

INAUGURAL – DISSERTATION

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

Vorgelegt von

Diplomgeophysikerin Maria do Sameiro Marques Fernandes
aus Luxemburg

Tag der mündlichen Prüfung: 23.05.2006

THEMA

Spektroskopische Untersuchungen (TRLFS und XAFS) zur Wechselwirkung von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden mit der Mineralphase Calcit

Gutachter: Prof. Dr. Thomas Fanghänel

Prof. Dr. Margot Isenbeck-Schröter

Para a minha mae e irma

Für meine Mutter und meine Schwester

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

Ich erkläre hiermit, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2002 bis Mai 2006 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Thomas Fanghänel am Institut für Nukleare Entsorgung im Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Herrn Prof. Dr. Thomas Fanghänel danke ich für die wertvollen Diskussionen sowie für die ausgezeichnete wissenschaftliche Betreuung in dieser Zeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Thorsten Stumpf; vielen Dank für seine ständige Bereitschaft zur Diskussion, die produktive Zusammenarbeit sowie für seine wissenschaftliche und moralische Unterstützung.

Ich möchte mich bei Frau Prof. Dr. Margot Isenbeck-Schröter für die Übernahme des Koreferats bedanken.

Merci à Dr. Bruno Lanson, tes bonnes relations avec l'Allemagne et surtout avec Dr. Andreas Bauer m'ont permis de m'expatrier Outre-Rhin. Merci à Dr. Andreas Bauer de m'avoir permis de rejoindre l'INE.

Ich danke Herrn Dr. Thomas Rabung für seine theoretische sowie praktische Hilfe bei der Spektroskopie und die wissenschaftlichen Diskussionen im Verlauf dieser Arbeit. Danke Herrn Dr. Clemens Walther für seine wertvolle Hilfe bei der Handhabung des Lasersystems.

Bei Herrn Dr. Dirk Bosbach und Herrn Dr. Reinhardt Klenze möchte ich mich für die wissenschaftlichen Anregungen und ihr Interesse an meiner Arbeit sowie ihre Bereitschaft zur Diskussion bedanken.

Danke der EXAFS-Gruppe des Instituts für Nukleare Entsorgung, Frau Dr. Melissa Denecke, Frau Dr. Kathy Dardenne und Herrn Dr. Jörg Rothe, für die Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei den EXAFS-Messungen und der Dateninterpretation.

Merci à Dr. Francis Claret, tes blagues foireuse et tes grognements ont égayé mon quotidien pendant 2 ans.

Danke Claudia, Heike, Lars, Felix, Silvia, Hye Ryun, Elke, Anne, Annick, Eva, Holger und Frank für Eure Freundschaft und unermüdliche Unterstützung in den schönen und weniger schönen Zeiten.

Ich danke Frau Stephanie Heck für die aktive Unterstützung meiner Experimente. Zudem danke ich Herrn Frank Geyer und Frau Silvia Rabung für ihre Hilfe bei den chemischen Analysen.

Für die Herstellung der Durchflussreaktoren sowie für viele andere technische Angelegenheiten gilt mein Dank dem Team der Werkstatt des Instituts für Nukleare Entsorgung.

Weiterhin möchte ich allen nicht namentlichen erwähnten Kollegen des Instituts für Nukleare Entsorgung danken, die mir mit ihrer offenen Art und dem sehr guten Arbeitsklima, meine Arbeit erleichtert haben.

Merci à Jérôme pour son soutien inconditionnel, sa patience, sa compréhension et les nombreux cappuccinos.

Mama, Michèle sem voces tudo isto nao seria possibél, obrigo pelo vosso apoio, amor e paciencia.

