponentiellen Fits des Eu:Aragonit (rot) und zweier Eu:Calcit-Spezies bei  $T < 20\text{K}$ .

### Cm:Aragonit

Das Excitationsspektrum (Abb. 4.6) des Cm:Aragonit zeigt zwei Banden, die anhand ihrer Emissionsspektren und Lebensdauern als  $Z \rightarrow A_1$ - und  $Z \rightarrow A_2$ -Übergang

derselben Spezies identifiziert werden konnten. Die  $A_1$ -Bande liegt bei 612,7nm, die  $A_2$ -Bande bei 607,5nm. Die starke Rotverschiebung deutet bereits auf eine Einbauspezies hin. Das Signal ist vierfach aufgespalten entsprechend den Übergängen  $Z_{1-4} \rightarrow A_1$ . Auf Grund der geringen thermischen Besetzung der höher liegenden Subniveaus des Grundzustands sind die Übergänge niedrigerer Energie deutlich weniger intensiv.

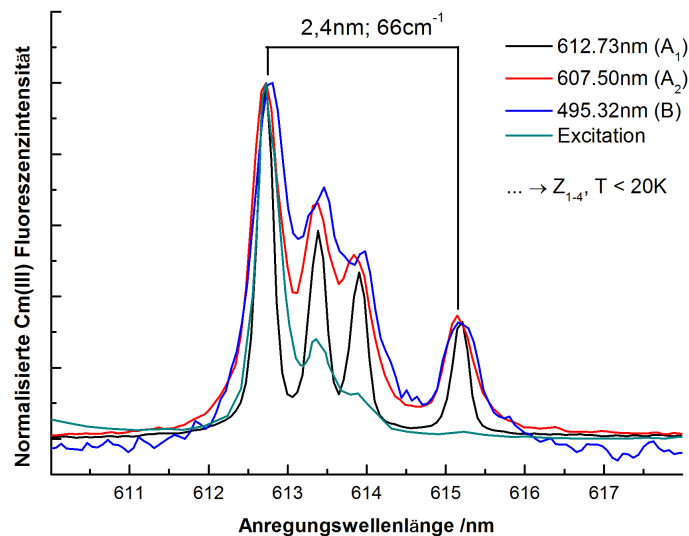


**Abbildung 4.6:** Excitationsspektren des  ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_{7/2}$ -Übergangs im Cm:Aragonit (rot) und Cm:Calcit (schwarz) bei  $T < 20\text{K}$

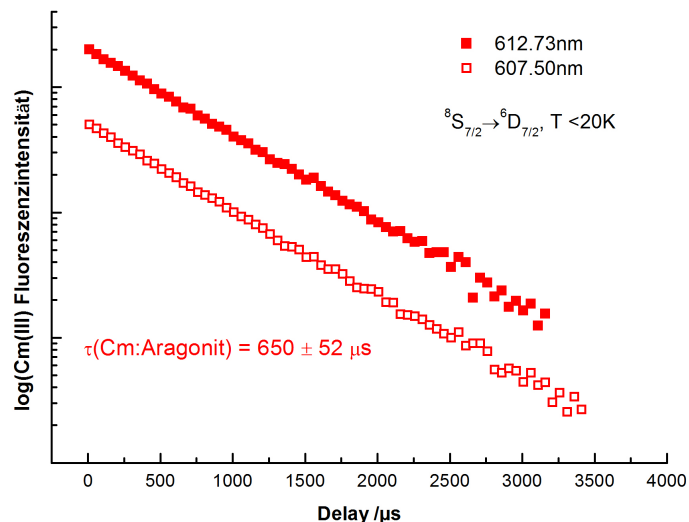
Auch hier wurde die Spezies zur Aufnahme von Emissionsspektren und Lebensdauern selektiv angeregt. Im Emissionsspektrum der Cm:Aragonit-Spezies erkennt man klar die Aufspaltung in alle vier Kramer-Dubletts des Grundzustands. Die Aufspaltung ist mit  $66\text{cm}^{-1}$  ( $17\text{cm}^{-1}$ ,  $14\text{cm}^{-1}$ ,  $35\text{cm}^{-1}$ ) extrem groß. Sie übertrifft die größte bisher gemessene Aufspaltung für  $\text{Cm}^{3+}$  in  $\text{ThO}_2$  um  $30\text{cm}^{-1}$  [139]. Um dies zu verifizieren, wurde das Emissionsspektrum nach Anregung des  $A_1$ -Niveaus mit dem nach Anregung in das  $A_2$ - und B-Level ( ${}^6P_{5/2}$ ), sowie der Aufspaltung im Excitationsspektrum verglichen. Alle Spektren sind in Abb. 4.7 dargestellt. Sie zeigen einheitlich die selbe Aufspaltung, einzig die Intensitätsverteilung im Excitationsspektrum ist aus oben genannten Gründen unterschiedlich. Eine große Grundzustandsaufspaltung korreliert mit einer niedrigen Symmetrie bei starkem Ligandenfeld [131], ist also in Übereinstimmung mit den neun  $\text{CO}_3^{2-}$ -Liganden in  $C_s$ -Symmetrie des Aragonit- $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz. Desweiteren zeigt das identische Absorptionsspektrum nach Anregung bei 612,7nm und 607,5nm eindeutig, dass es sich hierbei um zwei Banden derselben Spezies handelt.

Die Lebensdauer ist wiederum monoexponentiell, das Abklingprofil ist in Abb. 4.8 dargestellt. Man erhält unabhängig von der Anregungsbande dieselbe Lebensdauer. Die Lebensdauer ist zwar mit  $\tau_{\text{Cm:Aragonit}} = 650 \pm 52\mu\text{s}$  recht kurz, korreliert aber dennoch mit vollständigem Verlust der Hydrathülle.

Alle erhaltenen Ergebnisse des Cm:Aragonit bestätigen also die Ergebnisse die für  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten Aragonit erhalten wurden. Der Aragonit stellt für beide dreiwertigen Gastkationen ein ideales Wirtssystem dar.



**Abbildung 4.7:** Emissionsspektren des Cm:Aragonit bei verschiedenen Anregungswellenlängen sowie Ausschnittvergrößerung des Excitationsspektrums im selben Bereich. Alles aufgenommen bei  $T < 20\text{K}$ .



**Abbildung 4.8:** Fluorezenzabklingprofile der Cm:Aragonit-Spezies nach Anregung in A<sub>1</sub> (geschlossen) und A<sub>2</sub> (offen) bei  $T < 20\text{K}$ .

### 4.1.3 Phasenumwandlung Vaterit – Calcit

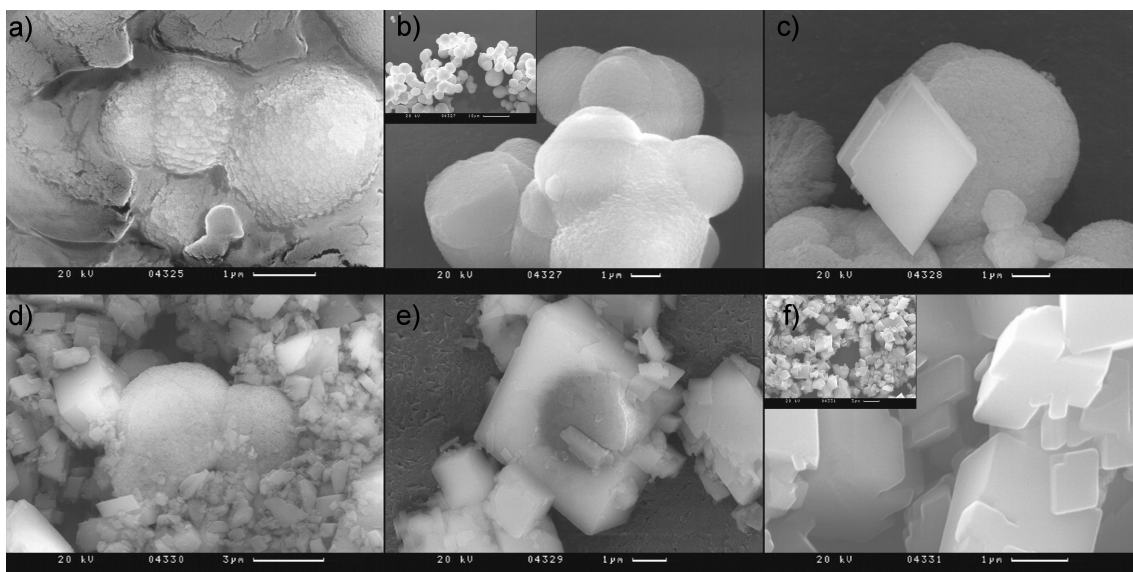
Die „solid solution“ Bildung mit Vaterit wurde mit der TRLFS untersucht, die Phasenumwandlung zum Calcit wurde zusätzlich mit XRD und SEM beobachtet.

#### Rasterelektronenmikroskopie

In Abb. 4.9 sind die REM-Aufnahmen 2h nach der Fällung des Vaterits (a), nach 24h im Vakuum (b) und nach 24h, 36h, 48h und 72h in gesättigter CaCO<sub>3</sub>-Lösung (c – f) dargestellt.

Die beiden Polymorphe Calcit und Vaterit können klar anhand ihrer charakteristischen Morphologien unterschieden werden. Direkt nach der Fällung (Abb. 4.9a) ist zwar schon Vaterit vorhanden – erkennbar an den framboidalen Kugeln – ein erheblicher Teil des Materials liegt aber auch in amorpher Form ohne erkennbare





**Abbildung 4.9:** REM-Aufnahmen 2h nach Fällung (a), nach 24h im Vakuum (b) sowie nach 24h, 36h, 48h und 72h in gesättigter  $\text{CaCO}_3$ -Lösung (c – f)

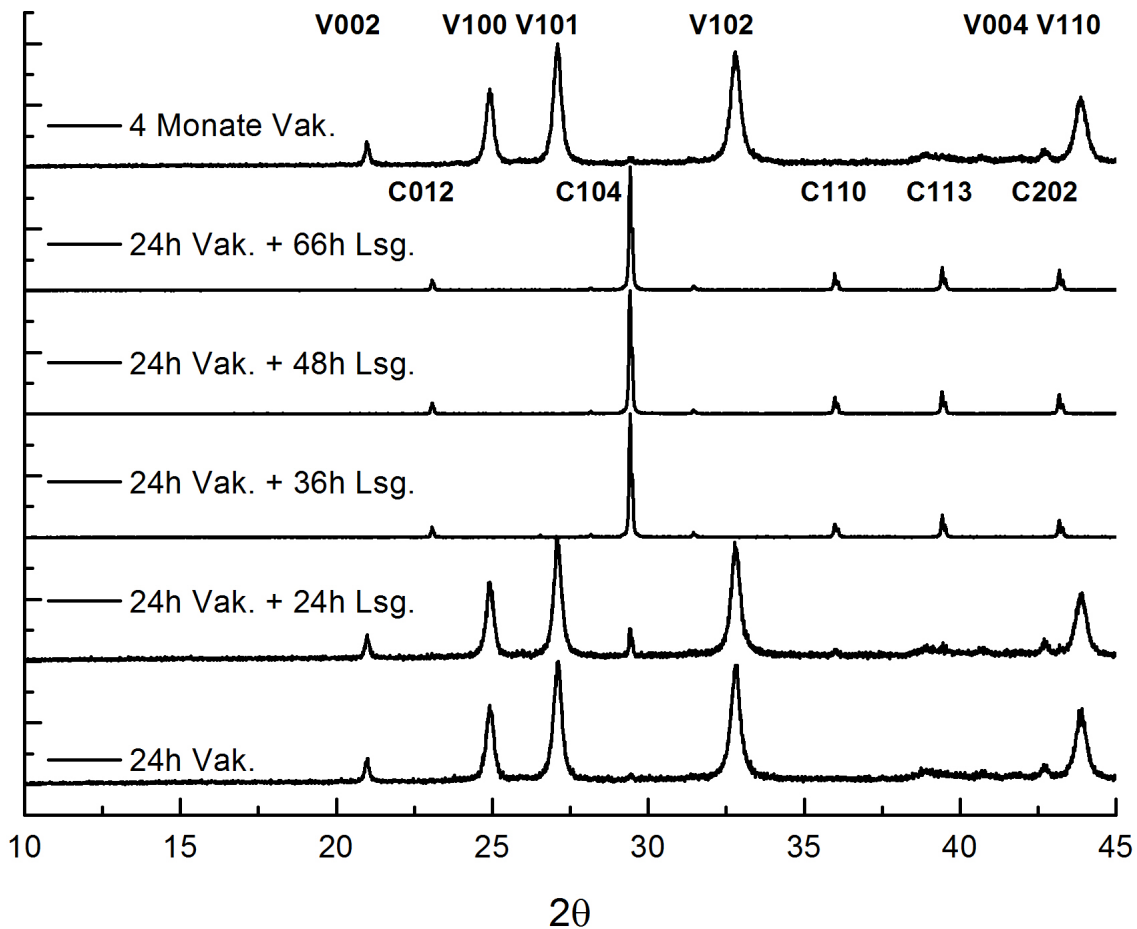
mikrokristalline Morphologie vor. Nach 24h im Vakuum im Exsiccator (b) liegt kein amorphes Material mehr vor, stattdessen findet man ausschließlich framboidalen Vaterit.

Gibt man diesen Vaterit in die gesättigte  $\text{CaCO}_3$ -Lösung, beobachtet man eine kontinuierliche Transformation in den Mikrographen (c – f). Rhomboedrische Calcitkristalle werden zuerst nach 24h beobachtet. Sie treten stets in direktem Kontakt mit Vateritsphären auf, solange beide Phasen nebeneinander vorliegen. Mit zunehmender Kontaktzeit nimmt auch die Anzahl der beobachteten Calcitkristallite zu. Nach 48h in Suspension findet man nur noch Calcitpartikel, von denen allerdings viele noch sphärische Hohlräume oder Verformungen aufweisen, dort wo zuvor Vateritkristallite waren. Nach 72h ist die Transformation abgeschlossen, soweit dies mit REM beobachtbar ist. Nur rhomboedrische Calcitkristallite sind sichtbar und die Anzahl der sphärischen Deformationen hat stark abgenommen.

## Röntgenbeugung

Zur Untersuchung der strukturellen Veränderung im „bulk“ des Festkörpers wurden Pulverdiffraktionsmessungen vorgenommen. Abb. 4.10 zeigt den interessantesten Bereich dieser Spektren zwischen  $10^\circ$  und  $45^\circ$  in dem die intensivsten Peaks sowohl des Calcits als auch des Vaterits liegen. Die Indizes an den Peaks geben die jeweiligen Referenzpeaks des Vaterit (V) und Calcit (C) mit den zugehörigen Miller-Indizes an.

Nach 24h im Vakuum findet man ein vollständiges Vateritspektrum ohne erkennbare Signale die nicht dem Vaterit zuzuordnen sind. Dieses Muster bleibt auch nach vier Monaten im Vakuum erhalten. In  $\text{CaCO}_3$ -Lösung dauert es 24h bis der Calcit-(104)-Peak bei  $29,41^\circ$  sichtbar wird, und somit den Beginn der Transformation anzeigt. Alle darauffolgenden Messungen ergaben reine Calcitspektren ohne dem Vaterit zuzuordnende Peaks.

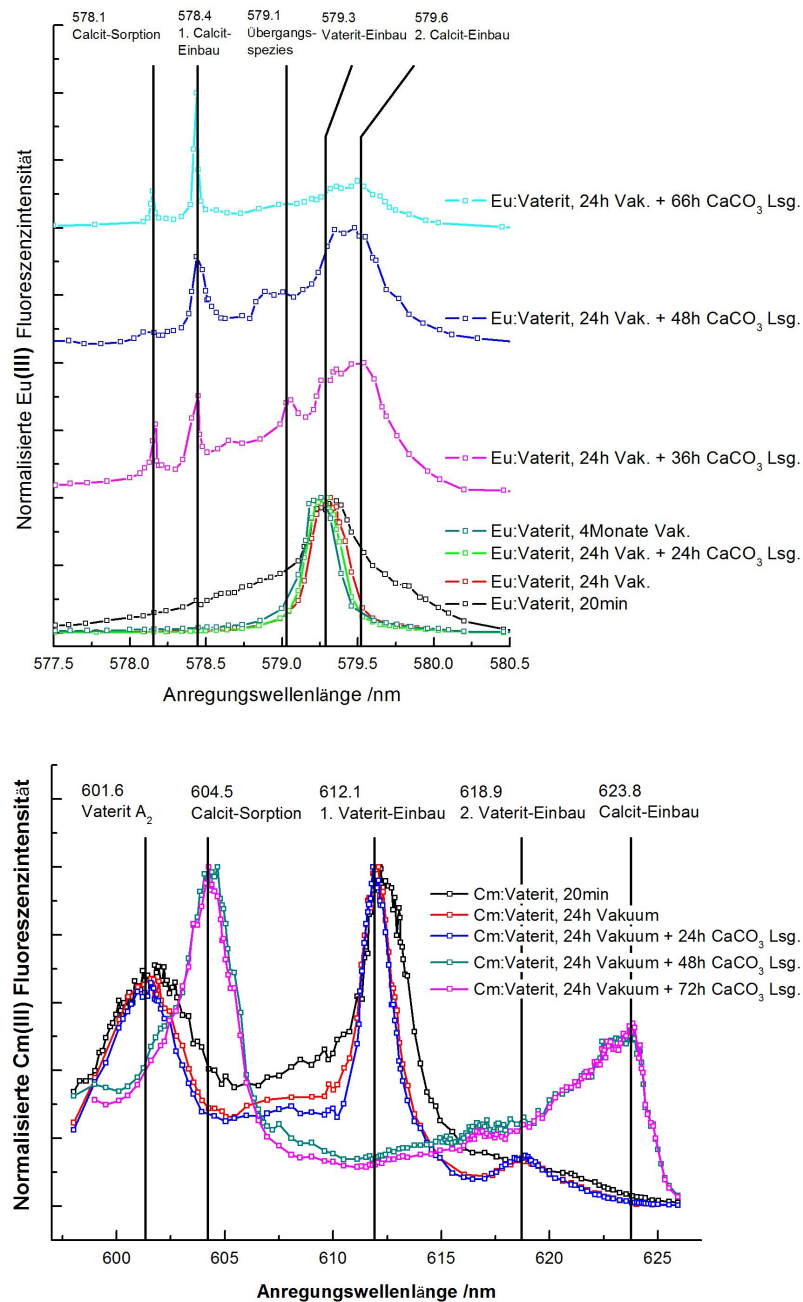


**Abbildung 4.10:** Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{CaCO}_3$ -Proben zu den im Spektrum angegebenen Zeitpunkten der Transformation.

### TRLFS – Excitationsspektren

In jedem Schritt der Transformation wurden Excitationsspektren der  $\text{Cm}^{3+}$ - und  $\text{Eu}^{3+}$ -Proben bei Tieftemperatur aufgenommen. Wird die Probe direkt nach Fällung im Kryostaten im Vakuum eingefroren, erhält man die Spektren, die in Abb. 4.11 in schwarz dargestellt sind. Im  $\text{Cm}^{3+}$ -Spektrum sind zwei Banden bei 612,1nm und 601,8nm erkennbar, die den zwei Subniveaus  $A_1$  und  $A_2$  des  ${}^6\text{D}_{7/2}$ -Niveaus zugeordnet werden können. Beide Banden sind breit und zeigen keine sichtbaren Aufspaltungsmuster. Sie können allerdings eindeutig einer  $\text{Cm}^{3+}$ -Vateritspezies zugeordnet werden, da sie mit keiner der bekannten Calcitspezies (A: 604,8nm, B: 616,7nm, C: 624,4nm; s. Abschn. 4.1.1) übereinstimmen. Selbiges gilt für das  $\text{Eu}^{3+}$ -Excitationsspektrum. Man findet eine sehr breite Bande mit Maximum bei 579,3nm, die mit keiner der  $\text{Eu}^{3+}$ -Calcit-Banden bei 578,1nm (A), 578,4nm (B) bzw. 579,6nm (C) übereinstimmt.

Wie anhand der zuvor beschriebenen Ergebnisse zu erwarten, ändern sich die Excitationsspektren nach 24h im Vakuum. Die Peaklage verschiebt sich weder in den  $\text{Eu}^{3+}$ - noch in den  $\text{Cm}^{3+}$ -Spektren, die Banden werden aber deutlich schmaler. Im  $\text{Cm}^{3+}$ -Spektrum ist zudem ein zusätzlicher Peak bei 619,1nm zu erkennen, der einer untergeordneten zweiten Spezies zuzuordnen ist. Auf Grund der geringeren Empfindlichkeit ist diese Spezies im  $\text{Eu}^{3+}$ -Spektrum nicht sichtbar. Nach 24h in der gesättigten  $\text{CaCO}_3$ -Lösung ist keine Veränderung der Spektren erkennbar, obwohl die



**Abbildung 4.11:**  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ -Excitationsspektren der  $\text{Eu}^{3+}$ -Proben (links) und  ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_{7/2}$ -Excitation der  $\text{Cm}^{3+}$ -Vaterite (rechts) zu verschiedenen Zeitpunkten während der Phasentransformation.

makroskopischen Methoden hier bereits Spuren von Calcit detektieren können. Anscheinend findet der Übergang des  $\text{Cm}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  erst statt, wenn größere Mengen Calcit vorhanden sind.

Nach 36h in Suspension lässt sich im  $\text{Eu}^{3+}$ -Spektrum ein Übergangszustand der Phasentransformation beobachten. Das Spektrum zeigt jetzt fünf verschiedene Spezies. Alle drei bekannten  $\text{Eu}^{3+}$ -Calcit-Spezies sind vorhanden: die Oberflächeneinbauspezies A liegt bei 578,1nm, die auf dem asymmetrisch verzerrten Gitterplatz eingebaute Spezies B bei 578,4nm, die Spezies auf dem  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz C liegt bei 579,6nm und dominiert das Spektrum. Zusätzlich findet man eine starke Schulter bei 579,3nm der Wellenlänge des Signals der  $\text{Eu}^{3+}$ -Vateritspezies. Besonders interessant ist aller-

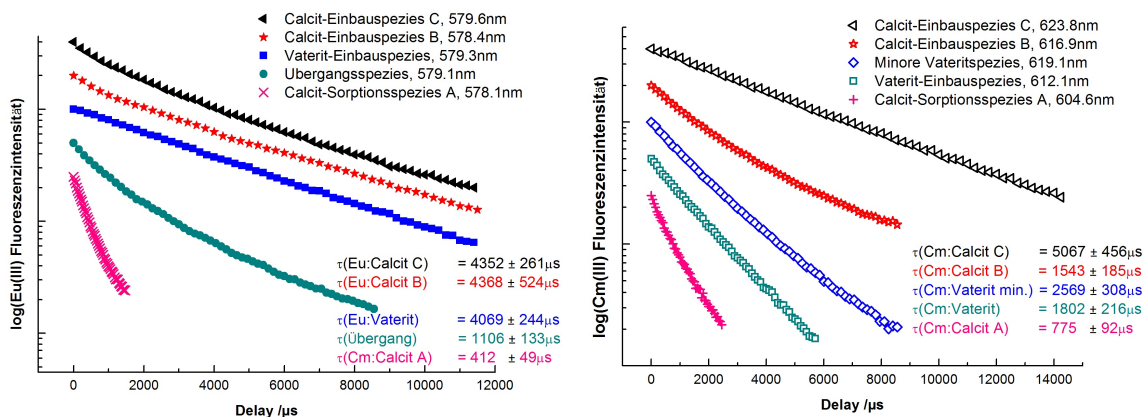
dings das Auftreten einer völlig neuen Spezies bei 579,1nm, deren Signal keiner der Calcit- oder Vaterit-Spezies zugeordnet werden kann.

Nach weiteren 12h in Lösung findet man sowohl im  $\text{Cm}^{3+}$ - als auch im  $\text{Eu}^{3+}$ -Spektrum nur noch die drei bekannten Calcit-Spezies. Die jeweilige Peaklage wird hierbei hervorragend reproduziert, wobei die relativen Intensitäten von denen der Calcite aus Experimenten nahe am Gleichgewicht abweichen. Im  $\text{Cm}^{3+}$ -Spektrum dominiert die Oberflächeneinbauspezies A bei 604,5nm deren Signal mit der  $A_2$ -Bande der symmetrisch eingebauten Spezies C zusammenfällt. Deren  $A_1$ -Bande liegt wiederum bei 623,8nm, der Peak ist breit und zeigt nicht das Aufspaltungsmuster das in den Durchflussreaktorexperimenten gefunden wurde. Die zweite Einbauspezies B bei 616,9nm ist sehr stark unterdrückt und ist deshalb in der breiten Schulter der Spezies C kaum zu erkennen. Sie kann jedoch separat angeregt werden. Ähnliches wurde auch in Durchflussreaktorexperimenten bei sehr niedrigen  $\text{Cm}^{3+}$ -Dotierungen beobachtet. Nach weiteren 24h in der Suspension bleibt das  $\text{Cm}^{3+}$ -Excitationsspektrum weitgehend unverändert, wohingegen im  $\text{Eu}^{3+}$ -Spektrum eine Umverteilung der Speziesverteilung beobachtet wird. Die asymmetrisch eingebaute Spezies B tritt deutlicher hervor und die Peaks sind allgemein klarer definiert.

Das Spektrum der Probe die für vier Monate im Exsiccator verblieben ist, ist identisch mit dem des phasenrein dotierten Vaterits nach 24h im Vakuum. In Abwesenheit einer Lösungsphase findet also keine Transformation statt.

### TRLFS – Lebensdauern

Abb. 4.12 zeigt repräsentative Fluoreszenzabklingprofile aller im  $\text{Eu}^{3+}$ - und  $\text{Cm}^{3+}$ -System im Verlaufe der Phasenumwandlung auftretender Spezies. Die Eu:Vaterit-Spezies hat eine sehr lange Lebensdauer von  $\tau_{\text{Eu:Vaterit}} = 4069 \pm 244 \mu\text{s}$ , die entsprechende  $\text{Cm}^{3+}$ -Spezies hat eine Lebensdauer von  $\tau_{\text{Cm:Vaterit}} = 1802 \pm 216 \mu\text{s}$ . Beides korreliert gemäß Horrocks- bzw. Kimura-Gleichung mit vollständigem Verlust der Hydrathülle. Die Fluoreszenzsonden sind also beide strukturell in den Vaterit eingebaut worden.



**Abbildung 4.12:** Repräsentative Fluoreszenzabklingprofile aller im  $\text{Eu}^{3+}$ - und  $\text{Cm}^{3+}$ -System im Verlaufe der Phasenumwandlung auftretender Spezies.

Die im  $\text{Cm}^{3+}$ -System gefundene minore Spezies hat ebenfalls eine lange Lebensdauer  $\tau_{\text{Cm:VatMin}} = 2569 \pm 308 \mu\text{s}$ , die mit null quencheden Wasserliganden korreliert. Diese Lebensdauer musste auf Grund der starken Dominanz der Hauptspezies bei

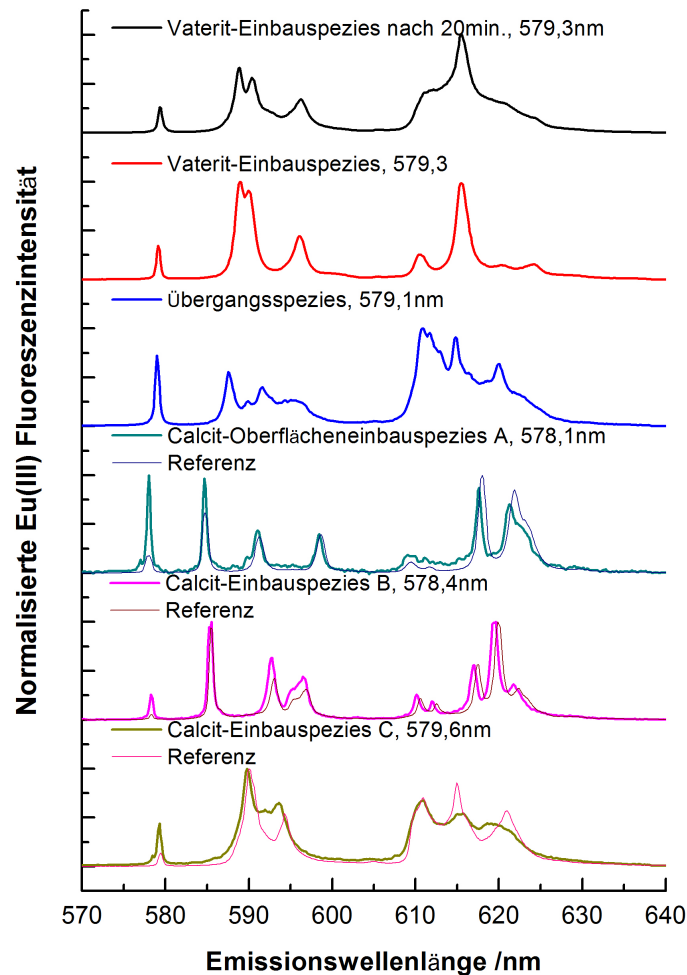
612.1nm durch biexponentielle Anpassung mit deren Lebensdauer als zweiter Komponente angepasst werden.

