

Inauguraldissertation

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

Vorgelegt von
Dipl.-Chem. Tomas Kupcik
aus
Schwäbisch Hall

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Oktober 2011

Wechselwirkung von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden mit Aluminiumoxiden und -hydroxiden

Erster Gutachter: Prof. Dr. Thomas Fanghänel

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Petra Panak

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2007 bis Mai 2011 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Thomas Fanghänel am Institut für Nukleare Entsorgung im Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Herrn Prof. Dr. Fanghänel danke ich für die wissenschaftliche Betreuung in dieser Zeit.

Ein großer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Horst Geckeis für die vielen intensiven und hilfreichen Diskussionen im Verlauf dieser Arbeit.

Ich danke Dr. Thomas Rabung und Dr. Johannes Lützenkirchen für die riesengroße Hilfe, die unzähligen Diskussionen und die stete Bereitschaft, mein Unwissen zu reduzieren. Ohne Euch wäre die die vorliegende Arbeit nicht möglich gewesen.

Ein besonderer Dank gilt Nina Huittinen für die lebhaften Diskussionen und vielen Anregungen im Verlauf dieser Arbeit sowie Dr. Kathy Dardenne für die kompetente Hilfe im Zusammenhang mit der EXAFS-Auswertung.

Ein herzlicher Dank geht an Herrn Dr. Andre Filby für die AFM-Untersuchungen.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Andrej Skerencak, der durch eine sehr große Hilfsbereitschaft maßgeblich zum Zusammenstellen dieser Arbeit beigetragen hat.

Ein großes Dankeschön an Florian Huber für die unzähligen, nicht immer wissenschaftlich geprägten Unterhaltungen während der letzten Jahre. Gleichermäßen geht dieses Dankeschön auch an meinen Bürokollegen David Fellhauer, Michael und Sascha Trumm sowie Stephanie Heck.

Weiterhin möchte ich allen nicht namentlich erwähnten Kollegen des Instituts für Nukleare Entsorgung danken, die mir mit ihrer offenen Art steten Hilfsbereitschaft meine Arbeit erleichtert haben.

Danke an die EnBW für die Finanzierung meiner Arbeit sowie an Herrn Dr. Münch und Herrn Dr. Walz für die persönliche Begleitung und das Interesse an den Ergebnissen.

Der größte Dank gilt meiner Familie. Für Alles!

„There is a theory which states that if ever anyone discovers exactly what the Universe is for and why it is here, it will instantly disappear and be replaced by something even more bizarre and inexplicable.

There is another which states that this has already happened“

(Douglas Adams)

„If we knew what it was we were doing, it would not be called research, would it?“

(Albert Einstein)

Meiner Familie

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Wechselwirkung von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden (Eu(III), Gd(III) und Cm(III)) mit den Aluminiumoxid/-hydroxidphasen Korund/Saphir (α -Al₂O₃), Gibbsit (α -Al(OH)₃) und Bayerit (β -Al(OH)₃) sowie den Al-Polyoxokationen „Al₁₃“ (Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂⁷⁺) und „GaAl₁₂“ (GaO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂⁷⁺). Die Ergebnisse sollen zu einem besseren Verständnis der Wechselwirkungen von Radionukliden an der Wasser-Mineralphasen-Grenzfläche im Nah- und Fernfeld eines nuklearen Endlagers in tiefen geologischen Formationen beitragen. In einem solchen Endlager kann ein Wassereintrich zu einer Mobilisierung der eingelagerten Radionuklide (insbesondere der langlebigen Actiniden) führen. Ein System aus natürlichen und technischen Barrieren soll eine Migration dieser gelösten Radionuklide verhindern, wobei ihre Retention insbesondere durch Sorptions- und Einbaureaktionen beeinflusst wird. Belastbare Aussagen zur Langzeitsicherheit eines nuklearen Endlagers sind nur über ein detailliertes Prozessverständnis dieser Rückhaltemechanismen auf molekularer Ebene möglich. In diesem Kontext sind reine Aluminium(hydr)oxide von untergeordneter Bedeutung. Sie sind jedoch isomorph zu trivalenten Eisen(hydr)oxiden (Fe₂O₃, α -FeOOH), welche natürlich oder anthropogen in der Umgebung eines Endlagers vorkommen und einen bedeutenden Einfluss auf die Retardierung von gelösten Actiniden haben. Während die Eisenphasen die Fluoreszenzemission von oberflächensorbierten Metallionen wie Cm(III) zu quenchen vermögen und damit den Einsatz spektroskopischer Methoden verhindern, zeigen die Aluminiumoxide/-hydroxide keine Quencheigenschaften und können mittels der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) untersucht werden. Weiter weisen Aluminium(hydr)oxide ähnliche Oberflächengruppen auf, wie sie auch auf Tonmineralen zu finden sind, die sowohl als Versatzmaterialien in einem nuklearen Endlager eine große Rolle spielen sowie als potentielle Endlagerformationen untersucht werden. Die Al-Polyoxokationen „Al₁₃“ und „GaAl₁₂“ wurden in die Untersuchungen einbezogen, da sie einerseits in den untersuchten Aluminium(hydr)oxid-Suspensionen auftreten können. Andererseits weisen sie im Gegensatz zu den realen Mineraloberflächen keine Fehlstellen auf, so dass sie als Modellsysteme zur Aufklärung der Reaktionen an Aluminium(hydr)oxid-Oberflächen verwendet werden können.

Batch-Untersuchungen zur Wechselwirkung von Eu(III) mit den Mineralphasen Korund (α -Al₂O₃) und Bayerit (β -Al(OH)₃) zeigen im Bereich niedriger Metallkonzentrationen ([M(III)] ~ 10⁻⁷ M) ähnliche oberflächennormierte logK_d-Werte, was auf die Existenz sehr

ähnlicher Oberflächengruppen und damit auf die Bildung von hydroxidischen Strukturen auf der Aluminiumoxidoberfläche zurückgeführt werden kann. Ähnliche $\log K_d$ -Werte wurden in früheren Untersuchungen auch für die Sorption von Eu(III) an γ -Al₂O₃ beschrieben. Die verschiedenen Mineralphasen unterscheiden sich jedoch bezüglich ihres konzentrationsabhängigen Sorptionsverhaltens deutlich voneinander. Während für Korund zwischen $7 \cdot 10^{-9} \text{ M} \leq [\text{Eu(III)}] \leq 7 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ähnliche Sorptionskanten bestimmt werden, ist in diesem Konzentrationsbereich im Fall von Bayerit bereits eine Verschiebung zu höheren pH-Werten sichtbar. Ähnliche Sorptionskanten werden erst für $[\text{Eu(III)}] = 7 \cdot 10^{-7} \text{ M} - 7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ erhalten. Im System Eu(III)/ γ -Al₂O₃ verschieben sich die Sorptionskanten zwischen $9 \cdot 10^{-8} \text{ M} \leq [\text{Gd(III)}] \leq 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ sukzessive mit steigender Metallionenkonzentration zu höheren pH-Werten. Die Verschiebungen weisen dabei auf verschiedene Sorptionsplätze hin. Dabei sind die reaktiveren Bindungsplätze für die Sorption bei niedriger Metallionenkonzentration verantwortlich, während die weniger reaktiven Sorptionsplätze bei hohen Eu(III)-Konzentrationen belegt werden. Im Fall von Bayerit kann das Sorptionsverhalten jedoch auch durch eine in niedrigen Konzentrationen vorliegende, amorphe Festphase bedingt werden, wie sie in SEM-Untersuchungen beobachtet werden kann. TRLFS-Untersuchungen zur Sorption von Cm(III) an Korund und Bayerit für niedrige Metallionenkonzentrationen ($[\text{Cm(III)}] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) zeigen eine ähnliche Cm(III)-Speziation, wobei im pH-Bereich $3 < \text{pH} < 13$ drei sorbierte Cm(III)-Spezies voneinander unterschieden werden können. Die spektroskopischen Ergebnisse weisen dabei auf die Bildung von ähnlichen Cm(III)-Oberflächenspezies hin, die entsprechend früheren Untersuchungen zur Cm(III)-Sorption an γ -Al₂O₃, Oberflächenkomplexen der Art $[\text{Oberfläche} \cdots \text{Cm(OH)}_x(\text{H}_2\text{O})_{5-x}]^{3-x}$ mit $x = 1, 2, 3$ zugeordnet werden. Vergleichbare Cm(III)-Spezies werden anhand von spektroskopischen Befunden auch auf den Oberflächen der Saphir (001)-Einkristalle sowie den Al(III)-Clustern „Al₁₃“ und „GaAl₁₂“ angenommen. Im Fall von Gibbsit führt der hohe isoelektrische Punkt zu einer erst bei $\text{pH} \geq 5.5$ beginnenden M(III)-Sorption. Diese, im Vergleich zu Bayerit, α - und γ -Al₂O₃, bei höheren pH-Werten einsetzende Sorption hat zur Folge, dass die Bildung einer Cm(III)-Spezies der Art *Gibbsit*·Cm(H₂O)₅ übersprungen wird und sich wahrscheinlich direkt der erste Cm(III)-Hydrolysekomplex *Gibbsit*·Cm(OH)(H₂O)₄ ausbildet. Weiter kann eine in kleinen Konzentrationen vorliegende, eingebaute Cm(III)-Spezies nachgewiesen werden, deren Bildung durch Al(OH)₃-Ausfällung als Folge einer - bezüglich der Löslichkeit von kristallinem Gibbsit - übersättigten Suspension ermöglicht wird. Im Fall der Saphir (110)-Oberfläche belegen die TRLFS-Ergebnisse eine, im Vergleich zur (001)-Oberfläche, unterschiedliche Cm(III)-Koordination an die Mineraloberfläche.

Mit Ausnahme der Saphir (110)-Oberfläche weisen die TRLFS-Ergebnisse damit auf eine ähnliche Koordination des Metallkations an den Oberflächen der Aluminium(hydr)oxide hin. In Übereinstimmung dazu können anhand von Gd(III)-EXAFS-Untersuchungen ähnliche M(III)-Bindungsplätze auf Oberflächen von Gibbsit, Bayerit und Korund bestimmt werden. Im Fall von Gibbsit und Bayerit ist eine M(III)-Sorption sowohl an die Basal-, wie auch an die Kantenflächen möglich, wobei das Metallkation über zwei oder drei Aluminolgruppen an die Oberflächen gebunden wird (bi- bzw. tridentate Koordination). Eine entsprechende Zuordnung ist für Korund aufgrund der sphärischen Morphologie der Aluminiumoxidpartikel ohne die Ausbildung definierter Kristallflächen nicht möglich. Die Ergebnisse der EXAFS-Untersuchungen zeigen weiter, dass die Metallionen offensichtlich an unterschiedliche Oberflächenplätze gebunden werden können, so dass von mehreren nebeneinander vorliegenden M(III)-Oberflächenspezies ausgegangen werden kann.

Zusammenfassend zeigen die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse, dass eine Kombination verschiedener Untersuchungsmethoden die Aufklärung der Prozesse, die (dreiwertige) Kationen an der Wasser-Aluminium(hydr)oxid-Grenzfläche eingehen können, erleichtert. So können mit Hilfe der Cm(III)-TRLFS unterschiedliche M(III)-Oberflächenspezies an den verschiedenen Aluminium(hydr)oxid-Phasen bestimmt werden, während die EXAFS-Untersuchungen den Metallkationen definierte Bindungsplätze zuordnen. Jedoch weisen die Ergebnisse darauf hin, dass die Existenz verschiedener, in unterschiedlicher Koordination vorliegender M(III)-Oberflächenspezies wahrscheinlich ist. Weiter können neben Sorptionsreaktionen auch Einbaureaktionen in (amorphe) Al(OH)_3 -Festphasen nachgewiesen werden.

Abstract

The subject of the present work is the interaction of trivalent actinides Cm(III) and lanthanides (Eu(III) and Gd(III)) with aluminium oxides and -hydroxides, namely corundum/sapphire (α -Al₂O₃), gibbsite (α -Al(OH)₃) and bayerite (β -Al(OH)₃), as well as the polyoxocations „Al₁₃“ (Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂⁷⁺) and „GaAl₁₂“ (GaO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂⁷⁺). These investigations should contribute to a sound understanding of the solution-mineral-interface reactions relevant for the migration of radionuclides (in particular the actinides) in the near and far field of a repository for high-level radioactive waste in deep geological formations, e.g. adsorption and structural incorporation. For a long-term safety analysis, a sound understanding of these processes including the identification and characterization of the formed sorption species is required. Aluminium oxides/hydroxides itself are of minor direct importance in the context of a nuclear waste disposal, but are considered as isomorphous model phases for trivalent iron oxides/hydroxides. These Fe-phases occur both as natural minerals in various types of rocks and corrosion products, showing a strong sorption capacity. In contrast to iron oxides/hydroxides, aluminium oxides/hydroxides show no absorption in the visible light region, thus allowing TRLFS experiments. In addition, aluminum (hydr)oxides exhibit surface aluminol sites as do natural aluminosilicate minerals like clays, which are under investigation as backfill materials or possible host rock formations for a nuclear waste repository. The polyoxocations „Al₁₃“ (Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂⁷⁺) and „GaAl₁₂“ (GaO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂⁷⁺) are included in the investigations, as they can be found in aluminium (hydr)oxide suspension. Furthermore, they possess similar surface structures and reactive surface groups as the aluminium oxides/hydroxides and can therefore be considered as model systems without defect sites.

Batch sorption studies show similar logK_d values for Eu(III) sorption onto corundum and bayerite at low metal ion concentrations ([M(III)] ~ 7·10⁻⁷ M). These similarities can be related to the formation of Al-OH groups on the aluminium oxide surfaces. Comparable logK_d values could be found in earlier investigations for Gd(III) sorbed onto γ -Al₂O₃. In contrast, the different minerals show different M(III) concentration dependent sorption behaviour. While identical pH-edges can be observed between [Eu(III)] = 7·10⁻⁹ M and 7·10⁻⁷ M in the case of corundum, a shift of the pH-edge to higher pH values for bayerite in this Eu(III) concentration range is visible. Identical sorption edges are obtained for [Eu(III)] = 7·10⁻⁷ M - 7·10⁻⁵ M. For Gd(III) sorption onto γ -Al₂O₃, the pH-edge is shifted successively with increasing metal ion concentration (9·10⁻⁸ M < [Gd(III)] < and 3·10⁻⁵). A shift of the pH-edge

indicates the presence of different sorption sites. While the more reactive surface sites are responsible for metal ion sorption at low M(III) concentrations, an increasing metal ion concentration leads to a sorption at the less reactive sorption sites. In addition, metal ion sorption onto an amorphous Al(III) phase in case of bayerite is possible. In agreement with the similar batch sorption results at trace metal ion concentrations, time resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) studies on the interaction of Cm(III) with corundum and bayerite suggest a similar Cm(III) speciation between pH = 3 and 13. Three different surface sorbed Cm(III) species can be distinguished for these mineral phases. In comparison to earlier TRLFS results for Cm(III)/ γ -Al₂O₃, these Cm(III) species can be related to the complexes $[surface \cdots Cm(OH)_x(H_2O)_{5-x}]^{3-x}$ with x = 0, 1, 2. Comparable TRLFS results can also be found for Cm(III) sorbed on the sapphire (001) single crystal surface and on „Al₁₃“ and „GaAl₁₂“. In the Cm(III)/gibbsite system, spectroscopic results show clear differences in comparison to bayerite, corundum and γ -Al₂O₃, e.g. a Cm(III) species of the type *gibbsite*···Cm(H₂O)₅ is absent in the TRLFS spectra. This result can be related to a higher IEP for gibbsite, leading to a sorption edge, which is shifted to higher pH values. As a result, the first hydrolysed Cm(III) surface species is formed directly. In addition to the surface sorbed Cm(III) species, the existence of an incorporated Cm(III) species can be verified by TRLFS, which is formed as a consequence of Al(OH)₃ precipitation due to a high Al(III) concentration at intermediate pH values. For the sapphire (110) single crystal surface, the TRLFS results indicate a different Cm(III) coordination compared to the (001) surface.

Except for Cm(III) bound to the sapphire (110) crystal surface, the batch and TRLFS results point to a similar sorption coordination of M(III) on the aluminium(hydr)oxide surfaces. In agreement with these investigations, EXAFS results indicate the presence of comparable binding sites on the basal or edge surfaces of gibbsite and bayerite. In these sorption environments, the cation is coordinated by two or three aluminol groups of the mineral surface (bi- and tridentate coordination). In the case of corundum, the spherical particle structure and the absence of well established crystal planes inhibits an analogue assignment. In addition, the EXAFS studies show the principle binding of M(III) to different sorption sites, leading to several M(III) species existing simultaneously in different coordination environments.

In summary, the results show that a combination of batch experiments and different spectroscopic methods is necessary to investigate processes occurring at the water-mineral-surface. pH-dependent Cm(III) TRLFS investigation show different surface sorbed M(III) species on the aluminiumoxides/-hydroxides, while the Gd(III)-EXAFS data indicate the

presence of M(III) bound to different sorption sites. Besides M(III) sorption onto the mineral surface, also incorporation processes are possible.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
2. KENNTNISSTAND DER LITERATUR	7
2.1. LANTHANIDEN UND ACTINIDEN	7
2.2. AQUATISCHE CHEMIE DER ACTINIDEN	9
2.2.1. Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden in wässrigen Systemen.....	10
2.2.2. Komplexierung	13
2.2.3. Hydrolyse	13
2.2.4. Carbonatkomplexierung.....	15
2.2.5. Festphasen.....	18
2.3. WECHSELWIRKUNG MIT MINERALPHASEN	20
2.3.1. Sorption an Mineraloberflächen	23
2.3.1.1. Darstellung der Sorption an Mineraloberflächen.....	23
2.3.1.2. Oberflächenkomplexierungsmodelle.....	25
2.3.1.3. Sorptionsrelevante Einflussgrößen	31
2.3.2. Einbauprozesse.....	34
2.4. GRUNDLAGEN DER PHOTOLUMINESZENZ	35
2.4.1. Elektronenstruktur der 5f-Elemente	36
2.4.2. Elektronische f-f-Übergänge	38
2.5. SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN DER 5F-ELEMENTE.....	40
2.5.1. Elektronische Struktur und Fluoreszenzeigenschaften von Cm(III)	41
2.5.2. Fluoreszenzlebensdauer	43
3. MATERIAL UND METHODEN	45
3.1. UNTERSUCHTE MINERALPHASEN	45
3.1.1. Gibbsite (α -Al(OH) ₃) und Bayerit (β -Al(OH) ₃).....	45
3.1.2. Korund-(α -Al ₂ O ₃)-Pulver und Saphir-(α -Al ₂ O ₃)-Einkristalle.....	46
3.1.3. „Al ₁₃ “	48
3.2. UMWANDLUNG DER MINERALPHASEN	49
3.3. ANGEWANDTE UNTERSUCHUNGSMETHODEN	51
3.3.1. Mikroelektrophorese	51
3.3.2. Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)	54

3.3.3. Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS).....	55
4. EXPERIMENTELLER TEIL.....	59
4.1. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG EINER IM LÖSLICHKEITSMINIMUM ÄQUILIBRIERTEN GIBBSIT-SUSPENSION.....	59
4.2. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON BAYERIT	60
4.3. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON Al_{13} UND $GaAl_{12}$	62
4.4. BATCHUNTERSUCHUNGEN ZU $Eu(III)$ -SORPTION AN KORUND UND BAYERIT	62
4.5. TRLFS-UNTERSUCHUNGEN ZUR $Cm(III)$ -SORPTION AN KORUND, BAYERIT UND GIBBSIT	64
4.6. TRLFS-UNTERSUCHUNGEN ZUR $Cm(III)$ -SORPTION AN SAPHIR- EINKRISTALLOBERFLÄCHEN.....	65
4.7. TRLFS-UNTERSUCHUNGEN ZUR $Cm(III)$ -SORPTION AN Al_{13} UND $GaAl_{12}$	66
4.8. EXAFS-UNTERSUCHUNGEN ZUR $Gd(III)$ -SORPTION AN KORUND, BAYERIT UND GIBBSIT	67
4.9. Cm -STAMMLÖSUNG	68
5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	69
5.1. MOTIVATION.....	69
5.2. OBERFLÄCHENLADUNGSEIGENSCHAFTEN VON Al_2O_3 UND $Al(OH)_3$	69
5.3. UNTERSUCHUNGEN ZUR $M(III)$ -SORPTION AN KORUND	73
5.3.1. <i>Eu(III)-Sorptions an Korund; Batch-Untersuchungen</i>	73
5.3.2. <i>Cm(III)-Sorptions an Korund; TRLFS-Untersuchungen</i>	75
5.3.3. <i>Zusammenfassung der Ergebnisse</i>	79
5.4. UNTERSUCHUNGEN ZUR $M(III)$ -SORPTION AN BAYERIT	80
5.4.1. <i>Eu(III)-Sorptions an Bayerit; Batch-Untersuchungen</i>	80
5.4.2. <i>Cm(III)-Sorptions an Bayerit; TRLFS-Untersuchungen</i>	81
5.4.3. <i>Zusammenfassung der Ergebnisse</i>	85
5.5. UNTERSUCHUNGEN ZUR $Cm(III)$ -SORPTION AN GIBBSIT	86
5.5.1. <i>Untersuchungen zur Löslichkeit von Gibbsit</i>	93
5.5.2. <i>Zusammenfassung der Ergebnisse</i>	95
5.6. $Cm(III)$ -SORPTION AN SAPHIR (001)- UND (110)-EINKRISTALLOBERFLÄCHEN	96
5.6.1. <i>α-Spektrometrie</i>	96
5.6.2. <i>TRLFS-Untersuchungen</i>	98
5.6.3. <i>Zusammenfassung der Ergebnisse</i>	104

5.7.	UNTERSUCHUNGEN ZUR CM(III)-SORPTION AN GAAL ₁₂ UND AL ₁₃	105
5.7.1.	<i>TRLFS-Untersuchungen</i>	106
5.7.2.	<i>Zusammenfassung der Ergebnisse</i>	109
5.8.	EXAFS-UNTERSUCHUNGEN ZUR WECHSELWIRKUNG VON Gd(III) MIT KORUND, BAYERIT UND GIBBSIT	110
5.8.1.	<i>Interpretation der EXAFS-Ergebnisse für Gibbsit</i>	112
5.8.2.	<i>Interpretation der EXAFS-Ergebnisse für Bayerit</i>	118
5.8.3.	<i>Interpretation der EXAFS- Ergebnisse für Korund</i>	121
5.8.4.	<i>Schlussbemerkung zu den EXAFS-Untersuchungen</i>	123
6.	VERGLEICH DER UNTERSUCHUNGEN	125
6.1.	BATCH-UNTERSUCHUNGEN.....	125
6.2.	TRLFS- UND EXAFS-UNTERSUCHUNGEN	127
7.	APPENDIX	132
7.1.	UNTERSUCHUNGEN ZUM EINBAU VON EU(III) IN DIE GIBBSIT-KRISTALLSTRUKTUR	132
7.2.	TRLFS-LANGZEITUNTERSUCHUNGEN AN GIBBSIT BEI PH = 9	137
7.3.	CM(III)-DESORPTIONSUNTERSUCHUNGEN AN GIBBSIT	138
7.4.	BINDUNGSVALENZ-ANALYSE DER MÖGLICHEN OBERFLÄCHENKOMPLEXE	141
8.	ANHÄNGE UND LITERATURVERZEICHNIS	147
8.1.	STANDARDMETHODEN	147
8.2.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	152
8.3.	TABELLENVERZEICHNIS	159
8.4.	LITERATURVERZEICHNIS	162

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zum Verständnis der Wechselwirkung von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden mit Aluminiumoxiden und -hydroxiden liefern. Hierbei ist es das Ziel, die auftretenden Wechselwirkungen auf molekularer Ebene zu verstehen und zu beschreiben. Die Ergebnisse berühren somit sowohl die Chemie der Actiniden, als auch Langzeitsicherheitsanalysen für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle.

Radioaktive Abfälle fallen hauptsächlich bei der Nutzung der Kernenergie zur Stromerzeugung, in der Industrie, Forschungseinrichtungen und Krankenhäusern sowie bei der Stilllegung kerntechnischer Anlagen an. Diese Abfälle unterteilt man in Deutschland in wärmeentwickelnde Abfälle, vornehmlich abgebrannte Brennstäbe und mittel- bis hochradioaktive Abfälle, die zu 98 % aus der Stromerzeugung und dem Brennstoffkreislauf stammen, und Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung. Das Bundesamt für Strahlenschutz geht bis zum Jahr 2040 bei einem Leichtwasserreaktorbetrieb von etwa 32 Jahren insgesamt von ca. 29.000 m³ an wärmeentwickelnden Abfällen aus (dies entspricht ca. 17.200 t Schwermetall aus abgebrannten Brennelementen). Für radioaktive Abfälle mit vernachlässigbarer Wärmeentwicklung werden ca. 277.000 m³ erwartet, die zu ca. 64 % aus Kernkraftwerken und der kerntechnischen Industrie und zu ca. 36 % aus Einrichtungen der öffentlichen Hand stammen [BFS10]. Somit stellen die wärmeentwickelnden Abfälle lediglich 5 bis 10 % des gesamten Abfallvolumens, enthalten aber 99 % der Radioaktivität. Ausgediente Brennelemente aus Leistungsreaktoren bilden dabei ca. 70 bis 90 % der wärmeentwickelnden Abfälle. In Kernkraftwerken entstehen diese Abfälle in Folge von Kernspaltungsreaktionen, die eine Vielzahl von hochradioaktiven Spaltprodukten erzeugen. Reaktion 1.1 gibt als Beispiel die Spaltung von ²³⁵U mit thermischen Neutronen wieder, wobei die Spaltnuklide ¹³⁷Cs und ⁹⁶Rb entstehen, die ihrerseits weiter zerfallen.

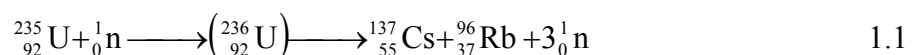


Abbildung 1.1 zeigt die Zusammensetzung der Brennelemente vor und nach dem Einsatz im Reaktor. Der Anteil des spaltbaren Isotops ²³⁵U in den Brennstäben, der anfangs bei etwa 3 Massen-% liegt, wird dabei auf ca. 0.8 % bis 1 % reduziert. Gleichzeitig wandeln sich etwa 2 % der nicht spaltbaren ²³⁸U-Kerne durch Neutroneneinfang in Plutonium um, von dem etwa die Hälfte gespalten wird, so dass ungefähr 1 % Pu im Brennelement verbleibt.

1. Einleitung und Aufgabenstellung

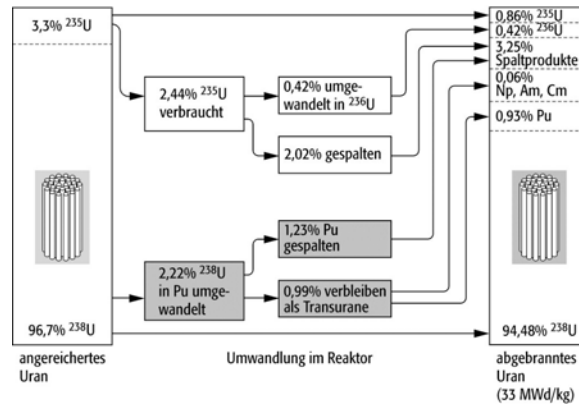
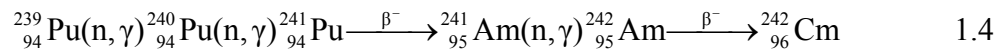
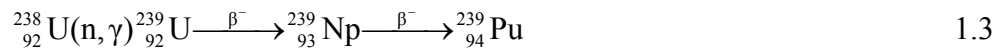
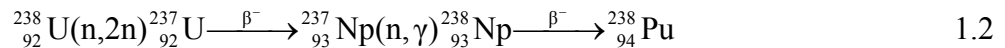


Abbildung 1.1. Zusammensetzung des Kernbrennstoffs vor und nach dem Einsatz in Reaktor [WIS10].

Weitere n,γ -Reaktionen (Reaktionen 1.2 bis 1.4) und nachfolgender β -Zerfall führen zu den Transuranelementen Np, Pu, Am und Cm, die, zusammen mit den Spaltprodukten, als hochradioaktiver Abfall über lange Zeiträume sicher endgelagert werden müssen.



Die Radiotoxizität, ein Maß für die Gesundheitsschädlichkeit eines Radionuklids, hängt von der Strahlenart, der Strahlenenergie, der Resorption im Organismus und seiner Verweildauer ab [GOM01]. Abbildung 1.2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs nach der Entnahme aus dem Reaktor. Während die Spaltprodukte wie ${}^{137}\text{Cs}$ oder ${}^{90}\text{Sr}$ die Radiotoxizität in den ersten dreihundert Jahren bestimmen, wird diese über längere Zeiträume von den Transuranelementen (Pu, Np, und Am) dominiert. Untersuchungen zur Langzeitsicherheit eines Endlagers müssen somit diese langlebigen Transuranelemente entsprechend berücksichtigen. Tabelle 1.1 fasst die wichtigsten kerntechnisch erzeugten Transurane mit der vorherrschenden Zerfallsart und der entsprechenden Halbwertszeit zusammen.

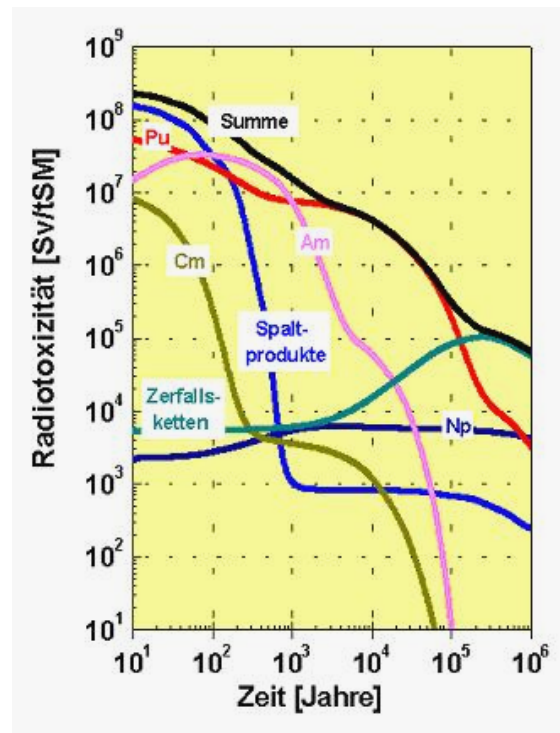


Abbildung 1.2. Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs über einen Zeitraum von einer Million Jahren [GOM00].

Tabelle 1.1. Zusammensetzung der wichtigsten kerntechnisch erzeugten Transurane.

Nuklid	Halbwertszeit (a)	Zerfallsart
²³⁷ Np	$2.14 \cdot 10^6$	α (γ)
²³⁸ Pu	87.7	α (γ)
²³⁹ Pu	$2.41 \cdot 10^4$	α (γ)
²⁴⁰ Pu	$6.57 \cdot 10^3$	α (γ)
²⁴¹ Pu	14.4	β^- (α, γ)
²⁴¹ Am	433	α (γ)
²⁴³ Am	$7.37 \cdot 10^3$	α (γ)
²⁴⁴ Cm	18.1	α (γ)

Endlagerung bedeutet definitionsgemäß die sichere, wartungsfreie und zeitlich unbefristete Verbringung an einen geeigneten Lagerort. Das mit einer Endlagerung von radioaktiven Abfällen in tiefen geologischen Formationen verbundene Ziel ist die sichere Einlagerung und die Isolation der Radionuklide von der Biosphäre über sehr lange Zeiträume (einige Hunderttausend Jahre). In Abhängigkeit von vorhandenen geologischen Gegebenheiten werden weltweit unterschiedliche Wirtsgesteine untersucht, wobei Konzepte für Endlager in Salz, Granit und Ton entwickelt wurden. In Sicherheitsstudien wird als möglicher Störfall ein Wasserzutritt berücksichtigt, der zur Mobilisierung der Radionuklide und zum Transport über

1. Einleitung und Aufgabenstellung

den Wasserpfad in die Biosphäre führen kann. In einem nuklearen Endlager wird die Retardierung von mobilen Actinidspezies durch ein Mehr- oder Multibarrierensystem gewährleistet. Dieses stellt sicher, dass ein Versagen aller Barrieren verbunden mit einem Austritt großer Mengen radioaktiven Materials weitgehend ausgeschlossen werden kann. Ein solches Mehrbarrierensystem besteht aus verschiedenen Systemkomponenten, wobei zwischen natürlichen und technischen Barrieren unterschieden wird. Technische Barrieren bestehen aus dem eigentlichen Abfallprodukt und einem geeigneten widerstandsfähigen Behälter. Wichtige geotechnische Barrieren sind die Verschlüsse von Schächten, Hohlräumen und Kavernen des Bergwerks sowie die Verfüllmaterialien (Salzgrus oder quellfähiger Bentonit), die den Nahbereich des Endlagers gegen Wasserzutritt abdichten und bei einem Störfall die Migration der Radionuklide mit dem eintretenden Wasser verhindern sollen. Als letzte Barriere wird die das Endlager umschließende geologische Formation angesehen (z.B. Salz, Ton oder Granit). Auch sie kann prinzipiell die langlebigen radiotoxischen Elemente durch Sorptions- und Einbaureaktionen retardieren oder immobilisieren. Darüber hinaus soll sie im Idealfall auch den Wasserzutritt reduzieren (Abbildung 1.3).

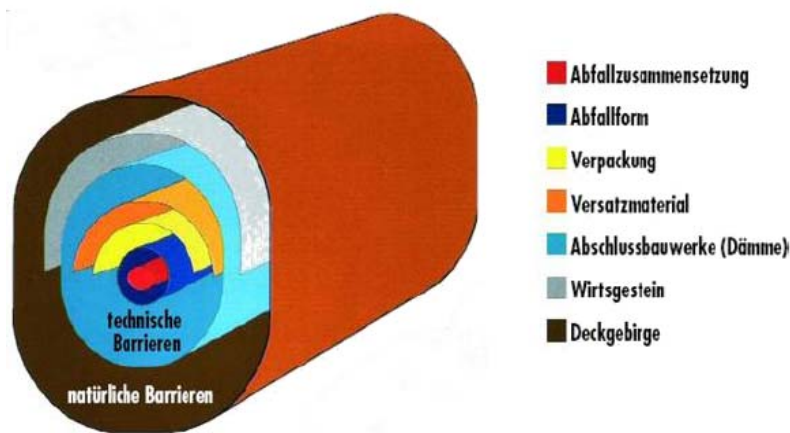


Abbildung 1.3. Multibarrierenkonzept für die Endlagerung radioaktiver Abfälle [CLO01].

Voraussagen zur Nuklidfreisetzung über lange Zeiträume aus einem nuklearen Endlager, wie sie für Langzeitsicherheitsanalysen benötigt werden, können nicht zuverlässig durch zeitliche Extrapolation makroskopisch beobachteter Phänomene erhalten werden. Für eine belastbare Langzeitsicherheitsanalyse ist die Kenntnis der relevanten Prozesse auf molekularer Ebene notwendig. Dies gilt insbesondere für diejenigen Prozesse, die für die Mobilisierung, den Transport und die Rückhaltung der Actiniden im Nah- und Fernfeld des Endlagers verantwortlich sind. Das chemische Verhalten der Actiniden in Grundwässern wird durch eine Vielzahl aquatischer und geochemischer Reaktionen wie Löslichkeit, Hydrolyse,

Komplexierung mit anorganischen und organischen Liganden, Redoxreaktionen sowie die Bildung und Stabilität von Kolloiden bestimmt. Da das Migrationverhalten der Radionuklide aber besonders durch Reaktionen an der Wasser-Mineralphasen-Grenzfläche beeinflusst wird, leisten Sorptionsreaktionen von Actiniden an Mineraloberflächen und struktureller Einbau während der Bildung von Sekundärphasen einen wichtigen Beitrag zur Rückhaltung der Radionuklide in einem nuklearen Endlager. Die Aufklärung dieser Mechanismen/Reaktionen an relevanten Mineralphasen ist daher von großer Bedeutung [GEC08].

Das Ziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung der Wechselwirkung dreiwertiger Lanthaniden und Actiniden mit den Mineralphasen Korund bzw. Saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), Gibbsite ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) und Bayerit ($\beta\text{-Al(OH)}_3$) sowie den Al-Polyoxokationen „ Al_{13} “ und „ GaAl_{12} “. Im Kontext einer Langzeitsicherheitsanalyse für ein Endlager für radioaktive Abfälle sind reine Aluminium(hydr)oxidphasen von geringer Bedeutung. Sie sind jedoch isomorph zu trivalenten Eisenoxiden/-hydroxiden, die sowohl im Nah- (als Folge der Korrosion der Stahlbehälter), als auch im Fernfeld (als Mineralphasen, z.B. Hämatit Fe_2O_3 und Goethit $\alpha\text{-FeOOH}$) eines potentiellen Endlagers in tiefen geologischen Formationen die Migration von gelösten Metallen signifikant retardieren können [RAB98a]. Da die Actinidkonzentrationen unter endlagerrelevanten Bedingungen im Spurenbereich liegen, müssen zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen hochsensitive Speziationsmethoden wie die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) herangezogen werden. Eine Charakterisierung der sich an den Eisenphasen bildenden Oberflächenkomplexe ist jedoch mittels TRLFS nicht möglich, da Eisen die Fluoreszenzemission von oberflächensorbierten Metallionen wie Eu(III) und Cm(III) zu löschen (quenchen) vermag. Im Gegensatz hierzu tritt bei den „transparenten“ Aluminium(hydr)oxiden kein Quenching auf, so dass sie mittels TRLFS untersucht werden können. Ferner können die sorptionsaktiven Oberflächengruppen der Aluminiumhydroxide in ähnlicher Weise auch auf Tonmineralen gefunden werden, welche als Versatzmaterialien in einem nuklearen Endlager eine große Rolle spielen, sowie als potentielle Endlagerformationen in Frankreich, Belgien und der Schweiz untersucht werden. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen werden auf die Al-Polyoxokationen Al_{13} und GaAl_{12} ausgeweitet, die aufgrund identischer Oberflächengruppen als defektfreie Modellsysteme der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al(OH)}_3$ -Mineraloberflächen angesehen werden können [BI04, CAS05b].

Vorangegangene Untersuchungen zur Sorption von trivalenten Lanthaniden/Actiniden mit Aluminium(hydr)oxiden wurden an den Mineralphasen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [RAB00, STU01a, RAB06], und $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ [HUI09], sowie an Saphir-Einkristallen [RAB04] durchgeführt. Im System

Cm(III)/ γ -Al₂O₃ belegen TRLFS-Untersuchungen, dass sich abhängig vom pH-Wert drei unterschiedliche Cm(III)-Oberflächenspezies ausbilden. Dabei bindet das Metallkation innersphärisch an die Aluminaoberfläche, wobei 5 H₂O/OH⁻ Liganden in der ersten Cm(III)-Koordinationsphäre verbleiben [RAB06]. TRLFS-Untersuchungen zur Cm(III)-Sorption an Saphir-Einkristallen bei pH = 4.5 und 5.1 belegen unterschiedliches Sorptionsverhalten an der (001)- im Vergleich zu den (110)-, (012)-, (018)- und (104)-Oberflächen [RAB04]. Die ähnlichen spektroskopischen Ergebnisse für die (001)-Oberfläche und für γ -Al₂O₃ weisen auf die Bildung einer ähnlichen Cm(III)-Oberflächenspezies hin. Da sich auf den oxidischen Oberflächen in Kontakt mit wässrigen Lösungen hydroxidische Strukturen ausbilden, wurden die Untersuchungen auf ein Aluminiumhydroxid (Gibbsit: α -Al(OH)₃) ausgedehnt. Die unterschiedlichen Säure-/Base-Eigenschaften der Gibbsitoberfläche im Vergleich zu γ -Alumina führen dabei zu einer zu höheren pH-Werten verschobenen M(III)-Sorptionkante [HUI09]. Neben zwei oberflächensorbierten Cm(III)-Spezies konnte zusätzlich ein partieller Einbau von Cm(III) in die Gibbsit-Kristallstruktur nachgewiesen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung von Cm(III), Eu(III) und Gd(III) mit den Aluminium(hydr)oxiden mittels Batch-Experimenten, der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) und der Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS; Extended X-Ray Adsorption Fine Structure) untersucht. Die TRLFS ermöglicht für Cm(III) eine sehr hohe Speziationsempfindlichkeit im ppt-Bereich (analytische Nachweisgrenze für Cm(III) $5 \cdot 10^{-12}$ mol·L⁻¹) und erlaubt zudem (gegenüber der Eu(III)-TRLFS) eine bessere Differenzierung unterschiedlicher Komplexierungsspezies. Die EXAFS-Spektroskopie gestattet eine direkte Strukturaufklärung bei hinreichend hohen Metallkonzentrationen ($> 10^{-4}$ mol/L).

2. Kenntnisstand der Literatur

2.1. Lanthaniden und Actiniden

Zur Gruppe der Lanthaniden gehören die auf das Lanthan (Ordnungszahl 57) folgenden Elemente Cer (Ce, Ordnungszahl 58) bis Lutetium (Lu, Ordnungszahl 71) (Abbildung 2.1).

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71 Ln	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg							

Lanthaniden	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actiniden	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Abbildung 2.1. Einordnung der f-Elemente in das Periodensystem der Elemente. Abbildung aus [MAR06].

Da bei ihnen mit der Besetzung des 4f-Orbitals begonnen wird, verhalten sie sich in ihren chemischen Eigenschaften außerordentlich ähnlich. Beispielsweise treten sie in ihren Verbindungen in der Regel in der Oxidationsstufe +III auf. Während die Außenelektronen der ungeladenen Ln-Atome aufgrund ihres vergleichbaren Energieinhalts teils die 4f-, teils die 5d- und 6s-Orbitale besetzen, nehmen sie in den dreifach geladenen Ln-Ionen ausschließlich die Elektronenkonfiguration $4f^m 5d^0 6s^0$ an ($4f^0$ für La^{3+} bis $4f^{14}$ für Lu^{3+}). Dabei nimmt der Ln^{3+} -Ionenradius mit wachsender Kernladungszahl ab. Die anziehende Wirkung der positiven Kernladung auf ein einzelnes 4f-Elektron der dreiwertigen Lanthaniden wird dabei nur unvollständig durch die restlichen Elektronen abgeschirmt, so dass es in Richtung $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Lu}^{3+}$ zunehmend fester und damit kernnäher gebunden wird (Lanthanid-Kontraktion) [HOL95]. Sie werden im inneren Elektronenrumpf eingebettet und somit wirkungsvoll von den anderen Elektronen gegen ihre chemische Umgebung abgeschirmt. Die Abnahme des Ionenradius hat ein Absinken der Löslichkeitsprodukte (sinkende Basizität) der Ln-Hydroxide zur Folge, da die Hydroxidgruppen in zunehmendem Maße fester an das Ln^{3+} Kation

gebunden werden. Auch nimmt in gleicher Reihe die Tendenz zur Komplexbildung mit negativ geladenen Komplexbildern zu (Zunahme des Hydrolysegrades in wässriger Lösung).

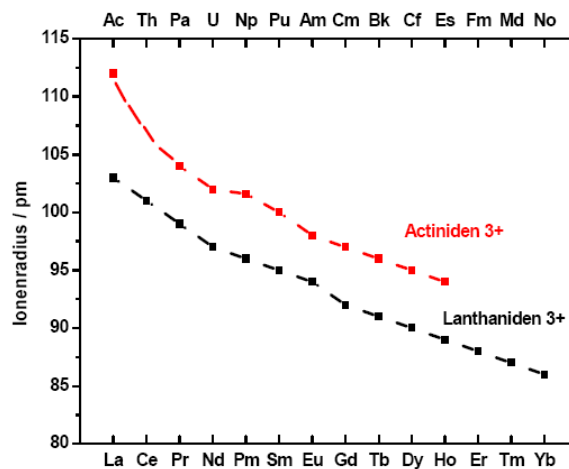


Abbildung 2.2. Ionenradien der trivalenten Actinid- und Lanthanidionen in der Oxidationsstufe +3 [KAT86].

Die Gruppe der Actiniden umfasst die radioaktiven Elemente der Ordnungszahlen 90 (Thorium: Th) bis 103 (Lawrencium: Lr), wobei die Elemente ab Ordnungszahl 93 auch als Transurane bezeichnet werden, da sie im Periodensystem der Elemente jenseits des Urans stehen. Analog zur Besetzung des 4f-Orbitals bei den Lanthaniden wird bei den Actiniden mit der Besetzung des 5f-Orbitals begonnen. Wie bei den Lanthaniden nimmt der An^{n+} -Ionenradius mit steigender Ordnungszahl ab, da die f-Elektronen nur unvollständig durch die restlichen Elektronen abgeschirmt und somit stärker vom Kern angezogen werden (Actinid-Kontraktion; Abbildung 2.2). Die Abschirmung ist für die Actinidionen jedoch schwächer ausgeprägt als für Lanthanidionen, so dass die 5f-Elektronen weniger wirkungsvoll gegen ihre chemische Umgebung abgeschirmt sind. Damit wird einerseits die Beteiligung dieser Elektronen an chemischen Bindungen ermöglicht, andererseits führt dies zur Ausbildung hoher Oxidationsstufen für die leichten Actinide U, Np und Pu. Da mit steigender Ordnungszahl die Energiedifferenz zwischen den Elektronen der 5f, 6d- und 7s-Orbitale zunimmt, ist ab $Z = 96$ (Cm) die Chemie der Actiniden mit der der Lanthaniden vergleichbar [CHO95]. Da sich auch die Lanthaniden und Actiniden mit annähernd gleichen Ionenradien im Hinblick auf ihre chemischen Eigenschaften ähneln, werden in der vorliegenden Arbeit Europium und Gadolinium als nicht radioaktive Homologe für Sorptionsuntersuchungen eingesetzt [CHO99]. In Tabelle 2.1 sind einige Daten und Eigenschaften der in der Arbeit verwendeten Lanthanide Eu und Gd und des Actinids Cm aufgelistet. Bei den Halbwertszeiten und Isotopen sind nur einige wichtige Vertreter genannt.

Tabelle 2.1. Daten und Eigenschaften der verwendeten Elemente Eu, Gd und Cm [PER09, MAG06].

Element	Europium, Eu	Gadolinium, Gd	Curium, Cm
Serie, Periode, Block	Lanthanide, 6, f	Lanthanide, 6, f	Actinide, 7, f
Ordnungszahl	63	64	96
Molmasse (g/mol)	151.965	157.250	247.070
Elektronen-Konfiguration	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ s ²	[Rn] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²
Isotope (Häufigkeit)	Eu-134 bis -162 natürl., stabile: Eu-151 (47.8 %) Eu-153 (52.2 %)	Gd-135 bis -166 natürl., stabile: Gd-154 (2.1 %) Gd-155 (14.8 %) Gd-156 (20.6 %) Gd-157 (15.7 %) Gd-158 (24.8 %) Gd-160 (21.9 %)	Cm-233 bis -252
Atomradius (pm)	185.0	180.2	174.0
Ionenradius (pm)	+2: 112 +3: 98	+2: 102 +3: 97	+2: 119 +3: 99 +4: 88
Halbwertszeit (a)	36.9 (Eu-150) 13.5 (Eu-152) 8.6 (Eu-154) 4.8 (Eu-155)	1.1·10 ¹⁴ (Gd-152)	18.1 (Cm-244) 8.5·10 ³ (Cm-245) 1.56·10 ⁷ (Cm-247) 3.4·10 ⁵ (Cm-248) 9.0·10 ³ (Cm-250)
Bemerkung	natürlich und synthetisch	natürlich und synthetisch	Synthetisch, in geringen Mengen nur in Kernreaktoren

2.2. Aquatische Chemie der Actiniden

Die Migration in natürlichen Grundwässern ist der wichtigste Transportpfad zur Ausbreitung von Radionukliden aus einem Tiefenendlager in die Biosphäre. Die Speziation der Radionuklide ist somit direkt an die in Grundwässern herrschenden physikalischen und chemischen Bedingungen wie Redoxpotential (E_h), pH-Wert, Temperatur und CO₂ Partialdruck gekoppelt. Bei Grundwässern handelt es sich um komplexe, heterogene Multi-

Komponent-Systeme, die ein breites Spektrum an gelösten und kolloidalen Verbindungen enthalten. Anorganische und organische Grundwasserinhaltsstoffe können durch Komplexierung die Migration von Radionukliden beeinflussen. In der Regel wird die Wechselwirkung mit mobilen Festphasen (anorganischen Fremdkolloiden) die Migration der Radionuklide erhöhen, während Sorptionsreaktionen an vorhandenen immobilen Festphasen (Verfüllmaterial, Wirts- und Deckgestein) die gelösten Radionuklide retardieren bzw. immobilisieren. Um diese Prozesse auf molekularer Ebene verstehen zu können, muss in einem ersten Schritt die Komplexität der untersuchten Systeme verringert werden (Untersuchungen an Reinphasen). Ziel der Untersuchungen ist ein genaues Verständnis des Verhaltens der f-Elemente in wässrigen Systemen, was für einen belastbaren Langzeitsicherheitsnachweis für ein mögliches Endlager von großer Bedeutung ist.

2.2.1. Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden in wässrigen Systemen

Die wichtigsten Parameter, die die Oxidationsstufe der Actiniden im Grundwasser bestimmen, sind das Redoxpotential (E_h) und der pH-Wert. Das Redoxpotential von Wasser ist pH-Wert abhängig, wobei die oxidierenden und reduzierenden Reaktionen mit den Reaktionen 2.1 und 2.2 beschrieben werden können:



E_h^0 ist das Standardredoxpotential. Die Reaktionen 2.1 und 2.2 beziehen sich auf den Standardzustand: 25°C, 1 bar und 1 molare Lösungen. Abbildung 2.3 zeigt das E_h – pH Diagramm von Wasser einschließlich der Stabilitätsgrenzen gegen Oxidation (O_2) und Reduktion (H_2). Eingetragen sind Messwerte für natürliche Grundwässer, wie sie in der Literatur angegeben sind. Sie zeigen für natürliche aquatische Systeme charakteristische Redoxpotentiale von -300 bis + 800 mV und pH-Werte im Bereich von pH = 6 - 9. Zudem hängt das Redoxpotential des Grundwassers von der Gegenwart anderer Redoxpaare wie $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ oder $\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}$ ab.

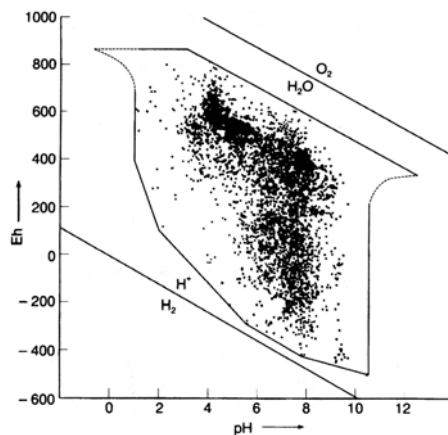


Abbildung 2.3. E_h -pH-Diagramm von Wasser mit experimentell ermittelten E_h -pH-Werten von Grundwässern. Die Datenpunkte sind aus Messungen unterschiedlicher Herkunft zusammengetragen [BAA60, DEL90]. Außerhalb der Stabilitätsgrenzen ist H_2O thermodynamisch instabil und es bildet sich $O_2(g)$ (obere Stabilitätsgrenze) bzw. $H_2(g)$ (untere Stabilitätsgrenze). Abbildung aus [MAR06].

Unter endlagerrelevanten Bedingungen, insbesondere bei Abwesenheit von Sauerstoff und anderen oxidierenden Substanzen, treten die Actinidionen bevorzugt in ihrer reduzierten Form auf. Diese relativ einfache Situation wird komplexer, wenn man Radiolysereaktionen, die sich im Umfeld der radioaktiven Abfälle abspielen können, mit einbezieht. So kann zum Beispiel Wasser durch Strahlung ionisiert werden, wobei oxidierende Spezies wie OH-Radikale oder H_2O_2 entstehen. Die Actinidionen können damit sowohl stark oxidierenden wie auch stark reduzierenden Umgebungen ausgesetzt sein.

Während bei den Lanthaniden in wässrigen Systemen bis auf wenige Ausnahmen nur die dreiwertige Oxidationsstufe stabil ist, treten unter Grundwasserbedingungen für die redoxsensitiven Actinidionen U, Np und Pu in Lösung eine Vielzahl von stabilen Oxidationsstufen auf [KIM86, KIM93]. Die Stabilität der unterschiedlichen Oxidationsstufen wird dabei vom Redoxpotential und vom pH-Wert des Systems bestimmt. Die Redoxreaktionen zwischen An(IV) und An(III) sowie An(VI) und An(V) sind vom pH-Wert unabhängig. Da die Redoxreaktion zwischen An(IV) und An(V) jedoch vom pH-Wert abhängt (Reaktion 2.3), treten im sauren pH-Bereich bevorzugt niedrige Oxidationsstufen auf [CHO83]:



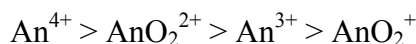
Die schwereren Transurane kommen bevorzugt in der dreiwertigen Oxidationsstufe vor [KAN83]. Tabelle 2.2 gibt die Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden wieder.

2. Kenntnisstand der Literatur

Tabelle 2.2. Überblick über die bekannten Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden und ihre jeweilige Elektronenkonfiguration. Stabile Oxidationsstufen sind fett hervorgehoben [LIE91, BÜN89].

Lanthaniden			Actiniden		
Element	Ln^0	Oxidationszustände	Element	An^0	Oxidationszustände
La	$5d^1 6s^2$	3	Ac	$6d^1 7s^2$	3
Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	3, 4	Th	$6d^2 7s^2$	2, 3, 4
Pr	$4f^3 6s^2$	3, 4	Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$	3, 4, 5
Nd	$4f^4 6s^2$	3	U	$5f^3 6d^1 7s^2$	2, 3, 4, 5, 6
Pm	$4f^5 6s^2$	3	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$	3, 4, 5, 6, 7
Sm	$4f^6 6s^2$	2, 3	Pu	$5f^6 7s^2$	3, 4, 5, 6, 7
Eu	$4f^7 6s^2$	2, 3	Am	$5f^7 7s^2$	3, 4, 5, 6
Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	3	Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$	3, 4
Tb	$4f^9 6s^2$	3, 4	Bk	$5f^9 7s^2$	3, 4
Dy	$4f^{10} 6s^2$	3	Cf	$5f^{10} 7s^2$	2, 3
Ho	$4f^{11} 6s^2$	3	Es	$5f^{11} 7s^2$	2, 3
Er	$4f^{12} 6s^2$	3	Fm	$5f^{12} 7s^2$	2, 3
Tm	$4f^{13} 6s^2$	3	Md	$5f^{13} 7s^2$	2, 3
Yb	$4f^{14} 6s^2$	2, 3	No	$5f^{14} 7s^2$	2, 3
Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	3	Lr	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	3

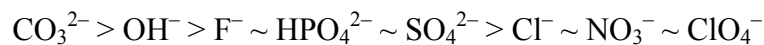
Die drei- und vierwertigen An-Ionen liegen in saurer Lösung als hydratisierte Kationen $\text{An}^{3+}(\text{aq})$ bzw. $\text{An}^{4+}(\text{aq})$ vor. An-Ionen in höheren Oxidationsstufen bilden die kinetisch und thermodynamisch sehr stabilen Oxokomplexe oder „Actinylionen“ AnO_2^{n+} ($n = 1, 2$) mit linearer Struktur. Durch die kovalente Bindung zwischen dem Actinid und den Sauerstoffatomen wird die effektive Ladung in der Bindungsebene des Actinidions erhöht ($+2.3 \pm 0.2$ für AnO_2^+ bzw. $+3.3 \pm 0.1$ für AnO_2^{2+}), womit die effektive Ladung der Actiniden in folgender Reihe abnimmt:



Ion	An^{4+}	AnO_2^{2+}	An^{3+}	AnO_2^+
Oxidationszahl An	+4	+6	+3	+5
Effektive Ladung	+4	+3.3	+3	+2.3

2.2.2. Komplexierung

Die Lanthaniden und Actiniden gehören zu den harten Pearson-Säuren. Ihre Komplexierung durch harte, hoch geladene anionische Basen (kleine, hochgeladene anorganische Anionen) nimmt mit steigender effektiver Ladung der Actiniden zu. In natürlichen Wässern liegen zahlreiche Anionen wie $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, OH^- , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} und PO_4^{3-} als mögliche Komplexbildner vor. Die Stärke der Komplexbildung mit dreiwertigen Actiniden nimmt für die in natürlichen Wässern anwesenden Anionen in folgender Reihe ab [SIL95]:

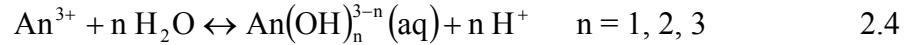


Die Geometrie und Anzahl der koordinierenden Liganden wird durch elektrostatische und sterische Wechselwirkungen bestimmt. Für eine gegebene Oxidationsstufe des Actinids stehen dabei nur eine begrenzte Anzahl an möglichen Koordinationsstellen zur Verfügung. Für die Oxidationsstufen An(III) und An(IV) wurden Koordinationszahlen zwischen 6 und 12 gefunden. Zum Beispiel beträgt die Anzahl an koordinierten Wassermolekülen für dreiwertiges Curium $N = 9 \pm 0.5$ [KIM94, KIM96, LIN07]. Für isoelektrische Ln-Aquoionen wurden identische Koordinationszahlen ermittelt [RIZ92]. Sämtliche Experimente in der vorliegenden Arbeit wurden mit NaCl und NaClO₄ als Hintergrundelektrolyt durchgeführt. Die eingesetzten Anionen zeigen als schwache Basen nur sehr schwache Komplexierungseigenschaften gegenüber trivalenten Actiniden. So tritt bei Perchlorat bis zu einer Konzentration von 8 mol/L keine innersphärische Komplexierung mit Cm(III) auf [KIM98]. Chlorid bildet bei 25°C ebenfalls bis zu Konzentrationen von 5 - 6 mol/kg außersphärische Komplexe mit Cm(III) [FAN95]. Das Carbonat- und das Hydroxid-Ion zeigen in der Reihe die stärkste Tendenz zur Komplexbildung. Dabei ist CO_3^{2-} ein um ungefähr eine Größenordnung stärkerer Komplexbildner als OH^- und kann die Hydrolyse bei entsprechenden Bedingungen somit komplett unterdrücken.

2.2.3. Hydrolyse

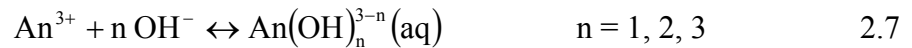
In Abwesenheit von komplexierenden Liganden wie Carbonat und anderen stark komplexierenden Liganden ist die Hydrolyse, d.h. die pH-abhängige, schrittweise Komplexierung mit OH^- , die wichtigste Löslichkeitsbestimmende Reaktion in wässrigen Systemen (Gleichung 2.4). Die Tendenz zur Hydrolyse steigt mit der effektiven Ladung der Actiniden in der Reihe $\text{AnO}_2^+ < \text{An}^{3+} < \text{AnO}_2^{2+} < \text{An}^{4+}$ an. Exemplarisch ist die Hydrolyse

von Actiniden hier am Beispiel trivalenter Am-Ionen sowohl als Hydrolyse- (Reaktion mit H_2O , Reaktion 2.4), als auch als Komplexbil dungsgleichgewicht (Reaktion mit OH^- ; Reaktion 2.7) formuliert.



$$*\beta'_{1n} = \frac{[\text{An}(\text{OH})_n^{3-n}] \cdot [\text{H}^+]^n}{[\text{An}^{3+}]} \quad 2.5$$

$$*\beta_{1n}^0 = \frac{\{\text{An}(\text{OH})_n^{3-n}\} \cdot \{\text{H}^+\}^n}{\{\text{An}^{3+}\} \cdot a_{\text{W}}^n} = *\beta'_{1n} \cdot \frac{\gamma_{\text{An}(\text{OH})_n^{3-n}} \cdot \gamma_{\text{H}^+}^n}{\gamma_{\text{An}^{3+}} \cdot a_{\text{W}}^n} \quad 2.6$$



$$\beta'_{1n} = \frac{[\text{An}(\text{OH})_n^{3-n}]}{[\text{An}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^n} \quad 2.8$$

$$\beta_{1n}^0 = \frac{\{\text{An}(\text{OH})_n^{3-n}\}}{\{\text{An}^{3+}\} \cdot \{\text{OH}^-\}^n} = \beta'_{1n} \cdot \frac{\gamma_{\text{An}(\text{OH})_n^{3-n}}}{\gamma_{\text{An}^{3+}} \cdot \gamma_{\text{OH}^-}^n} \quad 2.9$$

Hierbei sind die Konzentrationen in eckigen und die Aktivitäten in geschweiften Klammern angegeben. Während die thermodynamischen Konstanten für $I = 0 \text{ M}$ definiert sind (Gleichungen 2.6 und 2.9), beschreiben die konditionellen Konstanten das Reaktionsgleichgewicht bei $I > 0 \text{ M}$ (Gleichungen 2.5 und 2.8). γ_i ist der Aktivitätskoeffizient der jeweiligen Spezies. Der Zusammenhang zwischen dem Hydrolysegleichgewicht (Reaktion 2.4) und dem Komplexbil dungsgleichgewicht (Reaktion 2.7) ist durch das Ionenprodukt von Wasser gegeben.

Für Cm(III) wurden nur wenige Arbeiten über die Thermodynamik der Hydrolysereaktionen veröffentlicht [DES96, WIM92a, WIM92b]. Unter anderem wurde für Cm(III) und Am(III) die Abhängigkeit der Hydrolyse von der Ionenstärke untersucht [FAN94]. Da sich das Verhalten der Actiniden der gleichen Oxidationsstufe bezüglich der Hydrolyse und Komplexbil dung ähnelt, können für Cm(III) in erster Näherung die Aktivitätskoeffizienten sowie Komplexbil dungs- und Hydrolysekonstanten von Am(III) verwendet werden [NEC98]. Folgende thermodynamische Konstanten werden von der NEA-TDB für Am(III) empfohlen [GUI03]:

$$\log {}^*\beta_{11}^0 = -7.2 \pm 0.5$$

$$\log {}^*\beta_{12}^0 = -15.1 \pm 0.7$$

$$\log {}^*\beta_{13}^0 = -26.2 \pm 0.5$$

Da die thermodynamischen Konstanten für $I = 0$ M definiert sind, müssen zur korrekten Berechnung der Actinidspezies für $I > 0$ M die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt werden. Bis zu einer Ionenstärke von $I \sim 3$ M können sie anhand der SIT-Gleichung bestimmt, für $I > 3$ M müssen sie anhand der Pitzer-Gleichung berechnet werden. Abbildung 2.4 zeigt die An(III) Speziesverteilung in 0.1 M NaCl als Funktion der Protonenkonzentration [NEC98].

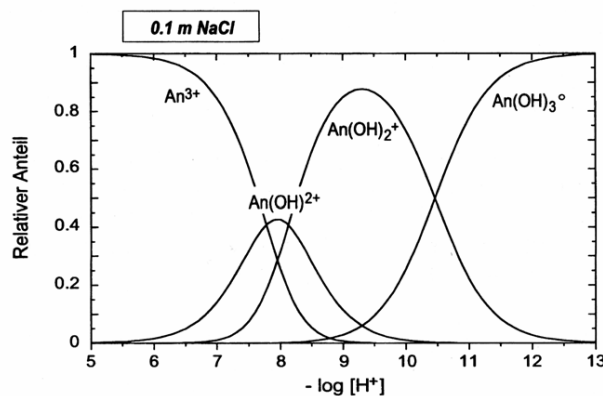


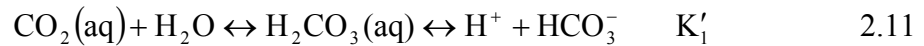
Abbildung 2.4. Berechnete An(III)-Speziesverteilung als Funktion der H^+ -Konzentration in 0.1 m NaCl bei 25°C [NEC98].

Aus Abbildung 2.4 geht hervor, dass die Hydrolyse für pH-Werte ≤ 6 nur eine untergeordnete Rolle spielt. Zwischen pH = 6 und 10 tritt die erste Hydrolysespezies, $AnOH^{2+}$, auf. Sie stellt nur bei pH ~ 8 die dominierende Spezies dar, für höhere pH-Werte wird sie von der zweiten Hydrolysespezies ($An(OH)_2^+$) abgelöst. Bereits ab pH > 9 bildet sich $An(OH)_3(aq)$, welches ab pH = 10.5 die vorherrschende Spezies darstellt. Ab pH = 6 stellt somit die Hydrolyse immer eine Konkurrenzreaktion zur Sorption an Mineraloberflächen dar. Da in den Sorptionsexperimenten jedoch mit sehr niedrigen Eu(III) und Cm(III) Konzentrationen gearbeitet wurde, kann durch das große Mineraloberfläche/Metallionenkonzentration Verhältnis das Gleichgewicht zu Gunsten der Sorptionsreaktion verschoben werden.

2.2.4. Carbonatkomplexierung

Carbonate, in fester (als gesteinsbildende Minerale) oder gelöster Form (in natürlichen Grundwässern), können aufgrund ihrer Komplexierungseigenschaften die Löslichkeit von

Actiniden bei neutralen und alkalischen pH Werten beeinflussen. In einem mit der Atmosphäre in Gleichgewicht stehenden System ist die Carbonat- bzw. Hydrogencarbonat-Konzentration in Lösung eine Funktion des CO₂-Partialdruckes und abhängig vom pH-Wert. Die Gleichgewichts-Spezies können mit den Reaktionen 2.10 - 2.12 beschrieben werden [FAN96].



Die konditionellen (K'_n ; $n = a, 1$ und 2) und thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten (K_n^0 ; $n = 1$ und 2) lassen sich mit den Gleichungen 2.13 bis 2.15 berechnen.

$$K'_a = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{p\text{CO}_2} = K_H^0 \frac{\phi_{\text{CO}_2(\text{g})}}{\gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})}} \quad 2.13$$

$$K'_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} = K_1^0 \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})}}{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}} \quad 2.14$$

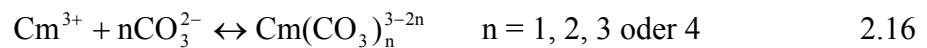
$$K'_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_2^0 \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad 2.15$$

Die Spezieskonzentration ist in eckigen Klammern angegeben, γ_i der Aktivitätskoeffizient der Spezies i , K_H^0 die Henrykonstante und $a_{\text{H}_2\text{O}}$ die Aktivität von Wasser (bei hinreichend geringen Elektrolytkonzentrationen = 1). $p\text{CO}_2$ ist der Partialdruck und ϕ_{CO_2} der Fugazitätskoeffizient von CO₂, wobei für atmosphärischen Partialdruck ($p\text{CO}_2 = 10^{-3.52}$ atm) $\phi_{\text{CO}_2} \sim 1$ gilt [FAN96]. Die thermodynamischen Konstanten für $I = 0$ M werden mit

$$\log K_H^0 = -1.47 \pm 0.02 \quad \log K_1^0 = -6.35 \pm 0.02 \quad \log K_2^0 = -10.33 \pm 0.02$$

angegeben [GUI03]. Da in Carbonatlösungen H^+ , OH^- , HCO_3^- und CO_3^{2-} über die Dissoziationsgleichgewichte von Wasser und Kohlensäure miteinander im Gleichgewicht stehen, kommen im Carbonatsystem mehrere Spezies nebeneinander vor.

Vor allem für Am(III) finden sich in der Literatur eine Reihe von Arbeiten zur Bestimmung der thermodynamischen Konstanten, wobei unterschiedliche Methoden wie Löslichkeitsuntersuchungen, Extraktion und Spektroskopie zur Anwendung kamen. Der Einfluss von Carbonat auf die Cm(III)-Speziation kann auf der Grundlage spektroskopischer Untersuchungen mit der Bildung reiner Carbonatkomplexe $\text{Cm}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$ (mit $n = 1 - 4$) beschrieben werden [FAN99]. Die Bildung des Tetracarbonatkomplexes $\text{Cm}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ wurde dabei nur bei hohen Carbonatkonzentrationen (> 0.1 molal) mit Hilfe der TRLFS beobachtet, wobei eine Stabilisierung der höheren Carbonatkomplexe mit zunehmender Ionenstärke (in NaCl) auftritt [FAN98a]. Für die Bildung der Komplexe kann die allgemeine Reaktion 2.16 aufgestellt werden:



Die konditionellen (β'_{1n}) und thermodynamischen (β_{1n}^0) Komplexbildungskonstanten werden mit den Gleichungen 2.17 und 2.18 beschrieben.

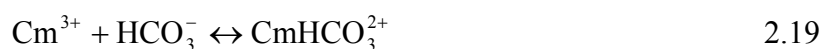
$$\beta'_{1n} = \frac{[\text{Cm}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}]}{[\text{Cm}^{3+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^n} \quad 2.17$$

$$\beta_{1n}^0 = \beta'_{1n} \cdot \frac{(\gamma_{\text{Cm}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}})}{(\gamma_{\text{Cm}^{3+}}) \cdot (\gamma_{\text{CO}_3^{2-}})^n} \quad 2.18$$

Für die beschriebenen Carbonatkomplexe wurden die folgenden Komplexbildungskonstanten ermittelt [FAN99]

$$\log \beta_{11}^0 = 8.1 \pm 0.3 \quad \log \beta_{12}^0 = 13.0 \pm 0.6 \quad \log \beta_{13}^0 = 15.2 \pm 0.4 \quad \log \beta_{14}^0 = 13.0 \pm 0.5$$

Die Bildung des reinen Bicarbonatkomplexes $\text{Cm}(\text{HCO}_3)_2^{2+}$ wird nur bei einem erhöhten CO_2 Partialdruck von 11 bar und niedrigen pH beobachtet (Reaktion 2.19).



Die publizierte konditionelle Komplexbildungskonstante von $\log \beta' = 1.9 \pm 0.2$ in 1 m NaCl belegt die schwachen Komplexbildungseigenschaften des HCO_3^- -Ions [FAN98b]. In

Abbildung 2.5 ist die Speziation von An(III) in Gegenwart von Carbonat bei unterschiedlichen CO_2 -Partialdrücken in Abhängigkeit von der Protonenkonzentration dargestellt. Die Carbonatkomplexierung ist in beiden Systemen die dominierende Reaktion im schwach sauren und alkalischen pH-Bereich, wobei die Carbonatkomplexe $\text{An}(\text{CO}_3)^+$, $\text{An}(\text{CO}_3)_2^-$ und $\text{An}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ das System dominieren. Im System unter atmosphärischem Druck ($\log p\text{CO}_2 = -3.5$) wird die Bildung des Hydrogencarbonatkomplexes vollständig unterdrückt, die erste Hydrolysespezies trägt mit $\sim 10\%$ kaum zur An-Speziation bei (Abbildung 2.5, rechts). Bei erhöhtem CO_2 Partialdruck ($\log p\text{CO}_2 = 0$) findet keine Hydrolyse statt. Der Bicarbonatkomplex $\text{An}(\text{HCO}_3)^{2+}$ tritt nur zwischen $4 < \text{pH} < 7$ auf (Abbildung 2.5, links).