INHALT

Abstract

Zusammenfassung

1	<u>Einleitung</u>	- 1 -
2	<u>Kenntnisstand der Literatur</u>	- 6 -
2.1	Aquatische Chemie der Actiniden	- 6 -
2.1.1	Actiniden und Lanthaniden	- 6 -
2.1.2	Oxidationsstufen der Actiniden im wässrigen System	- 8 -
2.1.3	Komplexbildung	- 10 -
2.1.4	Hydrolyse	- 11 -
2.1.5	Carbonatkomplexierung	- 15 -
2.1.6	Festphasen	- 18 -
2.2	Wechselwirkung mit Mineralphasen	- 23 -
2.2.1	Sorptionsprozesse	- 23 -
2.2.1.1	Empirische Sorptionsmodelle	- 24 -
2.2.1.2	Einflussgrössen	- 27 -
2.2.2	Einbauprozesse	- 28 -
2.3	Grundlagen der Photolumineszenz	- 29 -
2.3.1	Spektroskopische Eigenschaften von f-Elementen	- 29 -
2.3.1.1	Elektronenstruktur	- 32 -
2.3.1.2	Intensität der f-f Übergänge	- 36 -
2.3.1.3	Fluoreszenzprozess	- 38 -
2.4	Spektroskopische Speziationsmethoden	- 40 -
2.4.1	Die Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)	- 40 -
2.4.1.1	Fluoreszenzspektroskopie von Cm(III)	- 44 -
2.4.1.2	Fluoreszenzspektroskopie von Eu(III)	- 48 -
2.4.1.3	Fluoreszenzspektroskopie von Am(III)	- 55 -
2.4.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)	- 57 -
3	<u>Untersuchte Mineralphase</u>	- 61 -
3.1	Stoffgruppe der Carbonate	- 61 -
3.1.1	Die Calcit-Reihe	- 62 -
3.2	Thermodynamische Stabilität	- 63 -
3.2.1	Stabilität von Calcit	- 66 -

3.2.2	Oberflächenladung	- 67 -
3.2.3	Keimbildung	- 69 -
3.2.3.1	Wachstumskinetik	- 70 -
3.3	Mischkristalle (Solid Solution)	- 70 -
3.3.1	Einbau von An(III)/Ln(III) in Calcit	- 76 -
3.3.2	Empirische Verteilungskoeffizienten	- 78 -
3.4	Untersuchungen zum Einbau von An(III)/Ln(III) in Calcit: Literaturdaten	- 80 -
4	<u>Experimenteller Teil</u>	- 83 -
4.1	Durchflussexperiment	- 83 -
4.2	Eu(III)/Cm(III)/Nd(III) und Am(III) dotierter Calcit: Ln/An_xCa_{1-x}CO₃	- 86 -
4.2.1	Experimentelle Bedingungen bei ~ pH 8	- 87 -
4.2.2	Experimentelle Bedingungen bei ~ pH 12.5	- 88 -
4.3	Spektroskopie	- 88 -
4.3.1	Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie	- 88 -
4.3.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie	- 90 -
5	<u>Ergebnisse und Diskussion</u>	- 92 -
5.1	Makroskopische Untersuchungen	- 92 -
5.2	Untersuchungen zur Wechselwirkung von An(III) mit Calcit	- 94 -
5.2.1	Cm(III)/Calcit bei pH ~ 8 - TRLFS Untersuchungen	- 94 -
5.2.1.1	Diskussion	- 106 -
5.2.2	Cm(III)/Calcit bei pH 12.5 – TRLFS Untersuchungen	- 108 -
5.2.2.1	Diskussion	- 114 -
5.2.3	Am(III)/Calcit bei pH ~ 8: TRLFS und EXAFS Untersuchungen	- 116 -
5.2.3.1	Diskussion	- 122 -
5.3	Untersuchungen zur Wechselwirkung von Ln(III) mit Calcit	- 124 -
5.3.1	Eu(III)/Calcit bei pH 8: TRLFS und EXAFS Untersuchungen	- 124 -
5.3.1.1	Diskussion	- 136 -
5.3.2	Nd(III)/Calcit	- 137 -
5.3.2.1	Nd(III)/Calcit bei pH 8.1 – EXAFS Untersuchung	- 139 -
5.3.3	Nd(III)/Calcit bei pH 11.5 – EXAFS Untersuchung	- 143 -
5.3.3.1	Diskussion	- 146 -
6	<u>Anhang</u>	- 148 -
6.1	Anhang 1: Standardmethoden	- 148 -

6.2	Anhang 2: Experimentelle Details	- 153 -
6.3	Anhang 3: Verzeichnis der Abbildungen	- 155 -
6.4	Anhang 4: Verzeichnis der Tabellen	- 160 -
7	<u>Literaturverzeichnis</u>	<u>- 162 -</u>

Abstract

Demonstrating the geochemical long-term safety of a nuclear waste repository requires a molecular level understanding of radionuclide behavior in the geosphere. The mobility of released radionuclides depends to a large extent on the reaction of radionuclides in groundwater. In particular, the interaction of radionuclides with minerals including adsorption, ion exchange, and structural incorporation strongly affects their mobility and sequestration. Besides plutonium, neptunium, and the fissions products, the trivalent actinides americium and curium also contribute to the radiotoxicity of nuclear waste.