Die Übergangsspezies welche im  $\text{Eu}^{3+}$ -System nach 36h identifiziert werden konnte, konnte ebenfalls nicht separat angeregt werden. Biexponentielle Fits mit der Lebensdauer einer der Calciteinbauspezies (beide zeigen quasi identische Lebensdauern, s.u.) als zweiter Komponente lieferte jedoch zufriedenstellende Ergebnisse. Auch die Verwendung der Eu:Vaterit-Einbauspezies verändert das Resultat nicht signifikant. Man erhält eine Lebensdauer von  $\tau_{\text{Übergang}} = 1106 \pm 133\mu\text{s}$ . Dies zeigt erneut, dass es sich hier um eine individuelle Spezies handelt, da diese keiner anderen bekannten Spezies im System zugeordnet werden kann. Sie korreliert nach der Horrocks-Gleichung mit Koordination durch 0,5  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle.

Die Spezies, die in den Calcit-dominierten Proben gefunden werden reproduzieren sehr gut die aus früheren Arbeiten bekannten Werte. Die Oberflächeneinbauspezies kann nicht separat angeregt werden, und muss wiederum biexponentiell angepasst werden. Insbesondere im  $\text{Cm}^{3+}$ -System muss hier die Überlappung mit der  $A_2$ -Bande der Spezies C berücksichtigt werden. Es ergeben sich die folgenden Lebensdauern:  $\tau_{\text{Eu:CalcitA}} = 412 \pm 49\mu\text{s}$  und  $\tau_{\text{Cm:CalcitA}} = 775 \pm 92\mu\text{s}$ . Dies zeigt, dass es sich um die erwartete partiell hydratisierte Spezies handelt. Auch die asymmetrisch eingebaute Spezies B kann im  $\text{Cm}^{3+}$ -System nicht selektiv angeregt werden. Dies liegt in der extrem geringen Intensität begründet, wodurch es zu einer starken Überlappung mit dem Signal von Spezies C kommt. Die Lebensdauern betragen hier  $\tau_{\text{Eu:CalcitB}} = 4270 \pm 350\mu\text{s}$  bzw.  $\tau_{\text{Cm:CalcitB}} = 1543 \pm 185\mu\text{s}$ . In beiden Fällen ist eindeutig, dass es sich um vollständig dehydratisierte Spezies handelt. Selbiges gilt – wie erwartet – für Spezies C. Man findet  $\tau_{\text{Eu:Vaterit}} = 3980 \pm 261\mu\text{s}$  und  $\tau_{\text{Cm:Vaterit}} = 5067 \pm 456\mu\text{s}$  in sehr guter Übereinstimmung mit Proben aus Durchflussreaktorexperimenten. Tab. 4.1 fasst diese Ergebnisse zusammen.

**Tabelle 4.1:** Lebensdauern aller Spezies im System  $\text{Eu}^{3+}$ – $\text{Cm}^{3+}$ –Vaterit–Calcit während der Phasenumwandlung.

Spezies		$\lambda_{\text{exc.}}$	Lebensdauer	Calcitref. [79]
Vaterit-Einbauspezies	$\text{Eu}^{3+}$	579,3nm	$4069 \pm 244\mu\text{s}$	—
	$\text{Cm}^{3+}$	612,1nm	$1802 \pm 216\mu\text{s}$	—
Minore Vateritspezies	$\text{Cm}^{3+}$	619,1nm	$2569 \pm 308\mu\text{s}$	—
Übergangsspezies	$\text{Eu}^{3+}$	579,1nm	$1106 \pm 133\mu\text{s}$	—
Calcit-Sorptionsspezies A	$\text{Eu}^{3+}$	578,1nm	$412 \pm 49\mu\text{s}$	$460\mu\text{s}$
	$\text{Cm}^{3+}$	604,6nm	$775 \pm 92\mu\text{s}$	$820\mu\text{s}$
Calcit-Einbauspezies B	$\text{Eu}^{3+}$	578,4nm	$4368 \pm 524\mu\text{s}$	$3610\mu\text{s}$
	$\text{Cm}^{3+}$	616,7nm	$1543 \pm 185\mu\text{s}$	$1453\mu\text{s}$
Calcit-Einbauspezies C	$\text{Eu}^{3+}$	579,6nm	$4352 \pm 261\mu\text{s}$	$3661\mu\text{s}$
	$\text{Cm}^{3+}$	616,7nm	$5067 \pm 456\mu\text{s}$	$4608\mu\text{s}$



**Abbildung 4.13:** Fluoreszenzemissionsspektren aller im System  $\text{Eu}^{3+}$ -Vaterit-Calcit vorhandenen Spezies mit Calcitreferenz (wenn vorhanden<sup>[79]</sup>).

### TRLFS – Emissionsspektren

Wie in Abschn. 2.4.3 beschrieben wurde, lässt sich aus dem Verhältnis der beiden intensivsten Übergänge im  $\text{Eu}^{3+}$ -Emissionsspektrum,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  bzw.  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , sowie deren Aufspaltungsmustern Informationen über das lokale Ligandenfeld der  $\text{Eu}^{3+}$ -Sonde ziehen. Folgerichtig zeigt jede der fünf identifizierten Spezies ein individuelles Emissionsspektrum. Diese sind in Abb. 4.13 dargestellt.

Direkt nach der Fällung besteht das Spektrum aus einer dreifach aufgespaltenen  ${}^7\text{F}_1$ -Bande sowie einer  ${}^7\text{F}_2$ -Bande deren Feinstruktur auf Grund sehr breiter Banden nicht im Detail aufgelöst werden kann. Nach 24h im Vakuum verbleibt die  ${}^7\text{F}_1$ -Feinstruktur nahezu unverändert, wohingegen die hypersensitive  ${}^7\text{F}_2$ -Bande nun deutlich aufgelöst vier Linien zeigt. Zudem ändert sich bei diesem Schritt das  ${}^7\text{F}_1/{}^7\text{F}_2$ -Verhältnis von 0,54 zu 0,99. Nach weiteren vier Monaten im Vakuum wird diese Emission unverändert reproduziert.

Die Übergangsspezies zeigt ein stark aufgespaltenes Spektrum mit einem sehr kleinen  ${}^7\text{F}_1/{}^7\text{F}_2$ -Verhältnis von 0,37. Die einzelnen Linien sind zu breit, um konkretere Aussagen zu machen. Es handelt sich aber eindeutig um ein Ligandenfeld niedriger Symmetrie.

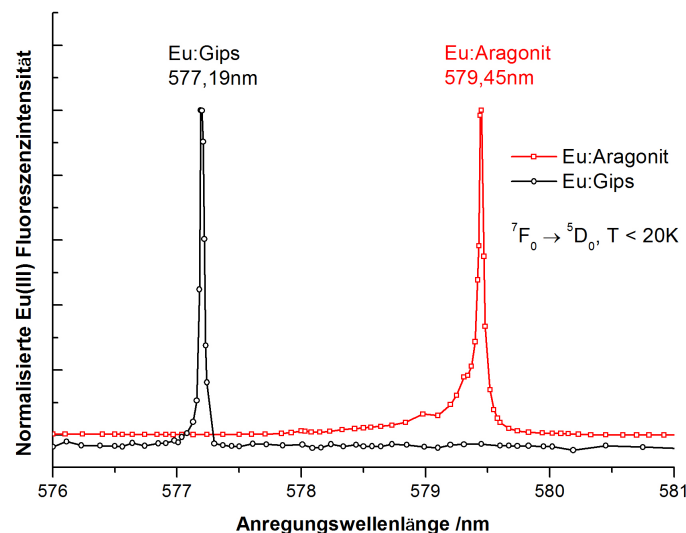
Die Spektren der  $\text{Eu}^{3+}$ -Calcitspezies sind aus den vorangegangenen Durchflussreaktorexperimenten bereits bekannt. Somit konnten diese als Referenzspektren für die Spektren der Spezies in den Calcit-dominierten Proben dienen. In allen Fällen wurde sehr gute Übereinstimmung gefunden. Die Spektren der Spezies A und B sind jeweils vollständig aufgespalten, ein Hinweis auf die niedrige Symmetrie der Koordinationsumgebungen beider Spezies. Das Emissionsspektrum der Einbauspezies C zeigt hingegen eine zweifache Aufspaltung in  ${}^7\text{F}_1$  und dreifache Aufspaltung in  ${}^7\text{F}_2$ . Dies ist die erwartete Aufspaltung für  $\text{Eu}^{3+}$  auf dem Calcit- $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz, und stimmt mit dem überein, was in den früheren Untersuchungen gefunden worden war.

## 4.2 Wechselwirkung mit Gips

Die Untersuchungen zum Gipssystem zielen im Wesentlichen auf das Verständnis des Einflusses des Ligandensystems auf die Art der Interaktion und die Bildung von „solid solutions“. Zu diesem Zweck wird mit dem Aragonitsystem verglichen. Beide Systeme unterscheiden sich signifikant bezüglich Komplexstabilität der beteiligten Liganden  $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{CO}_3^{2-}$ . Es stand zu erwarten, dass man ein stark unterschiedliches Verhalten im ungünstigen Gipssystem im Vergleich zum bevorzugten Aragonitsystem beobachtet. Es war fraglich ob das angebotene Ligandensystem des Gips überhaupt einen strukturellen Einbau begünstigt, oder lediglich Sorption auftritt.

### TRLFS – Europium

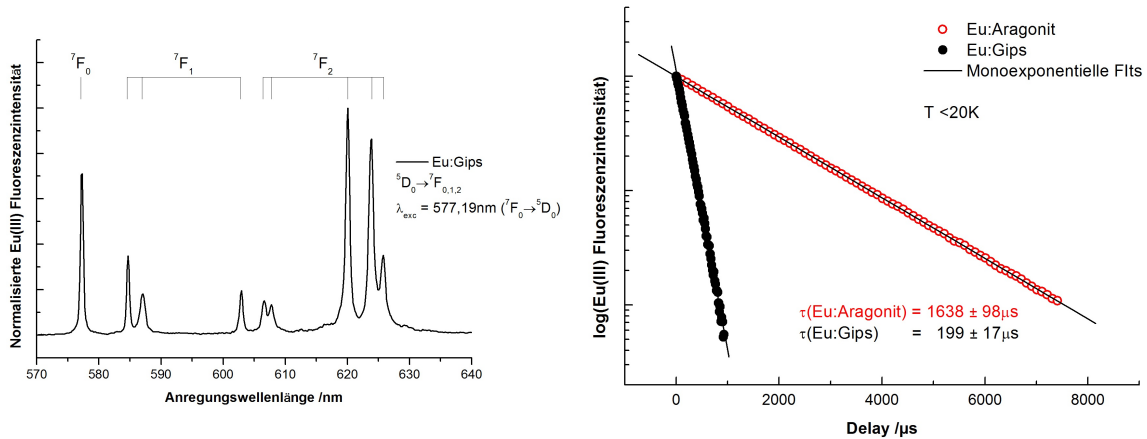
Abb. 4.14 zeigt das Excitationsspektrum des  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten Gipses im Vergleich zu dem des Eu:Aragonits. Beide Systeme beinhalten je eine Spezies. Im Vergleich zum Signal der Eu:Aragonitspezies bei 579,45nm ist das der Eu:Gipspezies stark zu niedrigeren Wellenlängen verschoben. Das Maximum des Signals liegt bei 577,19nm. Dieser Große Unterschied in den Peakpositionen gibt bereits einen Hinweis, dass es sich um verschiedene Formen der Wechselwirkung in den beiden Systemen handelt.



**Abbildung 4.14:** Excitationsspektrum des  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ -Übergangs im Eu:Gips (schwarz) im Vergleich zu Eu:Aragonit (rot) bei  $T < 20\text{K}$



Zur genaueren Speziation müssen allerdings die Emissionsspektren und insbesondere die Fluoreszenzlebensdauern des  $\text{Eu}^{3+}$  in Betracht gezogen werden. Die Emissionsspektren und Lebensdauerplots sind in Abb. 4.15 dargestellt. Das Emissionsspektrum zeigt die vollständige  $(2J+1)$ -Aufspaltung aller Banden, die Koordinationssymmetrie ist also gering. Auf Grund der geringen Symmetrie des  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatzes im Gips ( $C_2$ ) kann dies allerdings nicht zur Unterscheidung zwischen eingebauter und sorbierter Spezies herangezogen werden. Hier liefert die Lebensdauer aber eindeutige Anhaltspunkte. Die Koordinationsumgebung des Gips- $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatzes enthält zwei Wassermoleküle die gemäß Horrocks-Gleichung eine Lebensdauer von  $\tau = 408\mu\text{s}$  bedingen sollten. Tatsächlich findet man jedoch eine weniger als halb so lange Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_{\text{Eu:Gips}} = 199 \pm 17\mu\text{s}$ , die nicht mit nur zwei quenchenden  $\text{H}_2\text{O}$  gerechtfertigt werden kann. Sie entspricht viel mehr 4,8  $\text{H}_2\text{O}$  nach Horrocks, einem typischen Wert für „inner sphere“-Sorptionspezies<sup>[154,155]</sup>. Zum direkten Vergleich ist erneut die Lebensdauer der  $\text{Eu}^{3+}$ -Aragonit-Spezies dargestellt. Die schwache koordinative Wechselwirkung mit den angebotenen Liganden  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verhindert also anscheinend den strukturellen Einbau des dreiwertigen Metalls trotz günstiger Voraussetzungen bezüglich Ionenradius und Koordinationszahl.



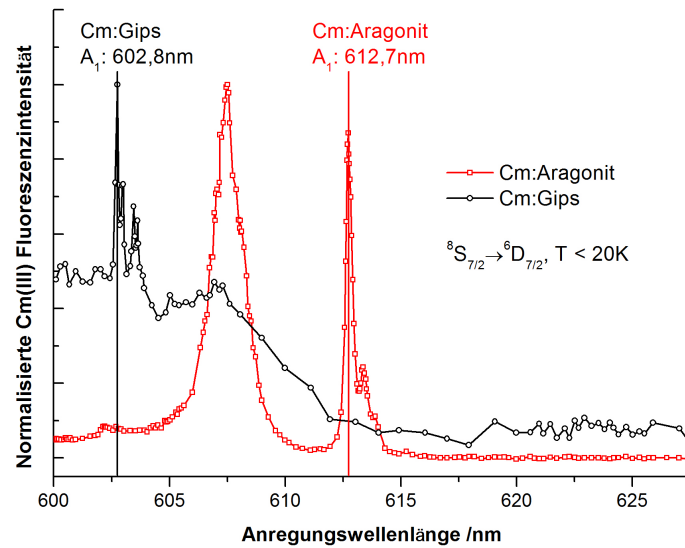
**Abbildung 4.15:**  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$ -Emissionsspektrum des Eu:Gips (links) und Fluoreszenzabklingprofil der Eu:Gips-Spezies mit Eu:Aragonit zum Vergleich. Alles aufgenommen bei  $T < 20\text{K}$  und direkter Anregung über die jeweilige  ${}^7\text{F}_0$ -Bande.

## TRLFS – Curium

Die Experimente zur Wechselwirkung von  $\text{Cm}^{3+}$  mit Gips sind grundsätzlich in guter Übereinstimmung mit den  $\text{Eu}^{3+}$ -Experimenten. Abb. 4.16 zeigt das  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_{7/2}$ -Excitationsspektrum des Cm:Gips wiederum im Vergleich zum Excitationsspektrum des  $\text{Cm}^{3+}$ -dotierten Aragonit. Die bathochrome Verschiebung des Signals der Cm:Gips-Spezies ist sehr schwach ausgeprägt und liegt mit 602,8nm zwischen bekannten Werten für aquatische Komplexe wie  $[\text{Cm}(\text{SO}_4^{2-})_3]^{3-}$  bei 602,2nm<sup>[15]</sup> und „inner sphere“ sorbiertem  $\text{Cm}^{3+}$  bei 603,3nm<sup>[154]</sup>.

Durch direkte Anregung der Spezies wurde der in Abb. 4.17 dargestellte Lebensdauerplot erhalten. Die Lebensdauer ist auch hier sehr kurz und auf Grund der geringen Signalintensität wegen der sehr geringen  $\text{Cm}^{3+}$ -Konzentration (s. Tab. 3.1) mit einem großen Fehler behaftet. Die Anpassung ergibt  $\tau_{\text{Cm:Gips}} = 146 \pm 35\mu\text{s}$ , dies entspricht 3,6 Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre des  $\text{Cm}^{3+}$ . Für Quenching durch die zwei Wassermoleküle in der Gipseinheitszelle erwartet man nach

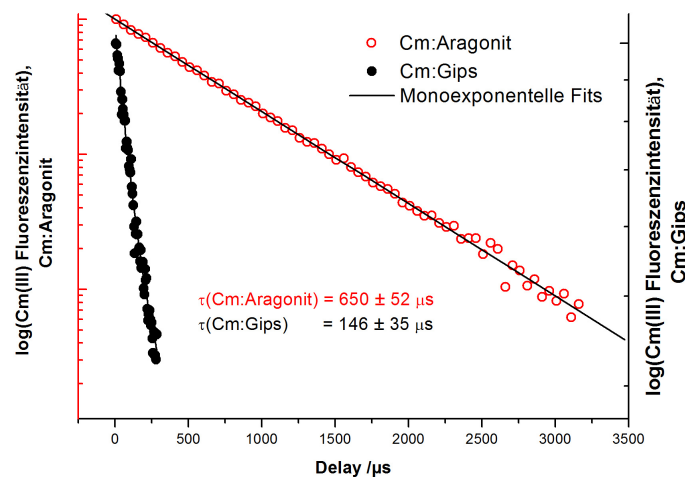




**Abbildung 4.16:**  ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_{7/2}$ -Excitationspektrum des  $\text{Cm}^{3+}$ -dotierten Gips bei  $T < 20\text{K}$  mit dem Excitationspektrum des  $\text{Cm}^{3+}$ -dotierten Aragonit zum Vergleich.

der Kimura-Gleichung  $\tau = 226\mu\text{s}$ . Erneut ist die für strukturellen Einbau erwartete Lebensdauer also keinesfalls mit der gemessenen Lebensdauer in Übereinstimmung zu bringen.

Wie bereits angesprochen resultiert die geringe  $\text{Cm}^{3+}$ -Konzentration der Gipsprobe in sehr geringer Signalintensität. Deshalb konnte kein hochaufgelöstes Emissionsspektrum aufgenommen werden. Grundsätzlich kann aber für  $\text{Cm}^{3+}$  ähnlich argumentiert werden wie bereits beim  $\text{Eu}^{3+}$ . Die Symmetrie der Koordinationsumgebung des  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatzes ist so gering, dass eine Unterscheidung von eingebauten und sorbierten Spezies anhand des Aufspaltungsmusters nicht möglich ist. Zudem sollte das durch  $\text{SO}_4^{2-}$  und Wasser verursachte Ligandenfeld schwach sein und somit keine große Aufspaltung verursachen.



**Abbildung 4.17:** Fluoreszenzabklingprofile des Cm:Gips (schwarz) im Vergleich zu dem des Cm:Aragonit (rot) bei direkter Anregung und  $T < 20\text{K}$ .

### 4.3 Die Apatitgruppe $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ( $\text{X} = \text{F}, \text{OH}$ )

Wie im Abschn. 3.1 bereits beschrieben wurde, war die Synthese von Hydroxylapatit begleitet von der Bildung des Precursor-Minerals Brushit. Aus diesem Grund musste mittels Röntgenpulverdiffraktometrie stets kontrolliert werden welche Mineralphasen im System vorhanden sind. Diese zeigen zudem, dass die erhaltenen Minerale selbst unter Bedingungen unter denen keine Brushit ausfällung beobachtet werden konnte, nur schlecht kristallisiert sind, was sich am schlechten Signal/Rauschen-Verhältnis und der starken Verbreiterung der Linien erkennen lässt. Abb. 4.18 zeigt die Röntgenbeugungsmuster der untersuchten Proben: ein Brushit/HAp-Gemisch, wenig kristalliner Hydroxylapatit (HAp) und Fluorapatit (FAp).

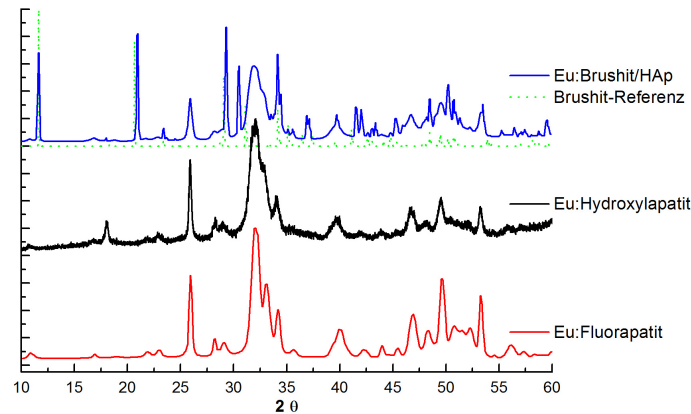


Abbildung 4.18: Röntgenbeugungsmuster der untersuchten Proben: Brushit/HAp-Gemisch, Hydroxylapatit und Fluorapatit.

#### TRLFS – Europium

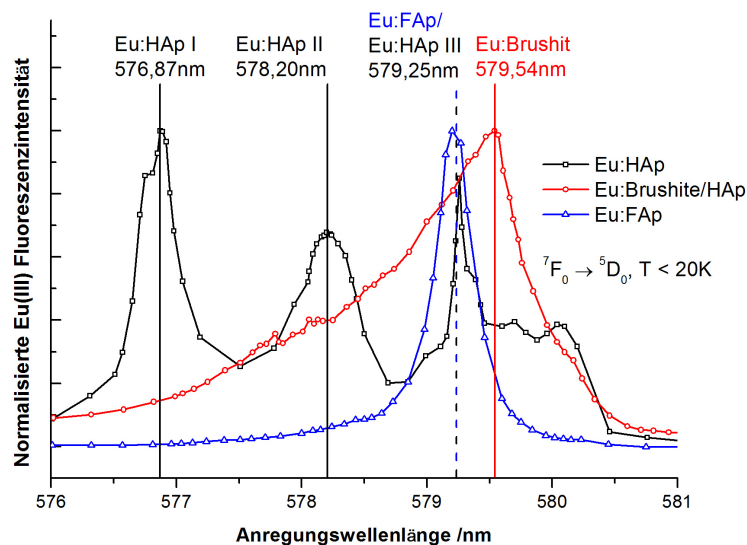


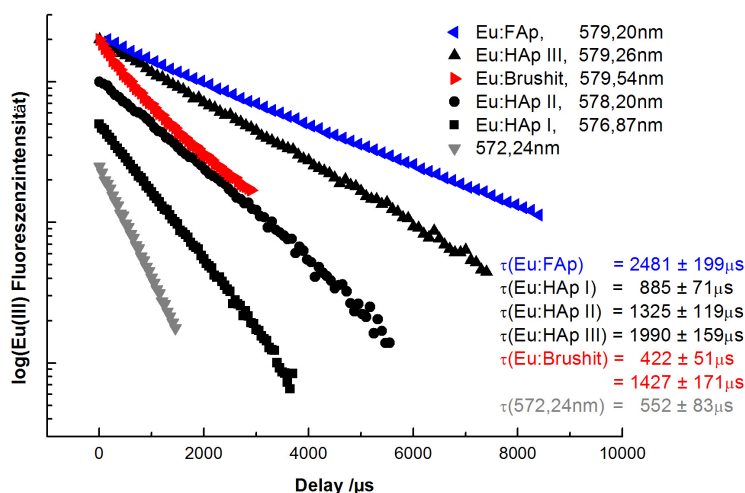
Abbildung 4.19:  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ -Excitationsspektren der drei untersuchten Mineralphasen im  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{PO}_4^{3-}$ -System aufgenommen bei  $T < 20\text{K}$ . HAp: schwarz, FAp: blau, Brushit/HAp-Mischung: rot.

In Abb. 4.19 sind die  $\text{Eu}^{3+}$ - ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ -Excitationsspektren der drei untersuchten Mineralphasen im System  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{PO}_4^{3-}$  dargestellt: Hydroxylapatit (HAp), Fluorapatit (FAP) sowie ein Brushit-Hydroxylapatit-Gemisch. Im Fluorapatit findet sich

nur eine einzelne Spezies bei 579,20nm. Das Signal liegt also im Bereich der für Einbauspezies erwartet wird. Bei fast identischer Verschiebung auf 579,26nm findet sich auch im Hydroxylapatit eine Spezies, Eu:HAp III. Hier zeigt diese allerdings eine sehr ausgeprägte Schulter bei höheren Wellenlängen bis etwa 580,0nm. Im HAp finden sich zudem zwei weitere Spezies: Eu:HAp I bei 576,87nm zeigt eine sehr geringe Rotverschiebung, vergleichbar etwa mit der Sorptionspezies von  $Eu^{3+}$ -dotiertem Gips (577,19nm). Im Bereich zwischen bekannten Einbauspezies und Sorptionspezies findet sich das Signal von Eu:HAp II bei 578,20nm.

Die Intensität der  ${}^7F_1$ -Bande kann zur Quantifizierung herangezogen werden (s. Abschn. 2.4.3). Wird der Bereich der  ${}^7F_1$ -Bande um 590nm als Integralbereich des Excitationsspektrums gesetzt, kann anhand der integralen Intensität der einzelnen  ${}^7F_0$ -Banden eine relative Quantifizierung der einzelnen Spezies erfolgen. Im Hydroxylapatit liegen die Spezies in folgenden relativen Anteilen vor: 37% Eu:HAp I, 36% III und 27% II. Um Aussagen über Platzbesetzungen und Speziation treffen zu können, müssen die Emissionsspektren und Lebensdauern herangezogen werden. Zusätzlich zu den gezeigten Spezies findet man sehr intensive Absorption im Bereich um 572nm. Dies würde auf eine extrem schwache Koordination hindeuten. Die Emissionsspektren lassen allerdings fraglich erscheinen, ob hier überhaupt  $Eu^{3+}$  angeregt wurde (s.u.).

Das Anregungsspektrum des Brushit/HAp-Gemischs zeigt ein extrem verbreitertes Signal, dessen Maximum zum HAp und FAp auf 579,54nm rotverschoben ist. Das Signal hat allerdings auf der blauen Seite des Spektrums eine langgezogene Flanke, die den gesamten Bereich der Spezies im HAp abdeckt. Ein derart verbreitertes Signal kann nicht von einer einzelnen, klar definierten Spezies verursacht werden.



**Abbildung 4.20:** Lebensdauern der oben beschriebenen Spezies im  $Ca^{2+}$ - $PO_4^{3-}$ -System aufgenommen bei  $T < 20K$ .