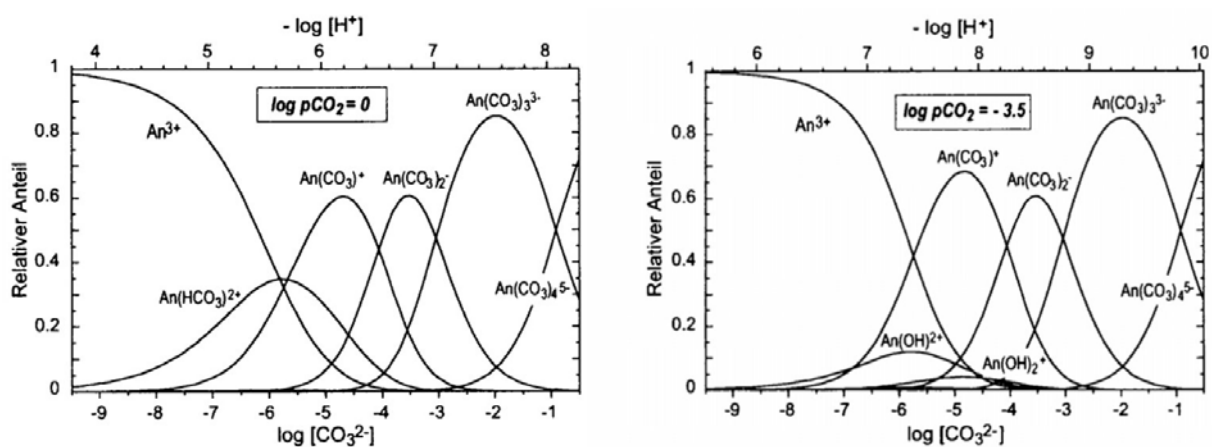


Abbildung 2.5. Relative Anteile der An(III)-Spezies in Abhängigkeit der CO_3^{2-} und H^+ -Konzentration in 1 m NaCl bei $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ atm}$ (links) und bei atmosphärischem CO_2 Partialdruck ($p(\text{CO}_2) = 10^{-3.5} \text{ atm}$) (25°C) [NEC98] (rechts).

2.2.5. Festphasen

Unter den Randbedingungen natürlicher aquatischer Systeme sind im allgemeinen Oxide, Hydroxide und Carbonate die thermodynamisch stabilen, löslichkeitsbestimmenden Ln/An Festphasen. Dabei wird die Löslichkeit der Ln- bzw. An-Ionen durch das jeweilige Löslichkeitsprodukt und die Stabilisierung der gelösten Ionen durch Komplexierung bestimmt. Zur Ausfällung einer Ln/An-Spezies kommt es, wenn ihre Konzentration in Lösung über der thermodynamischen Löslichkeit ihrer löslichkeitsbestimmenden Festphase liegt. Frisch gefällte amorphe Phasen können sich mit der Zeit in (mikro)kristalline Feststoffe umwandeln (Alterung), wobei der Grad der Kristallinität von der Alterierungszeit, Temperatur, Partikelgröße, Lösungszusammensetzung oder spezifischer α -Aktivität abhängt. Die Löslichkeit von amorphen Festphasen ist dabei höher als die von kristallinen [MOR94, GUI03]. Untersuchungen wurden hier hauptsächlich am Am(III) durchgeführt, wobei die

Festphasen $\text{Am}(\text{OH})_3$, AmOHCO_3 , $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3$ und $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2$ beschrieben wurden [NEC98] (Tabelle 2.3).

In carbonatfreien Lösungen stellt $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$ die stabile löslichkeitsbestimmende Festphase dar [NEC98], während in carbonathaltigen NaCl-Lösungen in Abhängigkeit des pH-Wertes, der Carbonat- und NaCl-Konzentration $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ (geringer pH und $p\text{CO}_2$) oder $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ (hohe Ionenstärke) als thermodynamisch stabile Festphasen gebildet werden [RUN00]. $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3$ ist im gesamten Bereich der relevanten Randbedingungen metastabil und sollte sich in $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ oder $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ umwandeln. Ihre Bildung ist nur unter erhöhten CO_2 -Partialdrücken (0.01 bis 1 bar) begünstigt [NEC98, RUN00]. Die jeweiligen Bildungskonstanten der Am(III)-Festphasen sind in Tabelle 2.3 aufgeführt.

Tabelle 2.3. Bildungskonstanten für die Am(III)-Festphasen unter Standardbedingungen [GUI03].

Reaktionsgleichung	log K^0
$\text{Am}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{Am}(\text{OH})_3(\text{am}) + 3 \text{H}^+$	-16.9 ± 0.8
$\text{Am}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr}) + 3 \text{H}^+$	-15.6 ± 0.6
$\text{Am}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- + 0.5 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	22.4 ± 0.5
$\text{Am}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{AmCO}_3\text{OH}(\text{am})$	20.2 ± 1.0
$\text{Am}^{3+} + 2 \text{CO}_3^{2-} + 5 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Na}^+ \leftrightarrow \text{NaAm}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$	21.0 ± 0.5
$2 \text{Am}^{3+} + 3 \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{am})$	16.7 ± 1.1

Trotz gleichen stöchiometrischen Zusammensetzungen und Kristallstrukturen der bekannten Hydroxid- und Carbonat-Festphasen von Am(III), Cm(III) und Eu(III) können die Löslichkeitsdaten der Am(III)-Festphasen im Gegensatz zu den Daten aquatischer Spezies nicht einfach auf die der entsprechenden Cm(III)- und Eu(III)-Festphasen übertragen werden [MOR94, NEC98].

2.3. Wechselwirkung mit Mineralphasen

Sorptionsreaktionen an der Wasser-Festphasen-Grenzfläche gehören, zusammen mit Redox- und Komplexbildungsreaktionen, zu den bedeutenden geochemischen Reaktionen, welche die Migration von Radionukliden entscheidend beeinflussen können. Dabei wird durch eine Anreicherung von Metallionen an der Mineraloberfläche eine Abnahme der Metallkonzentration in der flüssigen Phase bewirkt. Nach Sposito et al. [SPO08] beschreibt der Begriff Sorption allgemein die Abscheidung an Oberflächen, wobei zwischen *Adsorption*, *Oberflächenfällung* und *Absorption* unterschieden wird (Tabelle 2.4).

Tabelle 2.4. Einteilung von Sorptionsmechanismen [LUE96].

Sorptionsmechanismus	Konzentration des sorbierenden Ions	Anzahl der Sorptionsmonolagen	Sorptionskinetik
Adsorption	niedrig	≤ 1	schnell
Oberflächenfällung	hoch	> 1	langsam
Absorption	niedrig oder hoch	1 oder > 1	langsam

In Abbildung 2.6 sind schematisch verschiedene Prozesse an einer Mineral-Wasser-Grenzschicht dargestellt. Die *Adsorption* z.B. eines Metallkations an eine Oberfläche ist eine relativ schnelle Reaktion, die bei niedrigen Sorptionsdichten auftritt und maximal zur Ausbildung von Monolagen des Sorbats führt (Abbildung 2.6 a mit den Bezeichnungen: sorbiertes Metallkation = Sorbat; Metallkation in Lösung = Sorptiv; Mineralphase = Sorbens). Dabei kann es durch weitere Sorptions-/Desorptionsprozesse oder durch Diffusion adsorbierter Metallkationen zu Oberflächenpolymerisationen und damit zur Ausbildung von Oberflächenclustern kommen (Abbildung 2.6 b) [EGG93]. Bei der *Oberflächenfällung* wird die Ausbildung einer dreidimensionalen Mineralphase (meist als Oxid bzw. Hydroxid) angenommen. Diese wird entweder aus mehreren Lagen des sorbierten Kations aufgebaut (heterogene Ausfällung ohne Mischung; Abbildung 2.6 c), oder beinhaltet die Ausbildung einer Festphase durch Mitfällung des Sorptivs, z. B. in Folge von Oberflächenauflösungs- und Ausfällungsreaktionen der Mineraloberfläche (Abbildung 2.6 d).

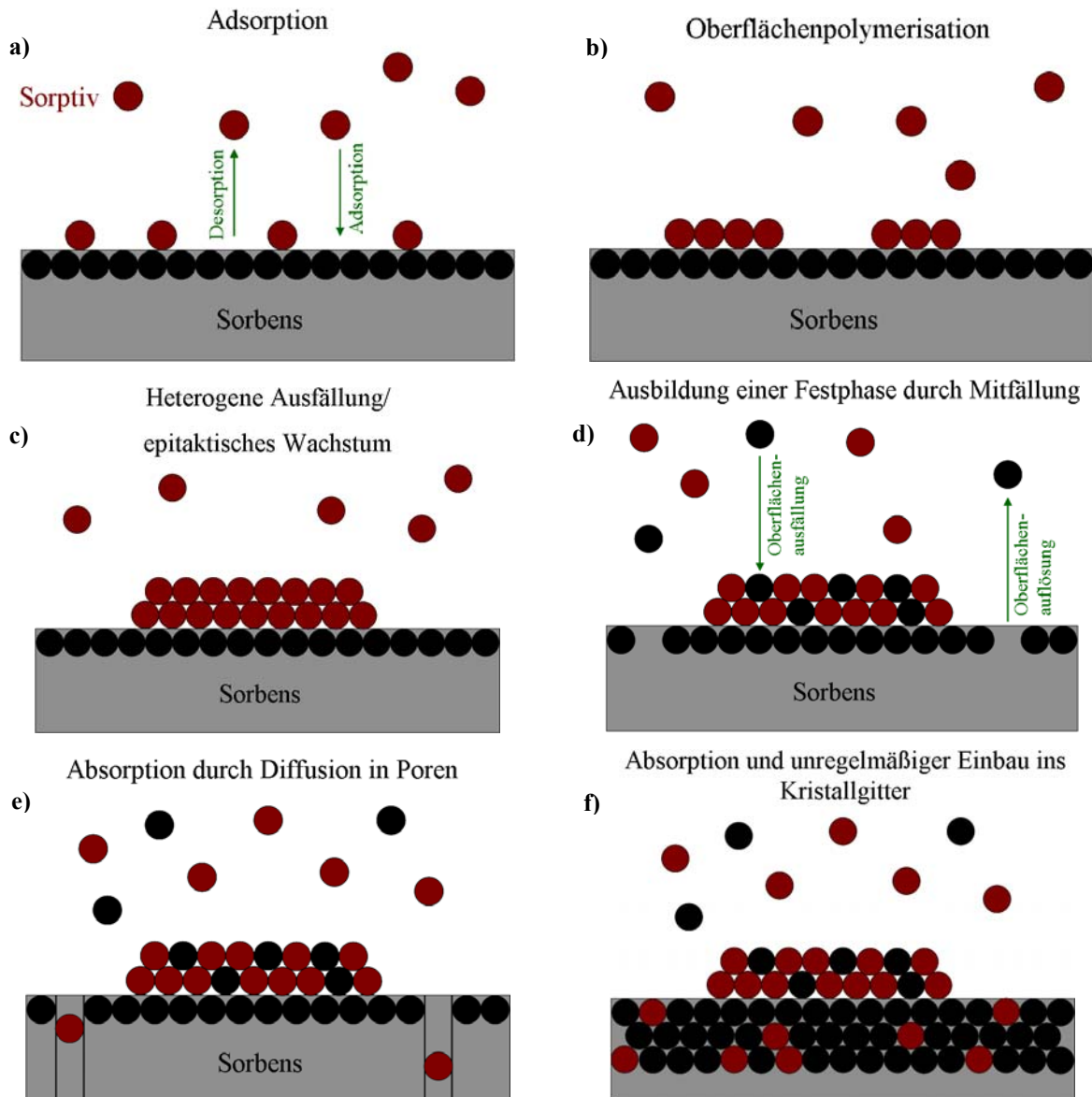


Abbildung 2.6. Verschiedene Sorptionsmechanismen eines gelösten Ions an einer Wasser-Mineral-Grenzschicht. **a:** Adsorption; **b:** Oberflächenpolymerisation; **c:** epitaktisches Wachstum; **d:** Ausbildung einer Festphase durch Mitfällung; **e:** Diffusion in Poren; **f:** unregelmäßiger Einbau ins Kristallgitter (bei regelmäßigem Einbau tritt eine gleichmäßige Verteilung der Sorbats auf).

Die *Absorption* beschreibt einen Diffusionsprozess, der es dem Sorptiv erlaubt, in der Bulk-Struktur des Minerals sorbiert zu werden (unregelmäßiger Einbau ins Kristallgitter; Abbildung 2.6 f). Dieser Einbau erfolgt durch Transport der Kationen in Fehlstellen oder Poren der Mineralphase (Abbildung 2.6 e). Absorptionsreaktionen setzen dabei immer die Adsorption des Sorptivs an der Wasser-Mineral-Grenzschicht voraus. Allgemein fällt eine Unterscheidung zwischen Absorption und Oberflächenausfällung häufig schwer, da beide durch die Bildung einer festen Lösung (*solid-solution*) beschrieben werden können. Der Bildungsprozess der *solid-solution* erfolgt dabei in der Regel relativ langsam.

Die Mineralphase selbst kann - je nach Größe - entweder der stationären oder der mobilen Phase innerhalb des Aquifers zugeordnet werden. Insbesondere kleine Kolloide mit folglich

großer Oberfläche kommen prinzipiell als mögliche mobile Träger für Radionuklide in Frage. Drei wichtige Prozesse sind:

- Außersphärische Komplexierung, bei der die geladenen Ionen über elektrostatische Wechselwirkungen (Dipol-Dipol-, Ion-Dipol-, van-der-Waals-Wechselwirkungen oder Ionenbindung) an eine entgegengesetzt geladene Oberfläche angelagert werden. Der außersphärische Komplex ist durch mindestens eine Schicht Wassermoleküle von der Oberfläche getrennt [CHO89], die Hydrathülle des sorbierten Ions bleibt vollständig erhalten. Diese Ionen können schnell (10^{-10} bis 10^{-11} s) gegen andere Ionen gleicher Ladung ausgetauscht werden [SPO99]. Die Adsorptionenthalpie ist kleiner 50 kJ/mol. Außersphärische Komplexe sind der erste Schritt zur innersphärischen Komplexierung.
- Innersphärische Komplexierung. Die Wechselwirkung zwischen dem Ion und der Oberfläche führt zu einem teilweisen Verlust von dessen Hydrathülle. Die Adsorptionenthalpie ist meist deutlich größer als bei der außersphärischen Komplexierung (> 100 kJ/mol). Die Desorption erfordert Aktivierungsenergien, welche die Adsorptionenthalpien überschreiten. Steht diese Energie nicht zur Verfügung, ist die Bindung irreversibel bzw. kinetisch gehemmt. Die innersphärische Adsorption führt maximal zur Ausbildung von monomolekularen Schichten.
- Einbau ins Kristallgitter. Der erste Schritt ist die Mitfällung des Ions aus der Lösung oder seine innersphärische Adsorption an der Oberfläche. Die Substitution in die tieferen Bereiche des Kristallgitters wird durch Diffusion oder Auflösungs-/Ausfällungszyklen der Mineralphase gesteuert und hat einen langsamen Umbau der Mineralphase zur Folge.

Dabei hängen das Ausmaß und die Art der Sorption von Metallionen von verschiedenen Faktoren ab:

- Eigenschaften des Metallions in Lösung: Oxidationsstufe, Ladung, wässrige Speziation, Konzentration.
- Eigenschaften des Sorbens: mineralogische Zusammensetzung, Morphologie, Oberflächenladung, spezifische Oberfläche, Kapazität an Sorptionsplätzen, Affinität der Sorptionsplätze für unterschiedliche Spezies, Feststoff-/Lösungs-Verhältnis.
- Zusammensetzung und Umgebungsvariablen der Lösung: pH-Wert, E_h -Wert, Ionenstärke, Konzentration von Komplexbildnern, Temperatur, Druck.

2.3.1. Sorption an Mineraloberflächen

2.3.1.1. Darstellung der Sorption an Mineraloberflächen

Adsorptionsisothermen dienen ursprünglich der Beschreibung der Gasadsorption an festen Oberflächen. Unter Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts eignen sie sich aber ebenfalls zur Quantifizierung der reversiblen Sorption von Ionen an mineralischen Oberflächen. Sie beschreiben den Gleichgewichtszustand bei der Sorption des Ions an der Mineraloberfläche in Abhängigkeit der Ionenkonzentration bei konstanter Temperatur und einem konstanten pH-Wert, erlauben jedoch keine direkten Aussagen über die Art und den Mechanismus der beteiligten Sorptionsprozesse. Die Adsorptionsvorgänge verlaufen in der Regel exotherm und können durch unterschiedliche Isothermen beschrieben werden.

Im einfachsten Fall, der *Henry-Adsorptionsisotherme*, existiert zwischen der Konzentration des Metallions in Lösung (c_w) und der Konzentration der an der festen Phase sorbierten Spezies (c_{sorb}) eine lineare Abhängigkeit (Gleichung 2.20):

$$c_{\text{sorb}} = K_d \cdot c_w \quad 2.20$$

c_w : Konzentration des Metallions in Lösung (mg/L)

c_{sorb} : Konzentration der an der festen Phase sorbierten Spezies (mg/kg)

K_d : Verteilungskoeffizient (L/kg)

K_d ist der Verteilungskoeffizient und gibt das Sorptionsvermögen des Feststoffes wieder. Je höher der K_d -Wert, desto höher ist das Sorptionsvermögen. Da der Verteilungskoeffizient stark von den Messbedingungen (chemische Natur des Metallions, Ionenstärke der Lösung, pH-Wert, Temperatur, Struktur und Oberfläche des Feststoffes) abhängt, sind nur die unter einheitlichen Bedingungen erhaltenen K_d -Wert miteinander vergleichbar. In den in dieser Arbeit durchgeführten Batch-Experimenten wird der K_d -Wert bei einem festen Feststoff-zu-Lösungs-Verhältnis bestimmt (Gleichung 2.21).

$$K_d = \frac{c_{\text{sorb}}}{c_w} = \frac{c_0 - c_w}{c_w} \cdot \frac{V}{m} \quad 2.21$$

- c_0 : Gesamtkonzentration des Metallions (mol/L)
 V : Volumen der Lösung (L)
 m : Feststoffeinwaage (kg)

Diese Isotherme gilt jedoch nur für geringe Konzentration an c_{sorb} , da nur unter diesen Bedingungen ausreichend identische, voneinander unabhängige Sorptionsplätze für die beteiligten Ionen vorhanden sind. Für höhere Konzentrationen an c_{sorb} werden mit der *Langmuir-Isotherme* realistischere Abschätzungen erhalten, bei der eine Sättigungsbegrenzung berücksichtigt wird. Die Langmuir-Gleichung (Gleichung 2.22) führt mit $[S_T]$ eine maximale Anzahl an Oberflächenplätzen ein. Sind alle Bindungsplätze an der Mineraloberfläche belegt, so erfolgt bei weiterer Erhöhung der Metallionenkonzentration keine weitere Sorption.

$$[SM] = [S_T] \frac{K_L [M]}{1 + K_L [M]} \quad 2.22$$

- K_L : Langmuir-Konstante (L/mol),
 $[SM]$: Konzentration an sorbierten Metallkationen (mol/kg)
 $[M]$: Metallionenkonzentration in Lösung (mol/L)
 $[S_T]$: Konzentration an Oberflächenplätzen (mol/kg)

Während die *Langmuir-Isotherme* somit von einer limitierten Anzahl an Sorptionsplätzen ausgeht, beschreibt die *Freundlich-Isotherme* (Gleichung 2.23) die Sorption an eine unbegrenzte Anzahl von Sorptionsplätzen.

$$[SM] = K_F \cdot [M]^{1/n} \quad 2.23$$

- K_F : Freundlich-Adsorptionskonstante
 n : Freundlich-Exponent.

Die hier genannten Sorptionskonstanten K_d , K_L und K_F sind systemabhängig und geben keine Informationen über die Art und den Mechanismus der beteiligten Sorptionsprozesse wieder, so dass zur Aufklärung der an den Oberflächen stattfindenden Mechanismen daher spektroskopische Untersuchungen notwendig sind.

In Abbildung 2.7 sind die Sorptionsisothermen schematisch dargestellt. Die *Henry- und Langmuir-Isothermen* sind nur bei niedrigen Metallionenkonzentrationen gültig (Bereich A). Bei Erhöhung der Metallionenkonzentration nimmt die Steigung ab, die Sorption wird mittels der *Freundlich-Adsorptionsisotherme* beschrieben (Bereich B). Bei weiterer Erhöhung der Metallkonzentration in Lösung wird der Sorptionsprozess durch Oberflächenfällung (Bereich C) oder Fällung aus der Lösung durch Überschreitung eines Löslichkeitsprodukts (Bereich D) abgelöst.

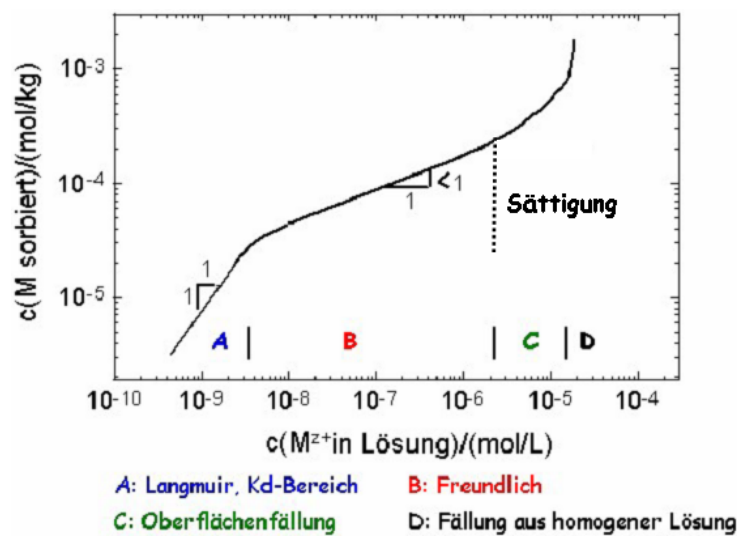


Abbildung 2.7. Schematische Darstellung der Sorptionsisothermen für die Metallionsorption an Mineraloberflächen. Abbildung entnommen aus [MAR06].

2.3.1.2. Oberflächenkomplexierungsmodelle

Zur Beschreibung von Sorptionsreaktionen an Oberflächen über die konditionellen Isothermen hinaus existieren verschiedene Oberflächenkomplexierungsmodelle, deren elektrostatische Komponenten auf den thermodynamischen Betrachtungen von Helmholtz, Gouy und Chapman sowie Stern basieren. Die Ladungsverteilung in der Nähe einer Oberfläche wird dabei durch die elektrische Doppelschicht beschrieben, die sich aus einer elektrisch geladenen Schicht an der Oberfläche und einer umgebenden, entgegengesetzt geladenen Schicht in der Lösung aufbaut [STU92, STU96]. Die Oberflächenkomplexierungsmodelle sind im Prinzip Multikomponenten-Langmuir Modelle gekoppelt mit elektrostatischen Komponenten. Das Ziel ist es, mit diesen Ansätzen intrinsische Parameter für Sorptionsmodelle zu erhalten, die später für verschiedene Lösungs- und Lösungszusammensetzungen verwendet werden können.

Die wichtigsten Modelle zur Beschreibung der elektrischen Doppelschicht sind das *Constant Capacitance (CC)*-, das *Diffuse Layer (DL)*-, das *Stern*- sowie das *Triple Layer (TL) Model*. Die unterschiedlichen Modelle sind in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt. Im *Constant Capacitance (CC) Model* (Helmholtz-Modell), der einfachsten Variante, sind die solvatisierten Gegenionen in einer starren Ebene entlang der Oberfläche angeordnet (Helmholtz-Schicht), werden aber durch die Moleküle der Solvathülle in einem bestimmten Abstand von ihr gehalten. Das Oberflächenpotential nimmt linear mit der Entfernung von der Oberfläche ab. Das *Diffuse Layer (DL) Model* (Gouy-Chapman-Modell) bezieht die elektrostatischen Kräfte und thermischen Bewegungen der Ionen mit ein. Der Abstand der solvatisierten, entgegengesetzt zur Oberfläche geladenen Ionen wird nicht ausschließlich durch die Größe der Hydrathülle, sondern auch ihre gegenseitige Abstoßung beeinflusst. Die Konzentration der Gegenionen nimmt exponentiell nach außen hin ab, während die Konzentration der gleich zur Oberfläche geladenen Ionen in gleicher Richtung ansteigt. Die Gleichgewichtslösung beginnt dabei dort, wo Kationen- und Anionenkonzentrationen gleich groß und gleich den eingesetzten Lösungskonzentrationen sind. Jedoch beschreiben weder das Helmholtz- noch das Gouy-Chapman-Modell die wahre Struktur der elektrischen Doppelschicht. Das Helmholtz-Modell überschätzt die Festigkeit der elektrischen Doppelschicht bei niedrigen Ionenstärken, während das Gouy-Chapman-Modell ionenspezifische Effekte ignoriert und bei hohen Ionenstärken seine Gültigkeit verliert. Das *Stern-Modell* kombiniert beide Ansätze. Es führt effektive Radien der Ionen mit ein und berücksichtigt die Möglichkeit der Adsorption von Gegenionen. Ein Teil der Oberflächenladung wird dabei durch die adsorbierten Gegenionen kompensiert, der Rest wird durch die Ionen in der diffusen Schicht ausgeglichen. Die elektrische Doppelschicht wird hierbei in zwei Teile gegliedert. In der starren *Stern-Schicht* sind die hydratisierten Gegenionen an der Phasengrenze zur geladenen Mineraloberfläche gebunden. Außerhalb dieser Schicht sind die Ionen analog zum Gouy-Chapman-Modell diffus verteilt. Zusammen bilden Stern- und diffuse Schicht die elektrische Doppelschicht. Beim *Triple Layer (TL) Model* sitzen die innersphärisch gebundenen Ionen in einer inneren Helmholtz-Schicht näher an der Oberfläche als die rein elektrostatisch, außersphärisch gebundenen Ionen (Äußere Helmholtz-Schicht). Auf diese folgt ein Übergang zur diffusen Schicht (Abbildung 2.8).

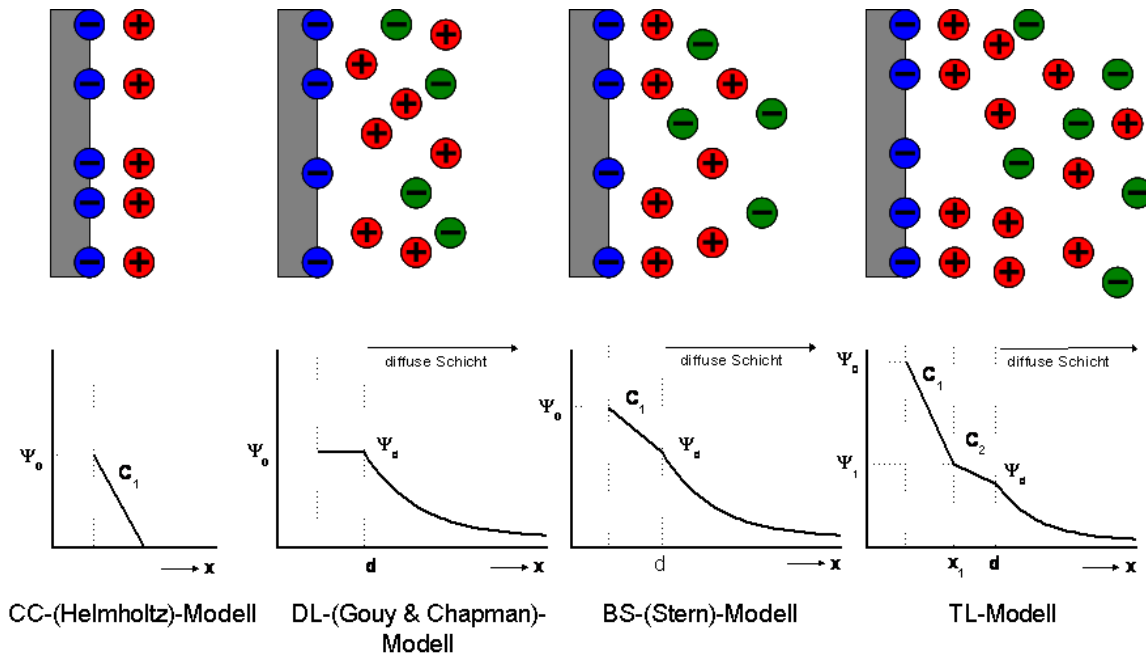
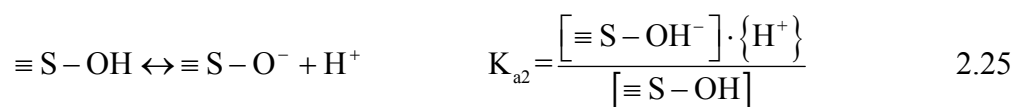
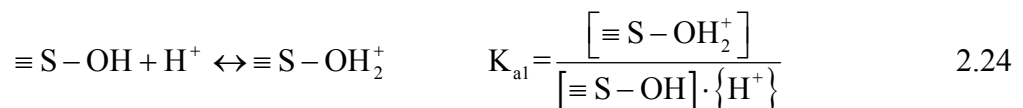


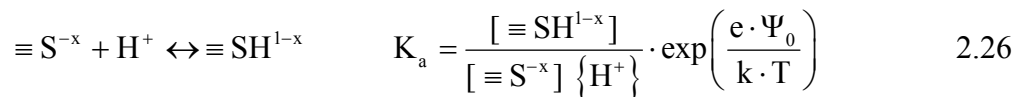
Abbildung 2.8. Modelle der elektrischen Doppelschicht in der Nähe einer negativ geladenen Mineraloberfläche und des Potentialverlaufs Ψ . Ψ_d gibt das Potential am Anfang der diffusen Schicht an. Von links nach rechts: Helmholtz-Doppelschicht (CCM); Gouy-Chapman-Modell (DLM); Stern'sche Doppelschicht (BSM); Triple Layer Model (TLM).

Um die Wechselwirkung von Sorptiven mit oxidischen Oberflächen zu beschreiben, können die oben beschriebenen elektrostatischen Ansätze mit unterschiedlichen chemischen Modellen kombiniert werden.

Das einfachste elektrostatische Modell, um sowohl Protonierungsdaten als auch ζ -Potentiale (siehe Kap. 3.5.1) mit einem einheitlichen Satz von Parametern zu beschreiben, ist das *Stern-Modell*, welches an die chemischen Eigenschaften der Oberflächen-OH-Gruppen gekoppelt wird. Bis weit in die 80er Jahre hinein glichen sich die chemischen Modelle weitgehend hinsichtlich der Art und der Flächendichte eines generischen Oberflächensorptionsplatzes, unterschieden sich jedoch in der Elektrostatik. So werden beim 2-pK Modell zwei Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen mit zwei Protolysekonstanten ($K_{a1,2}$) an einem Oberflächensorptionsplatz angenommen:



Die molare Konzentration ist in eckigen, die Aktivität in geschweiften Klammern angegeben. Die Oberflächenkonzentrationen einer generische Hydroxylgruppe ($\equiv\text{S-OH}$) werden häufig in mol/m^2 (spezifische Oberfläche) oder mol/g (feste Phase) angegeben. Seit Ende der 80er Jahre wurde dieses Modell durch das 1-pK Modell ergänzt, bei dem nur eine Protonierungs-/Deprotonierungsreaktion an einem Oberflächensorptionsplatz erfolgt.



x ist hierbei die Ladung des (deprotonierten) Oberflächensorptionsplatzes (mit $0 < x < 1$) und Ψ_0 das Oberflächenpotential.

Erst das von Hiemstra et al. [HIE89a, HIE89b] entwickelte und auf unterschiedliche Metall(hydr)oxide angewandte *Multi-Site Complexation (MUSIC) Model* unterscheidet verschiedene kristallographische Flächen, die unterschiedliche O(H)- und OH(H)-Oberflächengruppen besitzen. Diese Hydroxylgruppen unterscheiden sich in der Anzahl an koordinierenden Metallatomen aus dem Festkörper (einfach-, zweifach- und dreifachmetallkoordiniert) und weisen damit unterschiedliche Reaktivitäten im Bezug auf ihre Protonierung auf. Weiter werden innersphärisch sorbierte Ionen nicht als Punktladungen angesehen, sondern eine räumliche Ausdehnung der Ladung in die Stern-Schicht wird angenommen [HIE96a]. Mit Hilfe des *MUSIC-Models* kann zwischen verschiedenen Adsorptionsebenen und somit zwischen inner- und außersphärischen Komplexen unterschieden werden. Weiter können Protonierungskonstanten für individuelle Oberflächengruppen bestimmt werden, die experimentell nicht zugänglich sind. Das *MUSIC-Model* für $\text{Al}(\text{OH})_3$ sowie für Saphir- $(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$ -Einkristalloberflächen soll im Folgenden kurz beschrieben werden.

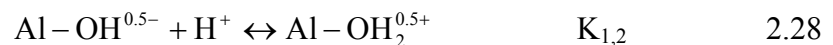
MUSIC-Model für $\text{Al}(\text{OH})_3$

Im MUSIC-Modell wird die Protonenaffinität eines terminalen Sauerstoffatoms der Oberflächen in Bezug zu seiner chemischen Umgebung (seiner Koordination) gesetzt. In ionischen Kristallen wird zur Wahrung der elektrostatischen Neutralität die positive Ladung des Metallkations von den umgebenden Anionen ausgeglichen, wobei sich die Anionen die positive Ladung des Kations untereinander aufteilen. Entsprechend wird die Ladung des Anions von den umgebenden Kationen kompensiert. Die Ladungsneutralisierung über die

umgebenden Bindungen führt dabei zu einer formalen Bindungswalenz ν (*Pauling bond valence*; Gleichung 2.2.7)[PAU29].

$$\nu = \frac{z_M}{CN} \quad 2.27$$

Dabei ist z_M die Ladung des Kations (M) und CN seine Koordinationszahl. In kristallinem $\text{Al}(\text{OH})_3$ umgeben sechs OH-Ionen in oktaedrischer Koordination das dreiwertige Aluminium-Ion, was für die Al-O-Bindung zu einer Bindungswalenz von $\nu = 0.5$ führt. Weiter ist jedes Sauerstoffatom an zwei Al^{3+} -Ionen gebunden, die jeweils eine halbe negative Ladung kompensieren. Die resultierende Ladung des Sauerstoffs (-1) wird durch Bindung eines Protons ausgeglichen. Wie im inneren des $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Kristalls, so sind auch die OH-Gruppen an den Basal-(001)-Flächen an zwei Al-Atome koordiniert und daher elektronisch neutral [SAA74, ROT67]. Anders an den Kristallkanten ((100)- und (010)-Flächen) der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Kristalle. Hier finden sich einfach- und doppelt Al-koordinierte OH-Gruppen in gleicher Zahl. Die negative Ladung des Sauerstoffs der einfach-koordinierten OH-Gruppen kann durch die Bindung an ein Al^{3+} -Ion ($\nu = 0.5$) und die Koordination eines Protons nicht vollständig kompensiert werden, wodurch eine Überschussladung von -0.5 resultiert. Diese Gruppen können damit als Basen fungieren und Protonen aufnehmen (Reaktion 2.28).



$K_{1,2}$ ist die intrinsische Protonierungskonstante, wobei der erste Index die Anzahl an koordinierenden Metallionen, der Zweite den Protonierungsschritt angibt. Die Protonierungskonstante für eine bestimmte Oberflächengruppe ist dabei von der Protonenaffinität des Sauerstoffs und damit von der negativen Überschussladung am Sauerstoff abhängig. Diese Überschussladung ist, neben der Anzahl koordinierender Metallkationen und deren Bindungswalenz, auch eine Funktion der Anzahl ausgebildeter H-Donor- und Akzeptorbindungen [HIE96b]. Für Gibbsit kann für die einfach-koordinierten Aluminolgruppen der Kantenflächen anhand des *MUSIC-Modells* ein $\log K_{1,2}$ -Wert von 9.9 berechnet werden. Für die einfach-koordinierten, vollständig deprotonierte Oxo-Gruppe ($\text{Al}-\text{O}^{1.5-}$) wird ein um 12 $\log K$ Einheiten höhere Protonierungskonstante bestimmt, so dass die Existenz einer solchen Oberflächenspezies nicht wahrscheinlich ist. Wie oben beschrieben, finden sich an den Basal-(001)-Oberfläche von Gibbsit und Bayerit

ausschließlich doppelt-koordinierte und damit ungeladene OH-Gruppen ($\text{Al}^{\text{Al}}_2\text{OH}^0$). Für ihre Protonierung/Deprotonierung (Reaktion 2.29 und 2.30) werden dem MUSIC-Modell nach Protonierungskonstanten von $\log K_{2,1} = 11.9$ und $\log K_{2,2} = 0$ bestimmt, womit eine Protonierung/Deprotonierung erst bei niedrigen bzw. hohen pH-Werten erwartet wird. Diese Oberflächengruppen können daher über einen weiten pH-Bereich ($4 < \text{pH} < 10$) als nicht reaktiv angesehen werden. Ähnlich die doppelt-koordinierten Aluminolgruppen der Seitenflächen, welche durch die benachbarten einfach-koordinierten OH-Gruppen über den gesamten pH-Bereich nicht protonenreaktiv sind [HIE89b].

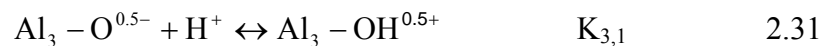


Wie aus Reaktion 2.28 folgt, wird eine aus $\text{AlOH}^{-0.5}/\text{AlOH}_2^{+0.5}$ -Gruppen aufgebaute Oberfläche keine Ladung aufweisen, wenn die Anzahl an negativ geladenen Oberflächengruppen gleich der Anzahl der positiv geladenen Oberflächengruppen ist (siehe Kap. 2.3.1.3). Die unterschiedlichen Oberflächenspezies mit ihren unterschiedlichen Protonierungskonstanten haben damit einen großen Effekt auf die Netto-Oberflächenladungsdichte σ_0 von $\text{Al}(\text{OH})_3$. Da die doppelt-koordinierten OH-Gruppen der Basalfläche anhand des MUSIC-Modells für $4 < \text{pH} < 10$ ungeladen sind und damit keinen Einfluss auf σ_0 haben, wird die Oberflächenladung in diesem pH-Bereich durch die einfach-koordinierten Aluminolgruppen der Seitenflächen bestimmt. Für Gibbsit stimmt der theoretisch bestimmte Wert für die Protonierungskonstante ($\log K_{1,2} = 9.9$) gut mit dem experimentell gefundenen Wert ($\log K_{1,2} = 10$) überein [HIE96b]. Die doppelt-koordinierten OH-Gruppen der Basalfläche tragen erst für $\text{pH} < 4$ bzw. $\text{pH} > 10$ zur Oberflächenladung bei [HIE89b].

MUSIC-Model für die Saphir (Al_2O_3)-Einkristalle

Die hydroxylierte Saphir (001)-Oberfläche besitzt eine der Gibbsit (001)-Basalfläche ähnliche Struktur mit doppelt-koordinierten Aluminolgruppen [ENG00]. Anhand der Protonierungskonstanten ($\log K_{2,1} = 11.9$ und $\log K_{2,2} = 0$) wären diese Oberflächengruppen im intermediären pH-Bereich ungeladen, die theoretischen Oberflächenpotentiale würden damit im pH-Bereich zwischen 5 und 7 nahe Null liegen [LUE10a]. Dieses Modell steht jedoch im Widerspruch zu ζ -Potential-Untersuchungen an der Saphir (001)-Oberflächen, die

einen IEP bei ~ 4.1 und deutlich negative Oberflächenpotentiale für $5 < \text{pH} < 7$ zeigen [LUE10a]. Eine im Einklang mit dem MUSIC-Modell stehende Erklärung für diese Ladungseigenschaften kann eine verstärkte Autoprotolyse von Grenzflächenwasser sein. Die hydroxylierte Saphir (001)-Oberfläche besitzt dieser Theorie nach einen strukturierenden Effekt auf die benachbarten Wassermoleküle, wobei für $4 < \text{pH} < 8$ Wasserstoffbrücken für die Strukturierung verantwortlich sind. Außerhalb dieses pH-Bereichs sind nicht mehr ausschließlich Wasserstoffbrücken für die Strukturierung verantwortlich, die Wassermoleküle richten sich aufgrund der Ladung der Oberflächen-OH-Gruppen aus [ZHA08]. Ähnliche Oberflächenpotential-pH-Kurven mit einem IEP von ~ 4 wurden auch für die Saphir (110)-Oberfläche erhalten, bei welcher einfach-, doppelt- und dreifach-koodinierte OH-Gruppen in gleicher Anzahl nebeneinander vorliegen [LUE10a]. Für die dreifach-koodinierten Aluminolgruppen wird von Trainor et al. [TRA02] die Protonierkonstante mit $\log K_{3,1} = 5.9$ angegeben (Reaktion 2.31).



2.3.1.3. Sorptionsrelevante Einflussgrößen

Ionenstärke der Lösung

Wie beim *Stern-Modell* beschrieben, nimmt die Konzentration der entgegengesetzt zur Oberfläche geladenen Ionen in der diffusen Schicht nach außen hin exponentiell ab. Somit reduziert sich auch das elektrische Potential in der diffusen Schicht exponentiell mit der Entfernung von der Oberfläche. Als Debye-Länge κ^{-1} bezeichnet man die charakteristische Länge, auf welcher das Potential in der diffusen Schicht auf das $\frac{1}{e}$ -fache abfällt. Anschaulich gibt κ^{-1} die Dicke der diffusen Schicht wieder. Bei 25°C gilt:

$$\kappa = 1.03 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{I} \quad 2.32$$

mit

$$I = \text{Ionenstärke (mol/L)}$$

Die Dicke der diffusen Doppelschicht ist somit abhängig von der Ionenstärke der Lösung (1 mM NaCl: $\kappa^{-1} = 9.7 \text{ nm}$; 1 M NaCl $\kappa^{-1} = 0.31 \text{ nm}$).

Elektrische Ladung der Mineraloberflächen

Die meisten Oxide besitzen in wässrigen Medien funktionelle Hydroxylgruppen vom generischen Typ $\equiv\text{S-OH}$ ($\text{S} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Fe} \dots$) an ihrer Oberfläche. Ihre Flächendichte liegt typischerweise von 4 bis 10 OH-Gruppen pro nm^2 [SIG89]. Diese Hydroxylgruppen haben einen amphoteren Charakter, d.h. sie reagieren je nach pH-Wert als Säure oder Base und erzeugen dabei eine variable Oberflächenladung. Die Säure-/Base-Reaktionen können über chemische Reaktionen und Massenwirkungsgesetze beschrieben werden und zeigen, dass der pH-Wert einen starken Einfluss auf die Ladungseigenschaften der Oberfläche hat. Zur Beschreibung der Säure-Base-Eigenschaften ist dabei der Ladungsnullpunkt, d.h. der pH-Wert, bei dem die Nettogesamtladung der Partikel gleich Null ist, von besonderem Interesse. Dieser für jede Oberfläche charakteristische pH-Wert wird als pH_{PZC} (PZC, point of zero charge) oder pH_{IEP} (IEP, isoelektrischer Punkt) bezeichnet. Bei pH-Werten oberhalb des PZC/IEP ist die Nettogesamtladung der Oberfläche negativ, unterhalb positiv. In inerten Elektrolyten und bei Abwesenheit sorbierender Ionen wird das Oberflächenpotential nur durch H^+/OH^- bestimmt und es gilt: $\text{PZC} = \text{IEP}$. Für den PZC (gleiche Konzentrationen von $\equiv\text{S-OH}_2^{2+}$ und $\equiv\text{S-O}^-$) gilt nach dem 2-pK Modell:

$$\text{PZC} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{\text{a1}} + \text{pK}_{\text{a2}}) \quad 2.33$$

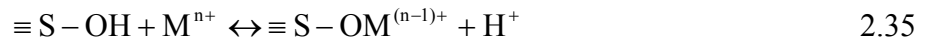
Nach dem 1-pK Modell kann der PZC nach Gleichung 2.33 berechnet werden.

$$\log K_{\text{a}} = \text{PZC} - \log\left(\frac{1-x}{x}\right) \quad 2.34$$

x ist die Ladung des (deprotonierten) Oberflächensorptionsplatzes ($0 < x < 1$). Für den Spezialfall $x = -0.5$ (z.B. für Aluminiumhydroxide mit $\equiv\text{S}: \equiv\text{Al-OH}$) gilt demnach $\text{PZC} = \log K_{\text{a}}$ [KOS09a]. Bei Anwesenheit spezifisch sorbierender (Elektrolyt-)Ionen können PZC und IEP unterschiedliche Werte annehmen. Die Säurestärke wird hierbei insbesondere durch den S-O-Abstand und dieser von der Ladung bestimmt. Je höher geladen das Kation ist, desto höher ist seine Säurestärke und desto tiefer liegt der IEP. So steigt der IEP von Si-Oxiden (IEP = 1.5 - 3.7) über Mn-Oxide (2.8 - 4.6) zu Al- (5.0 - 9.1) und Fe-Oxiden (6.7 - 10.0) an [KOS09a].

Einfluss des pH-Wertes auf die Sorption

Bei innersphärischer Komplexierung werden Kationen (Me^{n+}) an $\equiv\text{S-OH}$ Gruppen gebunden. Dabei werden in der Regel Protonen freigesetzt, die zum beobachteten Einfluss des pH-Wertes auf die Sorptionsreaktion führen (Reaktion 2.35):



Der Einfluss des pH-Wertes auf die Menge an sorbierten Metallkationen wird durch die Sorptionskante (*pH-edge*) bestimmt. Hierbei wird die Sorption häufig als „%_{sorbiert}“ gegen den pH-Wert aufgetragen. Die Position der Sorptionskante sollte sich bei niedrigem und konstantem Sorbat-Sorbens-Verhältnis nicht ändern [DZO90]. Wie Rabung et al. jedoch zeigen konnten, gilt diese Aussage nur bei niedrigem, konstantem Sorbat-Sorbens-Verhältnis *R* und einer konstanten Feststoffkonzentration [RAB98a]. Somit ist ein Vergleich zwischen zwei Sorptionskanten nur bei gleichem Sorbat-Sorbens-Verhältnis und gleicher Feststoffkonzentrationen möglich. Von der Feststoffkonzentration unabhängige Sorptionskanten werden durch die Auftragung $\log K_d$ gegen pH-Wert erhalten, da beim K_d -Wert eine Normierung auf die Feststoffkonzentration stattfindet. Bei höheren *R*-Werten tritt eine Verschiebung der Sorptionskante zu höheren pH-Werten auf, da im nichtproportionalen Sorptionsbereich unterschiedliche Sorptionsplätze belegt werden können und eine Sättigung bestimmter Plätze eintritt [FAR85, DZO90]. Gleichzeitig können repulsive Wechselwirkungen sorbierter Metallion auftreten. Abbildung 2.9 zeigt die schematische Darstellung der Abhängigkeit der Sorptionskanten vom Sorbat-Sorbens-Verhältnis *R*. Der gegenläufige Effekt, eine Verschiebung der Sorptionskante zu niedrigeren pH-Werten, unter gleichen experimentellen Bedingungen, tritt auf, wenn der IEP der Oberfläche erniedrigt wird [RAB98a].

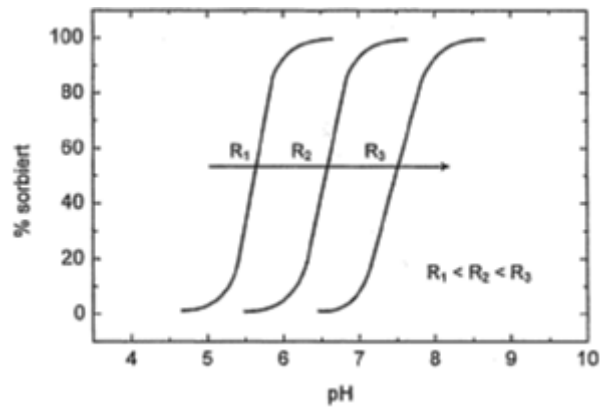


Abbildung 2.9. Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Sorptionskanten (Auftragung % sorbiert gegen pH-Wert) vom Sorbat-Sorbens-Verhältnis R für die Metallionsorption an Mineraloberflächen. Abbildung entnommen aus [DZO90].

2.3.2. Einbauprozesse

Ein Einbau durch Mitfällung erfolgt entweder während der Ausfällung einer Mineralphase in übersättigter Lösung oder durch Umstrukturierung bei Auflösungs- und Ausfällungsreaktionen einer vorhandenen Mineralphase in gesättigter Lösung. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit von Überwachungs- und Ausfällungsreaktionen im Anschluss an einen Adsorptionsprozess.

Man unterscheidet zwischen zwei Ausfällungsmechanismen, der homogenen Keimbildung und der heterogenen Keimbildung. Die Verteilung der Radionuklide in Spurenkonzentrationen in Mineralphasen ist vom Einbaumechanismus abhängig. Man unterscheidet dabei folgende Einbaumechanismen:

- Isomorphe Substitution (Mischkristallbildung/Solid Solution)
- Einbau in Kristallfehlstellen
- Nicht-Homogener Einbau: Einbau von diskreten Partikeln (wie z.B. Kolloide oder Flüssigkeitseinschlüsse)

Die zwei letzten Mechanismen erfolgen bei größerer Übersättigung d.h. weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt (hohe Ausfällungs- oder Wachstumsraten, spontane Keimbildung), der Einbau durch Substitution erfolgt bei niedriger Übersättigung d.h. nahe am thermodynamischen Gleichgewicht (kontrolliertes Wachstum).

2.4. Grundlagen der Photolumineszenz

Der Begriff Photolumineszenz beschreibt Prozesse, bei denen Moleküle oder Atome Lichtenergie absorbieren und diese anschließend in Form von elektromagnetischer Strahlung wieder abgeben [ATK02]. Die Intensität des absorbierten Lichtes kann anhand des Lambert-Beer'schen Gesetzes berechnet werden [WED04]:

$$I_a = I_0 - I_t = I_0 \cdot (1 - 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}) \quad 2.36$$

mit

- I_a = Intensität des absorbierten Lichts
- I_0 = Intensität des Lichtes vor Durchgang durch die Probe
- I_t = Intensität des Lichtes nach Durchgang durch die Probe
- c = Konzentration der absorbierenden Spezies
- d = Weglänge durch die Probe
- ε = Absorptionskoeffizient.

Die Intensität des absorbierten und emittierten Lichts wird durch drei Mechanismen bestimmt: induzierte Absorption, induzierte Emission sowie spontane Emission. Die induzierte Absorption bezeichnet den Übergang eines Moleküls oder Atoms von einem Zustand niedrigerer Energie zu einem Zustand höherer Energie durch Oszillation eines elektromagnetischen Feldes mit der Frequenz des Übergangs. Die induzierte Emission beschreibt den Übergang eines Moleküls oder Atoms von einem Zustand höherer Energie in einen Zustand niedrigerer Energie. Zuletzt stellt die spontane Emission einen Prozess dar, bei welchem der angeregte Zustand eines Moleküls oder Atoms seine Energie spontan abgibt und in einen Zustand niedrigerer Energie übergeht. Die Relaxation von angeregten Zuständen ist ein statistischer Prozess, der mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit stattfindet. Die Lebensdauer eines Zustands ist direkt abhängig von seiner Übergangswahrscheinlichkeit

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + \kappa} \quad 2.37$$

mit

- Γ = Zerfallsrate der Fluoreszenz
- κ = Rate für den strahlungslosen Zerfall.

Für die spezifische Lebensdauer τ_0 , die Lebensdauer in Abwesenheit strahlungsloser Prozesse, gilt

$$\tau_0 = \frac{1}{\Gamma} \quad 2.38$$

Das Verhältnis zwischen strahlenden und strahlungslosen Prozessen wird dabei als Quantenausbeute Φ bezeichnet (Gleichung 2.39).

$$\Phi = \frac{\tau}{\tau_0} \quad 2.39$$

Die zeitliche Abnahme der Fluoreszenzintensität folgt im Allgemeinen einem Gesetz erster Ordnung:

$$I = I_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad 2.40$$

t = Zeit

τ = Lebensdauer des angeregten Zustands

I = Intensität zum Zeitpunkt

I_0 = Intensität zum Zeitpunkt $t = 0$.

2.4.1. Elektronenstruktur der 5f-Elemente

Bei der Interpretation der Fluoreszenzspektren und Energieübertragungsprozesse der 5f-Elemente ist es sinnvoll, zwischen der Wechselwirkung des freien, von der chemischen Umgebung unabhängigen Ions und den Kristallfeldwechselwirkungen zu unterscheiden, die im Molekülverband vorliegen.

Das freie Ion

Für das freie Ion erfolgt die Berechnung der Energiezustände und der Wellenfunktion unter Berücksichtigung der Elektron-Kern-Wechselwirkungen, sowie der Wechselwirkungen der Elektronen untereinander. Der Einfluss der gefüllten Schalen und Unterschalen, welche eine sphärische Symmetrie aufweisen, wird in erster Näherung für alle Terme der f^n -Konfiguration als konstant betrachtet. Für den Hamilton Operator für die f-Schale des freien Ions gilt

$$H_F = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i, \quad 2.41$$

wobei der erste Term die kinetische Energie und die Coulomb-Wechselwirkung des Kerns mit den abgeschlossenen Elektronenschalen beschreibt und der zweite Term die elektrostatische Abstoßung (Coulomb-Wechselwirkung) der f-Elektronen untereinander wiedergibt. Der dritte Term berücksichtigt den Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung. Da der erste Term für alle f-Elektronen identisch ist und zu keiner Entartung der f-Zustände führt, ergibt sich die Multipllett-Struktur der optischen Spektren erst unter Berücksichtigung der Terme zwei und drei.

Für die Lanthaniden (4f-Elemente) gilt näherungsweise die Russel-Saunders-Kopplung. Die Spins s_i der f-Elektronen koppeln dabei zu einem Gesamt-Elektronenspin $S = \sum s_i$, die Bahndrehimpulse l_i zu einem Gesamt-Bahndrehimpuls $L = \sum l_i$, was in $(2S+1)(2L+1)$ -fach entarteten Niveaus resultiert. Wird weiter die Spin-Bahn-Kopplung zum Gesamt-Drehimpuls $J = L + S$ berücksichtigt, so führt dies zu einer weiteren Aufspaltung der Niveaus und damit zu einzelnen Zuständen, die durch Terme der Form $^{2S+1}L_J$ beschrieben werden. $2S+1$ gibt hierbei die Spinmultiplizität an. Für die Actiniden (5f-Elemente) liegen die Spin-Bahn-Kopplung und die Coulomb-Wechselwirkung in einer ähnlichen Größenordnung und müssen somit simultan berücksichtigt werden. Dies erfolgt durch eine j - j -Kopplung, bei welcher zuerst die Eigen- und Drehimpulse jedes Elektrons zu einem Elektronen-Gesamt-Drehimpuls $j = l + s$ gekoppelt und anschließend zu dem Gesamt-Drehimpuls $J = \sum_{i=1}^N j_i$ aufsummiert werden.

Ion in einer chemischen Umgebung

In realen Systemen (z.B. im Kristall oder in Lösung) wird das Ion einem äußeren Ligandenfeld ausgesetzt. Ein kugelsymmetrisches Feld hat dabei lediglich eine Anhebung der energetischen Lage der Niveaus zur Folge. Die tatsächlich auftretenden Felder niedrigerer Symmetrie bewirken eine zusätzliche Aufspaltung der Energieniveaus, da die zuvor entarteten Niveaus unterschiedlich mit dem Ligandenfeld interagieren [SCH09]. In Abhängigkeit der Punktsymmetrie des Ligandenfeldes kann ein J-Multipllett somit in maximal $2J+1$ Kristallfeldniveaus aufspalten. Bei Elektronenkonfigurationen mit ungerader Elektronenzahl (z.B. Ce^{3+}) sind die Kristallfeldniveaus aber mindestens zweifach entartet (Kramer-Doublets) [HÜF78, BÜN89].

Der Hamilton-Operator für das Ion im Ligandenfeld setzt sich additiv aus dem Term für das freie Ion (H_F) und einem Kristallfeldterm (V_{CF}) zusammen, wobei V_{CF} das durch die chemische Umgebung erzeugte elektrische Potential beschreibt. V_{CF} wird durch die Summe der symmetrieabhängigen Tensoroperatoren C_q^k und dem Radialanteil der Kristallfeldwechselwirkung B_q^k bestimmt [HÜF78, EDE06].

$$H = H_F + V_{CF} \quad \text{mit} \quad V_{CF} = \sum_{k,q,l} B_q^k (C_q^k)_l \quad 2.42$$

Für eine gegebene f^n -Konfiguration kann k nur geradzahlige Werte ($k = 2, 4, 6, \dots$) annehmen. q läuft von $-k$ bis $+k$. Die Werte von k und q können jedoch durch die Symmetrie des Ligandenfeldes eingeschränkt werden [CAR85].

Zur Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen, sowie des Ligandenfeldeinflusses werden für Lanthaniden und Actiniden unterschiedliche Ansätze verwendet. Für die 4f-Elemente (Lanthaniden) mit einer schwachen Ligandenwechselwirkung kann die „Näherung des schwachen Feldes“ verwendet werden. Dabei wird das freie Ion zunächst separat beschrieben. Das Ligandenfeld wird anschließend als Störung dieses Zustandes betrachtet [GAD98]. Bei den 5f-Elementen liegt die Stärke der Kristallfeldwechselwirkung und die Wechselwirkung des freien Ions in der gleichen Größenordnung. Beide Wechselwirkungen sind somit voneinander abhängig. Die Kristallfeldenergien und die Wellenfunktion können durch Lösen der Schrödingergleichung für den angegebenen Hamiltonoperator berechnet werden. In dem semiempirischen Modell werden dabei die charakteristischen Wechselwirkungsparameter an die experimentellen Daten angepasst [CAR89].

2.4.2. Elektronische f-f-Übergänge

Reine elektronische Übergänge innerhalb der f-Schale sind paritätsverboten (Laporteverbot) [ATK02], jedoch kommt es durch den Einfluss eines Ligandenfeldes oder durch Wechselwirkungen mit Schwingungszuständen zu einer Beimischung von Konfigurationen entgegengesetzter Parität und einer Verzerrung zu niedrigeren Symmetrien (ohne Inversionszentrum). Somit wird das Laporteverbot teilweise aufgehoben und Übergänge zwischen den Zuständen werden möglich (erzwungene oder induzierte elektronische Dipolübergänge). Da diese Wechselwirkung nur schwach ausgeprägt ist, ist die Intensität

dieser Übergänge gering und bedingt die niedrigen Extinktionskoeffizienten von Actiniden (und Lanthaniden) ($\epsilon < 1000 \text{ L/mol}$) [CAR85, CAR88].

Die Übergangswahrscheinlichkeit für Elektronen innerhalb der f-Schale kann aus der Intensität der Absorptionsbanden ermittelt werden und wird durch die Oszillatorstärke P_{exp} ausgedrückt

$$P_{\text{exp}} = \frac{2303}{N_A \cdot \pi \cdot e^2} \cdot \int \epsilon(\sigma) d\sigma \quad 2.43$$

mit

N_A = Avogadro-Konstante ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

e = Elementarladung ($1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

σ = Wellenzahl (cm^{-1})

$\epsilon(\sigma)$ = molarer Absorptionskoeffizient.

Der Absorptionskoeffizient $\epsilon_i(\sigma)$ wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben. Die gemessene Oszillatorstärke P_{exp} setzt sich additiv aus erzwungenen elektrischen Dipolübergängen P_{ED} und aus magnetischen Dipolübergängen P_{MD} zusammen.

$$P_{\text{EXP}} = P_{\text{ED}} + P_{\text{MD}} \quad 2.44$$

Die magnetischen Übergänge unterliegen nicht dem Laporteverbot, zeichnen sich jedoch durch sehr geringe Oszillatorstärken aus. Eine klare Unterscheidung zwischen elektronischen und magnetischen Übergängen ist jedoch häufig nicht möglich, da beide Übergangsarten nebeneinander vorliegen.

Die berechneten Oszillatorstärken für das Cm^{3+} -Ion sind mit den experimentell bestimmten Oszillatorstärken in Tabelle 2.5 verglichen [CAR75]. Für die Berechnung spielen hauptsächlich die elektrischen Dipolübergänge eine Rolle, lediglich für die Übergänge in die ersten zwei angeregten Zustände liefern magnetische Dipolübergänge einen nennenswerten Beitrag. Die Banden F, G und H weisen dabei die höchsten Oszillatorstärken auf.

Tabelle 2.5. Experimentell bestimmte und berechnete Oszillatorstärken für die Übergänge des $^{248}\text{Cm}^{3+}$ Ions in 1 M HClO_4 [CAR75].

Bande	Energie (cm^{-1})	$P_{\text{exp}} \times 10^6$	$P_{\text{calc}} \times 10^6$
A	17095	1.6	$2.0 P_{\text{ED}} + 0.2 P_{\text{MD}}$
B	20350	0.4	$0.6 P_{\text{ED}} + 0.2 P_{\text{MD}}$
C	21955	5.7	4.7
D	22435	0.7	0.01
E	23120	11	10
F	25250	49	52
G	26225	40	37
H	26630	35	34
I	28370	1.0	2.0
J	30030	1.1	1.1
K	30550	3.6	4.3
L	31500	8.2	9.5
M	32500	3.2	5.3
N	34540	12	8.4
O	35800	4.0	6.0
P	37010	1.2	0.3
Q	37995	2.0	0.6
R	39400	~ 10	5.1
S	40300	~ 1.6	44
T	41100	~ 10	1.8

2.5. Spektroskopische Eigenschaften der 5f-Elemente

Unter den Actiniden zeigen vor allem Pa(IV), UO_2^{2+} , Am(III), Cm(III), Bk(III) und Cf(III) eine Fluoreszenz in wässriger Lösung [HÜF78]. Die optischen Spektren zeichnen sich dabei durch elektronische Übergänge innerhalb der nur teilweise besetzten 5f-Schale aus und besitzen eine Vielzahl von schwachen aber sehr scharfen Banden [CAR85]. Die Energien der einzelnen Übergänge werden von der Elektronenkonfiguration und somit auch von der Oxidationsstufe des jeweiligen Actinidions bestimmt. Das Ligandenfeld hat durch die Abschirmung der gefüllten 6s- und 6p-Schalen nur einen geringen Einfluss auf die 5f-Elektronen. Die Ligandenfeldaufspaltung liegt im Bereich von 100 bis 1000 cm^{-1} und wird im Allgemeinen bei Raumtemperatur in Lösung nicht aufgelöst. Sie verursacht jedoch eine Veränderung der Lage der Energieniveaus, was sich in einer signifikanten Verschiebung der Emissionsmaxima der elektronischen Spektren widerspiegelt. Neben den scharfen, aber schwachen Banden der f-f-Übergänge sind auch Anregungen in die nächst höheren, unbesetzten d-Niveaus ($5f \rightarrow 6d$) möglich. Da diese nicht paritätsverboten sind weisen sie

höhere Intensitäten auf. Die Absorptionsmaxima liegen im UV-Bereich, spielen für die Speziation von Actiniden jedoch nur eine untergeordnete Rolle [CAR85]. Daneben können Übergänge aus besetzten Metallorbitalen in unbesetzte Ligandenorbitale oder von besetzten Ligandenorbitalen in unbesetzte Orbitale des f-Element-Ions auftreten (Charge-Transfer-Übergang).

2.5.1. Elektronische Struktur und Fluoreszenzeigenschaften von Cm(III)

Das optische Absorptionsspektrum von $^{244}\text{Cm(III)}$ in 1 M HClO_4 ist in Abbildung 2.10 gezeigt und setzt sich aus einer Vielzahl von f-f-Übergängen zusammen, die mit steigender Energie in alphabetischer Reihenfolge bezeichnet sind. Die intensivsten Absorptionsbanden zeigen hierbei die Übergänge F, G und H bei 396.6 nm (25250 cm^{-1} ; $\epsilon = 55.3\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), 381.1 nm (26225 cm^{-1} ; $\epsilon = 32.6\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) und 375.4 nm (26630 cm^{-1} ; $\epsilon = 29.3\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) (siehe Tabelle 2.5).

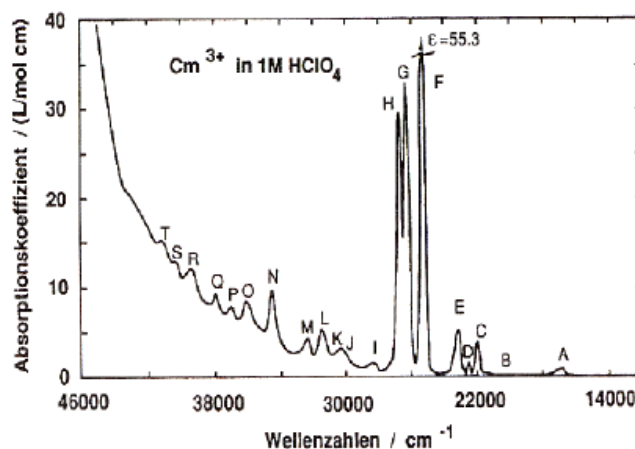


Abbildung 2.10. Absorptionsspektrum von $^{244}\text{Cm}^{3+}$ (0.06 M) in HClO_4 (1 M) [CAR75].

Ein Termschema, welches die Absorptions- und Emissionsprozesse von Cm(III) darstellt ist in Abbildung 2.11 links gezeigt. Nach Anregung des Cm(III)-Ions aus dem $^8\text{S}^{\prime}_{7/2}$ Grundzustand in das F-Niveau ($\lambda_{\text{ex}} = 396.6\text{ nm}$) relaxiert das System strahlungslos und populierte den A-Zustand ($^6\text{D}^{\prime}_{7/2}$; erster angeregter Zustand). Dieser Zustand ist in vier Kristallfeldniveaus aufgespalten. Da die Kristallfeldaufspaltung im kugelsymmetrischen Feld mit 304 cm^{-1} größer ist als die thermische Energie bei 298 K ($kT = 210\text{ cm}^{-1}$), ist bei Raumtemperatur im Wesentlichen das niedrigste Niveau des A-Zustandes populierte [CAR88]. Wie der A-Zustand, so ist auch der $^8\text{S}^{\prime}_{7/2}$ Grundzustand in vier Kristallfeldniveaus

2. Kenntnisstand der Literatur

aufgespalten, die jedoch energetisch eng benachbart sind ($\Delta E \sim 7.5 \text{ cm}^{-1}$) und als entartet angenommen werden können. Da der Einfluss der Kristallfeldaufspaltung auf die Multipllettzustände nur schwach ist, kann das Termschema auch auf andere Cm(III)-Verbindungen übertragen werden [EDE06].

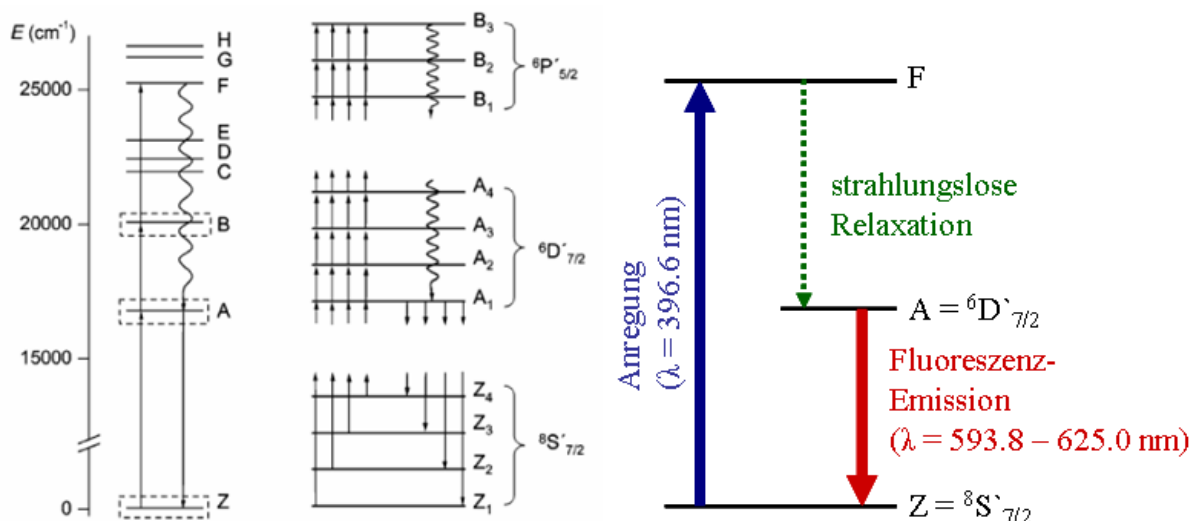


Abbildung 2.11. Energieniveaus des $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ions im Energiebereich von 0 bis 27000 cm^{-1} [CAR89] (**links**) und vereinfachtes Termschema von Cm(III) zur Darstellung des Fluoreszenzprozesses (**rechts**) [BEI91].

Das Fluoreszenzspektrum von Cm(III) in 0.1 M HClO_4 weist somit bei 25°C eine einfache Emissionsbande bei 593.8 nm mit einer Halbwertsbreite von 7.7 nm und einer leichten Schulter an der blauen Flanke auf (Abbildung 2.12). Diese Asymmetrie ist darauf zurückzuführen, dass auch höher liegende Kristallfeldniveaus des angeregten A Zustandes thermisch populiert werden (heiße Banden). Da Perchlorat in wässriger Lösung einen schwachen Liganden darstellt, ist das Cm(III)-Ion für ClO_4^- -Konzentrationen bis $8 - 9 \text{ mol/L}$ nur durch H_2O -Liganden koordiniert [BÜN79, LIN06].

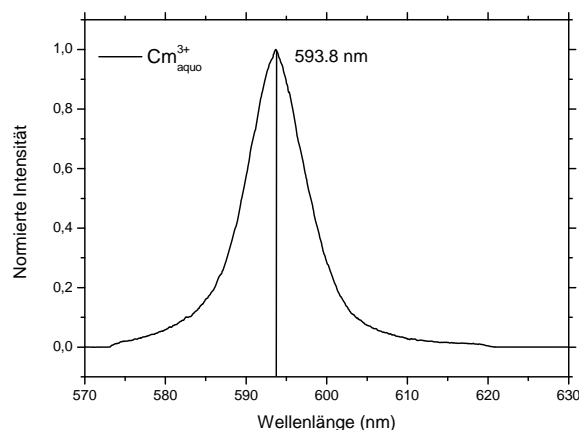


Abbildung 2.12. Fluoreszenzspektrum von Cm(III) in 0.1 M HClO_4 bei $T = 25^\circ\text{C}$.

Durch Austausch von H_2O - gegen komplexierende Liganden wird der A-Zustand weiter aufgespalten. Dadurch rückt das niedrigste A-Niveaus in Richtung des Grundzustandes, was eine niedrigere Energie des Übergangs und damit eine Rotverschiebung des Emissionsspektrums im Vergleich zum $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ion zur Folge hat. Die Veränderung der Cm(III)-Fluoreszenzspektren im Bezug zu $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ kann damit Informationen über die direkte chemische Umgebung des Cm(III) liefern.

2.5.2. Fluoreszenzlebensdauer

Neben den Fluoreszenzspektren können auch anhand der Fluoreszenzlebensdauer Informationen über die chemische Umgebung des Cm(III)-Ions erhalten werden. Der Zerfall des angeregten A-Zustand in den Z-Grundzustand folgt für eine Cm(III)-Spezies einem monoexponentiellen Zeitgesetz. Für mehrere Cm(III)-Spezies mit unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern τ wird eine mehrfach exponentielle Lebensdauer erwartet, wenn eine langsame Austauschkinetik zwischen den Liganden vorausgesetzt wird. Ist ein schneller Austausch der Liganden gegeben, so stellt τ den Mittelwert der Lebensdauern der einzelnen Spezies dar und der Zerfall folgt einem einfach monoexponentiellen Zeitgesetz.

Im Allgemeinen werden aufgrund der paritätsverbotenen f-f-Übergänge (siehe Kap. 2.4.2) und der geringen Übergangswahrscheinlichkeit lange Fluoreszenzlebensdauern erwartet. Die geringe, experimentell bestimmte Fluoreszenzlebensdauer für das hydratisierte Cm^{3+} -Ion ($\tau = 65 \mu\text{s}$, $T = 25^\circ\text{C}$) ist auf einen starken Quencheffekt von H_2O -Molekülen in der ersten Koordinationssphäre des Cm(III)-Ions zurückzuführen [KRO65, STE75]. Dabei findet ein strahlungsloser Energietransfer vom A-Zustand auf vibronische Zustände der komplexierenden OH-Gruppen statt. In H_2O ist dieser Transfer begünstigt, da die Energielücke zwischen dem $^8\text{S}'_{7/2}$ - und dem $^6\text{D}'_{7/2}$ -Zustand (ca. 17000 cm^{-1}) bereits von der vierten bis fünften OH-Oberschwingung überbrückt wird ($\nu_{\text{OH}} = 3405 \text{ cm}^{-1}$) (Abbildung 2.13) [HEL66]. Im Gegensatz hierzu findet sich bei D_2O -Liganden kein signifikanter Quencheffekt, da aufgrund der niedrigeren OD-Schwingungsfrequenz ($\nu_{\text{OH}} = 2520 \text{ cm}^{-1}$) die Energielücke zwischen dem A und Z-Zustand erst durch höhere Oberschwingungen überbrückt werden kann. Dies reduziert die Wahrscheinlichkeit eines Energietransfers deutlich.