Interest in the mineral phase calcite (CaCO_3) in the context of nuclear waste repository design is increasing continuously. The reason for this is basically twofold. Calcite is an omnipresent mineral phase in many host rock formations under consideration as potential hosts for nuclear waste repositories. Furthermore, most waste repository designs include cement-based components. Calcite is one of the major secondary alteration products formed during the degradation of cement over geological timescales.

The possibility of structural incorporation of trivalent actinides (An(III)) and lanthanides (Ln(III)) into the calcite lattice through the substitution of Ca^{2+} is supported by considering their cation radii and sorption behavior. The cationic size range spanning the trivalent actinides (Cm^{3+} 97 pm, Am^{3+} 98 pm) and lanthanides (Eu^{3+} 95 pm, Nd^{3+} 98 pm) covers also that of Ca^{2+} (100 pm). The formation of strong An(III) carbonate complexes in solution and the strong affinity of An(III) and Ln(III) for calcite surfaces also supports their incorporation into the calcite structure. An important question for any heterovalent substitution remains: identification of the charge compensation mechanism to maintain electro-neutrality of the host crystal ($\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{An}^{3+}$).

The aim of this work was to characterize and quantify the interaction (sorption and structural incorporation) of the trivalent actinides Am(III) and Cm(III), as well as the trivalent lanthanides Eu(III) and Nd(III), with the mineral calcite at a molecular level by means of Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (TRLFS) and Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS). Through analysis of peak position in fluorescence emission spectra and corresponding excitation spectra and from analysis of fluorescence lifetimes, TRLFS allows the quantitative and qualitative speciation of An(III) and Ln(III). The An(III) and Ln(III) doped calcite crystals investigated were synthesized using a mixed flow-through reactor (MFR). MFR are particularly useful because they allow crystal growth under constant and controlled conditions (saturation state, pH, ionic strength).

Two Cm(III) doped calcite samples (Cm/Calcite I and Cm/Calcite II) with different Me^{3+} content were synthesized at $\text{pH} \sim 8$ and investigated by TRLFS at room and at low temperature. TRLFS measurements at room temperature allowed the characterization of two chemically different Cm(III)/Calcite species (1) and (2), which differ by their fluorescence emission bands and fluorescence lifetimes. Cm(III) species (1) and (2) were observed in both Cm/Calcite I and Cm/Calcite II samples.

Cm(III) species (1) shows a fluorescence emission band at 606.2 nm and a mean fluorescence lifetime of $386 \pm 40 \mu\text{s}$. This fluorescence lifetime correlates with a reduction of the hydration sphere of Cm(III) from nine H_2O molecules in the Cm(III) aquo ion to one H_2O molecule in the first coordination sphere of the Cm/calcite samples. From the small red shift of the fluorescence emission band compared to the emission band of the Cm(III) aquo ion (593.8 nm), the fluorescence lifetime, the broad emission band at low temperature, as well as the fast formation kinetics observed for Cm(III) species (1) we conclude that Cm(III) species (1) corresponds to a surface species. Cm^{3+} substitutes Ca^{2+} in the calcite surface, thereby retaining one H_2O molecule in its hydration sphere.

Cm(III) species (2) shows a fluorescence emission band at 620 nm and a mean fluorescence lifetime of $1874 \pm 200 \mu\text{s}$. Such a long lifetime indicates complete loss of the Cm^{3+} ion hydration sphere. The spectroscopic characteristics (position of the fluorescence emission band and fluorescence lifetime) clearly indicate the Cm^{3+} is incorporated into the calcite structure. Cm^{3+} replaces Ca^{2+} in the calcite structure, thereby losing all coordinating water molecules. TRLFS measurements at low temperature ($< 20 \text{ K}$) show strong splitting of the Cm(III) species (2) fluorescence emission band. This strong splitting proves that Cm^{3+} is incorporated into the crystalline calcite structure but occupies different energy states. These different energy states correspond to different Cm^{3+} "sites", which might be induced by structural deformation or rearrangements around the Cm(III) ion.