Die beiden  $Ca^{2+}$ -Gitterplätze des Apatits unterscheiden sich hinsichtlich der Koordinationssymmetrie und im Falle des Hydroxylapatits auch bezüglich der Lebensdauer. Der Ca1-Gitterplatz ist  $C_3$ -symmetrisch durch  $PO_4^{3-}$ -Sauerstoffe koordiniert. Somit sollte  $Eu^{3+}$  auf diesem Gitterplatz geringe Aufspaltung der  ${}^7F_1$ - und  ${}^7F_2$ -Bande und eine lange Lebensdauer zeigen. Der Ca2-Gitterplatz hat eine niedrigere Koordinationszahl (7 statt 9) wesentlich geringere Symmetrie und ist außer durch  $PO_4^{3-}$  auch durch  $X^-$  koordiniert. Die niedrige Symmetrie verursacht die vollständige Aufspal-

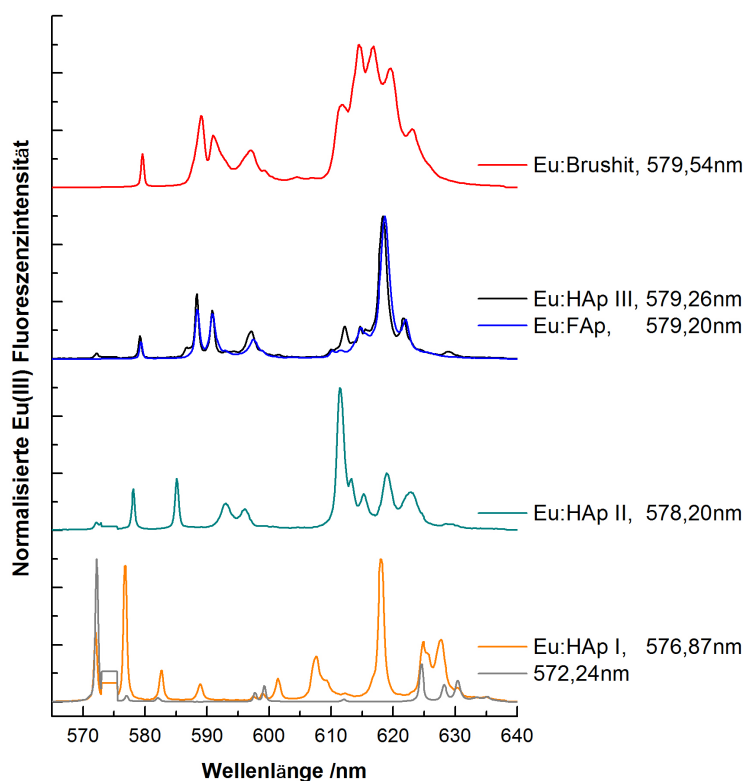
tion aller Banden, während Koordination durch  $\text{OH}^-$  im HAp zu einer verkürzten Lebensdauer führt.

Die aus den Plots in Abb. 4.20 ermittelten Lebensdauern lassen erste Rückschlüsse auf die Speziation zu. Die Lebensdauer der Spezies Eu:HAp I  $\tau_{Eu:HApI} = 885 \pm 71 \mu\text{s}$  ist recht kurz und korreliert mit 0,6 quenchenden Wasserliganden in der ersten Koordinationssphäre. Zusammen mit der schwachen Rotverschiebung – also schwachen Koordination – deutet dies auf den Ca2-Gitterplatz mit niedrigerer Koordinationszahl und Koordination durch  $\text{OH}^-$  hin. Die Lebensdauer der ähnlichen Spezies Eu:FAP und Eu:HAp III sind hingegen mit  $\tau_{Eu:FAP} = 2481 \pm 199 \mu\text{s}$  bzw.  $\tau_{Eu:HApIII} = 1990 \pm 159 \mu\text{s}$  sehr lang und zeigen klar, dass beide Spezies nicht von Wasser oder Hydroxyl koordiniert werden. Die starke Rotverschiebung der  ${}^7\text{F}_0$ -Bande deutet zudem auf eine starke Koordination hin, was eindeutig auf strukturellen Einbau auf dem Ca1-Gitterplatz koordiniert durch neun Phosphatsauerstoffe hinweist. Die Lebensdauer der Spezies Eu:HAp II liegt zwischen denen der Spezies I und III, sie beträgt  $\tau_{Eu:HApII} = 1325 \pm 119 \mu\text{s}$ . Dies korreliert ebenfalls mit vollständigem Verlust der Hydrathülle, es handelt sich also um eine weitere Einbauspezies. Regt man die ungewöhnlich intensive Absorptionsbande bei 572,24nm direkt an, erhält man eine Lebensdauer von  $\tau_{572,24\text{nm}} = 552 \pm 83 \mu\text{s}$ . Dies entspricht Quenching durch 1,3  $\text{H}_2\text{O}$ .

Die direkte Anregung im Maximum des Excitationsspektrums des  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten Brushit/HAp-Gemischs zeigt kein monoexponentielles Fluoreszenzabklingprofil. Vielmehr erhält man zwei Lebensdauern  $\tau_{Eu:BrushitI} = 422 \pm 51 \mu\text{s}$  und  $\tau_{Eu:BrushitII} = 1427 \pm 171 \mu\text{s}$ . Die kurze Lebensdauer entspricht hierbei 1,9  $\text{H}_2\text{O}$ . Es könnte sich also um den von zwei Wassern koordinierten  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz des Brushit handeln, aber auch eine Sorptionsspezies an einem der Minerale ist denkbar. Die Lebensdauer der zweiten Spezies ähnelt der der Eu:HAp II-Spezies, hat also ebenfalls die Hydrathülle vollständig verloren, was im vorhandenen System nur durch Einbau auf dem Ca1-Gitterplatz des Hydroxylapatit zu erklären ist. Da das Material generell eine geringe Kristallinität aufweist, ist wahrscheinlich davon auszugehen, dass die HAp-Struktur im sehr wenig kristallinen Material noch verzerrt vorliegt. Dies liefert wiederum einen Hinweis auf die Speziation von Eu:HAp II.

Alle im System vorhandenen Spezies zeigen vollständige  $(2J+1)$ -Aufspaltung aller Banden im betrachteten Bereich, wie in Abb. 4.21 erkennbar ist. Dies lässt eine Unterscheidung der beiden  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplätze anhand der Aufspaltung leider nicht zu. Für den höhersymmetrischen Ca1-Gitterplatz war eigentlich zweifache Aufspaltung in  ${}^7\text{F}_1$  und dreifache Aufspaltung der  ${}^7\text{F}_2$ -Bande erwartet worden. Diese Symmetrie ist aber anscheinend ausreichend gestört, so dass dieses Muster weder im Fluorapatit noch für Eu:HAp III erkennbar ist. Für alle anderen Spezies (auf verzerrtem Ca1-Platz, auf dem verzerrten oder ungestörten Ca2-Platz oder für potenzielle Oberflächenspezies) war ohnehin vollständige Aufspaltung zu erwarten. Die Emission der Spezies Eu:HAp I zeigt deutliche Überlagerung der Emission bei 572,24nm, was eine eindeutige Interpretation weiter erschwert. Da die Anregungswellenlänge der Spezies Eu:HAp I bei der niedrigsten Wellenlänge der drei Eu:HAp-Spezies liegt, ist der Effekt hier am stärksten ausgeprägt.

Die Emission nach Anregung bei 572,24 ist ungewöhnlich für  $\text{Eu}^{3+}$ . Die mit großem Abstand intensivste Bande ist die  ${}^7\text{F}_0$ -Bande, die nochmals in zwei Linien aufgespalten ist. Die  ${}^7\text{F}_1$ -Bande ist dreifach aufgespalten, die Aufspaltung ist hierbei geradezu riesig. Die Bande erstreckt sich über einen Bereich von mehr als 15nm.



**Abbildung 4.21:**  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$ -Emissionsspektren der Spezies im  $Ca^{2+}-PO_4^{3-}$ -System bei  $T < 20K$ .

Die  $^7F_2$ -Bande ist ebenfalls vollständig aufgespalten. Die Aufspaltung ist hier nicht besonders groß, allerdings ist die Bande im Vergleich zu den anderen  $^7F_2$ -Banden in diesem und anderen untersuchten Systemen um mehr als 10nm rotverschoben. All diese Beobachtungen sind höchst ungewöhnlich für  $Eu^{3+}$ -Emissionsspektren – dies gilt insbesondere für die große Verschiebung der  $^7F_2$ -Bande – und lassen es zweifelhaft erscheinen, dass es sich hier um „normale“  $Eu^{3+}$ -Fluoreszenz handelt.

### TRLFS – Curium

Die Hydroxylapatitexperimente wurden mit Curium nachvollzogen, lieferten allerdings keine übereinstimmenden Ergebnisse. Das  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_{7/2}$ -Excitationsspektrum ist in Abb. 4.22 dargestellt. Man beobachtet zwei sehr breite Übergänge mit geringer Rotverschiebung auf 597,0 bzw. 606,9nm. Beide können als  $A_1$  und  $A_2$  identifiziert werden. Die Breite der Signale zeigt allerdings, dass es sich hier nicht um eine wohldefinierte Spezies, sondern viel mehr um eine Vielzahl ähnlicher aber nicht identischer Spezies handelt. Dies ist typisch sowohl für Sorptionspezies als auch für dotierte Minerale geringer Kristallinität.

Die Emissionsspektren (s. Abb. 4.23) bestätigen die Annahme, dass es sich um eine Verteilung von mehreren Spezies handelt. Bei Anregung im Bereich der  $A_1$ -Bande erhält man stets schmale Emissionsbanden an derselben Stelle der Anregung, die in ihrer Intensität das Excitationsspektrum widerspiegeln. Bei Anregung in der  $A_2$ -Bande beobachtet man schwache Emission bei der Anregungswellenlänge und eine breite Emission im gesamten Bereich der  $A_1$ -Bande.

Bei Anregung über die beiden Banden erhält man praktisch identische biexponentielle Abklingprofile, die sich durch die Lebensdauern  $\tau_{Cm:HApI} = 471 \pm 57\mu s$  und

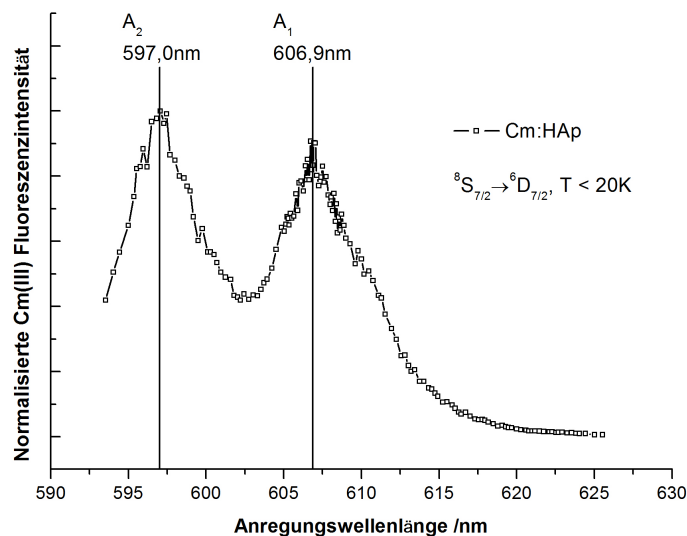


Abbildung 4.22:  ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_{7/2}$ -Excitationsspektrum des Cm:HAp bei  $T < 20\text{K}$ .

$\tau_{\text{Cm:HAp II}} = 1322 \pm 198 \mu\text{s}$  anpassen lassen. Die kurze Lebensdauer entspricht hier 0,5  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden, die lange hingegen vollständigem Verlust der Hydrathülle. Dies würde zur Verteilung des  $\text{Cm}^{3+}$  auf die beiden  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplätze passen. In diesem Fall sollten aber zwei klar getrennte Signale mit geringerer Linienbreite beobachtet werden. Anscheinend sind die Koordinationsumgebungen beider Spezies ausreichend ähnlich und breit verteilt, dass sie sich bei der Anregung komplett überlappen.

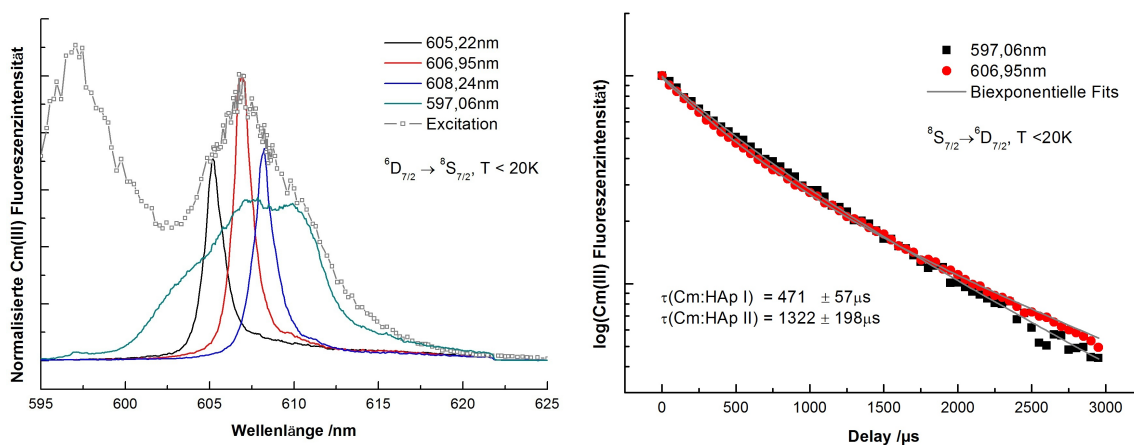


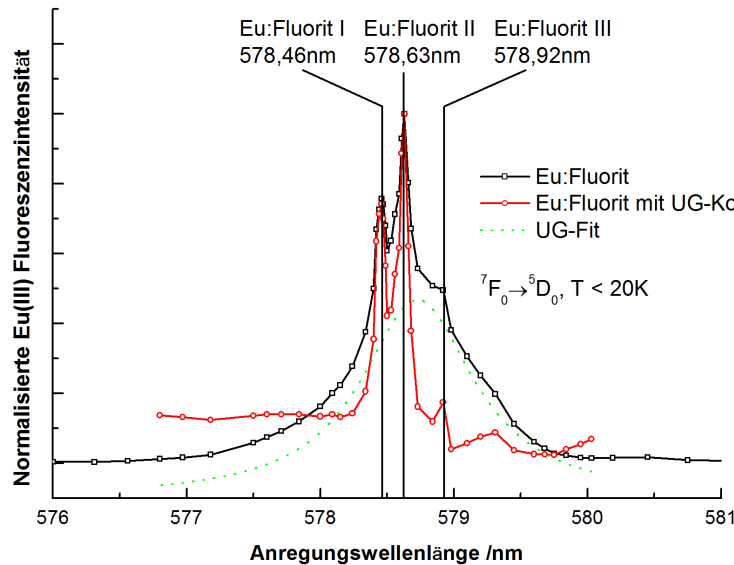
Abbildung 4.23: Emissionsspektren des Cm:HAp nach Anregung bei verschiedenen Wellenlängen mit Excitationsspektrum zum Vergleich (links) und Fluoreszenzabklingprofile nach Anregung in  $A_1$  bzw.  $A_2$  mit biexponentiellen Fits. Jeweils bei  $T < 20\text{K}$ .

## 4.4 Fluoreszenz in $\text{Eu}^{3+}/\text{Cm}^{3+}$ -dotiertem Fluorit

### TRLFS – Europium

Als einfaches binäres System wurde der Fluorit zum genaueren Verständnis des Einflusses der Anionenbindungsstärke untersucht. Sämtliche Proben zeigen jedoch recht ungewöhnliche Fluoreszenz, die nicht anhand einfacher  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cm}^{3+}$ -Speziation erklärt werden kann. Wie in Abschn. 2.2.3 beschrieben wurde, ist dies ein auch in natürlichen Fluoriten häufig auftretendes Phänomen, für das verschiedene Erklärungsansätze existieren.

In Abb. 4.24 ist das gemessene  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ -Excitationsspektrum des  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten  $\text{CaF}_2$  dargestellt. Es ist charakterisiert durch zwei nahe beieinander liegende, scharfe Peaks bei 578,46nm (Eu:Fluorit I) und 578,63nm (Eu:Fluorit II), sowie einer Schulter bei 578,92nm (Eu:Fluorit III). Dieses Muster ist allerdings überlagert von einem breiten Untergrundsignal, das eine klare Trennung der Peaks verhindert. Fittet man einen derartigen Untergrund an das Spektrum an, wie durch die grüne unterbrochene Linie angezeigt, erhält man das in rot dargestellte Spektrum, in dem die einzelnen Peaks klar aufgelöst sind. Anlass zu einer derartigen Anpassung geben insbesondere die Lebensdauern, wie im Folgenden geschildert wird.



**Abbildung 4.24:**  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ -Excitationsspektrum des Eu:Fluorit bei  $T < 20\text{K}$  (schwarz). Angepasstes breites Untergrundsignal (grün) sowie das Differenzspektrum (rot).

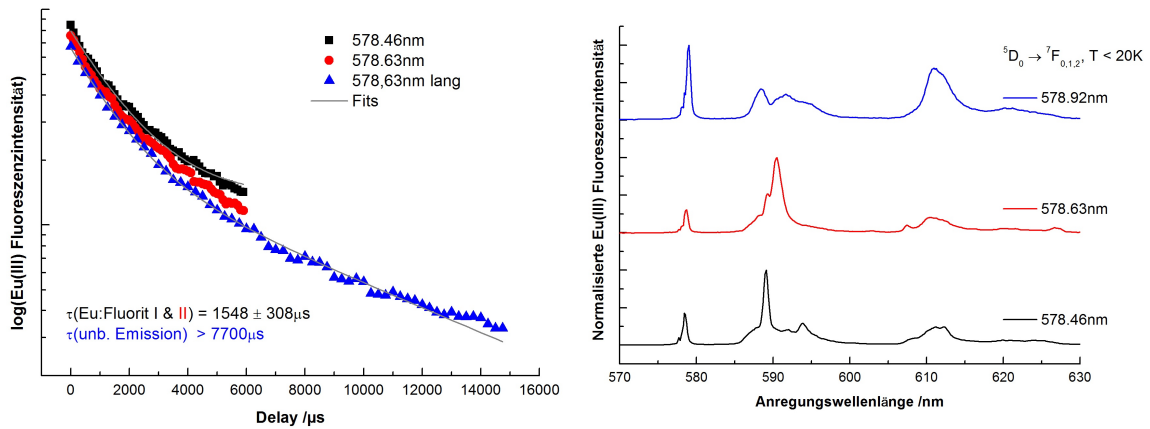
Die Lebensdauern sind in Abb.4.25 dargestellt. Alle Plots sind eindeutig nicht monoexponentiell. Die biexponentielle Anpassung liefert allerdings stets eine sehr lange Komponente  $\tau_{lang} > 7700\mu\text{s}$  die nicht mit Fluoreszenz des  $\text{Eu}^{3+}$  in Einklang zu bringen ist. Dies gilt insbesondere, da die zweite Komponente länger wird, je länger die Messung dauert. Ein völliges Verschwinden der Fluoreszenzemission wurde auch nach 20ms noch nicht beobachtet. Zudem liefern auch Fits mit einem konstanten Offset zufriedenstellende Ergebnisse. Die Lebensdauer der beiden Spezies ist identisch und liefert unabhängig von der Funktion der Anpassung  $\tau_{\text{Eu:Fluorit I,II}} = 1548 \pm 308\mu\text{s}$ . Es handelt sich also um zwei  $\text{Eu}^{3+}$ -Einbauspezies ohne Hydrathülle.

Die Emissionsspektren bei Anregung der drei Spezies liefern wenig weitere Anhaltspunkte. Die Emissionsspektren sind individuell unterschiedlich, was zeigt, dass sich tatsächlich mindestens drei Spezies im System befinden. Die Spektren sind jedoch erwartungsgemäß überlagert vom Untergrundsignal, wodurch sich breite Banden und schlecht aufgelöste Linien ergeben, die die Bestimmung der Koordinationssymmetrie schwierig machen. Der hohen Symmetrie des  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatzes des Fluorit scheint jedoch keine der Spezies zu entsprechen.

### TRLFS – Curium

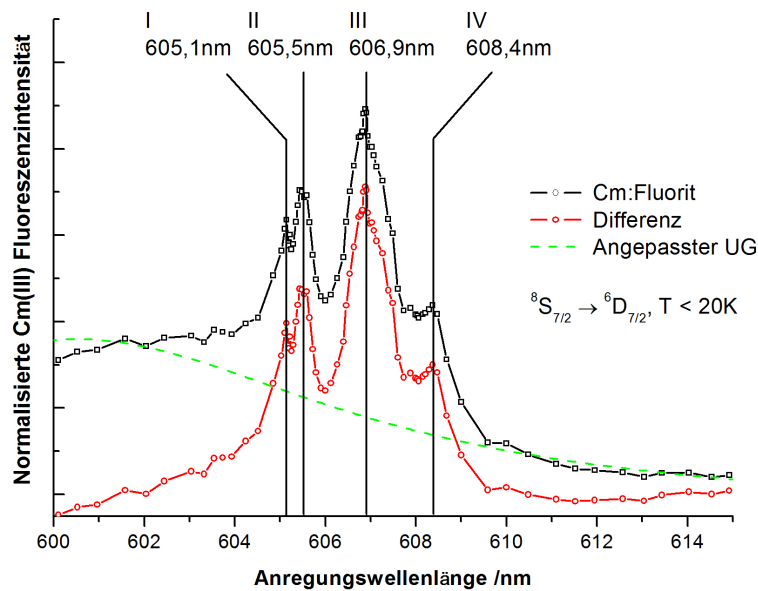
Die Ergebnisse zum  $\text{Cm}^{3+}$ -dotierten Fluorit decken sich im Wesentlichen mit den für Eu:Fluorit gewonnenen. Auch in diesem Fall ist der  $\text{Cm}^{3+}$ -Fluoreszenz ein breiter Untergrund überlagert, der die Signale aller Spezies des Systems überdeckt





**Abbildung 4.25:** Lebensdauerplots nach direkter Anregung bei 578,46nm bzw. 578,63nm, letzteres mit verschiedenen Zeitschritten sowie monoexponentielle Anpassung mit Offset (578,46nm) und biexponentieller Fit mit sehr langer Komponente (links).  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$ -Emission nach selektiver Anregung der  ${}^7\text{F}_0$ -Banden der einzelnen Spezies.

und eine extrem lange Fluoreszenz aufweist. Abb. 4.26 zeigt das gemessene  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_{7/2}$ -Excitationsspektrum, wiederum mit einem angepassten Untergrund und dem resultierenden Differenzspektrum. Es sind vier Peaks vorhanden, bei 605,1nm (Cm:Fluorit I), 605,5nm (Cm:Fluorit II), 606,9nm (Cm:Fluorit III) und 608,4nm (Cm:Fluorit IV). Die geringe Rotverschiebung insbesondere der ersten beiden Peaks, deutet auf vergleichsweise schwache Koordination hin und liegt eher im typischen Bereich für  $\text{Cm}^{3+}$ -Sorptionspezies.



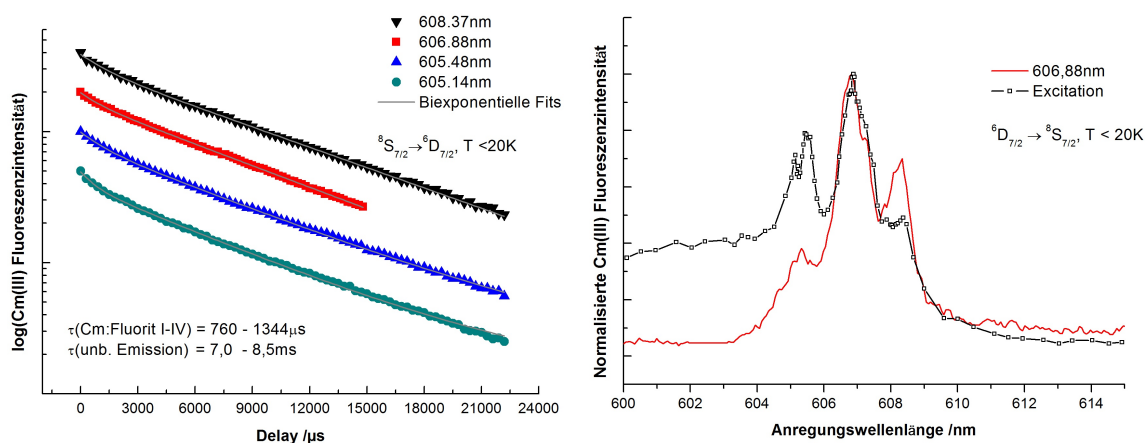
**Abbildung 4.26:**  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_{7/2}$ -Excitationsspektrum des Cm:Fluorit bei  $T < 20\text{K}$  (schwarz). Angepasstes breites Untergrundsignal (grün) sowie das Differenzspektrum (rot).

Die Lebensdauern werden bei allen Anregungswellenlängen dominiert von einer extrem langen Komponente die je nach Anpassung bei  $\tau_{\text{lang}} = 7014 \mu\text{s}$  bis  $8401 \mu\text{s}$  liegt. Dies ist länger als selbst für vollständig ungequenchte  $\text{Cm}^{3+}$ -Fluoreszenz erwartet wird. Die Bestimmung der kurzen Komponente gestaltet sich auf Grund der Dominanz der langen Komponente schwierig. Je nach Anpassung erhält man  $\tau_{\text{Cm:Fluorit}} = 762 - 1344 \mu\text{s}$ , diese Werte sind allerdings mit großen Fehlern behaftet



und nicht belastbar. Sie korrelieren allerdings sämtlich mit vollständigem Verlust der Hydrathülle.

Das Emissionsspektrum nach Anregung bei 606,9nm spiegelt alle Banden des Excitationsspektrums wieder, auch die mit höherer Anregungsenergie. Die Signale der einzelnen Spezies liegen wahrscheinlich zu dicht als das sie selektiv angeregt werden könnten. Eine Aufspaltung des Grundzustands ist nicht zu erkennen.



**Abbildung 4.27:** Fluoreszenzabklingprofile nach gezielter Anregung der Banden des Excitationsspektrums mit biexponentiellen Anpassungen (links). Emissionsspektrum nach Anregung bei 606,9nm mit Excitationsspektrum zum Vergleich (rechts). Alles bei  $T < 20K$  gemessen.

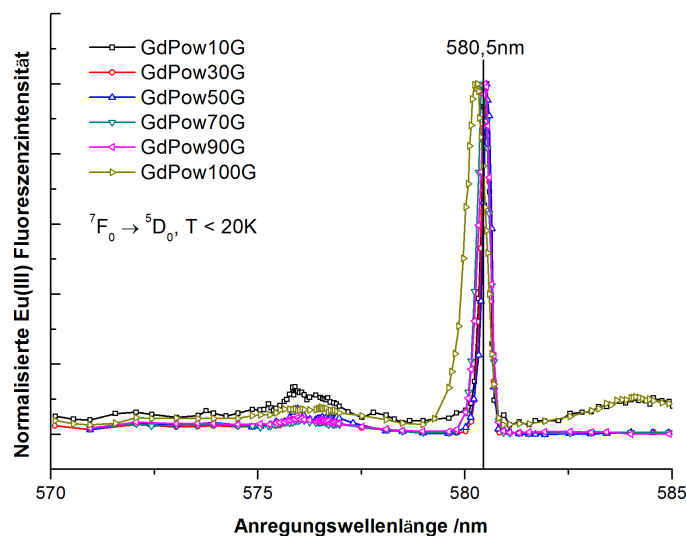
## 4.5 Die Mischreihe Powellit – NaEuMoO<sub>4</sub>

Die Untersuchung des Powellit besteht aus zwei Teilen. Einerseits wurden Pulverproben einer kompletten Mischreihe mit den Mitteln der site-selektiven  $\text{Eu}^{3+}$ -TRLFS untersucht, andererseits wurden polarisationsabhängige Messungen an einem Einkristall des selben Systems durchgeführt.

### Untersuchung der Mischreihe mit der site-selektiven TRLFS

Die Mischreihe besteht aus sechs Pulverproben mit unterschiedlichem  $\text{Gd}^{3+}$ -Gehalt. Die Benennung der Proben erfolgt als GdPowXXG, wobei XX den prozentualen  $\text{Gd}^{3+}$ -Gehalt angibt. Als Fluoreszenzsonde enthalten alle Proben je 500ppm  $\text{Eu}^{3+}$ . Es wurde stets ein  $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ -Excitationsspektrum sowie Emissionsspektren und Lebensdauern der gefundenen Spezies aufgenommen. Die Lebensdauern sind im Powellit allerdings von eingeschränktem Nutzen, da das Molybdat selbst einen Quencheffekt auf das  $\text{Eu}^{3+}$  hat. Auf Grund der Herstellung ist allerdings eindeutig, dass alle Proben wasserfrei sind.

In Abb. 4.28 sind die  $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ -Excitationsspektren dargestellt. Man findet für alle Proben einen scharfen Peak bei 580,5nm. Nur das NaGd-Endglied der Reihe (GdPow100G) zeigt eine leichte Verschiebung des Signals auf 580,3nm sowie eine Verbreiterung. Diese Spezies weist die größte Rotverschiebung aller im Rahmen dieser Arbeit identifizierten  $\text{Eu}^{3+}$ -Spezies auf, man kann also davon ausgehen, dass es sich hier um eine Einbauspezies handelt. Auf Grund des Syntheseverfahrens war dies ohnehin erwartet worden.