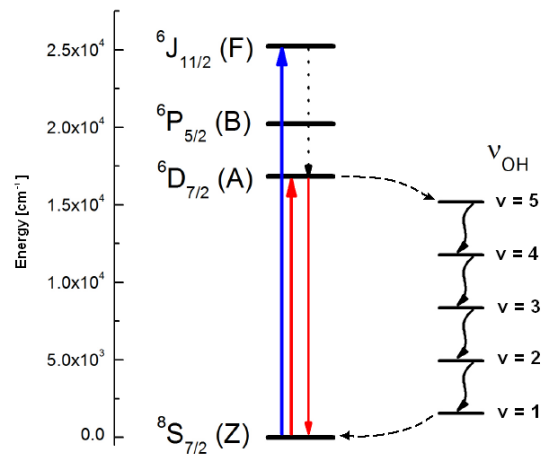


Abbildung 2.13. Strahlungslose Relaxation des ${}^6D'_{7/2}$ -Zustandes über Obertonschwingungen der OH-Bindung [SCH09].

Von Horrocks et al. [HOR79] wurde in H_2O/D_2O -Systemen ein linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl der H_2O -Liganden in der ersten Koordinationssphäre und der Lebensdauer des $Eu(III)$ -Ions bestimmt [HOR79]. In weitergehenden Studien wurde von Kimura et al. [KIM94] eine ähnliche Gleichung für $Cm(III)$ aufgestellt. Die Anzahl der Wasserliganden in der ersten Koordinationssphäre des jeweiligen Kations kann danach mit

$$Eu(III): \quad n_{H_2O} = 1.07 \cdot k_{obs} - 0.62 \quad 2.45$$

$$Cm(III): \quad n_{H_2O} = 0.65 \cdot k_{obs} - 0.88 \quad 2.46$$

bestimmt werden, wobei $k_{obs} = \tau^{-1}$ (k_{obs} in ms^{-1}) und n_{H_2O} die Anzahl an H_2O -Liganden in der ersten Koordinationssphäre ist.

3. Material und Methoden

3.1. Untersuchte Mineralphasen

3.1.1. Gibbsit (α -Al(OH)₃) und Bayerit (β -Al(OH)₃)

Kristallines Aluminiumhydroxid kommt in drei Modifikationen vor, Gibbsit (α -Al(OH)₃), Bayerit (β -Al(OH)₃) und Nordstrandit (γ -Al(OH)₃). Gibbsit ist die bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck thermodynamisch stabilste Aluminium(hydr)oxidphase. Bayerit und Nordstrandit sind metastabil und gehen langsam in Gibbsit über. Alle Modifikationen besitzen als strukturelle Einheit ein zentrales Al-Atom, das von sechs OH-Gruppen oktaedrisch koordiniert ist, wobei jede OH-Gruppe zwei Al-Atomen angehört. Somit liegen kantenverknüpfte Al(OH)₆-Oktaeder vor, in denen jede übernächste Schicht zu 2/3 mit Al³⁺-Ionen besetzt ist. Die Modifikationen unterscheiden sich in der Abfolge der OH-Schichten. Während beim Gibbsit (kubisch-dichteste Packung von OH⁻-Ionen) die Hydroxylionen der unteren direkt auf denen der oberen Schicht liegen (Schichtfolge AB BA), stehen sie beim Bayerit (hexagonal-dichteste Packung von OH⁻-Ionen) auf Lücke (Schichtfolge AB AB; Abbildung 3.1, links). Zwischen diesen Schichten befinden sich demnach trigonal-prismatische (Gibbsit) bzw. oktaedrische (Bayerit) Lücken. Die Kristallstruktur von Nordstrandit baut sich aus einer alternierende Abfolge von Gibbsit- und bayerit-ähnlichen Schichten auf (Schichtfolge: AB AB BA BA usw.). Diese Unterschiede führen zu einer unterschiedlichen Morphologie der jeweiligen Kristalle. Gibbsit kristallisiert in Form flacher, hexagonaler Kristalle mit einer ausgeprägten Basalfläche und kleinen Seitenflächen (Abbildung 3.1, mitte). Bayeritkristalle bilden sich bevorzugt in z-Richtung aus. Sie besitzen eine stäbchenförmige Struktur mit dominierenden Seitenflächen und einer kleinen Basalfläche (Abbildung 3.1, rechts) [SCH70]. Die Gibbsit- und Bayerit-Basalfläche baut sich aus doppelt-koordinierten Aluminolgruppen auf (Flächendichte $N_S = 13.8 \text{ nm}^2$), während an den Kristallkanten einfach- und doppelt-koordinierte OH-Gruppen zu finden sind (Gibbsit: $N_S = 8.15 \text{ nm}^2$; Bayerit: $N_S = 8.35 \text{ nm}^2$) [HIE99] (Kapitel 2.3.1.2).

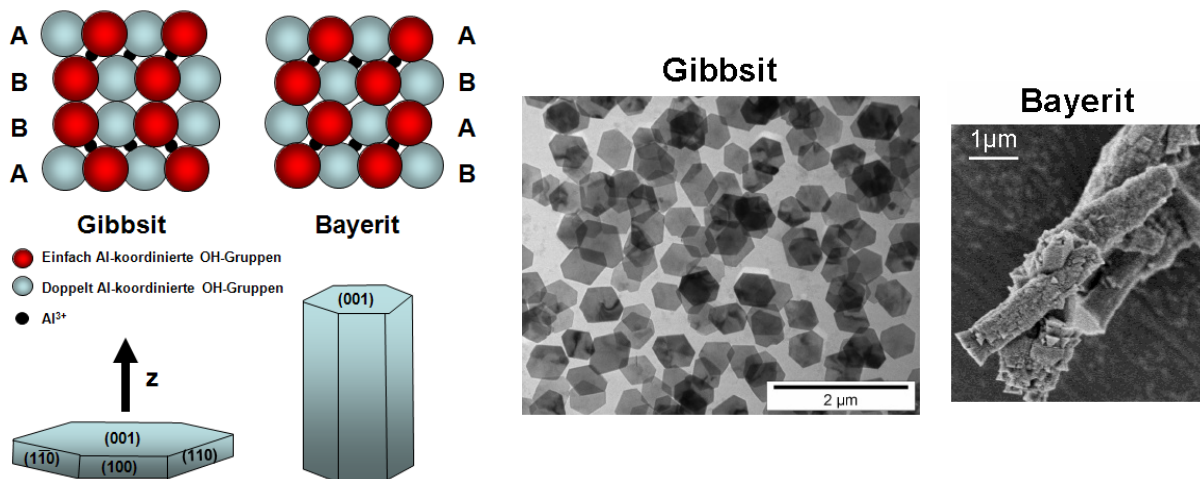


Abbildung 3.1. Schichtfolge und schematische Darstellung der Aluminiumhydroxide Gibbstit und Bayerit (**links**). TEM-Aufnahme von Gibbstit- [WIJ05] (**mitte**), und SEM-Aufnahme von Bayeritkristallen [LEF03] (**rechts**).

In vorangegangenen Experimenten wurde die Gd(III)- und Cm(III)-Sorption an zwei Gibbstit Suspensionen untersucht. Die erste Gibbstitprobe (G1) wurde von Bickmore und Mitchell (Brigham Young University, Utah) als gefriergetrocknetes Pulver erhalten [MIT05]. Die Darstellung verlief über Titration von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ mit NaOH bis $\text{pH} = 4.5$ (Bildung von amorphem Aluminiumhydroxid) und nachfolgende Dialyse bei 70°C . Die zweite Gibbstitprobe (G2) wurde am INE, Karlsruhe durch Titration von AlCl_3 mit NaOH bis $\text{pH} = 4.5$ und nachfolgender Dialyse bei 70°C hergestellt und als Suspension aufbewahrt [HUI09]. Ihr pH-Wert betrug zunächst $\text{pH} = 4.2$, veränderte sich aber langsam mit der Zeit. Der zuletzt gemessene pH-Wert betrug $\text{pH} = 4.0$ (ca. 3 Jahre nach der Herstellung). Die Darstellung einer im Löslichkeitsminimum äquilibrierten Gibbstitsuspension wird in Kapitel 4.1 näher beschrieben. Mittels Mikroelektrophoresemessungen wurde der isoelektrische Punkt mit 11.1 bestimmt [HUI09].

3.1.2. Korund-($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)-Pulver und Saphir-($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)-Einkristalle

Natürlich vorkommendes Al_2O_3 kommt in der Modifikation $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund) vor, synthetisch hergestelltes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ besitzt aufgrund einer hohen Oberfläche große Bedeutung als Trägermaterial für Katalysatoren [HOL95]. Daneben existieren weitere Al_2O_3 -Modifikationen (η -, δ -, Θ - Al_2O_3) [FRA07]. In der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Struktur bilden die O^{2-} -Ionen eine hexagonal dichteste Kugelpackung, in der sich die Al^{3+} -Ionen auf $2/3$ der vorhandenen Oktaederlücken verteilen, so dass jedes Aluminiumion oktaedrisch von sechs Sauerstoffen und jedes Sauerstoffanion verzerrt tetraedrisch von vier Aluminiumionen umgeben ist. Die γ -

Al_2O_3 -Struktur unterscheidet sich von der α - Al_2O_3 -Struktur durch eine kubisch-dichteste Packung von O^{2-} -Ionen, in welcher Aluminium statistisch auf die tetraedrischen und oktaedrischen Lücken verteilt ist: $\text{Al}(\text{Al}_{5/3}\square_{1/3})\text{O}_4$ (\square = Leerstelle). Da diese Lücken in Spinellen häufig von zwei- bzw. dreiwertigen Kationen eingenommen werden, geht man beim γ - Al_2O_3 auch von einer defekten Spinell-Struktur aus [HOL95]. Von der γ - Al_2O_3 -Struktur leiten sich die Modifikationen δ - Al_2O_3 (mit einer geordneten Verteilung von Al^{3+} auf die Oktaeder- und Tetraederlücken) und Θ - Al_2O_3 (Al^{3+} auf jeweils der Hälfte der Oktaeder- und Tetraederlücken) ab. In der Al_2O_3 -Eloxal-Schutzschicht sind in der kubisch-dichtesten O^{2-} -Ionenpackung nur die oktaedrischen Lücken mit Al^{3+} besetzt. Das β - Al_2O_3 wurde zuerst als eine weitere Modifikation gehalten, ist jedoch nur in Anwesenheit von Natrium als Natrium- β -aluminat mit der Zusammensetzung $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) stabil.

Tabelle 3.1. Elementzusammensetzung von α - Al_2O_3 (TAIMICRON TM-DAR).

Al_2O_3 (%)	Verunreinigungen (ppm)										
	Si	Fe	Na	K	Ca	Mg	Cu	Cr	Mn	U	Th
> 99.99	10	8	8	3	3	3	1	< 1	< 1	< 0.004	< 0.005

α - Al_2O_3 -Pulver wurde von Taimei Chemicals, Tokio, Japan (TAIMICRON TM-DAR) erhalten. Die Darstellung erfolgte über die thermische Zersetzung von Dawsonit ($\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$), die Elementzusammensetzung ist in Tabelle 3.1 gezeigt. SEM-Aufnahmen zeigen eine homogene Mikrostruktur mit sphärischen, 150 - 200 nm großen Partikeln (Abbildung 3.2). Die spezifische Oberfläche wurde mittels BET-Messung mit $14.5 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt. Anhand einer am INE, Karlsruhe durchgeführten XPS-Untersuchung konnte keine Oberflächenverunreinigung festgestellt werden, so dass das Korundpulver ohne Vorbehandlung verwendet wurde.

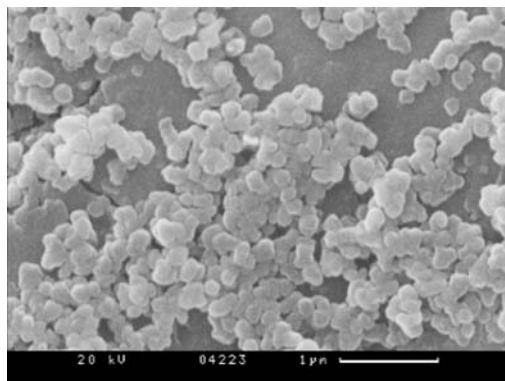


Abbildung 3.2. SEM-Aufnahme der untersuchten α - Al_2O_3 -Partikel (TAIMICRON TM-DAR).

Ein wichtiger Aspekt für das Verständnis der Sorptions- und Einbauprozesse ist eine detaillierte Kenntnis der Eigenschaften und Struktur (Verteilung und Konzentration) der reaktiven Oberflächenbindungsplätze. Da diese Informationen für natürliche Minerale und kommerziell erhältliche Aluminapulver nicht, oder nur in einem unzureichenden Maß vorhanden sind, ist der Einsatz von Einkristalloberflächen eine viel versprechende Möglichkeit, die Prozesse an Mineraloberflächen besser zu verstehen. Aufgrund ihrer definierten Oberflächen, der geringen Rauigkeit und der Verfügbarkeit unterschiedlicher Kristallflächen sind Einkristalle hervorragend für TRLFS-Untersuchungen geeignet. Saphir-Einkristalle mit (001)- und (110)-Orientierung wurden von MaTecK, Jülich, Deutschland erhalten. Die beidseitig polierten, 1 cm x 1 cm x 0.5 mm großen Kristalle besitzen eine Oberflächenrauigkeit von $< 10 \text{ \AA}$ und eine Oberflächenebenheit von $0.3 \text{ \mu m}/10 \text{ mm}$. Die (001)-Oberfläche ist, entsprechend zur $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Basalfläche, aus doppelt-koordinierten Aluminolgruppen aufgebaut ($N_s = 13.7 \text{ nm}^{-2}$). Im Gegensatz dazu finden sich auf der (110) einfach-, doppelt- und dreifach-koordinierten Aluminolgruppen in gleicher Anzahl ($N_s = 5 \text{ nm}^{-2}$) [BAR96b].

3.1.3. „ Al_{13} “

$\text{Al}(\text{III})$ kann unter sauren und basischen Bedingungen aus den Aluminiumhydroxid- und Aluminiumoxid-Festphasen durch Auflösung freigesetzt werden, wobei die Konzentration des gelösten Aluminiums stark vom pH-Wert der Lösung abhängt. Die Auflösung der Festphasen und nachfolgende Hydrolyse von gelöstem $\text{Al}(\text{III})$ kann zur Bildung von mononuklearen (AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Al}(\text{OH})_4^-$) sowie polynuklearen (z. B. $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+} = \text{„Al}_{13}\text{“}$) Spezies führen [BAE76]. Von diesen polynuklearen Spezies besitzt das am besten charakterisierte Al_{13} -Kation eine Struktur, wie sie für ϵ -Baker-Figgs-Keggin-Cluster beschrieben wird (Abbildung 3.3). Es wurde zuerst als Sulfat- und Selenatsalz isoliert [JOH60a, JOH60b, CAS05a] und baut sich aus einem tetraedrischen $\text{Al}(\text{O})_4$ -Zentrum auf, das von zwölf kantenverknüpften $\text{Al}(\text{O}/\text{OH}/\text{OH}_2)_6$ -Oktaedern umgeben ist. Die zwölf Oktaeder ordnen sich dabei zu vier trimer-planaren Gruppen Al_3O_{13} an, die das tetraedrische Zentrum koordinieren. ϵ - Al_{13} besitzt eine Vielzahl an Oberflächen $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ -Gruppen. So sitzt an jeder freien Oktaederecke eine terminale H_2O -Gruppe ($\eta\text{-H}_2\text{O}$). Zwölf OH -Gruppen liegen an den Kanten zweier gebundener Oktaeder und werden in zwei Gruppen aufgeteilt, je nachdem wie sie zur zentralen $\text{Al}(\text{O})_4$ -Gruppe ausgerichtet sind ($\mu\text{-OH}^a$ und $\mu\text{-OH}^b$). Das $\text{Al}(\text{O})_4$ Zentrum ist via vier Sauerstoffe ($\mu_4\text{-O}$) gebunden. Die Kristallstruktur des ϵ - Al_{13} -

Sulfatsalzes zeigt eine leichte Verzerrung der tetraedrischen Struktur. Der Grund hierfür ist die Größe des Al^{3+} -Kations, das zu klein ist, um die Tetraederlücke ideal auszufüllen ($r^{\text{IV}} = 0.39 \text{ \AA}$ [SHA76]) [BRA90]. Aufgrund der terminalen Wasserliganden, reagiert Al_{13} als polyprotische Säure mit 12 identischen funktionellen Gruppen. Die gezielte Synthese des ϵ - Al_{13} Kations erfolgt durch Titration von Al(III)-haltigen Lösungen ($1 \text{ M} > [\text{Al}] > 10^{-5} \text{ M}$) mit NaOH zu einem OH/Al-Verhältnis von 2.1 bis 2.5 bei erhöhten Temperaturen (80 - 90°C). Im Folgenden soll für die Polyoxometallate der Begriff „Cluster“ verwendet werden. Neben den reinen Al_{13} Clustern sind die heteroatomigen Cluster GaAl_{12} ($\text{GaO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$) [BRA92] und GeAl_{12} ($\text{GeO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{8+}$) [LEE02] bekannt. In diesen wird das zentrale Al-Atom durch Ga(III) bzw. Ge(IV) ersetzt. Das GaAl_{12} -Kation wird aus Aluminium- und Galliumhaltigen Lösungen (Verhältnis Al/Ga = 12/1) synthetisiert. Es besitzt eine höhere Symmetrie als das ϵ - Al_{13} , da das Ga^{3+} -Ion ($r^{\text{IV}} = 0.47 \text{ \AA}$; [SHA76]) besser als Al^{3+} in die zentrale Tetraederlücke passt. Dies bedingt erstens seine - in Konkurrenz zu Al_{13} - bevorzugte Bildung aus aluminium- und galliumhaltigen Lösungen und zweitens seine höhere thermische Stabilität [BRA90]. Das GeAl_{12} -Kation besitzt aufgrund der höheren Ladung des Zentralmetalls (Ge^{4+} ; für den vollständig protonierten Cluster ergibt sich demnach eine Ladung von +8) die kürzeste Zentralmetall-Sauerstoff-Bindung der beschriebenen Keggin-Cluster (Al-O: 1.831(4) Å, Ga-O: 1.879(5) Å, Ge-O: 1.809(8) Å). Diese kurze Ge-O-Bindung ist für eine Verzerrung der GeAl_{12} -Cluster verantwortlich [LEE01]. Allgemein nimmt die Stabilität in der Reihe Ga(III) > Al(III) > Ge(IV) ab [LEE02].

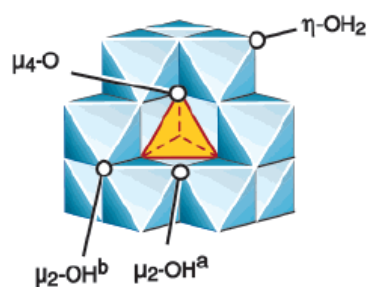


Abbildung 3.3. Struktur des ϵ -Keggin-Kations Al_{13} . Dieses besteht aus vier planar-trimeren Al_3O_{13} -Gruppen, die ein tetraedrisches $\text{Al}(\text{O})_4$ -Zentrum (gelb) koordinieren [CAS05a].

3.2. Umwandlung der Mineralphasen

Aluminiumoxide bilden in wässriger Lösung durch Hydrolyse von Al-O-Bindungen oberflächlich Hydroxidschichten aus. Eng et al. [ENG00] haben gezeigt, dass (001)-Einkristalloberflächen von α - Al_2O_3 in Gegenwart von Wasserdampfdruck ($p = 1 \text{ Torr}$) bei 300 K vollständig hydratisiert sind, und sich eine Mischung aus der α - Al_2O_3 Bulk- und

Gibbsitstruktur ausbildet. Schon zuvor wurden ähnliche Ergebnisse an α - Al_2O_3 -Einkristallen [LIU98] und an α - Al_2O_3 -Pulvern [LEE95] beschrieben. In Analogie dazu zeigt auch γ - Al_2O_3 eine Phasenumwandlung. So wurde in einer vier Monate gealterten γ - Al_2O_3 -Suspension mittels XRD die Bildung einer Bayeritphase nachgewiesen [DYE93]. Ähnliche Ergebnisse zeigen auch FTIR-Untersuchungen (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) an 4 bis 5 Wochen lang gealterten γ - Al_2O_3 -Suspensionen [LAI98]. Diese Umwandlung ändert die Oberflächeneigenschaften der Oxide in wesentlicher Weise. So sind zum Beispiel Säure-Base-Titrations nicht mehr reproduzierbar, wenn das untersuchte Oxid für mehrere Wochen in einer wässrigen Lösung gelagert wurde [LEF02a]. Neben der Bildung einer oberflächlichen Hydroxidschicht treten auch Auflösungs- und Ausfällungsreaktionen auf. Dies kann zu einer an Al(III) übersättigten Lösung führen, aus der sich durch Ausfällungsreaktionen schwerer lösliche Al(OH)_3 -Festphasen bilden können. So konnte in einer gealterten γ - Al_2O_3 Suspension (1 bis 6 Monate bei $\text{pH} \sim 7.8$; 0.1 M NaNO_3) anhand verschiedener Methoden (XRD, SEM, IR, XPS) sowohl die Umwandlung der oxidischen- in eine hydroxidische Oberfläche, wie auch die Gegenwart von großen ($\sim 500 \text{ nm}$) Bayeritpartikeln nachgewiesen werden [LEF02a]. Diese Umwandlung wird durch die Bildung einer amorphen, hydratisierten Phase eingeleitet, auf welche anschließend die Bildung von Bayerit folgt. pH-abhängige XRD- und TEM-Untersuchungen an γ - Al_2O_3 Suspensionen konnten zeigen, dass Auflösungs- und Ausfällungsprozesse im sauren pH-Bereich zur Bildung von Gibbsit, und im neutralen und alkalischen pH-Bereich zur Bildung von Bayerit führen [CAR07].

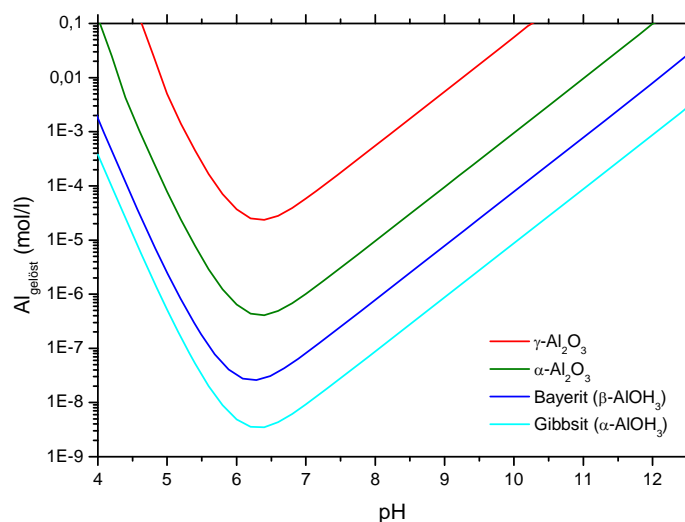


Abbildung 3.4. Löslichkeitsdiagramm der Aluminium(hydr)oxide in Abhängigkeit vom pH-Wert. Daten erhalten von Lützenkirchen, INE, Karlsruhe.

In Abbildung 3.4 sind die Stabilitätskurven von Korund (α - Al_2O_3), γ - Al_2O_3 , Gibbsit (β - $\text{Al}(\text{OH})_3$) und Bayerit (β - $\text{Al}(\text{OH})_3$) bei 25°C gezeigt. Wie zu erkennen ist, sind die Aluminiumhydroxide in wässriger Lösung über den gesamten pH-Bereich thermodynamisch stabiler als die Aluminiumoxide, das Löslichkeitsminimum liegt bei $\text{pH} \sim 6$. Die Löslichkeitskurve verläuft im sauren Bereich steiler als im basischen, die Aluminiumkonzentrationen bei $\text{pH} = 4$ und 11 sind in etwa gleich. Durch die höhere Löslichkeit von Bayerit im Gegensatz zu Gibbsit sollte letzteres die bei Ausfällungsreaktionen bevorzugte, thermodynamisch stabile Phase sein. Jedoch konnten Carrier et al. [CAR07] zeigen, dass die pH-abhängige Speziation von Al(III) in Lösung einen wichtigen Beitrag zur Bildung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Festphasen durch Ausfällungsreaktionen darstellt. So führt bei hohen pH-Werten die Kondensation von $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (Al(III) in tetraedrischer Koordination) zur Bildung von Bayerit, während sich bei niedrigen pH-Werten durch eine Kondensation von Al(III)-Monomeren und -Polymeren (Al^{3+} , $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$; Al(III) in oktaedrischer Koordination) Gibbsit bildet. Weiter kann die Abfolge der Stabilitäten durch eine Vergrößerung oder Verkleinerung der Phasenoberfläche beeinflusst werden, wodurch es zu Umkehrungen der Sequenz kommen kann [NAV01].

3.3. Angewandte Untersuchungsmethoden

3.3.1. Mikroelektrophorese

Mit Hilfe der Mikroelektrophorese kann die Wanderungsgeschwindigkeit v bzw. die elektrophoretische Mobilität $u_E = v/E$ von geladenen Partikeln im elektrischen Feld E bestimmt werden. Aus der elektrophoretischen Mobilität u_E kann dann unter gewissen Annahmen auf das ζ -Potential und die Partikelgröße geschlossen werden.

In wässrigen Elektrolytlösungen sind geladene Partikel von Ionen umgeben, deren Einfluss durch das Prinzip der elektrischen Doppelschicht in der Nähe der geladenen Oberfläche beschrieben wird (vgl. Kap. 2.3.1.2 und Abbildung 2.8). Das *Stern-Modell* teilt die Zone nahe der Oberfläche in zwei Ladungsschichten unterschiedlicher Ionenkonzentrationen, die Helmholtz-Schicht und die diffuse Schicht auf. Die Ionen in der Helmholtz-Schicht (*Stern-Schicht*) sind fest an die Oberfläche gebunden und werden in einem elektrischen Feld mit der Oberfläche bewegt. Die Grenze zwischen den mit dem Partikel mitgeführten Ionen und der diffusen Schicht wird als Scherschicht (*shear plane*), das an dieser Grenzfläche anliegende Potential als ζ -Potential bezeichnet. Da diese Grenze nicht mit der *Stern-Schicht*

übereinstimmt sondern innerhalb der diffusen Schicht liegt, gilt $\zeta > \Psi_d$. Zur Bestimmung von ζ aus elektrophoretischen Messungen wird jedoch meist $\zeta = \Psi_d$ angenommen.

Bewegt sich ein Teilchen in einem elektrischen Feld mit einer konstanten Geschwindigkeit, so ist die Summe der auf das Teilchen wirkenden Kräfte Null. Diese Kräfte sind die treibende elektrostatische Kraft $F_1 = QE$, die auf die Oberflächenladung wirkt sowie die Reibungskraft F_2 , welche einen Widerstand erzeugt, wenn sich das Teilchen durch eine Lösung bewegt [BAU97]. Für ein sphärisches Teilchen gilt für die Reibungskraft F_2 nach Stokes:

$$F_2 = -6\pi\eta av \quad 3.1$$

mit

η = dynamische Viskosität (kg/(m·s))

v = Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen im el. Feld (m/s)

a = Teilchenradius (m).

Des Weiteren übt das angelegte elektrische Feld ebenfalls eine Kraft auf die Lösungsmittelmoleküle aus, deren Fluss eine Bremskraft F_3 (Retardationskraft) auf das Teilchen ausübt. F_3 hängt von der Zusammensetzung der elektrischen Doppelschicht und von der Mobilität der Ionen ab. Bei einem bewegten Teilchen sind die Mittelpunkte der Partikelladung und der Ladung der elektrischen Doppelschicht nicht deckungsgleich. Die daraus entstehende Relaxationskraft F_4 verursacht eine weitere bremsende Wirkung auf die Partikel. Henry hat für sphärische Partikel den folgenden Zusammenhang zwischen der elektrophoretischen Mobilität u_E und dem ζ -Potential aufgestellt [HEN48]:

$$u_E = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\xi}{3\eta} \cdot f(\kappa a) \quad 3.2$$

u_E = Elektrophoretische Mobilität

ζ = ζ -Potential (mV)

η = Viskosität

$f(\kappa a)$ = Henry-Funktion.

Die Henry-Funktion ist abhängig vom Partikelradius a und der Dicke der diffusen Schicht κ^{-1} . Es existieren zwei Grenzfälle, die eine Lösung dieser Gleichung ermöglichen:

- Für niedrige Elektrolytkonzentrationen mit $ak \ll 1$ (*Hückel-Näherung*), d.h. der Teilchenradius a ist sehr viel kleiner als die Dicke der diffusen Schicht κ^{-1} , erhält man

$$u_E = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\xi}{3\eta} \quad 3.3$$

- Für hohe Elektrolytkonzentrationen mit $ak \gg 1$ (*Smoluchowski-Näherung*), d.h. der Teilchenradius a ist sehr viel größer als die Dicke der diffusen Schicht κ^{-1} , ergibt sich

$$u_E = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\xi}{\eta} \quad 3.4$$

Das ζ -Potential der untersuchten Al_2O_3 - und $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Suspensionen (1 g/L) in MilliQ-Wasser und in verschiedenen Elektrolyten (NaCl , NaClO_4) bei unterschiedlichen Konzentrationen (0.001 - 0.1 M) wurde in Abhängigkeit vom pH-Wert ($3 < \text{pH} < 11$) bestimmt. Hierzu wurden 50 mg Substanz in 50 mL der gewünschten Elektrolytkonzentration in einem LDPE Gefäß (Kautex) suspendiert. Die Suspension wurde zur Einstellung eines chemischen und physikalischen Gleichgewichts 1 Stunde unter Argon gerührt. pH-Anpassungen erfolgten mit 0.1, 0.01 und 0.001 M HClO_4/HCl bzw. NaOH , der pH-Wert wurde mit einer WTW SenTix 8i pH-Elektrode und einem Schott CG810 pH-Meter gemessen. Durch Oberflächenauflösung und die Bildung gelöster Aluminiumspezies, die ihrerseits durch Reaktionen mit H^+ und OH^- den pH-Wert der Suspension beeinflussen, kann nach Einstellung eines bestimmten pH Wertes eine zeitlich verzögerte Verschiebung des pH-Wertes auftreten [JAI08]. Um einerseits eine ausgeprägte Oberflächenauflösung zu vermeiden, andererseits einen Gleichgewichtszustand zwischen Lösung und Oberfläche herzustellen, wurde jede Probe 2 bis 5 Minuten in der Elektrolytlösung gerührt. Für die Messung wurden 1.7 mL Suspension in eine Messzelle (Sarstedt, Acryl) überführt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Elektroden vollständig von der Suspension bedeckt und keine Luftblasen in der Messzelle vorhanden waren. Die Messungen wurden an einem Zeta Plus, Zeta Potential Analyser (Brookhaven Instruments Corporation) durchgeführt. Zur Berechnung des ζ -Potentials wurde die *Smoluchowski Näherung* verwendet.

3.3.2. Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

Die TRLFS Untersuchungen zur Cm(III) Sorption wurden mit einem Nd:YAG-gepumpten Farbstoff Lasersystem (Continuum, Powerlite 9030, ND 6000) durchgeführt. Die Fundamentalwellenlänge des Nd:YAG-Lasers von $\lambda = 1064$ nm wird durch eine optische Einheit (Second Harmonic Generator, SHG und Third Harmonic Generator, THG) auf $\lambda = 355$ nm transformiert. Die Arbeitsfrequenz beträgt 10 Hz. Für die f-f Anregung von Cm(III) wurde der Farbstoff Exalite 398 (Radiant Dyes) verwendet. Dieser emittiert in einem Bereich zwischen 391 nm und 405 nm mit einer Effizienz von 22 %. Der schematische Aufbau des Lasersystems ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Die Anregung von Cm(III) erfolgte bei einer Wellenlänge von $\lambda = 396.6$ nm. Die Laserpulsenergie lag zwischen 2.0 und 3.0 mJ und wurde mit einem Energiemessgerät (Ophir Energy Meter) kontrolliert. Zur Detektion der Fluoreszenzemission wurde ein optischer Vielkanalanalysator verwendet. Das System bestand aus einem Polychromator (Chromex 250is) mit wechselbaren Gittern (300, 600 und 1200 Linien/mm) und einer nachgeschalteten ICCD Kamera. Dieser Aufbau ermöglicht die Erfassung der Cm(III)-Fluoreszenzemission (1200 Gitter). Zur Diskriminierung von Rayleigh- und Ramanstreuung sowie kurzlebiger, störender Emissionen, wurden die Fluoreszenzspektren mit einem zeitlichen Delay zum Laserpuls von 1 μ s aufgenommen. Die Aufnahme zeitaufgelöster Fluoreszenzemissionsspektren (für Lebensdauermessungen) wurde über einen Pulsgenerator (PG200) gesteuert. Die Fluoreszenzemissionsspektren wurden mit einem 300 Linien/mm-Gitter, in einem Zeitintervall von 1 ms im Bereich zwischen 570 und 630 nm aufgenommen. Die Delayzeit zwischen Laserpuls und Öffnung der Kamera wurde dabei in Intervallen von 10 bis 15 μ s variiert. Die erste Messung wurde bei der längsten Delayzeit durchgeführt, die kürzeste Delayzeit auf 1 μ s eingestellt. Zur Auswertung wurde die Fläche eines Emissionsspektrums durch Integration bestimmt und gegen die Delayzeit aufgetragen. Durch den Abfall der Fluoreszenzintensität mit der Zeit können die Fluoreszenzlebensdauern der Cm(III)-Spezies bestimmt werden.

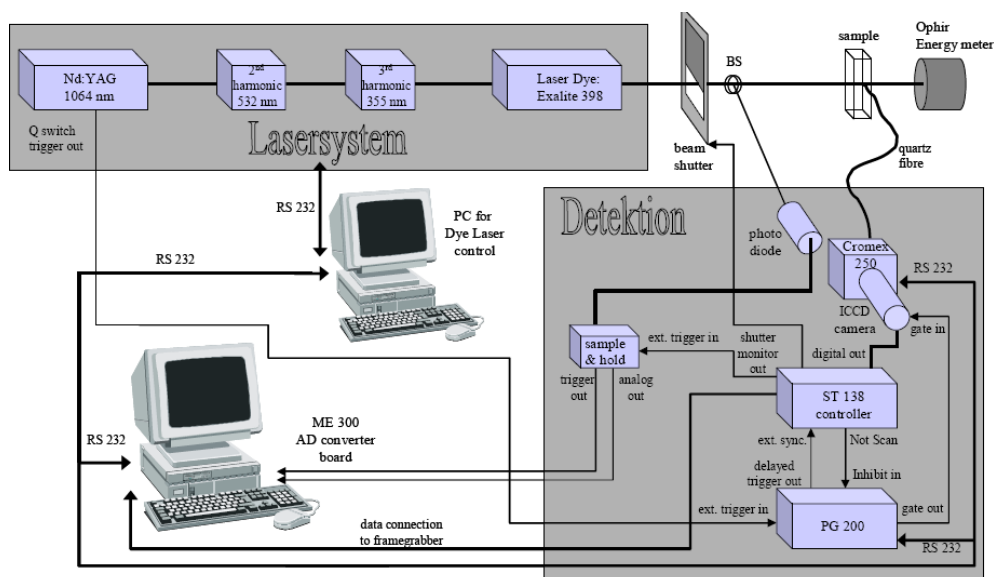


Abbildung 3.5. Schematische Skizze des verwendeten Lasersystems [MAR06].

Die Probenlösungen (ca. 3 mL) wurden in verschlossene Quarz-Küvetten (Fa. Helma) unter Argonatmosphäre abgefüllt. Während der Messungen wurden sie kontinuierlich mit Hilfe eines Magnetrührers durchmischt, um eine Sedimentation des Feststoffes in der Suspension zu verhindern. Zur Überprüfung wurde jeweils zu Beginn einer Messserie ein Emissionsspektrum einer Cm^{3+} -Standardlösung (pH < 1, in 0.1 M HClO_4) mit bekanntem Peakmaximum ($\lambda_{\text{max}} = 593.8 \text{ nm}$) aufgenommen. Zur Aufnahme und Verarbeitung der Spektren und Lebensdauern wurde das Computerprogramm WinSpec 1.6.2 (Princeton Instruments, 1997) benutzt.

3.3.3. Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ist eine spektroskopische Methode, die es ermöglicht, Informationen über den chemischen Zustand (Oxidationsstufe) eines Atoms und seine Koordinationschemie (Art der Nachbaratome sowie deren Anzahl und Abstände) zu erhalten.

Bei der XAS wird die zu untersuchende Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung, die in einer Synchrotronquelle erzeugt wird, bestrahlt. Bei sukzessiver Erhöhung der Energie werden die Röntgenabsorptionskanten der Elemente in einer Probe vermessen, wobei Wechselwirkungen mit den Elektronen aus den innersten Schalen der Elektronenhülle (K- und L-Schale) stattfinden. Die Absorption wird dabei durch das Lambert-Beer'sche Gesetz beschrieben (Gleichung 3.5).

$$I_{\text{abs}}(E) = I_0(E) \cdot e^{-\mu(E)d} \quad 3.5$$

$\mu(E)$ ist der lineare Absorptionskoeffizient (cm^{-1}) und d (cm) die Dicke der Probe. Das Prinzip der XAS besteht nun in der Messung der Variation des Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ in Abhängigkeit der Energie der einfallenden Röntgenstrahlung im Bereich der Absorptionskante. Mit zunehmender Energie verringert sich zunächst die Absorption (Vorkantenbereich). Erst wenn die Energie eines Photons ausreicht, um ein Innerschalenelektron eines Atoms in der Probe anzuregen, steigt die Absorption sprunghaft an, wobei die Ionisationsenergie und die Lage der Absorptionskanten elementspezifisch sind (Abbildung 3.6 links).

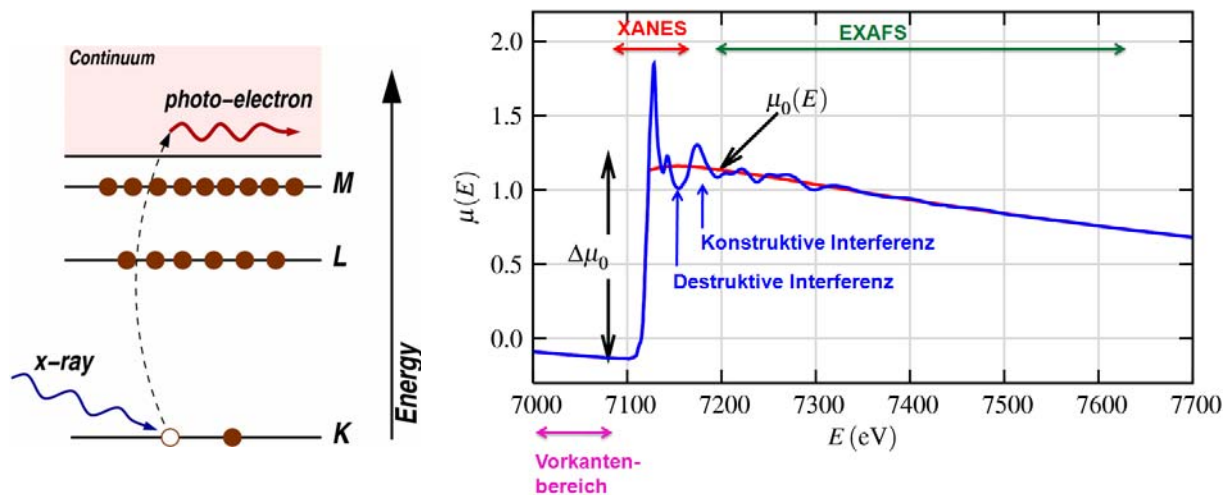


Abbildung 3.6. Photoelektrischer Effekt, bei dem ein Röntgenphoton absorbiert und ein kernnahes Elektron aus dem Atom herausgeschlagen wird (**links**) und Absorptionsspektrum mit Vorkanten-, XANES- (mit Absorptionskante) und EXAFS-Bereich (**rechts**) [NEW04].

Das ins Kontinuum angeregte Photoelektron kann als Welle mit einer Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad 3.6$$

beschrieben werden. Seine kinetische Energie $E_{\text{kin}} = E_{\text{phot}} - E_0$ ist nach Gleichung 3.7 mit dem Wellenvektor k verbunden.

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_{\text{phot}} - E_0)} \quad 3.7$$

m: Masse des Elektrons

\hbar : reduziertes Plancksches Wirkungsquantum

E_0 : Bindungsenergie der Photoelektronen (\sim Kantenlage)

Das Absorptionsspektrum wird in drei Bereiche unterteilt (Abbildung 3.6 rechts):

- Vorkantenbereich
- XANES (*X-Ray Absorption Near-Edge Structure* bzw. Kantennaher-Röntgen-Absorptions-Feinstruktur-Bereich, Absorptionskante)
- EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure* bzw. Kantenferner-Röntgen-Absorptions-Feinstruktur-Bereich, erstreckt sich oberhalb der Absorptionskante)

Der XANES-Bereich wird von Übergängen der kernnahen Elektronen in die niedrigsten unbesetzten oder nur teilweise besetzten Niveaus bestimmt. Aus dem XANES-Spektrum lassen sich durch Vergleich mit Referenzspektren Informationen über die Valenz und Koordinationsgeometrie erhalten. Im EXAFS-Bereich kommt es zu Rückstreuprozessen mit Nachbaratomen, die Rückstreuwellen erzeugen. Die Interferenz der Emission und der Rückstreuung erzeugen im Absorptionsspektrum $\mu(E)$ zusätzliche Feinstrukturen in Form sinusförmiger Oszillationen. Die XAFS Funktion $\chi(E)$ ist definiert als der normierte Teil der Absorption oberhalb der E_0 -Kante:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E_0)} \quad 3.8$$

mit dem gemessenen Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$, dem Absorptionskoeffizienten ohne Nachbaratome $\mu_0(E)$ normiert auf die Absorption an der Kante E_0 . Eine Transformation in den k -Raum (χ als Funktion vom Wellenvektor k) liefert:

$$\chi(k) \sim \sum_i N_i \cdot f_i(k) \cdot \sin(2kR_i + \Phi_i) \quad 3.9$$

mit

χ = EXAFS-Signal

k = Wellenvektor des Photoelektrons

N_i = Anzahl der Rückstreuatome in der i -ten Schale

$f_i(k)$ = Streuamplitude eines Rückstreuatoms in der i -ten Schale

R_i = Abstand der i -ten Schale vom Absorberatom

Φ_i = Phasenverschiebung eines Photoelektrons im Potential eines Atoms in der i-ten Schale

Anhand der Analyse der Feinstruktur des Absorptionsspektrums können nun Informationen über die Ordnungszahl ($Z \pm 1$), Bindungslängen ($< 5 - 6 \text{ \AA}$; $\pm 0.02 \text{ \AA}$) sowie die Anzahl der Atome, die das angeregte Atom umgeben, erhalten werden [DEN06].

Die EXAFS-Messungen an der Eu-L₃ Kante (6977 eV) und der Gd-L₃ Kante (7243 eV) sind an der INE-Beamline der Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) durchgeführt worden. In Abbildung 3.7 ist der schematische Aufbau der INE-Beamline dargestellt [ROT06]. Als Lichtquelle dient Synchrotronlicht des ANKA-Speicherrings („storage ring“), das in einem Ablenkmagneten („bending magnet“) erzeugt und durch die INE-Beamline geleitet wird. Zur Auswahl der gewünschten Röntgenlicht-Wellenlänge wird ein Doppelkristall-Röntgenmonochromator (DCM) Modus mit Si(111) Kristallen verwendet. Die zwei Spiegelsysteme ("Mirror 1" und "Mirror 2") dienen zur Strahlkollimierung und Fokussierung. Für die Gd(III)-Energiekalibration wurde als Referenz eine Co-Folie (7709 eV), für die Eu(III)-Energiekalibration eine Fe-Folie (7112 eV) zeitgleich im Transmissionsmodus gemessen. Die Fluoreszenzmessung wurde mit einem 5-Element Ge-Detektor (Canberra) durchgeführt. Um eine konstante, eingehende Intensität zu gewährleisten, werden die Monochromatorkristalle mittels eines Piezo-betriebenen „feedback“-Systems leicht gegeneinander verstellt, so dass die Messung bei $\sim 70 \%$ der Maximalintensität stattfindet. Die Modellierung der EXAFS-Daten wurde mit der Artemissoftware aus dem Iffeffit Paket [NEW08] durchgeführt. Dabei kamen, mit feff8.4 berechnete, Phasenverschiebungs- und Amplitudendaten für einfach Rückstreupfade zum Einsatz. Der verwendete K-Bereich betrug $2.7 - 11.6 \text{ \AA}^{-1}$ für Gd(III) und $2.5 - 7.98 \text{ \AA}^{-1}$ für Eu(III). Im R-Raum wurden k^2 and k^3 -gewichtete Daten modelliert.

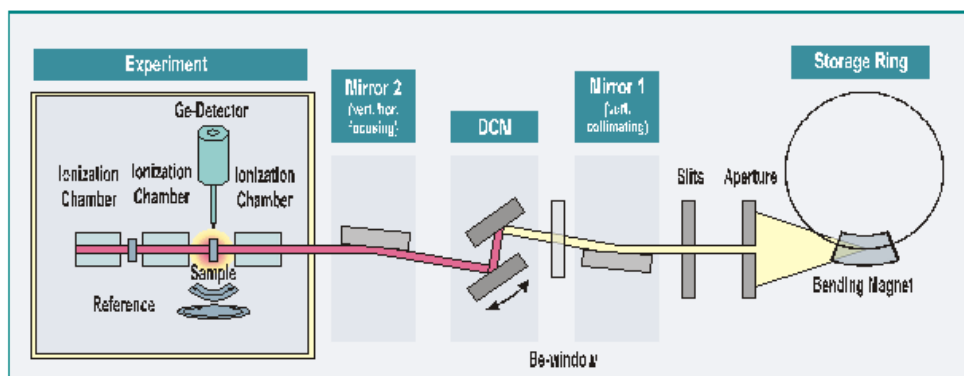


Abbildung 3.7. Schematischer Aufbau der INE-Beamline an der ANKA (DCM = *Double Crystal Monochromator*) [ROT06].

4. Experimenteller Teil

4.1. Darstellung und Charakterisierung einer im Löslichkeitsminimum äquilibrierten Gibbsit-Suspension

Huittinen et al. [HUI09] haben die Gd(III)- und Cm(III)-Sorption an einer Gibbsitsuspensionen untersucht, welche durch Titration von AlCl_3 mit NaOH bis $\text{pH} = 4.5$ und nachfolgender Dialyse bei 70°C hergestellt wurde (G2; Kap. 3.1.1). Die TRLFS-Ergebnisse zeigen dabei einen Einfluss von $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Ausfällungsreaktionen auf die Cm(III)-Speziation im pH-Bereich von 5.5 bis 10.0 an [HUI09]. Um eine $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Ausfällung zu unterdrücken bzw. die Überlagerung von sorbiertem Cm(III) nachzuweisen, sollte die bei den Untersuchungen verwendete Gibbsitsuspension durch Zugabe von 0.01 M NaOH in das Minimum der Gibbsitlöslichkeit ($\text{pH} \sim 6.2$, Abbildung 3.4) gebracht und bei diesem pH-Wert über einen längeren Zeitraum äquilibriert werden. Eine Übersättigung der Suspension im Hinblick auf $\text{Al}(\text{OH})_3$ sollte durch eine langsame pH-Erhöhung vermieden werden.

Dazu wurden der Gibbsitsuspension G2 (40 g/L, Ausgangsvolumen 250 mL) automatisch (Peristaltikpumpe Ismatec[®] ISM 831) 15 Minuten lang 1.05 mL 0.01 M NaOH zugegeben (0.084 mmol). Damit sich die Suspension auf die veränderten Bedingungen einstellen konnte, wurde die Lösung nach abgeschlossener Dosierung 45 Minuten gerührt. Dieser Vorgang wurde insgesamt achtmal wiederholt. Aufgrund einer Störung der Peristaltikpumpe wurden in einem zweiten Schritt per Hand über einen Zeitraum von 16.5 Stunden alle 5 Minuten 86.5 μL 0.01 M NaOH in die Suspension pipettiert (0.17 mmol). Während der gesamten Reaktionszeit wurde der pH-Wert verfolgt (Schott CG810 pH-Meter mit einer WTW SenTix 8i pH-Elektrode). Nach vollständiger NaOH-Zugabe wurde die Suspension 24 Stunden unter Argon gerührt, wobei eine Verschiebung des pH-Wertes von $\text{pH} = 6.2$ auf 5.9 zu beobachten war. Durch tropfenweise Zugabe von 0.01 M NaOH (Gesamtvolumen 519 μL) wurde der pH wieder auf $\text{pH} = 6.2$ gestellt. Die Suspension wurde danach über 4 Monate bei Raumtemperatur äquilibriert. Eine Sedimentation der Partikel war in dieser Zeit nicht zu erkennen. Für XRD- und AFM-Untersuchungen wurde ein Teil der Suspension zentrifugiert (4000 U/min, 20 Minuten; Heraeus Megafuge 2.0 R), der Überstand entnommen und verworfen, und der Feststoff in 20 mL MilliQ-Wasser resuspendiert und nochmals zentrifugiert. Nach Verwerfen des Überstandes wurde das Zentrifugat gefriergetrocknet. Eine Phasenumwandlung konnte dabei mittels XRD nicht beobachtet werden (Abbildung 4.1 rechts). Die AFM-Aufnahmen zeigen eine hexagonale Struktur sowie eine heterogene

Größenverteilung der Gibbsitpartikel (Abbildung 4.1 links). Die mittels AFM anhand von 20 Partikeln ermittelte Größe der Gibbsitkristalle beträgt 314 ± 33 nm, ihre Höhe wurde mit 37.3 ± 9.4 nm bestimmt. Die Partikelgröße ist damit im Bereich des Fehlers ähnlich zu Gibbsit G2 (250 ± 60 nm; 16.8 ± 10.4 nm) [HIU09], jedoch werden etwa doppelt so hohe Gibbsitkristalle beobachtet. Dies kann auf eine Aggregation der Gibbsitpartikel und die Verknüpfung über die (bei diesem pH-Wert ungeladenen) Basalflächen hindeuten [HOU08].

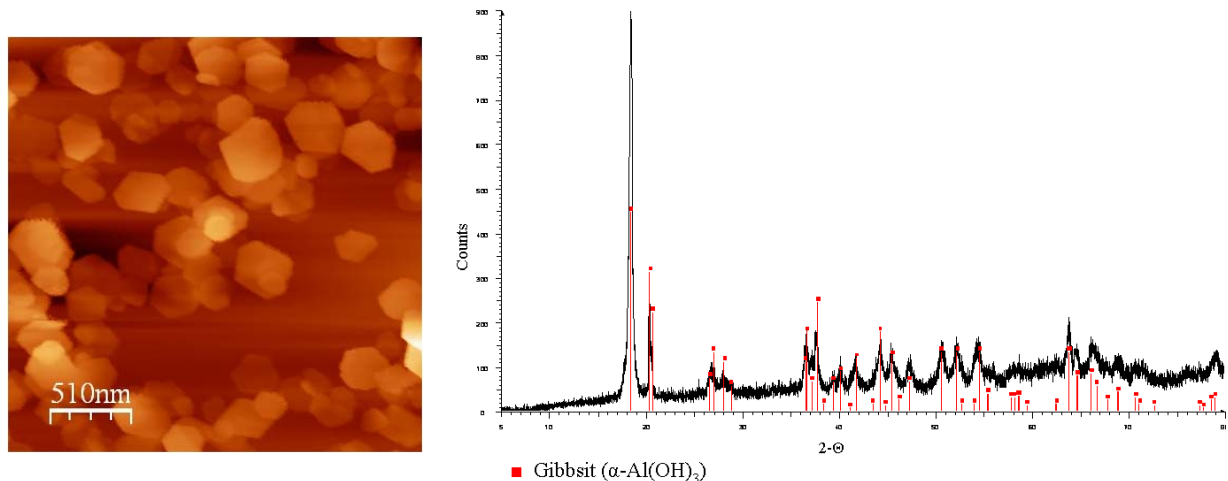
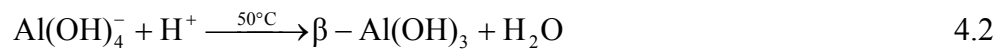
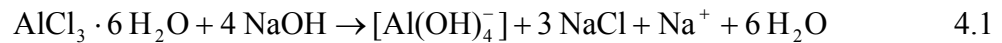


Abbildung 4.1. AFM-Aufnahme der Gibbsitkristalle von Suspension G2 bei pH = 6.2. Sie zeigt sowohl die hexagonale Struktur, wie auch die heterogene Zusammensetzung der Gibbsitpartikel (**links**). Das XRD Spektrum weist nur Gibbsit als Mineralphase auf (**rechts**).

4.2. Darstellung und Charakterisierung von Bayerit

Die Darstellung von Bayerit erfolgte in Anlehnung an eine von Lefèvre et al. [LEF02b] beschriebene Durchführung durch Titration einer 0.1 M Al(OH)_4^- -Lösung mit 1 M HCl bei erhöhten Temperaturen (50°C). Dabei wurden zuerst 24.14 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 1 L 0.5 M NaOH gelöst ($\text{Al/OH} = 1/5$; Reaktion 4.1). 200 mL dieser Lösung wurden filtriert (Abtrennung kolloidaler Partikel; Filtergröße 0.2 μm) und in einem HD-PE-Behälter (Kautex) im Wasserbad auf 50°C erwärmt. Um einen Einfluss von CO_2 auszuschließen, wurde ein Argonstrom über die Lösung geleitet. Danach wurde über einen Zeitraum von 6 Stunden tropfenweise 1 M HCl-Lösung per Hand zugegeben (Reaktion 4.2), wobei der pH-Wert über die gesamte Reaktionszeit beobachtet wurde (Schott CG810 pH-Meter; WTW SenTix 8i pH-Elektrode). Bei pH ~ 10.5 setzte eine Trübung der Lösung ein, gleichzeitig stieg der pH-Wert der Lösung auf pH ~ 11 an. Beide Beobachtungen weisen dabei auf die Bildung von festem Al(OH)_3 hin. Die Reaktion wurde bei pH = 9 beendet.



Nach dem Abkühlen der Suspension auf Raumtemperatur war eine Sedimentation des Feststoffs zu beobachten. Zur Reinigung wurde die Suspension zentrifugiert (4000 U/min, 20 Minuten; Heraeus Megafuge 2.0 R), der Überstand verworfen, das Zentrifugat in 20 mL MilliQ-Wasser aufgenommen und nochmals zentrifugiert. Der so erhaltene Feststoff wurde nachfolgend gefriergetrocknet und mittels XRD und REM charakterisiert. Die BET-Oberfläche wurde zu $14 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt und ist damit niedriger, als sie für Synthesen unter ähnliche experimentellen Bedingungen in der Literatur beschrieben wurde (BET = 27 und 44 g/m^2 [LEF02b]).

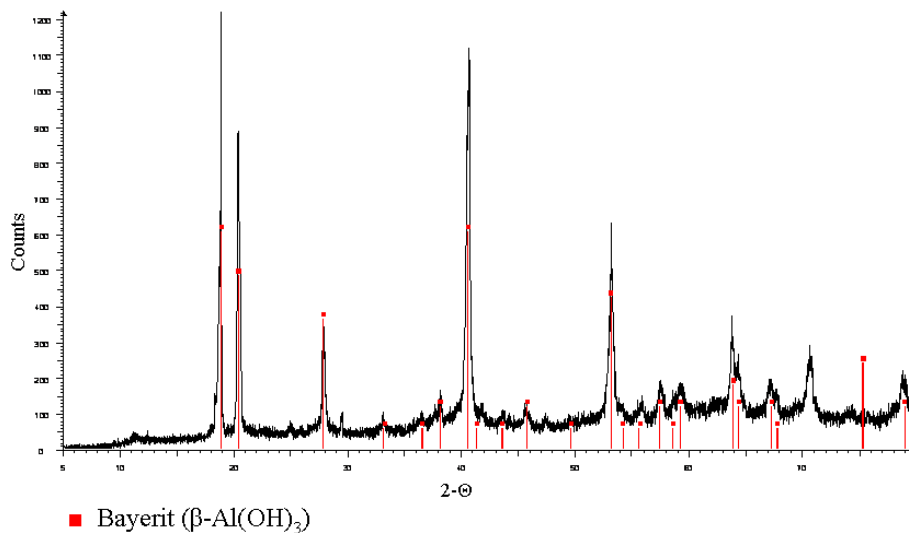


Abbildung 4.2. XRD-Spektrum von Bayerit ($\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$).

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung belegt die Darstellung von reinem Bayerit, eine Bildung von kristallinen Fremdphasen ist im Rahmen der Genauigkeit der Methode nicht erkennbar (Abbildung 4.2). REM-Aufnahmen zeigen 1 - 5 μm lange, stäbchenförmige Kristalle mit einer unregelmäßigen Form und einer stark heterogenen Größenverteilung (Abbildung 4.3). Neben der kristallinen Phase sind weiter auch Partikel mit nicht näher definierter Morphologie erkennbar.

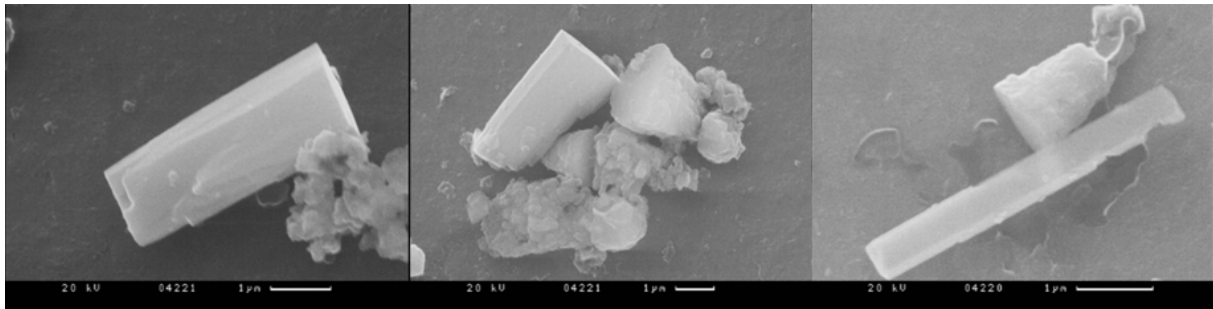


Abbildung 4.3. REM-Aufnahmen von Bayerit (β -Al(OH)₃).

4.3. Darstellung und Charakterisierung von Al₁₃ und GaAl₁₂

Die Darstellung von Al₁₃ wurde am INE, Karlsruhe (J. Lützenkirchen) durchgeführt und folgte einer in der Literatur beschriebenen Prozedur [FUR92b]. Zu einer 0.56 M AlCl₃ Lösung wurden tropfenweise (Pumprate 6 mL/Stunde) 0.4 M NaOH unter starkem Rühren bei 90°C zugegeben, bis das erhaltene OH/Al-Verhältnis = 2.45 betrug. In der erhaltenen Lösung sollen somit 100 % des Aluminiums als Al₁₃ vorliegen [FUR92b]. Nach NaOH Zugabe wurde die Lösung unter konstantem Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt, danach in einen 100 mL Messkolben umgefüllt und bis zur Markierung mit MilliQ-Wasser gefüllt. Ein Teil der Lösung wurde entnommen und der pH-Wert bestimmt (pH ~ 5). Zur Darstellung von GaAl₁₂ enthielt die Ausgangslösung Ga und Al im Verhältnis 1 zu 12. Die so synthetisierten ε-Keggin-Cluster wurden mittels ESI-MS charakterisiert [LUE10b].

4.4. Batchuntersuchungen zu Eu(III)-Sorption an Korund und Bayerit

Die Sorption von Metallkationen an Mineraloberflächen kann mit einfachen Batchversuchen untersucht werden. Sie ist stark vom pH-Wert abhängig und wird durch die Messung einer Sorptionskante quantifiziert (siehe Kap. 2.3.1.3). Batchuntersuchungen lassen keine direkte Aussage zum Komplexierungsmechanismus zu, jedoch können durch sie Verteilungskoeffizienten bestimmt werden anhand derer Aussagen über die Rückhaltung von Radionukliden möglich sind. Sorptionsuntersuchungen an den Mineralphasen Korund und Bayerit wurden mit dem Lanthanid Europium als nicht-radioaktives chemisches Homolog für dreiwertige Actiniden durchgeführt (für Gibbsit siehe [HUI09]). Da sich Lanthaniden und Actiniden mit annähernd gleichen Ionenradien in ihren chemischen Eigenschaften ähneln [CHO95], erlaubt der Austausch Actinid ↔ Lanthanid eine leichtere Handhabung. Um einen möglichen Einfluss von CO₂ auf die Oberflächenkomplexierung von Eu(III) sowie den pH-

4. Experimenteller Teil

Wert zu minimieren, wurden die Sorptionsexperimente unter Argon durchgeführt. Als Hintergrundelektrolyt wurde 0.1 M NaClO₄ verwendet, da für dieses Anion keine signifikante Komplexierung mit Eu(III) auftritt. Das kommerziell erhaltene α -Aluminapulver (TAIMICRON TM-DAR; Taimei Chemicals, Tokio, Japan) wurde dabei ohne Vorbehandlung verwendet, da XPS-Untersuchungen keine Oberflächenverunreinigung aufwiesen. Die Eu(III)-Konzentration wurde zwischen $6.4 \cdot 10^{-9}$ M und $6.4 \cdot 10^{-5}$ M (1 μ g/L und 10 mg/L) variiert. Die Feststoffkonzentration lag in den Experimenten mit Korund bei 6 g/L, für Bayerit wurde aufgrund der begrenzten Menge eine Feststoffkonzentration von 1 g/L eingesetzt. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die experimentellen Bedingungen.

Tabelle 4.1. Übersicht über die experimentellen Bedingungen der Batch-Experimente zur Eu(III)-Sorption an Korund und Bayerit; c_F ist die Feststoffkonzentration, V das Gesamtvolumen der Suspension.

	Eu (M)	c_F (g/l)	V (mL)	pH	NaClO ₄ (M)
Korund	$6.4 \cdot 10^{-9}$ - $6.4 \cdot 10^{-5}$	6	15	3.6 - 10.7	0.1
Bayerit	$6.4 \cdot 10^{-9}$ - $6.4 \cdot 10^{-5}$	1	15	3.1 - 9.9	0.1

Für die Batchuntersuchungen mit Korund wurden jeweils 4.5 mL der Stammsuspension (20 g/L) mit Eu(III)-Lösungen ($6.4 \cdot 10^{-5}$ M und $6.4 \cdot 10^{-3}$ M) versetzt und auf 15 mL mit 0.1 M NaClO₄ aufgefüllt (Polyethylen-Probengefäße, HDPE, Zinsser Analytics). Im Fall von Bayerit wurde eine 40 g/L-Stammsuspension verwendet (375 μ L). Zur Verdünnung der Eu(III)-Ausgangslösung (Europium plasma standard solution, suprapure, 1000 μ g/mL, Eu₂O₃ in 5 % HNO₃), sowie zur Darstellung der Elektrolytlösungen wurde deionisiertes Wasser (MilliQ[®]-Wassersystem; Millipore Molsheim, Frankreich) verwendet. Der pH-Wert in den Proben wurde durch Zugabe von 0.001, 0.01 und 0.1 M HCl/NaOH zwischen pH = 3.5 und 10.5 eingestellt (Schott CG810 pH-Meter mit einer WTW SenTix 8i pH-Elektrode; Kalibrierung gegen kommerzielle Puffer mit pH = 4, 7 und 10). Da zur pH-Einstellung nur kleine Mengen an Säure bzw. Base zugegeben wurden, wird eine mögliche Veränderung der Feststoff- bzw. der Metallionkonzentration vernachlässigt. Die Proben wurden verschlossen und über einen Zeitraum von 7 Tagen äquilibriert. Da ohne Puffer gearbeitet wurde, war nach der Sorptionszeit insbesondere bei Proben im pH-Bereich von 5 bis 8 eine pH-Änderung zu beobachten. Der pH-Wert wurde während der Sorptionsphase jedoch nicht weiter angepasst. Zur Abtrennung der Festphase wurden die Proben bei zentrifugiert (18000 U/min, 20 min; entspricht 42.900 g; Beckman L7 Ultrazentrifuge). Die Bestimmung der Eu(III)- und Al(III)-Konzentrationen in Lösung erfolgte mittels ICP-MS. Die Bestimmung der sorbierten

Menge an Eu(III) erfolgte durch Vergleich mit der bekannten Gesamtmenge an Eu(III) im System und der gemessenen Eu(III)-Konzentration in Lösung nach Phasentrennung. Eine Kalibrierung fand gegen Standardlösungen bekannter Eu(III)- und Al(III)-Konzentration statt.

4.5. TRLFS-Untersuchungen zur Cm(III)-Sorption an Korund, Bayerit und Gibbsit

Zur spektroskopischen Untersuchung (TRLFS) der pH-abhängigen Wechselwirkung von Cm(III) mit Korund, Bayerit und Gibbsit wurden für jede Mineralphase drei parallele Proben angesetzt. Um einen möglichen Einfluss von CO₂ auf die Cm(III)-Speziation, -Oberflächenkomplexierung sowie den pH-Wert zu minimieren, wurden die Proben unter Argon präpariert. In Zinsser-Probengefäßen wurden 50 µL der in 0.1 M HClO₄ gelösten Cm(III)-Stammlösung ($2 \cdot 10^{-5}$ M) in 0.1 M NaClO₄ verdünnt. Im Fall von Korund und Bayerit wurden anschließend 62.5 µL der Stammsuspensionen (40 g/L) zugegeben, der pH-Wert auf pH ~ 4 gestellt (Schott CG810 pH-Meter, Ross Orion 8103 pH-Elektrode). Nach einer Sorptionszeit von 2 - 3 Tagen wurde der pH-Wert nochmals gemessen und 3 mL der Probenlösungen unter Argonatmosphäre in verschlossene Quarzküvetten pipettiert. Nach der TRLFS-Untersuchung wurden die Suspensionen wieder in die Probengefäße überführt, der pH-Wert durch Zugabe von 0.001, 0.01 und 0.1 M NaOH in kleinen Schritten erhöht. Da ohne Puffer gearbeitet wurde, war zwischen $5 < \text{pH} < 8$ eine Veränderung des ursprünglich eingestellten pH-Wertes zu beobachten. Für die TRLFS-Untersuchungen zur Cm(III)-Sorption an Gibbsit wurde der pH-Wert der Cm/NaClO₄-Lösung vor Zugabe der Gibbsit-Suspension (62.5 µL einer 40 g/L Stammsuspension) auf pH ~ 6 gebracht. Dies sollte eine kurzzeitige Übersättigung der Lösung im Hinblick auf Gibbsit vermeiden (vgl. Abbildung 3.4). Ausgehend von pH ~ 6 wurde der pH-Wert im ersten Ansatz langsam auf pH ~ 13 erhöht, in einem zweiten Ansatz in kleinen Schritten auf pH ~ 3 herabgesetzt. Tabelle 4.2 gibt die experimentellen Bedingungen der TRLFS-Untersuchungen wieder. Die Oberflächenbelegung Γ unter Annahme einer vollständigen Cm(III)-Sorption an die Mineraloberflächen ist im Falle von Korund und Bayerit aufgrund der ähnlichen BET-Oberfläche nahezu identisch, während für Gibbsit eine um den Faktor ~ 3 geringe Oberflächenbelegung bestimmt wird.

4. Experimenteller Teil

Tabelle 4.2. Experimentelle Bedingungen für die Wechselwirkung von Cm(III) mit Korund, Bayerit und Gibbsit in 0.1 M NaClO₄. c_F ist die Feststoffkonzentration, V das Gesamtvolumen der Suspension, A die BET-Oberfläche und Γ die Oberflächenbelegung bei vollständiger Cm(III)-Sorption an die Mineraloberfläche.

	Cm (M)	c _F (g/L)	V (mL)	pH	A (m ² /g)	Γ (· 10 ⁻⁹ mol/m ²) ^b	Bem.
Korund	2·10 ⁻⁷	0.5	5	4.3 - 12.8	14.5	27.6	c
Bayerit	2·10 ⁻⁷	0.5	5	4.0 - 12.9	14.0	28.6	c
Gibbsit	2·10 ⁻⁷	0.5	5	6.2 - 12.7 6.2 - 3.1	49.5 ^a	8.1	d

a: [HUI09]. b: unter Annahme von 100 % Sorption. c: Beginn der Sorptionsuntersuchungen bei pH ~ 4. d: Cm(III) wurde bei pH = 6.2 sorbiert, der pH-Wert danach in zwei Ansätzen erhöht bzw. erniedrigt.

4.6. TRLFS-Untersuchungen zur Cm(III)-Sorption an Saphir-Einkristalloberflächen

Vor den Sorptionsuntersuchungen wurden die beidseitig polierten Saphir (001)- und (110)-Einkristalle folgender Reinigungsprozedur unterzogen: (1) Reinigung mit Aceton für 24 h, (2) Reinigung mit Ethanol für 24 h und (3) Spülen mit MilliQ-Wasser [RAB04]. Aufgrund der höheren Sorption an der (001)-Oberfläche [RAB04] wurden die Einkristalle in zwei Lösungen mit unterschiedlichen Cm(III)-Konzentrationen eingelegt ([Cm] = 1·10⁻⁶ M für die (001)-Oberfläche; [Cm] = 3·10⁻⁶ M für die (110)-Oberfläche; 0.1 M NaClO₄). Der pH-Wert wurde mittels 0.01 M und 0.1 M NaOH auf pH = 5 eingestellt. Nach einer Kontaktzeit von einem Tag wurden die Einkristalle gewendet, nach einem weiteren Tag zur TRLFS-Untersuchung aus der Lösung genommen. Die noch auf den Kristallen verbleibende Restlösungsmenge wurde vorsichtig an der Kristallkante mit einem Papiertuch entfernt. Anschließend wurden die Einkristalle unter einem Argonstrahl getrocknet. Nach der TRLFS-Untersuchung wurde der pH-Wert der Cm(III)-haltigen Lösungen auf pH = 6 gestellt und die Einkristalle eingelegt. Für pH > 6 wird gelöstes Cm(III) hydrolysiert [FAN94]. Sorptionsprozesse der hydrolysierten Cm(III)-Spezies an der Gefäßwand können eine starke Abnahme der Cm(III)-Konzentration in Lösung zur Folge und stellen damit Konkurrenzreaktionen zur Cm(III)-Sorption an den Mineraloberflächen dar. Um diese Hydrolyse zu vermeiden, wurden die bei pH = 6 mit Cm(III) belegten Einkristalle für die Untersuchungen bei höheren pH-Werten in eine Cm(III) freie 0.1 M NaClO₄-Lösung gegeben (Tabelle 4.3). Da das Gleichgewicht auf Seiten der Sorptionsspezies liegt und zudem die Desorption kinetisch gehemmt ist, sollte Cm(III) unter

4. Experimenteller Teil

diesen Bedingungen weitgehend sorbiert bleiben. Um das System so einfach wie möglich zu halten wurde ohne Puffer gearbeitet. Dies führte für beide Lösungen zu einer Verschiebung des pH-Wertes von pH = 7.0 auf 7.6.