A Cm(III) doped calcite sample with low Cm^{3+} content (Cm/Calcite III) was grown at $\text{pH} \sim 12.5$ and investigated by TRLFS at room and at low temperature. TRLFS measurements allowed the identification of different Cm(III) species. These Cm(III) species are clearly distinguishable by their fluorescence emission bands and fluorescence lifetimes. In addition to Cm(III) species (1) and (2), which were identified in the Cm/Calcite I and II samples, an additional Cm(III) species with a fluorescence emission maximum at 609.3 nm and a fluorescence lifetime of $621 \pm 140 \mu\text{s}$ is observed. The measured fluorescence lifetime for this species correlates to approximately 0.5 H_2O or 1 OH^- molecule in the first coordination sphere of Cm^{3+} . The slight red shift, the small increase in fluorescence lifetime, and the

narrow fluorescence emission band compared to the surface Cm(III) species (1) indicates that this Cm(III) species corresponds to CmOH^{2+} incorporated into the calcite structure.

Calcite doped with Am(III) and Cm(III), prepared at $\text{pH} \sim 8$, and having a high Am^{3+} content and a trace Cm^{3+} concentration (Am/Calcite) was investigated by TRLFS and by EXAFS. The small amount of Cm(III) in the Am/Calcite sample allowed identification of the same Cm(III) species (1) and (2) as in Cm/Calcite I and II by the Cm(III) TRLFS spectroscopic features (position of the fluorescence emission band and fluorescence lifetime). Investigation of the Am(III) fluorescence showed that the shape of fluorescence emission spectra changes upon variation in excitation wavelength. This Am(III) fluorescence spectra variation is a clear indication for the presence of at least two Am(III) species in the Am/Calcite sample. The fluorescence emission decay follows a bi-exponential decay and two fluorescence lifetimes were obtained 414 ± 16 ns and 1875 ± 45 ns. Based on comparison of the spectroscopic Cm(III) information obtained in the Cm/Calcite I and Cm/Calcite II samples and in this Am/Calcite sample, we conclude that the Am(III) species with the short fluorescence lifetime is attributed to the Am(III) surface species. The Am(III) species with long fluorescence emission lifetime corresponds to the Am^{3+} incorporated into the calcite lattice.

For the characterization of the interaction of Ln(III) with calcite, Eu(III) doped calcite samples (Eu/Calcite I sample with a high Eu^{3+} content and low doped Eu/Calcite II) were investigated by TRLFS at room temperature and at low temperature. The observed variation in F_1/F_2 ratio and in fluorescence lifetime of the Eu(III) fluorescence emission spectra at room temperature and low temperature, as well as the observed numbers of non-degenerate peaks and fluorescence lifetimes in excitation spectra of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition, allowed identification of two Eu(III) species with different fluorescence emission lifetimes. From the variation of the F_1/F_2 ratio of the Eu(III) fluorescence emission bands and the bi-exponential decay of the fluorescence lifetime, Eu(III) species (1) with a mean lifetime of 738 ± 100 μs and Eu(III) species (2) with a lifetime of 3761 ± 102 μs were identified.

Two F_0 Bands (577.7 nm and 579.1 nm) with different fluorescence emission lifetimes were distinguishable in ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition spectrum of Eu/Calcite I sample at room temperature. Since both the initial and final states are non-degenerate in the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition, any ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition is unique for a give chemical environment. The number of components observed for this transition is therefore related to the number of chemically different Eu(III) environments in the sample. The F_0 band with short fluorescence lifetime (577.7 nm) can be attributed to Eu(III) species (1), in analogy to TRLFS results on Cm/Calcite and Am/Calcite, and corresponds to a Eu(III) surface species. In this species, Eu^{3+} replaces Ca^{2+} in the calcite