**Abbildung 4.28:**  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ -Excitationsspektrum der Powellit-Mischreihe bei  $T < 20\text{K}$ . Die Zahl im Namen der Probe gibt die prozentualen  $\text{Gd}^{3+}$ -Konzentration an.

Die Emissionsspektren der Eu:Powellit-Spezies in den verschiedenen Proben sind nahezu identisch. Das Spektrum zeichnet sich durch ein extrem kleines  ${}^7F_1/{}^7F_2$ -Verhältnis aus ( ${}^7F_1/{}^7F_2 = 0,10$ ), was ein weiteres Indiz für sehr starke Koordination ist. Die  ${}^7F_1$ -Bande ist dreifach, die  ${}^7F_2$ -Bande vierfach aufgespalten, dies passt weder zu der idealen Symmetrie des Powellit- $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz  $D_{2d}$ , noch zur realen  $S_4$ -Symmetrie. Der Einbau führt also zur Verzerrung der Koordinationssphäre des Gitterplatzes. Die stark untersrückte  ${}^7F_0$ -Bande und die vierfache Aufspaltung der  ${}^7F_2$ -Bande zeigen jedoch, dass die Symmetrie der  $\text{Eu}^{3+}$ -Koordination Symmetrieelemente niedriger Ordnung enthält.

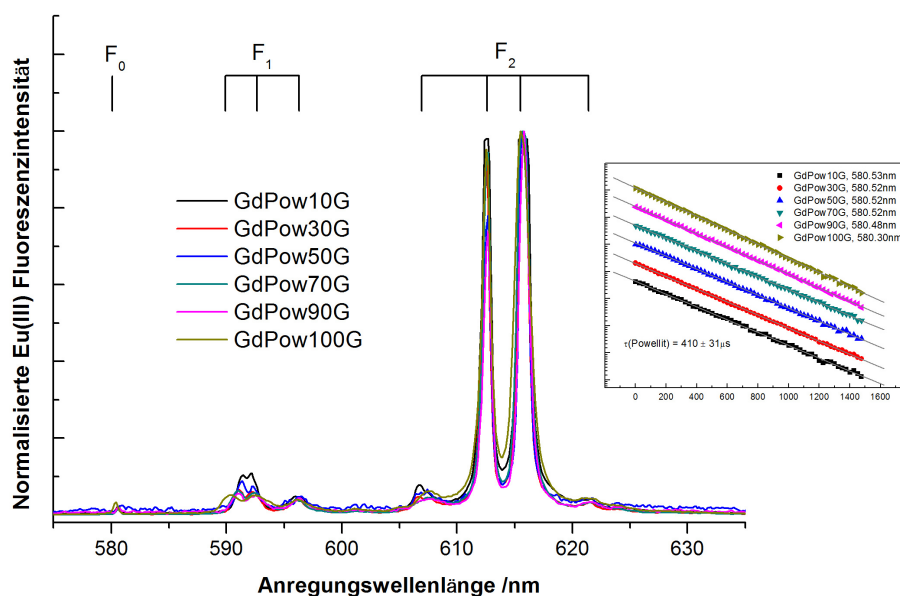
Wie angesprochen liefern die Lebensdauern keinen Beitrag zur Speziation. Sie ist im Rahmen des Fehlers für alle Proben identisch mit  $\tau = 410 \pm 31 \mu\text{s}$ . Dies korreliert nach der Horrocks-Gleichung mit zwei quencheden Wassermolekülen, ist aber tatsächlich durch Quenching der umgebenden  $\text{MoO}_4^{2-}$ -Liganden bedingt.

### Polarisationsabhängige Messung am Einkristall

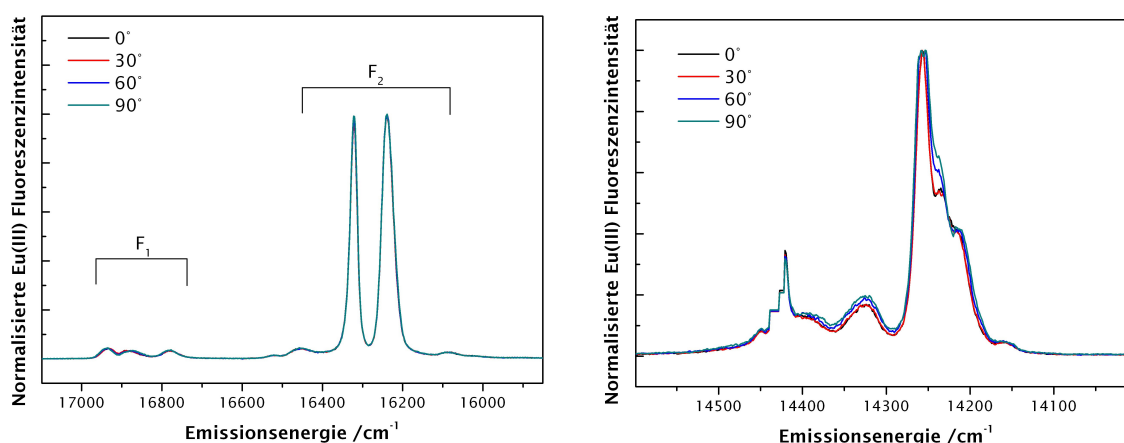
Zur genauen Aufklärung der durch den Austausch  $\text{Na}^+ + \text{Eu}^{3+} \longleftrightarrow 2\text{Ca}^{2+}$  induzierten Verzerrung wurden polarisationsabhängige Messungen an einem GdPow100G-Einkristall ( $\text{Na}_{0,5}\text{Gd}_{0,4995}\text{Eu}_{0,0005}\text{MoO}_4$ ) durchgeführt. Der Kristall war so geschnitten, dass der Laser im  $45^\circ$  Winkel auf die (100)-Oberfläche des Kristalls trifft. Für die ideale Symmetrie der Powellitstruktur  $D_{2d}$  und die reale Symmetrie  $S_4$  erwartet man Polarisationseffekte bei der  ${}^7F_4$ -Bande bzw.  ${}^7F_2$ -Bande, beide wurden untersucht.

Die Messung wird mit dem beschriebenen Aufbau durchgeführt (s. Abschn. 3.2). Da die Polarisationsebene des Lasers nicht bekannt ist, wird diese in  $10^\circ$  Schritten gedreht und jeweils Emissionsspektren aufgenommen. Die Spektren der Zwischenschritte bei jeweils  $30^\circ$  sind in Abb. 4.30 dargestellt.

Wie man deutlich erkennt, zeigt die  ${}^7F_2$ -Bande keinerlei Effekt bei der Rotation der Polarisationsebene des Lasers. Für  $\text{Eu}^{3+}$  in der  $S_4$ -Symmetrie des unverzerrten  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz wäre eine Bande bei  $\sigma$ - und zwei bei  $\pi$ -Polarisation erwartet worden. Diese Symmetrie kann für das substituierende  $\text{Eu}^{3+}$  also ausgeschlossen werden.



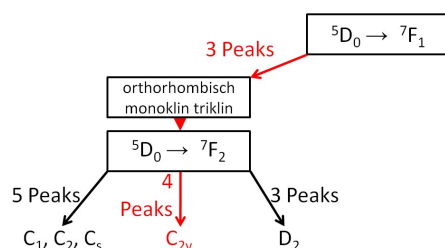
**Abbildung 4.29:**  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$ -Emissionsspektren der Eu:Powellit-Spezies in den einzelnen Proben der Mischreihe nach selektiver Anregung über die  $^7F_0$ -Bande bei  $T < 20\text{K}$ . Einschub: Lebensdauer-Plots der Spezies in allen Proben.



**Abbildung 4.30:** Polarisationsabhängigkeit der  $^7F_2$ - (links) und  $^7F_4$ -Bande (rechts) in  $30^\circ$ -Schritten.

Im Falle der idealen  $D_{2d}$ -Symmetrie erwartet man einen Effekt der Drehung der Polarisations Ebene auf die Aufspaltung der  $^7F_4$ -Bande. Diese sollte bei  $\sigma$ -Polarisation zweifach und bei  $\pi$ -Polarisation nicht aufgespalten sein. Man erkennt bei der Messung zwar einen leichten Effekt der Rotation, dieser ist aber nicht mit dem für  $D_{2d}$ -Symmetrie beschriebenen in Einklang zu bringen. Auch diese Symmetrie der  $\text{Eu}^{3+}$ -Koordination muss also verworfen werden.

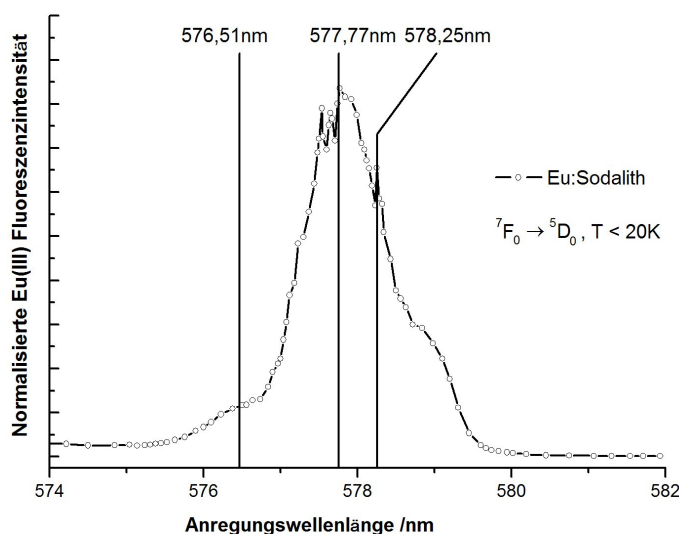
Betrachtet man die Befunde der polarisationsabhängigen Messungen zusammen mit dem Aufspaltungsmuster, das bei den Pulvermessungen gefunden wurde, so kann die Symmetrie der  $\text{Eu}^{3+}$ -Koordinationsumgebung bestimmt werden. Eine dreifache Aufspaltung in  $^7F_1$  und vierfache Aufspaltung der  $^7F_2$ -Bande, sowie das Fehlen einer Polarisationsabhängigkeit sprechen eindeutig für eine  $C_{2v}$ -Punktsymmetrie (s. Abb. 4.31). Diese leitet sich aus der ursprünglichen  $S_4$ -Symmetrie durch Verlust des Drehspiegelsymmetrieelements ab.



**Abbildung 4.31:** Bestimmung der Punktgruppe anhand der beschriebenen Beobachtungen. Ausschnitt aus Abb. 2.19

## 4.6 Inkorporation von $\text{Eu}^{3+}$ in Sodalith

Sodalith ist ein der Zeolithgruppe zuzuordnendes Mineral, das aus Alumosilikatkäfigen besteht in deren Zentren  $\text{Cl}^-$ -Ionen von je vier  $\text{Na}^+$ -Kationen umgeben sind. Die Sodalithstruktur ist ein häufig wiederkehrendes Element in vielen komplexeren Zeolithen, wie den technisch wichtigen Zeolithen Zeolith A und Zeolith Y. In der untersuchten Sodalithprobe sitzt  $\text{Ca}^{2+}$  auf den  $\text{Na}^+$ -Plätzen um das zentrale  $\text{Cl}^-$ -Anion in jedem  $\beta$ -Käfig. Dies kann wiederum durch  $\text{Eu}^{3+}$  ersetzt werden. In der Sodalithstruktur sind aber auch andere Substitutionen denkbar.

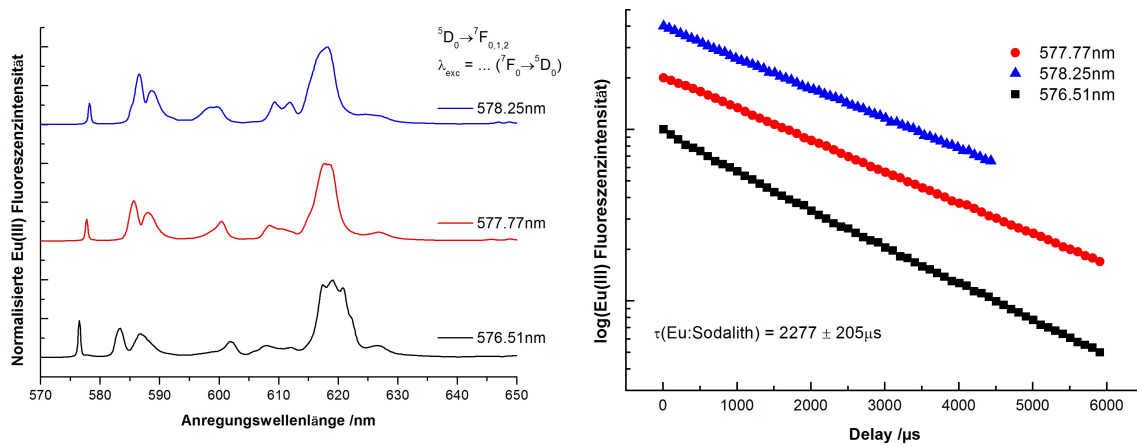


**Abbildung 4.32:**  $7F_0 \rightarrow 5D_0$ -Excitationsspektrum des Eu:Sodalith aufgenommen bei  $T < 20\text{K}$ .

Abb. 4.32 zeigt das  $7F_0 \rightarrow 5D_0$ -Excitationsspektrum des  $\text{Eu}^{3+}$ -substituierten Sodaliths. Es zeigt einen breiten aber strukturierten Peak um 577,8nm mit einer Schulter bei 576,51nm. Die breite des Signals ist ein klares Indiz für eine Verteilung von Spezies anstelle einzelner wohldefinierter Spezies. Die geringe bathochrome Verschiebung des Signals zeigt zudem, dass die Koordination relativ schwach ist.

Die Emissionsspektren variieren je nach gewählter Anregungswellenlänge nicht wesentlich, sind allerdings auch nicht völlig identisch. Die Banden sind relativ breit zeigen aber in allen Fällen vollständige Aufspaltung der  $7F_1$ - und  $7F_2$ -Bande. Sie sind in Abb. 4.33 links dargestellt.

Der rechte Teil von Abb. 4.33 zeigt die zugehörigen Lebensdauerplots. Die Fluoreszenzemissionen zeigen alle monoexponentielles Abklingverhalten und verlaufen nahezu parallel zueinander. Die vorhandenen Spezies innerhalb der Verteilung haben



**Abbildung 4.33:**  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$ -Emissionsspektren nach Anregung bei verschiedenen Wellenlängen im Bereich der  ${}^7\text{F}_0$ -Bande bei  $T < 20\text{K}$  (links). Lebensdauer-Plots bei Anregung bei den selben Wellenlängen, ebenfalls bei  $T < 20\text{K}$  (rechts).

also identische Fluoreszenzlebensdauern. Die ermittelte Lebensdauer entspricht nach Horrocks vollständig dehydratisierten Spezies, sie beträgt  $\tau_{\text{Eu:Sodalith}} = 2277 \pm 205 \mu\text{s}$ . Es kann also ausgeschlossen werden, dass das  $\text{Eu}^{3+}$  nur an der Oberfläche sorbiert ist und auch, dass Wasser mit in die Struktur eingebettet wurde.

Eine Verteilung mehrerer ähnlicher aber nicht identischer Spezies mit schwacher Koordination bei vollständigem Verlust der Hydrathülle spricht für eine Substitution des  $\text{Ca}^{2+}$  auf den  $\text{Na}^+$ -Plätzen um das  $\text{Cl}^-$ -Zentralion.



# 5. Diskussion der Ergebnisse

## 5.1 Das $\text{CaCO}_3$ -System

Das  $\text{CaCO}_3$ -System ist im Rahmen dieser Arbeit ausführlich untersucht worden. Alle wasserfreien Polymorphe wurden synthetisiert und bezüglich ihrer Wechselwirkung mit  $\text{Cm}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  charakterisiert. Diese ist in allen Fällen sehr stark und stets ist der Einbau in Form einer substitutionellen „solid solution“ die bevorzugte Form der Wechselwirkung.

### 5.1.1 Calcit und Vaterit

Der Calcit ist die für den Endlagersicherheitsnachweis relevanteste der drei Mineralphasen. Das Verständnis seines Wechselwirkungsverhaltens mit den dreiwertigen Actiniden hat direkte Bewandnis für den Endlagersicherheitsnachweis. In vorangegangenen Arbeiten waren im  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten Calcit drei verschiedene Spezies nachgewiesen und als Oberflächeneinbau- oder Sorptionsspezies (A), Einbauspezies auf einem verzerrten  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz (B) und Einbauspezies auf einem nahezu unverzerrten  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz identifiziert worden.

Diese Ergebnisse konnten im Rahmen dieser Arbeit für  $\text{Cm}^{3+}$ -dotierten Calcit nachvollzogen werden. Es wurden ebenfalls drei Spezies identifiziert, deren  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_{7/2}$ -Signale charakteristische bathochrome Verschiebungen, Emissionsspektren und Lebensdauern aufweisen. Spezies A findet man im Excitationsspektrum bei der geringsten Rotverschiebung (604,8nm). Die  $A_1$ -Bande der Spezies ist allerdings von der  $A_2$ -Bande der Spezies C überlagert, was zu Problemen bei Quantifizierung und Charakterisierung der Spezies führt. Dies gilt insbesondere für die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer. Diese ist mit  $\tau_A = 820 \pm 111 \mu\text{s}$  zwar korreliert mit vollständigem Verlust der Hydrathülle, aber dennoch ist sie deutlich kürzer als die anderen beobachteten Lebensdauern. Da davon auszugehen ist, dass die lange Lebensdauer der Spezies C hier mit angeregt wurde, ist es also vernünftig anzunehmen, dass die Lebensdauer tatsächlich kürzer ist. Somit handelt es sich auch hier, wie schon im  $\text{Eu}^{3+}$ -System, um eine teilhydratisierte Oberflächeneinbauspezies. Die Emission zeigt keine Aufspaltung der Kramers-Dubletts des Grundzustands. Dies ist im Einklang mit der geringen bathochromen Verschiebung. Beides deutet auf die schwache Koordination dieser Sorptionsspezies hin.

Das Signal der Spezies B weist eine deutlich stärkere Rotverschiebung auf (616,7nm). Die Koordination ist also deutlich stärker. Auch die Lebensdauer ist wesentlich länger. Sie beträgt hier  $\tau_B = 1453 \pm 116\mu s$ . Es handelt sich also eindeutig um eine  $\text{Cm}^{3+}$ -Einbauspezies, die ihre Hydrathülle vollständig abgegeben hat. Spezies C wiederum weist die größte Rotverschiebung aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten  $\text{Cm}^{3+}$ -Spezies auf. Das Signal ist relativ zum Aquoion um mehr als 30nm auf 624,4nm verschoben. Zudem zeigt der Grundzustand eine dreifache Aufspaltung von  $23\text{cm}^{-1}$ . Beides sind Effekte starker Koordination. Die Aufspaltung zeigt zudem, dass sich  $\text{Cm}^{3+}$  auf einem Gitterplatz trigonaler Symmetrie befindet<sup>[153]</sup>, wie man es für den Calcit- $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz erwartet. Die Fluoreszenzlebensdauer ist mit  $\tau_C = 4608 \pm 382\mu s$  sehr lang. Spezies C ist also eindeutig eine Einbauspezies auf dem  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz des Calcitgitters.

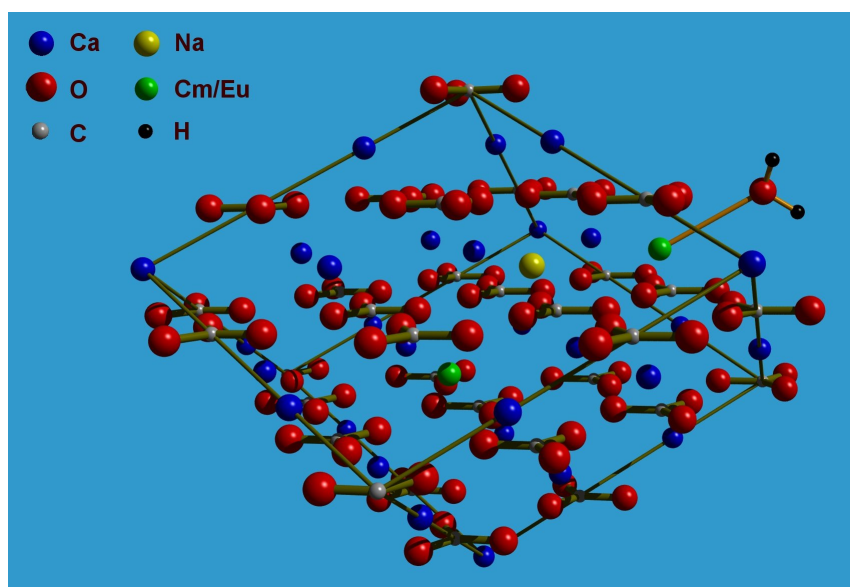
Der Vergleich der Anregungsspektren der mit  $\text{Na}^+$  (Cm:Calcit(Na,Gd)) und  $\text{K}^+$  (Cm:Calcit(K,Gd)) hergestellten Proben belegt den Effekt dieser Substitution sehr deutlich. Während für Cm:Calcit(Na,Gd) ein Signal für jede der drei Spezies A, B und C beobachtet wird, zeigt das Spektrum des Cm:Calcit(K,Gd) nur einen Peak. Das Signal der Sorptionsspezies A ist weiterhin vorhanden, jedoch ist kein Signal einer der Einbauspezies detektierbar. Offensichtlich ist in Abwesenheit von  $\text{Na}^+$  ein Ausgleich der Überschussladung des  $\text{Cm}^{3+}$  nicht länger möglich, wodurch der Einbau in das Calcitgitter verhindert wird. Die Sorption auf der Kristalloberfläche (A) ist dagegen flexibler und wird durch die Änderung des Elektrolyten nicht beeinträchtigt. Dies bestätigt vorhergegangene Untersuchungen am  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten Calcit, die gezeigt hatten, dass im  $\text{K}^+$ -System zusätzliche Aufspaltungen der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$ -Emissionsbanden der Einbauspezies C auftreten. Dies zeigt, dass die Koordinationsumgebung des  $\text{Eu}^{3+}$  in Gegenwart von  $\text{K}^+$  zusätzliche Verzerrungen erfährt, welche durch den Einbau von  $\text{K}^+$  oder Ausweichen auf einen gänzlich anderen Ladungsausgleichmechanismus induziert werden<sup>[78,79]</sup>. Zusammen genommen zeigen die Erkenntnisse des Cm:Calcit und Eu:Calcit im  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -System eindeutig, dass der Ladungsausgleich über die gekoppelte Substitution mit  $\text{Na}^+$  erfolgt:  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cm}^{3+} + \text{Na}^+ \longleftrightarrow 2\text{Ca}^{2+}$ .

Genauere Hinweise auf die Speziation der beiden Einbauspezies liefern Monte-Carlo-Simulationen auf Grundlage der Eu:Calcit-Daten. Simulationen der „solid solution“-Mischreihe  $\text{CaCO}_3 - \text{NaEu}(\text{CO}_3)_2$  zeigen die Ausbildung einer dolomitartigen Schichtstruktur für die „solid solution“<sup>[156]</sup>. In diesem Modell stellt Spezies C  $\text{Cm}^{3+}$  bzw.  $\text{Eu}^{3+}$  auf geordneten Plätzen innerhalb der Struktur dar, in direkter Umgebung des für den Ladungsausgleich sorgenden  $\text{Na}^+$ . Spezies B sitzt hingegen auf Plätzen am Rande einer solchen Domäne, wo größere Verzerrungen der Struktur auftreten. Bei den geringen Konzentrationen des dreiwertigen Kations in den untersuchten Proben liegt die Anzahl der beiden Plätze in der selben Größenordnung.

Abb. 5.1 fasst das auf Grundlage der spektroskopischen Daten gesammelte Strukturmodell zusammen.

Die gewonnenen Ergebnisse haben zu einem deutlich verbesserten Verständnis dieses hochrelevanten Systems geführt. Allerdings traten auch neue Fragen auf. Beispielsweise klären die Ergebnisse zum aus dem Durchflussreaktor erhaltenen Calcit nicht, inwiefern es sich hier um eine thermodynamisch stabile Speziesverteilung handelt. Hierzu sollen die Ergebnisse bezüglich der Phasentransformation von Vaterit zu Calcit zusätzliche Erkenntnisse liefern. Die beobachtete Oberflächenspezies könnte bei





**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung des aus den spektroskopischen Daten gewonnenen Strukturmodells für  $\text{Cm}^{3+}$ -/ $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten Calcit

der langsam ablaufenden Präzipitation im Durchflussreaktor auch ein Artefakt einer Übergangsstufe zum Einbau sein. Liefern die durch Umwandlung aus Vaterit erhaltenen Calcite dieselben Spezies, ist dies ein deutlicher Hinweis auf eine thermodynamische Triebkraft, die die Bildung *genau dieser* „solid solution“ begünstigt. Bildet sich die selben Spezies bei dieser Reaktion mit gänzlich anderem Ablauf und insbesondere anderer Kinetik kann es sich bei keiner der Spezies um kinetische Artefakte handeln.

Die große Menge spektroskopischer und mikroskopischer Daten, die von den  $\text{Eu}^{3+}$ - und  $\text{Cm}^{3+}$ -dotierten Proben gesammelt wurde, zeigen deutlich, dass es sich bei der Phasenumwandlung um einen Prozess in vier Schritten handelt. Zunächst bildet sich bei der Präzipitation ein wenig kristallines Vaterit-ähnliches Mineral. Dies zeigen sowohl die REM-Aufnahmen des Materials als auch die stark verbreiterten Linien im  $\text{Cm}^{3+}$ -Excitationsspektrum und insbesondere im  $\text{Eu}^{3+}$ - ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ -Excitationsspektrum.

Im Vakuum wandelt sich diese Vorstufe innerhalb von 24h in kristallinen Vaterit um. Mittels REM findet man ausschließlich framboidalen Kugeln, wie sie für Vaterit typisch sind. Das XRD-Beugungsmuster zeigt ebenfalls reinen, kristallinen Vaterit. Dies resultiert in schärferen Linien in den Fluoreszenzspektren. Diese zeigen, dass sich auch mit dieser  $\text{CaCO}_3$ -Phase eine „solid solution“ ausbildet. Sowohl  $\text{Cm}^{3+}$  als auch  $\text{Eu}^{3+}$  bilden eine Hauptspezies aus, die als Einbauspezies charakterisiert werden kann. Im  $\text{Cm}^{3+}$ -System findet man zudem eine minore Spezies die ebenfalls in das Vateritwirtsgitter eingebaut ist. Die Aufspaltung des  $\text{Eu}^{3+}$ - ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$ -Emissionsspektrums korreliert mit tetragonaler Symmetrie der Koordinationsumgebung. Die  ${}^7\text{F}_1$ -Bande ist dreifach, die  ${}^7\text{F}_2$ -Bande vierfach aufgespalten. Für den  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz des Vaterits erwartet man allerdings geringe Symmetrie. Da nicht davon auszugehen ist, dass sich die Symmetrie des Systems durch den Einbau erhöht ist wahrscheinlich, dass die für niedrige Symmetrie zu erwartende fünfte Linie der  ${}^7\text{F}_2$ -Bande nicht aufgelöst oder zu schwach ist.

Bringt man diesen Vaterit in Kontakt mit  $\text{CaCO}_3$ -gesättigter Lösung beginnt die Phasenumwandlung. Zu Beginn ist der Prozess noch recht langsam: Nach 24h in der Lösung können anhand erster rhomboedrischer Kristallite im REM und dem Calcit-(104)-Peak im XRD geringe Mengen Calcit nachgewiesen werden. Die Gastkationen wechseln allerdings nicht in ausreichendem Maße, in die neugebildete Mineralphase um detektiert werden zu können.