Tabelle 4.3. Übersicht über die experimentellen Bedingungen zur Wechselwirkung von Cm(III) mit den Saphir-Einkristallobereflächen.

	Cm (M)	pH	V (mL)	NaClO₄ (M)	Bem.
Saphir (001)	$1 \cdot 10^{-6}$	5.0, 6.0	5	0.1	a
	-	7.6 - 13.0			
Saphir (110)	$3 \cdot 10^{-6}$	5.0, 6.0	5	0.1	a
	-	7.6 - 13.0			

a: für $5.0 < \text{pH} < 6.0$ befanden sich die Einkristalle in Cm(III)-haltiger Lösung. Für $\text{pH} > 6.0$ wurden die Einkristalle in Cm(III)-freie 0.1 M NaClO₄-Lösung eingelegt.

4.7. TRLFS-Untersuchungen zur Cm(III)-Sorption an Al₁₃ und GaAl₁₂

Die Wechselwirkung von Cm(III) mit den ε-Keggin-Cluster GaAl₁₂ und Al₁₃ wurde zwischen $4.5 \leq \text{pH} \leq 8.0$ untersucht. Im Fall von GaAl₁₂ wurden 100 µL Cm(III) ($2 \cdot 10^{-5}$ M) und 5 mL GaAl₁₂ ($2.88 \cdot 10^{-3}$ M) in 4.9 ml 0.1 M NaClO₄ gelöst. Um eine Zersetzung von GaAl₁₂ bei niedrigen pH-Werten zu vermeiden [FUR99], wurde der pH-Wert vor GaAl₁₂-Zugabe auf pH ~ 4.5 eingestellt und danach in kleinen Schritten durch Zugabe von NaOH erhöht. TRLFS-Untersuchungen an Al₁₃ wurden für eine Clusterkonzentration von $[\text{Al}_{13}] = 3.76 \cdot 10^{-4}$ M durchgeführt, wobei der pH-Wert in größeren Schritten ($\Delta\text{pH} = 1$) erhöht wurde. Im Gegensatz zur Cm(III)-Wechselwirkung mit den Al-Mineralphasen wurden kürzere Sorptionszeiten gewählt (2 bis 3 Stunden), da eine gegebenenfalls auftretende Aggregation der Al-Cluster zur Abgabe von Protonen [FUR92a] und aufgrund einer reversiblen M(III)-Sorptionsreaktion zur Desorption von Cm(III) führen kann [Lützenkirchen, personal communication]. Tabelle 4.4 fasst die experimentellen Bedingungen für die Wechselwirkung von Cm(III) mit GaAl₁₂ und Al₁₃ zusammen.

Tabelle 4.4. Experimentelle Bedingungen für die Wechselwirkung von Cm(III) mit GaAl₁₂ und Al₁₃ in 0.1 M NaClO₄.

	Cm (M)	Al-Cluster (M)	V (mL)	pH
GaAl₁₂	$2 \cdot 10^{-7}$	$1.44 \cdot 10^{-3}$	10	4.5 - 8.0
Al₁₃	$2 \cdot 10^{-7}$	$3.76 \cdot 10^{-4}$	5	5.0 - 8.0

4.8. EXAFS-Untersuchungen zur Gd(III)-Sorption an Korund, Bayerit und Gibbsit

Für die EXAFS-Untersuchungen zur Sorption von Gd(III) an Korund, Bayerit und Gibbsit wurden die Mineralsuspensionen mit Aliquoten einer 10 g/L Gd(III)-Stammlösung versetzt, so dass für alle Proben eine Gd(III)-Konzentration von $6.4 \cdot 10^{-5}$ M resultierte. Um eine ähnliche Oberflächenbeladung zu gewährleisten, wurde im Fall von Gibbsit aufgrund der dreifach größeren BET-Oberfläche eine niedrigere Feststoffkonzentration eingesetzt (6 g/L für Korund und Bayerit; 1.9 g/L in Fall von Gibbsit; 0.1 M NaClO₄, vgl. Tabelle 4.5). Nach Gd(III)-Zugabe wurde der pH-Wert auf pH = 5.5 gestellt und die Suspensionen einen Tag lang bei diesem pH-Wert äquilibriert. Anschließend wurde der pH-Wert über einen Zeitraum von drei Tagen durch Zugabe von 0.1 M NaOH langsam auf pH = 8 erhöht. Nicht sorbiertes Gd(III) wurde durch Zentrifugation (4000 U/min, 20 Minuten, Heraeus Megafuge 2.0 R), Abtrennung des Überstandes, rasche Resuspendierung in MilliQ-Wasser und nochmalige Zentrifugation entfernt. Das Zentrifugat wurde mit MilliQ-Wasser aufgenommen. Zur Abtrennung der wässrigen Phase wurden die so erhaltenen Suspensionen zentrifugiert (bei 18000 U/min, 20 min). Für die EXAFS-Untersuchungen wurden die Festphasen in Polyethylenbehälter überführt. Der Überstand wurde zur Bestimmung der Gd(III)-Konzentration in Lösung zur ICP-MS-Analyse gegeben. In Tabelle 4.5 sind die experimentellen Bedingungen sowie die Ergebnisse der ICP-MS-Analyse gezeigt. Gd(III) ist unter den experimentellen Bedingungen vollständig an die Oberflächen sorbiert, die Oberflächenbelegung Γ liegt für die Mineralphasen im gleichen Größenbereich (Korund: $\Gamma = 0.73 \cdot 10^{-6}$ mol/m²; Bayerit: $\Gamma = 0.75 \cdot 10^{-6}$ mol/m²; Gibbsit: $\Gamma = 0.68 \cdot 10^{-6}$ mol/m²).

4. Experimenteller Teil

Tabelle 4.5. Experimentelle Bedingungen für die EXAFS-Untersuchungen zur Gd(III)-Sorption an Korund, Bayerit und Gibbsit. c_F ist die Feststoffkonzentration, V das Gesamtvolumen der Suspension, A die BET-Oberfläche und Γ die Oberflächenbelegung.

	A (m ² /g)	Gd (M)	NaClO ₄ (mol/L)	c_F (g/L)	V (mL)	pH	Gd _{sorbiert} (%)	Γ (μ mol/m ²)
Korund	14.5	$6.4 \cdot 10^{-5}$	0.1	6	70	8.05	99.4	0.73
Bayerit	14.0	$6.4 \cdot 10^{-5}$	0.1	6	70	8.00	100.0	0.75
Gibbsit	49.5 ^a	$6.4 \cdot 10^{-5}$	0.1	1.9	200	8.02	99.4	0.68

a: [HUI09].

4.9. Cm-Stammlösung

Die bei den Untersuchungen verwendete Cm(III)-Lösung setzt sich überwiegend aus ²⁴⁸Cm (89.0 %) sowie ²⁴⁶Cm (9.4 %) und < 1 % aus anderen Cm-Isotopen zusammen (Tabelle 4.6). Um eine Komplexbildung mit Carbonat zu vermeiden, wurden 1.5 mL der Cm(III)-Stammlösung in 9 mL 0.1 M HClO₄ verdünnt ($[Cm] = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L).

Tabelle 4.6. Zusammensetzung der Cm(III)-Lösung.

Cm-Isotop	243	244	245	246	247	248	Summe
c (mol/L)	$5.45 \cdot 10^{-7}$	$3.87 \cdot 10^{-7}$	$1.80 \cdot 10^{-7}$	$1.20 \cdot 10^{-5}$	$9.35 \cdot 10^{-8}$	$1.14 \cdot 10^{-4}$	$1.28 \cdot 10^{-4}$

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Motivation

Die Intention dieser Arbeit ist es, die Wechselwirkungen dreiwertiger Lanthanide und Actinide mit den Mineralphasen Korund bzw. Saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), Gibbsit ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) und Bayerit ($\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$) zu verstehen und die sich bildenden M(III)-Oberflächenkomplexe, wenn möglich, eingehend zu charakterisieren. Die so erhaltenen Daten sollen zu dem prinzipiellen Verständnis der Reaktionen an der Wasser-Mineral-Grenzfläche beitragen, die in einem nuklearen Endlager in tiefen geologischen Formationen auftreten können.

In Weiterführung der Untersuchungen zur Sorption von trivalenten Lanthaniden/Actiniden an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [RAB00, STU01a, RAB06], Saphir-Einkristallen [RAB04] und $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ [HUI09] werden im Rahmen dieser Arbeit die Mineralphasen Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) und Bayerit ($\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$) untersucht. Da Rabung et al. [RAB04] die Cm(III)-Sorption an Saphir-Einkristallen nur für $\text{pH} = 4.5$ und 5.1 untersucht haben, werden die Untersuchungen auf $\text{pH} > 5$ ausgedehnt, wobei vereinfachend nur die (001)- und (110)-Oberflächen verwendet werden. Um einen Einfluss von $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Ausfällungsreaktionen, wie sie in den Untersuchungen von Huittinen et al. [HUI09] auftraten, zu minimieren, werden Cm(III)-TRLFS-Untersuchungen an Gibbsit unter definierten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Weiter sollen EXAFS-Untersuchungen einen Einblick in die Sorptionsgeometrie der Metallkationen an den Oberflächen von Korund, Gibbsit und Bayerit liefern.

5.2. Oberflächenladungseigenschaften von Al_2O_3 und $\text{Al}(\text{OH})_3$

Da die Ladungseigenschaften der Oberflächen einen bedeutenden Einfluss auf die Sorption von Metallionen besitzen, wurden vor den Sorptionsexperimenten die isoelektrischen Punkte von Korund und Bayerit in unterschiedlichen NaClO_4 - und NaCl -Konzentrationen in Abhängigkeit vom pH-Wert bestimmt. Für α -Alumina werden in 1 und 10 mM NaClO_4 -Lösung ähnliche ζ -Potentiale erhalten (Abbildung 5.1 links). Eine Erhöhung der Ionenstärke auf $I = 100$ mM führt durch eine bessere Abschirmung der Mineraloberfläche durch die sich in Lösung befindlichen Ionen zu deutlich niedrigeren ζ -Potentialen [JOH99]. Der isoelektrische Punkt kann bei $\text{pH} = 9.6$ beobachtet werden, wobei die Daten in 100 mM NaClO_4 im Bereich des IEP große Fehlerbalken auf weisen. Auch in NaCl zeigt sich die erwartete Abhängigkeit des Oberflächenpotentials vom pH-Wert und von der Ionenstärke

5. Ergebnisse und Diskussion

(Abbildung 5.1 rechts). Der Wechsel des Hintergrundelektrolyten führt zu ähnlichen ζ -Potentialen wie für NaClO_4 , jedoch wird ein niedrigerer IEP bestimmt (IEP = 8.8), was auf eine spezifische Adsorption des Chloridanions an die Korundoberfläche hindeutet [DAS10]. Ein Einfluss von atmosphärischem CO_2 auf die ζ -Potentiale sowie auf den IEP wird bei den vorliegenden Untersuchungen ausgeschlossen, da die Probenpräparation und Messung unter Argonatmosphäre stattfand.

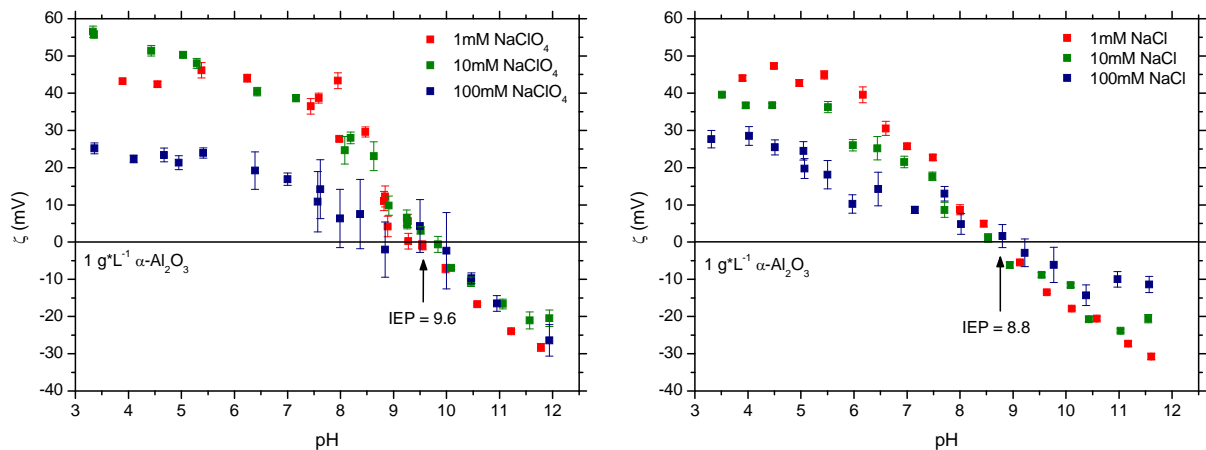


Abbildung 5.1. Elektrophoretisch bestimmtes ζ -Potential von Korund (1 g/L) in 1, 10 und 100 mM NaClO_4 (links) und NaCl (rechts) bei 25°C .

Für Bayerit wurden die Untersuchungen nur in NaCl durchgeführt, jedoch weisen potentiometrische Titrations darauf hin, dass diese Ergebnisse auf NaClO_4 übertragen werden können [Lützenkirchen, INE, 2010, unveröffentlichte Ergebnisse]. In 1 und 10 mM werden sowohl für die oberflächenpotentiale, wie auch für den isoelektrischen Punkt (IEP = 8.7) annähernd identische Werte erhalten, wie sie auch für Korund bestimmt werden konnten. Für 100 mM NaCl liegen die Werte hingegen deutlich unterhalb der Korunddaten. Ein Einfluss der NaCl -Ionenstärke auf die Lage des IEP kann, wie für Korund, nicht beobachtet werden (Abbildung 5.2).

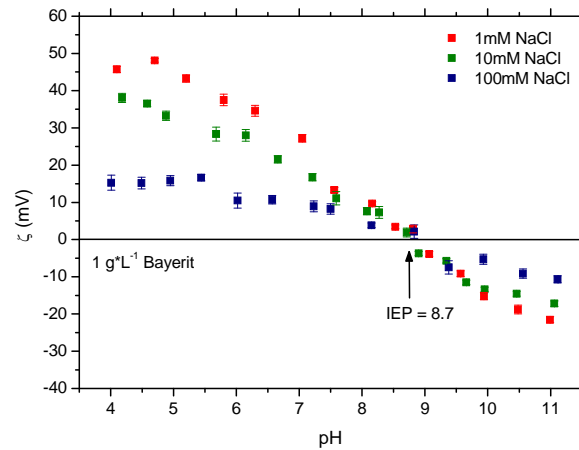


Abbildung 5.2. ζ -Potential von Bayerit (1 g/L) in 1, 10 und 100 mM NaCl bei 25°C.

In Tabelle 5.1 ist ein Überblick der isoelektrischen Punkte der verschiedenen Aluminium(hydr)oxide wiedergegeben. Der für γ - Al_2O_3 angegebene IEP stellt einen Mittelwert verschiedener Literaturangaben dar [KOS09b]. Für Korund stimmt der hier bestimmte Wert im Rahmen der Untersuchungsmethode gut mit den Literaturwerten überein (IEP = 9.1 – 9.3) [REZ04, REZ05, LOP06]. Für Bayerit werden in der Literatur je nach Darstellungs- und verwendeter Untersuchungsmethode Werte für den IEP Werte zwischen 5.4 und 9.7 angegeben [KOS09a]. Die elektrophoretisch bestimmten Werte liegen um pH \sim 9 [HIE99] und somit in Übereinstimmung mit den vorliegenden Ergebnissen. Wie Tabelle 5.1 weiter zeigt, ist der isoelektrische Punkt des α -Aluminapulver um 3 bis 5 pH-Einheiten höher als der für die Saphir-Einkristalloberflächen bestimmte Wert [FRA07]. Diese Unterschiede können durch die unterschiedliche Struktur der Mineraloberflächen erklärt werden. Auf den Oberflächen kolloidaler Korundpartikel wird ein hoher Anteil an (statistisch verteilten) einfach koordinierten Aluminolgruppen mit einem hohen pK_a -Wert (typischerweise 9 bis 11) angenommen (vgl. Kap. 2.3.1.2) [FRA03], wodurch ein hoher IEP resultiert. Im Gegensatz dazu scheint die geordnete Struktur der Aluminolgruppen auf den Einkristalloberflächen einen strukturierenden Effekt auf die benachbarten Wassermoleküle zu besitzen, wodurch eine verstärkte Autoprotolyse von Grenzflächenwasser auftritt. Dies führt zu einem deutlich niedrigeren IEP für die Saphir-Einkristalle [LUE10a].

5. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5.1. Zusammenstellung der isoelektrischen Punkte für Al_2O_3 und $\text{Al}(\text{OH})_3$.

	Bez.	IEP	Elektrolyt	Methode	Literatur
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	TM-DAR	9.6	NaClO_4	E.	v.A.
		8.8	NaCl		
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^*$	Degussa C	9.0	-	-	[KOS09a, KOS09b]
Bayerit ($\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$)	syn.	8.7	NaCl	E.	v.A.
Gibbsit ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$)[#]	syn.	11.0	NaClO_4	E.	[HUI09]
Saphir (001)	MaTeck	4.1	NaCl , KCl ,	SP.	[LUE10a]
Saphir (110)		4.0	NaNO_3		

E: Mikroelektrophorese; SP: Strömungspotential; v.A.: vorliegende Arbeit.

5.3. Untersuchungen zur M(III)-Sorptions an Korund

5.3.1. Eu(III)-Sorptions an Korund; Batch-Untersuchungen

In Abbildung 5.3 links ist die Sorption von Eu(III) an α -Alumina als Funktion des pH-Wertes für verschiedene Metallionenkonzentrationen aufgetragen. In Abbildung 5.3 rechts sind die $\log K_d$ -Werte gezeigt, wobei der Verteilungskoeffizient K_d den Zusammenhang zwischen der Konzentration des sorbierten Metallions und des Metallions in Lösung angibt (Gleichung 2.21).

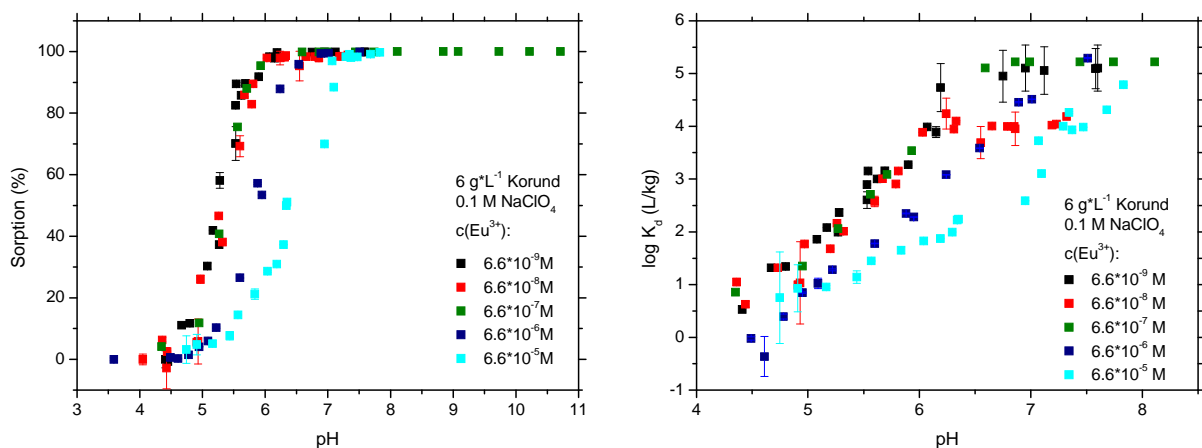


Abbildung 5.3. pH-abhängige Sorption von Eu(III) an Korund (6 g/L) für $[Eu] = 6.6 \cdot 10^{-9} - 6.6 \cdot 10^{-5}$ M in der Auftragung $[Eu]_{\text{sorbiert}}$ (%) (**links**) und als $\log K_d$ (**rechts**) in 0.1 M NaClO_4 .

Für niedrige Eu(III)-Konzentrationen ($[Eu(III)] = 6.6 \cdot 10^{-9} - 6.6 \cdot 10^{-7}$ M) beginnt die Sorption bei $\text{pH} \sim 4.0$ und erreicht ab $\text{pH} \sim 6.0$ einen Wert von annähernd 100 % (Abbildung 5.3 links). Eine rein elektrostatische Bindung von Eu^{3+} an die Oberfläche kann dabei aufgrund eines IEP von 9.6 ausgeschlossen werden (Tabelle 5.1), was auf die Bildung eines innersphärischen Eu(III)-Oberflächenkomplexes hinweist. In diesem Eu(III)-Konzentrationsbereich sind keine Unterschiede in den Sorptionskanten für beide Auftragungen zu sehen. Die Sorption bewegt sich somit im idealen Bereich, eine Sättigung der Bindungsplätze wird nicht erreicht. Mit ansteigender Gesamtmetallionenkonzentration kann eine Verschiebung der Sorptionskante zu höheren pH-Werten beobachtet werden, die einerseits auf unterschiedliche Bindungsplätze, andererseits auf eine Sättigung eines einzelnen Sorptionsplatzes und eine beginnende repulsive Wechselwirkung der sorbierten Kationen zurückzuführen ist [DZO90]. Unterschiedliche Bindungsplätze wurden von Rabung et al. [RAB00] für die Sorption von Eu(III)/Am(III) an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aus Analogiegründen zu früheren Untersuchungen an natürlichem

Hämatit angenommen, spektroskopisch (Cm-TRLFS-Untersuchungen) konnten diese jedoch nicht belegt werden [STU01a].

Parallel zu den Sorptionsuntersuchungen wurden die Al(III)-Konzentrationen nach der Phasenseparation (Ultrazentrifugation; 18000 U/min, 20 min) im Überstand bestimmt. Die Al-Konzentration in Lösung sowie die Löslichkeitskurven von Korund, γ -Al₂O₃, Bayerit und Gibbsit in Abhängigkeit vom pH-Wert (Daten erhalten von Lützenkirchen, INE, Karlsruhe) sind in Abbildung 5.4 gezeigt.

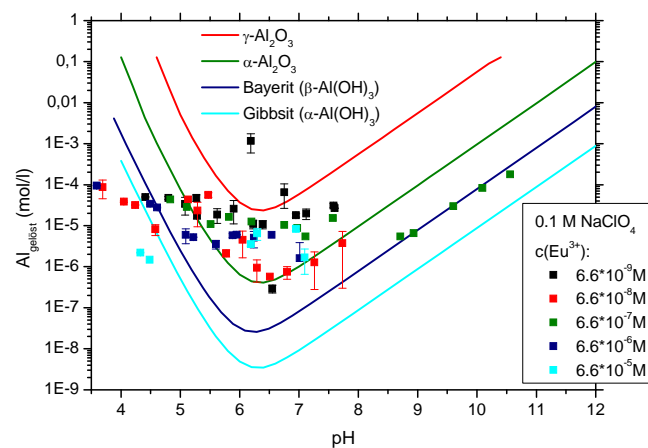


Abbildung 5.4. $[Al]_{\text{gelöst}}$ in Abhängigkeit vom pH-Wert für Eu(III)-Sorptionsuntersuchungen an Korund und die theoretischen Löslichkeiten von α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, Bayerit und Gibbsit.

Nach einer Sorptionszeit von ~ 7 Tagen liegen die Al(III)-Konzentrationen zwischen $5 < \text{pH} < 8$ über der Löslichkeitskurve von Korund, wobei eine starke Streuung der Messwerte in diesem pH-Bereich zu beobachten ist. Für $\text{pH} < 5$ und $\text{pH} > 8.5$ sind die Suspensionen im Hinblick auf die Löslichkeit von α -Al₂O₃ untersättigt, für $\text{pH} > 8.5$ folgt die Al-Konzentration der Löslichkeitskurve von Bayerit und deutet damit eine Umwandlung von Korund in Bayerit unter diesen Bedingungen an [LEE95]. Die erhöhten Al(III)-Konzentrationen für $\text{pH} < 8$ werden zurzeit nicht vollends verstanden. Eine Möglichkeit, diese Ergebnisse zu erklären, geht von der Bildung einer amorphen Hydroxidphase auf der Mineraloberfläche aus, welche auch die M(III)-Sorptions beeinflussen könnte.

Cm(III)-Sorption an Korund; TRLFS-Untersuchungen

Abbildung 5.5 links zeigt die Emissionsspektren von Cm(III) in Anwesenheit von α -Alumina als Funktion des pH-Wertes bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 396.6$ nm. Die Spektren sind auf den gleichen Flächeninhalt normiert.

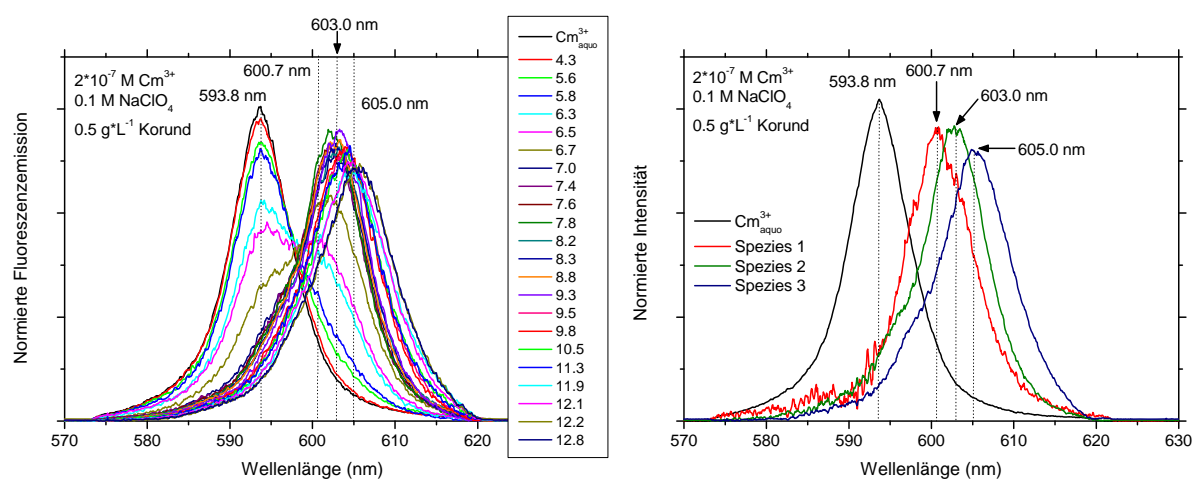


Abbildung 5.5. Emissionsspektren von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7}$ M) in Anwesenheit von Korund (0.5 g/L) bei verschiedenen pH-Werten in 0.1 M NaClO_4 (**links**) und die durch Peakentfaltung erhaltenen Einzelspeziespektren (**rechts**). Alle Spektren sind auf die Fläche normiert.

Bei $\text{pH} < 4.3$ besteht das Cm(III)-Emissionsspektrum aus einer einfachen Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 593.8$ nm, welche dem $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ion zugeordnet werden kann. Eine Erhöhung des pH-Wertes führt zu einer Abnahme dieser Emissionsbande, gleichzeitig ist die Ausbildung einer Schulter bei $\lambda_{\text{max}} \sim 601$ nm zu erkennen, die auf die Bildung einer ersten oberflächensorbierten Cm(III)-Spezies schließen lässt. Bezogen auf die Fluoreszenzintensitäten liegen bei $\text{pH} = 6.5$ das $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ion und die sorbierte Cm(III)-Spezies ungefähr zu gleichen Anteilen vor. Eine weitere pH-Erhöhung führt zu einer Verschiebung der Emissionsbande zu $\lambda_{\text{max}} \sim 603$ nm, die auf die Bildung einer zweiten Cm(III)-Oberflächenspezies zurückgeführt werden kann. Für $6.5 < \text{pH} < 9.3$ zeigen die TRLFS-Spektren nur eine geringe Änderung. Erst ab $\text{pH} = 9.5$ ist eine weitere Verschiebung des Peakmaximum zu $\lambda_{\text{max}} \sim 605$ nm zu beobachten (Bildung einer dritten Cm(III)-Spezies). Mittels Peakentfaltung können die Reinspektren der verschiedenen Cm(III)-Oberflächenspezies bestimmt werden. Dabei wird das Emissionsspektrum der sich bei niedrigen pH-Werten bildenden Cm(III)-Spezies (*Cm(III)-Oberflächenkomplex 1*) durch Abzug der Emissionsbande des $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ions von den gemessenen Spektren für $\text{pH} < 5.5$ extrahiert. Um das Spektrum der sich bei höheren pH-Werten bildenden Cm(III)-Spezies (*Cm(III)-Oberflächenkomplex 2*) zu erhalten, werden von den gemessenen Emissionsspektren

für $\text{pH} \geq 6.5$ die Spektren des $\text{Cm}_{\text{aquo}}^{3+}$ -Ions und des Cm(III) -Oberflächenkomplex 1 abgezogen. Dieses Spektrum wird seinerseits zur Bestimmung des Emissionsspektrums der bei hohen pH-Werten ($\text{pH} > 9.5$) auftretenden Cm(III) -Spezies (*Cm(III)-Oberflächenkomplex 3*) verwendet. Im pH-Bereich zwischen 4 bis 13 können so drei Einzelspeziespektren mit Emissionspeakmaxima bei $\lambda_{\text{max}} = 600.7 \text{ nm}$, 603.0 nm und 605.0 nm extrahiert werden (Abbildung 5.5 rechts).

Anhand der Einzelspeziespektren lässt sich eine Cm(III) -Speziesverteilung als Funktion des pH-Wertes ermitteln, wobei für jede Cm(III) -Oberflächenspezies ein spezifischer Fluoreszenzintensitätsfaktor (FI_i) berechnet wurde [FAN98a]. Unter Annahme von $\text{FI} = 1$ für das $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ion folgt für die oberflächensorbierten Cm(III) -Spezies: FI (*Cm(III)-Oberflächenkomplex 1*) = 0.52, FI (*Cm(III)-Oberflächenkomplex 2*) = 0.23 und FI (*Cm(III)-Oberflächenkomplex 3*) = 0.20. Die Abnahme des Fluoreszenzintensitätsfaktors bei innersphärischer Komplexierung ist dabei primär auf eine Verschiebung der Absorptionsbande gegenüber der des $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ions zurückzuführen, wodurch die Anregung nicht mehr im Maximum erfolgt [WAN04, RAB06]. Jedoch ist auch ein Energieübertrag auf die Aluminolgruppen der Mineralphase in der ersten Koordinationssphäre des Cm(III) möglich [HUI10]. Ein solcher Prozess wird zurzeit allerdings nicht vollständig verstanden.

Die pH-abhängige Cm(III) -Speziesverteilung unter Berücksichtigung der FI-Faktoren ist in Abbildung 5.6 links gezeigt. Der relative Anteil des $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ nimmt ab $\text{pH} = 5.5$ zu Gunsten der Cm(III) -Oberflächenspezies 1 ab. Ihr maximaler Anteil liegt bei $\text{pH} \sim 6$ jedoch nur bei $\sim 50 \%$. In diesem pH-Bereich bildet sich auch die zweite Cm(III) -Oberflächenspezies aus, deren prozentualer Anteil in einem engen pH-Bereich ($\Delta\text{pH} \sim 1$) stark ansteigt, und welche bis $\text{pH} = 10$ das System dominiert. Höhere pH-Werte führen zur Bildung der dritten Cm(III) -Oberflächenspezies.

Der Beginn der Sorption wird von einem Anstieg der Fluoreszenzlebensdauer von $\tau = 64 \pm 1 \mu\text{s}$ ($\text{pH} = 4.3$) auf $110 \pm 5 \mu\text{s}$ ($\text{pH} = 7.0$) begleitet, wobei die erstere dem $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ion und die letztgenannte oberflächensorbiertem Cm(III) zugeordnet wird [RAB06] (Abbildung 5.6 rechts). Die im Vergleich zum $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ion höhere Fluoreszenzlebensdauer für oberflächensorbiertes Cm(III) resultiert aus einer Verdrängung von Wassermolekülen aus der ersten Koordinationssphäre des Cm(III) , die durch eine Koordination von Cm(III) an die α - Al_2O_3 -Oberfläche hervorgerufen wird. In Übereinstimmung mit den Batch-Ergebnissen kann damit die Bildung von innersphärisch gebundenem Cm(III) belegt werden (vgl. Kap. 5.3.1). Da $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ -Liganden in der ersten Cm(III) -Koordinationssphäre die Fluoreszenz durch

Energietransfer vom Metall zu den Oberschwingungen der $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ -Einheiten zu quenchen vermögen, können nach Gleichung 2.46 (Kap. 2.5.2) aus der Fluoreszenzlebensdauer $\sim 5.0 \pm 0.3$ $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ -Liganden in der ersten Cm(III)-Koordinationsphäre bestimmt werden. Der Fehler von ± 0.3 bezieht sich hierbei auf die Auswertung des Abklingverhaltens der Cm(III)-Fluoreszenzintensität unter Annahme eines monoexponentiellen Zeitgesetzes. Gleichung 2.46 zur Berechnung der $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ -Liganden gilt strenggenommen nur für gelöste Cm(III)-Spezies [KIM94, KIM96]. Die Übertragung auf oberflächensorbierte Cm(III)-Spezies, sowie die Annahme eines identischen Quenchingverhaltens für H_2O und OH^- erhöhen die Unsicherheiten im Hinblick auf die Anzahl der Liganden in der ersten Cm(III)-Koordinationsphäre, so dass vielmehr von einem Fehler von $N \pm 1$ ausgegangen werden kann.

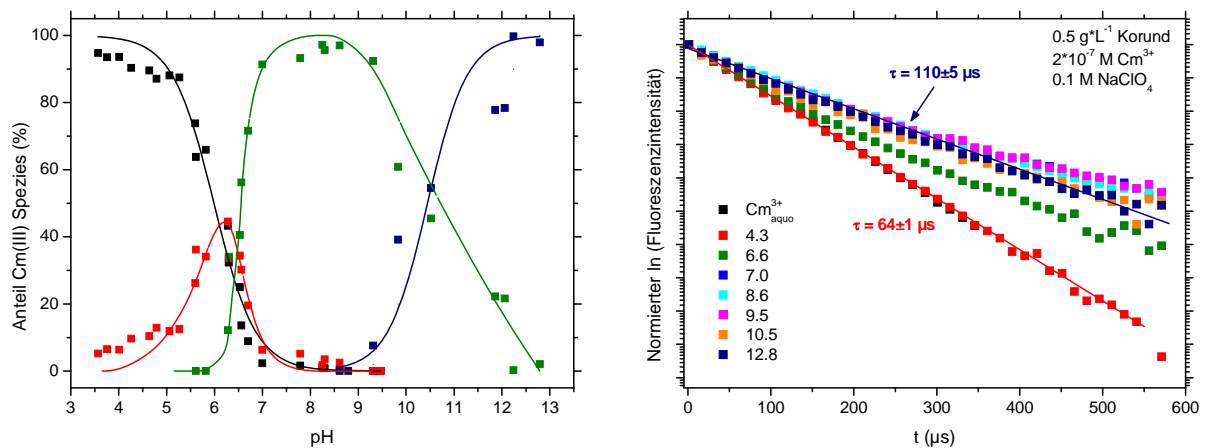
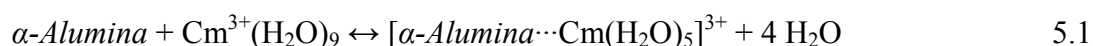


Abbildung 5.6. Cm(III)-Speziesverteilung für $3 < \text{pH} < 13$ (links) und die Abnahme der Cm(III)-Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Delayzeit für ausgewählte pH-Werte (rechts) für die Sorption von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an Korund (0.5 g/L).

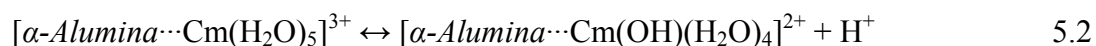
Wie aus Abbildung 5.6 rechts ersichtlich ist, folgt die Abnahme der Fluoreszenzintensität keinem streng monoexponentiellen Zeitgesetz. Die Abweichung von einem monoexponentiellen Verhalten kann auf eine zusätzliche Cm(III)-Komponente mit einer längeren Fluoreszenzlebensdauer hindeuten. Wie die Ergebnisse in Kapitel 5.3.1. zeigen, sind die M(III)/Korund-Suspensionen im intermediären pH-Bereich im Hinblick auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ leicht übersättigt (vgl. Abbildung 5.4), so dass prinzipiell die Ausfällung einer hydroxidischen Phase und damit die Bildung einer, in kleinen Konzentrationen vorkommenden, inkorporierten Cm(III)-Spezies möglich ist [BRA07]. Für diese werden ein zu höheren Wellenlängen verschobenes Peakmaximum und eine erhöhte Fluoreszenzlebensdauer erwartet [HUI09]. Wird für eine solche Cm(III)-Spezies eine Fluoreszenzlebensdauer von $\tau \sim 200 \mu\text{s}$ angenommen [HUI09], so kann ihr Anteil zwischen $7.0 \leq \text{pH} \leq 9.5$ mit $< 10 \%$ abgeschätzt

werden. Jedoch ist weder in den Emissionsspektren eine solche Cm(III)-Spezies erkennbar, noch führten TRLFS-Messungen nach verschiedenen Delayzeiten zu einer signifikanten Verschiebung der Emissionspeakmaxima. Die Bildung einer inkorporierten Cm(III)-Spezies kann damit in erster Näherung vernachlässigt werden.

Somit belegen die hier erhaltenen Ergebnisse eine innersphärische Bindung von Cm(III) an die Mineraloberfläche, welche zu einem Verlust von 4 Wasserliganden aus der Cm(III)-Koordinationsphäre führt [LIN05]. Die Sorptionsreaktion und die Bildung des *Cm(III)-Oberflächenkomplex 1* kann damit schematisch mit Gleichung 5.1 beschrieben werden.



Da die Emissionspeakmaxima und Fluoreszenzlebensdauer, sowie die Cm(III)-Speziesverteilung in guter Übereinstimmung mit den TRLFS-Ergebnissen zur Cm(III)-Sorptions an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ stehen [RAB06], kann für die Bildung der bei höheren pH-Werten auftretenden *Cm(III)-Oberflächenkomplexen 2* bzw. *3* eine Hydrolyse der H_2O -Liganden und die Bildung von ternären Cm(III)-Oberflächenspezies angenommen werden (Reaktionen 5.2 und 5.3). Eine annähernd identische Fluoreszenzlebensdauer für die drei Cm(III)-Spezies weist auf ein ähnliches Quenching-Verhalten der H_2O - und OH^- -Liganden hin [STU01a].



Die Bindung des Metallions an die Mineraloberfläche kann über einfach-koordinierten Aluminolgruppen erfolgen, die nach Franks et al. [FRA03, FRA07] auf der Oberfläche der kolloidalen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln dominieren. Daneben wird auch die Existenz von doppelt- und dreifach-koordinierten Oberflächengruppen postuliert [BAR97a]. Jedoch ist aufgrund der sphärischen Struktur der Partikel weder eine genaue Oberflächenmorphologie, noch die Verteilung der Aluminolgruppen auf den Oberflächen bekannt. Von Rabung et al. [RAB06] wurde ein monodentate Bindung des Metallions an die Mineraloberfläche beschrieben. Wird für oberflächensorbiertes Cm(III) eine ähnliche Koordinationszahl wie für das $\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$ -Ion angenommen (CN = 9) [KIM94, LIN07], so deutet der Verlust von 4 Wasserliganden aus der ersten Cm(III)-Koordinationsphäre jedoch auf eine deutlich höhere Koordination von Cm(III) an die Mineraloberfläche hin. Eine eindeutige Aussage, welche und wie viele

Aluminolgruppe für die Bindung von Cm(III) an die Oberfläche verantwortlich sind, ist mittels der TRLFS nicht möglich. Eine pH-abhängige Sorptionsreaktion wird unter der Annahme erhalten, dass die einfach- und dreifach-koordinierten Aluminolgruppen in ihrer vollständig protonierten Form ($\text{Al-OH}_2^{+0.5}$ und $\text{Al}_3\text{-OH}^{+0.5}$) sowie auch einfach deprotoniert ($\text{Al-OH}^{-0.5}$, $\text{Al}_3\text{-O}^{-0.5}$) vorliegen können (Gleichungen 2.28 und 2.31). Eine Protonierung bzw. Deprotonierung der Al_2O_3 -Gruppe erscheint aufgrund der niedrigen bzw. hohen logK-Werte nicht wahrscheinlich (Reaktionen 2.29 und 2.30).

5.3.2. Zusammenfassung der Ergebnisse

Wie die Batch- und TRLFS-Ergebnisse zur Wechselwirkung von Eu(III) und Cm(III) mit Korund zeigen, werden die Metallkationen für $\text{pH} > 4.0$ innersphärisch an die Mineraloberfläche sorbiert. Für niedrige M(III)-Konzentrationen erfolgt die Sorption im idealen Bereich, mit ansteigender Gesamtmetallkonzentration verschiebt sich die Lage der Sorptionskante zu höheren pH-Werten. Diese Verschiebung deutet auf eine Sättigung der Sorptionsplätze und/oder eine repulsive Wechselwirkung der Metallionen hin. Die Ergebnisse der TRLFS-Untersuchungen zeigen die Existenz von drei oberflächensorbierten Cm(III)-Spezies mit Emissionspeakmaxima bei $\lambda_{\text{max}} = 600.7 \text{ nm}$, 603.0 nm und 605.0 nm , die den Cm(III)-Oberflächenkomplexen $[\alpha\text{-Alumina}\cdots\text{Cm}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{5-x}]^{3-x}$ mit $x = 0, 1$ und 2 zugeordnet werden können.

5.4. Untersuchungen zur M(III)-Sorption an Bayerit

5.4.1. Eu(III)-Sorption an Bayerit; Batch-Untersuchungen

Die Batchuntersuchungen zur M(III)-Sorption an Bayerit wurden mit dem Lanthanid Eu(III) durchgeführt. Die Feststoffkonzentration wurden im Vergleich zu den Batch-Untersuchungen mit Korund aufgrund der geringen Menge an synthetisiertem Bayerit reduziert (hier: 1 g/L; Korund: 6 g/L; vgl. Kap. 5.3.1.). Abbildung 5.7 zeigt die pH-abhängige Sorption für verschiedenen Eu(III)-Konzentrationen in den Auftragungen $[\text{Eu}]_{\text{sorbiert}}\text{-pH}$ und $\log K_d\text{-pH}$.

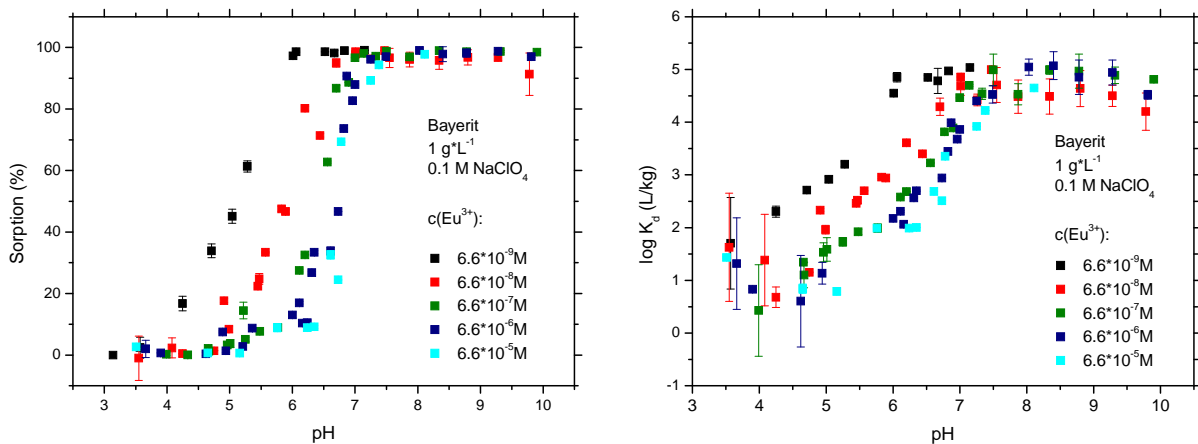


Abbildung 5.7. pH-abhängige Sorption von Eu(III) an Bayerit (1 g/L) für $[\text{Eu}] = 6.6 \cdot 10^{-9} - 6.6 \cdot 10^{-5}$ M in der Auftragung $[\text{Eu}]_{\text{sorbiert}}$ (%) (links) und als $\log K_d$ (rechts) in 0.1 M NaClO_4 .

Wie im Fall von Korund beginnt die Sorption für die niedrigste Eu(III)-Konzentration ($[\text{Eu(III)}] = 6.6 \cdot 10^{-9}$ M) schon bei $\text{pH} \sim 4.0$ und erreicht bei $\text{pH} \sim 6$ einen Wert von annähernd 100 % ($\text{pH}_{50\%} \sim 5$). Da eine elektrostatische Wechselwirkung von Eu(III) mit der Bayeritoberfläche aufgrund des hohen IEP ($\text{IEP} = 8.7$) ausgeschlossen werden kann, belegt die bei niedrigen pH-Werten beginnende Sorption eine innersphärische Bindung von Eu(III). Die Sorptionskante für die nächst höhere Konzentration ($[\text{Eu(III)}] = 6.6 \cdot 10^{-8}$ M) verschiebt sich um etwa eine pH-Einheit ($\text{pH}_{50\%} \sim 6.0$). Eine weitere Erhöhung der Eu(III)-Konzentration hat eine weitere Verschiebung der Sorptionskante zur Folge ($\text{pH}_{50\%} = 6.5$). Erst für $[\text{Eu(III)}] \geq 6.6 \cdot 10^{-7}$ M werden ähnliche Sorptionskanten erhalten. Somit zeigt sich ein deutlich unterschiedliches Sorptionsverhalten im Vergleich zu den Untersuchungen mit Korund (vgl. Kap. 5.3.1) und Gibbsit [HUI09]. Dieses deutet auf die Gegenwart verschiedener Bindungsplätze hin [RAB00], jedoch können auch amorphe Festphasen, wie sie in SEM-Aufnahmen des synthetisierten Bayerit beobachtet werden (Abbildung 4.3), die Sorption insbesondere bei niedrigen Eu(III)-Konzentrationen beeinflussen. Eine

Unterscheidung, welcher Mechanismus vorliegt, ist mittels Batch-Untersuchungen nicht möglich.

In Abbildung 5.8 sind die Al(III)-Konzentrationen im Überstand nach Phasenseparation (Ultrazentrifugation; 18000 U/min, 20 min) gezeigt. Wie im Fall von Korund zeigen auch diese Daten für $\text{pH} > 5$ eine im Hinblick auf Bayerit übersättigte Suspension, während für $\text{pH} < 5$ eine untersättigte Lösung beobachtet wird. Die Messwerte folgen keiner der berechneten Löslichkeitskurven, so dass die Al(III)-Konzentration in Lösung nicht durch eine kristalline Al_2O_3 - oder $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Phase bestimmt wird. Somit können die Ergebnisse auch hier auf die Bildung einer amorphen, hydroxidischen Al-Phase auf den Oberflächen der Bayeritpartikel hindeuten, die für die Al-Konzentrationen in Lösung verantwortlich ist.

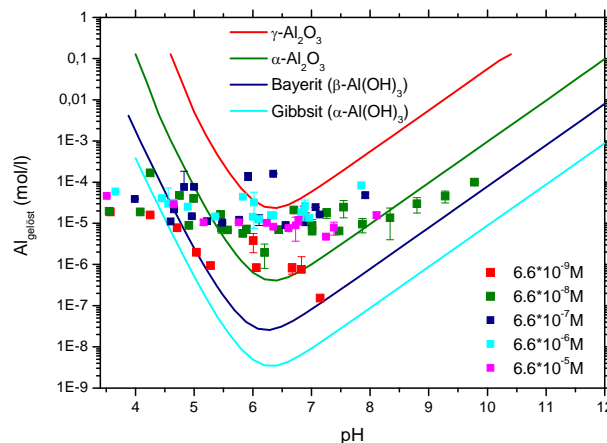


Abbildung 5.8. Al(III)-Konzentration in Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert für Eu(III)-Sorptionen an Bayerit (in 0.1 M NaClO_4) mit den theoretischen Löslichkeiten von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Bayerit und Gibbsit.

5.4.2. Cm(III)-Sorption an Bayerit; TRLFS-Untersuchungen

Abbildung 5.9 links zeigt die flächennormierten Emissionsspektren für die Wechselwirkung von Cm(III) mit Bayerit im pH-Bereich von 4 bis 13. Für $\text{pH} < 4.8$ ist nur das Emissionsspektrum des $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ions ($\lambda_{\text{max}} = 593.8 \text{ nm}$) sichtbar. Eine Erhöhung des pH-Wertes führt zur Bildung einer Schulter bei $\lambda_{\text{max}} \sim 601 \text{ nm}$, die einer bei niedrigen pH-Werten auftretenden Cm(III)-Sorptionsspezies zugeordnet werden kann (*Cm(III)-Oberflächenkomplex 1*). Eine weitere pH-Erhöhung führt zu einer Verschiebung der Emissionsbande zu $\lambda_{\text{max}} \sim 604 \text{ nm}$, die die Bildung einer zweiten Cm(III)-Spezies (*Cm(III)-Oberflächenkomplex 2*) belegt. Im pH-Bereich von 7.0 bis 11.3 werden ähnliche Emissionsspektren beobachtet, erst ab $\text{pH} > 11.3$ deuten die Emissionsspektren die Bildung einer dritten Cm(III)-Spezies (*Cm(III)-Oberflächenkomplex 3*) mit $\lambda_{\text{max}} \sim 606 \text{ nm}$ an. Mittels Peakentfaltung können für die drei

5. Ergebnisse und Diskussion

Cm(III)-Spezies Einzelspeziesspektren mit $\lambda_{\max} = 600.6 \text{ nm}$ (*Cm(III)-Oberflächenkomplex 1*), $\lambda_{\max} = 603.6 \text{ nm}$ (*Cm(III)-Oberflächenkomplex 2*) und $\lambda_{\max} = 606.2 \text{ nm}$ (*Cm(III)-Oberflächenkomplex 3*) bestimmt werden (Abbildung 5.9 rechts).

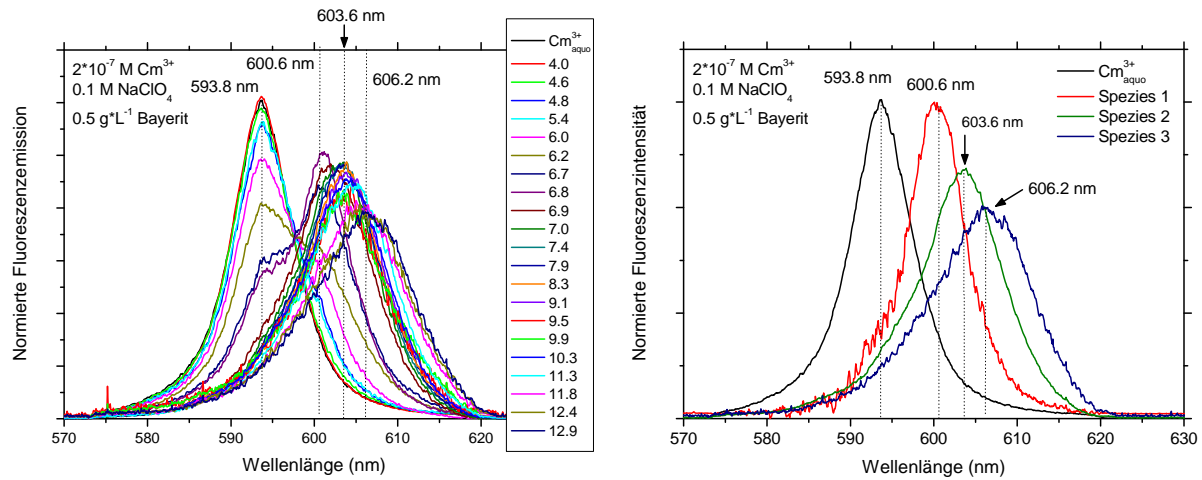


Abbildung 5.9. Emissionsspektren von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) in Anwesenheit von Bayerit (0.5 g/L) bei verschiedenen pH-Werten in 0.1 M NaClO_4 (**links**) und die durch Peakentfaltung erhaltenen Einzelspeziesspektren (**rechts**). Alle Spektren sind auf die Fläche normiert.

Die Cm(III)-Sorption an die Mineraloberfläche führt für $\text{pH} > 4.0$ zu einem Anstieg der Fluoreszenzlebensdauer, wobei sich für $\text{pH} = 6.9$ bis 9.1 ähnliche Zeitabhängigkeiten (Abbildung 5.10 links) zeigen. In diesem pH-Bereich kann unter Annahme eines monoexponentiellen Zeitgesetzes eine Fluoreszenzlebensdauer von $\tau = 110 \pm 10 \mu\text{s}$ bestimmt werden, wie sie auch im System Cm(III)/Korund beobachtet wird (vgl. Kap. 5.3.2). Ab $\text{pH} > 9.1$ ist ein deutliches Abweichen von einem monoexponentiellen Zeitgesetz sichtbar, wobei für niedrige Delayzeiten ($t < 200 \mu\text{s}$) eine stärkere Abnahme der Fluoreszenzintensität mit steigender Delayzeit zu sehen ist (Abbildung 5.10 rechts). Wie schon für die Untersuchungen an Korund beschrieben, kann die Abweichung von einem monoexponentiellen Verhalten auf die Existenz zusätzlicher Cm(III)-Spezies mit unterschiedlich langen Fluoreszenzlebensdauern hindeuten. So sind auch hier die Bayeritsuspensionen im intermediären pH-Bereich im Hinblick auf $\beta\text{-Al(OH)}_3$ übersättigt (Abbildung 5.8), womit die Ausfällung einer amorphen Festphase möglich wäre, welche die Cm(III)-Speziation deutlich beeinflussen könnte. Emissionsbanden, die solchen Cm(III)-Spezies zugeordnet werden können, sind in den Cm(III)-Spektren jedoch nicht erkennbar, so dass dieses Ergebnis zurzeit nicht verstanden wird. Wird in Analogie zu den Cm-TRLFS-Untersuchungen an Korund für die Cm(III)-Oberflächenkomplexe 1 bis 3 eine Fluoreszenzlebensdauer von $\tau = 110 \pm 10 \mu\text{s}$ (vgl. Kap. 5.3.2), so führt auch die Cm(III)-

Sorption an die Bayeritoberfläche zur Bildung von innersphärischen Komplexen mit 5 H₂O/OH⁻-Liganden in der ersten Cm(III)-Koordinationsphäre (Gleichung 5.1).

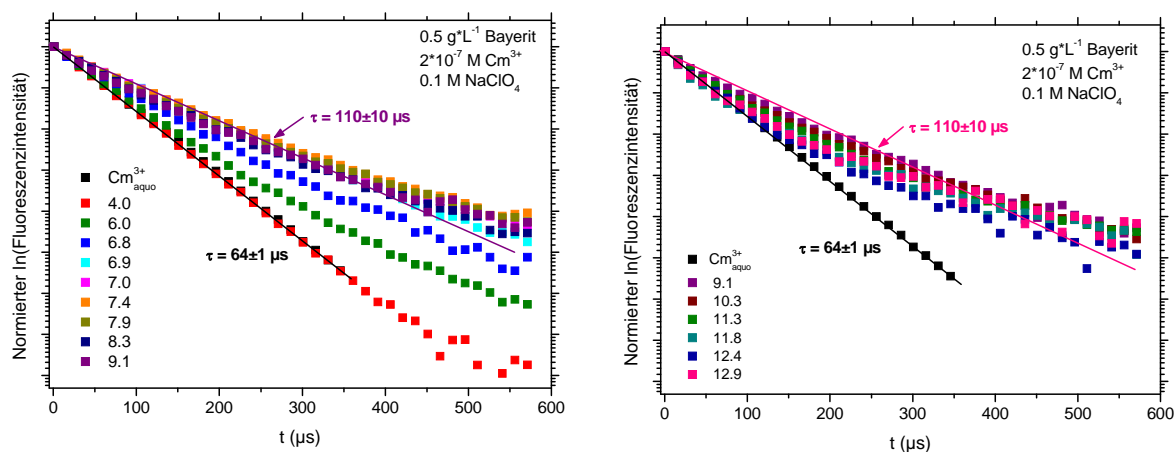


Abbildung 5.10. Abnahme der Cm(III)-Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Delayzeit für die Sorption von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7}$ M) an Bayerit (0.5 g/L) bei $4.0 < \text{pH} < 9.1$ (links) und $\text{pH} \geq 9.1$ (rechts).

Anhand der Einzelspeziespektren der drei Cm(III)-Oberflächenkomplexe (Abbildung 5.9 rechts) konnte eine Cm(III)-Speziesverteilung als Funktion des pH-Wertes ermittelt werden (Abbildung 5.11 links). Die Fluoreszenzintensitätsfaktoren (FI_i) wurden mit $FI(\text{Cm(III)-Oberflächenkomplex 1}) = 0.63$, $FI(\text{Cm(III)-Oberflächenkomplex 2}) = 0.19$ und $FI(\text{Cm(III)-Oberflächenkomplex 3}) = 0.05$ bestimmt, wobei der FI des $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ions = 1 gesetzt wurde. Der Grund für den niedrigen FI für Cm(III)-Oberflächenkomplex 3 wird zurzeit noch nicht verstanden, allerdings wurden ähnlich niedrige FI-Faktoren auch für die Wechselwirkung von Cm(III) mit synthetischem, eisenfreiem Kaolinit beschrieben [HUI10]. Die Abnahme des Fluoreszenzintensitätsfaktors bei innersphärischer Komplexierung kann auf eine Verschiebung der Absorptionsbande zurückgeführt werden [WAN04, RAB06]. Weiter sind auch Energieübertragungsprozesse auf die Mineraloberfläche möglich. Wie in Abbildung 5.11 links zu erkennen ist, nimmt der Anteil des $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ions ab $\text{pH} = 5.0$ deutlich zu Gunsten des Cm(III)-Oberflächenkomplex 1 ab. Dessen Anteil steigt bis $\text{pH} = 6.0$ auf $\sim 50\%$ an. Ab $\text{pH} = 6$ bildet sich der zweite Cm(III)-Oberflächenkomplex aus, dessen Anteil in einem engen pH-Bereich stark zunimmt, und welcher bis $\text{pH} \sim 10$ die Cm(III)-Speziation dominiert. Höhere pH-Werte führen anschließend zur Bildung von Cm(III)-Oberflächenkomplex 3.

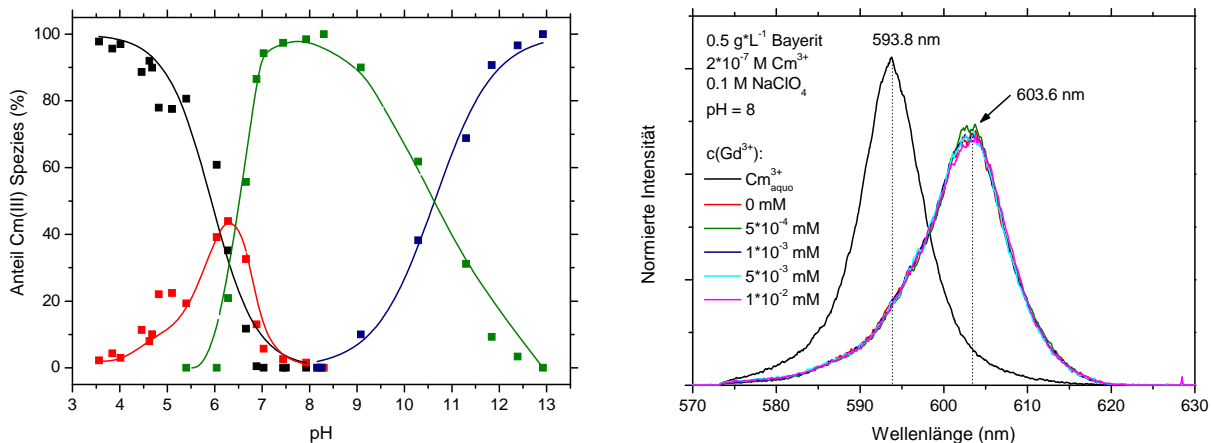


Abbildung 5.11. Cm(III)-Speziesverteilung für die Sorption von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7}$ M) an Bayerit (0.5 g/L) für $3 < \text{pH} < 13$ (links). Emissionsspektren von Cm(III) in Anwesenheit von Gd(III) und Bayerit ($[\text{Cm(III)}] = 2 \cdot 10^{-7}$ M, $[\text{Gd(III)}] = 5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ mM; 0.5 g/L Bayerit) bei $\text{pH} = 8$ (rechts). Die Emissionsspektren sind auf die Fläche normiert.

Aufgrund ähnlicher spektroskopischer Ergebnisse wie im System Cm(III)/ α -Al₂O₃ können die sich bildenden Cm(III)-Spezies den Oberflächenkomplexen $[\text{Bayerit} \cdots \text{Cm}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{5-x}]^{3-x}$ mit $x = 1, 2$ und 3 zugeordnet werden. 5 H₂O/OH⁻-Liganden in der ersten Cm(III)-Koordinationsphäre weisen dabei auf eine höhere (d.h. bi-, tri- sowie tetradentate) Koordination des Metallions an die Oberfläche hin, wobei die Bindung des Metallkations über einfach- und/oder doppelt-koordinierte Aluminolgruppen erfolgen kann [ROT67, HIE99]. Anhand der TRLFS ist jedoch weder eine Aussage über die an der Bindung beteiligten Aluminolgruppen, noch deren Anzahl möglich.

Wie in Kapitel 5.4.1 beschrieben, können unterschiedliche Bindungsplätze für das unerwartete Eu(III)-Sorptionsverhalten an Bayerit (d.h. die schon bei niedrigen M(III)-Konzentrationen beginnende Verschiebung der Eu(III)-Sorptionskante zu höheren pH-Werten) verantwortlich sein. Um einen solchen Einfluss zu untersuchen, wurden Cm(III)-TRLFS-Untersuchungen bei unterschiedlichen M(III)-Konzentrationen durchgeführt. Aufgrund einer begrenzten Menge an Cm(III) wurde die Metallkonzentration durch Zugabe des homologen Lanthanids Gd(III) variiert ($[\text{Cm(III)}] = 2 \cdot 10^{-7}$ M; $[\text{Gd(III)}] = 5 \cdot 10^{-7}$ M bis 10^{-5} M), wobei das Sorptionsverhalten von Cm(III) und Gd(III) als identisch angenommen werden kann [CHO95]. Bei Anwesenheit von unterschiedlichen Bindungsplätzen sollte der deutliche Gd(III)-Überschuss zu einer Cm(III)-Wechselwirkung mit mehr als einem Bindungsplatz führen. Wird eine unterschiedliche Koordination von Cm(III) an die verschiedenen Bindungsstellen der Mineraloberfläche unterstellt, so würden unterschiedliche TRLFS-Spektren erhalten werden. Der Zusatz der Metallkationen zur Bayeritsuspension erfolgte dabei ungefähr zeitgleich. Um eine vollständige M(III)-Sorption zu gewährleisten, wurden die

Untersuchungen bei pH = 8 durchgeführt. Eine Desorption von Cm(III), wie sie bei vergleichbaren Untersuchungen von Stumpf et al. [STU01a] für pH = 5.9 beobachtet werden konnte, kann damit vernachlässigt werden. Wie Abbildung 5.11 rechts zeigt, wird zwischen $[M(III)] = 7 \cdot 10^{-7}$ und $1 \cdot 10^{-5}$ M ein identisches Cm(III)-Emissionsspektrum bei $\lambda_{\max} = 603.6$ nm beobachtet. Ein Einfluss unterschiedlicher Bindungsplätze auf die M(III)-Sorptions an Bayerit ist somit unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht zu erkennen, allerdings weisen auch die Sorptionskanten in diesem Konzentrationsbereich kein variierendes Sorptionsverhalten auf (Abbildung 5.7).

5.4.3. Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Gegensatz zu den Batch-Untersuchungen an Korund wird bei den Untersuchungen zur Wechselwirkung von Eu(III) mit Bayerit ein deutlich unterschiedliches Sorptionsverhalten bestimmt. So wird eine Verschiebung der Sorptionskante schon für niedrige Metallkonzentrationen erhalten ($[Eu(III)] < 6.6 \cdot 10^{-7}$ M), während ähnliche Sorptionskanten erst bei hohen Eu(III)-Konzentrationen beobachtet werden können ($[Eu(III)] \geq 6.6 \cdot 10^{-7}$ M). Dieses Verhalten kann einerseits durch die Existenz von amorphen Festphasen bedingt sein, die M(III)-Sorptions beeinflussen können. Andererseits können auch unterschiedliche Bindungsplätze als Grund für die Verschiebung der Sorptionskanten aufgeführt werden. Die M(III)-Sorptions an die Mineraloberfläche erfolgt dabei unter Ausbildung von innersphärischen Cm(III)-Oberflächenkomplexen der Art $[Bayerit \cdots Cm(OH)_x(H_2O)_{5-x}]^{3-x}$ mit $x = 0, 1$ und 2 . Die ähnlichen TRLFS-Ergebnisse zur Wechselwirkung von Cm(III) mit α - und γ -Al₂O₃ [RAB06] können dabei auf ähnliche Oberflächenstrukturen zurückgeführt werden, die sich durch eine Umwandlung der Aluminiumoxide in Kontakt mit Wasser ausbilden [DYE93, LAI98, KIM04].

5.5. Untersuchungen zur Cm(III)-Sorption an Gibbsit

Vorangegangene, pH-abhängige TRLFS-Untersuchungen zur Wechselwirkung von Cm(III) mit synthetischem Gibbsit (G1 und G2; vgl. Kap. 3.1.1) belegen die Bildung von zwei oberflächensorbierten Cm(III)-Spezies, wobei das Emissionsspektrum der sich bei niedrigeren pH-Werten bildenden Cm(III)-Spezies im Vergleich zu den Systemen Cm(III)/Korund, Cm(III)/ γ -Alumina und Cm(III)/Bayerit zu höheren Wellenlänge verschoben ist ($\lambda_{\max} \sim 603 - 604$ nm) [Rabung, INE, 2005, unveröffentlichte Ergebnisse, HUI09]. Zusätzlich zu diesen Cm(III)-Spezies konnte eine dritte Cm(III)-Komponente mit einem Emissionspeakmaximum bei $\lambda_{\max} \sim 609$ nm beobachtet werden. Das bathochrom verschobene Peakmaximum, eine erhöhte Fluoreszenzlebensdauer ($\tau = 180 - 200$ μ s) sowie die Tatsache, dass diese neue Cm(III) Spezies nur im pH-Bereich von 5.5 bis 10.0 auftritt, deuten auf einen „partiellen Einbau“ von Cm(III) in die Gibbsit-Kristallstruktur hin [HUI09]. Eine ähnliche Reaktion wurde auch für die Wechselwirkung von Cm(III) mit Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) beobachtet [BRA07]. Die Bezeichnung „partiell eingebaut“ weist dabei auf die Beobachtung hin, dass basierend auf den TRLFS-Ergebnissen nur noch 2 bis 3 H_2O -Liganden in der ersten Cm(III)-Koordinationsphäre verbleiben. Ein möglicher Bindungsplatz für eine solche Cm(III)-Spezies könnte sich an der Mineraloberfläche befinden, an der Cm(III) einen Al-Gitterplatz einnimmt. Eine Vielzahl von Koordinationsstellen in der ersten Cm(III)-Koordinationsphäre würde in diesem Fall von den OH^- -Gruppen des kristallinen Gibbsits besetzt werden, so dass nur noch wenige Koordinationsstellen für H_2O -Liganden zugänglich sind (vgl. hierzu auch Kap. 5.8.1). Eine weitere Interpretation der experimentellen Befunde könnte die Bildung einer Cm(III)-Spezies sein, die durch Ausfällungs- bzw. Überwachungsvorgänge entsteht. Dabei wird zuvor sorbiertes Cm(III) von amorphem $\text{Al}(\text{OH})_3$ überlagert. Unter der Annahme, dass sich ein H_2O -Ligand aus zwei, für die Quench-Eigenschaften verantwortlichen OH-Gruppen aufbaut, können in diesem Fall die TRLFS-Ergebnisse auch auf eine in das Gibbsit-Kristallgitter eingebaute Cm(III)-Spezies hindeuten. Das Metallkation wäre dabei oktaedrisch von sechs OH^- -Liganden umgeben [STU07].

Um eine $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Ausfällung und die mögliche Bildung der eingebauten Cm(III)-Spezies im Gibbsitsystem zu unterdrücken, wurden die hier durchgeführten TRLFS-Untersuchungen mit einer neuen, im Bereich des Gibbsit-Löslichkeitsminimum äquilibrierte Gibbsitsuspension ausgehend von $\text{pH} = 6.2$ durchgeführt. Dabei wurde in zwei Untersuchungsreihen der pH-Wert in kleinen Schritten erhöht bzw. herabgesetzt. Die experimentellen Bedingungen sollten somit eine Übersättigung der Suspensionen im Hinblick auf Gibbsit vermeiden.

Abbildung 5.12 links zeigt die Cm(III)-Emissionsspektren für $\text{pH} \geq 6.2$. Bei $\text{pH} = 6.2$, dem Startpunkt der Sorptions- bzw. Desorptionsuntersuchungen, besteht das Emissionsspektrum aus einer dominanten Bande bei $\lambda_{\text{max}} \sim 604 \text{ nm}$ und zwei Schultern bei $\lambda_{\text{max}} = 593.8 \text{ nm}$ ($\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$) bzw. 609.0 nm (Abbildung 5.12 rechts). Das letztgenannte Emissionssignal weist auf die Existenz der eingebauten Cm(III)-Spezies hin, die somit unter den gewählten experimentellen Bedingungen im Vergleich zu den Untersuchungen von Huittinen et al. [HUI09] signifikant, jedoch nicht vollständig unterdrückt werden kann.

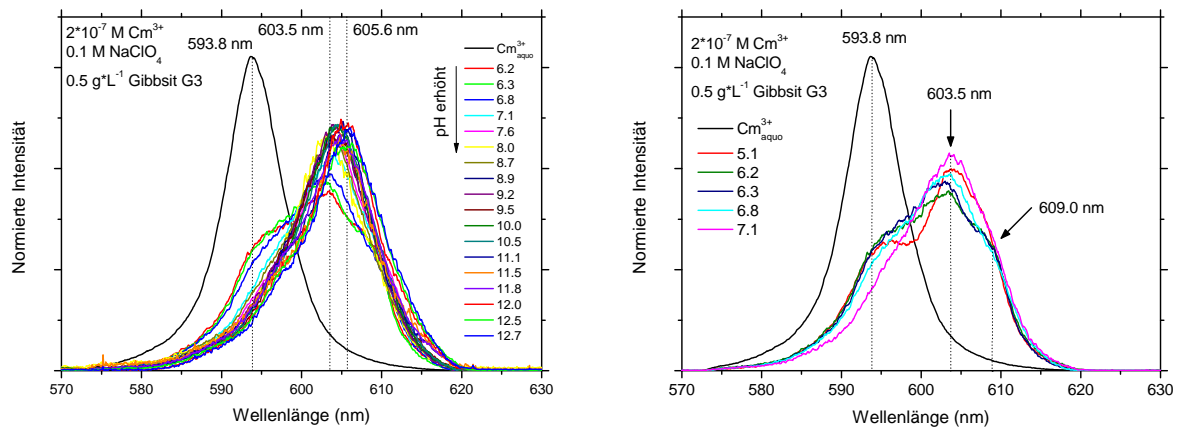


Abbildung 5.12. pH-abhängige Emissionsspektren von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) in Anwesenheit von Gibbsit G3 (0.5 g/L) in 0.1 M NaClO_4 ausgehend von $\text{pH} = 6.2$ (**links**) und die Emissionsspektren für pH-Werte im Bereich des Gibbsit-Löslichkeitsminimum (**rechts**). Alle Spektren sind auf die Fläche normiert.