surface, thereby retaining one water molecule in its hydration sphere. The F_0 band with a long fluorescence lifetime (579.1 ns) can be attributed to Eu(III) species (2). In analogy to TRLS results for Cm/Calcite and Am/Calcite, Eu(III) species (2) corresponds to an incorporated species with Eu^{3+} replacing Ca^{2+} in the calcite lattice structure, thereby losing its hydration sphere. At low temperature, the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition excitation spectrum exhibits four distinct F_0 bands, which can be attributed to four different Eu(III) calcite species: one surface species with a short fluorescence lifetime and a different Eu(III) species incorporated into the calcite lattice. The incorporated Eu(III) species, must each occupy different “sites”, otherwise distinct F_0 bands would not be observed. Their differences possibly lie in specific local distortion around the Eu^{3+} ion the calcite lattice site. Splitting of the F_0 band at low temperature is in agreement with TRLS investigations at low temperature performed on Cm/Calcite and Am/Calcite.

EXAFS investigations were performed on samples Am/Calcite, Eu/Calcite I, and on two Nd(III) doped calcite samples prepared at pH \sim 8 (Nd/Calcite I) and pH \sim 11.5 (Nd/Calcite II), in order to obtain structural information (bond distances, coordination numbers) on the An(III) and Ln(III) species involved in the interaction with calcite.

The first oxygen shell around the Am^{3+} Ion in the Am/Calcite was characterized from its Am L3 EXAFS. An Am-O bond distance of $2.40 \pm 0.01 \text{ \AA}$ and corresponding coordination number of 6.3 ± 1.13 were obtained. This bond distance and coordination number are close to the ideal crystallographic Ca-O distance (2.36 \AA) and coordination number (6) in calcite, indicating that the major portion of dopant Am(III) replaces Ca^{2+} at in the calcite lattice structure.

During Eu L3 EXAFS measurements performed on the Eu/Calcite I sample, reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} induced by the synchrotron radiation was observed. Such a reaction is only possible if there is no water or OH^- in the coordination sphere of the Eu^{3+} ion. This proves that Eu(III) must be incorporated into the calcite structure. Because of this reduction in the synchrotron beam, EXAFS investigations on Eu/Calcite were not possible. For this reason, the two Nd(III) doped calcite samples Nd/Calcite I and Nd/Calcite II were investigated at the Nd L3 edge. The structural parameters for interatomic distances between Nd and oxygen ($R_{\text{Nd-O1}}$, $R_{\text{Nd-O2}}$) and Nd and carbon ($R_{\text{Nd-C}}$) and their associated coordination numbers obtained for both these samples confirm that Nd^{3+} substitutes Ca^{2+} in the calcite structure.

The bond distances obtained from the EXAFS analysis for Nd/Calcite I prepared at pH \sim 8 ($R_{\text{Nd-O1}}$ $2.43 \pm 0.016 \text{ \AA}$, $R_{\text{Nd-C}}$ $3.27 \pm 0.03 \text{ \AA}$, and $R_{\text{Nd-O2}}$ $3.55 \pm 0.05 \text{ \AA}$) are between 0.06 and 0.14 \AA longer than those expected for the ideal calcite structure (2.36 \AA , 3.21 \AA and 3.41 \AA).

The O₁ coordination number is also found to be slightly higher than the expected six. This increase in Nd-O₁ coordination number and lengthening of bond distances is due to the presence of a Nd(III) surface species, which is known from TRLFS on analogous Eu/Calcite samples to retain one water molecule in its hydration sphere. The structural parameters obtained for the Nd/Calcite II sample prepared at pH ~ 11.5 show a larger Nd-O coordination (7.4 ± 1.5) and longer Nd-O bond distance (Nd-O₁ 2.45 ± 0.013) compared to the values obtained for the Nd/Calcite I sample prepared at pH ~ 8. In analogy to Cm/Calcite II (pH ~ 12.5), the increase of the Nd-O bond distance in Nd/Calcite II can be attributed to the incorporation of a NdOH²⁺ species into the calcite crystal structure.