Bereits nach 36h in der Lösung detektiert XRD keinerlei Vaterit mehr. Im REM werden allerdings nachwievor einzelne Vateritpartikel zwischen den noch recht kleinen Calcitrhomboedern gefunden. Die TRIFS-Resultate zeigen schließlich, dass diese Phase als Übergangszustand der Transformation aufgefasst werden kann. In dieser Phase ist der Vaterit schon weitgehend aufgelöst und Calcit wird noch immer neu gebildet. Dies wird deutlich, durch das Auftreten einer zusätzlichen Spezies im  $\text{Eu}^{3+}$ -Excitationsspektrum. Die  ${}^7\text{F}_0$ -Bande dieser Spezies liegt bei 579,1nm. Die direkte Anregung zeigt ein stark aufgespaltenes Emissionsspektrum und eine Lebensdauer die auf teilweise Hydratisierung schließen lässt. Da ausgeschlossen ist, dass es sich hier um eine der bekannten Eu:Calcit oder Vaterit-Spezies handelt, muss es sich also um  $\text{Eu}^{3+}$  im Verlaufe der Repräzipitation handeln. Es kann sich hierbei sowohl um durch Auflösung freigelegtes  $\text{Eu}^{3+}$  im Vaterit, als auch um noch nicht vollständig inkorporiertes  $\text{Eu}^{3+}$  in Calcit handeln. Diese direkte Beobachtung des Übergangs erlaubt somit auch den Rückschluss, dass es sich um einen lösungsvermittelten Mechanismus mit Auflösung und anschließender Wiederausfällung handelt.

Zwei Tage nachdem die Proben in Kontakt mit der Lösung gebracht wurden sind im REM nur noch rhomboedrische Calcitkristallite zu beobachten. Auch das XRD-Spektrum zeigt ausschließlich Calcitsignale. Die REM-Aufnahmen in dieser Stufe der Umwandlung bestätigen die Schlussfolgerungen bezüglich des Mechanismus. Nachdem zuvor Calcitrhomboeder aufgewachsen auf Vateritkugeln beobachtet wurden, findet man nun rhomboedrische Kristallite mit sphärischen Hohlräumen. Dies kann nur erklärt werden, wenn man annimmt, dass sich der Vaterit aufgelöst hat, um unmittelbar an Ort und Stelle wieder auszufallen. Auch die Fluoreszenzsonden zeigen nun die vom Calcit aus Durchflussreaktorexperimenten bekannten Spezies. Allerdings sind die Linien recht breit, was auf geringe Kristallinität des Materials hindeutet. Die Phasenumwandlung ist somit noch nicht endgültig abgeschlossen.

Nach weiteren 24h in Suspension zeigt das  $\text{Eu}^{3+}$ -Excitationsspektrum eine Verringerung der Linienbreiten, die mit einer Umverteilung der Anteile der drei Spezies einhergeht. Das  $\text{Cm}^{3+}$ -Excitationsspektrum sowie Beugungsmuster und REM-Aufnahmen zeigen keine Veränderung mehr. Die Phasentransformation ist also nach 72h in gesättigter  $\text{CaCO}_3$ -Lösung (96h nach der Fällung) abgeschlossen.

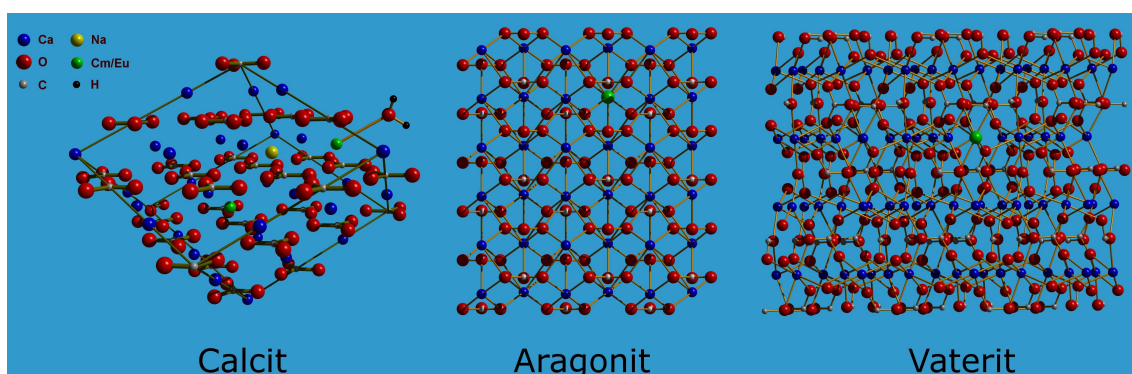
Diese Ergebnisse haben mehrere Implikationen für das „solid solution“-System  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cm}^{3+}$ - $\text{CaCO}_3$ . Zunächst konnte gezeigt werden, dass beide dreiwertigen f-Elemente auch im Vaterit strukturellen Einbau zeigen, und zwar als einzige Art der Wechselwirkung, sieht man vom Übergangszustand der Phasenumwandlung ab. Der durch die Phasenumwandlung gebildete Calcit bestätigt die zuvor erhaltenen Ergebnisse aus Experimenten nahe dem Gleichgewicht. Alle bekannten Spezies werden sehr gut reproduziert. Die Bildung identischer Calcit-„solid solutions“ in MFR-Experimenten und der Phasentransformation zeigt, dass die beobachtete Speziesverteilung mit allergrößter Wahrscheinlichkeit einer thermodynamischen Triebkraft folgt. Dies gilt insbesondere unter Berücksichtigung der Tatsache, dass  $\text{Cm}^{3+}$  auch in statischen

Batchexperimenten auf ähnliche Weise in Calcit eingebaut wird<sup>[155]</sup>. Zudem zeigt der verzögerte Übergang des  $\text{Eu}^{3+}$  und  $\text{Cm}^{3+}$  in den neugebildeten Calcit die große Rückhaltekapazität, die mit dem strukturellen Einbau verbunden ist.

Der Mechanismus der Umwandlung konnte ebenfalls aufgeklärt werden. Alle Befunde zeigen übereinstimmend, dass die Transformation über Auflösung des Vaterit unmittelbar gefolgt von Wiederausfällung des Calcits erfolgt. Die Beobachtung des Übergangszustands mit teilhydratisiertem  $\text{Eu}^{3+}$  zeigt dies eindeutig. Die Folgerung wird weiterhin unterstützt von der Beobachtung, dass im Exsiccator im Vakuum – also in Abwesenheit jeglicher Lösungsphase – keinerlei Phasenumwandlung selbst nach vier Monaten (30-fach verlängerte Reaktionszeit) detektiert werden kann.

### 5.1.2 Aragonit

Die Untersuchungen zum Aragonit zeigen im direkten Vergleich mit den anderen  $\text{CaCO}_3$ -Phasen den Einfluss struktureller Parameter auf die Wechselwirkung der dreiwertigen f-Elemente mit Mineralphasen. Der Vergleich des Calcits mit Vaterit gibt bereits einen ersten Hinweis. Während im Vaterit eine dominante, sowie eine stark untergeordnete Einbauspezies beobachtet wird, zeigt der Calcit neben zwei Einbauspezies zusätzlich eine Sorptionsspezies, die unter teilweisem Erhalt der Hydrathülle in die Calcitoberfläche eingebaut ist. Die Struktur des Minerals und die Koordinationszahl des Gitterplatzes haben also offensichtlich einen Einfluss auf die Art und dem Umfang der gebildeten „solid solution“. Es bleibt allerdings festzuhalten, dass in allen Modifikationen der strukturelle Einbau die Interaktion dominiert. Abb. 5.2 stellt die Interaktionsmodi von dreiwertigen Metallionen mit den drei Mineralphasen schematisch gegenüber.



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung der Wechselwirkung in den drei  $\text{CaCO}_3$ -Modifikationen Calcit (links), Aragonit (mitte) und Vaterit (rechts).

Wie dargestellt wurde, findet man im Aragonit nur eine Einbauspezies und keinerlei Sorption wie sie im Calcit identifiziert wurde. Die Spezies im Aragonit ist charakterisiert durch relativ kurze Lebensdauern, die aber dennoch eindeutig vollständigen Verlust der Hydratation anzeigen. Die Emissionsspektren sind insbesondere im  $\text{Cm}^{3+}$ - aber auch im  $\text{Eu}^{3+}$ -System stark aufgespalten, was durch die starke Koordination bei geringer Symmetrie des  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz des Aragonit begründet ist.

Da es sich um Polymorphe handelt, müssen Unterschiede in der Wechselwirkung auf Unterschiede in der Struktur zurückzuführen sein. Es liegt nahe anzunehmen, dass die Koordinationszahl hierbei eine signifikante Rolle spielt. Tatsächlich lässt sich

die Anzahl der im System vorhandenen Spezies mit der Koordinationszahl direkt korrelieren: Calcit, KZ 6/3 Spezies; Vaterit 8/2; Aragonit 9/1. Höhere Koordinationszahlen scheinen also den strukturellen Einbau zu vereinfachen. Dies ist insofern verständlich, als die bevorzugten Koordinationszahlen der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden acht und neun sind.

Auch die Größe des Gitterplatzes spielt sicherlich eine Rolle.  $\text{Ca}^{2+}$  steht bezüglich seines Ionenradius am Übergang von der von kleinen Kationen bevorzugten Calcit- zur von größeren Kationen bevorzugten Aragonitstruktur. Beispielsweise kristallisieren die Carbonate aller schwereren Erdalkalimetalle (ab  $\text{Sr}^{2+}$  mit Ionenradius  $r_{\text{Sr}^{2+}}^{\text{VI}} = 1,18$ ) in der Aragonitstruktur. Ein größerer Gitterplatz ist flexibler bei der Aufnahme von Gastionen. Generell geht der Einbau relativ zum Wirt kleinere Gastionen einfacher von statten, als für zu große Ionen.

Weiterhin zeigt die Untersuchung des Aragonitsystems, dass  $\text{CO}_3^{2-}$ -Liganden in der Lage sind, ein sehr starkes Kristallfeld zu erzeugen. Dies wird besonders deutlich durch die im Cm:Aragonit beobachtete Aufspaltung des Grundzustands des  $\text{Cm}^{3+}$ . Die hier gefundene Aufspaltung übertrifft mit  $66\text{cm}^{-1}$  die größte bisher gemessene Aufspaltung ( $36\text{cm}^{-1}$ ) um fast das Doppelte. Dies ist insbesondere als Bezugssystem für andere Mineralphasen mit schwächerem Ligandenfeld von Interesse.

Die Kombination starker Koordination, mit günstiger Koordinationszahl und einem flexiblen Gitter machen den Aragonit zum idealen System für die Bildung einer „solid solution“ mit den dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden. Andere Formen der Wechselwirkung werden folgerichtig nicht beobachtet.

## 5.2 Wechselwirkung mit Gips

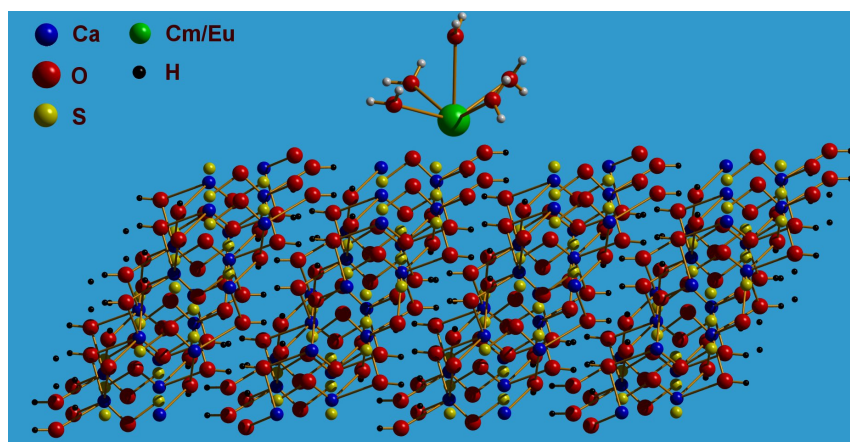
Eine der Kernfragen dieser Arbeit ist es, ob sich die im Calcit gefundenen Ergebnisse auf andere  $\text{Ca}^{2+}$ -Mineralphasen übertragen lassen. Falls dies nicht der Fall sein sollte, muss geklärt werden, welche Parameter hierbei besonders zu beachten sind. Die Untersuchung des Gips widmet sich somit der Frage nach dem Einfluss des Anions auf die Form der Wechselwirkung.

Bezüglich der Koordinationsstärke der Liganden im wässrigen System stellen der Gips (mit Wasser- und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Liganden) und die Carbonate (speziell der Aragonit) die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Grenzfälle dar. Das  $\text{CO}_3^{2-}$ -Anion stellt einen der stärksten Liganden für die dreiwertigen Actiniden dar, während das  $\text{SO}_4^{2-}$ -Anion zu den schwächeren Liganden zählt. Die Komplexbildungskonstanten der 1:1-Komplexe in wässriger Lösung unterscheiden sich um fünf Größenordnungen.

Dies hat Auswirkungen auf die Art und Stärke der Interaktion. Bereits die makroskopischen Befunde der ICP-MS zeigen klar, dass die Wechselwirkung des  $\text{Eu}^{3+}$  und  $\text{Cm}^{3+}$  mit dem Gips wesentlich schwächer ist. So ist die  $\text{M}^{3+}$ -Konzentration im Gips um mehr als eine Größenordnung niedriger, als in Aragonitproben die mit identischen oder sehr ähnlichen Lösungskonzentrationen synthetisiert wurden. Desweiteren werden 25% des eingesetzten  $\text{Cm}^{3+}$  bzw.  $\text{Eu}^{3+}$  in der ausfließenden Lösung des Durchflussreaktors gefunden, haben also nicht oder nicht dauerhaft mit der Mineralphase interagiert.

Die mit der Laserfluoreszenzspektroskopie erzielten Ergebnisse zeigen wodurch dieses Verhalten bedingt ist. Es liegt in beiden dotierten Gipsproben nur eine Form

der Wechselwirkung vor. Die  $\text{Cm}^{3+}$ - und  $\text{Eu}^{3+}$ -Spezies sind charakterisiert durch geringe bathochrome Verschiebungen der  ${}^6\text{D}_{7/2}$ - bzw.  ${}^7\text{F}_0$ -Bande und sehr kurze Lebensdauern die mit vier bis fünf quenchenden Wasserliganden korrelieren. Da die Koordinationsumgebung des  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatzes des Gips nur zwei Wassermoleküle enthält, handelt sich hier also nicht um Einbauspezies, sondern viel mehr um „inner sphere“-Sorptions. Eine schematische Darstellung der Sorption ist in Abb. 5.3 gezeigt.



**Abbildung 5.3:** Schematische Darstellung der „inner sphere“-Sorption des  $\text{Cm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  am Gips.

Diese signifikante Änderung der Wechselwirkung muss dem Ligandensystem zugeschrieben werden. Im direkten Vergleich zweier  $\text{Ca}^{2+}$ -Minerale kann der Ionenradius keine Rolle spielen, und die Koordinationszahl 8 im Gips ist zwar weniger ideal als 9 im Aragonit, ist aber immer noch sehr günstig für die dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden. Dies zeigt unter anderem der Vaterit, der ebenfalls  $\text{KZ} = 8$  hat, bei dem aber struktureller Einbau die dominierende Form der Wechselwirkung mit  $\text{M}^{3+}$  ist.

Die Ergebnisse zeigen also, dass Mineralphasen mit stark koordinierenden Liganden den strukturellen Einbau begünstigen, wohingegen Minerale mit schwach koordinierenden auch gar keinen Einbau zeigen können. Zur Bildung einer „solid solution“ müssen die Liganden des Minerals in der Lage sein, die Ligandenhülle des Ions in Lösung zu verdrängen. Ist dies thermodynamisch ungünstig, kann der Einbau verhindert werden. Somit kann also geschlussfolgert werden, dass eine generelle Übertragbarkeit des Austauschmechanismus  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cm}^{3+} \longleftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  nicht gewährleistet ist. Vielmehr muss jedes Mineral hinsichtlich seiner Eignung für starke Wechselwirkungen mit den dreiwertigen Actiniden einzeln betrachtet werden. Besonderes Augenmerk erfordert hierbei offensichtlich die Bindungsstärke der angebotenen Koordinationspartner.

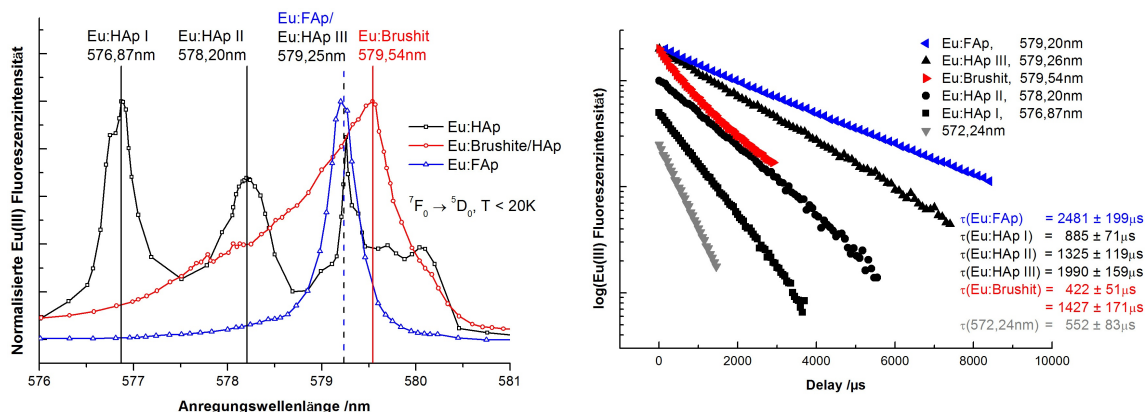
### 5.3 Die Apatitgruppe $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ( $\text{X} = \text{F}, \text{OH}$ )

Der Apatit ist besonders interessant zur genaueren Untersuchung des Einflusses der Liganden auf die „solid solution“-Bildung. Da die Struktur zwei  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplätze aufweist, die sich hinsichtlich der Liganden in der Koordinationssphäre unterscheiden, kann die Konkurrenz dieser Gitterplätze direkt untersucht werden. Die zusätzliche Möglichkeit die Koordinationssphäre eines der Gitterplätze zu variieren, indem man Hydroxyl- und Fluorapatit vergleicht, verspricht weitere Einblicke in die Konkurrenz verschiedener Ligandenkombinationen. Die beiden  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplätze des



Hydroxylapatit sind beide günstig für  $\text{Cm}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$ . Der Ca1-Gitterplatz ist durch neun  $\text{PO}_4^{3-}$ -Sauerstoffe koordiniert, die starke Liganden sind, während der Ca2-Gitterplatz zwar nur siebenfach koordiniert ist, aber außer sechs  $\text{PO}_4^{3-}$ -Gruppen mit dem Hydroxylanion einen der stärksten anionischen Liganden der dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden aufweist. Im Fluorapatit hingegen ist der Ca2-Gitterplatz mit dem Ersatz von  $\text{OH}^-$  durch den schwächeren Liganden  $\text{F}^-$  deutlich weniger günstig während der Ca1-Gitterplatz unverändert starke Koordination anbietet. Es bleibt allerdings zu berücksichtigen, dass sich die Gitterplätze natürlich auch hinsichtlich Größe und Koordinationszahl unterscheiden. Die Bindungsstärke der Anionen ist also nicht der einzige präferenzbestimmende Parameter. Dies macht wiederum den Vergleich der Apatite untereinander besonders wertvoll, da hier die strukturellen Parameter keine Rolle spielen. Der in beiden Strukturen nahezu identische Ca1-Gitterplatz dient als Referenz zum Vergleich der unterschiedlichen Ca1-Gitterplätze im HAp und FAp.

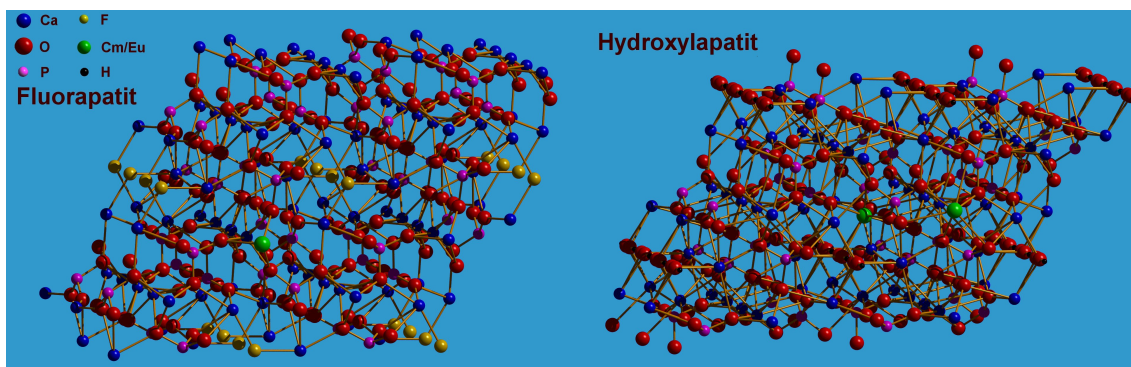
Die Untersuchung des Hydroxylapatits wurde jedoch durch die Präzipitation von Brushit deutlich erschwert. Weitere Untersuchungen des Systems über diese Arbeit hinaus erscheinen jedoch angebracht.



**Abbildung 5.4:**  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ -Excitationspektren (links) der verschiedenen  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten Apatitproben und Lebensdauersplots (rechts) der darin gefundenen Spezies.

Die Ergebnisse der beiden  $\text{Eu}^{3+}$ -Proben Eu:HAp und Eu:FAP bestätigen im Wesentlichen die Erwartungen bezüglich der Platzpräferenz. Im Hydroxylapatit findet man drei Spezies in ähnlicher Quantität. Eine der Spezies kann anhand der kurzen Lebensdauer dem Ca2-Gitterplatz zugeordnet werden, während die anderen keine Wasserkoordination aufweisen, also verschiedene verzerrte Besetzungen des Ca1-Gitterplatz darstellen. Der  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierte Fluorapatit enthält hingegen nur eine einzelne Spezies deren Signal mit dem des  $\text{Eu}^{3+}$  auf dem Ca1-Gitterplatz im Hydroxylapatit exakt zusammenfällt. Obwohl eine Unterscheidung der Gitterplätze anhand der Lebensdauern im Fluorapatit nicht möglich ist, erscheint es sinnvoll anzunehmen, dass im FAP nur der Ca1-Gitterplatz besetzt wird. Dies bestätigt die anhand der Ligandenstärke gemachten Vorhersagen. Abb. 5.5 zeigt dies schematisch. Warum allerdings im Hydroxylapatit zwei verschiedene Verzerrungen des Ca1-Gitterplatzes auftreten während dies im Fluorapatit nicht beobachtet wird ist unklar.

Die Untersuchung des  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten Brushit/HAp-Gemischs zeigt, dass der Einbau teilweise in der Precursor-Mineralphase Brushit stattfindet. Man findet eine Lebensdauer die zwei koordinierenden Wassermolekülen entspricht, wie man sie im  $\text{Ca}^{2+}$ -



**Abbildung 5.5:** Schematische Darstellung der  $\text{Eu}^{3+}$ -Einbauspezies im Fluorapatit (links) und Hydroxylapatit (rechts).

Gitterplatz des Brushit findet. Genauere Charakterisierung der Wechselwirkung ist auf Grund des extrem verbreiterten Signals nicht möglich. Es ist davon auszugehen, dass es sich um eine breite Verteilung verschiedener  $\text{Eu}:\text{HAp}$ - und  $\text{Eu}:\text{Brushit}$ spezies in wenig kristallinen Mineralen handelt.

Die im  $\text{Cm}^{3+}$ -dotierten HAp beobachtete Fluoreszenz ist nicht eindeutig auslegbar. Die gemessenen Lebensdauern entsprechen  $0,5 \text{ H}_2\text{O}$  und vollständigem Verlust der Hydrathülle. Dies spricht also für Einbau auf beiden  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplätzen, wie es auch im  $\text{Eu}^{3+}$ -System beobachtet wird. Dem widerspricht das beobachtete Excitationsspektrum. Die Rotverschiebung des  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_{7/2}$ -Übergangs ist mit  $607\text{nm}$  recht gering und die Linien sind stark verbreitert. Die  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplätze unterscheiden sich hinsichtlich der Koordinationsumgebung und sollten ausreichend definiert sein. Somit erwartet man in diesem Fall zwei schmale, klar separierte ( $Z \rightarrow A_1$ )-Übergänge insbesondere bei tiefer Temperatur. Im Bereich der  $A_1$ -Bande liegt die Fluoreszenzemission zudem immer genau bei der Anregungswellenlänge, so dass die schmalen Emissionsbanden das Excitationsspektrum nachbilden. Dieses Verhalten ist eher typisch für breite Verteilungen von Spezies, beispielsweise bei Sorption auf Tonmineralen.

Durch die geringe Kristallinität des Materials könnte sich eine breite Verteilung von Spezies auch innerhalb des Kristallgitters ergeben. Nimmt man an, dass die jeweiligen Koordinationsumgebungen in unterschiedlichem Maße verzerrt werden, könnte dies durchaus eine Signalverbreiterung bewirken. Nimmt man weiterhin an, dass die Signalverschiebungen der  $A_1$ -Banden der beiden  $\text{Cm}^{3+}$ -Spezies auf den  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplätzen ohnehin ähnlich sind, würde die Signalverbreiterung bewirken, dass nur ein einzelnes breites Signal beobachtet wird. Diese Hypothese zu testen erfordert aber weiterführende Untersuchungen. Insbesondere müssen weitere Synthesen unternommen werden, um auch eine  $\text{Cm}^{3+}$ -dotierte Probe ausreichender Kristallinität zu erhalten.

## 5.4 Fluoreszenz in $\text{Eu}^{3+}/\text{Cm}^{3+}$ -dotierten Fluorit

Die Ergebnisse zum Fluorit sind nicht eindeutig. Ausgehend von der Ligandenstärke im mittleren Bereich erwartet man für die Wechselwirkung der dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden mit Fluorit das Vorliegen von Sorption und Einbau nebeneinander. Tatsächlich liegen in beiden dotierten Systemen mindestens zwei Spezies vor, deren Speziation ist allerdings schwierig.

Auf Grund des ungewöhnlich breiten und langlebigen Fluoreszenzsignals, das sowohl die  $\text{Eu}^{3+}$ - als auch die  $\text{Cm}^{3+}$ -Fluoreszenz überlagert, können die Lebensdauern nur näherungsweise ermittelt werden. Die bestimmten Werte deuten allerdings auf eingebaute Spezies ohne koordinierendes  $\text{H}_2\text{O}$  hin. Die Signalverschiebung ist relativ gering liegt aber für  $\text{Eu}^{3+}$  im Bereich von Einbauspezies. Die für  $\text{Cm}^{3+}$  beobachtete Rotverschiebung (606,9nm) deutet aber eher auf schwache Koordination hin und liegt im Bereich von  $\text{Cm}^{3+}$ -Sorptionspezies.

Es sind verschiedene Quellen ungewöhnlicher Fluoreszenz in natürlichem Fluorit bekannt die durch den Einbau dreiwertiger Kationen hervorgerufen werden. Am häufigsten findet man die Bildung dipolarer Zentren mit interstitiellem Fluorid ( $\text{RE}^{3+} - \text{F}^-$ ), Charge-Transfer-Prozesse zum  $\text{Ca}^{2+}$  oder freie Elektronen die im Kristallgitter stabilisiert werden.

Bevor nicht abschließend geklärt ist, welche Prozesse die ungewöhnliche Fluoreszenz verursachen, wird auch die Speziation des  $\text{Eu}^{3+}$  und  $\text{Cm}^{3+}$  unklar bleiben.

## 5.5 Die Mischreihe Powellit – $\text{NaGdMoO}_4$

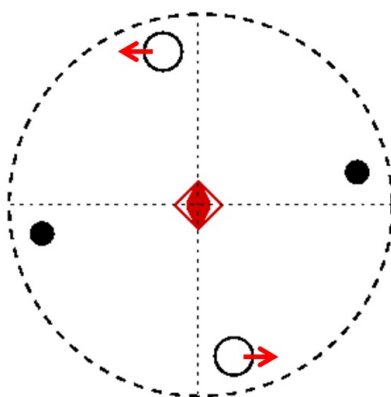
Die Ergebnisse zur Powellitmischreihe liefern, insbesondere Dank der polarisationsabhängigen Einkristallmessungen, ein sehr vollständiges Bild dieses „solid solution“-Systems. Es konnte gezeigt werden, dass die Bildung der vollständigen Mischreihe  $\text{CaMoO}_4 - \text{NaGd}(\text{Eu})\text{MoO}_4$  ohne Mischungslücke möglich ist.