Eine Erhöhung des pH-Wertes ($\text{pH} > 6.2$) führt zu einer Abnahme der $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Emissionsbande. Ab $\text{pH} = 7.6$ ist kein freies $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ mehr vorhanden und nur ein Emissionspeak mit $\lambda_{\text{max}} \sim 604 \text{ nm}$ ist sichtbar. Eine weitere Erhöhung des pH-Wertes auf $\text{pH} = 8.7$ führt zu einer Rotverschiebung des Peakmaximum zu $\lambda_{\text{max}} \sim 606 \text{ nm}$. Ab $\text{pH} = 11.1$ zeigen die Spektren nur eine geringe Änderung, eine weitere Verschiebung der Emissionspeakmaxima mit steigendem pH-Wert wird nicht beobachtet. Eine Peakentfaltung führt zu zwei Einzelspeziespektren mit $\lambda_{\text{max}} = 603.5 \text{ nm}$ (*Cm(III)-Oberflächenkomplex 1*) und $\lambda_{\text{max}} = 605.6 \text{ nm}$ (*Cm(III)-Oberflächenkomplex 2*) (Abbildung 5.13 links), anhand derer eine Speziesverteilung für $\text{pH} \geq 6.2$ bestimmt werden konnte (Abbildung 5.13 rechts unten). Die für die Berechnung benötigten Fluoreszenzintensitätsfaktoren (FI_i) für die Cm(III)-Oberflächenkomplexe 1 bzw. 2 wurden dabei mit $\text{FI}(\text{Cm(III)-Oberflächenkomplex 1}) = 0.31$ und $\text{FI}(\text{Cm(III)-Oberflächenkomplex 2}) = 0.15$ bestimmt ($\text{FI}(\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}) = 1$). Der relative Anteil des $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ions ist bereits bei $\text{pH} = 6.2$ sehr gering und nimmt bei pH-Erhöhung zu Gunsten von Cm(III)-Oberflächenkomplex 1 ab. Dieser bestimmt bis $\text{pH} = 8$ die Cm(III)-Speziation. Ab $\text{pH} = 8.5$ bildet sich der zweite Cm(III)-Oberflächenkomplex, dessen Anteil langsam mit steigendem pH-Wert zunimmt.

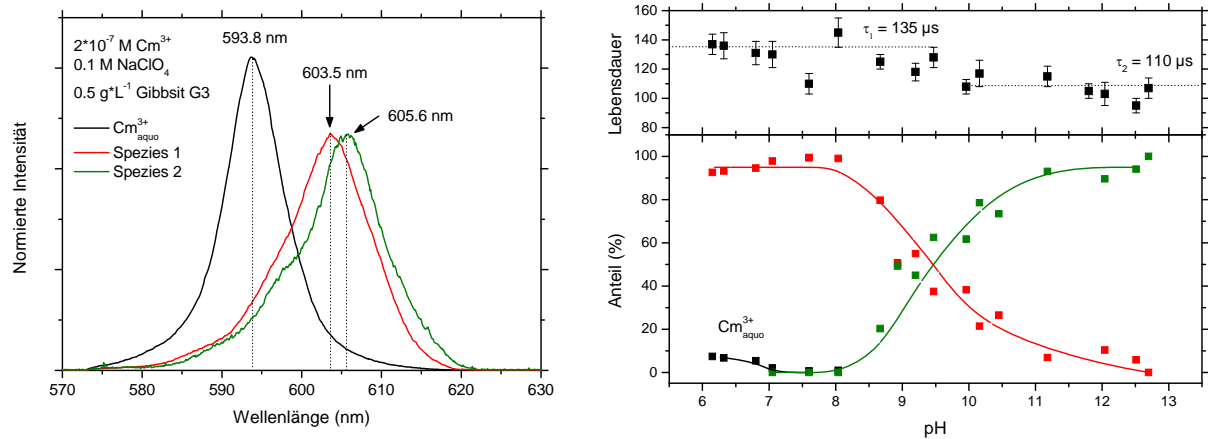


Abbildung 5.13. Die durch Peakentfaltung erhaltenen Einzelspeziespektren der Cm(III)-Sorption an Gibbsit G3 für $\text{pH} > 6.2$ (links). Durch Peakentfaltung der TRLFS-Spektren bestimmte Speziesverteilung für die Sorption von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) an Gibbsit G3 (0.5 g/L) in 0.1 M NaClO_4 für $\text{pH} \geq 6.2$ (rechts unten) und die zugehörigen Fluoreszenzlebensdauern (rechts oben).

Die Cm(III)-Fluoreszenzlebensdauern im pH-Bereich von $6.2 \leq \text{pH} \leq 12.7$ sind in Abbildung 5.14 gezeigt. Für $\text{pH} \leq 9.5$ folgt die Abnahme der Fluoreszenzintensität bis $t \sim 400 \mu\text{s}$ annähernd einem monoexponentiellen Zeitgesetz und eine Fluoreszenzlebensdauer von $\tau = 135 \pm 7 \mu\text{s}$ kann bestimmt werden (Abbildung 5.13 oben). Wie die TRLFS-Spektren andeuten, liegen im pH-Bereich des Gibbsit-Löslichkeitsminimums neben dem Cm(III)-Oberflächenkomplex 1 auch geringe Anteile der eingebauten Oberflächenspezies vor (Abbildung 5.12 rechts). Somit kann die Abnahme der Fluoreszenzintensität für $\text{pH} \leq 9.5$ auch mit einem biexponentiellen Zeitgesetz angenähert werden. Wird, wie von Huittinen et al. [HUI09] beschrieben, für die *inkorporierte Cm(III)-Spezies* eine Lebensdauer von $\tau = 200 \mu\text{s}$ angenommen, so kann für die sorbierte Cm(III)-Spezies (*Cm(III)-Oberflächenkomplex 1*) eine Fluoreszenzlebensdauer von $\tau = 110 \mu\text{s}$ bestimmt werden. Anhand des biexponentiellen Abklingverhaltens wird der prozentuale Anteil der *eingebauten Cm(III)-Spezies* mit $\sim 20 \%$ abgeschätzt. Über $\text{pH} \geq 10$ bildet sich diese aufgrund einer verstärkten Auflösung der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Oberfläche zurück und die Fluoreszenzlebensdauer nimmt auf $\tau = 110 \pm 10 \mu\text{s}$ ab (Abbildung 5.13 links oben). Somit kann, wie schon für die Systeme Cm(III)/Bayerit, Cm(III)/Korund und Cm(III)/ γ -Alumina [RAB06], für die *oberflächensorbierten Cm(III)-Spezies* eine Fluoreszenzlebensdauer von $\tau \sim 110 \mu\text{s}$ bestimmt werden.

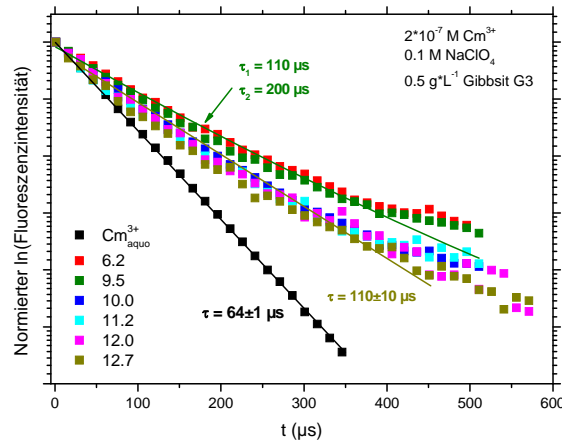


Abbildung 5.14. Abnahme der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Delayzeit für die Cm(III)-Sorption an Gibbsit G3 für $\text{pH} \geq 6.2$.

Abbildung 5.15 links zeigt die Cm(III)-Emissionsspektren für $\text{pH} \leq 6.2$. Bei $\text{pH} = 5.1$ ist neben den Emissionsspektren des *Cm(III)-Oberflächenkomplex 1* ($\lambda_{\text{max}} = 603.5 \text{ nm}$) und des $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ions ($\lambda_{\text{max}} = 593.8 \text{ nm}$) noch die eingebaute Cm(III)-Spezies ($\lambda_{\text{max}} = 609.0 \text{ nm}$) zu sehen. Ihr Anteil nimmt mit einer weiteren Abnahme des pH-Wertes ab. In gleicher Richtung geht auch der Anteil des *Cm(III)-Oberflächenkomplex 1* zurück, wobei eine zu dieser Cm(III)-Spezies zugehörige Emissionsbande noch bei $\text{pH} = 3.1$ beobachtet werden kann. Die Existenz des *Cm(III)-Oberflächenkomplex 1* bei niedrigen pH-Werten belegt eine unvollständige Desorption und lässt auf eine im Zeitrahmen der Untersuchungen (13 Tage) langsame Desorptionskinetik schließen. Aufgrund dieser unvollständigen Desorption konnte keine verlässliche Cm(III)-Speziesverteilung für $\text{pH} < 6.2$ bestimmt werden. Die zugehörigen Fluoreszenzlebensdauern sind in Abbildung 5.15 rechts gezeigt. Die Abnahme der Fluoreszenzintensität mit steigender Delayzeit folgt auch in diesem pH-Bereich keinem monoexponentiellen Zeitgesetz. Für $\text{pH} = 5.1$ kann das Abklingverhalten der Fluoreszenz mit drei Lebensdauern angenähert werden ($\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$: $\tau_1 = 65 \text{ } \mu\text{s}$, $\sim 30\%$; *Cm(III)-Oberflächenkomplex 1*: $\tau_2 = 110 \text{ } \mu\text{s}$, $\sim 40\%$; inkorporiertes Cm(III): $\tau_3 = 200 \text{ } \mu\text{s}$, $\sim 30\%$). Für $\text{pH} = 3.1$ werden nur noch die Fluoreszenzlebensdauern $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ions und des *Cm(III)-Oberflächenkomplex 1* beobachtet, ein Einfluss der 609 nm-Cm(III)-Komponente auf die Fluoreszenzlebensdauer ist nicht mehr erkennbar.

5. Ergebnisse und Diskussion

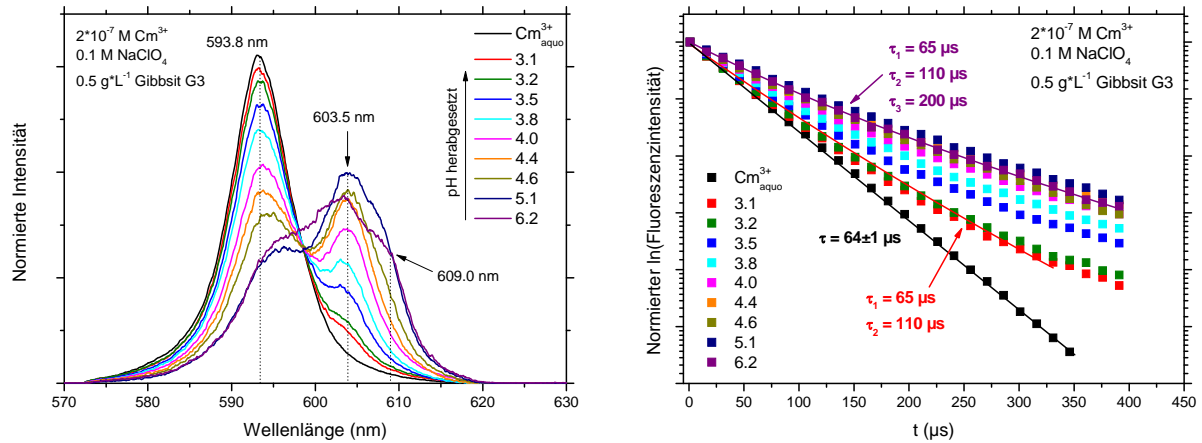


Abbildung 5.15. Abnahme der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Delayzeit für die Cm(III)-Sorption an Gibbsit G3 für $\text{pH} \geq 6.2$ (links) und $\text{pH} < 6.2$ (rechts).

Somit kann für die Wechselwirkung von Cm(III) mit Gibbsit weder für $\text{pH} > 6.2$, noch für $\text{pH} < 6.2$ eine Cm(III)-Sorptionsspezies mit $\lambda_{\text{max}} \sim 600.5 \text{ nm}$ beobachtet werden, wie sie für Bayerit, Korund und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [RAB06] bestimmt werden konnte. Da eine solche Cm(III)-Spezies für Gibbsit aufgrund der experimentellen Bedingungen (Startpunkt der TRLFS-Untersuchungen im Gibbsit-Löslichkeitsminimum) unterdrückt werden kann, wurde die Cm(III) Sorption ausgehend von $\text{pH} \sim 4$ untersucht (Abbildung 5.16 links). Für $\text{pH} < 5.4$ ist in den Emissionsspektren nur das $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ion zu sehen, bei $\text{pH} = 5.4$ beginnt sich eine Emissionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 603.5 \text{ nm}$ (*Cm(III)-Oberflächenkomplex 1*) auszubilden. Eine weitere Erhöhung des pH-Wertes auf $\text{pH} = 5.9$ führt zu einer deutlich breiteren Schulter. Bei $\text{pH} = 6.3$ sind im Emissionsspektrum neben dem $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ion sowohl der *Cm(III)-Oberflächenkomplex 1* als auch die eingebaute Cm(III)-Spezies ($\lambda_{\text{max}} = 609.0 \text{ nm}$) sichtbar. Eine Emissionsbande bei $\lambda_{\text{max}} \sim 600.5 \text{ nm}$ wie für Bayerit, Korund und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [RAB06] beobachtet, kann auch unter diesen experimentellen Bedingungen nicht beobachtet werden. Entsprechend den Emissionsspektren ist bis $\text{pH} = 5$ nur die dem $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ions zugehörige Fluoreszenzlebensdauer zu erkennen (Abbildung 5.16 rechts), während für höhere pH-Werte ein multiexponentielles Abklingverhalten der Cm(III)-Fluoreszenz erhalten wird. Für $\text{pH} = 6.3$ können die Anteile der einzelnen Cm(III)-Spezies anhand der Fluoreszenzlebensdauern mit $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}} = 14\%$, *Cm(III)-Oberflächenkomplex 1* = 60% und eingebaute Cm(III)-Spezies = 20% abgeschätzt werden.

5. Ergebnisse und Diskussion

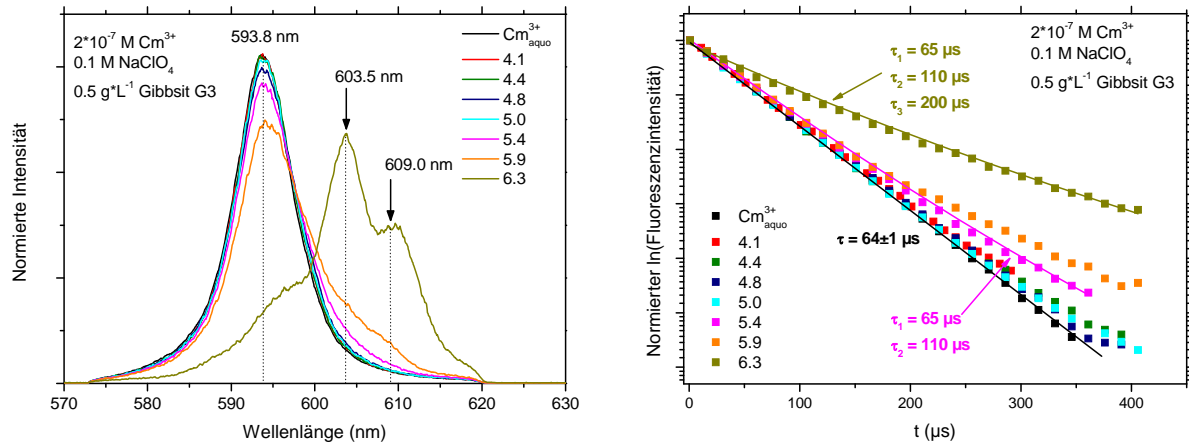


Abbildung 5.16. Emissionsspektren von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) in Anwesenheit von Gibbsit G3 (0.5 g/L) in 0.1 M NaClO_4 bei pH-Erhöhung ausgehend von $\text{pH} = 4.0$ (links) und die zugehörige Abnahme der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Delayzeit (rechts). Die Emissionsspektren sind auf die Fläche normiert.

Die hier erhaltenen spektroskopischen Ergebnisse stimmen gut mit den Untersuchungen zur Cm(III)-Sorption an Gibbsit G1 und G2 überein. So kann einerseits neben ähnlichen Cm(III)-Emissionsspektramaxima (G1: $\lambda_{\text{max}} = 603.9 \text{ nm}$ und 606.2 nm ; G2: 603.0 nm und 605.2 nm) auch eine vergleichbare pH-Abhängigkeit der Lebensdauern beobachtet werden [Rabung, INE, 2005, unveröffentlichte Ergebnisse, HUI09]. Eine Reinkomponente mit einem Emissionsspektrum bei $\lambda_{\text{max}} \sim 600.5 \text{ nm}$ konnte in beiden Fällen nicht bestimmt werden. Andererseits stimmt die erst für $\text{pH} \sim 5.5$ beginnende Cm(III)-Sorption gut mit Gd(III)-Batch-Untersuchungen an G1 und G2 überein. Die im Vergleich zur Eu(III)-Sorption an α -, γ - Al_2O_3 und Bayerit bei höheren pH-Werten beginnende M(III)-Sorption wird dabei durch die deutlich unterschiedlichen Säure-/Base-Eigenschaften und den deutlich höheren IEP von Gibbsit (IEP = 11.0) im Vergleich zu Korund, γ - Al_2O_3 und Bayerit bedingt (Tabelle 5.1).

Bei niedrigen pH-Werten werden so bevorzugt Protonen an die Oberfläche gebunden, was in einer niedrigeren Metallbeladung im Vergleich zu α -, γ - Al_2O_3 und Bayerit resultiert. Ein sich bei niedrigeren pH-Werten bildender Cm(III)-Oberflächenkomplex (mit $\lambda_{\text{max}} \sim 600.5 \text{ nm}$) wird so übersprungen, was zur direkten Bildung einer ternären, hydrolysierten Cm(III)-Oberflächenspezies führt. Diese Annahme wird durch den Vergleich der TRLFS-Ergebnisse des Cm(III)-Gibbsit-Oberflächenkomplex 1 und des Cm(III)-Bayerit-Oberflächenkomplex 2 bekräftigt, die ein annähernd identisches Emissionsspektrum (Abbildung 5.17) sowie eine Fluoreszenzlebensdauer von $\tau = 110 \mu\text{s}$ aufweisen.

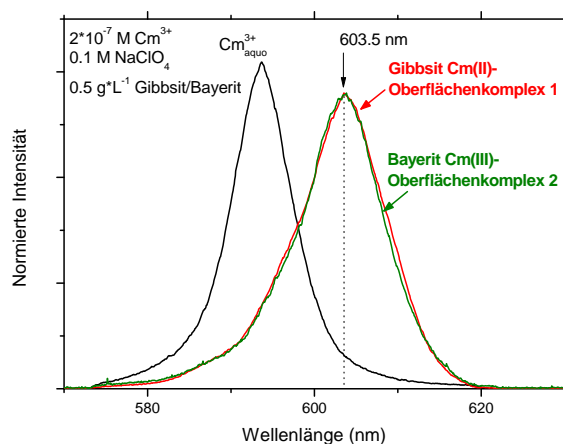
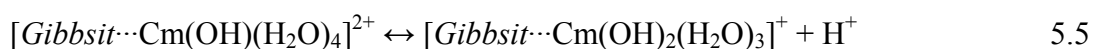


Abbildung 5.17. Vergleich der Einzelkomponentenspektren der Wechselwirkung von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7}$ M) mit Gibbsit und Bayerit. Gezeigt sind die Emissionsspektren der ersten sichtbaren Cm(III)-Spezies im Fall von Gibbsit und zweiten sorbierten Cm(III)-Spezies in Fall von Bayerit. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Emissionsspektren auf die gleiche Höhe normiert.

Somit können für die Bildung der *Cm(III)-Gibbsit-Oberflächenkomplexe 1* und *2* die folgenden Reaktionsgleichungen formuliert werden:



Da sich ~ 5 $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ -Liganden in der ersten Cm(III)-Koordinationsphäre befinden, kann eine Cm(III)-Bindung über mehrere Aluminolgruppen der Mineraloberfläche angenommen werden. Eine Aussage über die an der Sorption beteiligten Aluminolgruppen sowie deren Anzahl (bi-, tri- oder tetradentater Koordination an die Aluminolgruppen der Oberfläche) ist mittels der TRLFS jedoch nicht möglich.

Eine andere Erklärung für das zu höheren Wellenlängen verschobene Emissionspeakmaximum geht von einer anderen (höheren) Koordination von Cm(III) an die Mineraloberfläche aus, wie sie für die Wechselwirkung von Cm(III) mit Saphir (018)-, (104)-, (012)- und (110)-Einkristalloberflächen beobachtet wurde [RAB04]. Eine höhere Koordination des Metallkations an die Gibbsitoberfläche könnte insbesondere für die langsame Desorptionskinetik bei niedrigen pH-Werten verantwortlich sein, da eine vollständige Desorption des Metallkations die Spaltung mehrerer Cm(III)-O-Bindungen voraussetzt. Jedoch kann eine Cm(III)-Fluoreszenzlebensdauer mit $\tau \gg 110 \mu\text{s}$, wie für die Saphir (018)-, (104)-, (012)- und (110)-Einkristalloberflächen beschrieben wurde [RAB04], kann bei den hier durchgeführten Untersuchungen jedoch nicht beobachtet werden.

5.5.1. Untersuchungen zur Löslichkeit von Gibbsit

Die sich durch $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Ausfällungsreaktionen bzw. Umkristallisierungsvorgänge bildende, eingebaute Cm(III)-Spezies weist darauf hin, dass sich das untersuchte System nicht im Gleichgewicht mit der kristallinen Gibbsit-Festphase befindet. Um die Al(III)-Konzentration in Lösung zu quantifizieren wurde eine Gibbsitsuspension bei unterschiedlichen pH-Werten äquilibriert (Äquilibrierungsdauer ~ 7 Tage). Da in den Suspensionen eine starke Sedimentation beobachtet werden konnte, wurde die Al(III)-Konzentration im Überstand zuerst ohne Zentrifugation bestimmt. In zwei weiteren Untersuchungsreihen erfolgte eine Phasentrennung mittels Ultrazentrifugation mit 18000 U/min (20 Minuten) und 90000 U/min (1 Stunde). Nach Phasentrennung wurde mittels ICP-MS Al(III) im Überstand bestimmt. Wie Abbildung 5.18 zeigt, liegen die Al(III)-Konzentrationen zwischen $5 \leq \text{pH} \leq 10$ deutlich über der Löslichkeitskurve von kristallinem Gibbsit. Für $\text{pH} > 10$ folgt die Al(III)-Konzentration der Gibbsit-Löslichkeitskurve, unterhalb von $\text{pH} = 5$ ist die Lösung im Hinblick auf die kristalline Mineralphase untersättigt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Huittinen et al. [HUI07] für Gibbsit beschrieben und werden auch an für Korund und Bayerit beobachtet (vgl. Kap 5.3 und 5.4). Wie dort, so zeigen auch diese Ergebnisse, dass die Al(III)-Konzentrationen für $\text{pH} < 10$ weder durch die Gibbsit-, noch durch eine andere kristalline $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Festphase verursacht werden. Weiter deuten die vergleichbaren Konzentrationen mit und ohne Phasentrennung an, dass keine kolloidale Aluminiumphase für die beobachteten Al(III)-Konzentrationen in Lösung verantwortlich ist. Weiter können auch polymere Al-Spezies wie z.B. Al_{13} im Überstand vernachlässigt werden [Walther, INE, 2010, unveröffentlichte Ergebnisse].

Um eventuell auftretende Artefakte ausschließen zu können, die aus der Gibbsit-Synthese resultieren, wurden die Löslichkeitsexperimente mit einem kommerziellen Gibbsit (Merck, Katalog Nr. 1010931000; BET = $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ [BAU05]) wiederholt. Eine Suspendierung des erhaltenen Pulvers in 0.1 M HCl und eine darauf folgende, mehrmalige Abtrennung des Überstandes durch Zentrifugation (4000 U/min; 20 Minuten) sollte eventuell vorkommende amorphe Anteile sowie adsorbiertes Al(III) entfernen. Die Gibbsitsuspension wurde anschließend eine Woche bei unterschiedlichen pH-Werten in 0.1 M NaClO_4 äquilibriert.

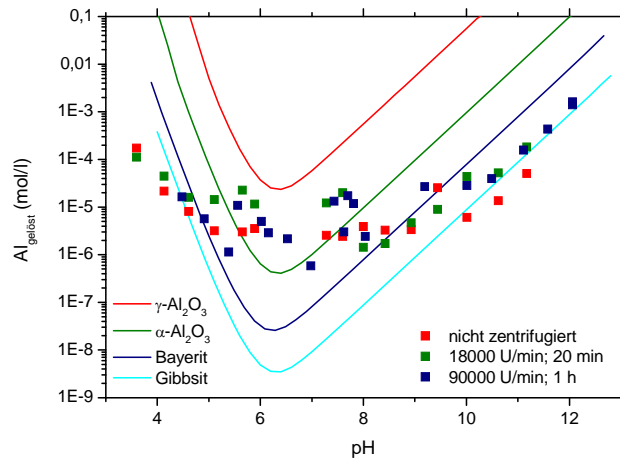


Abbildung 5.18. Al(III)-Löslichkeit von Gibbsit G3 bei unterschiedlichen pH Werten in 0.1 M NaClO₄. Die Suspensionen wurden eine Woche bei dem eingestellten pH-Wert äquilibriert.

Nach Phasenseparation wird auch in diesen Untersuchungen eine im Vergleich zur Gibbsit-Löslichkeit deutlich erhöhte Al(III)-Konzentrationen zwischen $5 < \text{pH} < 9$ beobachtet (Abbildung 5.19). Somit deuten auch diese Ergebnisse auf die Bildung einer amorphen Al(OH)₃-Phase hin, die einerseits die Aluminiumlöslichkeit und andererseits die Cm(III)-Sorption maßgeblich beeinflussen kann. Eine Mitfällung von Cm(III) in entsprechende, wasserhaltige Al(OH)₃-Festphase könnte sowohl für die oben beschriebenen, langsame Desorptionsreaktion verantwortlich sein (Abbildung 5.15 links), als auch die Gleichgewichtseinstellung in den untersuchten Suspensionen beeinflussen, indem sie einen Oberflächenkomplex der Art $[\text{Gibbsit} \cdots \text{Cm}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ abschirmt und die Protonierung eines OH⁻-Liganden bei niedrigen pH-Werten verhindert. Die Bildung eines entsprechenden Cm(III)-haltigen Al(OH)₃-Präzipitats wurde in Mitfällungsexperimenten von Cm(III) mit Al(III) mittels TRLFS nachgewiesen [PAN03]. Dabei konnte im pH-Bereich von pH = 5 bis 9 eine Cm(III)-Spezies identifiziert werden, wie sie sowohl im System Cm(III)/Gibbsit, als auch für α-, γ-Al₂O₃ und Bayerit auftritt ($\lambda_{\text{max}} = 604.1 \text{ nm}$, $\tau = 111 \mu\text{s}$).

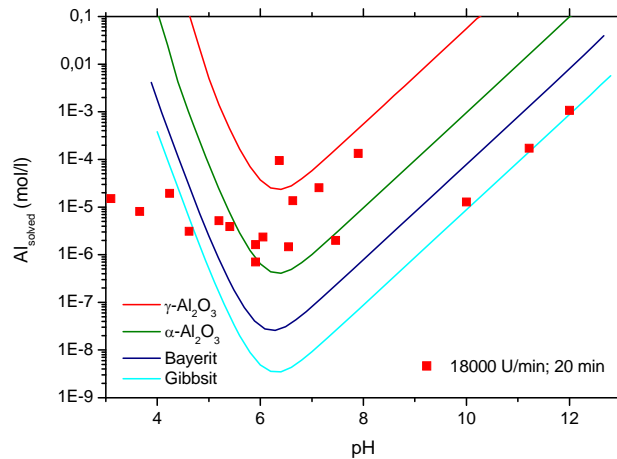


Abbildung 5.19. Al(III)-Löslichkeit einer in 0.1 M HCl gelagerten Gibbsitsuspension bei unterschiedlichen pH Werten in 0.1 M NaClO₄. Die Suspensionen wurden eine Woche bei dem eingestellten pH Wert äquilibriert.

5.5.2. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die TRLFS-Ergebnisse zur Wechselwirkung von Cm(III) mit Gibbsit ausgehend von pH = 6.2 belegen die Bildung von zwei oberflächensorbierten Cm(III)-Spezies. Bedingt durch die erst bei pH ~ 5.5 einsetzende Sorption ist die direkte Bildung von ternären Cm(III)-Spezies der Art [*Gibbsit*·Cm(OH)_x(H₂O)_{5-x}]^{3-x} mit x = 1 und 2 wahrscheinlich. Die Bildung einer nicht-hydrolysierten Cm(III)-Spezies (x = 0), wie sie bei Untersuchungen zur Cm(III)-Wechselwirkung mit Korund, Bayerit und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [RAB06] bestimmt wurde, kann nicht beobachtet werden. Neben diesen oberflächensorbierten Cm(III)-Komplexen kann die Bildung einer eingebauten Cm(III)-Spezies nachgewiesen werden, die sich im pH-Bereich des Gibbsit-Löslichkeitsminimum durch Al(OH)₃-Ausfällung bildet. Bei niedrigen pH-Werten ist eine verzögerte Desorptionsreaktion zu beobachten, die möglicherweise durch die Bildung einer amorphen, wasserhaltigen Al(OH)₃-Phase verursacht wird.

5.6. Cm(III)-Sorptions an Saphir (001)- und (110)-Einkristalloberflächen

5.6.1. α -Spektrometrie

Bei Einkristalloberflächen sind aufgrund einer definierten Struktur genaue Aussagen über die Verteilung und Konzentration der sorptionsaktiven Oberflächengruppen möglich. Im Gegensatz zu Al_2O_3 -Pulvern, bei welchen diese Informationen nicht zugänglich sind, können durch den Einsatz von Einkristalloberflächen detailliertere Informationen über die Bindungsplätze von Metallkationen, sowie über die an der Sorption beteiligten Oberflächengruppen erhalten werden [TOW99]. Vorangegangene Untersuchungen zur Cm(III)-Wechselwirkung an Saphir-Einkristalloberflächen für $\text{pH} = 4.5$ und 5.1 belegen eine deutlich höhere Cm(III)-Affinität der (001)-Oberfläche im Vergleich mit anderen Anschnitten ((018), (104), (012) und (110)) [RAB04]. In der vorliegenden Arbeit wurden entsprechende Untersuchungen für $\text{pH} \geq 5$ durchgeführt, wobei vereinfachend nur die Saphir (001)- und (110)-Einkristalloberflächen zum Einsatz kamen. Aufgrund der höheren Sorptionsaffinität der (001)-Oberfläche wurde für die (110)-Oberfläche eine höhere Cm(III)-Konzentrationen verwendet ((001)-Oberfläche: $[\text{Cm}] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; (110)-Oberfläche: $[\text{Cm}] = 3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$).

Die Ergebnisse der α -Spektrometrie zur Quantifizierung der sorbierten Cm(III)-Menge an Saphir (001)- und (110)-Einkristalloberflächen sind in Tabelle 5.2 gezeigt. Da sich die Einkristalle während der Messung in Papierumschlägen mit einer kreisförmigen ($d = 0.55 \text{ cm}$) Öffnung befanden, kann ein Einfluss der Kantenflächen vernachlässigt werden. Für $\text{pH} = 5$ zeigen sich für die verschiedenen Oberflächen deutliche Unterschiede bezüglich der sorbierten Menge an Cm(III), wobei in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Rabung et al. [RAB04] eine deutlich höhere Affinität der (001)- im Vergleich zur (110)-Oberfläche bezüglich Cm(III) beobachtet wird. Entsprechend zu den Batch-Untersuchungen an $\text{Al}(\text{OH})_3$ und Al_2O_3 führt eine Erhöhung des pH-Wertes zu einer höheren Cm(III)-Konzentration auf den Einkristalloberflächen. Für $\text{pH} = 6$ können auf der (001)-Oberfläche $\sim 3 \text{ Cm(III)-Atome/nm}^2$, auf der (110)-Oberfläche $\sim 1.5 \text{ Atome pro nm}^2$ bestimmt werden. Für $\text{pH} \geq 8$ nimmt die Menge an sorbiertem Cm(III) ab, die Cm(III)-Konzentrationen gleichen sich mit steigendem pH-Wert an. Da die bei $\text{pH} = 6$ mit Cm(III) belegten Einkristalle für die Untersuchungen für $\text{pH} > 6$ in eine Cm(III)-freie 0.1 M NaClO_4 -Lösung gebracht wurden (vgl. Kapitel 4.3), weist dieses Ergebnis auf eine schnelle Desorption (Äquilibrationdauer 2 – 3 Tage) und eine reversible Sorptionsreaktion hin. Weiter sind, insbesondere bei hohen pH-

Werten, Oberflächenauflösungsreaktionen möglich, die zu einer partiellen Desorption führen können. Dieses desorbierte Cm(III) kann Konkurrenzreaktionen eingehen (z.B. Sorption von hydrolysierten Cm-Spezies an den Behälterwänden [FAN94]; Bildung von kolloidalem Cm) und somit aus der Lösung entfernt werden.

Tabelle 5.2. Quantifizierung des an den Saphir (001)- und (110)-Einkristallobersflächen sorbierten Cm(III) bei unterschiedlichen pH-Werten ohne Berücksichtigung der Kantenflächen. Die Werte wurden mittels α -Spektrometrie bestimmt.

[Cm(III)] ($\cdot 10^{-10}$ mol/cm²)								
Oberfläche/pH	5	6	8	9	10	11	12	13
001	1.12	4.70	1.35	1.06	1.18	0.81	0.78	0.50
110	0.50	2.38	0.71	0.59	0.80	0.68	0.70	0.56

[Cm(III)] (Atome/nm²)								
Oberfläche/pH	5	6	8	9	10	11	12	13
001	0.67	2.83	0.81	0.64	0.71	0.49	0.47	0.30
110	0.30	1.43	0.43	0.36	0.48	0.41	0.42	0.33

Anhand der Cm(III)-Konzentration auf den (001)- und (110)-Oberflächen und der Flächendichte der sich auf diesen Oberflächen befindenden Aluminolgruppen (Tabelle 5.3) kann ein prozentualer Belegungsgrad bestimmt werden. Wird eine monodentate Koordination angenommen, so werden auf der (001)-Oberfläche bei pH = 6 (maximale Sorption) 21 % der Aluminolgruppen belegt. Für die (110)-Oberfläche beträgt der Belegungsgrad 10 %, wenn davon ausgegangen wird, dass eine Cm(III)-Sorption an allen Aluminolgruppen möglich ist. Tragen nur bestimmte Aluminolgruppen zur Sorption bei (z.B. ausschließlich einfach-, koordinierte Aluminolgruppen), so nimmt der Belegungsgrad auf 30 % zu.

Tabelle 5.3. Flächendichte der Aluminolgruppen auf den Saphir (001)- und -(110)-Oberflächen [BAR96b]

Oberflächengruppe/	einfach koordiniert	doppelt koordiniert	dreifach koordiniert
Oberfläche	(nm⁻²)	(nm⁻²)	(nm⁻²)
001	-	13.7	-
110	5.0	5.0	5.0

Für pH = 5 liegt der hier bestimmte Wert für die (001)-Oberfläche in einem ähnlichen Bereich, wie er von Rabung et al. [RAB04] beschrieben wird (2 %), während sich für die

(110)-Oberfläche eine um eine Größenordnung höhere Belegung ergibt (hier: 2 %; [RAB04]: 0.3 %; Annahme einer Cm(III)-Bindung über alle Aluminolgruppen). Diese Unterschiede können einerseits durch die deutlich höhere Cm(III)-Konzentration in der Ausgangslösung bei den vorliegenden Untersuchungen verursacht werden ($[Cm] = 3 \cdot 10^{-6}$ M; [RAB04]: $[Cm] = 6.5 \cdot 10^{-7}$ M). Jedoch können andererseits auch die unterschiedliche Eigenschaften der aus unterschiedlichen Chargen stammenden Einkristalle, wie z.B. die Oberflächenrauigkeit, oder Verhältnis der reaktiven bzw. unreaktiven Oberflächengruppen zueinander für die Unterschiede im Sorptionsverhalten verantwortlich sein [FRA07]. Da für beide Versuchsreihen die gleiche Reinigungsprozedur der Einkristalle angewandt wurde, kann ein Einfluss der Vorbehandlung ausgeschlossen werden.

5.6.2. TRLFS-Untersuchungen

Generell wird in den Cm(III)-Emissionsspektren für beide Oberflächen ein hoher Untergrund beobachtet, der durch Cr(III)-Verunreinigungen im Bulk der Saphir-Einkristalle hervorgerufen wird [RAB04]. Der Ausläufer des Cr(III)-Emissionspeaks mit einem Fluoreszenzmaximum bei $\lambda_{\max} = 694.3$ nm führt zu einem hohen Hintergrund im Wellenlängenbereich von $\lambda = 570 - 630$ nm, der von den gemessenen Cm(III)-Emissionsspektren abgezogen werden muss. Die Intensität dieses Untergrundsignals schwankt dabei von Probe zu Probe. Im Fall einer hohen Cm(III)-Fluoreszenzintensität, wie sie im Fall der (001)-Einkristalle erhalten wird, gestaltet sich diese Backgroundkorrektur einfach. Bei niedrigen Cm(III)-Fluoreszenzintensitäten, wenn das Backgroundspektrum zum Teil höhere Intensitäten als das Cm(III)-Fluoreszenzsignal aufweist (z.B. im Fall der (110)-Einkristalle und/oder bei hohen pH-Werten), ist die Backgroundkorrektur anspruchsvoller. Für die Cm(III)-Emissionsspektren erfolgte die Korrektur durch Abzug eines an einer reinen Saphir-Einkristalloberfläche gemessenen Spektrums. Größere Schwierigkeiten treten bei der Auswertung der Fluoreszenzlebensdauern auf. Insbesondere im Fall der (110)-Oberfläche, wo zusätzlich zur geringen Cm(III)-Sorptions (Tabelle 5.2) eine weitere Verringerung des Fluoreszenzsignals bei einer längeren Delayzeit auftritt, überlagert das Cr(III)-Backgroundspektrum aufgrund einer langen Cr(III)-Fluoreszenzlebensdauer das Cm(III)-Fluoreszenzsignal. Ferner kommt erschwerend hinzu, dass für $\text{pH} > 6$ die Menge an sorbiertem Cm(III) abnimmt (Tabelle 5.2). Zur Bestimmung der Cm(III)-Fluoreszenzlebensdauern wurde bei einer langen Delayzeit durch Peakentfaltung die Cm(III)-Fluoreszenz vom Gesamtspektrum abgezogen, die resultierende Intensität mit der Intensität

des separat gemessenen Backgrounds bei dieser Delayzeit verglichen und der Quotient $\frac{\text{Fläche Spektrum}}{\text{Fläche Background}}$ bestimmt. Korrigierte Backgroundintensitäten wurden durch Multiplikation dieses Wertes mit dem separat gemessenen Background erhalten. Das so erhaltene Backgroundspektrum wurde dann von den gemessenen Daten abgezogen (Abbildung 5.20). Aufgrund der niedrigen Fluoreszenzintensitäten für $\text{pH} = 5$ und $\text{pH} \geq 7.6$, konnte für die (110)-Oberfläche nur für $\text{pH} = 6$ eine verlässliche Fluoreszenzlebensdauer bestimmt werden.

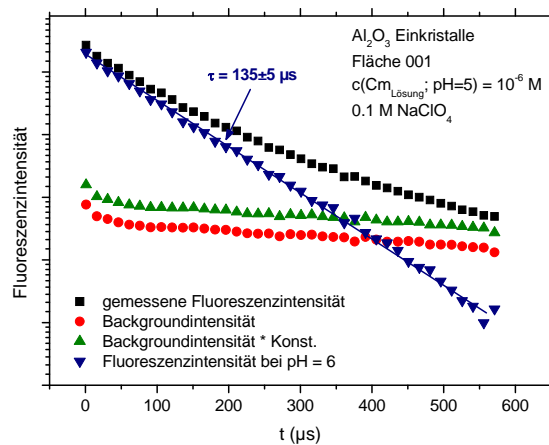


Abbildung 5.20. Abnahme der Cm(III)-Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Delayzeit bei der Sorption von Cm(III) an der Saphir (001)-Einkristalloberfläche bei $\text{pH} = 6$. Einzelheiten sieht Text.

Abbildung 5.21 zeigt die Emissionsspektren für die Wechselwirkung von Cm(III) mit den Saphir (001)- und (110)-Oberflächen im pH -Bereich von 5 bis 13 ($\lambda_{\text{ex}} = 396.6 \text{ nm}$). Bei $\text{pH} = 5$ kann für beide Oberflächen keine dem $\text{Cm}^{3+}_{\text{aqo}}$ -Ion zugeordnete Bande beobachtet werden, so dass nach Entnahme der Einkristalle aus der Lösung offensichtlich keine Lösungsrückstände auf der Probe vorhanden sind. Die im Vergleich zum $\text{Cm}^{3+}_{\text{aqo}}$ -Ion beobachtete Rotverschiebung belegt eine innersphärische Komplexierung von Cm(III). Die Cm(III)-Emissionsspektren für die unterschiedlichen Oberflächen unterscheiden sich jedoch bezüglich ihrer Peakmaxima signifikant voneinander. Für die (001)-Oberfläche können zwischen $5 \leq \text{pH} \leq 9$ annähernd identische Emissionsspektren mit einem Peakmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 601.5 \text{ nm}$ beobachtet werden. Erst für $\text{pH} \geq 10$ verschiebt sich dieses zu höheren Wellenlängen, während für $\text{pH} = 12$ und 13 wieder ähnliche Emissionsspektren erhalten werden. Im Fall der (110)-Oberfläche ist das Emissionspeakmaximum schon bei $\text{pH} = 5$ zu höheren Wellenlängen verschoben ($\lambda_{\text{max}} = 603.0 \text{ nm}$). Für $5 \leq \text{pH} \leq 10$ sind die Emissionsspektren unabhängig vom pH -Wert. Ab $\text{pH} = 11$ ist eine Verschiebung des

5. Ergebnisse und Diskussion

Peakmaximum zu höheren Wellenlängen sichtbar, während für pH = 12 – 13 annähernd identische Emissionsspektren beobachtet werden können.

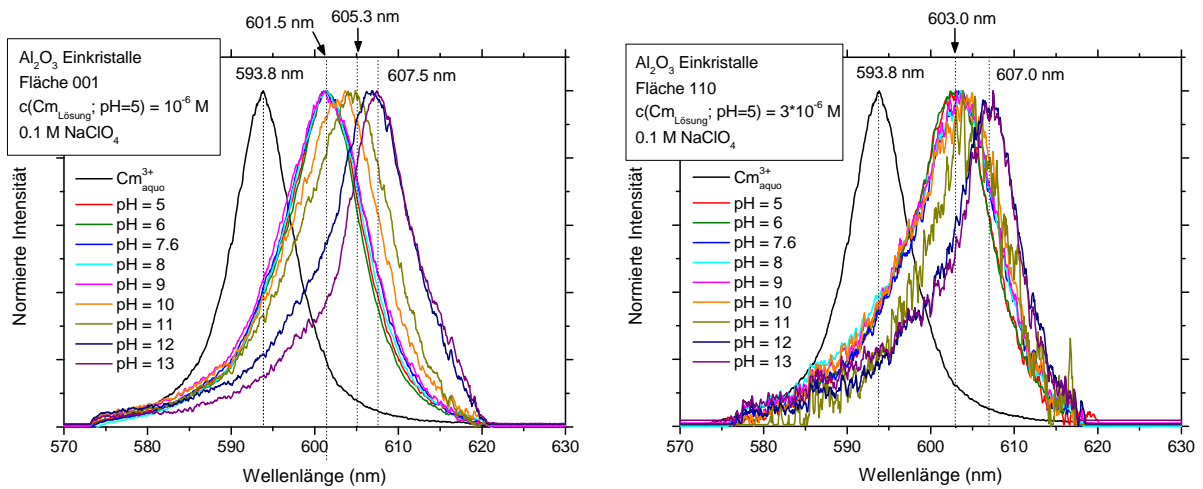


Abbildung 5.21. Emissionsspektren der Cm(III)-Sorption an der Saphir (001)- (**links**) und (110)-Einkristalloberfläche (**rechts**) bei verschiedenen pH-Werten in 0.1 M NaClO₄. Die Spektren sind auf die gleiche Höhe normiert.

Das unterschiedliche Cm(III)-Sorptionsverhalten der beiden Oberflächen wird bei der Bestimmung der Emissionsspektren der Reinkomponenten deutlich. Dabei können für die (001)-Oberfläche drei unterschiedliche Cm(III)-Spezies mit Peakmaxima mit $\lambda_{\max} = 601.5$ nm, 605.3 nm und 607.5 nm bestimmt werden (*Cm(III)-Oberflächenkomplexe 1 bis 3*). Für die (110)-Oberfläche sind zur Beschreibung der Emissionsspektren im Bereich zwischen pH = 5 und pH = 11 nur zwei sorbierte Cm(III)-Spezies mit Emissionspeakmaxima bei $\lambda_{\max} = 603.0$ und 607.0 nm notwendig (*Cm(III)-Oberflächenkomplexe 1 und 2*) (Abbildung 5.22).

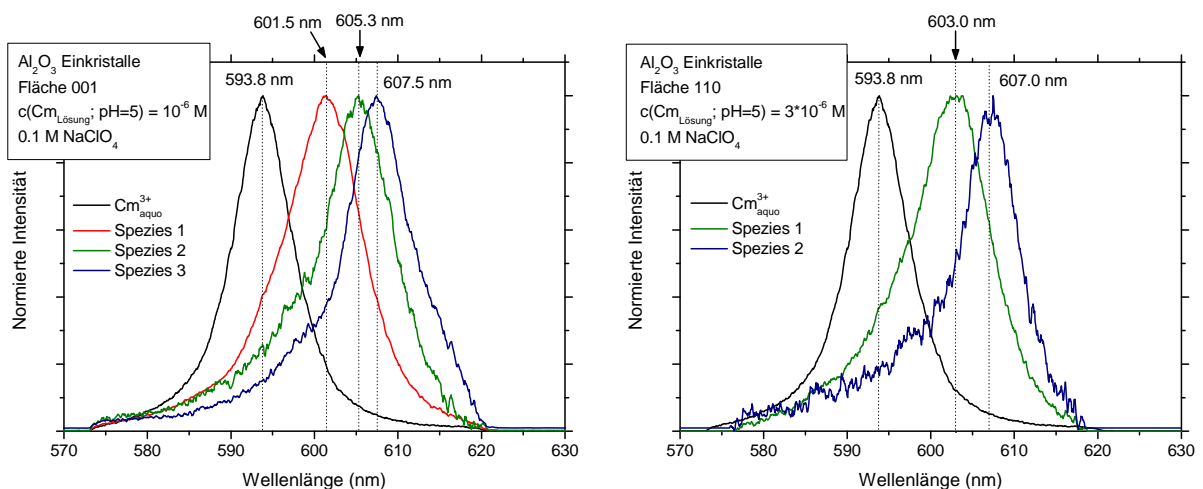


Abbildung 5.22. Die durch Peakentfaltung extrahierten Einzelspeziespektren der Cm(III)-Sorption für pH \geq 5 an der Saphir (001)- (**links**) und (110)-Einkristalloberfläche (**rechts**).

Die pH-abhängige Cm(III)-Speziesverteilung für beide Oberflächen ist in Abbildung 5.23 gezeigt. Die prozentualen Anteile beziehen sich im Unterschied zu den vorherigen Abbildungen nur auf die sorbierten Cm(III)-Spezies. Die Fluoreszenzintensitätsfaktoren (FI_i) für die drei Cm(III)-Spezies auf der (001)-Oberfläche wurden mit $FI = 0.55$ (*Cm(III)-Oberflächenkomplex 1*), $FI = 0.21$ (*Cm(III)-Oberflächenkomplex 2*) und $FI = 0.16$ (*Cm(III)-Oberflächenkomplex 3*) bestimmt. Da sich aufgrund der experimentellen Bedingungen kein $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ im System befindet, liegt der Anteil des Cm(III)-Oberflächenkomplex 1 bei $\text{pH} = 5$ bei 100%. Diese Cm(III)-Spezies bestimmt im pH-Bereich von $\text{pH} = 5$ bis 9 die Cm(III)-Speziation. Ab $\text{pH} = 8$ bildet sich der Cm(III)-Oberflächenkomplex 2 aus, dessen Anteil bis $\text{pH} = 11$ zunimmt, danach jedoch rasch abfällt. Cm(III)-Oberflächenkomplex 3 kann nur bei hohen pH-Werten ($11 \leq \text{pH} \leq 13$) beobachtet werden (Abbildung 5.23 links). Im Fall der (110)-Oberfläche wurden für die zwei oberflächensorbierten Cm(III)-Spezies die FI-Faktoren mit $FI = 0.55$ (*Cm(III)-Oberflächenkomplex 1*) und $FI = 0.27$ (*Cm(III)-Oberflächenkomplex 2*) bestimmt. Der prozentuale Anteil des *Cm(III)-Oberflächenkomplex 1* nimmt dabei schon ab $\text{pH} = 7.6$ deutlich zugunsten des *Cm(III)-Oberflächenkomplex 2* ab. Die Abnahme der ersten Cm(III)-Spezies erfolgt im Vergleich zur (001)-Oberfläche jedoch über einen größeren pH-Bereich. Der Anteil des *Cm(III)-Oberflächenkomplex 2* nimmt ab $\text{pH} \geq 7.6$ zu, wobei er ab $\text{pH} \geq 11$ die Cm(III)-Speziation dominiert.

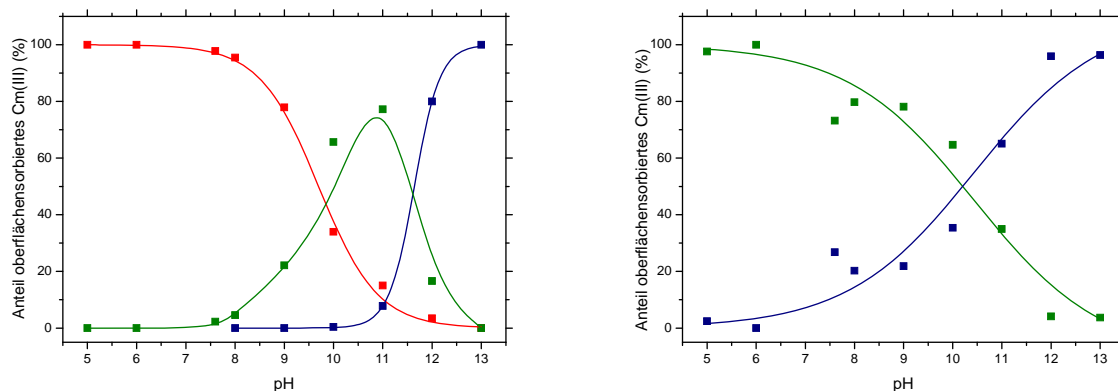


Abbildung 5.23. pH-abhängige Speziesverteilung der Cm(III)-Sorption an der Saphir (001)- (**links**) und (110)-Einkristalloberfläche (**rechts**) für $\text{pH} \geq 5$ in 0.1 M NaClO_4 .

Die Abnahme der Cm(III)-Fluoreszenz für die (001)-Oberfläche folgt einem monoexponentiellen Zeitgesetz, und eine Fluoreszenzlebensdauer von $\tau = 140 \pm 10 \mu\text{s}$ kann bestimmt werden (Abbildung 5.24 links). Diese ändert sich im pH-Bereich von 5 bis 12 nicht signifikant, erst die Erhöhung des pH-Wertes auf $\text{pH} = 13$ führt zu einem Anstieg auf $\tau = 215 \pm 5 \mu\text{s}$. Der Grund für die Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer bei $\text{pH} = 13$ wird derzeit nicht vollständig verstanden, jedoch weist diese Änderung ein deutlich unterschiedliches

5. Ergebnisse und Diskussion

Ligandenfeld in der ersten Cm(III)-Koordinationsphäre hin. Da die doppelt-koordinierten Aluminolgruppen der (001)-Oberfläche bei diesen hohen pH-Werten in ihrer deprotonierten Form vorliegen können (vgl. Reaktion 2.29, $\log K_{2,1} = 11.9$), kann eine stärkere Bindung von Cm(III) an die Mineraloberfläche resultieren. Andererseits kann auch eine veränderte Mineraloberfläche für die Änderung der Lebensdauer verantwortlich sein. Nach Gleichung 2.46 können anhand der Lebensdauern $\sim 4 \text{ H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ - bzw. $2 \text{ H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ -Liganden in der ersten Cm(III)-Koordinationsphäre bestimmt werden. Wie oben beschrieben, erschwert ein sehr niedriges Signal/Background-Verhältnis die Auswertung der Cm(III)-Fluoreszenzlebensdauern für die (110)-Oberfläche. In Abbildung 5.24 rechts ist die Abnahme der Cm(III)-Fluoreszenz bei Sorption an die (110)-Oberfläche im pH-Bereich von pH = 5 bis 8 als Funktion der Delayzeit gezeigt. Für pH = 5 und pH > 6 wird eine starke Streuung der Werte, insbesondere für lange Delayzeiten, beobachtet. Nur für pH = 6 konnte somit eine Fluoreszenzlebensdauer bestimmt werden ($\tau = 190 \pm 40 \mu\text{s}$; 2 – 3 $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ -Liganden).

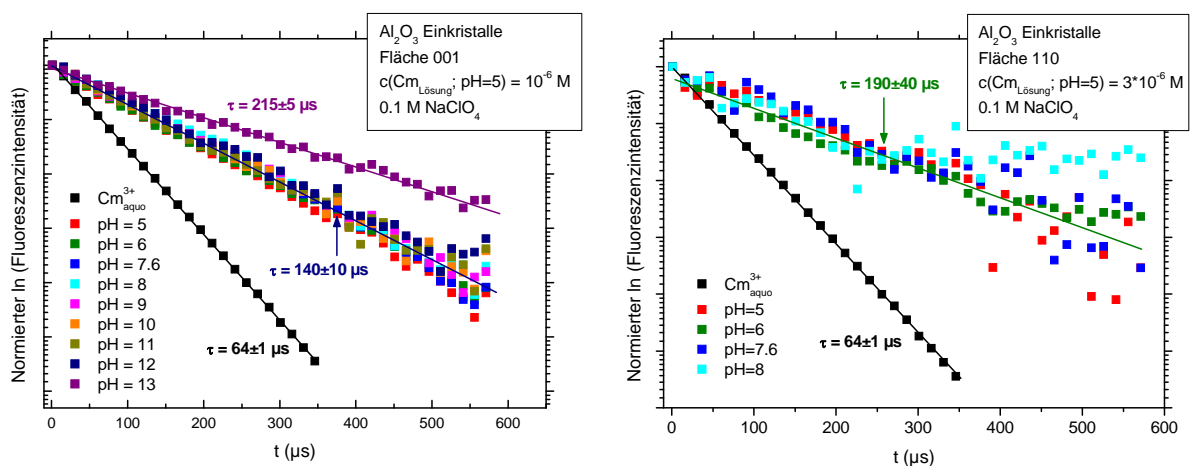
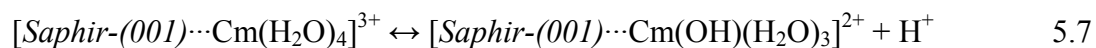
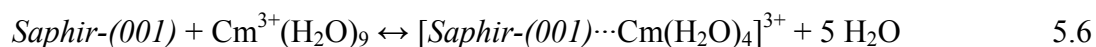


Abbildung 5.24. Abnahme der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Delayzeit für die Cm(III)-Sorption an der Saphir (001)- (links) und (110)-Einkristalloberfläche (rechts) für $\text{pH} \geq 5$ und die daraus ermittelten Fluoreszenzlebensdauern (0.1 M NaClO_4).

Wie die Ergebnisse der α -Spektrometrie, so zeigen somit auch die TRLFS-Untersuchungen ein deutlich unterschiedliches Sorptionsverhalten der Saphir (001)- und (110)-Oberflächen bezüglich Cm(III). Sie stehen weitgehend mit vorangegangenen TRLFS-Untersuchungen in Übereinstimmung [RAB04], jedoch wurde von Rabung et al. an der Saphir (001)-Oberfläche eine deutlich kürzere Cm(III)-Fluoreszenzlebensdauer erhalten ($\tau = 107 \pm 1 \mu\text{s}$). Der Grund für diese Unterschiede ist derzeit nicht verstanden, jedoch kann ein Einfluss der zu unterschiedlichen Zeitpunkten erhaltenen (001)-Einkristalloberflächen auf das Sorptionsverhalten nicht ausgeschlossen werden. Für die Bildung der Cm(III)-

Oberflächenkomplexe 1, 2 und 3 an der (001)-Oberfläche können entsprechend zum System Cm(III)/ α -Al₂O₃ folgende Reaktionsgleichungen formuliert werden:



Wird eine ideale Saphir (001)-Oberfläche angenommen, so erfolgt die Bindung ausschließlich über doppelt-koodinierte Aluminolgruppen. Diese sollten über einen weiten pH-Bereich in ihrer ungeladenen Form ($\text{Al}^{\text{OH}} > \text{OH}^0$) vorliegen [HIE99]. 4 H₂O/OH⁻-Liganden auf der Lösungsseite weisen dabei auf eine im Vergleich zu den Cm(III)-Sorptionsuntersuchungen an α - und γ -Al₂O₃ [RAB06] sowie den Aluminiumhydroxiden unterschiedliche Koordination von Cm(III) an die Mineraloberfläche hin, jedoch lässt ein methodischer Fehler von $N \pm 1$ eine eindeutige Aussage nicht zu. Für die Saphir (110)-Oberfläche werden nur zwei Cm(III)-Spezies bestimmt. Die direkte Bildung einer ternären Cm(III)-Spezies ist nicht wahrscheinlich, da Rabung et al. [RAB04] bereits für pH = 4.5 ähnliche TRLFS-Ergebnisse erhielten ($\lambda_{\text{max}} = 603.6 \text{ nm}$; $\tau = 192 \pm 3 \text{ } \mu\text{s}$). Somit können die Cm(III)-Spezies den Cm(III)-Oberflächenkomplexen $[\text{Saphir-(110)} \cdots \text{Cm}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{(2-3-x)}]^{3-x}$ mit $x = 0, 1$ zugeordnet werden. Die Bindung an die (110)-Oberfläche kann dabei über einfach-, doppelt- sowie dreifach-koodinierten Aluminolgruppen erfolgen. Die verringerte Anzahl an H₂O/OH⁻-Liganden für die (110)-Oberfläche weist auf eine deutlich unterschiedliche Koordination im Vergleich zur (001)-Oberfläche hin. Dabei zeigen auch vorangegangene XPS-Untersuchungen, dass der Cm(III)-(110)-Oberflächenkomplex durch ein stärkeres Ligandenfeld charakterisiert wird [RAB04]. Eine unterschiedliche Metallionkoordination an die (001)- und (110)-Oberflächen konnte auch bei theoretischen Untersuchungen zur La(III)-Sorption gefunden werden [POL10 und Polly, 2011, unveröffentlichte Ergebnisse]. Weiter konnten Towle et al. [TOW99] bei GIXAFS-Untersuchungen zeigen, dass die Co(II)-Koordination an die (012)-Oberfläche über vier Aluminolgruppen erfolgt, während das Metallkation an der (001)-Oberfläche nur über drei Aluminolgruppen gebunden wird.

5.6.3. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Wechselwirkung von Cm(III) mit Saphir-Einkristallen belegen ein unterschiedliches Sorptionsverhalten der (001)- und (110)-Anschnitte, wobei die (001)-Oberfläche eine höhere Affinität bezüglich Cm(III) aufweist. Zwischen $5 \leq \text{pH} \leq 13$ kann auf der (001)-Oberfläche die Bildung von drei Cm(III)-Spezies beobachtet werden, während sich auf der (110)-Oberfläche nur zwei Cm(III)-Oberflächenkomplexe ausbilden. Aufgrund der spektroskopischen Ergebnisse kann eine höhere Koordination auf der (110)-Oberfläche abgeleitet werden.

5.7. Untersuchungen zur Cm(III)-Sorption an GaAl_{12} und Al_{13}

Unter sauren und basischen Bedingungen kann Al(III) aus Al_2O_3 -/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Festphasen freigesetzt werden (Kapitel 3.1.3). In Abbildung 5.25 links sind schematisch einige Reaktionen gezeigt, die eine in einem wässrigen System suspendierte aluminiumhaltige Mineralphase eingehen kann. Die Hydrolyse von gelöstem Al(III) führt zur Bildung von mono- sowie polynuklearen Al(III)-Spezies [BAE76]. Die Bildung des stabilen Polyoxokations Al_{13} ($\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$) wird dabei bevorzugt, wenn eine saure Al(III)-Lösung neutralisiert wird [FUR92b]. Al_{13} ist in Lösung bei pH-Werten zwischen pH = 5 und 6 stabil, bei niedrigeren pH-Werten erfolgt eine durch H^+ -Ionen unterstützte Auflösung [FUR99]. Für pH > 6 werden die Cluster in einem sehr kleinen pH-Bereich deprotoniert ($\Delta\text{pH} \sim 1$), wobei bis zu acht Protonen abgespalten werden können. Mit abnehmender Ladung beginnen die Cluster zu aggregieren und eine Trübung der Lösung kann beobachtet werden. Die Aggregate behalten dabei ihre ϵ -Keggin-Struktur [FUR93]. Eine Alterung von aggregiertem Al_{13} führt zur Bildung von β - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Bayerit) [BOT87, BRA93]. Mit Ausnahme der mononuklearen Spezies können alle beschriebenen Verbindungen die Speziation von Metallionen in wässrigen Lösungen durch Komplexierungsreaktionen bestimmen [LUD90, FUR93, FUR94, LOT97] (Abbildung 5.25 links).

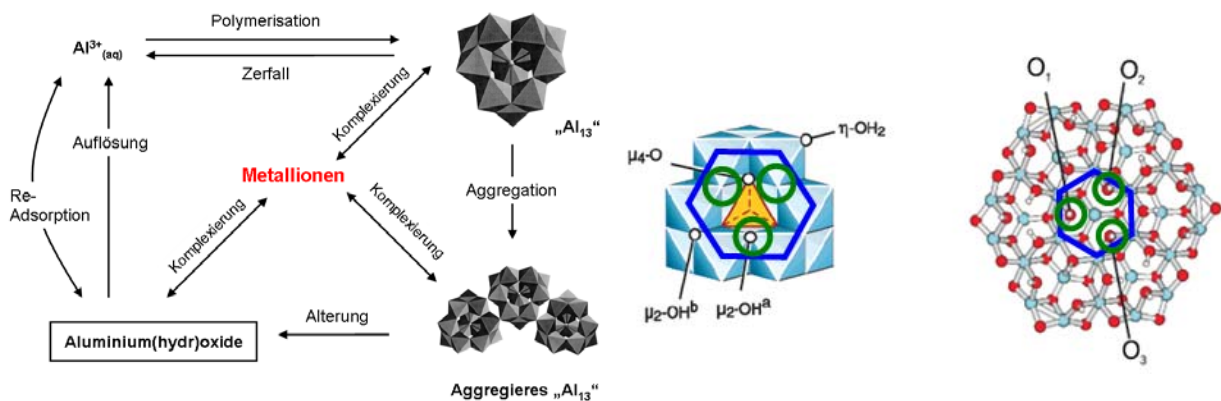


Abbildung 5.25. Chemische Reaktionen von Al-haltigen Mineralphasen in wässrigen Systemen (Abbildung nach [FUR93]) (**links**). Struktur des ϵ -Keggin Kations Al_{13} mit den terminalen OH- (μ_2 -OH) bzw. H_2O (η - OH_2)-Gruppen [CAS05a] (**mitte**) und eines der ungeladenen Saphir (001)-Oberfläche analogen Modellclusters $\text{Al}_{31}\text{O}_{60}\text{H}_{21}$ (**rechts**). In blau ist eine hexagonale Struktur hervorgehoben, wie sie auf beiden Oberflächen vorliegt. Die Abbildungen wurden entnommen aus [CAS05a] und [POL10].

Al_{13} besitzt dabei funktionelle Gruppen, wie sie auch auf Al_2O_3 - und $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Mineraloberflächen zu finden sind. Zusätzlich existiert auf der Al_{13} -Oberfläche eine strukturelle Einheit, wie sie auf den $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Basalflächen sowie der idealen Saphir (001)-Oberfläche vorkommt (Abbildung 5.25 mitte und rechts). Da die Al-Cluster im Gegensatz zu

den realen Kristalloberflächen keine Fehlstellen aufweisen, können sie weiter als Modellsysteme zur Aufklärung der (zum Teil komplizierten) Reaktionen an Aluminium(hydr)oxid-Oberflächen verwendet werden [BI04, CAS05b]. TRLFS-Untersuchungen wurden an reinem Al_{13} sowie an GaAl_{12} ($\text{GaO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$) durchgeführt, da letztgenanntes eine höhere Stabilität aufweist [BRA90].

5.7.1. TRLFS-Untersuchungen

Abbildung 5.26 links zeigt die Emissionsspektren für die Wechselwirkung von Cm(III) mit GaAl_{12} für $4.5 \leq \text{pH} \leq 8.0$. Bis $\text{pH} = 5.7$ sind die Spektren identisch mit denen des $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ions. Ab $\text{pH} = 6.0$ bildet sich eine Schulter bei $\lambda_{\text{max}} = 601.5 \text{ nm}$ aus, die den Beginn der Sorption von Cm(III) an GaAl_{12} belegt. Der Anteil der sorbierten Cm(III)-Spezies nimmt zwischen $\text{pH} = 6.0$ und 6.3 sprunghaft zu, ab $\text{pH} = 6.6$ ist keine Änderung der Emissionsspektren zu beobachten. Wie potentiometrische Titrations zeigen, liegt GaAl_{12} bei $\text{pH} = 6.0$ (mindestens zweifach-) deprotoniert vor [LUE10b], so dass der Beginn der Cm(III)-Sorption mit einem Beginn der Deprotonierung der GaAl_{12} -Cluster zusammenfällt.

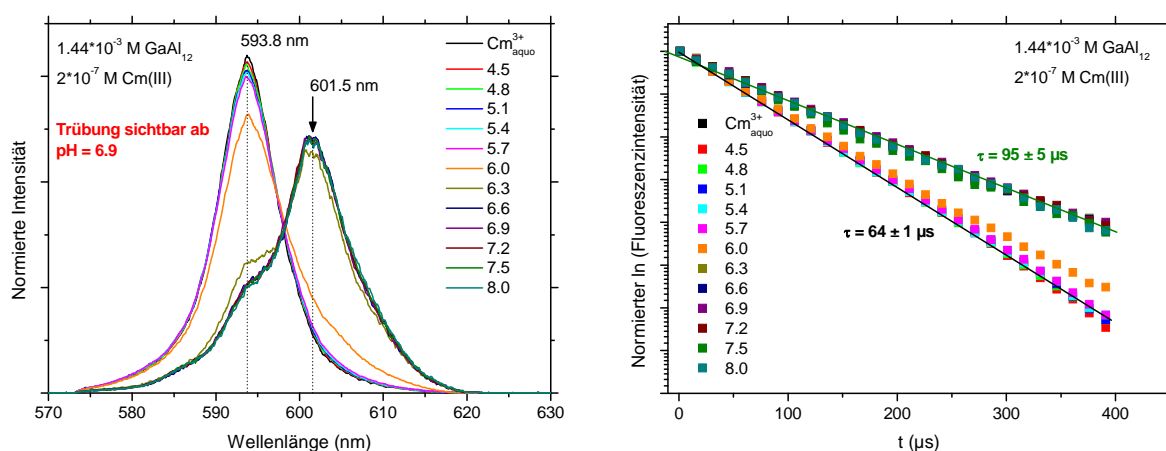


Abbildung 5.26. Emissionsspektren von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) in Anwesenheit von GaAl_{12} ($1.44 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) bei unterschiedlichen pH-Werten in 0.1 M NaClO_4 (links) und die zugehörigen Fluoreszenzlebensdauern (rechts). Die Emissionsspektren sind auf die gleiche Fläche normiert.

Da in diesem pH-Bereich eine Aggregation der GaAl_{12} -Ionen auftritt (eine Trübung der Lösung ist mit dem Auge ab $\text{pH} = 6.9$ zu beobachten), ist eine Cm(III)-Sorption an die aggregierten Cluster wahrscheinlich. Übereinstimmend mit den Emissionsspektren wird bis $\text{pH} = 5.7$ nur eine dem $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ion entsprechende Fluoreszenzlebensdauer erhalten (Abbildung 5.26 rechts). Für $\text{pH} > 6.3$ wird eine Lebensdauer mit $\tau = 95 \pm 5 \mu\text{s}$ bestimmt, welche mir $6.0 \pm 0.3 \text{ H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ -Liganden in der ersten Cm(III)-Koordinationsphäre korreliert. Somit führt die Sorption von Cm(III) an GaAl_{12} zu einem Verlust von 3 bis 4

Wasserliganden [LIN05], was, wie im Fall der Cm(III)-Sorption an $\text{Al}(\text{OH})_3$ und Al_2O_3 , auf eine innersphärische Bindung an GaAl_{12} und eine Cm(III)-Koordination über mehrere Aluminolgruppen der Clusteroberfläche schließen lässt.

Die Cm(III)-Speziesverteilung als Funktion des pH-Wertes ist in Abbildung 5.27 gezeigt. Der Fluoreszenzintensitätsfaktor für die sorbierte Cm(III)-Spezies wurde dabei mit $\text{FI} = 0.52$ bestimmt. Das $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ion liegt bis $\text{pH} \sim 5.5$ als alleinige Cm(III)-Komponente vor. Die sorbierte Cm(III)-Spezies bildet sich beginnend mit $\text{pH} = 6.0$, ihr prozentualer Anteil steigt in einem kleinen pH-Bereich auf 100 % an.

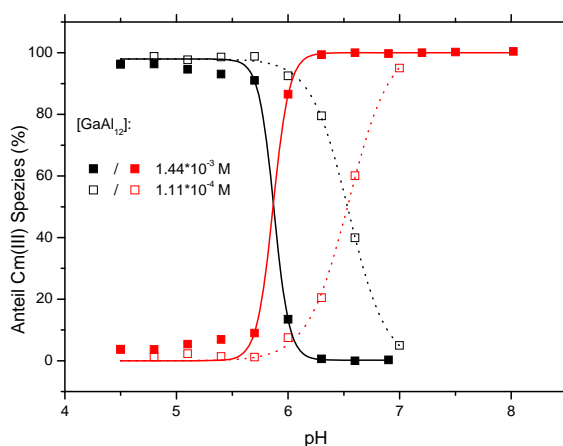


Abbildung 5.27. Speziesverteilung für die Wechselwirkung von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7}$ M) mit GaAl_{12} ($[\text{GaAl}_{12}] = 1.11 \cdot 10^{-4}$ M und $1.44 \cdot 10^{-3}$ M) bei verschiedenen pH-Werten.

Zum Vergleich ist die Cm(III)-Speziesverteilung für eine niedrigere GaAl_{12} -Konzentrationen ($[\text{GaAl}_{12}] = 1.11 \cdot 10^{-4}$ M) gezeigt. Die Abnahme der Cluster-Konzentration führt dabei zu einer Verschiebung der Sorptionskante zu höheren pH-Werten. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der Annahme, dass die Cm(III)-Sorption nur an (mehrfach) deprotonierten GaAl_{12} -Clustern stattfindet, da Titrationsdaten eine bei höheren pH-Werten stattfindende Deprotonierung für niedrigere Clusterkonzentrationen belegen [LUE10b]. Andererseits könnte die zu höheren pH-Werten verschobene Sorptionskante auch Folge des abnehmenden Verhältnisses Al-Cluster/ Cm^{3+} sein.