Combination of two spectroscopic speciation methods, TRLFS and EXAFS, allowed investigation of the sorption and incorporation of trivalent lanthanides and trivalent actinides onto and into calcite at a molecular level. The results of these investigations give us a mechanistic understanding of the process of sorption and incorporation. After the fast sorption of the metal ion, subsequent isostructural incorporation of the An(III) or Ln(III) in the mineral occurs. Ca²⁺ is exchanged against Me³⁺ or MeOH²⁺ in the calcite structure, depending on the pH. Measurements at low temperature show that through the incorporation of An(III) or Ln(III) in calcite, different “sites” surrounding the dopant cation form. These sites may be due to lattice distortion or structural rearrangements around the metal ion in the calcite structure, which may have to do with simultaneous incorporation of defect voids in the host crystal to compensate for excess charge introduced by the dopant cations. Further research to characterize these induced “sites” is subject for future work. This present work will serve as a basis for such further investigations, in order to elucidate the mechanism of charge compensation in this heterovalent substituted system.

Zusammenfassung

Belastbare Prognosen zur Langzeitsicherheit eines nuklearen Endlagers in tiefen geologischen Formationen, basieren auf der Identifizierung und Quantifizierung der relevanten Transport und Rückhaltemechanismen wie sie in natürlichen Grundwässern vorliegen. Das Migrationsverhalten von Radionukliden wird stark beeinflusst durch Reaktionen in Lösung sowie an der Wasser-Mineral Grenzfläche. Dabei können Sorptions- und Einbaureaktionen einen wichtigen Beitrag zur Radionuklidrückhaltung leisten. Für den Nachweis der Langzeitsicherheit eines nuklearen Endlagers, ist es von großer Bedeutung, die Wechselwirkung (Einbau und Sorption) von Radionukliden mit enlagerrelevanten Mineralphasen auf molekularer Ebene zu untersuchen, gebildete Spezies zu charakterisieren und die Reaktionsmechanismen zu klären.

Neben Plutonium, Neptunium und den Spaltprodukten bestimmen die dreiwertigen Actiniden wie Curium und Americium die Langzeitradiotoxizität von radioaktivem Abfall.

Carbonatminerale, insbesondere Calcit ist eine wichtige Komponente der meisten geologischen Formationen, die zur Zeit als potentiell endlagerrelevante Gesteinsformation für die Lagerung hochradioaktiver und langlebiger mittelaktiver Abfälle untersucht werden. Calcit ist auch im Versatzmaterial Bentonit vorhanden und ist eine wichtige Sekundärphase bei der Alteration zementgebundener Materialien (technische Barrieren) die im Kontakt mit salinaren Lösungen stehen. Die Bildung von Carbonatkomplexen in Lösung sowie die starke Wechselwirkung der dreiwertigen Actiniden mit der Calcitoberfläche zeigen, dass die Actiniden eine starke Affinität zu Carbonat besitzen. Aufgrund der ähnlichen Ionenradien von An^{3+} (Cm(III) 97 pm und Am(III) 98 pm) und Ca^{2+} (100 pm im Calcitgitter), ist der strukturelle Einbau von An(III) durch Substitution von Ca^{2+} in die Calcitstruktur denkbar. Bei einer solchen heterovalenten Substitution stellt sich jedoch die Frage nach dem ladungsausgleichenden Mechanismus ($Ca^{2+} \leftrightarrow An^{3+}$).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung (Sorption und Einbau) von dreiwertigen Actiniden (Cm(III), Am(III)) sowie Lanthaniden (Eu(III), Nd(III)) mit der Mineralphase Calcit auf molekularer Ebene untersucht. Als Speziationsmethode wurden die zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) sowie die Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS) eingesetzt.

Die untersuchten An(III) bzw. Ln(III) dotierten Calcite wurden in Durchflussexperimenten (unter konstanten Bedingungen) hergestellt.

Die TRLFS erlaubt die Charakterisierung des Komplexierungszustandes von An(III) bzw. Ln(III) durch die Aufnahme von Emissionsspektren, Anregungsspektren und der Detektion der Lebensdauer des angeregten Zustandes.