Die Mischreihe enthält über den gesamten Zusammensetzungsbereich eine Spezies, die keine signifikante Änderung mit der Zusammensetzung zeigt. Einzig beim  $\text{NaGd}$ -Endglied ist das Signal leicht verschoben und verbreitert. Die Spezies zeigt eine sehr starke bathochrome Verschiebung der  ${}^7\text{F}_0$ -Bande auf 580,5nm, und ein stark aufgespaltenes Emissionsspektrum. Die dreifache Aufspaltung der  ${}^7\text{F}_1$ - und die vierfache Aufspaltung der  ${}^7\text{F}_2$ -Bande kann nicht mit der idealen Symmetrie des Powellit- $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz erklärt werden. Es ist jedoch klar, dass es sich um eine strukturell in den Powellit eingebaute  $\text{Eu}^{3+}$ -Spezies handelt.

Die polarisationsabhängigen Messungen erlauben die exakte Bestimmung der Punktsymmetrie der Koordinationsumgebung des  $\text{Eu}^{3+}$ . Das Fehlen einer Polarisationsabhängigkeit zusammen mit dem oben beschriebenen Aufspaltungsmuster zeigt klar, dass sich das  $\text{Eu}^{3+}$  in einem Ligandenfeld mit  $\text{C}_{2v}$ -Punktsymmetrie befindet. Dies ist zwar nicht die für den  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz des Powellit erwartete Symmetrie geht aber durch geringfügige Modifikation aus diesem hervor. Abb. 5.6 zeigen dies in der schematischen Repräsentation der Punktgruppe  $\text{S}_4$ . Werden zwei der über die Drehspiegelachse symmetrieverknüpften Gruppen derart gleichermaßen ausgelenkt, bleiben die vertikalen Spiegelebenen erhalten, die Drehspiegelsymmetrie allerdings nicht. An Stelle der vierzähligen Drehspiegelachse verbleibt eine zweizählige Achse, die jeweils die Punkte und Kreise ineinander überführt. Diese zwei vertikalen Spiegelebenen mit einer zweizähligen Achse entsprechen der Punktsymmetrie  $\text{C}_{2v}$ , die für  $\text{Eu}^{3+}$  gefunden wurde.

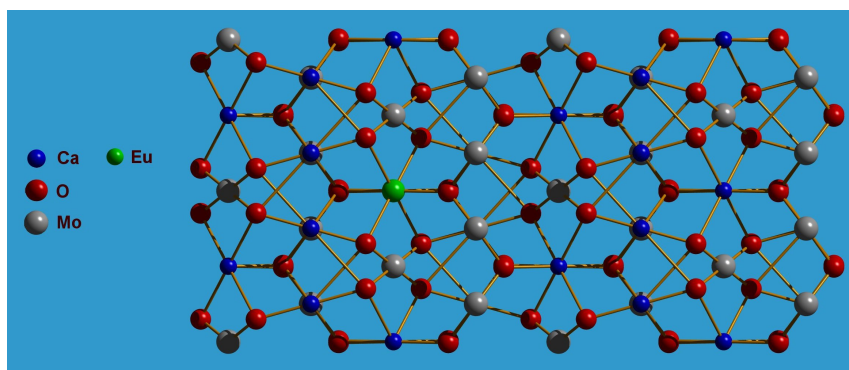
Es konnte also gezeigt werden, dass  $\text{Eu}^{3+}$  über den gesamten Zusammensetzungsbereich einer Mischungsreihe unter nur geringfügiger Verzerrung des ursprünglichen Gitters strukturell eingebaut werden kann. Die Einbauspezies konnte zudem bezüglich ihrer Koordinationsgeometrie umfassend charakterisiert werden, bis hin zur exakten Bestimmung der Punktsymmetrie. Dies zeigt eindrucksvoll die Möglichkeiten





**Abbildung 5.6:** Darstellung der Verzerrung die  $S_4$ - in  $C_{2v}$ -Punktsymmetrie überführt anhand der schematischen Repräsentation der Punktgruppe.

der TRLFS als Speziationsmethode unter Ausnutzung der sich bietenden Möglichkeiten. In Abb. 5.7 ist nochmals schematisch der strukturelle Einbau des  $\text{Eu}^{3+}$  in der Powellitstruktur (ohne Verzerrung) dargestellt.



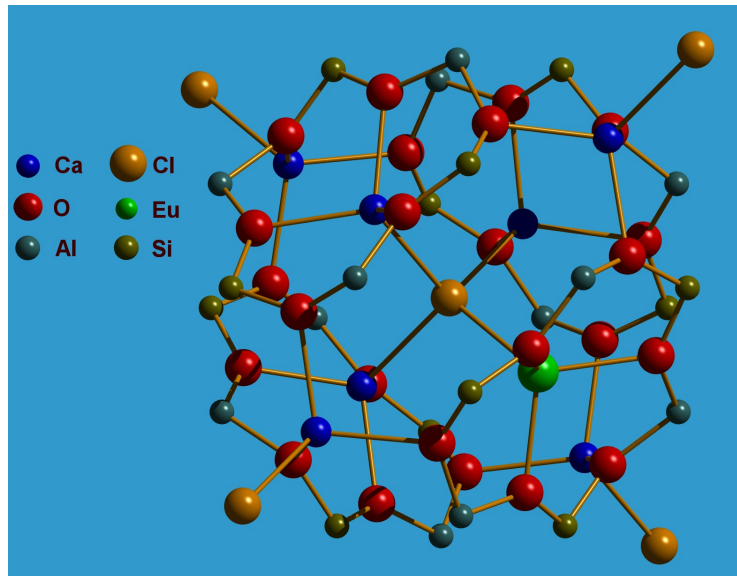
**Abbildung 5.7:** Schematische Darstellung des strukturellen Einbaus des  $\text{Eu}^{3+}$  in der Powellitstruktur.

## 5.6 Inkorporation von $\text{Eu}^{3+}$ in Sodalith

Mit dem Sodalith wurde ein Mineral aus der Gruppe der Zeolithe, käfigbildender Alumosilikate, untersucht. Die Sodalithstruktur ist aus so genannten  $\beta$ -Käfigen aufgebaut, von denen jeweils vier einen weiteren  $\beta$ -Käfig im Zentrum bilden. Die Sodalithstruktur stellt damit auch einen Grundbaustein vieler technisch bedeutender Zeolithe wie beispielsweise Zeolith A und Zeolith Y dar.

Die Ergebnisse der Untersuchung am  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ -substituierten Sodalith zeigen eine Verteilung ähnlicher Spezies. Alle Spezies innerhalb dieser Verteilung weisen eine recht schwache Koordination auf, haben ihre Hydrathülle jedoch vollständig abgegeben.

Dies spricht auch hier für eine Substitution des  $\text{Ca}^{2+}$  das seinerseits  $\text{Na}^+$  auf dessen Gitterplätzen um das zentrale  $\text{Cl}^-$ -Anion ersetzt. Eine Sorption an der Oberfläche kann ausgeschlossen werden, da kein koordinierendes Wasser mehr vorhanden ist. Ebenfalls ausgeschlossen werden kann also, dass hydratisiertes  $\text{Eu}^{3+}$  in einem der Käfige eingeschlossen ist. Im Hohlraum des Käfigs stehen vier Plätze zur Verfügung



**Abbildung 5.8:** Schematische Darstellung des  $\text{Eu}^{3+}$ -Einbaus im  $\text{Ca}^{2+}$ -substituierten Sodalith.

deren Koordinationsumgebungen sich nur geringfügig unterscheiden. Zudem ist der Zeolith hier strukturell sehr flexibel, was den Einbau des  $\text{Eu}^{3+}$  erleichtern sollte. Die Struktur ist in Abb. 5.8 dargestellt.

Diese Erkenntnisse sind in sehr guter Übereinstimmung mit den von verschiedenen Gruppen an Zeolithen A und Y mit Sodalithbausteinen ohne  $\text{Ca}^{2+}$ -Substitution erzielt wurden<sup>[48,108,112]</sup>. Die  $\beta$ -Käfige der Sodalithgruppe sind also auch in komplexeren Strukturen mit verschiedenen potentiellen Einbauplätzen die bevorzugte Senke der dreiwertigen Lanthaniden. Offensichtlich ist auch die Substitution einwertigen Natriums durch  $\text{Eu}^{3+}$  möglich, ohne zu große Spannungen in der Struktur zu verursachen.

# 6. Zusammenfassung und Ausblick

## 6.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Wechselwirkungen von acht  $\text{Ca}^{2+}$ -haltigen Mineralphasen mit  $\text{Eu}^{3+}$  und/oder  $\text{Cm}^{3+}$  untersucht. Dabei wurden insgesamt 22 Spezies identifiziert und weitgehend charakterisiert. Die untersuchten Mineralphasen sind Calcit, Aragonit und Vaterit  $\text{CaCO}_3$ , sowie Gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Fluorit  $\text{CaF}_2$ , Apatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$ , Powellit  $\text{CaMoO}_4$  und ein  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ -substituierter Sodalith der Zusammensetzung  $(\text{Ca}_{7,5}\text{Eu}_{0,5})(\text{OH})_8(\text{Al}_{8,5}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{24})$ . Die gefundenen Spezies fasst Tab. 6.1 zusammen. Auf Grundlage der im Calcit beobachteten Substitution<sup>[78]</sup> von  $\text{Ca}^{2+}$  durch  $\text{Eu}^{3+}$  und  $\text{Cm}^{3+}$  sollte geklärt werden ob dieser Mechanismus generell für  $\text{Ca}^{2+}$ -Mineralphasen gefunden wird bzw. welche Parameter die Reaktion steuern, falls dies nicht der Fall sein sollte. Tatsächlich findet man die Substitution  $\text{Ca}^{2+} \longleftrightarrow \text{Cm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  in so unterschiedlichen Mineralen wie Calcit, Apatit und  $\text{Ca}^{2+}$ -substituiertem Sodalith, andererseits zeigen Minerale wie Gips keinerlei derartigen Austausch. Die Arbeiten beschränken sich hierbei nicht auf die reine Katalogisierung der beobachteten Interaktionen. Ziel aller Untersuchungen ist die Aufklärung des Wechselwirkungsverhaltens der dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden mit den Mineralphasen auf molekularer Ebene. Dies ist notwendig um den angestrebten Beitrag zum Sicherheitsnachweis eines Endlagers für radioaktive Abfälle zu leisten. Nur detailliertes Verständnis der ablaufenden Mechanismen kann Grundlage einer zuverlässigen Langzeitsicherheitsprognose sein.

Besonders intensiv wurde das  $\text{CaCO}_3$ -System mit seinen drei wasserfreien Polymorphen Calcit, Aragonit und Vaterit untersucht. Es konnten sechs Spezies identifiziert und charakterisiert werden, drei im Calcit, zwei im Vaterit sowie eine im Aragonit. Die Untersuchungen zeigen, dass die Wechselwirkung des  $\text{Eu}^{3+}$  und  $\text{Cm}^{3+}$  mit den Carbonaten in allen Fällen sehr stark sind. Stets ist der Einbau die dominierende Form der Wechselwirkung. Die genaue Charakteristik der Wechselwirkung variiert jedoch in Abhängigkeit von der Struktur des Minerals. Im Aragonit, dem Mineral mit dem größten der drei  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplätze der zudem die höchste Koordinationszahl aufweist (KZ = 9) findet man nur eine einzelne Einbauspezies, andere Formen der Wechselwirkung treten nicht auf. Die Cm:Aragonit-Spezies weist außerdem

**Tabelle 6.1:** Übersicht der gefundenen Spezies in den untersuchten Mineralphasen und ihrer Eigenschaften.

Mineral	Spezies	Signalposition		Lebensdauer		Interaktion
		${}^7F_0$ [nm]	$A_1$ [nm]	$Cm^{3+}$	$Eu^{3+}$	
Calcit	A	578,15	604,8	$460\mu s$	$<820\mu s$	Sorption
	B	578,40	616,7	$3610\mu s$	$1543\mu s$	Einbau
	C	579,60	624,4	$3661\mu s$	$4608\mu s$	Einbau
Vaterit		579,30	612,1	$4069\mu s$	$1802\mu s$	Einbau
	minor	—	619,1	—	$2569\mu s$	Einbau
Aragonit		579,45	612,7	$1638\mu s$	$650\mu s$	Einbau
Gips		577,19	602,8	$199\mu s$	$146\mu s$	Sorption
Hydroxylapatit	Eu:HAp I	576,87	—	$885\mu s$	—	Einbau
	Eu:HAp II	578,20	—	$1325\mu s$	—	Einbau
	Eu:HAp III	579,26	—	$1990\mu s$	—	Einbau
	Cm:HAp I	—	607	—	$471\mu s$	Einbau (?)
	Cm:HAp II	—	607	—	$1322\mu s$	Einbau
Fluorapatit	Eu:FAP	579,20	—	$2451\mu s$	—	Einbau
Fluorit	Eu:Fluorit I-III	578,46 – 578,92	—	$1548\mu s$	—	Einbau
	Cm:Fluorit I-IV	—	605,1 – 608,4	—	762 – $1344\mu s$	Einbau (?)
Powellit		580,50	—	$410\mu s$	—	Einbau
Sodalith		577,8	—	$2277\mu s$	—	Einbau

die größte je gemessen Grundzustandsaufspaltung einer  $Cm^{3+}$ -Spezies auf, bedingt durch das starke Ligandenfeld bei geringer Symmetrie. Im Calcit mit dem kleinsten Gitterplatz und nur sechsfacher  $CO_3^{2-}$ -Koordination findet man hingegen zwei unterschiedliche Einbauspezies, sowie eine Sorptionsspezies. Ein Effekt der beim Vergleich polymorpher Modifikationen der selben chemischen Zusammensetzung nur durch die Struktur begründet sein kann.

Untersuchungen der Phasentransformation des metastabilen Vaterit zum Calcit geben weitere Informationen zu diesem „solid solution“-System. Der nach der Phasenumwandlung gebildete Calcit konnte mit dotiertem Calcit verglichen werden, der in Durchflussreaktor Experimenten nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht gebildet wurde. In diesen Experimenten fällt der Calcit sehr langsam an der Oberfläche der zugegebenen Keimkristalle aus. Durch die langsame Kinetik war in diesen Experimenten unklar geblieben, ob die gebildete Oberflächeneinbauspezies eine eigenständige Spezies darstellt oder einen Übergangszustand zum Einbau darstellt, also ein Artefakt der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Der durch die Umwandlung aus Vaterit gebildete Calcit weist die selben Spezies auf, die auch in Experimenten nahe dem Gleichgewicht gefunden wurden. Dies zeigt klar, dass hinter der Bildung *genau dieser* „solid solution“ eine thermodynamische Triebkraft stecken muss, es sich also beispielsweise nicht um ein Artefakt langsamer Reaktionskinetik handelt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Phasentrans-

formation über einen Mechanismus aus Auflösung und unmittelbarer Wiederausfällung verläuft. Vergleiche mit Proben die unter Vakuum gehalten wurden zeigen, dass der lösungsvermittelte Mechanismus mindestens 30x schneller abläuft als eine intrakristalline Reorganisation. Während die Transformation in Lösung nach vier Tagen abgeschlossen ist, ist im Vakuum auch nach vier Monaten keine Umwandlung beobachtbar. Das strukturell inkorporierte  $\text{Cm}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  wird zudem quantitativ in die neugebildete Mineralphase übertragen, die Retention bleibt also trotz des Lösungsvermittelten Mechanismus gewährleistet.

Zur weiteren Aufklärung des Mechanismus der „solid solution“-Bildung tragen die Untersuchungen zur Ladungskompensation im  $\text{Eu}^{3+}$ -/ $\text{Cm}^{3+}$ -dotierten Calcit bei. Im  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten Calcit konnte bereits gezeigt werden, dass die Fällung in Anwesenheit von  $\text{K}^+$  an Stelle von  $\text{Na}^+$  zu einer zusätzlichen Verzerrung des Calcitgitters in der  $\text{Eu}^{3+}$ -Umgebung führt. Der endgültige Nachweis, dass die Ladungskompensation über die gekoppelte Substitution mit  $\text{Na}^+$  ( $\text{Eu}^{3+}/\text{Cm}^{3+} + \text{Na}^+ \longleftrightarrow 2\text{Ca}^{2+}$ ) verläuft, konnte anhand der  $\text{Cm}^{3+}$ -Proben erfolgen. Die Aufklärung dieses Einbaumechanismus verbessert das Verständnis der Entstehung von „solid solutions“ über die Mineralphase Calcit hinaus.

Auch der Einfluss des Ligandensystems der Mineralphasen auf die Bildung von „solid solutions“ wurde untersucht. Besonders deutlich wird dieser beim Vergleich der Minerale Gips und Aragonit, die in dieser Arbeit die Systeme mit größter und kleinster Bindungsstärke der Anionen repräsentieren. So unterscheiden sich auch die beobachteten Wechselwirkungen in den beiden Mineralphasen gänzlich voneinander. Während im Aragonit hocheffektiver struktureller Einbau die einzige Form der Wechselwirkung darstellt, findet sich im Gips keinerlei Einbau. Statt dessen wird hier „inner sphere“-Sorption als einzige Interaktionsform von Metallionen beobachtet. Eine energetisch günstige Koordinationssphäre ist also offensichtlich eine Voraussetzung für die Bildung einer „solid solution“. Ist mit dem Ersatz der Hydrathülle des Metallions durch das Ligandensystem kein Energiegewinn verbunden, kann dies die Entstehung der „solid solution“ verhindern. Anhand der Grundannahme, dass sich die Wechselwirkung mit einer Mineralphase auf Grundlage der wässrigen Chemie des Gastions mit den koordinierenden Anionen interpretieren lässt, konnte auch die  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatzbesetzung im  $\text{Eu}^{3+}$ -dotierten Hydroxyl- und Fluorapatit verstanden werden. Der starke Ligand  $\text{OH}^-$  lässt den anderweitig ungünstigen Ca2-Gitterplatz im Apatit ausreichend attraktiv werden, dass dieser im Hydroxylapatit von 37% des  $\text{Eu}^{3+}$  besetzt wird. Im Fluorapatit kann das deutlich schwächer koordinierende  $\text{F}^-$  dies nicht leisten und dieser Gitterplatz wird nicht besetzt. Die Analyse der Cm:Hydroxylapatit-Ergebnisse scheint die erwartete Besetzung beider  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplätze zu bestätigen. Die Ergebnisse sind jedoch leider nicht völlig eindeutig. Auch bei der Interpretation der  $\text{Cm}^{3+}$ - und  $\text{Eu}^{3+}$ -Fluoreszenz im dotierten Fluorit sind noch Unklarheiten vorhanden. Soweit die Ergebnisse vorliegen, passen sie aber gut zur oben beschriebenen Grundannahme. Eine systematische Untersuchung des Einflusses des Ligandensystems auf die Bildung von „solid solutions“ ist neuartig. Insbesondere die direkte Korrelation des beobachteten Wechselwirkungsverhaltens mit aquatischen Komplexbildungskonstanten dürfte sich als wertvolles Hilfsmittel zur Beschreibung von „solid solutions“ erweisen.

Die Untersuchungen am Powellit sind sowohl für das Systemverständnis, als auch für die methodische Weiterentwicklung sehr hilfreich. Die Möglichkeit der Untersuchung

einer vollständigen Mischreihe liefert Ansätze zur genauen thermodynamischen Beschreibung dieses Systems, beispielsweise anhand des Lippmann-Formalismus<sup>[157]</sup> oder quantenmechanischer Berechnungen<sup>[105]</sup>. In beiden Fällen ist die Kenntnis der Speziation des  $\text{Eu}^{3+}$  von Nutzen, insbesondere da gezeigt werden konnte, dass das System über den gesamten Zusammensetzungsbereich nur eine  $\text{Eu}^{3+}$ -Spezies aufweist und diese unverändert bleibt. Auch der konkrete Nachweis der durch die Substitution induzierten Verzerrung sollte insbesondere für die Monte-Carlo-Simulation einen deutlichen Informationsgewinn darstellen, und somit die daraus gewonnenen thermodynamische Daten der „solid solution“ wesentlich belastbarer machen. Auch der Lippmann-Formalismus zur Beschreibung von „solid solutions“ setzt die Kenntnis der Endglieder der Mischreihe voraus. Ist zudem die Zusammensetzung über den gesamten Bereich bekannt, werden die Ergebnisse deutlich verbessert. Anhand dieser Methode können dann wichtige thermodynamische Parameter der „solid solution“ abgeleitet werden. Darunter die Aktivitätskoeffizienten der Spezies im Festkörper und die Gibbs'sche freie Enthalpie des Festkörpers. Auch für die site-selektive TRLFS als Methode zur Speziation der dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden in Wechselwirkung mit Mineralphasen sind diese Untersuchungen wertvoll. Zum einen konnte die Methodik über den Spurenkonzentrationsbereich hinaus erweitert werden. Insbesondere die polarisationsabhängige Anwendung der Methode dürfte in Zukunft verstärkt Anwendung finden, wenn die nötigen Einkristalle vorhanden oder darstellbar sind.

Der Sodalith zeigt, dass auch in komplexeren Systemen als den binären  $\text{Ca}^{2+}$ -Mineralen mit der TRLFS gute Ergebnisse erzielt werden können. Auch in diesem System, das ein wesentlich größeres Angebot an Plätzen für die Aufnahme des  $\text{Eu}^{3+}$  bietet, substituiert das Lanthanid  $\text{Ca}^{2+}$  auf dessen Gitterplatz. Dies zeigt abermals, dass dieser Austausch Triebkraft weit über die reine Ähnlichkeit der Ionenradien hinaus besitzt.

Die Untersuchungen zeigen bezüglich der Endlagersicherheit vor allem zwei Dinge: Einerseits wird deutlich, dass der strukturelle Einbau – die Bildung von „solid solutions“ – einen wichtigen Beitrag zur Retention der dreiwertigen Actiniden liefern kann. Sie können mit einer Vielzahl endlagerrelevanter Mineralphasen gebildet werden, und haben offensichtlich auch eine thermodynamische Triebkraft als Grundlage. Dies gilt insbesondere für das höchst relevante  $\text{CaCO}_3$ -System. Andererseits ist aber nun mehr klar, dass zur Vorhersage des Wechselwirkungsverhaltens das Verhältnis der Ionenradien allein nicht ausreicht. Es konnte demonstriert werden, dass sowohl die strukturellen Parameter wie Koordinationszahl und Platzangebot des Gitterplatzes als auch chemische Größen wie die Komplexbindungsstärke der vorhandenen Liganden signifikante Einflüsse auf die Art der Wechselwirkung zeigen und somit berücksichtigt werden müssen. Dies zeigt, dass eine Beschreibung des Systems Actinid/Lösung/Mineral nur möglich ist, wenn die ablaufenden Mechanismen auf molekularem Niveau verstanden sind. Dies gilt noch mehr für zeitliche Extrapolationen im Bereich von  $10^6$  Jahren.

Die site-selektive zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie hat sich als effiziente Methode zur Speziation der dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden erwiesen. Insbesondere die konsequente Anwendung der direkten Anregung bei sehr tiefen Temperaturen erweist sich als effektiv zur Aufklärung komplexer Systeme mit sehr geringen  $\text{Eu}^{3+}$ - bzw.  $\text{Cm}^{3+}$ -Konzentrationen. So konnten bei einer  $\text{Eu}^{3+}$ -Konzentration von

100ppm bis zu fünf  $\text{Eu}^{3+}$ -Spezies im selben System voneinander getrennt identifiziert und charakterisiert werden. Mit nur 0,3ppm  $\text{Cm}^{3+}$  wurden im Calcit drei Spezies charakterisiert. Dies zeigt aber nicht nur die Stärke der site-selektiven TRLFS als Methode. Es zeigt außerdem, dass sorgfältige Speziation und genaue Kenntnis der zugrundeliegenden Mechanismen für das Verständnis der Wechselwirkung der dreiwertigen Actiniden mit einer Mineralphase unabdingbar sind. Bei bis zu fünf möglichen Wechselwirkung mit einer einzelnen Mineralphase wird weiterhin deutlich, dass die Untersuchung der vereinfachten Modellsysteme (wie die hier untersuchten einzelnen Mineralphasen) die Grundlage zur Beschreibung der hochkomplexen natürlichen Systeme liefern muss. Die Speziation in beispielsweise natürlichen Tonmineralen, die oftmals mehr als 20 Mineralphasen beinhalten, scheint ohne Berücksichtigung bekannter Interaktionen mit den einzelnen Mineralen schwierig bis unmöglich.

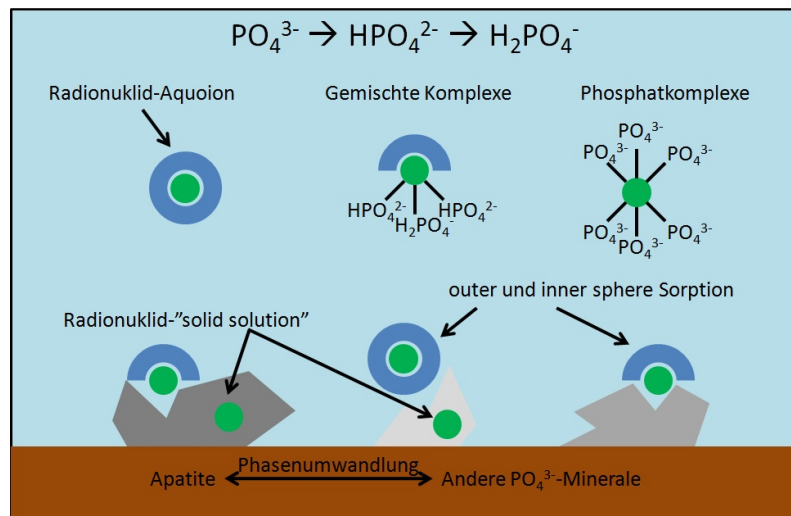
Die Powellit-Einkristallstudie zeigt zudem eindrucksvoll in welcher Detailtiefe die Charakterisierung erfolgen kann. Hier wurde durch den Einsatz des Einkristalls und polarisierten Laserlichts die Punktgruppe des  $\text{Eu}^{3+}$  genau bestimmt. Dadurch konnte die durch den Austausch im Gitter induzierte Verzerrung beschrieben werden. Diese Art von Information ist nicht nur spektroskopisch interessant, sondern bildet auch die notwendige Grundlage zur thermodynamischen und quantenmechanischen Modellierung der „solid solutions“. Derartige Modellierungen sind wiederum die Voraussetzung zur Berücksichtigung dieser Form der Wechselwirkung in einem Langzeitsicherheitsnachweis eines Endlagers für radioaktive Abfälle. Die Studien mit dotierten Einkristallen lassen somit noch viel Raum für eingehende Untersuchungen zur noch präziseren Speziation.

## 6.2 Ausblick

Es bieten sich verschiedene Möglichkeiten an, die Arbeiten im Rahmen dieser Dissertation fortzusetzen. Einen guten Ansatzpunkt zu umfassenden Untersuchungen bietet sicherlich das Apatit- bzw. generell das  $\text{PO}_4^{3-}$ -System. Das  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{PO}_4^{3-}$ -System ist in wässriger Lösung bisher verhältnismäßig schlecht charakterisiert. Auf Grund der drei Protonierungsstufen zeigt die Lösungsspeziation eine komplexe pH-Abhängigkeit. Die Phosphatspezies können über große und vor allem geochemisch relevante pH-Bereiche nebeneinander vorliegen und mit den Actiniden diverse Komplexe bilden.

Kompliziert wird das System durch das Vorhandensein einer großen Bandbreite von natürlich auftretenden Mineralphasen. Die wesentliche Rolle spielen hierbei die Apatite, die sich durch besonders geringe Löslichkeiten auszeichnen. Wie bereits beschrieben stellen die Apatite selbst eine heterogene Gruppe von Mineralen dar, die sowohl eine Vielzahl von Anionen wie beispielsweise  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  oder  $\text{O}^{2-}$  als auch viele verschiedene Kationen beherbergen können. Neben den Apatiten treten aber auch noch der bereits angesprochene Brushit als auch mehrere weitere  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{PO}_4^{3-}$ -Mineralphasen auf unter anderem Tricalciumphosphat  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  oder Tetracalciumdiphosphatmonoxid  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ . Diese sind besonders interessant, da Umwandlungen zwischen den einzelnen Phasen (speziell ausgehend von Brushit) auftreten. Einige Wechselwirkungen die im System  $\text{PO}_4^{3-}$ -System berücksichtigt werden müssen, sind in Abb. 6.1 schematisch dargestellt.