Wie Bradley et al. [BRA93] zeigen konnten, führt eine Alterung der aggregierten Al_{13} -Cluster zur Bildung von $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ (Bayerit). Wird die Cm- GaAl_{12} -Suspension bei $\text{pH} = 8$ über einen Zeitraum von 218 Tagen äquilibriert, so kann mittels TRLFS eine deutliche Änderung der Cm(III)-Speziation beobachtet werden (Abbildung 5.28). Neben einer Verschiebung des Emissionspeakmaximum zu höheren Wellenlängen ($\lambda_{\text{max}} = 603.6$ nm) kann eine zweite Fluoreszenzlebensdauer mit $\tau = 160 \pm 7$ μs ($N = 3.2 \pm 0.2$ $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ -Liganden) beobachtet werden. Während λ_{max} gut mit dem Peakmaximum des Cm(III)-Bayerit-Oberflächenkomplex

5. Ergebnisse und Diskussion

2 übereinstimmt (Cm/Bayerit: $\lambda_{\max} = 603.6 \text{ nm}$) und damit auf die Umwandlung von GaAl_{12} in eine Bayerit-ähnliche Phase hinweist, weicht die hier bestimmte Fluoreszenzlebensdauer und die Anzahl an $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ -Liganden deutlich ab (Cm/Bayerit: $\tau = 110 \pm 10 \mu\text{s}$ und $N = 5.0 \pm 0.6$). Diese Unterschiede werden zurzeit noch nicht verstanden.

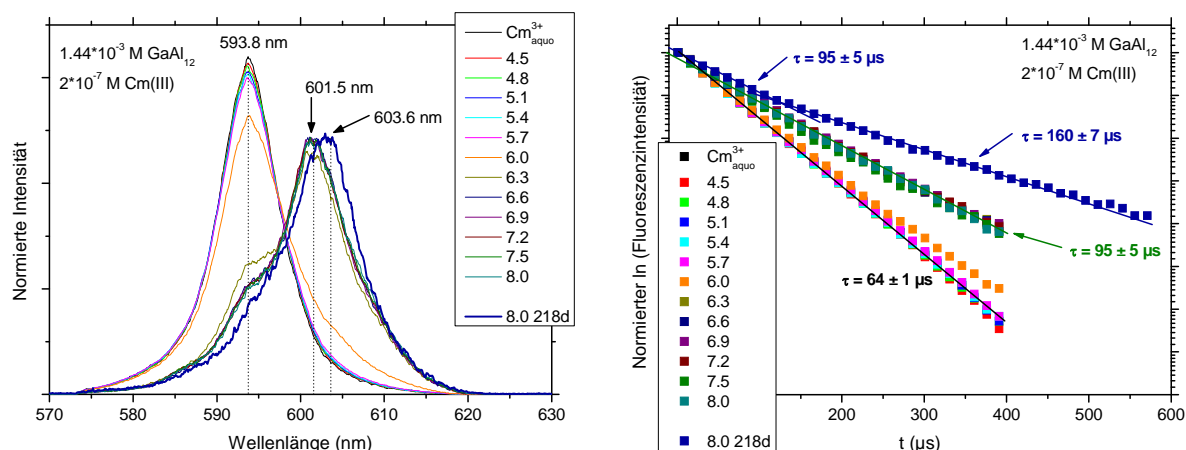


Abbildung 5.28. Emissionsspektren von $\text{Cm}(\text{III})$ ($2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) in Anwesenheit von GaAl_{12} ($1.44 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) bei unterschiedlichen pH-Werten und bei $\text{pH} = 8.0$ nach 218 Tagen (in 0.1 M NaClO_4) (links) und die zugehörigen Fluoreszenzlebensdauern (rechts). Die Emissionsspektren sind auf die gleiche Fläche normiert.

Neben GaAl_{12} wurde die pH-abhängige $\text{Cm}(\text{III})$ -Sorptions an Al_{13} untersucht. Aufgrund des leicht acideren Al_{13} -Ions [LEE02] beginnt die $\text{Cm}(\text{III})$ -Sorptions bei niedrigeren pH-Werten ($\text{pH} = 5$), wobei der sich bildende $\text{Cm}(\text{III})$ - Al_{13} -Oberflächenkomplex ein identisches Peakmaximum wie im Fall von GaAl_{12} aufweist. Da auch die Fluoreszenzlebensdauer in einem ähnlichen Bereich liegt ($\tau = 105 \pm 7 \mu\text{s}$), kann von einer identischen $\text{Cm}(\text{III})$ -Sorptionskoordination an GaAl_{12} und an Al_{13} ausgegangen werden. Ein Vergleich der Emissionsspektren für die Wechselwirkung von $\text{Cm}(\text{III})$ mit GaAl_{12} und Al_{13} ist in Abbildung 5.29 gezeigt. Aufgrund der annähernd identischen spektroskopischen Ergebnisse kann für beide ϵ -Keggin-Ionen die Bildung von innersphärischen Oberflächenkomplexen der Art $[\text{GaAl}_{12}/\text{Al}_{13} \cdots \text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ angenommen werden. Die Emissionsspektren stimmen außerdem mit dem Spektrum der $\text{Cm}(\text{III})$ -Sorptions an der Saphir (001)-Oberfläche überein und können damit als Indiz auf einen ähnlichen $\text{Cm}(\text{III})$ -Sorptionsplatz auf den genannten Oberflächen gedeutet werden. Wie Abbildung 5.25 zeigt, weisen die genannten Oberflächen eine identische strukturelle Einheit auf, wobei das $\text{Cm}(\text{III})$ auf diesem Sorptionsplatz von bis zu drei $\text{Al}^{\text{I}}\text{OH}^0$ -Gruppen in tridentater Form koordiniert wird (O_1 , O_2 und O_3). Die Bindung über eine solche Koordinationsstelle ist daher wahrscheinlich. Auch theoretischen Untersuchungen von Polly et al. [POL10] belegen eine $\text{M}(\text{III})$ -Sorptions an diese hexagonale Einheit, wobei das Metallkation jedoch leicht zu zwei $\text{Al}^{\text{I}}\text{OH}^0$ -Gruppen hin verschoben ist. Im

Gegensatz zu den ähnlichen Emissionsspektren, werden hier jedoch Unterschiede in den Fluoreszenzlebensdauern beobachtet ($\text{GaAl}_{12}/\text{Al}_{13}$: $\tau \sim 100 \mu\text{s}$; Saphir-(001): $\tau = 140 \mu\text{s}$), die zurzeit noch nicht vollständig verstanden sind.

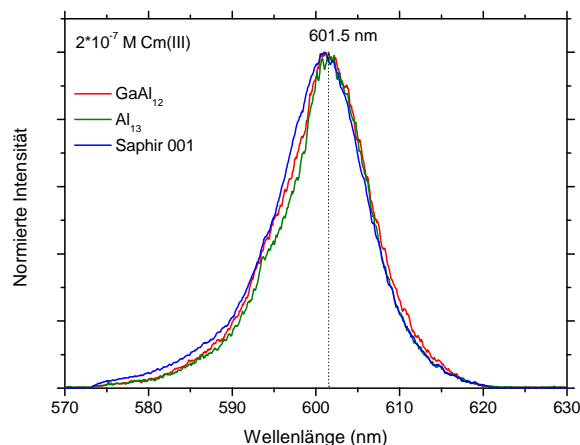


Abbildung 5.29. Emissionsspektren für die Sorption von Cm(III) an GaAl_{12} , Al_{13} und an der Saphir (001)-Oberfläche bei $\text{pH} \sim 7$. Die Spektren sind auf die gleiche Höhe normiert.

5.7.2. Zusammenfassung der Ergebnisse

Für die Wechselwirkung von Cm(III) mit den ϵ -Keggin-Ionen GaAl_{12} und Al_{13} können ähnliche spektroskopische Ergebnisse erhalten werden, die durch eine identische Struktur von GaAl_{12} und Al_{13} bedingt ist. Die Cm(III)-Sorption erfolgt dabei an partiell deprotonierten Al-Clustern und fällt mit einer beginnenden Aggregation der Ionen zusammen. Ein ähnliches Emissionsspektrum kann auch für die Wechselwirkung von Cm(III) mit der Saphir (001)-Oberfläche beobachtet werden, was auf einen vergleichbaren Cm(III)-Bindungsplatz hindeutet, wobei für die oberflächensorbierten Cm(III)-Spezies jedoch unterschiedliche Fluoreszenzlebensdauern bestimmt werden.

5.8. EXAFS-Untersuchungen zur Wechselwirkung von Gd(III) mit Korund, Bayerit und Gibbsit

Zusätzlich zu den TRLFSS-Untersuchungen wurde mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS; *X-Ray Absorption Spectroscopy*) die Wechselwirkung von Gd(III) mit Korund, Bayerit und Gibbsit untersucht. Mittels EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) wurde versucht, die möglichen Sorptionsplätze für die Bindung des Metallkations an den Mineraloberflächen zu bestimmen.

Abbildung 5.30 zeigt die k^2 -gewichteten Gd-L₃ EXAFS-Funktionen und die entsprechenden Fourier-transformierten Spektren, in Tabelle 5.4 sind die durch Modellierung bestimmten Bindungslängen und Koordinationszahlen zusammengefasst. Die r-Faktoren zwischen 0.1 % (Bayerit) und 0.3 % (Gibbsit) belegen eine geringe Abweichung der angepassten Daten von den Originaldaten. Das FT-Spektrum für alle drei Minerale ist durch einen signifikanten Peak bei 1.9 Å ($R - \Delta$) (nicht phasenkorrigiert) gekennzeichnet. Dieses erste Peakmaximum kann den Sauerstoffatomen in der ersten Gd(III)-Koordinationschale zugeordnet werden. Nach Phasenkorrektur werden für die drei Systeme ähnliche Gd-O-Bindungslängen und Koordinationszahlen bestimmt. Eine Aufspaltung der Gd-O-Schale kann nicht beobachtet werden, jedoch werden relativ hohe Debye-Waller-Faktoren erhalten. Weiter können den EXAFS-Daten für alle Systeme zwei Aluminiumschalen angepasst werden. In der ersten Aluminiumschale nimmt der Gd-Al-Abstand in der Reihe Korund - Bayerit - Gibbsit ab, gleichzeitig ist eine Abnahme der Anzahl der Al-Atome zu beobachten. Die Oszillationen der Aluminiumschalen sind nicht in Phase, was für Bayerit und Gibbsit zu hohen Debye-Waller-Faktoren führt und auf Al-Rückstreuatome in unterschiedlichen Gd-Al-Abständen hindeutet. Dabei korreliert ein hoher Debye-Waller-Faktor mit einem hohen Wert für N, was besonders gut für die zweite Al-Schale im Fall von Gibbsit zu beobachten ist ($\sigma^2 = 0.0258 \text{ \AA}^2$; $N = 7.4 \pm 1.5$). Eine Modellierung der EXAFS-Daten mit nur einer Al-Schale führte zu einer deutlichen Abweichung der modellierten von den gemessenen Spektren. Im Fall von Korund kann zusätzlich zu den O- und Al-Schalen eine zusätzliche Gd-Gd-Wechselwirkung beobachtet werden.

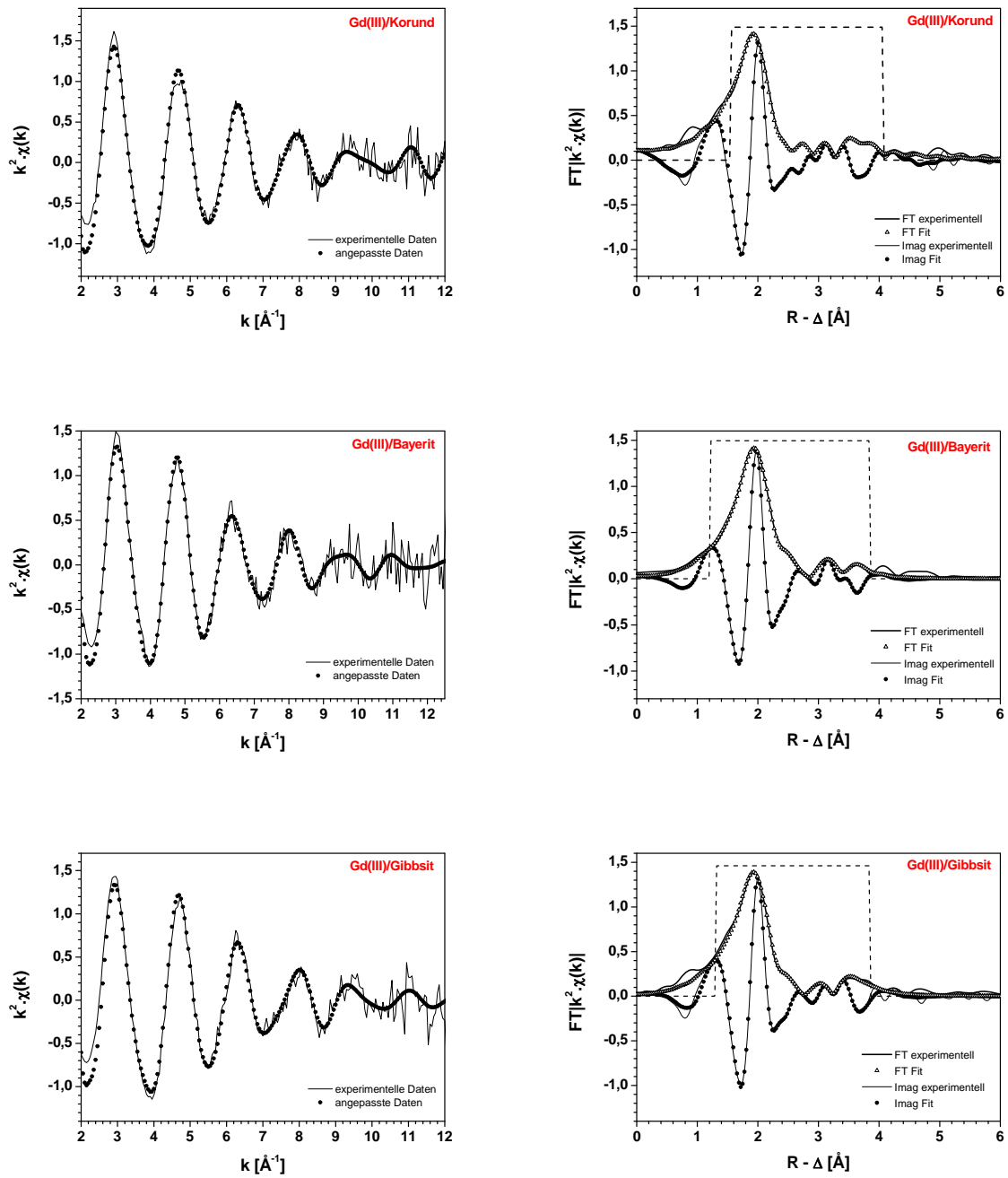


Abbildung 5.30. k^2 -gewichtete EXAFS-Spektren der Gd L_3 -Kante (**links**) und die Fourier-Transformationen mit ihrem Imaginärteil (**rechts**) für die Wechselwirkung von Gd(III) mit Korund, Bayerit und Gibbsit bei pH = 8.

Tabelle 5.4. EXAFS-Parameter (phasenkoriert) für die Wechselwirkung von Gd(III) mit Korund, Bayerit und Gibbsit bei pH = 8.

	Schale	R (Å) (±0.01 Å)	N (±20 %)	σ^2 (Å ²) ·10 ⁻³	ΔE_0 (eV)	r-Faktor (%)
Korund	O	2.41	8.0	8.9	0.5	0.2
	Al	3.64	4.0	4.3	10.6	
	Al	3.89	1.9	3.6	10.6	
	Gd	3.51	4.3	6.9	-10.7	
Bayerit	O	2.39	7.4	8.8	2.9	0.1
	Al	3.54	3.2	12.1	11.5	
	Al	3.80	2.2	9.0	11.5	
Gibbsit	O	2.40	7.6	8.6	0.9	0.3
	Al	3.44	1.8	7.4	10.9	
	Al	3.76	7.4	25.8	10.9	

R = Bindungslänge, N = Koordinationszahl, σ^2 = EXAFS Debye-Waller-Faktor, ΔE_0 = relative Verschiebung des Ionisationspotentials. Der Wert für S_0^2 wurde für die Modellierung fixiert ($S_0^2 = 1$).

5.8.1. Interpretation der EXAFS-Ergebnisse für Gibbsit

Der Gd-O-Bindungsabstand sowie die Koordinationszahl der ersten Sauerstoffschale sind annähernd identisch mit den Werten, wie sie für das Gd^{3+}_{aqu} -Ion beschrieben wurden ($R_{Gd-O} = 2.42 \pm 0.02$ Å; N = 8 - 9) [ISH02]. Wie die TRLS-Ergebnisse zur Wechselwirkung von Cm(III) mit Gibbsit zeigen, liegt bei pH = 8 ein ternärer Cm(III)-Oberflächenkomplex mit unterschiedlichen Liganden vor (H_2O , OH^- und Aluminolgruppen der Mineraloberfläche; vgl. Kap. 5.5.). Somit sind, unter Annahme von ähnlichen chemischen Eigenschaften für Gd(III) und Cm(III) [CHO95], unterschiedliche Gd-O-Abstände zu den verschiedenen Liganden wahrscheinlich. Das EXAFS-Spektrum wird dabei von der Rückstreuung der Sauerstoffatome mit dem kürzesten Gd-O-Abstand dominiert [BAR97a], weiter entfernte Sauerstoffe (inklusive einer zweiten Sauerstoffschale) können nicht aufgelöst werden [BAR97b]. Grundsätzlich ist für die hier durchgeführten Untersuchungen eine Unterscheidung verschiedener Rückstreuatome nur für $\Delta R \sim \pi/2k_{\text{max}} = 0.13$ Å möglich.

Neben Sauerstoff in der ersten Schale werden Aluminiumatome in zwei weiter entfernten Schalen beobachtet. Dabei belegt die Existenz der Al-Schalen einerseits eine innersphärische Koordination von Gd(III) an die Mineraloberfläche. Andererseits deutet sie auf eine wohl definierte Gd(III)-Sorptionsgeometrie hin, da eine statistische Verteilung der Gd(III)-Atome auf der Gibbsitoberfläche zu einem schwachen Al-Rückstreusignal oder einer destruktiven

Interferenz führen würde [BAR97a]. Die hohe Kristallinität der Gibbsitpartikel ermöglicht es, anhand der Kristallstruktur [SAA74] und der Gd-O- und Gd-Al-Abstände, plausible Bindungsplätze an den Basal- und Kantenflächen zu bestimmen. Wie in Abbildung 5.31 zu sehen ist, baut sich die Gibbsit-Kristallstruktur aus kantenverknüpften $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaedern auf. Diese fügen sich zu hexagonalen Ringen zusammen, in welchen $1/3$ der Oktaederlücken unbesetzt sind. Die Sauerstoffatome der $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaeder sind an zwei Al-Atome gebunden und liegen in einer zur (001)-Oberfläche parallelen Ebene, wobei eine trigonale OH-Einheit die (001)-Oberfläche terminiert. Aufgrund der leicht verzerrten $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaeder sind die Sauerstoffatome der Basalfläche nicht äquivalent, was zu sechs unterschiedlichen O-O- und Al-O-Abständen führt [SAA74]. In Abbildung 5.31 sind beispielhaft die möglichen Bindungsplätze an der *Gibbsit-Basalfläche* eingezeichnet: Bindung über eine $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaederecke (BM = Basalfläche, Monodentate Koordination: violett); bidentate Bindung an die Kante eines $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaeders (BB1: orange; BB = Basalfläche, Bidentate Koordination); bidentate Bindung an die Ecken zweier $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaeder (BB2: türkis); Koordination über die Fläche eines $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaeders (BT1: hellgrün; BT = Basalfläche, Tridentate Koordination); Koordination über drei Al_2OH -Gruppen zweier benachbarter (BT2: dunkelgrün; Sorption über einer tetraedrischen Lücke) bzw. dreier $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaeder (BT3: blau; Sorption über einer oktaedrischen Lücke). Die Koordination an diese Oberfläche erfolgt dabei ausschließlich über doppelt-koordinierte Aluminolgruppen ($\text{Al}^{\text{Al}} > \text{OH}^0$). An den *Gibbsit-Kantenflächen* finden sich folgende Sorptionsplätze: bidentate Bindung an zwei Aluminolgruppen einer Oktaederkante (KB1 = Kantenfläche, Bidentate Koordination); bidentate Bindung an die Ecken zweier $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaeder (KB2 – 5); Koordination über drei Aluminolgruppen zweier $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaeder (KT = Kantenfläche, Tridentate Koordination). Wie in Abbildung 5.31 zu erkennen ist, entspricht die Bindung über KB3 einem teilweisen Einbau von Gd(III) in die oktaedrische Lücke, während eine Gd(III)-Bindung über KB5 mit der Position übereinstimmt, die ein Al-Atom einnimmt, wenn der Kristall an dieser Stelle weiterwachsen würde. Die Bindung an die Kantenflächen erfolgt, außer für KT, ausschließlich über einfach-koordinierte Aluminolgruppen ($\text{Al}-\text{OH}^{-0.5}/\text{Al}-\text{OH}_2^{+0.5}$). Zur Bestimmung der Gd-Al-Abstände für Gd(III) auf den verschiedenen Sorptionsplätzen wurde mit dem Programm Diamond (Version 3.2f, Crystal Impact GbR, Bonn, Deutschland) in den Datensatz der Gibbsit-Kristallstruktur ein Platzhalter-Atom („Dummy“) eingefügt. Dieses wurde auf den gewünschten Sorptionsplatz bewegt und der Gd-O-Abstand auf $R_{\text{Gd-O}} = 2.40 \pm 0.01 \text{ \AA}$ eingestellt. Die Tabellen 5.5 und 5.6 fassen die so bestimmten Gd-Al-Abstände und Al-Koordinationszahlen zusammen, wobei nur Gd-O/Al-Abstände mit $R \leq 4 \text{ \AA}$ berücksichtigt

wurden. Weitere mögliche Sorptionsplätze finden an den Kristallkanten zwischen den Schichten (Schichtstruktur von Gibbsit mit einer ABBA-Abfolge). Die hieraus resultierenden Gd-Al-Abstände liegen mit $R > 4.0 \text{ \AA}$ jedoch deutlich über den mittels EXAFS bestimmten Werten. Weiter können die Sorptionsstellen BB1, BB2, KB3, KB4 und KB5 (bidentate Koordination) auch als tetradentate Bindungsplätze angesehen werden, wenn eine Koordination des Metallkations über zwei nahe ($R_{\text{Gd-O}} = 2.40 \text{ \AA}$) und zwei weiter entfernte Sauerstoffatome ($R_{\text{Gd-O}} \gg 2.40 \text{ \AA}$) angenommen wird.

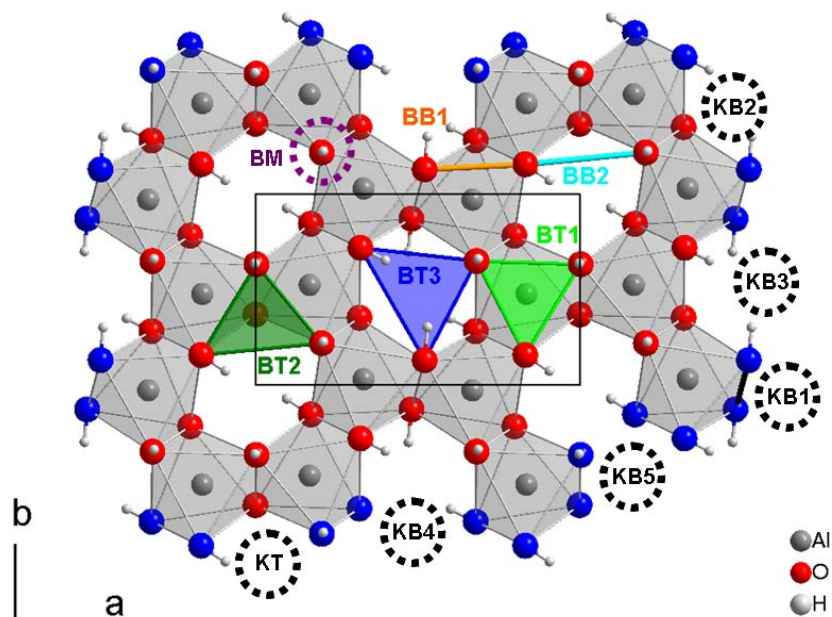


Abbildung 5.31. Blick auf einen Ausschnitt der Gibbsit-(001)-Basalfäche. Zu sehen sind kantenverknüpfte $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaeder, die sich zu hexagonalen Ringen zusammenfügen. Eingezeichnet sind die Elementarzelle sowie die möglichen Gd(III)-Koordinationsstellen. Weiter sind in blau einfach-, in rot doppelt-kordinierte Aluminolgruppen dargestellt.

Durch das Auftreten einer *ersten Aluminiumschale* kann eine monodentate Bindung von Gd(III) an die Gibbsitoberfläche (BM) ausgeschlossen werden. In diesem Fall würden sich, bedingt durch eine lange und flexible Gd-O-Bindung und in Abhängigkeit vom Gd-O-Al-Bindungswinkel, unterschiedliche Gd-Al-Abstände einstellen. Aufgrund von destruktiven Interferenzen wäre damit in den EXAFS-Spektren kein Signal zu erwarten [DAR01, RAB06]. Anhand des Gd-Al-Abstands der ersten Aluminiumschale können auf der *Gibbsit-Basalfäche* die Sorptionsplätze BT3, BT2, BT1 und BB1 ausgeschlossen werden, da so zu lange (BT3) bzw. zu kurze (BB1, BT1, BT2) Gd-Al-Abstände resultieren würden (Tabelle 5.5). Nur eine Koordination über **BB2** führt zu einem Gd-Al-Abstand im Bereich der EXAFS-Daten. Auch die für diesen Sorptionsplatz bestimmte Koordinationszahl von $N = 2$ stimmt gut mit dem EXAFS-Wert überein. Eine entsprechende Auswertung liefert für die *Gibbsit-Kantenfläche*

eine Koordination über **KB1** (Tabelle 5.6). Für diesen Sorptionsplatz weicht die erwartete Al-Koordinationszahl ($N = 1$) jedoch von der mittels EXAFS bestimmten Koordinationszahl ($N = 1.8 \pm 0.4$) leicht ab. Andere Bindungsplätze an den Kantenflächen können aufgrund von zu langen (KB2 – 5) oder zu kurzen (KT) Gd-Al-Abständen ausgeschlossen werden.

Tabelle 5.5. Die durch Auswertung der EXAFS-Daten bestimmten strukturellen Parameter R und N sowie die erwarteten Werte von R und N für verschiedene Sorptionsplätze an der **Gibbsit-Basalfläche**. Hierbei werden nur Abstände $\leq 4 \text{ \AA}$ berücksichtigt. Die Bindung an die (001)-Oberfläche erfolgt dabei über doppelt-koordinierte Aluminolgruppen ($\text{Al}_2\text{-OH}$). In grau unterlegt sind die plausiblen Koordinationsstellen für Gd(III).

		Gd-O1	Gd-Al 1	Gd-Al 2
EXAFS	R [\AA]	2.40 ± 0.01	3.44 ± 0.01	3.76 ± 0.01
	N	7.6 ± 1.5	1.8 ± 0.4	7.4 ± 1.5
BB1	R [\AA]	$2.40 \pm 0.01^*$	3.0 - 3.2	3.7 - 3.9
	N	2	1	1
BB2	R [\AA]	$2.40 \pm 0.01^*$	3.4 - 3.6	-
	N	2	2	-
BT1	R [\AA]	$2.40 \pm 0.01^*$	2.8	4.0
	N	3	1	1
BT2	R [\AA]	$2.40 \pm 0.01^*$	3.2 - 3.3	-
	N	3	2	-
BT3	R [\AA]	$2.40 \pm 0.01^*$	-	3.7 - 4.0
	N	3	-	6

*: $R_{\text{Gd-O}} = 2.40 \pm 0.01 \text{ \AA}$ fixiert.

Neben der ersten Al-Schale zeigen die EXAFS-Daten weitere Rückstreuatome in einer *zweiten Aluminiumschale*. Auf den Sorptionsplätzen BB2 und KB1 können erst für $R_{\text{Gd-Al}} \geq 4.0 \text{ \AA}$ weitere Al-Atome beobachtet werden, so dass die zusätzliche Aluminiumschale auf die Sorption von Gd(III) an einen anderen Bindungsplatz hinweist [BAR97b, STU07]. An der *Gibbsit-Kantenfläche* lässt der durch EXAFS bestimmte Gd-Al-Abstand auf eine Gd(III)-Koordination über **KB4** und **KB5** schließen. An der *Basalfläche* passt der EXAFS-Abstand zu einer Bindung über **BT3**. Die Koordinationszahl für diesen Bindungsplatz ($N = 6$) stimmt innerhalb der Fehlergrenzen gut mit dem mittels EXAFS bestimmten Wert ($N = 7.4 \pm 1.5$) überein. Der hohe Debye-Waller-Faktor ($\sigma^2 = 0.0258 \text{ \AA}^2$) für diese Aluminiumschale kann dabei durch die unterschiedlichen Gd-Al-Abstände zustande kommen.

Somit kann anhand dieser Auswertung kein einzelner Bindungsplatz für Gd(III) an der Gibbsitoberfläche bestimmt werden. Plausible Sorptionsstellen ergeben sich sowohl an den

5. Ergebnisse und Diskussion

Basal-, wie auch an den Kantenflächen, so dass eine gleichzeitige Belegung mehrerer Bindungsplätze und die Existenz verschiedener Gd(III)-Oberflächenspezies wahrscheinlich ist.

Tabelle 5.6. Die strukturellen Parameter R und N, und erwartete Werte für die Gd(III)-Sorption an der **Gibbsit-Kantenfläche** (für $R \leq 4 \text{ \AA}$). Die Bindung kann dabei über einfach- und doppelt-koordinierte Aluminolgruppen (Al-OH , $\text{Al}_2\text{-OH}$) erfolgen. In grau unterlegt sind die plausiblen Koordinationsstellen für Gd(III).

		Gd-O1	Gd-Al 1	Gd-Al 2
EXAFS	R [\AA]	2.40 ± 0.01	3.44 ± 0.01	3.76 ± 0.01
	N	7.6 ± 1.5	1.8 ± 0.4	7.4 ± 1.5
KB1	R [\AA]	$2.40 \pm 0.01^{* \#}$	3.4 - 3.5	-
	N	2	1	-
KB2	R [\AA]	$2.40 \pm 0.01^{* \#}$	-	-
	N	2	-	-
KB3	R [\AA]	$2.40 \pm 0.01^{* \#}$	3.5, 3.7	4.0
	N	2	2	1
KB4	R [\AA]	$2.40 \pm 0.01^{* \#}$	-	3.8
	N	2	-	2
KB5	R [\AA]	$2.40 \pm 0.01^{* \#}$	-	3.7, 3.8
	N	2	-	2
KT	R [\AA]	$2.40 \pm 0.01^{* \# \dagger}$	3.2, 3.3	-
	N	3	2	-

*: $R_{\text{Gd-O}} = 2.40 \pm 0.01 \text{ \AA}$ fixiert. \dagger : M(III)-Bindung über doppelt-koordinierte Aluminolgruppen. $\#$: M(III)-Bindung über einfach-koordinierte Aluminolgruppen.

Eine Metallionsorption an ähnliche Bindungsplätze der Gibbsitoberfläche wird auch in der Literatur beschrieben, wobei die Bindung sowohl an die Kanten- (Zn(II): [ROB02, ROB03] und U(VI): [HAT09]), wie auch an die Basalfläche (U(VI): [VEI08]) erfolgen kann. Das Metallkation ist in allen Fällen in bidentater Form an die Oberflächen gebunden. EXAFS-Untersuchungen zu dreiwertiger Kationen an Gibbsit sind in der Literatur nicht bekannt. Im System Lu(III)/Al-Montmorillonit wird jedoch eine Sorption an die Kanten von $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaedern in einer Gibbsit-ähnlichen Zwischenschicht beschrieben [SCH07b] (bidentate Koordination). Ein zur Gibbsit-Basalfläche strukturell ähnliches System findet sich an der Saphir (001)-Oberfläche, wo die Bindungsplätze für die Sorption von zweiwertigen Metallkationen gut mit den hier bestimmten Sorptionsstellen übereinstimmen (Co(II): [TOW99, BAR97b], Pb(II): [BAR96a, BAR97b, MAS09], Zn(II): [TRA01] Cu(II): [FIT99]).

Die Koordination des Metallkations an die Mineraloberfläche erfolgt dabei sowohl in bi-, als auch tridentater Form.

Die TRLFS-Untersuchungen im Cm(III)/Gibbsit-System belegen weiter eine im pH-Bereich von pH = 6 bis 10 durch Ausfällung von Al(OH)₃ auftretende, eingebaute Cm(III)-Spezies (Kap. 5.5.). Aufgrund vergleichbarer experimenteller Bedingungen (Kontaktzeit 4 Tage; pH = 8; 0.1 M NaClO₄) und einer erhöhten Aluminiumkonzentration in Lösung ($[Al_{\text{gelöst}}] = 3.2 \cdot 10^{-5}$ M; berechnete Al(III)-Löslichkeit für Gibbsit: $[Al_{\text{gelöst}}] = 3.5 \cdot 10^{-8}$ M) ist die Bildung einer entsprechenden Gd(III)-Spezies ebenfalls möglich. Wie die Cm(III)-TRLFS-Ergebnisse zeigen, läuft ein solcher Einbau jedoch nicht vollständig ab, so dass inkorporiertes neben sorbiertem Cm(III) vorliegen kann. Indizien für einen Einbau von dreiwertigen Kationen in die Gibbsit-Kristallstruktur können auch in einem Durchflussexperiment (mit Eu(III) als einzubauendem Kation) erhalten werden (vgl. Kapitel 7.1). Hier weisen die Ergebnisse der TRLFS- und EXAFS-Untersuchungen auf die Bildung einer inkorporierten Eu(III)-Spezies hin, wobei das Metallkation oktaedrisch von sechs OH⁻-Liganden wird. Mögliche Koordinationsstellen für die inkorporierte Cm(III)-Spezies finden sich an den Gibbsit-Kantenflächen, wo die Sorption an **KB5** mit nachfolgender Al(OH)₃-Addition einer partiellen *Substitution von Al(III) durch Gd(III)* entspricht, während ein *Einbau von Gd(III) in die freie Oktaederlücke* durch eine Bindung an **KB3** und folgende Al(OH)₃-Addition erfolgen könnte. Für kleine Metallionen wie Zn(II) ($r^{\text{IV}} = 0.60$ Å, $r^{\text{VI}} = 0.74$ Å [SHA76]) und Ni(II) ($r^{\text{VI}} = 0.70$ Å) ist ein Einbau in die freie Oktaederlücke möglich [MAN04, SCH07a, JAC09, NAC05], kann jedoch aufgrund der großen Lanthanid/Actinidionen (Gd³⁺: $r^{\text{VI}} = 0.94$ Å und $r^{\text{IX}} = 1.11$ Å; Cm³⁺: $r^{\text{VI}} = 0.97$ Å) im vorliegenden Fall ausgeschlossen werden. Für trivalente Lanthanide und Actinide wurde ein struktureller Einbau in eine hydroxidische Struktur für die System Eu(III)/Hydrotalcit [STU07], Eu(III)/Brucit (Mg(OH)₂) [FIN09] und Cm(III)/Eu(III)/Hectorit [BRA07, FIN09] beschrieben, wobei das Metallkation durch einen Austausch Lu(III) ↔ Al(III)/Mg(II) oktaedrisch von OH⁻-Gruppen umgeben ist. Aufgrund der unterschiedlichen Größe der Metallkationen (Al³⁺: $r^{\text{VI}} = 0.54$ Å, Mg²⁺: $r^{\text{VI}} = 0.72$ Å, Eu³⁺: $r^{\text{VI}} = 0.95$ Å) ergibt sich dabei eine deutliche Verzerrung der jeweiligen Kristallstruktur. Ein genauer Bindungsplatz, der eine Unterscheidung zwischen Substitution/Einbau ermöglichen könnte, wird jedoch in diesen Untersuchungen nicht angegeben.

5.8.2. Interpretation der EXAFS-Ergebnisse für Bayerit

Wie für Gibbsit, so werden auch für Bayerit drei unterschiedliche Schalen (O, Al, Al) bestimmt, wobei der Gd-O-Abstand und die Koordinationszahl der Sauerstoffschale gut mit den Werten für Gibbsit übereinstimmen (Tabelle 5.4). Aufgrund der Cm(III)-TRLFS-Ergebnisse werden auch für Bayerit verschiedene Sauerstoffliganden (H₂O-, OH⁻, Aluminolgruppen) in der ersten Koordinationssphäre von Gd(III) erwartet, die aufgrund einer Auflösung von $\Delta R \sim \pi/2k_{\max} = 0.13 \text{ \AA}$ jedoch nicht unterschieden werden können. Für die erste Aluminiumschale nimmt der Gd-Al-Abstand in der Reihe Gibbsit-Bayerit zu, gleichzeitig wird eine Zunahme von N und σ^2 beobachtet. Ein hoher Debye-Waller-Faktor ($\sigma^2 = 0.0088 \text{ \AA}^2$) deutet dabei die Existenz von Gd(III) auf unterschiedlichen Sorptionsplätzen an, welche ähnliche, jedoch nicht identische Gd-Al-Abstände aufweisen. In Abbildung 5.32 sind die möglichen Sorptionsstellen auf der Bayeritoberfläche gezeigt [ROT67]. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten der Gibbsit- und Bayeritoberflächen können für die möglichen Bindungsplätze ähnliche Gd-O- bzw. Gd-Al-Abstände bestimmt werden (vgl. Tabellen 5.5, 5.5 und 5.6). Dabei wird bei der Interpretation der EXAFS-Daten angenommen, dass die Gd(III)-Sorption ausschließlich an der kristallinen Mineralphase stattfindet. SEM-Aufnahmen zeigen jedoch, dass neben den Bayeritpartikeln auch amorphe Partikel vorliegen (Abbildung 4.3), die ebenfalls zur Gd(III)-Sorption beitragen können und damit die Interpretation der EXAFS-Parameter erschweren.

Anhand des Gd-Al-Abstands der ersten Aluminiumschale ($R_{\text{Gd-Al}} = 3.54 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $\sigma^2 = 0.012 \text{ \AA}^2$) können folgende Sorptionsplätze an der *Bayerit-Basalfläche* ausgeschlossen werden: BM, BT1-3 und BB1. Somit verbleibt als einzig mögliche Koordinationsstelle eine Bindung über **BB2**. An der *Bayerit-Kantenfläche* ist eine Koordination über **KB1** sowie über **KB3** plausibel, wobei für KB3 nur der kürzere Gd-Al-Abstand im Bereich der EXAFS-Daten liegt. Die Koordinationszahlen sind mit $N = 1 - 2$ jedoch kleiner als der durch EXAFS bestimmte Wert ($N = 3.2 \pm 0.6$). Für die Sorption über BB2 und KB1 können im Abstand der zweiten Aluminiumschale ($R_{\text{Gd-Al}} = 3.80 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $N = 2.2 \pm 0.4$; $\sigma^2 = 0.009 \text{ \AA}^2$) keine Aluminiumatome gefunden werden. Auch für KB3 liegen die Gd-Al-Abstände nicht im Bereich des EXAFS-Wertes, so dass die Bildung (mindestens) einer zweiten Gd(III)-Oberflächenspezies angenommen werden muss. Eine Gd(III)-Koordination an der *Basalfläche* über **BT3** erscheint wie im Fall von Gibbsit anhand des Gd-Al-Abstandes plausibel. An der *Bayerit-Kantenfläche* ist eine Gd(III)-Koordination nur über **KB4** oder **KB5** möglich, wobei die Koordinationszahlen mit $N = 2$ gut mit dem EXAFS-Wert übereinstimmen. Ein

(partieller) Einbau des Metallkations in die Bayerit-Kristallstruktur konnte bei Cm(III)-TRLFS-Untersuchungen nicht belegt werden.

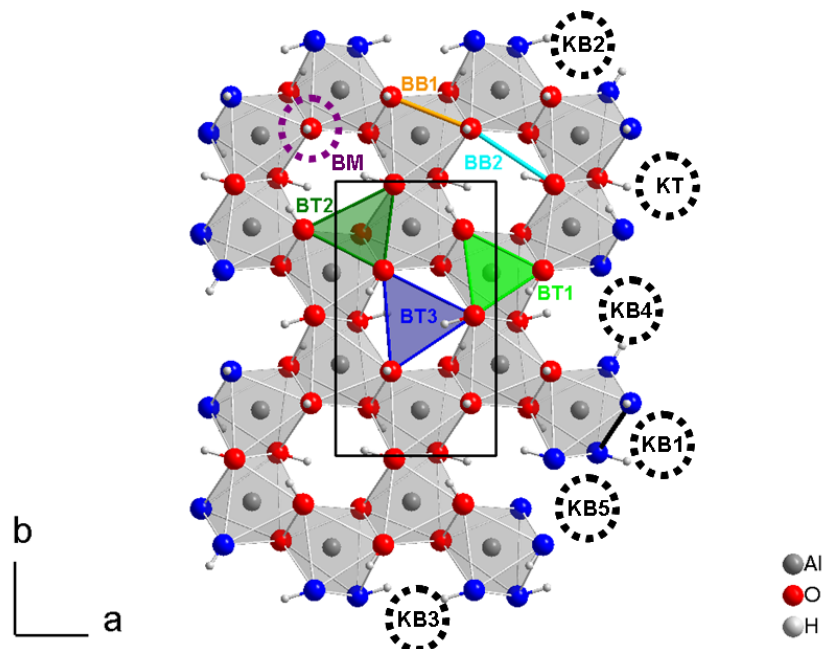


Abbildung 5.32. Ausschnitt aus der Bayerit-Kristallstruktur mit Blick auf die (001)-Basalfäche. Eingezeichnet sind die Elementarzelle, einfach- (blau) und doppelt-kordinierte Aluminolgruppen (rot) sowie mögliche Gd(III)-Koordinationsstellen.

Tabelle 5.7 fasst die mittels EXAFS bestimmten Bindungsplätze für Gd(III) auf den Oberflächen von Gibbsit und Bayerit zusammen. Die EXAFS-Daten weisen für beide Festphasen auf die Bildung von (mindestens) zwei unterschiedlichen Gd(III)-Oberflächenspezies hin, wobei auf beiden Oberflächen identische Bindungsplätze (**BB2**, **KB1**, **KB4**, **KB5**) bestimmt werden können.

Tabelle 5.7. Zusammenstellung der plausiblen Koordinationsstellen für die Gd(III)-Sorption an Gibbsit und Bayerit.

Plausible Gd(III)-Sorptionsplätze		
	Basalfläche	Kantenfläche
Gibbsit	BB2, BT3	KB1, KB4, KB5
Bayerit	BB2, BT3	KB1, KB3, KB4, KB5

Einen Anhaltspunkt zur Unterscheidung, ob eine M(III)-Sorption an den Kanten- oder Basalflächen von Gibbsit und Bayerit stattfindet, kann die Bestimmung der Oberflächenbelegung liefern. Anhand der Gd(III)-Oberflächenkonzentrationen (Gibbsit: $\Gamma =$

0.68 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$; Bayerit: $\Gamma = 0.75 \mu\text{mol}/\text{m}^2$; Tabelle 4.5) sowie der Anzahl an reaktiven Oberflächengruppen kann dabei berechnet werden, ob bei einer gegebenen Gd(III)-Konzentration alle möglichen Sorptionsplätze an einer bestimmten Oberfläche belegt sind. Trifft dies zu, so wird die Bindung an andere Oberflächen wahrscheinlich. Aufgrund repulsiver Wechselwirkungen der sorbierten Metallkationen können jedoch nicht alle sorptionsreaktiven Koordinationsstellen besetzt werden. Eine Sättigung wird dabei für Belegungen von $\sim 50 \%$ angenommen [DZO90]. In Tabelle 5.8 ist die prozentuale Belegung der reaktiven Aluminolgruppen an den verschiedenen Oberflächen von Gibbsit und Bayerit wiedergegeben. Die Gesamtoberfläche und die Anteile der Basal- und Kantenflächen für Gibbsit wurden aus [HUI09] übernommen. Für Bayerit wurde das Basal-zu-Kantenflächen-Verhältnis von 9:1 abgeschätzt, da eine Bestimmung anhand der Kristallstruktur aufgrund heterogenen Größenverteilung und der unregelmäßigen Form der Kristalle nicht möglich war. Wie die Ergebnisse einer Bindungswalenz-Analyse der sich bildenden Gd(III)-Komplexe an den Oberflächen von Gibbsit und Bayerit zeigen (siehe Kap. 7.4), führt eine Bindung über die einfach-koodinierten, einfach-protonierten Aluminolgruppen der Kantenflächen ($\text{Al-OH}^{-0.5}$) zu stabilen Oberflächenkomplexen, während die Gd(III)-Bindung über die $\text{Al}^{\text{Al}}\text{>OH}^0$ -Gruppen der Basalfläche weniger wahrscheinlich ist [BAR96a, BAR97a, BAR97b, OST00, KIM04]. Eine reine Kantensorption würde im System *Gd(III)/Gibbsit* jedoch zu einer unrealistisch hohen Belegung von 85 % der $\text{Al-OH}^{-0.5}$ -Gruppen führen (Tabelle 5.8), so dass unter den Bedingungen der EXAFS-Untersuchungen Gd(III) auch an die $\text{Al}^{\text{Al}}\text{>OH}$ -Gruppen der Basalfläche gebunden werden sollte. Anders im Fall von *Bayerit*, wo aufgrund des deutlich höheren Kanten-zu-Basalflächen-Verhältnisses eine reine Kantensorption über $\text{Al-OH}^{-0.5}$ -Gruppen möglich ist. Eine Bindung über die Basalfläche kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle 5.8. Belegung der reaktiven Oberflächenplätze bei mono-, bi- und tridentater Koordination. A: anteilige Oberfläche; N_S : Flächendichte der reaktiven Oberflächengruppen.

		Anteil (%)	A (m^2/g)	N_S (nm^{-1}) ^o	Belegung der reaktiven Oberflächeplätze (%)	
					bidentate Bindung	tridentate Bindung
Gibbsit*	Basal	88.2	43.7	13.8	7	10.0
	Kante	11.8	5.8	8.15	85	a
Bayerit[#]	Basal	90.0	1.4	13.8	66	a
	Kante	10.0	12.6	8.35	12	a

*: Gesamtoberfläche: $A = 49.5 \text{ m}^2/\text{g}$ [HUI09]. #: Gesamtoberfläche: $A = 14.0 \text{ m}^2/\text{g}$. ^o: Werte nach Hiemstra et al. [HIE99]. a): eine solche Bindung an die Mineraloberfläche wird anhand der EXAFS-Daten ausgeschlossen.

Zusammenfassend können für Gibbsit und Bayerit anhand der EXAFS-Daten sowohl auf der Basalfläche, wie auch an den Kristallkanten plausible Sorptionsplätze für Gd(III) bestimmt werden. Das Metallkation ist dabei in bi- und/oder tridentater Form an die Oberflächen gebunden, wobei die Koordination über $\text{Al-OH}^{0.5}$ - und $\text{Al}^{\text{Al}}\text{>OH}^0$ -Gruppen erfolgt. Unter Annahme einer konstanten Gd(III)-Koordinationszahl ($N = 8$ [ISH02]) verbleiben damit 5 – 6 $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ -Liganden in der ersten Gd(III)-Koordinationskugel, was gut mit den Ergebnissen der TRLS-Untersuchungen übereinstimmt ($N \sim 5$; vgl. Kap. 5.4 und 5.5.).

5.8.3. Interpretation der EXAFS- Ergebnisse für Korund

Der Gd-O-Abstand und die O-Koordinationszahl für die Wechselwirkung von Gd(III) mit Korund sind im Bereich der Fehler identisch mit den Werten, wie sie für Gd(III)-Sorption an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei $\text{pH} = 6.0$ beobachtet wurden ($R = 2.41 \pm 0.02 \text{ \AA}$; $N = 8.7 \pm 1.5$; $\sigma^2 = 0.0115 \text{ \AA}^2$) [RAB06]. Im Vergleich mit Gibbsit und Bayerit deutet der Gd-O-Abstand von $R_{\text{Gd-O}} = 2.41 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ($\sigma^2 = 0.0086 \text{ \AA}^2$) ein geringfügig weiter von der Mineraloberfläche entferntes Gd(III)-Atom an. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Rabung et al. [RAB06], die keine Al-Schale beobachten und somit keine Aussagen über mögliche Sorptionsplätze machen konnten, können hier zwei Aluminiumschalen voneinander unterschieden werden (Tabelle 5.4). Für die erste Aluminiumschale ist in der Reihe Gibbsit-Bayerit-Korund ein Anstieg der Koordinationszahl zu beobachten (Korund: $N = 4.0 \pm 0.8$, Bayerit: $N = 3.2 \pm 0.6$, Gibbsit: $N = 1.8 \pm 0.4$). Die Koordinationszahl für die zweite Aluminiumschale liegt in einem Bereich, wie

sie auch für Bayerit bestimmt wird. Im Unterschied zu Gibbsit und Bayerit kann für Korund zusätzlich eine Gd-Gd-Wechselwirkung beobachtet werden ($R_{\text{Gd-Gd}} = 3.51 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $N = 4.3 \pm 0.9$).

Da für die kolloidalen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel weder die genaue Oberflächenstruktur, noch die Verteilung der sorptionsreaktiven Aluminolgruppen auf der Oberfläche bekannt ist, erscheint eine Bestimmung der Sorptionsplätze mittels der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristallstruktur nicht plausibel. Weil sich auf der Aluminiumoxid-Oberfläche jedoch aufgrund der Hydrolyse von Al-O-Bindungen hydroxidische Strukturen mit gibbsit- und/oder bayeritähnlichen Oberflächenschichten ausbilden [ENG00, LIU98, LEE95], ist es möglich, die EXAFS-Parameter von Korund mit den Parametern für Gibbsit und Bayerit zu vergleichen. Die Existenz von zwei Aluminiumschalen belegt auch hier eine Gd(III)-Sorption an mehrere (mindestens zwei) Bindungsstellen und die Bildung unterschiedlicher, nebeneinander vorliegender Gd(III)-Oberflächenspezies. Die Gd-Al-Abstände deuten dabei auf eine Bindung über **KB4** und **KB5** hin (Tabelle 5.5 und 5.6). Weiter ist auch eine Koordination über **BT3** (Sorption über der oktaedrischen Lücke) möglich, wenn die Existenz einer solchen strukturellen Einheit auf der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche angenommen wird (vgl. Abbildungen 5.25, 5.31 und 5.32). Bidentate Sorptionsgeometrien werden auch in der Literatur auch für die Sorption von zweiwertigen Kationen wie Zn(II), Pb(II) oder Cu(II) beschrieben [TRA00, BAR97a, CHE98], wobei die Autoren für die Interpretation der XAFS-Ergebnisse Al-O- und O-O-Bindungslängen annehmen, wie sie in der Bulk-Struktur von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ auftreten. Eine Relaxation der Oberflächen, die zu längeren Al-O-Bindungen führen würde [ENG00], wird von den Autoren nicht berücksichtigt. Wie die Bestimmung der Bindungswalenz für den terminalen Sauerstoff der Aluminolgruppen zeigt, kann die Bindung von Gd(III) über $\text{Al-OH}^{-0.5}$ -, $\text{Al}^{\text{I}}\text{-OH}^0$ - und $\text{Al}_3\text{-O}^-$ -Gruppen erfolgen [BAR97a, TRA02] (siehe Kap. 7.4), wobei für die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche ein hoher Anteil an einfach Al-koordinierten Hydroxylgruppen angenommen wird [FRA03, FRA07].

Die Gd-Gd-Wechselwirkung kann einerseits auf die Sorption an räumlich benachbarte Oberflächenplätze hindeuten. Diese Interpretation steht damit in Übereinstimmung zu den Ergebnissen der Batch-Untersuchungen im System Eu(III)/Korund, bei welchen die Verschiebung der Sorptionskante zu höheren pH-Werten bei vergleichbaren M(III)-Beladungen (vgl. Kap. 5.3; M(III)/Oberflächen-Verhältnisse: EXAFS: $7.6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^2$; Batch: $7.4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^2$) auf eine Sättigung der Sorptionsplätze und eine beginnende repulsive elektrostatische Wechselwirkung der sorbierten Metallkationen zurückgeführt werden kann. Wird eine hydroxylierte Korundoberfläche mit einer bayeritähnlichen Struktur angenommen

[LEE95], so wären benachbarte Sorptionsplätze jedoch $\sim 5.0 \text{ \AA}$ (**BT3**) bzw. $> 6 \text{ \AA}$ (**KB4** und **KB5**), und damit deutlich weiter als der mittels EXAFS ermittelte Gd-Gd-Abstand von $R_{\text{Gd-Gd}} = 3.51 \pm 0.01 \text{ \AA}$, voneinander entfernt. Andererseits kann die Gd-Gd-Wechselwirkung auf die Ausfällung einer Al(III)/Gd(III)-haltigen Festphase zurückgeführt werden, die zu einer Gd(OH)₃-ähnlichen, jedoch stark verzerrten Struktur führen würde [TOW97]. Die Gd-Gd-Abstände würden in diesem Fall deutlich von den Abständen im kristallinen Gd(OH)₃ abweichen ($R_{\text{Gd-Gd}} = 3.63$ und 4.08 \AA , [BEA77]). Die Bildung einer entsprechenden Festphase erscheint bei der vorliegenden EXAFS-Untersuchung aufgrund einer ähnlich hohen Sorptionsdichte ($\Gamma = 0.73 \text{ \mu mol/m}^2$) sowie einer im Hinblick auf die Al(III)-Löslichkeit von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ übersättigten Suspension ($[\text{Al}_{\text{gelöst}}] = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{Al}_{\text{gelöst}}]_{\text{th., Korund}} = 2.7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$) möglich. Eine vergleichbare Ausfällung einer M(II)-haltigen Festphase wurde im System Zn(II)/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei hohen Sorptionsdichten ($\Gamma > 1.5 - 3.5 \text{ \mu mol/m}^2$) beobachtet [TRA00]. Die Zn-Koordinationszahl ($N = 3 - 5$) stimmt dabei gut mit der hier bestimmten Gd-Koordinationszahl ($N = 4.3 \pm 0.9$) überein.

5.8.4. Schlussbemerkung zu den EXAFS-Untersuchungen

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse der in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen zur Wechselwirkung von Gd(III) mit den Mineralphasen Gibbsite, Bayerit und Korund, dass die eindeutige Bestimmung eines Sorptionsplatzes nicht möglich ist. Anhand der EXAFS-Daten können mehrere mögliche Koordinationsstellen auf den Mineraloberflächen ermittelt werden, wobei die Metallkationen gleichzeitig an verschiedene Oberflächenplätze gebunden werden können. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit theoretischen [POL10] und experimentellen Untersuchungen zur Sorption von dreiwertigen Metallionen an Mineraloberflächen. So führen TRLFS-Tieftemperaturmessungen im System Am(III)/Cm(III)/Calcit für *eingebautes* Am(III) (Am(III) auf definierten Gitterplätzen) zu schmalen Emissionsspektren, während ein Einfluss der Temperatur auf Emissionsspektren für *oberflächensorbiertes* Am(III) (Am(III) auf unterschiedlichen Sorptionsplätzen) vernachlässigt werden kann [STU06] (vgl. auch Untersuchungen zur Wechselwirkung von Eu(III)/Cm(III) mit Saphir-Einkristallen, Calcit und Tonen [Rabung, personal communication]). Weiter können Untersuchungen zur selektiven Cm(III)-Anregung im System Cm(III)/CO₃²⁻/ γ -Alumina dahingehend interpretiert werden, dass mehr als eine oberflächensorbierte Cm(III)-Spezies vorliegt [MAR10]. Die hier erhaltenen Gd(III)-EXAFS-Ergebnisse können jedoch nicht direkt auf Ergebnisse der Cm(III)-TRLFS-Untersuchungen

übertragen werden, da die eingesetzten Cm(III)- und Feststoffkonzentrationen, und damit die M(III)/Oberfläche-Verhältnisse deutlich divergieren (EXAFS: Gd(III)/Oberfläche = $7 \cdot 10^{-7}$ mol/m²; TRLFS: Cm(III)/Oberfläche = $8 \cdot 10^{-9}$ mol/m²).

6. Vergleich der Untersuchungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mittels Batch- und spektroskopischer Methoden die Sorption von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden an den Mineraloberflächen von Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Al}_{13}/\text{GaAl}_{12}$ untersucht. Die sich bildenden Oberflächenkomplexe wurden dabei mit Hilfe der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie charakterisiert. Durch Einsatz der Röntgenabsorptionsspektroskopie konnten die relevanten Sorptionsplätze auf den Mineraloberflächen bestimmt werden. Im Folgenden sollen die Ergebnisse miteinander verglichen werden, um so Ähnlichkeiten bzw. Unterschiede zwischen den Systemen aufzuzeigen.

6.1. Batch-Untersuchungen

Ein Vergleich der oberflächennormierten $\log K_d$ -Werte für die Wechselwirkung von Eu(III) und Gd(III) mit α - Al_2O_3 , Bayerit, γ -Alumina [RAB00] und Gibbsit [HUI09] für niedrige Metallkonzentrationen ($[\text{M}(\text{III})] = 6.4 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ und $1.1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) ist in Abbildung 6.1 gezeigt. Zusätzlich sind die aus den TRLFS-Daten ermittelten $\log K_d$ -Werte für die Wechselwirkung von Korund, Bayerit und γ -Alumina mit Cm(III) ($[\text{Cm}(\text{III})] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) für $4.5 < \text{pH} < 7.0$ eingetragen (für Gibbsit wurde von Huittinen et al. [HUI09] keine Cm(III)-Speziesverteilung angegeben, so dass keine $\log K_d$ -Werte bestimmt werden konnten). Die Daten der Batch- und TRLFS-Untersuchungen stimmen im untersuchten pH-Bereich dabei gut überein und belegen damit ein ähnliches Sorptionsverhalten von Eu(III)/Gd(III) und Cm(III). Die ähnlichen $\log K_d$ -Werte für Korund, γ -Alumina und Bayerit können dabei auf die Bildung von hydroxidischen Strukturen auf den Aluminiumoxidoberflächen zurückgeführt werden [LEE95, DYE93, LAI98]. Für Gibbsit ist die Sorptionskante zu höheren pH-Werten verschoben und korreliert mit einem deutlich höheren IEP ($\text{IEP}_{\text{Gibbsit}} = 11.0$; vgl. Tabelle 5.1). So werden bei niedrigen pH-Werten bevorzugt Protonen an die Oberfläche gebunden, was zu einer niedrigeren Metallbeladung bei einem eingestellten pH-Wert im Vergleich zu α -, γ - Al_2O_3 und Bayerit führt. Gleichzeitig weisen die unterschiedlichen isoelektrischen Punkte auf ein unterschiedliches Säure-/Base-Verhalten der Oberflächen hin, welches auf die Existenz von unterschiedlichen Aluminolgruppen bzw. ihre Verteilung auf den Mineraloberflächen zurückgeführt werden kann. Während auf den Oberflächen von Bayerit und der α - und γ - Al_2O_3 -Partikel einfach koordinierten Aluminolgruppen ($\text{Al}-\text{OH}^{-0.5}$, $\text{Al}-\text{OH}_2^{+0.5}$) überwiegen,

6. Vergleich

weisen die von der Basalfläche dominierten Gibbsitepartikeln einen hohen Anteil an $\frac{\text{Al}}{\text{Al}} > \text{OH}^0$ -Gruppen auf [HIE99, FRA07].

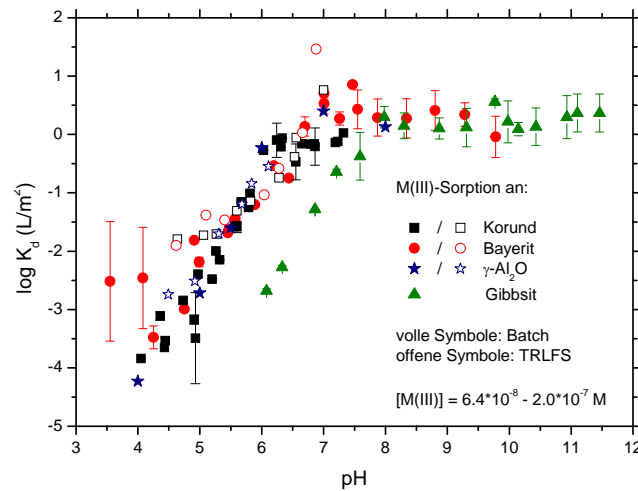


Abbildung 6.1. Vergleich normierten $\log K_d$ -Werte für die Wechselwirkung von Eu(III) und Gd(III) an Korund, Bayerit und Gibbsite bei verschiedenen M(III)-Konzentrationen in 0.1 M NaClO₄.

Mit steigender Metallionenkonzentration zeigt sich für Bayerit jedoch eine, im Vergleich zu Al₂O₃ und Gibbsite [HUI09], deutlich unterschiedliche Sorptionsisotherme. So wird schon bei niedrigen Eu(III)-Konzentrationen ($[\text{Eu}] \leq 6.6 \cdot 10^{-8} \text{ M}$) eine Verschiebung der Sorptionskante beobachtet, während erst für hohe Metallkonzentrationen ($[\text{Eu}] = 6.6 \cdot 10^{-7} - 6.6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) annähernd identische Sorptionskanten bestimmt werden können. Ein solches Verhalten könnte durch die Existenz einer in niedrigen Konzentrationen vorliegenden, amorphen Phase erklärt werden (vgl. Abbildung 4.3), welche die Eu(III)-Sorptions signifikant zu beeinflussen vermag. Andererseits kann dieses Sorptionsverhalten auf die Gegenwart vieler verschiedener, unterschiedlich reaktiver Bindungsplätze auf der Bayeritoberfläche hindeuten [RAB00]. Bei niedrigen Metallkonzentrationen würden in diesem Fall zunächst die stärker bindenden und in einer sehr begrenzten Anzahl vorliegenden Oberflächengruppen belegt. Eine Erhöhung der M(III)-Konzentration führt zu einer Sättigung dieser Bindungsplätze. In diesem M(III)-Konzentrationsbereich würden so die schwächer bindenden, jedoch in größerer Anzahl vorhandenen Oberflächenplätze zur Sorption beitragen, was in einer Verschiebung der Sorptionskante resultiert. Ein Einfluss von unterschiedlichen Bindungsplätzen konnte spektroskopisch in einem Konzentrationsbereich zwischen $7 \cdot 10^{-7} \text{ M} \leq \text{M(III)} \leq 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ und bei pH = 8 nicht nachgewiesen werden, kann jedoch für niedrigere Metallkonzentrationen (und unter anderen Reaktionsbedingungen) nicht ausgeschlossen werden.

6.2. TRLFS- und EXAFS-Untersuchungen

Ein Vergleich der TRLFS-Spektren für die Cm(III)-Sorption an Korund, Bayerit und γ -Al₂O₃ [RAB06] ist in Abbildung 6.2 gezeigt. Die ähnlichen Emissionsspektren für die Reinkomponenten und eine identische Fluoreszenzlebensdauer des oberflächensorbierten Cm(III) ($\tau = 110 \mu\text{s}$) weisen dabei auf eine ähnliche Koordination an der Oberfläche hin (Tabelle 6.1). Ebenso zeigt sich für die drei Mineralphasen eine ähnliche Cm(III)-Speziation zwischen $3 < \text{pH} < 13$ (Abbildung 6.3). Unterschiede werden zum Einen für die erste Cm(III)-Spezies im Fall von γ -Al₂O₃ erhalten, welche im pH-Bereich von 4.5 bis 7.5 aufgrund der deutlich höheren spezifischen Oberfläche im Vergleich zu Korund und Bayerit ($\text{BET}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}: 119 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{BET}_{\text{Korund}} = 14.5 \text{ m}^2/\text{g}$, $\text{BET}_{\text{Bayerit}} = 14.0 \text{ m}^2/\text{g}$) deutlich dominanter auftritt. Andererseits ist der Existenzbereich der dritten γ -Al₂O₃/Cm(III)-Spezies zu höheren pH-Werten verschoben. Somit zeigen die ähnlichen spektroskopischen Ergebnisse, dass die ähnlichen $\log K_d$ -Werte für Korund, γ -Alumina und Bayerit wahrscheinlich durch die Ausbildung einer ähnlichen, hydroxidischen Morphologie auf den Aluminiumoxid-Oberflächen hervorgerufen werden. Übereinstimmend zu den TRLFS-Untersuchungen an γ -Al₂O₃ [STU01b, RAB06] können die Einzelspezies Cm(III)-Oberflächenkomplexen der Art $[\text{Oberfläche} \cdots \text{Cm}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{5-x}]^{3-x}$ mit $x = 1, 2, 3$ zugeordnet werden.

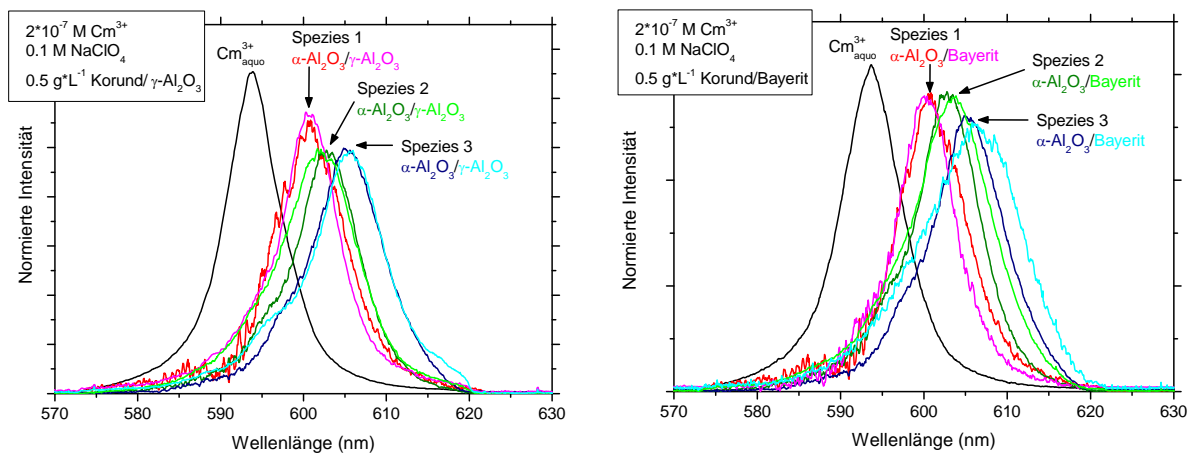


Abbildung 6.2. Vergleich der Einzelkomponentenspektren der Wechselwirkung von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) mit Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (**links**) bzw. Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) und Bayerit (**rechts**). Die Emissionsspektren sind zum besseren Vergleich auf die gleiche Höhe normiert.

Deutlich unterschiedliche spektroskopische Befunde werden für die Cm(III)-Sorption an Gibbsit erhalten. Eine Cm(III)-Spezies im Wellenlängenbereich von $\lambda_{\text{max}} = 600.5 \text{ nm}$, wie sie für die Aluminiumoxide und Bayerit bestimmt wird, kann hier nicht beobachtet werden. Auch die anderen mittels TRLFS identifizierten Cm(III)-Spezies unterscheiden sich hinsichtlich

6. Vergleich

ihrer Peaklage und Fluoreszenzlebensdauer, wobei lediglich die Reinkomponente mit $\lambda_{\max} = 605.6 \text{ nm}$ und $\tau = 110 \text{ }\mu\text{s}$ auch bei den anderen Mineralphasen zu finden ist (Tabelle 6.1). Wie bei den Ergebnissen der Batch-Untersuchungen, so kann auch dieses Ergebnis durch das unterschiedlichen Säure-/Base-Verhalten von Gibbsit erklärt werden, das zu einer erst bei höheren pH-Werten einsetzenden M(III)-Sorption führt. So überwiegt im pH-Bereich, in dem die Cm(III)-Spezies mit $\lambda_{\max} = 600.5 \text{ nm}$ auftritt, im Fall von Gibbsit das $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ion und eine Sorption findet nahezu nicht statt (vgl. Abbildung 6.3). Diese beginnt erst bei höheren pH-Werten ($\text{pH} \geq 5.5$ [HUI09]), wobei sich wahrscheinlich direkt der erste Hydrolysekomplex ausbildet (vgl. Abbildung 5.17). Weiter kann die Existenz einer in kleinen Konzentrationen vorliegenden, eingebauten Cm(III)-Spezies nachgewiesen werden, die sich in einem pH-Bereich bildet, in dem die Suspensionen bezüglich der Löslichkeit des kristallinen Gibbsit übersättigt sind [HUI09]. Diese Cm(III)-Spezies ist für eine erhöhte Cm(III)-Fluoreszenzlebensdauer ($\tau \gg 110 \text{ }\mu\text{s}$) im pH-Bereich zwischen $5.0 < \text{pH} < 10.0$ verantwortlich.

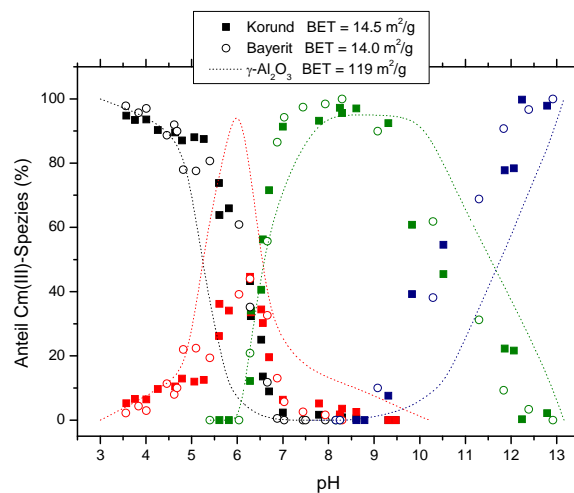


Abbildung 6.3. Vergleich der Speziesverteilung für die Wechselwirkung von Cm(III) mit α -, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Bayerit in 0.1 M NaClO_4 .

Die Bestimmung der genauen M(III)-Bindungsplätze auf den Mineraloberflächen ist, insbesondere bei den sphärischen Al_2O_3 -Partikeln ohne definierte Kristallflächen und mit einem hohen Anteil an Defektstellen [FRA03, FRA07], mittels TRLFS nur eingeschränkt möglich. Der Einsatz von Einkristalloberflächen mit einer definierten Oberflächenmorphologie kann eine solche Zuordnung erleichtern. TRLFS-Ergebnisse an der Saphir (001)-Oberfläche zeigen die Bildung von ähnlichen Cm(III)-Oberflächenspezies wie bei α - und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. Bayerit an (Tabelle 6.1). Allerdings werden in dieser Arbeit längere Fluoreszenzlebensdauern ($\tau > 110 \text{ }\mu\text{s}$) bestimmt, was auf eine andere Koordination des

Metallkationen an die Mineraloberfläche hinweisen könnte. Deutlich unterschiedliche Resultate, was sowohl die Peaklage, als auch die Lebensdauern betrifft, werden an der Saphir (110)-Oberfläche erhalten. Diese deuten auf eine höhere Koordination von Cm(III) an die Mineralgrenzfläche hin, die durch die Gegenwart unterschiedlicher Aluminolgruppen erklärt werden kann [RAB04, Polly, 2011, unveröffentlichte Ergebnisse]. Im Fall der Cm(III)-Sorption an Al_{13} bzw. GaAl_{12} kann im Bereich, in dem die Al-Polyoxokationen stabil sind, eine Cm(III)-Spezies beobachtet werden, wie sie auch an α -, γ - Al_2O_3 und Bayerit gefunden werden kann.

Somit belegen sowohl die Sorptionsisothermen, wie auch die TRLFS-Ergebnisse eine vergleichbare M(III)-Sorption an den $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}(\text{OH})_3$ -Oberflächen, wobei eine ähnliche M(III)-Oberflächenspezies auch an der Saphir (001)-Oberfläche und am Al_{13} -Cluster angenommen werden kann. An allen hier genannten Oberflächen existiert eine 6-Ring-Struktur (Abbildung 5.25), die ein dominierender und immer auftretender Baustein in der Al-Chemie ist [BI04]. Eine Koordination des Metallkations über diesen Oberflächenplatz erscheint damit wahrscheinlich. Übereinstimmend mit den spektroskopischen Resultaten ist ein solcher Sorptionsplatz auch anhand der EXAFS-Untersuchungen plausibel (Abbildung 6.4, Sorptionsstelle BT3). Das Metallkation wird dabei über zwei oder drei Aluminolgruppen an die Mineraloberflächen gebunden (bi- bzw. tridentate Koordination). Monodentate Bindungen können aufgrund der TRLFS- und EXAFS-Ergebnisse ausgeschlossen werden. Wie die EXAFS-Untersuchungen weiter zeigen, ist die Bindung des Metallions an unterschiedliche Oberflächenplätze wahrscheinlich, so dass mehrere M(III)-Oberflächenspezies nebeneinander vorliegen können. Dieses Resultat wird von theoretischen [POL10] und experimentellen Untersuchungen bestätigt [STU06, MAR10]. Für Gibbsit und Bayerit können anhand der EXAFS-Daten Sorptionsstellen sowohl auf den Basal-, wie auch auf den Kantenflächen bestimmt werden, wobei bei dieser Analyse vereinfachend von einer kristallinen Oberflächenstruktur ausgegangen wird.

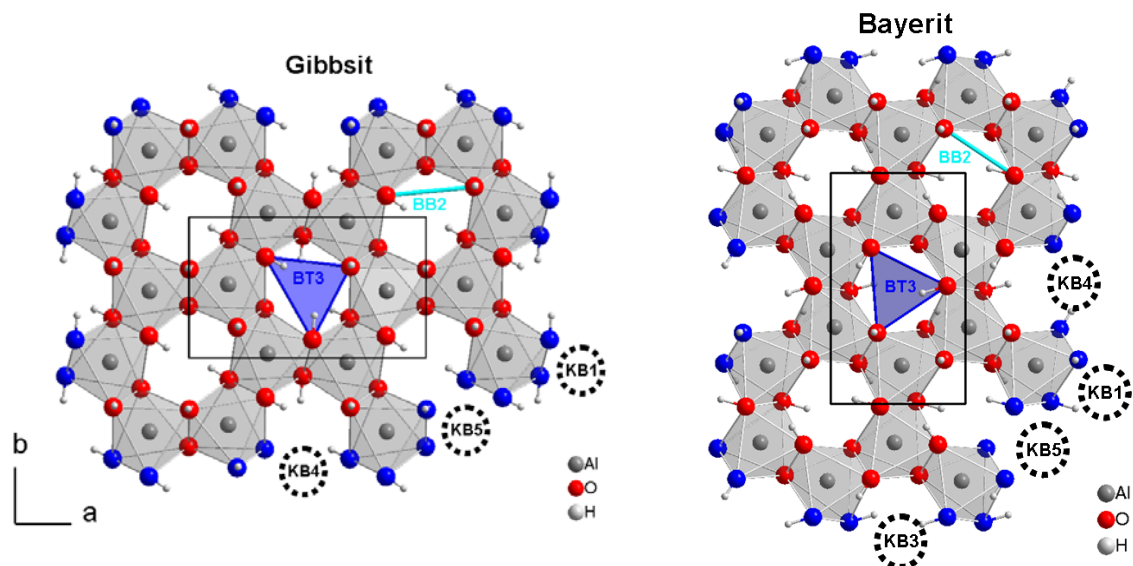


Abbildung 6.4. Ausschnitt der Gibbsit- (**links**) und Bayerit-Kristallstruktur (**rechts**) mit Blick auf die (001)-Basalfäche. Eingezeichnet sind die Elementarzellen, einfach- (blau) und doppelt-koordinierte Aluminolgruppen (rot) sowie die wahrscheinlichen Sorptionsplätze für M(III).

Auffällig sind die hohen Aluminiumkonzentrationen in Lösung, die über einen weiten pH-Bereich über den Konzentrationen liegen, wie sie in einem Gleichgewicht mit den jeweiligen Festphasen zu erwarten wären. Diese weisen auf die Existenz einer in geringen Anteilen vorkommenden, amorphen Aluminium-Festphase hin, welche die Al(III)-Löslichkeit bestimmt. Im Fall von Gibbsit könnte die Ausfällung einer solchen Festphase für die Bildung der eingebauten Cm(III)-Spezies verantwortlich sein. Inwiefern eine Sorption bzw. Einbau von Cm(III) in solche amorphen Al(OH)₃-Bestandteile der Gibbsitoberfläche die langsame Cm(III)-Desorption für pH < 6 bewirkt, kann aufgrund der vorliegenden Daten nicht geklärt werden.

6. Vergleich

Tabelle 6.1. Vergleich der Ergebnisse zur Wechselwirkung von Cm(III) mit Aluminiumoxiden und -hydroxiden sowie den Polyoxokationen GaAl₁₂ und Al₁₃. λ : Emissionspeakmaximum der Einzelkomponentenspezies, τ : Fluoreszenzlebensdauer, n: Anzahl der H₂O/OH⁻-Liganden in der ersten Cm(III)-Koordinationsosphäre.

	λ (nm)	τ (μ s)	Cm(III)- Spezies	n (H ₂ O/OH ⁻) (± 1)
Korund (α -Al ₂ O ₃)	600.7; 603.0; 605.0	110 \pm 5	3	5
Bayerit (β -Al(OH) ₃)	600.6; 603.6; 606.2	110 \pm 10	3	5
Gibbsit (α -Al(OH) ₃)	603.5	135 \pm 7 ⁺		4 ⁺
	605.6	110 \pm 10	3	5
	609.0	~ 200		2 - 3
GaAl₁₂	601.5	95 \pm 5		6
	603.6 [§]	160 \pm 7 [§]	1	3
Al₁₃	601.5	105 \pm 7		5
		140 \pm 8 [§]	1	4
(001)	601.5; 605.3; 607.5	140 \pm 10	3	4
	601.3 [*]	107 \pm 1 [*]	1 [*]	5 [*]
(110)	603.0; 607.0	190 \pm 40	2	2.5
	603.6 [*]	192 \pm 3 [*]	1 [*]	2.5 [*]
γ - Al₂O₃[°]	600.6; 602.5; 605.7	110	3	5

*: Cm(III)-TRLFS bei pH = 4.5 und 5.1 [RAB04]. °: [RAB06]. +: Die erhöhte Fluoreszenzlebensdauer im pH-Bereich von 6.2 \leq pH \leq 10.0 kommt durch den Einfluss einer eingebauten Cm(III)-Spezies mit $\lambda_{\text{max}} = 609.0$ nm und $\tau \sim 200$ μ s zustande. §: Alterung der Suspension bei pH ~ 8 .

7. Appendix

Im folgenden Abschnitt werden Untersuchungen zum Einbau von Eu(III) in die Gibbsit-Kristallstruktur beschrieben, deren vollständige Auswertung und Interpretation im Zeitrahmen dieser Arbeit nicht möglich war und noch zusätzliche Untersuchungen erfordern. Darüber hinaus sind TRLFS-Untersuchungen im System Cm(III)/Gibbsit aufgeführt, deren Ergebnisse zurzeit nicht vollständig verstanden werden. Weiter wird, in Verbindung mit den EXAFS-Untersuchungen (Kap. 5.8), eine Bindungswalenzanalyse vorgestellt, anhand derer sich Aussagen über wahrscheinliche bzw. unwahrscheinliche M(III)-Oberflächenkomplexe machen lassen. Diese Ergebnisse können damit zu einem besseren Verständnis der bevorzugten bzw. plausiblen Sorptionsplätze von Kationen auf den Oberflächen der Aluminium(hydr)oxide beitragen.

7.1. Untersuchungen zum Einbau von Eu(III) in die Gibbsit-Kristallstruktur

Da Ausfällungsreaktionen im pH-Bereich des Gibbsit-Löslichkeitsminimum einen bedeutenden Einfluss auf die Cm(III)-Speziation haben können (vgl. Kapitel 5.5), wurde entsprechend zum System Cm(III)/Am(III)-Calcit [STU02a, STU06, MAR08] in einem Durchflussexperiment getestet, ob der Einbau von Eu(III) in die Gibbsit-Kristallstruktur möglich ist.

Im Gegensatz zu statischen Batch-Experimenten findet beim Durchflussexperiment im Reaktor ein ständiger Flüssigkeitsaustausch statt [MAR08]. Der Versuchsaufbau, bestehend aus drei Stammlösungen sowie Reaktor und Pumpe (Abbildung 7.1 links), ermöglicht dabei ein Kristallwachstum unter kontrollierten Bedingungen (pH, Ionenstärke, Temperatur) und unter konstanter Zufuhr des einzubauenden Metallions. Um eine maximale Ausfällung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ zu gewährleisten, wurde der pH-Wert ohne Zusatz von Puffern zwischen pH = 6 und 8 (d.h. im Bereich des Gibbsit-Löslichkeitsminimums) eingestellt. Bei niedrigeren pH-Werten findet keine Eu(III)-Sorption an der Festphase statt (eine Oberflächensorption stellt dabei die Voraussetzung für eine mögliche Einbaureaktion dar), während bei höheren pH-Werten die Möglichkeit der Ausfällung einer Eu(III)-Hydroxidphase besteht. Um einen Einfluss von atmosphärischem CO_2 auf den pH-Wert und die Einbaureaktion auszuschließen, wurde während der Versuchsdauer ein Argonstrom in die Lösungen geleitet. Die drei Lösungen A1 ($[\text{AlCl}_3] = 10^{-2} \text{ M}$), A2 ($[\text{NaOH}] = 2.8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) und A3 ($[\text{Eu}] = 10^{-7} \text{ M}$) wurden mittels einer

Peristaltikpumpe (Ismatec[®] ISM 831) mit einer konstanten Pumprate (60 mL/h) durch den Reaktor mit einem Innenvolumen von 45 mL gepumpt, wobei die Lösungen erst im Reaktor zusammenkamen (Abbildung 7.1 rechts). Die Reaktionslösung wurde, zusammen mit zugesetzten Gibbsit-Keimkristallen ($m = 100 \text{ mg}$), mit einem schwebend gelagerten Magnetrührer durchmischt. Ein Filter (Porengröße von $0.45 \text{ }\mu\text{m}$, Millipore, Typ: HVLP) hielt die Festphase im Reaktor. In unregelmäßigen Abständen wurden Proben der aus dem Reaktor austretenden Lösung entnommen, und die Eu(III)-Konzentration mittels ICP-MS bestimmt. Das Durchflussexperiment wurde über einen Zeitraum von 320 Stunden durchgeführt. Der pH-Wert am Reaktionsende betrug $\text{pH} = 8.1$. Um die Kristallinität der Probe zu erhöhen, wurde die aus dem Reaktor entnommene Suspension nach Reaktionsende für einen Monat bei 70°C unter Argon gelagert.

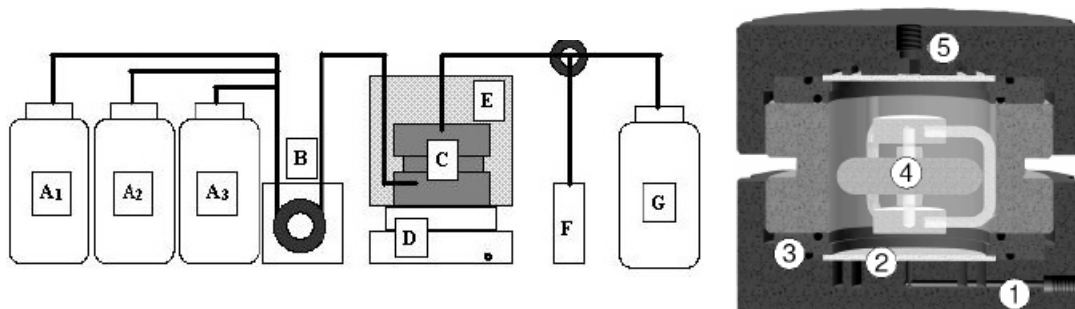


Abbildung 7.1. Schematischer Aufbau eines Durchfluss-Experiments mit A1, A2 und A3: einfließende Lösungen, B: Peristaltikpumpe, C: Durchflussreaktor, D: Magnetrührer, E: Wasserbad, F: Entnahmebehälter für Proben zur weiteren Untersuchungen, G: Auffangbehälter (**links**). Detailzeichnung des Durchflussreaktors. 1: Unterteil mit drei Flüssigkeitseinlässen (Plexiglas), 2: Filterhalter, 3: O-Ring, 4: Magnetrührer (Teflonbeschichtet), 5: Oberteil mit Flüssigkeitsauslass (Abbildungen aus [MAR06]) (**rechts**).

Nach der Phasentrennung und Reinigung (Zentrifugation bei 4000 U/min , Aufnahme des Festphase mit MilliQ-Wasser) wurde die Suspension gefriergetrocknet. In Abbildung 7.2 sind das XRD-Spektrum des erhaltenen Feststoffes sowie die Eu(III)-Konzentration in der austretenden Lösung gezeigt. Das XRD-Spektrum weist dabei, bedingt durch den Ausfällungsprozess im neutralen pH-Bereich, neben Signalen von Gibbsit auch Anteile von Bayerit auf [CAR07]. Nach einer Reaktionsdauer von $t > 50$ Stunden ist kein Eu(III) in der austretenden Lösung nachweisbar. Die erhöhten Eu(III)-Konzentrationen für $t \sim 25 \text{ h}$ sind auf eine Änderung des pH-Wertes in einen Bereich zurückzuführen, in dem keine Wechselwirkung von Eu(III) mit der Mineraloberfläche stattfindet (Abbildung 7.2 oben). Wird eine Sorption an den Gefäßwänden ausgeschlossen, sollte nach Ende der Reaktion das eingesetzte Eu(III) somit an die Mineralphase sorbiert und/oder in die Mineralphase eingebaut vorliegen.

In Abbildung 7.3 links ist das TRLFS-Emissionsspektrum des Feststoffes zusammen mit dem Spektrum des $\text{Eu}^{3+}_{\text{aq}}\text{-Ions}$ bei Raumtemperatur gezeigt ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$). Die Spektren sind dabei auf die gleiche Höhe des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Signals normiert [STU07, FIN08]. Im Gegensatz zum Emissionsspektrum des $\text{Eu}^{3+}_{\text{aq}}\text{-Ions}$ führt die Eu(III) -Wechselwirkung mit Gibbsit zu einer deutlichen Erhöhung der Intensität des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergangs. Aus der Cm(III) -Fluoreszenzlebensdauer von $\tau = 295 \pm 15 \mu\text{s}$ können $3.0 \pm 0.2 \text{ H}_2\text{O}$ -Liganden in der ersten Eu(III) -Koordinationsphäre abgeleitet werden (Abbildung 7.3 rechts) [HOR79], was im Vergleich zum $\text{Eu}^{3+}_{\text{aq}}\text{-Ion}$ ($\tau = 112 \mu\text{s}$; $N \sim 9 \text{ H}_2\text{O}$ -Liganden) den Verlust von 6 H_2O -Liganden belegt.

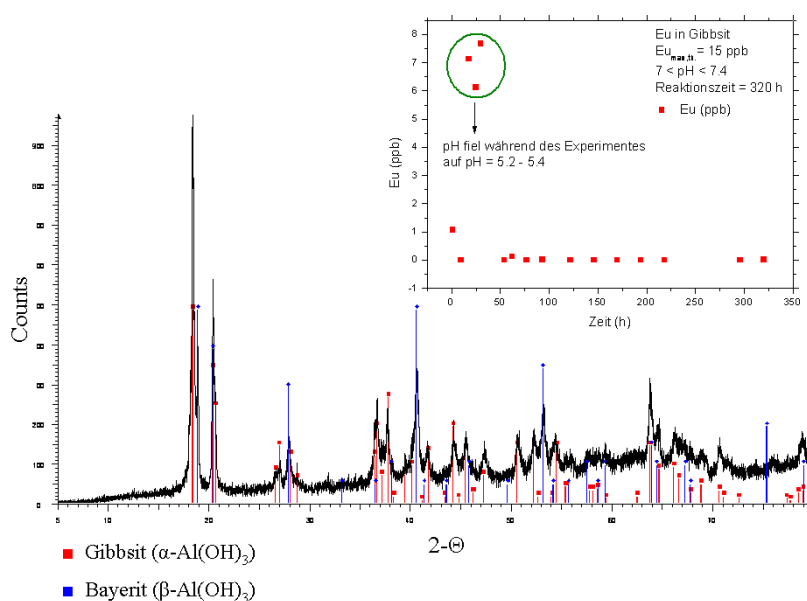


Abbildung 7.2. XRD-Spektrum des im Durchflussexperiment erhaltenen Feststoffes. Das Spektrum enthält neben den Signalen von Gibbsit ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) auch Anteile von Bayerit ($\beta\text{-Al(OH)}_3$). Die kleine Abbildung zeigt die Eu(III) -Konzentration in der aus dem Reaktor austretenden Lösung.

Eine ähnliche Fluoreszenzlebensdauer wurde von Stumpf et al. [STU07] für eingebautes Eu(III) im System $\text{Eu(III)/Hydrotalcit}$ beschrieben ($\tau = 285 \pm 10 \mu\text{s}$). Entsprechend ihrer Interpretation (ein H_2O -Ligand baut sich aus zwei, für die Quench-Eigenschaften verantwortlichen OH -Gruppen auf), kann diese Lebensdauer auch auf 6 OH^- -Liganden in oktaedrischer Koordination hindeuten. Aufgrund eines monoexponentiellen Zeitgesetzes der Eu(III) -Fluoreszenzlebensdauer ist die Bildung einer zweiten oberflächensorbierten Eu(III) -Spezies, wie sie von Stumpf et al. beschrieben wurde, bei der vorliegenden Untersuchung nicht wahrscheinlich. Weitere Informationen über die vorliegende Eu(III) -Spezies können anhand von EXAFS-Untersuchungen erhalten werden.

In Abbildung 7.4 ist die k^2 -gewichtete Eu-L₃-EXAFS-Funktion und das entsprechende Fourier-transformierte Spektrum gezeigt, in Tabelle 7.1 sind die durch Modellierung bestimmten Bindungslängen und Koordinationszahlen zusammengefasst. Der r-Faktor ist mit 0.7 % deutlich höher als im Fall der Gd-L₃-EXAFS-Daten für Gibbsit ($r = 0.3$ %; Tabelle 5.4) und weist auf eine größere Abweichung der angepassten Daten von den Originaldaten hin.

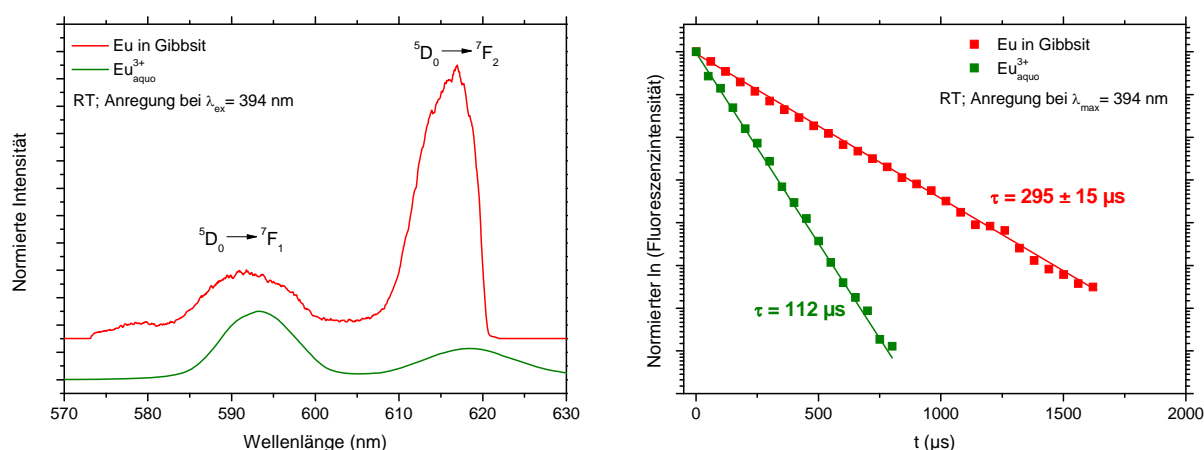


Abbildung 7.3. Eu(III)-Emissionsspektren der Eu/Gibbsit Feststoffprobe (rot) und des $\text{Eu}^{3+}_{\text{aq}}$ -Ions (grün) bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm. Die Spektren sind auf die gleiche Höhe des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Signals normiert (**links**). Abnahme der Eu(III)-Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Delayzeit und die daraus ermittelten Fluoreszenzlebensdauern für Eu/Gibbsit (rot) und das $\text{Eu}^{3+}_{\text{aq}}$ -Ion (grün) bei $\lambda_{\text{ex}} = 394.4$ nm (**rechts**).

Das FT-Spektrum ist durch einen signifikanten Peak bei 1.9 \AA ($R - \Delta$) (nicht phasenkorrigiert) gekennzeichnet, der den Sauerstoffatomen in der ersten Eu(III)-Koordinationschale zugeordnet werden kann. Der Eu-O-Abstand ist mit $R_{\text{Eu-O}} = 2.37 \pm 0.01 \text{ \AA}$ signifikant kleiner als im $\text{Eu}^{3+}_{\text{aq}}$ -Ion ($R_{\text{Eu-O}} = 2.43 \text{ \AA}$ [ALL00b]) und auch geringer, wie er bei der Wechselwirkung von Gd(III) mit Gibbsit beobachtet wird ($R_{\text{Gd-O}} = 2.40 \pm 0.01 \text{ \AA}$; vgl. Kap. 5.8). Neben Sauerstoff in der ersten Koordinationsphäre können zwei Aluminiumatome in einer weiteren Schale beobachtet werden ($N = 2.1 \pm 0.4$, $\sigma^2 = 0.006 \text{ \AA}^2$). Der Eu-Al-Abstand ist dabei mit $R_{\text{Eu-Al}} = 3.33 \pm 0.01 \text{ \AA}$ im Vergleich zu oberflächensorbiertem Gd(III) ($R_{\text{Gd-Al}} = 3.44 \pm 0.01 \text{ \AA}$) deutlich kürzer (Tabelle 7.1).

Tabelle 7.1. EXAFS-Parameter (phasenkorrigiert) für den Einbau von Eu(III) in die Gibbsit-Kristallstruktur.

	Schale	R (Å)	N	σ^2 (Å ²)	ΔE_0	r-Faktor
		(±0.01 Å)	(±20 %)	·10 ⁻³	(eV)	(%)
EB	O	2.37	7.6	9.5	-0.8	0.7
	Al	3.33	2.1	6.0	6.1	

R = Bindungslänge, N = Koordinationszahl, σ^2 = EXAFS Debye-Waller-Faktor, ΔE_0 = relative Verschiebung des Ionisationspotentials. $S_0^2 = 1$.

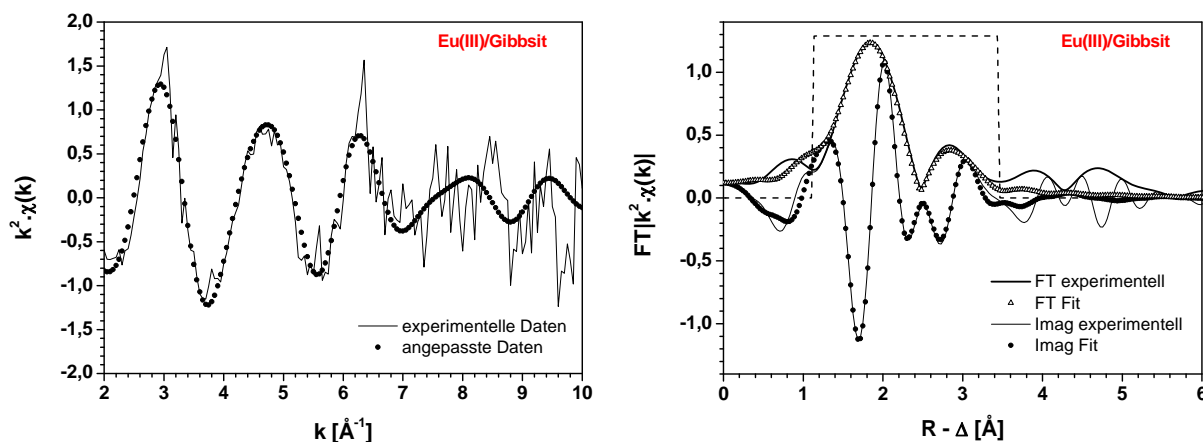


Abbildung 7.4. k^2 -gewichtetes EXAFS-Spektrum der Eu L_3 -Kante (**links**) und die Fourier-Transformation mit ihrem Imaginärteil (**rechts**) der Eu/Gibbsit Feststoffprobe.

Wie im System Gd(III)/Gibbsit (Kap. 5.7) beschrieben, ist ein Einbau in die Kristallstruktur nur über eine vorangehende Sorption an den Kantenflächen möglich, wobei die isomorphe Substitution von Eu(III) \leftrightarrow Al(III) zu 6 OH⁻-Liganden in oktaedrischer Koordination führen würde (Bindung über **KB5**, Abbildung 6.4 links). Diese Koordinationszahl stimmt im Bereich des Fehlers annähernd mit der hier gefundenen Koordinationszahl von $N = 7.6 \pm 1.5$ überein. Der hohe Debye-Waller-Faktor ($\sigma^2 = 0.0095 \text{ \AA}^2$) sowie die Al-Koordinationszahl von $N = 2.1 \pm 0.4$ können dabei auf eine Verzerrung der Kristallstruktur aufgrund der unterschiedlichen Größe der Metallkationen ($r^{\text{VI}}(\text{Al}) = 0.54 \text{ \AA}$, $r^{\text{VI}}(\text{Eu}) = 0.95 \text{ \AA}$ [SHA76]) zurückgeführt werden (die Al-Koordinationszahl in der Gibbsit-Kristallstruktur beträgt $N = 3$; vgl. Abbildung 6.4 links). Der Eu-Al-Abstand liegt zwischen den Werten, wie sie im System Eu/Hydrotalcit für eine oberflächensorbierten und einer inkorporierten Eu(III)-Spezies beschrieben wurden ($R_{\text{Eu-Al}} = 3.20 \text{ \AA}$, bzw. $R_{\text{Eu-Al}} = 3.41 \text{ \AA}$) [STU07], so dass eine eindeutige Zuordnung über einen solchen Vergleich nicht möglich ist. Der Eu-Al-Abstand stimmt jedoch gut einem Wert überein, wie er im System Lu(III)/Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) für inkorporiertes Lu(III) bestimmt werden konnte ($R_{\text{Lu-Mg}} = 3.29 \pm 0.01 \text{ \AA}$) [FIN09]. Das Metallkation wird dabei von sechs OH⁻-Liganden in oktaedrischer Umgebung koordiniert ($R_{\text{Lu-O}} = 2.26 \pm 0.02 \text{ \AA}$), wobei

die unterschiedlichen Ionenradien ($r^{\text{VI}}(\text{Mg}) = 0.72 \text{ \AA}$, $r^{\text{VI}}(\text{Lu}) = 0.86 \text{ \AA}$ [SHA76]) zu einer Verzerrung des Brucit-Kristallgitters führen.

Die hier erhaltenen Ergebnisse zeigen somit, dass ein Eu(III)-Einbau in die Gibbsit-Kristallstruktur prinzipiell möglich ist. Die spektroskopischen Informationen deuten die Bildung nur einer inkorporierten Eu(III)-Spezies an, wobei ein Vergleich mit Literaturdaten auf eine oktaedrische Koordination mit OH^- -Liganden hinweist. Zusätzliche Aussagen können TRIFS-Untersuchungen zur direkter Anregung des emittierenden Energieniveaus ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$) bei tiefen Temperaturen ($\leq 20 \text{ K}$) liefern. Hierdurch ist es möglich, mehrere nebeneinander vorliegende Eu(III)-Spezies zu unterscheiden und Informationen über jede einzelne Spezies zu erhalten. Die direkte Anregung eines emittierenden Niveaus verhindert dabei die Anregung aller im System vorhandenen Eu(III)-Spezies. Eine tiefere Temperatur führt zu einer Verringerung der Linienbreite [SCH09]. Weiter könnte ein analoges Experiment mit Cm(III) aufgrund der deutlichen Unterschiede der Emissionsbanden und Fluoreszenzlebensdauern zwischen oberflächensorbiertem und strukturell eingebautem M(III) unterscheiden.

7.2. TRIFS-Langzeituntersuchungen an Gibbsit bei pH = 9

Untersuchungen zur Langzeitstabilität einer Cm(III)-Gibbsit-Suspension außerhalb des Gibbsit-Löslichkeitsminimum wurden bei pH = 9 über einen Zeitraum von einem Jahr durchgeführt. Bedingt durch die hohe Al(III)-Löslichkeit in diesem pH-Bereich (vgl. Abb. 3.5) können Oberflächenauflösungsreaktionen einen Einfluss auf die Cm(III)-Speziation haben. In Abbildung 7.5 links sind die Emissionsspektren nach unterschiedlichen Zeitpunkten, rechts sind die zugehörigen Fluoreszenzlebensdauern gezeigt. Im Untersuchungszeitraum trat dabei keine Änderung des pH-Wertes auf. Die Ergebnisse zeigen die Bildung einer oberflächensorbierten Cm(III)-Spezies, deren Emissionsspektrum sich im Zeitrahmen von 104 Tagen nicht ändert. Eine eingebaute Cm(III)-Spezies, mit einen zu höheren Wellenlängen verschobenen Peakmaximum, kann nicht beobachtet werden. Nach einer Kontaktzeit von 200 Tagen ist eine leichte Änderung der Spektren sichtbar, wobei das Peakmaximum zu etwas kürzeren Wellenlängen verschoben wird. Eine Erhöhung der Kontaktzeit auf 361 Tage hat keine weitere Änderung der Emissionsspektren zur Folge. Die Abnahme der Fluoreszenzintensität folgt für kurze Reaktionszeiten annähernd einem monoexponentiellen Zeitgesetz mit $\tau = 110 \pm 5 \mu\text{s}$ (Abbildung 7.5 rechts). Mit längerer Reaktionsdauer ist ein Abweichen von einem monoexponentiellen Zeitgesetz sichtbar,

wobei die Auswertung der Fluoreszenzlebensdauern durch niedrige Intensitäten erschwert wurde.

Somit spielen Ausfällungsreaktionen, die zur Bildung einer eingebauten Cm(III)-Spezies führen würden, unter den gegebenen Reaktionsbedingungen im Untersuchungszeitraum nur eine untergeordnete Rolle, jedoch sind mit zunehmender Reaktionsdauer Änderungen in den Cm(III)-Emissionsspektren und -Lebensdauern sichtbar, die auf Transformationsvorgänge der Mineraloberfläche hindeuten.

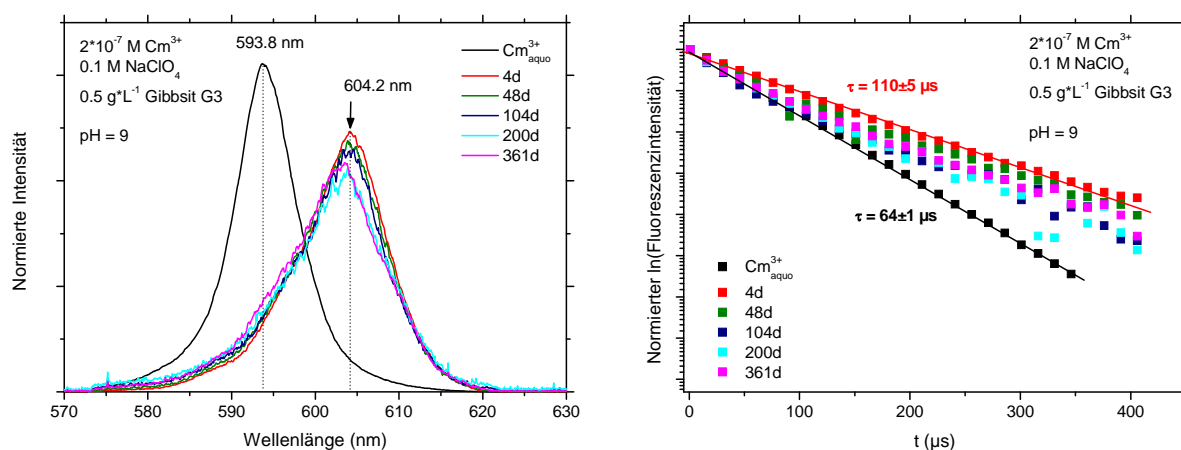


Abbildung 7.5. Emissionsspektren von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7}$ M) in Anwesenheit von Gibbsit G3 (0.5 g/L) bei $\text{pH} = 9$ in 0.1 M NaClO_4 nach verschiedenen Zeitpunkten (**links**) und die entsprechende Abnahme der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Delayzeit (**rechts**). Die Emissionsspektren sind auf die Fläche normiert.

7.3. Cm(III)-Desorptionsuntersuchungen an Gibbsit

Die TRLFS-Ergebnisse zur Wechselwirkung Cm(III) mit Gibbsit belegen für die Desorptionsreaktion eine langsame Kinetik (vgl. Kap. 5.5). Um diese Desorptionskinetik näher zu untersuchen, wurde der pH-Wert der Gibbsitsuspension nach Cm(III)-Sorption bei $\text{pH} = 6.2$ (mit einer Sorptionsdauer von zwei Tagen) in zwei Ansätzen langsam (Ansatz D1) bzw. rasch (Ansatz D2) auf $\text{pH} = 4.0$ herabgesetzt. Nach Erreichen dieses pH-Wertes wurden die Suspensionen über einen längeren Zeitraum spektroskopisch untersucht. In einem dritten Ansatz (D3) wurde der pH-Wert der Gibbsitsuspension sofort nach Cm(III)-Zugabe, d.h. ohne längere Sorptionszeit auf $\text{pH} = 4.0$ gestellt. In Tabelle 7.2 sind die experimentellen Bedingungen der Desorptionsuntersuchungen zusammengefasst.

Die Emissionsspektren von D1 und D2 sind in Abbildung 7.6 gezeigt. Neben der Emissionsbande der oberflächensorbierten Cm(III)-Spezies ($\lambda_{\text{max}} = 603.5 \text{ nm}$) ist in beiden Versuchsreihen die Bande der eingebauten Cm(III)-Spezies ($\lambda_{\text{max}} = 609.0 \text{ nm}$) zu sehen,

welche deutlich ausgeprägter als in den vorhergehenden Untersuchungen auftritt (vgl. Kap. 5.5). Ein Grund hierfür kann die lange Standzeit der Gibbsite-Stamm suspension zu Beginn der hier durchgeführten (Desorptions-)Untersuchungen sein. So können lange Kontaktzeiten mit wässriger Lösung zu einer verstärkten Bildung von amorphen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Phasen führen, die ihrerseits einen Einfluss auf die Bildung der inkorporierten Cm(III)-Spezies besitzen. Der Anteil dieser eingebauten Cm(III)-Spezies geht mit einer langsamen Abnahme des pH-Wertes (*Ansatz D1*) langsam zurück (Abbildung 7.6 links). In gleicher Richtung ist eine Zunahme der $\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$ -Emissionsbande zu beobachten. Der Anteil der sorbierten Cm(III)-Spezies ist bis $\text{pH} = 4.9$ annähernd konstant, bei weiterer pH-Abnahme nimmt er sukzessiv ab. Bei $\text{pH} = 4.0$ sind im Emissionsspektrum nur noch die Banden des $\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$ -Ions und der oberflächensorbierten Cm(III)-Spezies erkennbar. Die Ergebnisse bestätigen die langsame Desorptionskinetik, die selbst nach einer Reaktionszeit von 57 Tagen zu keiner vollständigen Cm(III)-Desorption führt.

Tabelle 7.2. Experimentelle Bedingungen zu den Ansätzen D1, D2 und D3.

	pH nach Cm(III)-Sorption	pH_{Ende}	pH nach Reaktion	Bem.
D1	6.2	4.0	4.4	a
D2	6.3	4.3	4.6	b
D3	4.0	4.0	4.4	c

a: Cm(III)-Sorption bei $\text{pH} = 6.2$; pH-Wert wurde langsam herabgesetzt. b: Cm(III)-Sorption bei $\text{pH} = 6.2$; pH Wert wurde schnell herabgesetzt; es erfolgte keine weitere pH Wert Anpassung. c: sofortige Einstellung des pH-Wertes auf 4.0; es erfolgte keine weitere pH Wert Anpassung.

Das Emissionsspektrum für *Ansatz D2* wird nach einer pH-Abnahme auf $\text{pH} \sim 4$ und einer folgenden Reaktionszeit von 7 Tagen von der Bande des $\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$ -Ions dominiert. Bei diesem pH-Wert kann neben dem $\text{Cm}^{3+}_{\text{aq}}$ -Ion eine schwach ausgeprägte, der oberflächensorbierten Cm(III)-Spezies zugeordnete Schulter beobachtet werden (Abbildung 7.6 rechts). Trotz der im Vergleich zu D1 schnellen Desorptionskinetik kann auch bei D2 das oberflächengebundene Cm(III) nicht vollständig von der Oberfläche desorbiert werden. Die eingebaute Cm(III)-Spezies wird entsprechend der hohen Al(III)-Löslichkeit bei tiefen pH-Werten nicht beobachtet.

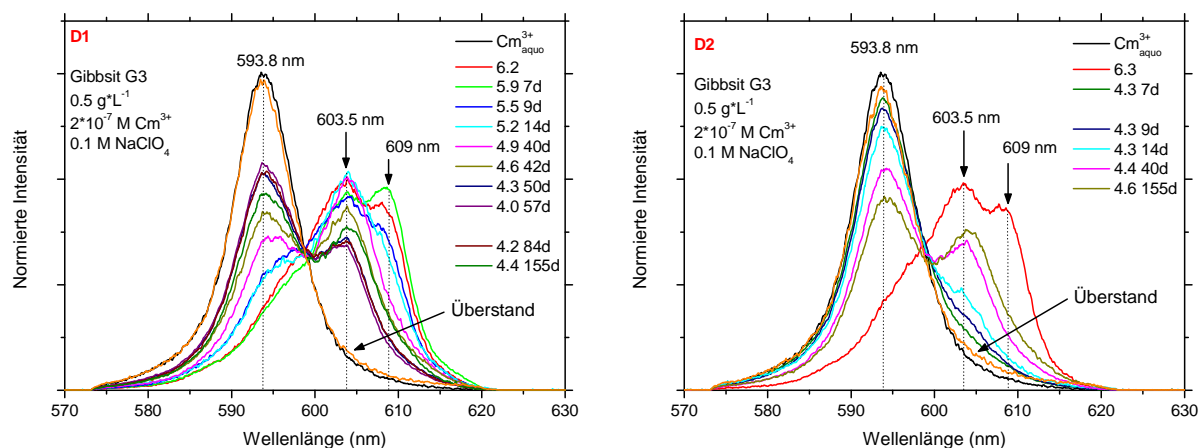


Abbildung 7.6. Desorptionsuntersuchungen an einer Cm(III)-Gibbsitsuspension ($2 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III)), 0.5 g/L Gibbsit, 0.1 M NaClO₄) bei langsamer (D1) (**links**) und schneller pH-Abnahme (D2) (**rechts**). Die Zeitpunkte geben die Reaktionsdauer nach Sorption an. Da eine ausgeprägte Sedimentation des Feststoffs zu beobachten war, sind zusätzlich die Cm(III)-Emissionsspektren im Überstand gezeigt.

Eine Kontaktzeit von $t = 155$ Tagen unter gleichbleibenden Reaktionsbedingungen (Lagerung der Probenbehälter unter Argon) führt in beiden Fällen zu einem leichten Anstieg des pH-Wertes (D1: pH = 4.0 auf 4.4; D2: pH = 4.3 auf 4.6). Parallel dazu kann in beiden Ansätzen ein Anstieg der Emissionsbande bei $\lambda_{\max} = 603.5$ nm beobachtet werden. Nach 155 Tagen liegen für beide Versuchsreihen ähnliche Anteile der oberflächensorbierten Cm(III)-Spezies im System vor.

In *Ansatz D3*, in welchem der pH-Wert nach Cm(III)-Zugabe sofort auf pH ~ 4 gestellt wurde, sind nach kurzer Reaktionsdauer weder die oberflächensorbierte, noch die eingebaute Cm(III)-Spezies zu sehen (Abbildung 7.7). Mit steigender Reaktionszeit ist jedoch auch hier ein Anstieg des pH-Wertes zu beobachten, der mit der Bildung der oberflächensorbierten Cm(III)-Spezies einhergeht. Somit belegen die TRLFS-Untersuchungen der Suspensionen D1 – D3 eine Cm(III)-Sorptions bei deutlich niedrigeren pH-Werten, als bei Batch- und TRLFS-Experimenten beobachtet werden konnte (vgl. Kap. 5.5 und [HUI09]). Als mögliche Erklärung dieser Ergebnisse könnte eine langsame Sorptionskinetik in Verbindung mit der langen Kontaktzeit aufgeführt werden. Die zuvor beschriebenen Batch- und TRLFS-Untersuchungen gingen im Gegensatz zu den hier durchgeführten Experimenten nur von relativ kurzen Kontaktzeiten (einige Tage) aus.

Da die untersuchten Gibbsitsuspensionen unter den gegebenen Bedingungen eine ausgeprägte Sedimentation aufwiesen, wurden auch TRLFS-Untersuchungen des Überstands durchgeführt. Die Emissionsspektren sind dabei identisch mit dem Cm³⁺_{aq}-Ions und schließen damit Cm(III)-Sorptions an eine eventuell vorhandene, kolloidale Phase aus. Eine Erklärung für die Sedimentation kann eine durch Desorption von monomeren Al(III)-Spezies

von der Mineraloberfläche verursachte Aggregation der Gibbsitpartikel sein. Während sorbierte Kationen (z.B. Al^{3+}) durch eine erhöhte Ladung an der Mineraloberfläche durch repulsive Wechselwirkungen die Gibbsitsuspension stabilisieren, führt ihre Desorption zu einer geringeren Oberflächenladung und erleichtert damit eine Aggregation der Gibbsitpartikel [BEE03, LUE10b].

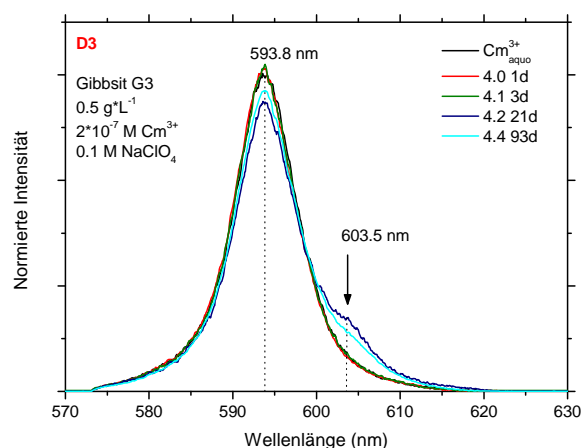


Abbildung 7.7. Sorptionsuntersuchungen einer Cm(III)-Gibbsit-Suspension ($2 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III), 0.5 g/L Gibbsit, 0.1 M NaClO_4) bei $\text{pH} \sim 4$ über einen Zeitraum von 93 Tagen. Die Spektren sind auf die Fläche normiert.

7.4. Bindungswalenz-Analyse der möglichen Oberflächenkomplexe

Anhand der Auswertung der EXAFS-Ergebnisse können eine Reihe von möglichen Gd(III)-Bindungsplätzen an den Basal-, wie auch an den Kantenflächen von Bayerit und Gibbsit ausgeschlossen werden, jedoch verbleibt immer noch eine Vielzahl von möglichen Sorptionsstellen (Kap. 5.8). Da sich auf diesen Kristallflächen unterschiedliche Oberflächengruppen befinden (z.B. ausschließlich $\text{Al}^{\text{IV}}\text{OH}^0$ auf den Basalflächen) ist es möglich, anhand einer Bindungswalenz-Analyse für den terminalen Sauerstoff der Aluminolgruppen Aussagen stabile bzw. instabile Gd(III)-Oberflächenkomplexe zu machen und so bevorzugte Sorptionsstellen aufzuzeigen [BAR96a, BAR97a, BAR97b, OST00, KIM04]. Die Grundlage solcher Überlegungen ist das elektrostatische Valenzprinzip nach Pauling, nach welchem die Summe der Bindungswalenzen (Einheit: „valence unit“ v.u.) um ein gegebenes Ion in einer Kristallstruktur gleich oder nahe (± 0.05 v.u.) dem Betrag seiner Ladung ist (Gleichung 7.1):

$$\sum v_{(\text{M}-\text{O})} = |Z_{\text{Ion}}| \quad 7.1$$

Die Bindungswalenz v_{M-O} ist dabei ein relatives Maß für die Stärke der Metall-Sauerstoffbindung und kann nach Gleichung 2.27 ($v = z_M/CN$ mit z_M : Ladung des Ions und CN: Koordinationszahl; vgl. Kap. 2.3.1.2) berechnet werden, sofern gleiche Bindungsabstände gegeben sind [PAU29]. Bei unterschiedlichen M-O-Bindungslängen, wie sie in den Aluminiumhydroxiden vorkommen, trägt die kürzere Al-O-Bindung mehr zur Ladungsneutralisation bei und weist damit eine höhere Bindungswalenz auf [HIE96b]. Eine nicht von der Ladung des Zentralatoms, sondern vom M-O-Abstand abhängige, effektive Bindungswalenz s kann nach Brown und Altermatt [BRO85] durch Gleichung 7.2 berechnet werden:

$$s(M-O) = \exp[(r_0 - r_{M-O})/0.37] \quad 7.2$$

Dabei ist r_{M-O} (in Å) die Länge der M-O-Bindung und r_0 eine elementspezifische Konstante, welche empirisch aus Kristallstrukturen der Metalloxide erhalten wurde. Für die Al-O-Bindung beträgt $r_0 = 1.651$ Å. Der Gd-O-Abstand wurde mittels EXAFS bestimmt, für die Gd-O-Bindung wurde r_0 aufgrund fehlender Daten mit $r_0 = 2.053$ Å abgeschätzt ($r_0(\text{Eu}^{\text{III}}) = 2.074$ Å; $r_0(\text{Tb}^{\text{III}}) = 2.032$ Å [BRO85]). Die Al-O-Bindungslängen wurden den Kristallstrukturen entnommen [SAA74, ROT67]. Die Bindungswalenzen der O-H-Gruppen und Wasserstoffbrücken (O...H) werden mit $s = 0.81$ bzw. $s = 0.19$ v.u. angegeben [HIE96b, BAR97b]. Tabelle 7.3 gibt eine Zusammenstellung dieser Daten wieder. Nach Gleichung 7.3 führt die größere Varianz der Al-O-Bindungslängen für Bayerit zu größeren Unterschieden für $s_{\text{Al-O}}$.

Tabelle 7.3. Beiträge verschiedener Bindungen zur Bindungsvaleanz für Gibbsit und Bayerit. In Klammern sind die Werte für s_{O-H} bzw. $s_{O\cdots H}$ angegeben [HIE96b], wie sie für die Bindungsvaleanz-Analyse verwendet wurden

Bindung	Gibbsit			Bayerit		
	r (Å)	r ₀ (Å)	s _{Al-O} (v.u.)	r (Å)	r ₀ (Å)	s _{Al-O} (v.u.)
Al-O	1.83 - 1.95 ^a	1.651 ^b	0.45 - 0.62	1.74 - 2.06 ^c	1.651 ^b	0.33 - 0.79
Gd-O	r (Å)			r ₀ (Å)		s _{Gd-O/O-H} (v.u.)
	2.40			2.053 ^e		0.39
	2.42 ^d					0.37
O-H	0.95 - 1.03 ^f		-			0.88 - 0.68 (0.81) ^g
O \cdots H	1.65 - 2.50 ^f		-			0.13 - 0.25 (0.19) ^g

a: [SAA74]. b: [BRO85]. c: [ROT67]. d: Wert für das Gd^{3+}_{aquo} [ISH02]. e: r_0 wurde abgeschätzt (Eu^{III}: 2.074 Å; Tb^{III}: 2.032 Å [BRO85]). f: [BAR97b]. g: in Klammern: s-Werte für die O-H- und O \cdots H-Bindung aus [HIE96b].

Die Basis der Analyse ist, anhand $\sum s$ für das terminale Sauerstoffatom mögliche („valenzmäßig gesättigte und untersättigte“) bzw. unrealistische („valenzmäßig übersättigte“) Gd(III)-Oberflächenspezies zu ermitteln. Die negative Ladung des O-Atoms wird auf die umgebenden Bindungen (Gd-O-, Al-O-, O-H-Gruppen und Wasserstoffbrücken) verteilt. Realistische Oberflächenkomplexe werden für $1.95 \text{ v.u.} \leq \sum s \leq 2.05 \text{ v.u.}$ erhalten, für $\sum s < 1.95 \text{ v.u.}$ ist die Sauerstoffvalenz unter-, für $\sum s > 2.05 \text{ v.u.}$ übersättigt [OST00]. Während eine Übersättigung der Sauerstoffvalenz auf nicht realistische Oberflächenspezies schließen lässt, ist eine Untersättigung der Sauerstoffkoordination möglich [BAR97a]. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen für Gibbsit und Bayerit sind in Tabelle 7.4 zusammengefasst. $\sum s$ für den terminalen Sauerstoff ist mit und ohne einen Beitrag der Wasserstoffbrücken aufgelistet, wobei für Sauerstoff eine maximale Koordinationszahl von vier vorausgesetzt wird.

Basierend auf dieser Analyse kann für *Gibbsit* eine Sorption an einer einfach-kordinierten, doppelt protonierten Aluminolgruppe (Al-OH₂-Gd) ausgeschlossen werden, da dies eine Übersättigung der Sauerstoffvalenz zur Folge hätte. Weiter kann so auch die Sorption an der Al₂-OH-Gruppe vernachlässigt werden (Al₂-OH-Gd: $\sum s = 2.09 - 2.43 \text{ v.u.}$), wobei der niedrigere Wert für $\sum s$ nur eine leichte Übersättigung der Sauerstoffvalenz anzeigt. Für die Gd(III)-Bindung an die vollständig deprotonierte Aluminolgruppe (Al₂-O) wird ein untersättigter und damit plausibler Oberflächenkomplex erhalten. Die Existenz einer solchen Aluminolspezies ist jedoch nicht wahrscheinlich [HIE99]. Somit führt nur die Bindung über

einfach-koordinierte, einfach protonierte Aluminolgruppen (Al–OH) zu stabilen Gd(III)-Oberflächenkomplexen (Al–OH–Gd). Analog dazu sind auch für *Bayerit* solche Oberflächenkomplexe wahrscheinlich, während eine Sorptionsspezies der Art Al–OH₂–Gd aufgrund einer Übersättigung der Sauerstoffvalenz nicht realistisch ist (Tabelle 7.4). Wegen größeren Unterschiede der Al–O-Bindungslängen ergibt sich für die Bindung an der doppelkoordinierten Aluminolgruppe eine große Varianz für $\sum s$. Abweichend zu *Gibbsit* überspannen diese Werte auch den Bereich von $\sum s = 2.00 \pm 0.05$ v.u., so dass die Bildung von Gd(III)-Oberflächenspezies der Art Al₂–OH–Gd plausibel ist.

Somit zeigt ein Vergleich der EXAFS-Ergebnisse mit den Ergebnissen der Bindungswalenz-Analyse, dass für *Gibbsit* bevorzugte Sorptionsstellen an den Kantenflächen vorliegen, während eine Gd(III)-Bindung über die Basalfläche eher unwahrscheinlich ist. Im Gegensatz hierzu ist für *Bayerit* eine Gd(III)-Sorptionsstelle sowohl an die Kanten-, wie auch an die Basalfläche möglich.

Die Ergebnisse dieser Bindungswalenz-Analyse geben jedoch nur Hinweise auf mögliche Bindungsplätze, und sollten nicht zu einem prinzipiellen Ausschluss von Sorptionsplätzen auf dienen. Einerseits kann, wie am Beispiel von *Gibbsit*, eine begrenzte Anzahl an Bindungsstellen an den Kristallkanten zu einer Sättigung dieser Sorptionsplätze führen. In diesem Fall werden auch die ungünstigeren Sorptionsplätze an der Basalfläche belegt (vgl. Kap. 5.8.2). Andererseits wurden für die Bindungswalenz-Analyse folgende Annahmen gemacht: der r_0 -Wert für die Gd–O-Bindung wurde anhand von der Werte von Brown et al. [BRO85] nur abgeschätzt; durch die Verwendung der Al–O-Bindungslängen aus den Kristallstrukturen von *Gibbsit* und *Bayerit* wird eine unrelaxierte Mineraloberfläche angenommen, jedoch können sowohl die Anwesenheit einer wässrigen Phase [ENG00], wie auch die M(III)-Sorptionsstelle zu einer Änderungen der Al–O-Bindungslängen führen [OST00]; als Gd–O-Abstand wurde der aus den EXAFS-Daten erhaltene Bindungsabstand verwendet, welcher jedoch nur einen Mittelwert der verschiedenen Gd–O-Abstände zu den unterschiedlichen Liganden in der ersten M(III)-Koordinationskugel (Aluminolgruppen, H₂O, OH[–]) darstellt. Nach Gleichung 7.3 führen längere bzw. kürzere Al–O-Bindungslängen zu unterschiedlichen Werten für $\sum s$.

7. Appendix

Tabelle 7.4. Bindungsvaleanzanalyse zur Sorption von Gd(III) an verschiedenen Aluminolgruppen für Gibbsit und Bayerit. In Klammern ist $\sum s_{\text{Al-O}}$ für den Mittelwert der Al-O-Bindungslängen (Gibbsit: $R_{\text{Al-O}} = 1.90 \text{ \AA}$; Bayerit: $R_{\text{Al-O}} = 1.92 \text{ \AA}$) angegeben.

Spezies	Gibbsit				Bayerit			
	$\sum s_{\text{Al-O}}$ am Sauerstoff		Sättigung	Vorhersage	$\sum s_{\text{Al-O}}$ am Sauerstoff		Sättigung	Vorhersage
	ohne O··H	mit O··H			ohne O··H	mit O··H		
Al-OH-Gd	1.65 - 1.82 (1.71)	1.84 - 2.01 (1.90)	Gesättigt	stabil	1.53 - 1.99 (1.69)	1.73 - 2.19 (1.89)	Gesättigt	stabil
Al-OH ₂ -Gd	2.46 - 2.63 (2.52)	-	Übersättigt	nicht wahrscheinlich	2.33 - 2.79 (2.49)	-	Übersättigt	nicht wahrscheinlich
Al ₂ -O-Gd	1.28 - 1.62 (1.40)	1.47 - 1.81 (1.59)	Untersättigt	möglich	1.06 - 1.97 (1.38)	1.26 - 2.17 (1.58)	Gesättigt	stabil
Al ₂ -OH-Gd	2.09 - 2.43 (2.21)	-	Leicht Übersättigt	möglich	1.86 - 2.77 (2.18)	-	Gesättigt	stabil

Auf der *Korund-Oberfläche* werden neben einfach- und doppelt-koordinierten Aluminolgruppen auch $\text{Al}_3\text{-OH}/\text{Al}_3\text{-O}^-$ -Gruppen angenommen [FRA07]. Da sich auf der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche oberflächlich hydroxidische Strukturen mit einer gibbsit- und/oder bayeritähnlichen Morphologie ausbilden [ENG00, LIU98, LEE95], können für die Gd(III)-Sorption an den einfach- und doppelt-koordinierten Aluminolgruppen in erster Näherung die Ergebnisse der Bindungswalenzanalyse für Gibbstit und Bayerit herangezogen werden. Daneben ist in Tabelle 7.5 die Bindungswalenz-Analyse für den terminalen Sauerstoff der dreifach-koordinierten Aluminolgruppe gezeigt. Aufgrund der maximalen Sauerstoff-Koordinationszahl von $\text{CN} = 4$ muss dabei eine Deprotonierung dieser Oberflächengruppe angenommen werden. Wie Tabelle 7.5 zeigt, überstreicht $\sum s$ mit großer Varianz den Bereich der Sättigung, so dass neben den Oberflächenkomplexen der Art Al-OH-Gd und $\text{Al}_2\text{-OH-Gd}$ auch für die Bildung von $\text{Al}_3\text{-O-Gd}$ plausibel ist. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Bargar et al. [BAR97a] für die Wechselwirkung von Pb(II) mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ beschrieben.

Tabelle 7.5. Bindungswalenzanalyse für die Gd(III)-Sorption an einer dreifach-koordinierten, deprotonierten Aluminolgruppe für Korund. In Klammern ist der Mittelwerte der Al-O-Bindungslängen und die daraus bestimmte Bindungswalenz $\sum s_{\text{Al-O}}$ angegeben. Bindungswalenz für die Gd-O-Bindung: $s_{\text{Gd-O}} = 0.39$.

	Al-O- Bindungslängen	$\sum s_{\text{Al-O}}$ am Sauerstoff	Sättigung	Vorhersage
$\text{Al}_3\text{-O-Gd}$	1.85 - 1.97 ^a (1.91)	1.66 - 2.14 (1.90)	Gesättigt	stabil

a: [BRO93].

8. Anhänge und Literaturverzeichnis

8.1. Standardmethoden

Die Mineralphasen wurden anhand von Standardmethoden wie ICP-MS, Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie und α -Spektrometrie charakterisiert. Des Weiteren wurde die BET-Oberfläche bestimmt.

ICP-MS

Bei der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl.: inductively-coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) handelt es sich um eine sehr sensitive Analysenmethode, welche die gleichzeitige Bestimmung einer Vielzahl von Elementen ermöglicht. Hierzu wird das zu analysierende Material zunächst bei etwa 5000 °C im Argon Strom durch die Induktion eines hochfrequenten Stroms ionisiert. Die Ionen werden aus dem Plasma in das Vakuumsystem des Massenspektrometers überführt, in der sog. Ionenoptik fokussiert und schließlich nach Massen getrennt.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie gehört zu den klassischen Methoden der Strukturbestimmung kristalliner Stoffe und nutzt die Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter [ATK02]. Die zur Messung verwendete monochromatische Röntgenstrahlung wird in einer Röntgenröhre erzeugt. In dieser werden an einer Glühkathode Elektronen emittiert, die durch eine angelegte Hochspannung (20 bis 60 keV) in Richtung Anode beschleunigt werden. Diese kollidieren mit den Rumpfelektronen des Anodenmaterials und schlagen dabei Elektronen aus der inneren Schale heraus. Ein Elektron aus einem höheren Niveau fällt in dieses entstandene Loch und gibt die Energie in Form eines Röntgenphotons ab. Diese Photonen erzeugen damit ein für das Anodenmaterial (z.B. Kupfer oder Wolfram) charakteristisches Linienspektrum, das dem kontinuierlichen Bremsspektrum überlagert ist. Für röntgendiffraktometrische Untersuchungen wird aus dem Linienspektrum eine bestimmte Wellenlänge herausfiltriert. Da die Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung im Bereich von 1 pm – 10 nm liegt ($\text{Cu-K}_\alpha: \lambda = 1.54 \text{ \AA}$), wirken die periodisch angeordneten, parallelen Schichten (Netzebenen) von Atomen in einem Kristall wie ein dreidimensionales Beugungsgitter. Die so gebeugten Röntgenstrahlen (Sekundärstrahlung) interferieren miteinander. Dabei tritt abhängig von der Geometrie des Kristallgitters bei bestimmten Einstrahlwinkeln konstruktive

oder destruktive Interferenz auf. Die Bragg-Gleichung (Gleichung 8.1) setzt diese mit dem Abstand der Netzebenen in Verbindung.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad 8.1$$

Hierbei sind

- n = ganze Zahl
- d = Netzebenenabstand
- θ = Einfallswinkel des Primärstrahls
- λ = Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung.

In einer Pulverprobe liegen die kristallinen Teilchen räumlich ungeordnet vor, womit Beugung an einer Vielzahl unterschiedlicher Netzebenen auftreten kann, von denen einige die Bragg'sche Reflexionsbedingung erfüllen. Die Beugungsintensität wird in einem Zählrohr detektiert, das eine Kreisbahn um die Probe herum abfährt.

Die XRD Untersuchungen mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54\text{\AA}$) wurden an einem AXS D8 Pulver Diffraktometer durchgeführt, die Detektion erfolgte mit einem BSI (Baltic Scientific Instrument) Si(Li) Detektor.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

In einem Rasterelektronenmikroskop (REM) wird ein Elektronenstrahl über die Oberfläche einer Probe geführt. Die Intensität der dabei entstehenden niederenergetischen Sekundärelektronen (~ 20 eV) wird detektiert und zeilenweise dargestellt. Aus dem so erhaltenen Sekundärelektronenbild können Informationen über die Oberfläche und Struktur (Topographie) der Probe erhalten werden, wobei die typische laterale Auflösung bei 1 – 20 nm liegt. Zusätzlich löst der in die Probe eindringende gebündelte Elektronenstrahl in der Probe verschiedene Prozesse aus: elastisch gestreute Primärelektronen, Sekundär- und Auger-Elektronen, Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung und Bremsstrahlung. Die Auswertung der erzeugten charakteristischen Röntgenstrahlung liefert Informationen über die elementare Zusammensetzung der Probe (energy-dispersive x-ray spectroscopy, EDX). In dieser Arbeit wurde ein CS44FE Field Emission SEM (CamScan, Cambridge, UK) Rasterelektronenmikroskop zur Analyse der Probenoberflächen eingesetzt.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) erlaubt es, Oberflächenstrukturen mit Ortsauflösungen bis in den atomaren Bereich zu untersuchen. Dabei wird eine sehr feine Spitze als Messsonde zeilenweise über die zu untersuchende Oberfläche geführt und die Wechselwirkung zwischen Sonde und Oberfläche Punkt für Punkt aufgezeichnet. Die Messsonde befindet sich dabei an einem Federbalken (cantilever). Durch Wechselwirkung mit der Oberfläche wirkt eine Kraft zwischen Spitze und Probenoberfläche, die zu einer vertikalen Verbiegung der Feder führt. Die vertikale Auslenkung des Cantilever wird mit einem auf die obere Seite der Messsonde justierten und von dort reflektierten Laserstrahl detektiert. Hieraus sind quantitative Informationen über die Oberflächentopographie der Probe erhältlich [OBE04]. Je nach Abstand der Messsonde zur Probenoberfläche unterscheidet man zwei Betriebsarten des AFM:

- Kontaktmodus (*Contact-Mode*): Der Cantilever befindet sich in direktem Kontakt mit der Probenoberfläche. Die kurzreichweitigen repulsiven Kräfte bestimmen das Abbildungsverhalten. Im *constant force mode* tastet die AFM Spitze die Oberfläche mit konstanter Auflagekraft ab, die Auslenkung des Cantilevers bleibt dabei konstant. Beim *constant height mode* wird die Probe auf konstanter Höhe gehalten. Die Verbiegung des Cantilevers aufgrund der Oberflächentopographie wird im Detektor als Spannungsdifferenzsignal gemessen und zur Bilderzeugung verwendet.
- Nicht-Kontakt-Modus (*Non-Contact-Mode*): die AFM Spitze befindet sich nicht in direktem Kontakt mit der Probenoberfläche (Abstand $\sim 10 - 100 \text{ \AA}$). In diesem Bereich bestimmen die langreichweitigen attraktiven Kräfte, wie van-der-Waals-Wechselwirkungen, das Abbildungsverhalten. Der Cantilever wird dabei in Schwingung nahe seiner Grundfrequenz versetzt und oszilliert über der Probe, berührt diese jedoch nicht. Durch Überlagerung mit den langreichweitigen Kräften und daher abhängig vom Abstand wird diese Schwingung stärker oder schwächer gedämpft. Aus der Frequenzänderung bzw. durch Ausgleich des Abstandes wird die Höheninformation ermittelt. Im Vergleich zum geregelten Modus lassen sich hier Messungen mit höherer Scanfrequenz durchführen.

Die AFM Messungen an den Al_2O_3 - und $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Partikeln wurden im Kontaktmodus (*constant height mode*) an einem Dimension 3100 Digital Instruments (Santa Barbara, USA) durchgeführt.

α -Spektrometrie

Die beim radioaktiven Zerfall α -aktiver Nuklide auftretende Strahlung ist eine Partikelstrahlung (^4He -Kerne) mit diskreten, für das Nuklid charakteristischen Energien zwischen 2 und 9 MeV. Ihre Energieverteilung wird bei der α -Spektrometrie mit einem ionenimplantierten Halbleiterdetektor bestimmt. Die in den Detektor einfallenden α -Teilchen übertragen ihre Energie hauptsächlich durch unelastische Stöße mit dem Halbleitermaterial und erzeugen Elektron-Loch-Paare in dessen p-n-Grenzschicht. Da der Energieverlust bei einem einzelnen Stoß nur gering ist und zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares immer die gleiche Energie benötigt wird, ist die Zahl der entstandenen Elektron-Loch-Paare proportional zur Reichweite (und damit der Energie) und zur Anzahl der α -Teilchen. Die Ladungen werden im elektrischen Feld getrennt und von einem ladungsempfindlichen Verstärker in einen Spannungsimpuls umgewandelt. Die geladenen α -Teilchen wechselwirken auf ihrem Weg von der Quelle zum Detektor mit Materie oder dem umgebendem Medium und verlieren dabei schrittweise ihre Energie. Dieser Energieverlust hat eine Änderung der gemessenen Energieverteilung und eine Asymmetrie des Signals zur Folge. Um diese Wechselwirkung möglichst gering zu halten, finden die Messungen in einer evakuierten Kammer statt.

In der vorliegenden Arbeit wurde die α -Spektrometrie zur Quantifizierung der Cm(III) Sorption an Saphir-Einkristallen eingesetzt. Die Messungen wurden an einem α -Spektrometer (Model 7401, Canberra) mit einem PIPS (passivated, ion-implanted planar silicon) Detektor mit 450 mm^2 Oberfläche durchgeführt. Die Messdauer wurde auf 1000 min unter Vakuum ($p < 5\text{ Pa}$) fixiert. Die α -Energien der untersuchten Cm-Isotope sind in Tabelle 8.1 gezeigt.

Tabelle 8.1. α -Energien der untersuchten Cm-Isotope.

Isotop	Energie (MeV)	Halbwertszeit
^{243}Cm	5.81	29.1 a
^{244}Cm	5.81	18.1 a
^{245}Cm	5.40	8500 a
^{246}Cm	5.40	4730 a
^{248}Cm	5.09	$3.4 \cdot 10^5\text{ a}$

Messung der BET-Oberfläche

Das BET-Verfahren (nach Brunauer, Emmett, Teller, 1938) zur Messung der spezifischen Oberfläche beruht auf der Bestimmung der Menge eines Adsorbates, die erforderlich ist um

die äußere Oberfläche und die zugängliche innere Porenoberfläche eines Feststoffes mit einer Monoschicht zu bedecken [BRU38]. Als Adsorbat dient in der Regel ein Gas, das durch Physisorption ($\Delta H_{\text{ads}} \sim -20 \text{ kJ/mol}$) mit schwachen Wechselwirkungskräften (Van-der-Waals-Kräfte) an der Feststoffoberfläche adsorbiert und durch Druckerniedrigung schnell desorbiert werden kann. Häufig wird hierbei Stickstoff bei seiner Siedetemperatur (77 K) verwendet. Die Berechnung der spezifischen Oberfläche erfolgt dabei über die Isothermengleichung nach Brunauer, Emmett und Teller (Gleichung 8.2.). Die *BET-Isotherme* stellt eine Erweiterung der Langmuirschen Adsorptionsisotherme dar. Der Ansatz dieser Theorie basiert auf den Annahmen, dass die Adsorption in beliebig vielen Schichten erfolgen kann, die Adsorptionsplätze innerhalb einer Schicht energetisch gleichwertig sind und keine Wechselwirkung zwischen den Adsorbateilchen einer Schicht besteht. Weiter werden die Adsorptionswärmen ab der zweiten Schicht der Kondensationswärme des reinen Gases gleichgesetzt. Zur Vorbehandlung wird die Probe getrocknet und durch Ausheizen im Vakuum entgast. Die Messung der Adsorptionsisotherme erfolgt durch schrittweises Zuführen des Adsorptionsgases und der Bestimmung des Dampfdruckverhältnisses p/p_0 . Der Probenbehälter wird dabei auf konstanter Temperatur gehalten. Die der BET-Isotherme zugrundeliegenden Voraussetzungen sind bei realen Adsorbaten nicht erfüllt. In der Regel liefert die Auswertung jedoch für $0.05 < p/p_0 < 0.30$ gute Ergebnisse. Aus γ_{mono} kann dann die spezifische Oberfläche $O_{A,\text{sp}}$ nach Gleichung 8.3 bestimmt werden.

$$\frac{p}{\gamma(p - p_0)} = \frac{1}{\gamma_{\text{mono}} \cdot C} + \frac{(C - 1)}{\gamma_{\text{mono}} \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad 8.2$$

mit

- p = Adsorptionsgleichgewichtsdruck (Pa)
- p_0 = Sättigungsdruck des Adsorptionsgases (Pa)
- γ = Schichtkapazität bei Gleichgewichtsdruck (mmol/g)
- γ_{mono} = Monoschichtkapazität (mmol/g)
- C = temperaturabhängige BET-Konstante des Adsorptionsgases

$$O_{A,\text{sp}} = \gamma_{\text{mono}} \cdot A_n \cdot N_A \quad 8.3$$

A_n ist die Fläche, die ein adsorbiertes Molekül in einer Monolage beansprucht (für N_2 ist $A_n = 16.2 \text{ \AA}^2$). Die BET Untersuchungen an Bayerit ($\beta\text{-Al(OH)}_3$)- und Korund (Al_2O_3)-Partikeln wurden an Quantachrome, Autosorb 1 (AS1) durchgeführt.