Auf Grund der geringen Löslichkeiten, der komplexen Chemie und der hohen Aufnahmekapazität für Gastkationen und -anionen ist der Apatit ein hochinteressantes



**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung einiger möglicher Interaktionen im System  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{PO}_4^{3-}$ -cm.

System, das für die Sicherheitsanalyse eines Endlagers für radioaktive Abfälle umfassend charakterisiert werden muss. Er hat aber Bewandnis über die Geosphäre hinaus. Da es sich um ein Mineral handelt das häufig biogen gebildet wird, muss auch dieser Aspekt beleuchtet werden. So bilden viele (Mikro-)Organismen Apatit als Skelett- oder Hüllenmaterial. Die Untersuchung des Einbaus von dreiwertigen Actiniden in derart *in vivo* gebildeten Apatit stellt ein interessantes Betätigungsfeld dar. Zumal es sich hier um einen Mechanismus handelt, der sowohl zur Retention als auch zur Mobilisierung der Actiniden beitragen kann. Besondere Bedeutung hat die Wechselwirkung mit humanem Knochenmaterial unter Aspekten des Strahlenschutzes. Im Falle einer Exposition führt eine starke Wechselwirkung mit dem Apatit der Knochen und Zähne zu sehr langen biologischen Halbwertszeiten, die die Toxizität der Actiniden signifikant erhöhen.

Der Apatit stellt also ein sowohl geologisch als auch biologisch relevantes System dar. Zum Verständnis seiner Wechselwirkungen muss die aquatische Chemie der Phosphate stets berücksichtigt werden. Beides lässt Raum für vielfältige und vielversprechende Untersuchungen.

Auf Grundlage der hier gewonnenen Daten lassen sich auch andere weiterführende Arbeiten anschließen. Eine interessante Option ist die Untersuchung von Konkurrenzreaktionen in komplexen Systemen. Wie in der Einleitung beschrieben (Abschn. 2.1) sind natürliche Grundwässer Vielkomponentensysteme, in denen neben der Sorption an Mineraloberflächen und dem strukturellen Einbau in diese Minerale viele konkurrierende Prozesse möglich sind. Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang die Komplexbildung durch die vorhandenen Ligandensysteme. Diese reichen von einfachen Anionen wie beispielsweise  $\text{Cl}^-$ , über kleine anorganische Moleküle wie  $\text{CO}_3^{2-}$  bis hin zu komplexen organischen Molekülen wie den Fulvin- und Huminsäuren (z. B. [158]).

Die Zusammensetzung wird weiter verkompliziert durch den eingebrachten radioaktiven Abfall und die ingenieurstechnische Bearbeitung des Gesteins. Auf diesen Wegen gelangen zusätzliche Stoffe in Lösung, die im radioaktiven Abfall enthalten sind oder zum Beispiel als Zementzuschlagstoffe in das Bergwerk eingebracht werden.



Unter diesen Stoffen befinden sich teils starke Komplexbildner wie Citrat, Gluconat oder auch EDTA (s.<sup>[159]</sup> und Literatur darin).

Komplexbildungsreaktionen dieser Moleküle mit Actiniden sind oftmals schon charakterisiert worden. Der Einfluss dieser Komplexierungsreaktionen auf die Bildung einer „solid solution“ ist jedoch noch unbekannt. Der erste Schritt zum Einbau ist die Sorption an der Mineraloberfläche. Hierbei entscheidet die Konkurrenz zwischen den Liganden des in Lösung vorliegenden Komplexes mit dem „Liganden“ Mineraloberfläche ob es zu einer „inner sphere“-Bindung kommt, oder die Ligandenhülle des Actinids erhalten bleibt. Ohne die Verdrängung der Liganden des Actinids, kann dieses aber nicht in den Kristall eingebaut werden, starke Komplexbildner können also die Bildung einer „solid solution“ verzögern oder sogar verhindern. Dies gilt in besonderem Maße für mehrzählige Liganden bei denen der Chelateffekt zum Tragen kommt<sup>[122]</sup>.

Die Untersuchung eines derart komplizierten Systems ist erst jetzt auf molekularer Ebene möglich, da die zugrunde liegenden Einzelsysteme gründlich charakterisiert wurden. Betrachtet man die teils große Zahl von Interaktionen, die die Actiniden und Lanthaniden mit einer Mineralphase bilden, müssen in einem noch komplexeren System möglicherweise auftretende Spezies bereits bekannt sein. Besonders wenn man neu auftretende Spezies identifizieren will, die charakteristisch für das ternäre System sind.

Diese beiden Themenfelder sind exemplarisch genannt und stellen sicherlich nur einen Ausschnitt möglicher Arbeiten im weiteren Feld dieser Arbeit dar. Ich hoffe, dass sich viele weitere Wissenschaftler angeregt fühlen, diesen Bereich weiterhin zu bearbeiten.

## 6.3 Publikationsliste

### Publikationen

- M. Schmidt, T. Stumpf, C. Walther, H. Geckeis und Th. Fanghänel, Using luminescent probes for nano-scale structural investigations, *in Vorbereitung*
- M. Schmidt, T. Stumpf, C. Walther, H. Geckeis und Th. Fanghänel, Incorporation versus adsorption: substitution of  $\text{Ca}^{2+}$  by  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Cm}^{3+}$  in aragonite and gypsum, *Dalton Trans.*, **2009**, 33, 6645-6650
- M. Schmidt, T. Stumpf, M. Marques Fernandes, C. Walther und Th. Fanghänel, Charge Compensation in Solid Solutions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(31), 5846-5850
- M. Schmidt, T. Stumpf, M. Marques Fernandes, C. Walther und Th. Fanghänel, Ladungsausgleich in festen Lösungen, *Angew. Chem.*, **2008**, 120(31), 5930-5934
- M. Marques Fernandes, M. Schmidt, T. Stumpf, C. Walther, D. Bosbach, R. Klenze und Th. Fanghänel, Site-selective time-resolved laser fluorescence spectroscopy of  $\text{Eu}^{3+}$  in calcite, *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, 321(3), 323-332

### Vorträge

- Site-Selective TRLFS on  $\text{Ca}^{2+}$ -Bearing Mineral Phases Doped with  $\text{Cm}^{3+}$ , 19th V. M. Goldschmidt Conference 2009, Davos, 22.06.2009
- Site-selective TRLFS investigations on  $\text{Eu(III)}$  doped calcite, 11th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Migration 2007, München, 27.08. 2007
- Einbau dreiwertiger Lanthaniden und Actiniden in  $\text{Ca}^{2+}$ -haltige Mineralphasen, Koordinierungstreffen FZK/INE - FZD/IRC, 22.10.2008
- TRLFS-Untersuchungen zum Einbau von  $\text{Eu(III)/Cm(III)}$  in  $\text{CaCO}_3$ , 15. Koordinierungsgespräch FZK/INE - PSI/LES, 06.03.2008
- Structural incorporation of  $\text{An(III)}$  into calcite, 4th FZK/INE - CEA/SECR Collaboration Meeting, 05.12.2007

### Poster

- Site-selective Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy on  $\text{Ca}^{2+}$ -bearing Mineral Phases doped with Curium, 12th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Migration 2009, Kennewick, 20. – 25.09.2009
- Site-selective Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy on  $\text{Ca}^{2+}$ -bearing Mineral Phases doped with Curium, GDCh Wissenschaftsforum Chemie 2007, Frankfurt a. M., 30.08. – 03.09.2009

- 
- Site-selective Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy on Ca<sup>2+</sup>-bearing Mineral Phases doped with Europium, Junior Scientist Conference 2008, Wien, 16. – 18.11.2008
  - Site-selective Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy on Ca<sup>2+</sup>-bearing Mineral Phases doped with Europium, 25th Rare Earth Research Conference, Tuscaloosa, Al, 23. – 26.06.2008
  - Site-selective TRLFS on Eu(III)/Cm(III) doped calcite, GDCh Wissenschaftsforum Chemie 2007, Ulm, 16. – 19.09.2007



# Abbildungsverzeichnis

1	Darstellung der Mineralphasen Calcit (oben), Gips (mittig) und Apatit (unten) mit $\text{Cm}^{3+}$ - bzw. $\text{Eu}^{3+}$ -Fluoreszenzexcitationsspektren und den aus den TRLFS-Ergebnissen abgeleiteten Modellen für die Wechselwirkung mit $\text{Cm}^{3+}$ und $\text{Eu}^{3+}$ . . . . .	2
1.1	Schematische Darstellung der Freisetzung von Radionukliden und ihrer Interaktionsmöglichkeiten mit den umgebenden Mineralphasen in einem Endlager in tiefen geologischen Formationen. . . . .	8
1.2	Links: Zusammensetzung des Brennstoffs eines Leichtwasserreaktors vor und nach der Verwendung sowie Kernumwandlungen im Reaktorbetrieb <sup>[1]</sup> . Rechts: Zeitliches Verhalten der Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Brennstoffs über einen Zeitraum von $10^6 a$ mit Anteilen der einzelnen Nuklide <sup>[2]</sup> . . . . .	10
2.1	Relativer Anteil der Hydrolyse-Spezies des An(III) in Abhängigkeit vom pH-Wert. . . . .	12
2.2	$\text{CO}_3^{2-}$ -Komplexierung der dreiwertigen Actiniden bei $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ atm}$ (links) bzw. $10^{-3,5} \text{ atm}$ (rechts), in Abhängigkeit von der $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentration und pH-Wert <sup>[10]</sup> . . . . .	13
2.3	Kristalle der untersuchten $\text{Ca}^{2+}$ -Mineralphasen, von links oben: Aragonit, Vaterit (eigene SEM-Aufnahme), Apatit, Calcit, Gips, Powellit, Fluorit <sup>[19]</sup> . . . . .	15
2.4	Zusammensetzung zweier Tonminerale, die zur Endlagerung radioaktiver Abfälle in Betracht gezogen werden. Links: $\text{CO}_x$ , rechts: Opalinus. 15	
2.5	Koordinationsumgebung des $\text{Ca}^{2+}$ in den drei untersuchten $\text{CaCO}_3$ -Modifikationen. Blau: Ca, Rot: O, Schwarz: C <sup>[29]</sup> . . . . .	16
2.6	Koordinationsumgebung des $\text{Ca}^{2+}$ im Gips. Blau: Ca, Rot: O, Gelb: S. 17	
2.7	Koordinationsumgebung des $\text{Ca}^{2+}$ im Fluorit. Blau: Ca, Grün: F. . . 17	
2.8	Koordinationsumgebung des $\text{Ca}^{2+}$ im Fluorapatit. Blau: Ca, Grün: F, Grau: P, Rot: O. . . . .	18
2.9	Koordinationsumgebung des $\text{Ca}^{2+}$ im Powellit. Blau: Ca, Rosa: Mo, Rot: Ca. . . . .	19
2.10	Struktur des Sodalith: Elementarzelle mit Atompositionen (links), $\beta$ -Käfigstruktur mit zentralen $\text{Cl}^-$ -Ionen (rechts). . . . .	20

2.11	Schematische Darstellung verschiedener Sorptionsmechanismen. . . . .	21
2.12	$\Delta G_{mix}$ eines realen Mischkristalls in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen. Der Stabilitätsbereich bei niedrigem T ist violett gekennzeichnet. . . . .	24
2.13	Median-Verteilungskoeffizienten einiger ein-, zwei- und dreiwertiger Ionen <sup>[66]</sup> in Calcit in Abhängigkeit vom Ionenradius in sechsfacher Koordination <sup>[70]</sup> . Die waagerechte Linie markiert Gleichverteilung zwischen Lösung und Festkörper, die senkrechte den Ionenradius des $\text{Ca}^{2+}$ (100pm). . . . .	25
2.14	Vergleich der Radialverteilungen der Elektronen eines 4f- ( $\text{Nd}^{3+}$ ) und eines 5f-Elements ( $\text{U}^{3+}$ ) <sup>[115]</sup> . . . . .	32
2.15	Jablonski-Termschema zur Darstellung der Fluoreszenz und Phosphoreszenz mit einigen Richtwerten für die Dauer der beteiligten Prozesse. 36	
2.16	Schematische Darstellung der strahlungslosen Relaxation des angeregten $\text{Cm}^{3+}$ - ${}^6\text{D}_{7/2}$ -Zustands über OH-Schwingungsobertöne. . . . .	37
2.17	Energieniveaus des $\text{Eu}^{3+}$ im sichtbaren Spektralbereich. . . . .	38
2.18	Emissionsspektren des $\text{Eu}^{3+}$ -Aquoions und $\text{Eu}^{3+}$ eingebaut in Calcit, normalisiert auf die Intensität der ${}^7\text{F}_1$ -Bande. Die Anregung erfolgte jeweils über die ${}^5\text{L}_6$ -Bande im UV bei 394nm bei Raumtemperatur. . . . .	39
2.19	Fliessschema zur Punktgruppenbestimmung anhand des Aufspaltungsmusters bei polarisationsabhängigen $\text{Eu}^{3+}$ -Fluoreszenzmessungen <sup>[127]</sup> . 40	
2.20	Absorptionsspektrum des $\text{Cm}^{3+}$ in 1,0M $\text{HClO}_4$ (links) <sup>[132]</sup> , optisches Spektrum des $\text{Cm}^{3+}$ -Aquoions und Zustände des freien Ions (rechts) <sup>[128]</sup> . 41	
2.21	Rotverschiebung des $\text{Cm}^{3+}$ -Fluoreszenzemissionssignals verschiedener $\text{Cm}^{3+}$ -Calcitspezies mit zunehmender $\text{CO}_3^{2-}$ -Koordination relativ zum Aquoion <sup>[21]</sup> . . . . .	42
2.22	${}^7\text{F}_0$ -Bande des $\text{Eu}^{3+}$ in dotiertem Calcit bei 8K und direkter Anregung im Vergleich zur selben Bande bei Raumtemperatur und UV-Anregung. 43	
3.1	Schematische Darstellung des Durchflussreaktors im Querschnitt. . . . .	46
3.2	Repräsentatives Röntgenbeugungsspektrum der Aragonitproben mit Referenz <sup>[148]</sup> . . . . .	47
3.3	XRD-Spektrum der gefällten Fluoritkeime im Vergleich zu einem Fluorit-Referenzspektrum <sup>[150]</sup> . . . . .	48
3.4	Schematische Darstellung der Geometrie des Probenhalters, der Detektion und des Laserstrahls. . . . .	50
3.5	Repräsentative SEM-Bilder der drei untersuchten $\text{CaCO}_3$ -Phasen: Calcit (links, Rhomben), Aragonit (Mitte, Nadeln) <sup>[152]</sup> und Vaterit (rechts, Kugeln). . . . .	51
4.1	Excitationsspektren des ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_{7/2}$ -Übergangs in Cm:Calcit(Na, Gd) (schwarz) und Cm:Calcit(K, Gd) (rot). . . . .	54

4.2	Fluoreszenzabklingprofile der drei Spezies im Cm:Calcit(Na, Gd) nach direkter Anregung bei $T < 20\text{K}$ . . . . .	54
4.3	Emissionsspektrum der Spezies C im Cm:Calcit(Na, Gd) nach direkter Anregung bei $T < 20\text{K}$ . . . . .	55
4.4	Excitationsspektrum des ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ -Übergangs im Eu:Aragonit (rot) mit Eu:Calcit-Spektrum (schwarz) zum Vergleich. Beide aufgenommen bei $T < 20\text{K}$ . . . . .	56
4.5	Links: ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$ -Emissionsspektrum des Eu:Aragonit bei $T < 20\text{K}$ und direkter Anregung. Rechts: Fluoreszenzabklingprofile mit monoexponentiellen Fits des Eu:Aragonit (rot) und zweier Eu:Calcit-Spezies bei $T < 20\text{K}$ . . . . .	56
4.6	Excitationsspektren des ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_{7/2}$ -Übergangs im Cm:Aragonit (rot) und Cm:Calcit (schwarz) bei $T < 20\text{K}$ . . . . .	57
4.7	Emissionsspektren des Cm:Aragonit bei verschiedenen Anregungswellenlängen sowie Ausschnittvergrößerung des Excitationsspektrums im selben Bereich. Alles aufgenommen bei $T < 20\text{K}$ . . . . .	58
4.8	Fluoreszenzabklingprofile der Cm:Aragonit-Spezies nach Anregung in $A_1$ (geschlossen) und $A_2$ (offen) bei $T < 20\text{K}$ . . . . .	58
4.9	REM-Aufnahmen 2h nach Fällung (a), nach 24h im Vakuum (b) sowie nach 24h, 36h, 48h und 72h in gesättigter $\text{CaCO}_3$ -Lösung (c – f) . . .	59
4.10	Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{CaCO}_3$ -Proben zu den im Spektrum angegebenen Zeitpunkten der Transformation. . . . .	60
4.11	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ -Excitationsspektren der $\text{Eu}^{3+}$ -Proben (links) und ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_{7/2}$ -Excitation der $\text{Cm}^{3+}$ -Vaterite (rechts) zu verschiedenen Zeitpunkten während der Phasentransformation. . . . .	61
4.12	Repräsentative Fluoreszenzabklingprofile aller im $\text{Eu}^{3+}$ - und $\text{Cm}^{3+}$ -System im Verlaufe der Phasenumwandlung auftretender Spezies. . .	62
4.13	Fluoreszenzemissionsspektren aller im System $\text{Eu}^{3+}$ -Vaterit- Calcit vorhandenen Spezies mit Calcitreferenz (wenn vorhanden <sup>[79]</sup> ). . . . .	64
4.14	Excitationsspektrum des ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ -Übergangs im Eu:Gips (schwarz) im Vergleich zu Eu:Aragonit (rot) bei $T < 20\text{K}$ . . . . .	65
4.15	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$ -Emissionsspektrum des Eu:Gips (links) und Fluoreszenzabklingprofil der Eu:Gips-Spezies mit Eu:Aragonit zum Vergleich. Alles aufgenommen bei $T < 20\text{K}$ und direkter Anregung über die jeweilige ${}^7\text{F}_0$ -Bande. . . . .	66
4.16	${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_{7/2}$ -Excitationsspektrum des $\text{Cm}^{3+}$ -dotierten Gips bei $T < 20\text{K}$ mit dem Excitationsspektrum des $\text{Cm}^{3+}$ -dotierten Aragonit zum Vergleich. . . . .	67
4.17	Fluoreszenzabklingprofile des Cm:Gips (schwarz) im Vergleich zu dem des Cm:Aragonit (rot) bei direkter Anregung und $T < 20\text{K}$ . . . . .	67

4.18	Röntgenbeugungsmuster der untersuchten Proben: Brushit/HAp-Gemisch, Hydroxylapatit und Fluorapatit. . . . .	68
4.19	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ -Excitationsspektren der drei untersuchten Mineralphasen im $Ca^{2+}-PO_4^{3-}$ -System aufgenommen bei $T < 20K$ . HAp: schwarz, FAp: blau, Brushit/HAp-Mischung: rot. . . . .	68
4.20	Lebensdauern der oben beschriebenen Spezies im $Ca^{2+}-PO_4^{3-}$ -System aufgenommen bei $T < 20K$ . . . . .	69
4.21	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ -Emissionsspektren der Spezies im $Ca^{2+}-PO_4^{3-}$ -System bei $T < 20K$ . . . . .	71
4.22	${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_{7/2}$ -Excitationsspektrum des Cm:HAp bei $T < 20K$ . . . . .	72
4.23	Emissionsspektren des Cm:HAp nach Anregung bei verschiedenen Wellenlängen mit Excitationsspektrum zum Vergleich (links) und Fluoreszenzabklingprofile nach Anregung in $A_1$ bzw. $A_2$ mit biexponentiellen Fits. Jeweils bei $T < 20K$ . . . . .	72
4.24	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ -Excitationsspektrum des Eu:Fluorit bei $T < 20K$ (schwarz). Angepasstes breites Untergrundsignal (grün) sowie das Differenzspektrum (rot). . . . .	73
4.25	Lebensdauerplots nach direkter Anregung bei 578,46nm bzw. 578,63nm, letzteres mit verschiedenen Zeitschritten sowie monoexponentielle Anpassung mit Offset (578,46nm) und biexponentieller Fit mit sehr langer Komponente (links). ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ -Emission nach selektiver Anregung der ${}^7F_0$ -Banden der einzelnen Spezies. . . . .	74
4.26	${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_{7/2}$ -Excitationsspektrum des Cm:Fluorit bei $T < 20K$ (schwarz). Angepasstes breites Untergrundsignal (grün) sowie das Differenzspektrum (rot). . . . .	74
4.27	Fluoreszenzabklingprofile nach gezielter Anregung der Banden des Excitationsspektrums mit biexponentiellen Anpassungen (links). Emissionsspektrum nach Anregung bei 606,9nm mit Excitationsspektrum zum Vergleich (rechts). Alles bei $T < 20K$ gemessen. . . . .	75
4.28	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ -Excitationsspektrum der Powellit-Mischreihe bei $T < 20K$ . Die Zahl im Namen der Probe gibt die prozentualen $Gd^{3+}$ -Konzentration an. . . . .	76
4.29	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ -Emissionsspektren der Eu:Powellit-Spezies in den einzelnen Proben der Mischreihe nach selektiver Anregung über die ${}^7F_0$ -Bande bei $T < 20K$ . Einschub: Lebensdauer-Plots der Spezies in allen Proben. . . . .	77
4.30	Polarisationsabhängigkeit der ${}^7F_2$ - (links) und ${}^7F_4$ -Bande (rechts) in $30^\circ$ -Schritten. . . . .	77
4.31	Bestimmung der Punktgruppe anhand der beschriebenen Beobachtungen. Ausschnitt aus Abb. 2.19 . . . . .	78
4.32	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ -Excitationsspektrum des Eu:Sodalith aufgenommen bei $T < 20K$ . . . . .	78



4.33	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ -Emissionsspektren nach Anregung bei verschiedenen Wellenlängen im Bereich der ${}^7F_0$ -Bande bei $T < 20K$ (links). Lebensdauer-Plots bei Anregung bei den selben Wellenlängen, ebenfalls bei $T < 20K$ (rechts). . . . .	79
5.1	Schematische Darstellung des aus den spektroskopischen Daten gewonnenen Strukturmodells für $Cm^{3+}$ -/ $Eu^{3+}$ -dotierten Calcit . . . . .	83
5.2	Schematische Darstellung der Wechselwirkung in den drei $CaCO_3$ -Modifikationen Calcit (links), Aragonit (mitte) und Vaterit (rechts). . . . .	85
5.3	Schematische Darstellung der „inner sphere“-Sorption des $Cm^{3+}/Eu^{3+}$ am Gips. . . . .	87
5.4	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ -Excitationsspektren (links) der verschiedenen $Eu^{3+}$ -dotierten Apatitproben und Lebensdauersplots (rechts) der darin gefundenen Spezies. . . . .	88
5.5	Schematische Darstellung der $Eu^{3+}$ -Einbauspezies im Fluorapatit (links) und Hydroxylapatit (rechts). . . . .	89
5.6	Darstellung der Verzerrung die $S_4$ - in $C_{2v}$ -Punktsymmetrie überführt anhand der schematischen Repräsentation der Punktgruppe. . . . .	91
5.7	Schematische Darstellung des strukturellen Einbaus des $Eu^{3+}$ in der Powellitstruktur. . . . .	91
5.8	Schematische Darstellung des $Eu^{3+}$ -Einbaus im $Ca^{2+}$ -substituierten Sodalith. . . . .	92
6.1	Schematische Darstellung einiger möglicher Interaktionen im System $Ca^{2+}$ - $PO_4^{3-}$ -cm. . . . .	98



# Tabellenverzeichnis

2.1	Überblick über verschiedene Komplexe des $\text{Cm}^{3+}$ mit anorganischen Liganden. . . . .	12
2.2	Löslichkeit einiger amorpher und kristalliner $\text{Eu}^{3+}$ -Festphasen. . . . .	14
2.3	Verteilungskoeffizienten und Ionenradien einiger Ionen in Calcit <sup>[66]</sup> . . . . .	22
2.4	Auswahlregeln für verschiedene Quantenzahlen bei elektrischen Dipolübergängen. . . . .	33
2.5	Bestimmung von Symmetrieklasse anhand der Aufspaltungsmuster in polykristallinen $\text{Eu}^{3+}$ -Proben. <sup>[121]</sup> . . . . .	39
3.1	Zusammenfassung einiger Reaktionsparameter und Probeneigenschaften. $c(\text{M}^{3+})/x(\text{M}^{3+})$ : $\text{Cm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ -Konzentration in Lösung/im Festkörper, SI: Sättigungsindex wie in Lösung eingestellt, m: Masse des erhaltenen Pulvers. . . . .	45
4.1	Lebensdauern aller Spezies im System $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{Cm}^{3+}$ -Vaterit-Calcit während der Phasenumwandlung. . . . .	63
6.1	Übersicht der gefundenen Spezies in den untersuchten Mineralphasen und ihrer Eigenschaften. . . . .	94



# Literatur

- [1] Brennstoffzusammensetzung im Verlaufe des Reaktorbetriebs.
- [2] K. Gompper, Zur Abtrennung langlebiger Radionuklide, Berichte des Forschungszentrum Karlsruhe, **2000**.
- [3] B. Désiré, M. Hussonnois, R. Guillaumont, Determination de la première constante d'hydrolyse de l'americium, du curium, du berkelium et du californium, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1969**, C269, 448–462.
- [4] S. Hubert, M. Hussonnois, M. Brillard, R. Guillaumont, *Transplutonium Elements*, Lindner, Amsterdam.
- [5] A. Shalinets, A. Stephanov, Investigation of complex formation of the trivalent Actinide and Lanthanide elements by the method of electromigration, *Hydrolysis, Radiokhimiya* **1972**, 14, 280–286.
- [6] H. Wimmer, Laser-induzierte optische Spektroskopie zur Speziation von f-Elementen in natürlichen aquatischen Systemen, *Techn. Ber.*, Institut für Radiochemie, Technische Universität München, **1992**.
- [7] H. Wimmer, R. Klenze, J. Kim, A Study of Hydrolysis Reaction of Curium(III) by Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy, *Radiochim. Acta* **1992**, 56(2), 79–83.
- [8] T. Fanghänel, J. Kim, R. Paviet, R. Klenze, W. Hauser, Thermodynamics of radioactive trace elements in concentrated electrolyte solutions - Hydrolysis of Cm<sup>3+</sup> in NaCl solutions., *Radiochim. Acta* **1994**, 66-67, 81–87.
- [9] R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer, M. H. Rand, in *OECD, NEA-TDB: Chemical Thermodynamics Vol. 5*, Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- [10] V. Neck, T. Fanghänel, J. I. Kim, Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actinide, *Techn. Ber.*, Forschungszentrum Karlsruhe, **1998**.
- [11] W. Hummel, U. Berner, E. Curti, T. Thoenen, F. Pearson, *Techn. Ber.*, Paul-Scherrer-Institut, **2002**.
- [12] N. M. Edelstein, R. Klenze, T. Fanghänel, S. Hubert, Optical properties of Cm(III) in crystals and solutions and their application to Cm(III) speciation, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250(7-8), 948–973.

- [13] R. Silva, H. Nitsche, Actinide environmental chemistry, *Radiochim. Acta* **1995**, *70/71*, 377.
- [14] R. Cavellec, C. Lucas, E. Simoni, S. Hubert, N. Edelstein, Structural Characterization of Sorption Complexes of Cm(III) at the Phosphate Minerals-Solution Interface Using Laser Spectrofluorimetry, *Radiochim. Acta* **1998**, *82*, 221–225.
- [15] P. Paviet, T. Fanghänel, R. Klenze, J. Kim, Thermodynamics of Curium(III) in Concentrated Electrolyte Solutions: Formation of Sulfate Complexes in NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solutions, *Radiochim. Acta* **1996**, *74*, 99–103.
- [16] W. Aas, E. Steinle, T. Fanghänel, J. Kim, Thermodynamics of Cm(III) in concentrated electrolyte solutions. Fluoride complexation in 0-5 m NaCl at 25 degrees C, *Radiochim. Acta* **1999**, *84*, 85–88.
- [17] T. Fanghänel, H. Weger, G. Schubert, J. Kim, *Radiochim. Acta* **1998**, *82*, 55.
- [18] T. Fanghänel, H. Weger, T. Konnecke, V. Neck, P. Paviet-Hartmann, E. Steinle, J. Kim, Thermodynamics of Cm(III) in concentrated electrolyte solutions. Carbonate complexation at constant ionic strength (1 m NaCl), *Radiochim. Acta* **1998**, *82*, 47–53.
- [19] Die Bilder stammen aus der Google-Bildersuche und sind Eigentum der jeweiligen Urheber. Die SEM-Aufnahme des Vaterit wurde im INE vorgenommen.
- [20] E. Hartmann, H. Geckeis, T. Rabung, J. Lützenkirchen, T. Fanghänel, Sorption of radionuclides onto natural clay rocks, *Radiochim. Acta* **2008**, *96*(9-11), 699–707.
- [21] T. Stumpf, T. Fanghänel, A time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) study of the interaction of trivalent actinides (Cm(III)) with calcite, *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, *249*(1), 119–122.
- [22] E. N. Maslen, V. A. Streltsov, N. R. Streltsova, X-Ray Study of the Electron-Density in Calcite, CaCO<sub>3</sub>, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.* **1993**, *49*, 636–641.
- [23] O. Mecherri, P. Budima-Sastrowardoyo, J. Rouchard, M. Federoff, Study of Neodymium sorption on orthose and calcite for Radionuclide migration modelling in groundwater., *Radiochim. Acta* **1990**, *50*(1), 169–173.
- [24] A. Dal Negro, L. Ungaretti, Refinement of the crystal structure of aragonite, *Am. Mineral.* **1971**, *56*, 768–772.
- [25] H. J. Meyer, Über Vaterit und seine Struktur, *Angew. Chem., Versammlungsberichte* **1959**, *71*, 673–681.
- [26] H. J. Meyer, Struktur und Fehlordnung des Vaterits, *Z. Kristallogr.* **1969**, *128*, 183–212.
- [27] S. R. Kamhi, On the Structure of Vaterite, CaCO<sub>3</sub>, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 770–772.

- [28] C. Gabrielli, R. Jaouhari, S. Joiret, G. Maurin, In situ Raman spectroscopy applied to electrochemical scaling. Determination of the structure of vaterite, *J. Raman Spectrosc.* **2000**, *31*(6), 497–501.
- [29] J. Wang, U. Becker, Structure and carbonate orientation of vaterite (CaCO<sub>3</sub>), *Am. Mineral.* **2009**, *94*(2), 380–386.
- [30] J. E. Mungall, S. K. Frape, I. L. Gigson, D. C. Kamineni, Rare-Earth Abundances in Host Granitic Rocks and Fracture-Filling Gypsum Associated with Saline Groundwaters from a deep Borehole, Atikokan, Ontario, *Can. Mineral.* **1987**, *25*, 539–543.
- [31] T. Fanghänel, T. Konnecke, H. Weger, P. Paviet-Hartmann, V. Neck, J. I. Kim, Thermodynamics of Cm(III) in Concentrated Salt Solutions: Carbonate Complexation in NaCl Solution at 25°C, *J. Sol. Chem.* **1999**, *28*(4), 447–462.
- [32] D. Felsenberg, Struktur und Funktion des Knochens: Stützwerk aus Kollagen und Hydroxylapatit, *Pharm. Unserer Zeit* **2001**, *30*(6), 488–494.
- [33] J. M. Hughes, M. Cameron, K. D. Crowley, Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites, *Am. Mineral.* **1989**, *74*, 870–876.
- [34] M. E. Fleet, Y. Pan, Rare earth elements in apatite: Uptake from H<sub>2</sub>O-bearing phosphate-fluoride melts and the role of volatile components, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61*(22), 4745–4760.
- [35] M. Fedoroff, J. Jeanjean, J. Rouchaud, L. Mazerolles, Sorption kinetics and diffusion of cadmium in calcium hydroxyapatites, *Solid State Sci.* **1999**, *1*(1), 71–84.
- [36] M. E. Fleet, Y. Pan, Site preference of rare earth elements in Fluorapatite, *Am. Mineral.* **1995**, *80*(2), 329–335.
- [37] J. Rakovan, R. J. Reeder, Intracrystalline rare earth element distributions in apatite: Surface structural influences on incorporation during growth, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, *60*(22), 4435–4445.
- [38] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, G. Boulon, S. Shoval, B. Champagnon, Accommodation of rare-earths and manganese by apatite, *Opt. Mater.* **1997**, *8*, 149–156.
- [39] D. Habermann, T. Götte, J. Meijer, A. Stephan, D. Richter, J. Niklas, High resolution rare-earth elements analyses of natural apatite and its application in geo-sciences: Combined micro-PIXE, quantitative CL spectroscopy and electron spin resonance analyses, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **2000**, *161-163*, 846–851.
- [40] E. H. Oelkers, J.-M. Montel, Phosphates and Nuclear Waste Storage, *Elements* **2008**, *4*(2), 113–116.
- [41] P. Zimmer, E. Bohnert, D. Bosbach, J. I. Kim, E. Althaus, Formation of secondary phases after long-term corrosion of simulated HLW glass in brine solutions at 190°C, *Radiochim. Acta* **2002**, *90*, 529–535.

- [42] P. Frugier, T. Chave, S. Gin, J.-E. Lartigue, Application of the GRAAL model to leaching experiments with SON68 nuclear glass in initially pure water, *J. Nucl. Mater.* **2009**, *in press*.
- [43] T. Darrah, R. Poreda, E. Campbell, J. Prutsman-Pfeffer, R. Hannigan, The incorporation of Gd in human bone from medical contrast imaging, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73*(13, Suppl. 1), A262–A262.
- [44] R. M. Hazen, L. W. Finger, J. W. E. Mariathasan, High Pressure Crystal Chemistry of Scheelite-Type Tungstates and Molybdates, *J. Phys. Chem. Solids* **1985**, *46*(2), 253–263.
- [45] D. Bosbach, T. Rabung, F. Brandt, T. Fanghänel, Trivalent actinide coprecipitation with powellite (CaMoO<sub>4</sub>): Secondary solid solution formation during HLW borosilicate-glass dissolution, *Radiochim. Acta* *92*.
- [46] J. Hanuza, A. Haznar, M. Maczka, A. Pietraszko, A. Lemiec, J. H. v. d. Maas, E. T. G. Lutz, Structure and vibrational properties of tetragonal scheelite Na-Bi(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*(12), 953–963, 10.1002/(SICI)1097-4555(199712)28:12<953::AID-JRS190>3.0.CO;2-N.
- [47] I. Hassan, S. M. Antao, J. B. Parise, Sodalite: High-temperature structures obtained from synchrotron radiation and Rietveld refinements, *Am. Mineral.* **2004**, *89*(2-3), 359–364.
- [48] F. J. Berry, M. Carbuicchio, A. C. C. Johnson, E. A. Moore, M. Mortimera, F. F. F. Vetel, The location of europium in Eu<sup>3+</sup>-exchanged zeolite-Y as determined by extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) investigations at 77 K, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2131–2136.
- [49] I. Donald, B. Metcalfe, S. Fong, L. Gerrard, D. Strachan, R. Scheele, A glass-encapsulated calcium phosphate wastefrom for the immobilization of actinide-, fluoride-, and chloride-containing radioactive wastes from the pyrochemical reprocessing of plutonium metal., *J. Nucl. Mater.* **2007**, *361*(1), 78–93.
- [50] S. M. Frank, T. L. Barber, M. J. Lambregts, Powder diffraction of sodalite in a multiphase ceramic used to immobilize radioactive waste, *Powder Diffraction* **2005**, *20*(3), 212–214.
- [51] M. T. Harrison, H. E. Simms, A. Jackson, R. G. Lewin, Salt waste treatment from a LiCl-KCl based pyrochemical spent fuel treatment process, *Radiochim. Acta* **2008**, *96*(4-5), 295–301.
- [52] P. Somasundaran, G. Agar, The zero point of charge of Calcite., *Journal of Colloid and Interface Science* **1967**, *24*, 433–440.
- [53] H. Farnsworth, H. H. Madden Jr., Mechanism of Chemisorption, Place Exchange, and Oxidation on a (100) Nickel Surface, *J. Appl. Phys.* **2961**, *32*, 1933–1937.
- [54] P. Fenter, X-ray Reflectivity as a Probe of Mineral-Fluid Interfaces: A User Guide., *Rev. Mineral. Geochem.* **2002**, *49*, 149–220.



- [55] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [56] J. Davis, C. Fuller, A. Cook, A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: adsorption of Cd<sup>2+</sup> and subsequent solid solution formation., *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, 51(6), 1477–1490.
- [57] E. Dromgoole, L. Walter, Iron and manganese incorporation into calcite: effects of growth kinetics, temperature and solution chemistry, *Chem. Geol.* **1990**, 81(4), 311–336.
- [58] R. Lorens, Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate., *Geochim. Cosmochim. Acta* **1981**, 45(4), 553–561.
- [59] D. Meece, L. Benninger, The coprecipitation of Pu and other radionuclides with CaCO<sub>3</sub>, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, 57(7), 1447–1458.
- [60] M. Okumura, Y. Kitano, Coprecipitation of alkali metal ions with calcium carbonate., *Geochim. Cosmochim. Acta* **1986**, 50(1), 49–58.
- [61] N. Pingitore Jr, M. Eastman, The experimental partitioning of Ba<sup>2+</sup> into calcite., *Chem. Geol.* **1984**, 45(1-2), 113–120.
- [62] N. Pingitore Jr, M. Eastman, The coprecipitation of Sr<sup>2+</sup> with calcite at 25°C and 1 atm., *Geochim. Cosmochim. Acta* **1986**, 50(10), 2195–2203.
- [63] Y. Terakado, A. Masuda, The coprecipitation of rare-earth elements with calcite and aragonite, *Chem. Geol.* **1988**, 69(1-2), 103–110.
- [64] A. Tesoriero, J. Pankow, Solid solution partitioning of Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup> to calcite, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, 60(6), 1053–1063.
- [65] S. J. Zhong, A. Mucci, Partitioning of Rare Earth Elements (REE) between calcite and seawater solutions at 25°C, 1atm and high dissolved REE concentrations., *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, 59(3), 443–453.
- [66] E. Curti, Coprecipitation of radionuclides with calcite: estimation of partition coefficients based on a review of laboratory investigations and geochemical data, *Appl. Geochem.* **1999**, 14, 433–445.
- [67] L. M. Henderson, F. C. Kracek, The fractional precipitation of Barium and Radium Chromate., *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49(3), 738–749.
- [68] H. A. Doerner, W. M. Hoskins, Co-Precipitation of Radium and Barium Sulfates., *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, 47(3), 738–749.
- [69] P. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim.
- [70] R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751–767.
- [71] L. Lakshtanov, S. Stipp, Experimental study of europium (III) coprecipitation with calcite, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, 68(4), 819–827.

- [72] E. Elzinga, R. Reeder, X-ray absorption spectroscopy study of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  adsorption complexes at the calcite surface: Implications for site-specific metal incorporation preferences during calcite crystal growth, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2002**, *66*(22), 3943–3954.
- [73] S. Withers, R. Peale, A. Schulte, G. Braunstein, K. Beck, W. Hess, R. Reeder, Broad distribution of crystal-field environments for  $\text{Nd}^{3+}$  in calcite, *Phys. Chem. Miner.* **2003**, *30*(7), 440–448.
- [74] B. Piriou, M. Fedoroff, J. Jeanjean, L. Bercis, Characterization of the sorption of europium(III) on calcite by site-selective and time-resolved luminescence spectroscopy, *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *194*(2), 440–447.
- [75] P. Fenter, P. Geissbühler, E. Dimasi, G. Srajer, L. Sorensen, N. Sturchio, Surface speciation of calcite observed in situ by high-resolution X-ray reflectivity, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64*(7), 1221–1228.
- [76] T. Stumpf, M. M. Fernandes, C. Walther, K. Dardenne, T. Fanghänel, Structural characterization of Am incorporated into calcite: A TR-LFS and EXAFS study, *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *302*(1), 240–245.
- [77] M. M. Fernandes, M. Schmidt, T. Stumpf, C. Walther, D. Bosbach, R. Klenze, T. Fanghänel, Site-selective time resolved laser fluorescence spectroscopy of  $\text{Eu}^{3+}$  doped calcite, *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *321*(2), 323–332.
- [78] M. Schmidt, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2006**.
- [79] M. Schmidt, T. Stumpf, M. M. Fernandes, C. Walther, T. Fanghänel, Charge compensation in solid solutions, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*(31), 5846–5850.
- [80] W. A. Kornicker, J. W. Morse, R. N. Damasceno, The Chemistry of  $\text{Co}^{2+}$  Interaction with Calcite and Aragonite Surfaces, *Chem. Geol.* **1985**, *53*, 229–236.
- [81] A. Mucci, J. W. Morse, Auger spectroscopy determination of the surface-most adsorbed layer composition on aragonite, calcite, dolomite and magnesite in synthetic seawater, *Am. J. Sci.* **1985**, *285*, 289–305.
- [82] E. Sholkovitz, G. T. Shen, The incorporation of rare earth elements in modern coral, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*(13), 2749–2756.
- [83] R. J. Reeder, M. Nugent, G. M. Lamble, C. D. Tait, D. E. Morris, Uranyl Incorporation into Calcite and Aragonite: XAFS and Luminescence Studies, *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*(4), 623–644.
- [84] A. Boughriet, L. Gengembre, J. Laureyns, P. Recourt, H. R. Langelin, A. Nacer, Generation of uranyl/carbonate/hydroxide „coatings“ at the vaterite surface, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*(5), 1059–1068.

- [85] C. H. de Vreugd, G. J. Witkamp, G. M. van Rosmalen, Growth of gypsum: III. Influence and incorporation of lanthanide and chromium ions, *J. Cryst. Growth* **1994**, *144*, 70–78.
- [86] C. Koopman, G. J. Witkamp, G. M. V. Rosmalen, Removal of Heavy Metals and Lanthanides from Industrial Phosphoric Acid Process Liquors, *Sep. Sci. Technol.* **1999**, *34*(15), 2997–3008.
- [87] G. Blasse, D. van der Voort, G. J. Witkamp, G. M. van Rosmalen, L. H. Brixner, The Luminescent Eu<sup>3+</sup> ion as a probe of lanthanide impurities in gypsum, *Mater. Chem. Phys.* **1989**, *24*(1-2), 175–187.
- [88] W. Horrocks Jr., D. Sudnick, Lanthanide Ion Probes of Structure in Biology. Laser-Induced Luminescence Decay Constants Provide a Direct Measure of the Number of Metal-Coordinated Water Molecules, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 334–340.
- [89] M. Czaja, B. S., P. Gluchowski, Z. Mazurak, W. Strek, Luminescence properties of rare earth ions in fluorite, apatite and scheelite minerals, *J. Alloys Compd.* **2008**, *451*(290-292).
- [90] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, P. Blank, G. Boulon, Laser-induced time-resolved luminescence of minerals, *Spectrochim. Acta* **1998**, *A54*, 2163–2175.
- [91] G. G. Stokes, On the change of refrangibility of light., *Phil. Trans. R. Soc.* **2003**, *142*, 463–562.
- [92] A. Sidike, I. Kusachi, N. Yamashita, Natural fluorite emitting yellow fluorescence under UV light, *Phys. Chem. Miner.* **2003**, *30*(478-485).
- [93] T. Calderon, R. Khanlary, H. M. Rendell, P. D. Townsend, Luminescence from Natural Fluorite Crystals, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **1992**, *20*(3), 475–485.
- [94] A. Méary, D. Galland, B. Chatagnon, J. Diebolt, A Study of Gd, Ce and Eu Impurities in Fluorite by Electron Paramagnetic Resonance and Neutron Activation Analysis, *Phys. Chem. Miner.* **1984**, *10*(4), 173–179.
- [95] E. P. Chinkov, V. F. Shtan'ko, Creating primary defects in calcium fluoride crystals with various prehistories, using pulsed electron irradiation, *Phys. Solid State* **1999**, *41*(3), 396.
- [96] P. Dorenbos, Anomalous luminescence of Eu<sup>2+</sup> and Yb<sup>2+</sup> in inorganic compounds, *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*(17), 2645–2665.
- [97] V. Grover, S. N. Achary, S. J. Patwe, A. Tyagi, Synthesis and characterization of M<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> (M = Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>; 0.00 < x < 1.00), *Mater. Res. Bull.* **2003**, *38*, 1413–1422.
- [98] E. R. Landa, A. H. Le, R. L. Luck, P. J. Yeich, Sorption and coprecipitation of trace concentrations of thorium with various minerals under conditions simulating an acid uranium mill effluent environment, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *229*(1-2), 247–252.

- [99] M. Karbowski, S. Hubert, Site-selective emission spectra of  $\text{Eu}^{3+}:\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , *J. Alloys Compd.* **2000**, *302*, 87–93.
- [100] M. E. Fleet, Y. Pan, Site preference of Nd in Fluorapatite  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$ , *J. Solid State Chem.* **1994**, *112*, 78–81.
- [101] R. Ternane, M. Trabelsi-Ayedi, N. Kbir-Ariguib, B. Piriou, Luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  in calcium hydroxyapatite, *J. Lumin.* **1999**, *81*, 165–170.
- [102] R. E. Ouenzerfi, N. Kbir-Ariguib, M. Trabelsi-Ayedi, B. Piriou, Spectroscopic study of  $\text{Eu}^{3+}$  in strontium hydroxyapatite  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , *J. Lumin.* **1999**, *85*, 71–77.
- [103] E. J. Kim, S.-W. Choi, S.-H. Hong, Synthesis and Photoluminescence Properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -Doped Calcium Phosphates, *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90*(9), 2795–2798.
- [104] R. Bros, J. Carpena, V. Sere, A. Beltritti, Occurrence of Pu and Fissiogenic REE in Hydrothermal Apatites from the Fossil Nuclear Reactor 16 at Oklo (Gabon), *Radiochim. Acta* **1996**, *74*, 277–282.
- [105] V. L. Vinograd, D. Bosbach, B. Winkler, J. D. Gale, Subsolidus phase relations in  $\text{Ca}_2\text{Mo}_2\text{O}_8$  -  $\text{NaEuMo}_2\text{O}_8$ -powellite solid solution predicted from static lattice energy calculations and Monte Carlo simulations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*(24), 3509–3518.
- [106] U. Kolitsch, The crystal structures of phenacite-type  $\text{Li}_2(\text{MoO}_4)$ , and scheelite-type  $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\text{LiNd}(\text{MoO}_4)_2$ , *Z. Kristallogr.* **2001**, *216*, 449–454.
- [107] L. Macalik, J. Hanuza, B. Macalik, W. Streck, J. Legendziewicz, Comparative studies of optical properties of  $\text{Eu}(\text{III})$  in  $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\text{KEu}(\text{WO}_4)_2$  crystals., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *33*, 397–406.
- [108] S. Lee, H. Hwang, P. Kim, D.-J. Jang, Time-resolved Eu luminescence spectra and kinetics at various Y zeolitic environments, *Catal. Lett.* **1999**, *57*, 221–226.
- [109] Q. Shu, B. Yang, H. Yuan, S. Qing, G. Zhu, Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with  $\text{La}^{3+}$ , *Catal. Comm.* **2007**, *8*(12), 2159–2165.
- [110] Y. Hasegawa, Y. Wada, S. Yanagida, Strategies for the design of luminescent lanthanide(III) complexes and their photonic applications, *J. Photochem. Photobiol., C* **2004**, *361*(1), 183–202.
- [111] J. Rocha, L. D. Carlos, Microporous materials containing lanthanide metals, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2003**, *7*, 199–205.
- [112] E. Csajbok, I. Banyai, L. V. Elst, R. N. Muller, W. Zhou, J. A. Peters, Spectrum Analysis of  $\text{U}^{3+}:\text{LaCl}_3$ ., *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*(16), 4799–4807.

- [113] S. Amini, A. Dyer, S. Durrani, Fixation of Actinide Elements into Zeolites/Zeotypes and Flexcrete-Cement Matrix, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1993**, *173*(2), 331–337.
- [114] P. S. Halasyamani, S. M. Walker, D. O'Hare, The First Open Framework Actinide Material (C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>H<sub>12</sub>)U<sub>2</sub>O<sub>4</sub>F<sub>6</sub> (MUF-1), *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*(32), 7415–7416.
- [115] H. Crosswhite, H. Crosswhite, W. Carnall, A. Paszek, Spectrum Analysis of U<sup>3+</sup>:LaCl<sub>3</sub>, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*(9), 5103–5117.
- [116] G. Choppin, D. Peterman, Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*(1), 283–299.
- [117] S. Hübner, *Optical Spectra of transparent Rare Earth Compounds*, A. Press, New York, **1978**.
- [118] E. U. Condon, G. Shortley, *The theory of atomic spectra.*, Cambridge University Press, London, **1963**.
- [119] W. Carnall, G. Goodman, K. Rajnak, R. Rana, A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF<sub>3</sub>, *Techn. Ber.*, Argonne National Laboratory, **1989**.
- [120] M. do Sameiro Marques Fernandes, Dissertation, Ruprecht-Karls Universität, **2006**.
- [121] (Hrsg.: J. C. G. Bünzli, G. R. Choppin), *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*, (Hrsg.: J. C. G. Bünzli, G. R. Choppin), Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [122] L. H. Gade, *Koordinationschemie, 1. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [123] W. Carnall, in *Handbook on the Physics and Chemistry of rare earths*, North Holland Publishing, Amsterdam, 171-206 **1979**, editors: K. A. Gschneider and L. Eyring.
- [124] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Vieweg, Braunschweig, **1995**.
- [125] T. Kimura, Y. Kato, H. Takeishi, G. Choppin, Comparative study on the hydration states of Cm(III) and Eu(III) in solution and in cation exchange resin, *J. Alloys Compd.* **1998**, *271-273*, 719–722.
- [126] G. R. Choppin, Z. M. Wang, Correlation between Ligand Coordination Number and the Shift of the 7F<sub>0</sub>-5D<sub>0</sub> Transition Frequency in Europium(III) Complexes, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*(2), 249–252.
- [127] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, in *Handbook on the Physics and Chemistry of rare earths*, (Herausgegeben von K. A. Gschneider, L. Eyring), Elsevier, Amsterdam, 121-244 **1996**.

- [128] W. Carnall, G. Goodman, K. Rajnak, R. Rana, A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF<sub>3</sub>, *Techn. Ber.*, Argonne National Laboratory, **1988**.
- [129] W. Horrocks Jr., D. Sudnick, Time-resolved europium(III) excitation spectroscopy: a luminescence probe of metal ion binding sites., *Science* **1979**, *206*(4423), 1194–1196.
- [130] W. Kolbe, N. Edelstein, C. Finch, M. Abraham, Zero-field splittings of Gd<sup>3+</sup> and Cm<sup>3+</sup> in CeO<sub>2</sub> and ThO<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*(2), 820–821.
- [131] P. Lindqvist-Reis, C. Walther, R. Klenze, A. Eichhöfer, T. Fanghänel, Large ground-state and excited-state crystal field splitting of 8-fold-coordinate Cm<sup>3+</sup> in [Y(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]Cl<sub>3</sub>·15-crown-5, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*(11), 5279–5285.
- [132] W. Carnall, H. Crosswhite, Optical spectra and electronic structure of actinide ions in compounds and solutions, *Techn. Ber.*, Argonne National Laboratory, **1985**.
- [133] J. Beitz, Laser induced fluorescence studies of Cm<sup>3+</sup> Complexes in solution., *Radiochim. Acta* **1991**, *52/53*, 35.
- [134] J. Beitz, in *Handbook on the Physics and Chemistry of rare earths*, North Holland Publishing, Amsterdam, 159–195 **1994**, editors: K. A. Gschneider.
- [135] J. Kim, R. Klenze, H. Wimmer, Fluorescence Spectroscopy of Curium(III) and Application., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 347–356.
- [136] R. Brundage, R. Powell, J. Beitz, G. Liu, Measurement of homogeneous line widths and ground-state splittings of trivalent curium in fluoride glasses, *J. Lumin.* **1996**, *69*(3), 121–129.
- [137] W. T. Carnall, A systematic analysis of the spectra of trivalent actinide chlorides in D<sub>3h</sub> site symmetry, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*(12), 8713–8726.
- [138] W. T. Carnall, B. Wybourne, Electronic Energy Levels of the lighter Actinides: U<sup>3+</sup>, Np<sup>3+</sup>, Pu<sup>3+</sup>, Am<sup>3+</sup> and Cm<sup>3+</sup>, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*(11), 3428–3433.
- [139] P. Thouvenot, S. Hubert, N. Edelstein, Spectroscopic study and crystal-field analysis of Cm<sup>3+</sup> in the cubic-symmetry site of ThO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*(14), 9715.
- [140] T. Fanghänel, J. I. Kim, R. Klenze, Y. Kato, Formation of Cm(III) chloride complexes in CaCl<sub>2</sub> solutions, *J. Alloys Compd.* **1995**, *225*(1-2), 308–311.
- [141] T. Kimura, G. R. Choppin, Luminescence study on determination of the hydration number of Cm(III), *J. Alloys Compd.* **1994**, *213-14*, 313–317.
- [142] J. Beitz, D. Bowers, M. Doxtader, V. Maroni, D. Reed, Detection and Speciation of Trans-Uranium Elements in synthetic Groundwater via Pulsed-Laser Excitation., *Radiochim. Acta* **1988**, *44/45*, 87–93.

- [143] A. G. Turnbull, A thermochemical study of vaterite, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1973**, *37*, 1593–1601.
- [144] K. J. Davis, P. M. Dove, J. J. D. Yoreo, The Role of Mg<sup>2+</sup> as an Impurity in Calcite Growth, *Science* **2000**, *290*, 1134–1137.
- [145] A. Gutjahr, H. Dabringhaus, R. Lacmann, Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO<sub>3</sub> polymorphs calcite and aragonite: I. Growth and dissolution rates in water, *J. Cryst. Growth* **1996**, *158*(3), 296–309.
- [146] A. Gutjahr, H. Dabringhaus, R. Lacmann, Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO<sub>3</sub> polymorphs calcite and aragonite: II. The influence of divalent cation additives on the growth and dissolution rates, *J. Cryst. Growth* **1996**, *158*(3), 310–315.
- [147] A. Bauer, personal communication.
- [148] J. P. R. de Villiers, Crystal structures of aragonite, strontianite, and witherite, *Am. Mineral.* **1971**, *56*, 758–767.
- [149] L. Niemann, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **2005**.
- [150] S. S., D. T. S., Single-crystal elastic constants of fluorite (CaF<sub>2</sub>) to 9.3 GPa, *Phys. Chem. Miner.* **2002**, *29*, 465–472.
- [151] M. J. Larsen, An Investigation of the Theoretical Background for the Stability of the Calcium-Phosphate Salts and their Mutual Conversion in Aqueous Solutions, *Arch. Oral Biol.* **1986**, *31*(11), 757–761.
- [152] H. Nebel, M. Epple, Continuous Preparation of Calcite, Aragonite and Vaterite, and of Magnesium-Substituted Amorphous Calcium Carbonate (Mg-ACC), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1439–1443.
- [153] M. Illemassene, K. Murdoch, N. Edelstein, J. Krupa, Optical spectroscopy and crystal field analysis of Cm<sup>3+</sup> in LaCl<sub>3</sub>, *J. Lumin.* **1997**, *75*(2), 77–87.
- [154] T. Stumpf, A. Bauer, F. Coppin, J. I. Kim, Time-resolved laser fluorescence spectroscopy study of the sorption of Cm(III) onto smectite and kaolinite, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*(18), 3691–3694.
- [155] T. Stumpf, T. Rabung, R. Klenze, H. Geckeis, J. Kim, Spectroscopic study of Cm(III) sorption onto gamma-alumina, *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, *238*(1), 219–224.
- [156] V. Vinograd, M. Luchitskaia, W. Joswig, T. Stumpf, D. Bosbach, B. Winkler, Solid solution in the system calcite – NaEu(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73*(13), A1386–A1386.
- [157] P. D. Glynn, E. J. Reardon, Solid-solution aqueous-solution equilibria: Thermodynamic theory and representation., *Am. J. Sci.* **1990**, *290*(2), 164–201.
- [158] F. Claret, T. Schäfer, T. Rabung, M. Wolf, A. Bauer, G. Buckau, Differences in properties and Cm(III) complexation behavior of isolated humic and fulvic acid derived from Opalinus clay and Callovo-Oxfordian argillite, *Appl. Geochem.* **2005**, *20*(6), 1158 – 1168.

- [159] W. Hummel, I. Puigdomènech, L. Rao, O. Tochiyama, Thermodynamic data of compounds and complexes of U, Np, Pu and Am with selected organic ligands, *C. R. Chim.* **2007**, *10*(10-11), 948 – 958.