8.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1. Zusammensetzung des Kernbrennstoffs vor und nach dem Einsatz in Reaktor [WIS10].....	2
Abbildung 1.2. Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs über einen Zeitraum von einer Million Jahren [GOM00].....	3
Abbildung 1.3. Multibarrierenkonzept für die Endlagerung radioaktiver Abfälle [CLO01]....	4
Abbildung 2.1. Einordnung der f-Elemente in das Periodensystem der Elemente. Abbildung aus [MAR06].....	7
Abbildung 2.2. Ionenradien der trivalenten Actinid- und Lanthanidionen in der Oxidationsstufe +3 [KAT86].....	8
Abbildung 2.3. E_h -pH-Diagramm von Wasser mit experimentell ermittelten E_h -pH-Werten von Grundwässern. Die Datenpunkte sind aus Messungen unterschiedlicher Herkunft zusammengetragen [BAA60, DEL90]. Außerhalb der Stabilitätsgrenzen ist H_2O thermodynamisch instabil und es bildet sich $O_2(g)$ (obere Stabilitätsgrenze) bzw. $H_2(g)$ (untere Stabilitätsgrenze). Abbildung aus [MAR06].....	11
Abbildung 2.4. Berechnete An(III)-Speziesverteilung als Funktion der H^+ -Konzentration in 0.1 m NaCl bei 25°C [NEC98].....	15
Abbildung 2.5. Relative Anteile der An(III)-Spezies in Abhängigkeit der CO_3^{2-} und H^+ -Konzentration in 1 m NaCl bei $p(CO_2) = 1 \text{ atm}$ (links) und bei atmosphärischem CO_2 Partialdruck ($p(CO_2) = 10^{-3.5} \text{ atm}$) (25°C) [NEC98] (rechts).....	18
Abbildung 2.6. Verschiedene Sorptionsmechanismen eines gelösten Ions an einer Wasser-Mineral-Grenzschicht. a: Adsorption; b: Oberflächenpolymerisation; c: epitaktisches Wachstum; d: Ausbildung einer Festphase durch Mitfällung; e: Diffusion in Poren; f: unregelmäßiger Einbau ins Kristallgitter (bei regelmäßigem Einbau tritt eine gleichmäßige Verteilung der Sorbats auf).....	21
Abbildung 2.7. Schematische Darstellung der Sorptionsisothermen für die Metallionsorption an Mineraloberflächen. Abbildung entnommen aus [MAR06].....	25
Abbildung 2.8. Modelle der elektrischen Doppelschicht in der Nähe einer negativ geladenen Mineraloberfläche und des Potentialverlaufs Ψ . Ψ_d gibt das Potential am Anfang der diffusen Schicht an. Von links nach rechts: Helmholtz-Doppelschicht (CCM); Gouy-Chapman-Model (DLM); Stern'sche Doppelschicht (BSM); Triple Layer Model (TLM).....	27

<i>Abbildung 2.9.</i> Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Sorptionskanten (Auftragung % sorbiert gegen pH-Wert) vom Sorbat-Sorbens-Verhältnis R für die Metallionsorption an Mineraloberflächen. Abbildung entnommen aus [DZO90].	34
<i>Abbildung 2.10.</i> Absorptionsspektrum von $^{244}\text{Cm}^{3+}$ (0.06 M) in HClO_4 (1 M) [CAR75].	41
<i>Abbildung 2.11.</i> Energieniveaus des $\text{Cm}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ions im Energiebereich von 0 bis 27000 cm^{-1} [CAR89] (links) und vereinfachtes Termschema von Cm(III) zur Darstellung des Fluoreszenzprozesses (rechts) [BEI91].	42
<i>Abbildung 2.12.</i> Fluoreszenzspektrum von Cm(III) in 0.1 M HClO_4 bei $T = 25^\circ\text{C}$.	42
<i>Abbildung 2.13.</i> Strahlungslose Relaxation des $^6\text{D}'_{7/2}$ -Zustandes über Obertonschwingungen der OH-Bindung [SCH09].	44
<i>Abbildung 3.1.</i> Schichtfolge und schematische Darstellung der Aluminiumhydroxide Gibbsit und Bayerit (links). TEM-Aufnahme von Gibbsit- [WIJ05] (mitte), und SEM-Aufnahme von Bayeritkristallen [LEF03] (rechts).	46
<i>Abbildung 3.2.</i> SEM-Aufnahme der untersuchten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel (TAIMICRON TM-DAR).	47
<i>Abbildung 3.3.</i> Struktur des ϵ -Keggin-Kations Al_{13} . Dieses besteht aus vier planar-trimeren Al_3O_{13} -Gruppen, die ein tetraedrisches Al(O)_4 -Zentrum (gelb) koordinieren [CAS05a].	49
<i>Abbildung 3.4.</i> Löslichkeitsdiagramm der Aluminium(hydr)oxide in Abhängigkeit vom pH-Wert. Daten erhalten von Lützenkirchen, INE, Karlsruhe.	50
<i>Abbildung 3.5.</i> Schematische Skizze des verwendeten Lasersystems [MAR06].	55
<i>Abbildung 3.6.</i> Photoelektrischer Effekt, bei dem ein Röntgenphoton absorbiert und ein kernnahes Elektron aus dem Atom herausgeschlagen wird (links) und Absorptionsspektrum mit Vorkanten-, XANES- (mit Absorptionskante) und EXAFS-Bereich (rechts) [NEW04].	56
<i>Abbildung 3.7.</i> Schematischer Aufbau der INE-Beamline an der ANKA (DCM = Double Crystal Monochromator) [ROT06].	58
<i>Abbildung 4.1.</i> AFM-Aufnahme der Gibbsitkristalle von Suspension G2 bei $\text{pH} = 6.2$. Sie zeigt sowohl die hexagonale Struktur, wie auch die heterogene Zusammensetzung der Gibbsitpartikel (links). Das XRD Spektrum weist nur Gibbsit als Mineralphase auf (rechts).	60
<i>Abbildung 4.2.</i> XRD-Spektrum von Bayerit ($\beta\text{-Al(OH)}_3$).	61
<i>Abbildung 4.3.</i> REM-Aufnahmen von Bayerit ($\beta\text{-Al(OH)}_3$).	62
<i>Abbildung 5.1.</i> Elektrophoretisch bestimmtes ζ -Potential von Korund (1 g/L) in 1, 10 und 100 mM NaClO_4 (links) und NaCl (rechts) bei 25°C .	70
<i>Abbildung 5.2.</i> ζ -Potential von Bayerit (1 g/L) in 1, 10 und 100 mM NaCl bei 25°C .	71

- Abbildung 5.3.** pH-abhängige Sorption von Eu(III) an Korund (6 g/L) für $[Eu] = 6.6 \cdot 10^{-9} - 6.6 \cdot 10^{-5} M$ in der Auftragung $[Eu]_{\text{sorbiert}} (\%)$ (**links**) und als $\log K_d$ (**rechts**) in 0.1 M NaClO₄. 73
- Abbildung 5.4.** $[Al]_{\text{gelöst}}$ in Abhängigkeit vom pH-Wert für Eu(III)-Sorptionsuntersuchungen an Korund und die theoretischen Löslichkeiten von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Bayerit und Gibbsit. .. 74
- Abbildung 5.5.** Emissionsspektren von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7} M$) in Anwesenheit von Korund (0.5 g/L) bei verschiedenen pH-Werten in 0.1 M NaClO₄ (**links**) und die durch Peakentfaltung erhaltenen Einzelspeziesspektren (**rechts**). Alle Spektren sind auf die Fläche normiert. 75
- Abbildung 5.6.** Cm(III)-Speziesverteilung für $3 < \text{pH} < 13$ (**links**) und die Abnahme der Cm(III)-Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Delayzeit für ausgewählte pH-Werte (**rechts**) für die Sorption von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7} M$) an Korund (0.5 g/L). 77
- Abbildung 5.7.** pH-abhängige Sorption von Eu(III) an Bayerit (1 g/L) für $[Eu] = 6.6 \cdot 10^{-9} - 6.6 \cdot 10^{-5} M$ in der Auftragung $[Eu]_{\text{sorbiert}} (\%)$ (**links**) und als $\log K_d$ (**rechts**) in 0.1 M NaClO₄. 80
- Abbildung 5.8.** Al(III)-Konzentration in Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert für Eu(III)-Sorptionsuntersuchungen an Bayerit (in 0.1 M NaClO₄) mit den theoretischen Löslichkeiten von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Bayerit und Gibbsit. 81
- Abbildung 5.9.** Emissionsspektren von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7} M$) in Anwesenheit von Bayerit (0.5 g/L) bei verschiedenen pH-Werten in 0.1 M NaClO₄ (**links**) und die durch Peakentfaltung erhaltenen Einzelspeziesspektren (**rechts**). Alle Spektren sind auf die Fläche normiert. 82
- Abbildung 5.10.** Abnahme der Cm(III)-Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Delayzeit für die Sorption von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7} M$) an Bayerit (0.5 g/L) bei $4.0 < \text{pH} < 9.1$ (**links**) und $\text{pH} \geq 9.1$ (**rechts**). 83
- Abbildung 5.11.** Cm(III)-Speziesverteilung für die Sorption von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7} M$) an Bayerit (0.5 g/L) für $3 < \text{pH} < 13$ (**links**). Emissionsspektren von Cm(III) in Anwesenheit von Gd(III) und Bayerit ($[Cm(III)] = 2 \cdot 10^{-7} M$, $[Gd(III)] = 5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ mM}$; 0.5 g/L Bayerit) bei $\text{pH} = 8$ (**rechts**). Die Emissionsspektren sind auf die Fläche normiert. 84
- Abbildung 5.12.** pH-abhängige Emissionsspektren von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7} M$) in Anwesenheit von Gibbsit G3 (0.5 g/L) in 0.1 M NaClO₄ ausgehend von $\text{pH} = 6.2$ (**links**) und die Emissionsspektren für pH-Werte im Bereich des Gibbsit-Löslichkeitsminimum (**rechts**). Alle Spektren sind auf die Fläche normiert. 87
- Abbildung 5.13.** Die durch Peakentfaltung erhaltenen Einzelspeziesspektren der Cm(III)-Sorption an Gibbsit G3 für $\text{pH} > 6.2$ (**links**). Durch Peakentfaltung der TRLFS-Spektren bestimmte Speziesverteilung für die Sorption von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7} M$) an Gibbsit G3 (0.5 g/L)

<i>in 0.1 M NaClO₄ für pH ≥ 6.2 (rechts unten) und die zugehörigen Fluoreszenzlebensdauern (rechts oben).</i>	88
Abbildung 5.14. <i>Abnahme der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Delayzeit für die Cm(III)-Sorption an Gibbsit G3 für pH ≥ 6.2.</i>	89
Abbildung 5.15. <i>Abnahme der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Delayzeit für die Cm(III)-Sorption an Gibbsit G3 für pH ≥ 6.2 (links) und pH < 6.2 (rechts).</i>	90
Abbildung 5.16. <i>Emissionsspektren von Cm(III) (2·10⁻⁷ M) in Anwesenheit von Gibbsit G3 (0.5 g/L) in 0.1 M NaClO₄ bei pH-Erhöhung ausgehend von pH = 4.0 (links) und die zugehörige Abnahme der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Delayzeit (rechts). Die Emissionsspektren sind auf die Fläche normiert.</i>	91
Abbildung 5.17. <i>Vergleich der Einzelkomponentenspektren der Wechselwirkung von Cm(III) (2·10⁻⁷ M) mit Gibbsit und Bayerit. Gezeigt sind die Emissionsspektren der ersten sichtbaren Cm(III)-Spezies im Fall von Gibbsit und zweiten sorbierten Cm(III)-Spezies in Fall von Bayerit. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Emissionsspektren auf die gleiche Höhe normiert.</i>	92
Abbildung 5.18. <i>Al(III)-Löslichkeit von Gibbsit G3 bei unterschiedlichen pH Werten in 0.1 M NaClO₄. Die Suspensionen wurden eine Woche bei dem eingestellten pH-Wert äquilibriert.</i> 94	
Abbildung 5.19. <i>Al(III)-Löslichkeit einer in 0.1 M HCl gelagerten Gibbsitsuspension bei unterschiedlichen pH Werten in 0.1 M NaClO₄. Die Suspensionen wurden eine Woche bei dem eingestellten pH Wert äquilibriert.</i>	95
Abbildung 5.20. <i>Abnahme der Cm(III)-Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Delayzeit bei der Sorption von Cm(III) an der Saphir (001)-Einkristalloberfläche bei pH = 6. Einzelheiten sieht Text.</i>	99
Abbildung 5.21. <i>Emissionsspektren der Cm(III)-Sorption an der Saphir (001)- (links) und (110)-Einkristalloberfläche (rechts) bei verschiedenen pH-Werten in 0.1 M NaClO₄. Die Spektren sind auf die gleiche Höhe normiert.</i>	100
Abbildung 5.22. <i>Die durch Peakentfaltung extrahierten Einzelspeziesspektren der Cm(III)-Sorption für pH ≥ 5 an der Saphir (001)- (links) und (110)-Einkristalloberfläche (rechts).</i> 100	
Abbildung 5.23. <i>pH-abhängige Speziesverteilung der Cm(III)-Sorption an der Saphir (001)- (links) und (110)-Einkristalloberfläche (rechts) für pH ≥ 5 in 0.1 M NaClO₄.</i>	101
Abbildung 5.24. <i>Abnahme der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Delayzeit für die Cm(III)-Sorption an der Saphir (001)- (links) und (110)-Einkristalloberfläche (rechts) für pH ≥ 5 und die daraus ermittelten Fluoreszenzlebensdauern (0.1 M NaClO₄).</i>	102

- Abbildung 5.25.** Chemische Reaktionen von Al-haltigen Mineralphasen in wässrigen Systemen (Abbildung nach [FUR93]) (**links**). Struktur des ϵ -Keggin Kations Al_{13} mit den terminalen OH-(μ_2 -OH) bzw. H_2O (η -OH₂)-Gruppen [CAS05a] (**mitte**) und eines der ungeladenen Saphir (001)-Oberfläche analogen Modellclusters $Al_{31}O_{60}H_{21}$ (**rechts**). In blau ist eine hexagonale Struktur hervorgehoben, wie sie auf beiden Oberflächen vorliegt. Die Abbildungen wurden entnommen aus [CAS05a] und [POL10]..... 105
- Abbildung 5.26.** Emissionsspektren von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7}$ M) in Anwesenheit von $GaAl_{12}$ ($1.44 \cdot 10^{-3}$ M) bei unterschiedlichen pH-Werten in 0.1 M $NaClO_4$ (**links**) und die zugehörigen Fluoreszenzlebensdauern (**rechts**). Die Emissionsspektren sind auf die gleiche Fläche normiert..... 106
- Abbildung 5.27.** Speziesverteilung für die Wechselwirkung von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7}$ M) mit $GaAl_{12}$ ($[GaAl_{12}] = 1.11 \cdot 10^{-4}$ M und $1.44 \cdot 10^{-3}$ M) bei verschiedenen pH-Werten..... 107
- Abbildung 5.28.** Emissionsspektren von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7}$ M) in Anwesenheit von $GaAl_{12}$ ($1.44 \cdot 10^{-3}$ M) bei unterschiedlichen pH-Werten und bei pH = 8.0 nach 218 Tagen (in 0.1 M $NaClO_4$) (**links**) und die zugehörigen Fluoreszenzlebensdauern (**rechts**). Die Emissionsspektren sind auf die gleiche Fläche normiert..... 108
- Abbildung 5.29.** Emissionsspektren für die Sorption von Cm(III) an $GaAl_{12}$, Al_{13} und an der Saphir (001)-Oberfläche bei pH ~ 7. Die Spektren sind auf die gleiche Höhe normiert..... 109
- Abbildung 5.30.** k^2 -gewichtete EXAFS-Spektren der Gd L_3 -Kante (**links**) und die Fourier-Transformationen mit ihrem Imaginärteil (**rechts**) für die Wechselwirkung von Gd(III) mit Korund, Bayerit und Gibbsit bei pH = 8..... 111
- Abbildung 5.31.** Blick auf einen Ausschnitt der Gibbsit-(001)-Basalfäche. Zu sehen sind kantenverknüpfte $Al(OH)_6$ -Oktaeder, die sich zu hexagonalen Ringen zusammenfügen. Eingezeichnet sind die Elementarzelle sowie die möglichen Gd(III)-Koordinationsstellen. Weiter sind in blau einfach-, in rot doppelt-koordinierte Aluminolgruppen dargestellt. 114
- Abbildung 5.32.** Ausschnitt aus der Bayerit-Kristallstruktur mit Blick auf die (001)-Basalfäche. Eingezeichnet sind die Elementarzelle, einfach- (blau) und doppelt-koordinierte Aluminolgruppen (rot) sowie mögliche Gd(III)-Koordinationsstellen. 119
- Abbildung 6.1.** Vergleich normierten $\log K_d$ -Werte für die Wechselwirkung von Eu(III) und Gd(III) an Korund, Bayerit und Gibbsit bei verschiedenen M(III)-Konzentrationen in 0.1 M $NaClO_4$ 126
- Abbildung 6.2.** Vergleich der Einzelkomponentenspektren der Wechselwirkung von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7}$ M) mit Korund (α - Al_2O_3) und γ - Al_2O_3 (**links**) bzw. Korund (α - Al_2O_3) und Bayerit

- (rechts)*. Die Emissionsspektren sind zum besseren Vergleich auf die gleiche Höhe normiert. 127
- Abbildung 6.3.** Vergleich der Speziesverteilung für die Wechselwirkung von Cm(III) mit α -, γ - Al_2O_3 und Bayerit in 0.1 M NaClO_4 128
- Abbildung 6.4.** Ausschnitt der Gibbsit- (**links**) und Bayerit-Kristallstruktur (**rechts**) mit Blick auf die (001)-Basalfäche. Eingezeichnet sind die Elementarzellen, einfach- (blau) und doppelt-koordinierte Aluminolgruppen (rot) sowie die wahrscheinlichen Sorptionsplätze für M(III). 130
- Abbildung 7.1.** Schematischer Aufbau eines Durchfluss-Experiments mit A1, A2 und A3: einfließende Lösungen, B: Peristaltikpumpe, C: Durchflussreaktor, D: Magnetrührer, E: Wasserbad, F: Entnahmebehälter für Proben zur weiteren Untersuchungen, G: Auffangbehälter (**links**). Detailzeichnung des Durchflussreaktors. 1: Unterteil mit drei Flüssigkeitseinlässen (Plexiglas), 2: Filterhalter, 3: O-Ring, 4: Magnetrührer (Teflonbeschichtet), 5: Oberteil mit Flüssigkeitsauslass (Abbildungen aus [MAR06]) (**rechts**). 133
- Abbildung 7.2.** XRD-Spektrum des im Durchflussexperiment erhaltenen Feststoffes. Das Spektrum enthält neben den Signalen von Gibbsit (α - $\text{Al}(\text{OH})_3$) auch Anteile von Bayerit (β - $\text{Al}(\text{OH})_3$). Die kleine Abbildung zeigt die Eu(III)-Konzentration in der aus dem Reaktor austretenden Lösung. 134
- Abbildung 7.3.** Eu(III)-Emissionsspektren der Eu/Gibbsit Feststoffprobe (rot) und des $\text{Eu}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ions (grün) bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$. Die Spektren sind auf die gleiche Höhe des $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ -Signals normiert (**links**). Abnahme der Eu(III)-Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Delayzeit und die daraus ermittelten Fluoreszenzlebensdauern für Eu/Gibbsit (rot) und das $\text{Eu}^{3+}_{\text{aquo}}$ -Ion (grün) bei $\lambda_{\text{ex}} = 394.4 \text{ nm}$ (**rechts**). 135
- Abbildung 7.4.** k^2 -gewichtetes EXAFS-Spektrum der Eu L_3 -Kante (**links**) und die Fourier-Transformation mit ihrem Imaginärteil (**rechts**) der Eu/Gibbsit Feststoffprobe. 136
- Abbildung 7.5.** Emissionsspektren von Cm(III) ($2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) in Anwesenheit von Gibbsit G3 (0.5 g/L) bei $\text{pH} = 9$ in 0.1 M NaClO_4 nach verschiedenen Zeitpunkten (**links**) und die entsprechende Abnahme der Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Delayzeit (**rechts**). Die Emissionsspektren sind auf die Fläche normiert. 138
- Abbildung 7.6.** Desorptionsuntersuchungen an einer Cm(III)-Gibbsitsuspension ($2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ Cm(III), 0.5 g/L Gibbsit, 0.1 M NaClO_4) bei langsamer (D1) (**links**) und schneller pH-Abnahme (D2) (**rechts**). Die Zeitpunkte geben die Reaktionsdauer nach Sorption an. Da eine

ausgeprägte Sedimentation des Feststoffs zu beobachten war, sind zusätzlich die Cm(III)-Emissionsspektren im Überstand gezeigt..... 140

Abbildung 7.7. *Sorptionsuntersuchungen einer Cm(III)-Gibbsit-Suspension ($2 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III), 0.5 g/L Gibbsit, 0.1 M NaClO₄) bei pH ~ 4 über einen Zeitraum von 93 Tagen. Die Spektren sind auf die Fläche normiert. 141*

8.3. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1. Zusammensetzung der wichtigsten kerntechnisch erzeugten Transurane.	3
Tabelle 2.1. Daten und Eigenschaften der verwendeten Elemente Eu, Gd und Cm [PER09, MAG06].....	9
Tabelle 2.2. Überblick über die bekannten Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden und ihre jeweilige Elektronenkonfiguration. Stabile Oxidationsstufen sind fett hervorgehoben [LIE91, BÜN89].....	12
Tabelle 2.3. Bildungskonstanten für die Am(III)-Festphasen unter Standardbedingungen [GUI03].....	19
Tabelle 2.4. Einteilung von Sorptionsmechanismen [LUE96].	20
Tabelle 2.5. Experimentell bestimmte und berechnete Oszillatorstärken für die Übergänge des $^{248}\text{Cm}^{3+}$ Ions in 1 M HClO_4 [CAR75].	40
Tabelle 3.1. Elementzusammensetzung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (TAIMICRON TM-DAR).	47
Tabelle 4.1. Übersicht über die experimentellen Bedingungen der Batch-Experimente zur Eu(III)-Sorption an Korund und Bayerit; c_F ist die Feststoffkonzentration, V das Gesamtvolumen der Suspension.....	63
Tabelle 4.2. Experimentelle Bedingungen für die Wechselwirkung von Cm(III) mit Korund, Bayerit und Gibbsit in 0.1 M NaClO_4 . c_F ist die Feststoffkonzentration, V das Gesamtvolumen der Suspension, A die BET-Oberfläche und Γ die Oberflächenbelegung bei vollständiger Cm(III)-Sorption an die Mineraloberfläche.....	65
Tabelle 4.3. Übersicht über die experimentellen Bedingungen zur Wechselwirkung von Cm(III) mit den Saphir-Einkristalloberflächen.....	66
Tabelle 4.4. Experimentelle Bedingungen für die Wechselwirkung von Cm(III) mit GaAl_{12} und Al_{13} in 0.1 M NaClO_4	67
Tabelle 4.5. Experimentelle Bedingungen für die EXAFS-Untersuchungen zur Gd(III)-Sorption an Korund, Bayerit und Gibbsit. c_F ist die Feststoffkonzentration, V das Gesamtvolumen der Suspension, A die BET-Oberfläche und Γ die Oberflächenbelegung.	68
Tabelle 4.6. Zusammensetzung der Cm(III)-Lösung.....	68
Tabelle 5.1. Zusammenstellung der isoelektrischen Punkte für Al_2O_3 und $\text{Al}(\text{OH})_3$	72
Tabelle 5.2. Quantifizierung des an den Saphir (001)- und (110)-Einkristalloberflächen sorbierten Cm(III) bei unterschiedlichen pH-Werten ohne Berücksichtigung der Kantenflächen. Die Werte wurden mittels α -Spektrometrie bestimmt.	97

Tabelle 5.3. Flächendichte der Aluminolgruppen auf den Saphir (001)- und -(110)-Oberflächen [BAR96b]	97
Tabelle 5.4. EXAFS-Parameter (phasenkorrigiert) für die Wechselwirkung von Gd(III) mit Korund, Bayerit und Gibbsit bei pH = 8.....	112
Tabelle 5.5. Die durch Auswertung der EXAFS-Daten bestimmten strukturellen Parameter R und N sowie die erwarteten Werte von R und N für verschiedene Sorptionsplätze an der Gibbsit-Basalfläche . Hierbei werden nur Abstände $\leq 4 \text{ \AA}$ berücksichtigt. Die Bindung an die (001)-Oberfläche erfolgt dabei über doppelt-koordinierte Aluminolgruppen ($\text{Al}_2\text{-OH}$). In grau unterlegt sind die plausiblen Koordinationsstellen für Gd(III).	115
Tabelle 5.6. Die strukturellen Parameter R und N, und erwartete Werte für die Gd(III)-Sorption an der Gibbsit-Kantenfläche (für $R \leq 4 \text{ \AA}$). Die Bindung kann dabei über einfach- und doppelt-koordinierte Aluminolgruppen (Al-OH , $\text{Al}_2\text{-OH}$) erfolgen. In grau unterlegt sind die plausiblen Koordinationsstellen für Gd(III).	116
Tabelle 5.7. Zusammenstellung der plausiblen Koordinationsstellen für die Gd(III)-Sorption an Gibbsit und Bayerit.	119
Tabelle 5.8. Belegung der reaktiven Oberflächenplätze bei mono-, bi- und tridentater Koordination. A: anteilige Oberfläche; N_S : Flächendichte der reaktiven Oberflächengruppen.....	121
Tabelle 6.1. Vergleich der Ergebnisse zur Wechselwirkung von Cm(III) mit Aluminiumoxiden und -hydroxiden sowie den Polyoxokationen GaAl_{12} und Al_{13} . λ : Emissionspeakmaximum der Einzelkomponentenspezies, τ : Fluoreszenzlebensdauer, n: Anzahl der $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ -Liganden in der ersten Cm(III)-Koordinationskugel.	131
Tabelle 7.1. EXAFS-Parameter (phasenkorrigiert) für den Einbau von Eu(III) in die Gibbsit-Kristallstruktur.	136
Tabelle 7.2. Experimentelle Bedingungen zu den Ansätzen D1, D2 und D3.	139
Tabelle 7.3. Beiträge verschiedener Bindungen zur Bindungswahl für Gibbsit und Bayerit. In Klammern sind die Werte für $s_{\text{O-H}}$ bzw. $s_{\text{O}\cdots\text{H}}$ angegeben [HIE96b], wie sie für die Bindungswahl-Analyse verwendet wurden	143
Tabelle 7.4. Bindungswahlanalyse zur Sorption von Gd(III) an verschiedenen Aluminolgruppen für Gibbsit und Bayerit. In Klammern ist $\sum s_{\text{Al-O}}$ für den Mittelwert der Al-O-Bindungslängen (Gibbsit: $R_{\text{Al-O}} = 1.90 \text{ \AA}$; Bayerit: $R_{\text{Al-O}} = 1.92 \text{ \AA}$) angegeben.....	145
Tabelle 7.5. Bindungswahlanalyse für die Gd(III)-Sorption an einer dreifach-koordinierten, deprotonierten Aluminolgruppe für Korund. In Klammern ist der Mittelwert der Al-O-	

Bindungslängen und die daraus bestimmte Bindungswalenz $\sum s_{Al-O}$ angegeben.
Bindungswalenz für die Gd-O-Bindung: $s_{Gd-O} = 0.39$ 146
Tabelle 8.1. α -Energien der untersuchten Cm-Isotope. 150

8.4. Literaturverzeichnis

- [ALL89] Allard, B., Moulin, V., Basso, L., Tran, M.T., Stammers, D., *Americium Adsorption on Alumina in the Presence of Humic Materials*. *Geoderma*, **1989**, 44, 181.
- [ALL00b] Allen, P.G., Bucher, J.J., Shuh, D.K., Edelstein, N.M., Craig, I., *Coordination Chemistry of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions in Dilute and Concentrated Chloride Solutions*. *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 595.
- [ALL05] Alliot, C., Bion, L., Mercier, F., Vitorge, P., Toulhoat, P., *Effect of aqueous acetic, oxalic and carbonic acids on the adsorption of americium onto α -alumina*. *Radiochim. Acta*, **2005**, 93, 435.
- [AMI00] Amirbahman, A., Gfeller, M., Furrer, G., *Kinetics and mechanism of ligand-promoted decomposition of the Keggin Al_{13} polymer*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2000**, 64, 911.
- [ATK02] Atkins, P.W., *Physical Chemistry*. Oxford University Press; Oxford; **2002**
- [BAA60] Baas Becking, L.G., Kaplan, I.R., Moore, D., *Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials*. *J. Geol.*, **1960**, 68(3), 243.
- [BAE76] Baes, C.F., Mesmer, R.E., *The Hydrolysis of Cations*. John Wiley & Sons, New York, **1976**
- [BAR96a] Bargar, J.R., Towle, S.N., Brown, Jr., G.E., Parks, G.A., *Outer-sphere Pb(II) adsorbed at specific surface sites on single crystal alpha-alumina*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1996**, 60, 3541.
- [BAR96b] Barrón, V., Torrent, J., *Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite*. *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, 177, 407.
- [BAR97a] Bargar, J.R., Brown, Jr., G.E., Parks, G.A., *Surface complexation of Pb (II) at oxide-water interfaces: I. XAFS and bond-valence determination of mononuclear and polynuclear Pb (II) sorption products on aluminum oxides*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1997**, 61, 2617.
- [BAR97b] Bargar, J.R., Towle, S.N., Brown, Jr., G.E., Parks, G.A., *XAFS and Bond-Valence Determination of the Structures and Compositions of Surface Functional Groups and Pb(II) and Co(II) Sorption Products on Single-Crystal α - Al_2O_3* . *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, 185, 473.
- [BAU97] Bauer, D., *Adsorption von kationischen Polyelektrolyten verschiedener Molmassen und Ladungsdichten und deren Einfluss auf das Stabilitäts- und*

- Flockungsverhalten von Silika-Suspensionen*. Dissertation an der Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München, **1997**
- [BAU05] Baumann, N., Brendler, V., Arnold, T., Geipel, G., Bernhard, G., *Uranyl sorption onto gibbsite studied by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS)*. J. Colloid Interface Sci., **2005**, 290, 318.
- [BEA77] Beall, G.W., Milligan, W.O., Structural trends in the lanthanide trihydroxides. J. Inorg. Nucl. Chem., **1977**, 39, 65.
- [BEE03] Van der Beek, D., Lekkerkerker, H.N.W., *Nematic ordering vs. Gelation in suspensions of charged platelets*. Europhys. Lett., **2003**, 61(5), 702.
- [BEI91] Beitz, J. V.: *Laser-induced Fluorescence Studies of Cm³⁺ Complexes in Solution*, Radiochim. Acta, **1991**, 52/53, 35.
- [BFS10] BfS. Endlager - *Abfallmengen / Prognosen*. [Internet] Stand vom 09.02.2010 [zitiert am 15.02.2010]; Erhältlich von:
http://www.bfs.de/de/transport/endlager/abfall_prognosen.html. Salzgitter:
Bundesamt für Strahlenschutz.
- [BI04] Bi, S., Wang, C., Cao, Q., Zhang, C. *Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminum salts in aqueous solution: correlations between the "Core-links" model and "Cage-like" Keggin-Al₁₃ model*. Coord. Chem. Rev., **2004**, 248, 441.
- [BOT87] Bottero, J.Y., Axelos, M., Tschoubar, D., Cases, J.M., Fripiat, J.J., Fiessinger, F., *Mechanism of Formation of Aluminium Trihydroxide from Keggin Al₁₃ polymers*. J. Colloid Interface Sci., **1987**, 117, 47.
- [BRA90] Bradley, S.M., Kydd, R.A., Yamdagni, R., *Study of the Hydrolysis of Combined Al³⁺ and Ga³⁺ Aqueous Solutions: Formation of an Extremely Stable GaO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂⁷⁺ Polyoxocation*. Mag. Reson. Chem., **1990**, 28, 746.
- [BRA92] Bradley, S.M., Kydd, R.A., Yamdagni, R., *Characterization of the galloaluminate GaO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂⁷⁺ polyoxocation by MAS NMR and infrared spectroscopies and powder x-ray diffraction*. Inorg. Chem., **1992**, 31(7), 1181.
- [BRA93] Bradley, S.M., Kydd, R.A., Howe, R.F., *The Structure of Al Gels Formed through the Base Hydrolysis of Al³⁺ Aqueous Solutions*. **1993**, J. Colloid Interface Sci.; 159, 405.

- [BRA07] Brandt, H., Bosbach, D., Panak, P.J., Fanghänel, Th., *Structural incorporation of Cm(III) in trioctahedral smectite hectorite: A time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) study*. Geochim. Cosmochim. Acta, **2007**, 71, 145.
- [BRO85] Brown, I.D., Altermatt, D., *Bond-Valence Parameters Obtained from a systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database*. Acta Cryst., **1985**, B41, 244.
- [BRO93] Brown, A. S., Spackman, M. A., Hill, R. J., *The electron distribution in corundum. A study of the utility of merging single-crystal and powder diffraction data*. Acta Cryst., **1993**, A49, 513.
- [BRU38] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. J. Am. Chem. Soc., **1938**, 60, 309.
- [BÜN79] Bünzli, J.C.G., Yersin, J.-R., *Fluorescence spectra and lifetime measurements of aqueous solutions of europium nitrate and perchlorate*. Inorg. Chem., **1979**, 18, 605.
- [BÜN89] Bünzli, J.C.G., Choppin, G.R., *Lanthanides Probes in Life, Chemical and Earth Sciences. Theory and Practice*. Elsevier Science Publisher, North Holland, Amsterdam, **1989**
- [CAR75] Carnall, W.T., Rajnak, K., *Electronic energy level and intensity correlations in the spectra of the trivalent actinide aquo ions. II. Cm³⁺*. J. Chem. Phys., **1975**, 63, 3510.
- [CAR85] Carnall, W.T., Crosswhite, H.M., *Optical spectra and electronic Structure of actinide ions in compounds and in solution*. R.A. 84-90, Editor: Argonne National Laboratory, Argonne, **1985**
- [CAR88] Carnall, W.T.; Goodman, G.L.; Rajnak, K.; Rana, R.S., *A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃*. Report ANL-88-8; Editor: Argonne National Laboratory, Argonne, **1988**
- [CAR89] Carnall, W.T., *A systematic analysis of the spectra of trivalent actinides chlorides in D_{3h} site symmetry*. R.A. 89-39, Editor: Argonne National Laboratory, Argonne, **1989**
- [CAR07] Carrier, X., Marceau, E., Lambert, J.-F., Che, M., *Transformations of γ -alumina in aqueous suspensions I. Alumina chemical weathering studied as a function of pH*. J. Colloid Interface Sci., **2007**, 308, 429.
- [CAS05a] Casey, W.H., *Large Aqueous Aluminium Hydroxide Molecules*. Chem. Rev., **2005**, 106, 1.

- [CAS05b] Casey, W.H., Rustard, J.R.; Banerjee, D., Furrer, G., *Large molecules as models for small particles in aqueous geochemistry research*. Journal of Nanoparticle Research, **2005**, 7, 377.
- [CAT05] Catalano, J.G., Trainor, T.P., Eng, P.J., Waychunas, G.A., Brown Jr., G.E., *CTR diffraction and grazing-incidence EXAFS study of U(VI) adsorption onto α -Al₂O₃ and α -Fe₂O₃ (11_02) surfaces*. Geochim. Cosmochim. Acta, **2005**, 69, 3555.
- [CHA06a] Chang, H.S., Korshin, G.V., Wang, Z., Zachara, J.M., *Adsorption of Uranyl on Gibbsite: A Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy Study*. Environ. Sci. Technol., **2006**, 40, 1244.
- [CHE98] Cheah, S.-F., Brown, Jr., G.E., Parks, G.A., *XAFS Spectroscopy Study of Cu(II) Sorption on Amorphous SiO₂ and γ -Al₂O₃: Effect of Substrate and Time on Sorption Complexes*. J. Colloid Interface Sci., **1998**, 208, 110.
- [CHO83] Choppin, G.R., *Solution chemistry of the actinides*. Radiochim. Acta, **1983**, 32, 43.
- [CHO89] Choppin, G.R.: *Chemical properties of the rare earth elements*. In: Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences. Hrsg. J.-C.G. Bünzli und G.R. Choppin., Elsevier Science Publishers B.V.: Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **1989**, 1.
- [CHO95] Choppin, G.R., *Comparative Solution Chemistry of the 4f and 5f Elements*. J. Alloys Comp., **1995**, 223, 174.
- [CHO99] Choppin, G.R., *Utility of Oxidation State Analogs in the Study of Plutonium Behavior*. Radiochim. Acta, **1999**, 85(3-4), 89.
- [CLO01] Closs, K.-D.: *Internationaler Stand der Entsorgung radioaktiver Abfälle*. In: Radioaktivität und Kernenergie. Hrsg. Forschungszentrum Karlsruhe, **2001**, 130.
- [DAR01] Dardenne, K., Schäfer, T., Denecke, M.A., Rothe, J., Kim, J.I., *Identification and characterization of sorbed lutetium species on 2-line ferrihydrite by sorption data modeling, TRLFS and EXAFS*. Radiochim. Acta, **2001**, 89, 469.
- [DAS10] Das, M.R, Borah, J.M., Kunz, W., Ninham, B.W., Mahiuddin, S., *Ion specificity of the zeta potential of α -alumina, and of the adsorption of p-hydroxybenzoate at the α -alumina-water interface*. J. Colloid Interface Sci., **2010**, 344, 482.
- [DEL90] Delakowitz, B., Dietrich, S., Otto, E., *Analytik von Grund- und Probenwässern im Rahmen der Huminstoff- und Migrationsuntersuchungen in Deckgebirge des geplanten Endlagerortes Gorleben*. Report: RCM 00290; Institut für Radiochemie der TU München, **1990**

- [DEN03] Denecke, M.A., Rothe, J., Dardenne, K., Lindqvist-Reis, P., *Grazing incidence (GI) XAFS measurements of Hf(IV) and U(VI) sorption onto mineral surfaces*. Phys. Chem. Chem. Phys., **2003**, 5, 939.
- [DEN06] Denecke, M.A., *Actinide speciation using X-ray absorption fine structure spectroscopy*. Coord. Chem. Rev., **2006**, 250, 730.
- [DES96] Désiré, B., Hussonnois, M., Guillaumont, R., *Détermination de la première constante d'hydrolyse de l'américium, du curium, du berkelium et du californium*. C. R. Acad. Sci. Paris C269, **1996**, 448.
- [DYE93] Dyer, W., Hendra, P.J., *Surface hydration of aqueous γ -Al₂O₃ studies by Fourier transform Raman and infrared spectroscopy – I. Initial results*. Spectrochim. Acta., **1993**, Part A 49, 691.
- [DZO90] Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., *Surface Complexation Modeling; Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley & Sons, New York, **1990**
- [EDE06] Edelstein, N. M., Klenze, R., Fanghänel, Th., Hubert, S., *Optical properties of Cm(III) in crystals and solutions and their application to Cm(III) speciation*. Coord. Chem. Rev., **2006**, 250, 948.
- [ENG00] Eng, P.J., Trainor, P.T., Brown Jr., G.E., Waychunas, G.A., Newville, M., Sutton, S.R., Rivers, M.L., *Structure of the Hydrated α -Al₂O₃ (0001) Surface*. Science, **2000**, 288, 1029.
- [FAN94] Fanghänel, Th., Kim, J.I., Paviet, P., Klenze, R., Hauser, W., *Thermodynamics of Radioactive Trace-Elements in Concentrated Electrolyte-Solutions - Hydrolysis of Cm³⁺ in NaCl-Solutions*. Radiochim. Acta, **1994**, 66/67, 81.
- [FAN96] Fanghänel, Th., Neck, V., Kim, J.I., *The Ion Product of H₂O, Dissociation Constants of H₂CO₃ and Pitzer Parameters in the System Na⁺/H⁺/OH⁻/HCO₃⁻/CO₃²⁻/ClO₄⁻/H₂O at 25°C*. J. Solution Chem., **1996**, 25, 327.
- [FAN95] Fanghänel, Th., Kim, J.I., Klenze, R., Kato, Y., *Formation of Cm(III) chloride complexes in CaCl₂ solutions*. J. Alloys Comp., **1995**, 225, 308.
- [FAN98a] Fanghänel, Th., Weger, H.T., Konnecke, T., Neck, V., Paviet-Hartmann, P., Steinle, E., Kim, J.I., *Thermodynamics of Cm(III) in concentrated electrolyte solutions. Carbonate complexation at constant ionic strength (1 m NaCl)*. Radiochim. Acta, **1998**, 82, 47.
- [FAN98b] Fanghänel, Th., Weger, H.T., Schubert, G., Kim, J.I., *Bicarbonate complexes of trivalent actinides - Stable or unstable?* Radiochim. Acta, **1998**, 82, 55.

- [FAN98c] Fanghänel, Th., Kim, J.I., *Spectroscopic evaluation of thermodynamics of trivalent actinides in brines*. J. Alloys Comp., **1998**, 271–273, 728.
- [FAN99] Fanghänel, Th., Konnecke, T., Weger, H.T., Paviet-Hartmann, P., Neck, V., Kim, J.I., *Thermodynamics of Cm(III) in concentrated salt solutions: Carbonate complexation in NaCl solution at 25°C*; C. J. Solution Chem, **1999**, 28, 447.
- [FAR85] Farley, K.J., Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., *A Surface Precipitation Model for the Sorption of Cations on Metal Oxides*. J. Colloid Interface Sci., **1985**, 106, 226.
- [FIN08] Finck, N., Stumpf, T., Walther, C., Bosbach, D., *TRLFS characterization of Eu(III)-doped synthetic organo-hectorite*. J. Contaminant Hydrology, **2008**, 102, 253.
- [FIN09] Finck, N., Schlegel, M.L., Bosbach, D., *Sites of Lu(III) Sorbed to and Coprecipitated with Hectorite*. Environ. Sci. Technol., **2009**, 43, 8807.
- [FIT99] Fitts, J.P., Trainor, T.P., Grolimund, D., Bargar, J.R., Parks, G.A., Brown Jr., G.E., *Grazing-incidence XAFS investigation of Cu(II) sorption products at α -Al₂O₃-water and α -SiO₂-water interfaces*. J. Synchrotron Rad., **1999**, 6, 627.
- [FRA99] Franks, G.V., Johnson, S.B., Scales, P.J., Healy, T.W., *Ion-Specific Strength of Attractive Particle Networks*. Langmuir, **1999**, 15, 4411.
- [FRA03] Franks, G.V., Meagher, L., *The Isoelectric Points of Sapphire Crystals and Alpha-Alumina Powder*. Colloids Surf. A, **2003**, 214, 99.
- [FRA07] Franks, G.V., Gan, Y., *Charging Behavior at the Alumina-Water Interface and Implications for Ceramic Processing*. J. Am. Ceram. Soc., **2007**, 90, 3373.
- [FUR86] Furrer, G., Stumm, W., *The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics of δ -Al₂O₃ and BeO*. Geochim. Cosmochim. Acta, **1986**, 50, 1847.
- [FUR92a] Furrer, G., Ludwig, C., Schindler, P.W., *On the Chemistry of the Keggin Al₁₃ Polymer*. J. Colloid Interface Sci., **1992**, 149, 56.
- [FUR92b] Furrer, G., Trusch, B., Müller, C., *The formation of polynuclear Al₁₃ under simulated natural conditions*. Geochim. Cosmochim. Acta, **1992**, 56, 3831.
- [FUR93] Furrer, G., *New aspects on the chemistry of aluminium in soils*. **1993**, Aquatic Sciences, 55/4, 281.
- [FUR94] Furrer, G., Lothenbach, B., Schärli, H., Ludwig, C., *Interactions between Polynuclear Aluminium Compounds and Heavy Metal Ions*. J. Ecol. Chem., **1994**, 3, 303.

- [FUR99] Furrer, G., Gfeller, M., Wehrli, B., *On the chemistry of the Keggin Al₁₃ polymer: Kinetics of proton-promoted decomposition*. Geochim. Cosmochim. Acta, **1999**, 63, 3069.
- [GAD98] Gade, L.H., *Koordinationschemie*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**
- [GEC08] H. Geckeis, Th. Rabung, *Actinide geochemistry: From the molecular level to the real system*. J. Contaminant Hydrology, **2008**, 102, 253.
- [GOM01] Gompper, K., *Zur Abtrennung langlebiger Radionuklide*. In: Radioaktivität und Kernenergie, Hrsg. Forschungszentrum Karlsruhe, **2001**, 152.
- [GUI03] Guillaumont, R. et al., *Update on the chemical thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium*. OECD, NEA-TDB: Chemical Thermodynamics Vol. 5, Elsevier, Amsterdam, **2003**
- [HAT09] Hattori, T., saito, T., Ishida, K., Scheinost, A.C., Tsuneda, T., Nagasaki, S., Tanaka, S., *The structure of monomeric and dimeric uranyl adsorption complexes on gibbsite: A combined DFT and EXAFS study*. Geochim. Cosmochim. Acta, **2009**, 73, 5975.
- [HEL66] Heller, A., *Formation of Hot OH Bonds in the radiationless relaxations of excited rare earth ions in aqueous solutions*, J. Am. Chem. Soc., **1966**, 88, 2058.
- [HEL91] Helmy, A.K., de Bussetti, S.G., Ferreira, E.A., *Sorption isotherms of mono- and divalent phosphate on hydrous Al-oxides*. Colloids and Surfaces, **1991**, 58, 9.
- [HEN48] Henry, D.C., *The electrophoresis of suspended particles. IV. The surface conductivity effect*. Trans. Faraday Soc., **1948**, 44, 12, 1021.
- [HIE89a] Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., Bolt, G.H., *Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach; I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants*. J. Colloid Interface Sci., **1989**, 133, 91.
- [HIE89b] Hiemstra, T., J.C. de Wit, van Riemsdijk, W.H., *Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach; II. Application to various important (hydr)oxides*. J. Colloid Interface Sci., **1989**, 133, 105.
- [HIE96a] Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., *A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model*. J. Colloid Interface Sci., **1996**, 179, 488.

- [HIE96b] Hiemstra, T., Venema, P., van Riemsdijk, W.H., *Intrinsic Proton Affinity of Reactive Surface Groups of Metal (Hydr)oxides: The Bond Valence Principle*. J. Colloid Interface Sci., **1996**, 184, 680.
- [HIE99] Hiemstra, T., Yong, H., van Riemsdijk, W.H., *Interfacial Charging Phenomena of Aluminium (Hydr)oxides*. Langmuir, **1999**, 15, 5942.
- [HOL95] Hollemann-Wiberg, Hrsg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*; 101.Auflage; Walter de Gruyter: Berlin, New York, **1995**
- [HOL95a] Hollas, J. H., *Moderne Methoden in der Spektroskopie*. Vieweg, Braunschweig, **1995**
- [HOR79] Horrocks, W. Jr., Sudnick, D., *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.
- [HOU08] Houghton, H.A., Donald, A.M., *An Environmental Scanning Electron Microscopy Study of Aqueous Gibbsite Suspensions*. Scanning, **2008**, 30, 223.
- [HÜF78] Hüfner, S., *Optical spectra of transparent rare earth compounds*. ed. A. Press., New York, **1978**
- [HUI07] Huittinen, N., *Sorption of Gd(III) and Cm(III) onto Gibbsite, α -Al(OH)₃*. Master's thesis, University of Helsinki, Helsinki, **2007**
- [HUI09] Huittinen, N., Rabung, Th., Lützenkirchen, J., Mitchell, S. C., Bickmore, B. R., Letho, J., Geckeis, H., *Sorption of Cm(III) and Gd(III) onto gibbsite, α -Al(OH)₃: A batch and TRLFS study*. J. Colloid Interface Sci., **2009**, 332, 158.
- [HUI10] Huittinen, N., Rabung, Th., Andrieux, P., Letho, J., Geckeis, H., *A comparative batch sorption and time-resolved laser fluorescence spectroscopy study on the sorption of Eu(III) and Cm(III) on synthetic and natural kaolinite*. Radiochim. Acta, **2010**, 98, 613.
- [ISH02] Ishiguro, S., Umebayashi, Y., Komiya, M., *Thermodynamic and structural aspects on the salvation steric effect of lanthanide(III)- dependence on the ionic size*. Coord. Chem. Rev., **2003**, 226, 103.
- [JAC09] Jacquat, O., Voegelin, A., Kretzschmar, R., *Local coordination of Zn in hydroxy-interlayered minerals and implications for Zn retention in soils*. Geochim. Cosmochim Acta, **2009**, 73, 348.

- [JAI08] Jailani, S., Franks, G.V., Healy, T.W., *ζ-Potential of nanoparticle Suspensions: Effect of Electrolyte Concentration, Particle Size, and Volume Fraction*. J. Am. Ceram. Soc., **2008**, 91, 1141.
- [JOH60a] Johansson, G., Lundgren, G., Sillén, L.G., Söderquist, R., *On the Crystal Structure of a Basic Aluminium Sulfate and the Corresponding Selenate*. Acta Chem. Scand., **1960**, 3, 769.
- [JOH60b] Johansson, G., *On the Crystal Structures of Some Basic Aluminium Salts*. Acta Chem. Scand., **1960**, 3, 771.
- [JOH99] Johnson, S.B., Scales, P.J., Healy, T.W., *The Binding of Monovalent Electrolyte Ions on α-Alumina. I. Electroacoustic Studies at High Elektrolyte Concentrations*. Langmuir, **1999**, 15, 2836.
- [KAN83] Kanellakopoulos, B., *On understanding the chemical behaviour of the Lanthanides and the Actinides in nuclear reprocessing*. In Nukleare Entsorgung Band 2 (Hrsg. Baumgärtner, F. et al.), ed. W. Verlag Chemie. **1983**, 273.
- [KAT86] Katz, J.J., Seaborg, G.T., Morss, L.R., *The chemistry of the actinides*; 2nd edition, Chapman and Hall, New York, **1986**, 1133.
- [KIM86] Kim, J.I., *Chemical behaviour of Transuranic Elements in Natural Aquatic Systems; Handbook on the physics and chemistry of the actinides*. ed. Freeman, A.J.; Keller, C.; Elsevier Science Publisher; **1986**
- [KIM93] Kim, J.I., *The chemical behaviour of transuranium elements and barrier functions in natural aquatic systems*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **1993**, 294/3.
- [KIM94] Kimura, T., Choppin, G.R., *Luminescence study on determination of the hydration number of Cm(III)*. J. Alloys Comp., **1994**, 213/214, 313.
- [KIM96] Kimura, T., Choppin, G.R., Kato, Y., Yoshida, Z., *Determination of the Hydration Number of Cm(III) in Various Aqueous Solutions*. Radiochim. Acta, **1996**, 72, 61.
- [KIM98] Kimura, T., Kato, Y., Takeishi, H., Choppin, G.R., *Comparative study on the hydration states of Cm(III) and Eu(III) in solution and cation exchange resin*. J. Alloys Comp., **1998**, 271-273, 719.
- [KIM04] Kim, C.S., Rytuba, J.J., Brown Jr., G.E., *EXAFS study of mercury(II) sorption to Fe- and Al-(hydr)oxides I. Effects of pH*. J. Colloid Interface Sci., **2004**, 271, 1.
- [KOS07] Kosmulski, M., *Standard Enthalpies of Adsorption of Di- and Trivalent Cations on Alumina*. J. Colloid Interface Sci., **1997**, 192, 215.
- [KOS09a] Kosmulski, M., *Surface charging and points of zero charge*. Ed. M. Kosmulski, Surfactant science series, CRC, Boca Ranton, **2009**

- [KOS09b] Kosmulski, M., *Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature*. Adv. Colloid Interface Sci., **2009**, 152(1-2), 14.
- [KRO65] Kropp, J.L., Windsor, M.W., *Enhancement of Fluorescence Yield of Rare-Earth Ions by Heavy Water*. J. Chem. Phys., **1965**, 39, 2769.
- [LAI98] Laiti, E., Persson, P., Öhman, L.-O., *Balance between Surface Complexation and Surface Phase Transformation at the Alumina/Water Interface*. Langmuir, **1998**, 14, 825.
- [LEE95] Lee, D.H., Condrate Sr., R.A., *An FTIR spectral investigation of the structural species found on alumina surfaces*. Mater. Lett., **1995**, 23, 241.
- [LEE01] Lee, A.P., Phillips, B.L., Olmstead, M.M., Casey, W.H., *Synthesis and Characterization of the $GeO_4Al_{12}(OH)_{24}(OH_2)_{12}^{8+}$ Polyoxocation*. Inorg. Chem., **2001**, 40, 4485.
- [LEE02] Lee, A.P., Furrer, G., Casey, W.H., *On the acid-base chemistry of the Keggin polymers: $GaAl_{12}$ and $GeAl_{12}$* . J. Colloid Interface Sci., **2002**, 250, 269.
- [LEF02a] Lefèvre, G., Duc, M., Lepeut, P., Caplain, R., Fédoroff, M., *Hydration of γ -Alumina in Water and Its Effects on Surface Reactivity*. Langmuir, **2002**, 18, 7530.
- [LEF02b] Lefèvre, G., Fédoroff, M., *Synthesis of bayerite (β - $Al(OH)_3$) microrods by neutralization of aluminate ions at constant pH*. Mater. Lett., **2002**, 56, 978.
- [LEF03] Lefèvre, G., Pichot, V., Fédoroff, M., *Controlling Particle Morphology during Growth of Bayerite in Aluminate Solutions*. Chem. Mater., **2003**, 15, 2584.
- [LIE91] Lieser, K.H.; *Einführung in die Kernchemie*; 3. neu bearbeitete Auflage, ed. VCH, Weinheim, **1991**
- [LIN06] Lindqvist-Reis, P., Klenze, R., Fanghänel, T., *Influence of temperature and ionic strength on the hydration of curium(III) in aqueous solution with TRLFS*. Proc. of the Conference Actinides 2005, Manchester, UK, July 4-8, 2005, in: Recent Advances in Actinide Science (Eds. R. Alvarez, N-D. Bryan, I. May), Royal Society of Chemistry, Spec. Pub. No 305; RCS Publishing Cambridge, UK, **2006**, 500.
- [LIN05] Lindqvist-Reis, P.; Klenze, R.; Schubert, G.; Fanghänel, T., *Hydration of Cm^{3+} in Aqueous Solution from 20 to 200 °C. A Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Study*. J. Phys. Chem. B **2005**, 109, 3077.
- [LIN07] Lindqvist-Reis, P.; Apostolidis, C.; Rebizant, J.; Morgenstern, A.; Klenze, R.; Walter, O.; Fanghänel, T.; Haire, R. G. *The Structures and Optical Spectra of*

- Hydrated Transplutonium Ions in the Solid State and in Solution*. Angew. Chem., Int. Ed. **2007**, 46, 919.
- [LIU98] Liu, P., Kendelewicz, T., Brown Jr., G.E., Nelson, E.J., Chambers, S.A., *Reaction of water vapor with α -Al₂O₃ (0001) and α -Fe₂O₃ (0001) surfaces: synchrotron X-ray photoemission studies and thermodynamic calculations*. Surf. Sci., **1998**, 417, 53.
- [LOP06] López Valdivieso, A., Reyes Bahena, J.L., Songa, S., Herrera Urbina, R. *Temperature effect on the zeta potential and fluoride adsorption at the α -Al₂O₃/aqueous solution interface*. J. Colloid Interface Sci., **2006**, 298, 1.
- [LOT97] Lothenbach, B., Furrer, G., Schulin, R., *Immobilization of Heavy Metals by Polynuclear Aluminium and Montmorillonite Compounds*. Environ. Sci. Technol., **1997**, 31, 1452.
- [LUD90] Ludwig, C., *Zur Chemie von Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂⁷⁺: Deprotonierung und Reaktion mit Cu²⁺*. Diplomarbeit, Universität Bern, Bern, 1990
- [LUE96] Lützenkirchen, J., Behra, Ph., *On the Surface Precipitation Model for Cation Sorption at the (Hydr)oxide Water Interface*. Aquat. Geochem., **1996**, 1, 375.
- [LUE10a] Lützenkirchen, J., Zimmermann, R., Preocanin, T., Filby, A., Kupcik, T., Küttner, D., Abdelmonem, A., Schild, D., Rabung, T., Plaschke, M., Werner, C., Geckeis, H., *The sapphire c-plane electrolyte interface – an attempt to explain contradictory observations*. J. Colloid Interface Sci., **2010**, 157, 61.
- [LUE10b] Lützenkirchen, J., Kupcik, T., Fuss, M., Walther, C., Sarpola, A., Sundman, O., *Adsorption of Al₁₃-Keggin clusters to sapphire c-plane single crystals: Kinetic observations by streaming current measurements*. Appl. Surface Sci., **2010**, 256, 5406.
- [LUE10c] Lützenkirchen, J., Adekola, F., Fédoroff, M., Geckeis, H., Kupcik, T., Lefèvre, G., Plaschke, M., Preocanin, T., Rabung, T., Schild, D., *Characterization of acid-base properties of two gibbsite samples by a multidisciplinary experimental approach*. J. Colloid Interface Sci., **2010**, submitted.
- [MAG06] Magill, J.; Pfennig, G.; Galy, J.; *Karlsruher Nukildkarte*. 7. Auflage; **2006**
- [MAN02] Manceau A., Marcus M.A., Tamura, N., *Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques*. In: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Hrsg. P. Fenter, M. Rivers, N.C. Sturchio, S. Sutton. Mineralogical Society of America, Washington, DC., **2002**, 49, 341.

- [MAN04] Manceau A., Marcus M.A., Tamura, N., Proux, O., Geoffroy, N., Lanson, B., *Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction*. Geochim. Cosmochim. Acta, **2004**, 68, 2467.
- [MAR06] Marques Fernandes, M.d.S., *Spektroskopische Untersuchungen (TRLFS und XAFS) zur Wechselwirkung von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden mit der Mineralphase Calcit*. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg, **2006**
- [MAR08] Marques Fernandes, M., Stumpf, T., Rabung, T., Bosbach, D., Fanghänel, Th., *Incorporation of trivalent actinides into calcite: A time resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) study*. Geochim. Cosmochim. Acta, **2008**, 72, 464.
- [MAR10] Marques Fernandes, M., Stumpf, Baeyens, B., Walther, C., Bradbury, B., *Spectroscopic Identification of Ternary Cm-Carbonate Surface Complexes*. Environ. Sci. Technol., **2010**, 44, 921.
- [MAS09] Mason, S.E., Iceman, C.R., Tanwar, K.S., Trainor, T.P., Chaka, A.M., *Pb(II) Adsorption on Isostructural Hydrated Alumina and Hematite (0001) Surfaces: A DFT Study*. J. Phys. Chem., **2009**, 113, 2159.
- [MCB84] McBride, M.B., Fraser, A.R., McHardy, W.J., *Cu²⁺ interaction with microcrystalline Gibbsite. Evidence for oriented chemisorbed copper ions*. Clays and Clay Minerals, **1984**, 32, 12.
- [MIT05] Mitchell, S.C., *An improved MUSIC model for gibbsite*. Master thesis, Brigham Young University, **2005**
- [MOR94] Morss, L.R., Williams, C.W., *Synthesis of crystalline americium hydroxide, Am(OH)₃, and determination of its enthalpy of formation; Estimation of the solubility-product constants of actinide(III) hydroxides*. Radiochim. Acta, **1994**, 66/67, 89.
- [MOU08] Mourad, M.C.D., Byelov, D.V., Petukhov, A.V., Lekkerkerker, H.N.W., *Structure of the repulsive gel/glass in suspensions of charged colloidal platelets*. J. Phys.: Condens. Matter, **2008**, 20, 494201.
- [NAC05] Nachtegaal, M., Schneidegger, A.M., Dähn, R., Chateigner, D., Furrer, G., *Immobilization of Ni by Al-modified montmorillonite: A novel uptake mechanism*. Geochim. Cosmochim. Acta, **2005**, 69, 4211.

- [NAV01] Navrotsky, A., *High-temperature oxide melt calorimetry of oxides and nitrides*. J. Chem. Thermodynamic, **2001**, 33, 859.
- [NEC98] Neck, V., Fanghänel, Th., Kim, J. I., *Aquatic Chemistry and thermodynamic modeling of trivalent actinides*. Wiss. Ber. - Forschungszent. Karlsruhe, **1998**, 1-108, (in German).
- [NEW03] Newville, M., Livins, P., Yacoby, Y., Rehr, J.J., Stern, E.A., Phys. Rev. B, **2003**, 47, 14126.
- [NEW04] Newville, M., *Fundamentals of XAFS*. University of Chicago, Revision 1.6, Chicago, **2004**
- [OBE04] Obermair, C., *Nanostrukturierung mittels Rasterkraftmikroskopie und Elektrochemie*. 1.Auflage, Cuvillier Verlag: Göttingen, **2004**
- [OST00] Ostergren, J.D., Trainor, T.P., Bargar, J.R., Brown Jr., G.E., Parks, G.A., *Inorganic Ligand Effects on Pb(II) Sorption to Goethite (α -FeOOH)*. J. Colloid Interface Sci., **2000**, 225, 466.
- [PAN03] Panak, P.J., Kim, M.A., Yun, J.I., Kim, J.I., *Interaction of actinides with aluminosilicate colloids in statu nascendi Part II: spectroscopic speciation of colloid-borne actinides(III)*. Colloids Surf. A, **2003**, 227, 93.
- [PAN96] Panak, P.J., *Untersuchungen von intramolekularen Energietransferprozessen in Cm(III)- und Tb(III)-Komplexen mit organischen Liganden mit Hilfe der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie*, Dissertation an der Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität München, **1996**
- [PAU29] Pauling, L., *The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals*. J. Am. Chem. Soc., **1929**, 51, 1010.
- [PER09] www.periodensystem.info/elemente/americium **2009** [zitiert am 08.10.2009],
- [POL10] Polly, R., Schimmelpfennig, B., Rabung, T., Flörsheimer, M., Klenze, R., Geckeis, H., *Quantum chemical study of inner-sphere complexes of trivalent lanthanide and actinide ions on the corundum (0001) surface*. Radiochim. Acta, **2010**, 98, 1.
- [RAB98a] Rabung, T., *Einfluss von Huminstoffen auf die Europium(III)-Sorption an Hämatit*. Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **1997**, 28.

- [RAB98b] Rabung, T., Geckeis, H., Kim J.I., Beck, H.P., *Sorption of Eu(III) on a natural hematite: Application of a surface complexation model*. J. Colloid Interface Sci., **1998**, 208(1), 153.
- [RAB00] Rabung, T., Stumpf, Th., Geckeis, H., Klenze, R., Kim, J.I., *Sorption of Am(III) and Eu(III) onto γ -alumina: experiment and modelling*. Radiochim. Acta, **2000**, 88, 711.
- [RAB04] Rabung, T., Schild, D., Geckeis, H., Klenze, R., Fanghänel, Th., *Cm(III) sorption onto sapphire (α -Al₂O₃) single crystals*. J. Phys. Chem. B, **2004**, 108(44), 17160.
- [RAB05a] Rabung, Th., Pierret, M.C., Bauer, A., Geckeis, H., Bradbury, M.H., Baeyens, B., *Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-montmorillonite and Na-illite. Part I: Batch sorption and time-resolved laser fluorescence spectroscopy experiments*. Geochim. Cosmochim. Acta, **2005**, 69, 5393.
- [RAB06] Rabung, T., Schild, D., Geckeis, H., Wang, X.K., Rothe, J., Denecke, M.A., Klenze, R., Fanghänel, Th., *Cm(III) sorption onto γ -Al₂O₃: New insight into sorption mechanisms by time-resolved laser fluorescence spectroscopy and extended X-ray absorption fine structure*. Radiochim. Acta, **2006**, 94(9-11), 609.
- [REZ04] Rezwan, K., Meier, L.P., Rezwan, M., Vörös, J., Textor, M., Gauckler, L.J., *Bovine Serum Albumin Adsorption onto Colloidal Al₂O₃ Particles: A New Model Based on Zeta Potential and UV-VIS Measurements*. Langmuir, **2004**, 20, 10055.
- [REZ05] Rezwan, K., Meier, L.P., Gauckler, L.J., *A Prediction Method for the Isoelectric Point of Binary Protein Mixtures of Bovine Serum Albumin and Lysozyme Adsorbed on Colloidal Titania and Alumina Particles*. Langmuir, **2005**, 21, 3493.
- [RIG88] Righetto, L., Bidoglio, G., Mercandelli, B., Bellobono, I.R., *Surface interactions of actinides with alumina colloids*. Radiochim. Acta., **1988**, 44/45, 73.
- [RIG91] Righetto, L., Bidoglio, G., Azimonti, G., Bellobono, I.R., *Competitive Actinide Interactions in Colloidal Humic Acid-Mineral Oxide Systems*. Environ. Sci. Technol., **1991**, 25, 1913.
- [RIZ92] Rizkalla, E.N., Choppin, G.R., *Hydration of lanthanides and actinides in solution*. J. Alloys Comp., **1992**, 180, 325.
- [ROB02] Roberts, D.R., Scheinost, A.C., Sparks, D.L., *Zinc Speciation in a Smelter-Contaminated Soil Profile using Bulk and Microspectroscopic Techniques*. Environ. Sci. Technol., **2002**, 36, 1742.

- [ROB03] Roberts, D.R., Ford, R.G., *Kinetics and mechanisms of Zn complexation on metal oxides using EXAFS spectroscopy*. J. Colloid Interface Sci., **2003**, 263, 364.
- [ROT67] Rothbauer, R., Zigan, F., O'Daniel, H., *Verfeinerung der Struktur des Bayerits, Al(OH)₃*. Zeitschrift für Kristallographie, **1967**, 125, 317.
- [ROT06] Rothe, J.; Denecke, M.A.; Dardenne, K.; Fanghänel, T., *The INE-Beamline for actinide research at ANKA*. Radiochim. Acta, **2006**, 94: S. 691-696.
- [RUN00] Runde, W., van Pelt, C., Allen, P.G., *Spectroscopic characterization of trivalent f-element (Eu, Am) solid carbonates*. J. Alloys Comp., **2000**, 303-304, 182.
- [SAA74] Saalfeld, H., Wedde, M., *Refinement of the crystal structure of gibbsite, Al(OH)₃*. Zeitschrift für Kristallographie, **1974**, 139, 129.
- [SCH70] Schoen, R., Robertson, C.E., *Structures of Aluminum Hydroxide and Geochemical Implications*. Am. Mineral., **1970**, 55, 43.
- [SCH07a] Schlegel, M.L., Manceau, A., *Zn Incorporation in Hydroxy-Al- and Keggin Al₁₃-Intercalated Montmorillonite: A powder and Polarized EXAFS Study*. Environ. Sci. Technol., **2007**, 41, 1942.
- [SCH07b] Schlegel, M.L., *Cation sorption at the smectite edges: From transition metals to Y and Lu*. Goldschmidt Conference Abstracts, **2007**, A892.
- [SCH09] Schmidt, M., *Untersuchungen zum Einbaumechanismus von Actiniden und Lanthaniden in Calcium-haltige Sekundärphasen*. Dissertation, Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg, **2009**
- [SHA76] Shannon, R.D., *Revised Effective Ionic radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Cryst., **1976**, A32, 751.
- [SIG89] Sigg, L. Stumm, W., *Aquatische Chemie: eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer*. 4. Aufl., Zürich: vdf, Hochschulverlag an der ETH Zürich, **1989**
- [SIL95] Silva, R.J., Nitsche, H., *Actinide environmental chemistry*. Radiochim. Acta, **1995**, 70/71, 377.
- [SPO99] Sposito, G., Skipper, N.T., Sutton, R., Park, S.H., Soper, A.K., Greathouse, J.A., *Surface geochemistry of the clay minerals*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **1999**, 96, 3358.
- [SPO08] Sposito, G., *The Chemistry of Soils*. 2. Aufl., Hrsg. G. Sposito, New York, Oxford, Oxford University Press, Inc., **2008**

- [STE75] Stein, G., Würzberg, E., *Energy gap law in the solvent isotope effect on radiationless transitions of rare earth ions*. J. Chem. Phys.; **1975**, 62; 208.
- [STU92] Stumm, W., *Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. 1. Aufl., Hrsg. W. Interscience, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, Inc., **1992**
- [STU96] Stumm, W., Morgan, J.J., *Aquatic chemistry - chemical equilibria and rates in natural waters*. 3. Aufl. Environmental Science and Technology, Hrsg. J.L. Schnoor und A. Zehnder, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, Inc., **1996**
- [STU01a] Stumpf, Th., Bauer, A., Coppin, F., Kim, J.I., *Spectroscopic study of Cm(III) Sorption onto γ -Alumina*. J. Colloid Interface Sci., **2001**, 238, 219.
- [STU01b] Stumpf, Th., Rabung, Th., Klenze, R., Geckeis, H., Kim, J.I., *Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Study of the Sorption of Cm(III) onto Smectite and Kaolinite*. Environ. Sci. Technol., **2001**, 35, 3691.
- [STU02a] Stumpf, Th., Fanghänel, Th., *A Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (TRLFS) Study of the Interaction of Trivalent Actinides (Cm(III)) with Calcite*. J. Colloid Interface Sci., **2002**, 249, 119.
- [STU02b] Stumpf, Th., Bauer, A., Coppin, F., Fanghänel, Th., Kim, J.I., *Inner-sphere, outer-sphere and ternary surface complexes: a TRLFS study of the sorption process of Eu(III) onto smectite and kaolinite*. Radiochim. Acta, **2002**, 90, 345.
- [STU04] Stumpf, Th., Hennig, C., Bauer, A., Denecke, M.A., Fanghänel, Th., *An EXAFS and TRLFS study of the sorption of trivalent actinides onto smectite and kaolinite*. Radiochim. Acta, **2004**, 92, 133.
- [STU06] Stumpf, T., Marques Fernandes, M., Walther, C., Dardenne, K., Fanghänel, Th., *Structural characterization of Am incorporated into calcite: A TRLFS and EXAFS study*. J. Colloid Interface Sci., **2006**, 302, 240.
- [STU07] Stumpf, T., Curtius, H., Walther, C., Dardenne, K., Ufer, K., Fanghänel, T., *Incorporation of Eu(III) into Hydrotalcite: A TRLFS and EXAFS Study*. Environ. Sci. Technol., **2007**, 41, 3186.
- [SYL00] Sylwester, E. R., Hudson, E. A., Allen, P. G., *The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite*. Geochim. Cosmochim. Acta, **2000**, 64, 2431.

- [TOW99] Towle, S.N., Bargar, J.R., Brown Jr., G.E., Parks, G.A., *Sorption of Co(II) on Metal Oxide Surfaces*. J. Colloid Interface Sci., **1999**, 217, 312.
- [TRA99] Trainor, T.P., Fitts, J.P., Grolimund, D., Bargar, J.R., Brown Jr., G.E., *Grazing-Incidence XAFS Study of Aqueous Zn(II) sapphire single crystals*. J. Synchrotron Rad., **1999**, 6, 618.
- [TRA00] Trainor, T.P., Brown Jr., G.E., Parks, G.A., *Adsorption and Precipitation of Aqueous Zn(II) on Alumina Powders*. J. Colloid Interface Sci., **2000**, 231, 359.
- [TRA01] Trainor, T.P., Fitts, J.P., Templeton, A.S., Grolimund, D., Brown Jr., G.E., *Grazing-Incidence XAFS Study of Aqueous Zn(II) Sorption on α -Al₂O₃*. J. Colloid Interface Sci., **2001**, 244, 239.
- [TRA02] Trainor, T.P., Templeton, A.S., Brown Jr., G.E., Parks, G.A., *Application of the Long-Period X-ray Standing Wave Technique to the Analysis of Surface Reactivity: Pb(II) Sorption at α -Al₂O₃/Aqueous Solution Interfaces in the Presence and Absence of Se(VI)*. Langmuir, **2002**, 18, 5782.
- [VEI08] Veilly, E., Roques, J., Jodin-Caumon, M.-C., Humbert, B., Drot, R., Simoni, E., *Uranyl interaction with the hydrated (001) basal face of gibbsite: A combined theoretical and spectroscopic study*. J. Chem. Phys., **2008**, 129, 244704.
- [WAN04] Wang, X.K., Rabung, Th., Geckeis, H., Panak, P.J., Klenze, R., Fanghänel, Th., *Effect of humic acid on the sorption of Cm(III) onto γ -Al₂O₃ studied by the time-resolved laser fluorescence spectroscopy*. Radiochim. Acta, **2004**, 92, 691.
- [WED04] Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**
- [WIM92a] Wimmer, H., *Laser-induzierte optische Spektroskopie zur Speziation von f-Elementen in natürlichen aquatischen Systemen. Untersuchung der Übertragbarkeit von Labordaten auf natürliche Verhältnisse*. Dissertation, Institut für Radiochemie, Technische Universität München, München, **1992**
- [WIM92b] Wimmer, H., Klenze, R., Kim, J.I.; *A study of hydrolysis reaction of Curium(III) by time resolved laser fluorescence spectroscopy*. Radiochim. Acta, **1992**, 56, 79.
- [WIJ05] Judith E.G.J. Wijnhoven, J.E.G.J., *Seeded growth of monodisperse gibbsite platelets to adjustable sizes*. J. Colloid Interface Sci., **2005**, 292, 403.
- [WIS10] <http://www.wissenschaft-online.de/abo/lexikon/physik/44>, Zusammensetzung des Kernbrennstoffs bei Leichtwasserreaktoren vor und nach dem Einsatz im Reaktor
- [WU09] Wu, T., Amayri S., Reich T., *Neptunium(V) sorption onto gibbsite*. Radiochim. Acta, 2009, 97, 99.

- [ZHA08] Zhang, L., Tian, C., Waychunas, G.A., Shen, Y.R., *Structures and Charging of α -Alumina (0001)/Water Interfaces Studied by Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy*. J. Am. Chem. Soc., **2008**, 130, 7686.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und ausschließlich die in angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet habe.

Stutensee, den 27.07.2011