Zwei Cm(III) dotierte Calcite (Cm/Calcit I und Cm/Calcit II) mit unterschiedlichen Me^{3+} Gehalten wurden bei pH ~ 8 synthetisiert und mittels der TRLFS sowohl bei Raum- als auch bei Tieftemperatur untersucht. Die TRLFS Untersuchungen bei Raumtemperatur erlaubten die Charakterisierung von zwei unterschiedlichen Cm(III)/Calcit Spezies (1) und (2), die sich durch ihre Fluoreszenzemissionsbande und Fluoreszenzlebensdauer unterscheiden. Die zwei Cm(III) Calcit Spezies wurden in den beiden Cm(III)/Calcit Proben beobachtet.

Cm(III) Spezies (1) zeigt eine Fluoreszenzemissionsbande bei 606.2 nm und eine mittlere Fluoreszenzlebensdauer von $386 \pm 40 \mu s$. Diese Lebensdauer entspricht einer Reduktion der Hydrathülle von 9 H_2O (Cm(III) Aquoion) auf ein H_2O in der ersten Koordinationssphäre des Cm(III). Die relativ schwache Rotverschiebung der Fluoreszenzemissionsbande gegenüber dem Cm(III) Aquoion $Cm(H_2O)_9^{3+}$ (593.8 nm), die Fluoreszenzlebensdauer, die breite Fluoreszenzemissionsbande bei Tieftemperaturmessungen sowie die schnelle Bildungskinetik dieser Cm(III) Spezies lässt den Schluss zu, dass es sich bei Cm(III) Spezies (1) um eine oberflächenkomplexierte Spezies handelt. Das Cm^{3+} wird durch Austausch mit Ca^{2+} in die Calcitoberfläche unter Beibehalt eines Wassermoleküls in seiner Hydrathülle eingebaut.

Cm(III) Spezies (2) zeigt eine Fluoreszenzemissionsbande bei ~ 620 nm und eine mittlere Fluoreszenzlebensdauer $1874 \pm 200 \mu s$. Eine solche lange Lebensdauer entspricht einem Cm(III) ohne H_2O/OH^- in der ersten Koordinationssphäre. Aus der starken Rotverschiebung und der langen Lebensdauer folgt, dass es sich bei dieser Spezies um ein in die Calcitstruktur eingebautes Cm^{3+} handelt (Cm^{3+} ersetzt das Ca^{2+} im Calcitgitter unter Verlust der kompletten Hydrathülle). Diese Cm(III) Spezies wurde auch von Stumpf und Fanghänel beobachtet [1]. Bei Tieftemperaturmessungen wird eine starke Aufspaltung der Fluoreszenzemissionsbande (< 20 K) der Cm(III) Spezies (2) in drei klar unterscheidbare schmalere Fluoreszenzemissionsbanden beobachtet. Auch dieses Aufspalten der Fluoreszenzemissionsbande ist ein klarer Hinweis für eine in die Calcitstruktur eingebaute Cm(III) Spezies. Außerdem zeigt diese Aufspaltung, dass das Cm(III) unterschiedliche diskrete Energiezustände besetzt (unterschiedliche Cm(III) „Sites“).

Ein Cm(III) dotierter Calcit (Cm/Calcit III) mit einem geringen Gehalt an Cm^{3+} wurde bei pH ~ 12.5 synthetisiert und mittels der TRLFS sowohl bei Raum- als auch bei Tieftemperatur untersucht. Die TRLFS Untersuchungen erlaubten die Charakterisierung von unterschiedlichen Cm(III)/Calcit Spezies, die sich durch ihre Fluoreszenzemissionsbande und

Fluoreszenzlebensdauer klar unterscheiden. Neben den bereits in Cm/Calcit I und II beobachteten Cm(III) Spezies ((1) und (2)) wird eine zusätzliche Cm(III) Spezies mit einer Fluoreszenzemissionsbande bei 609.3 nm und einer Emissionslebensdauer von $621 \pm 140 \mu\text{s}$ beobachtet. Diese Lebensdauer entspricht $\sim 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ bzw. 1 OH^- in der ersten Koordinationssphäre des Cm(III). Die Rotverschiebung, die leichte Zunahme der Fluoreszenzlebensdauer gegenüber der oberflächenkomplexierten Spezies und die schmale Fluoreszenzemissionsbande gegenüber der oberflächenkomplexierten Cm(III) Spezies, die eine ähnliche Peakverschiebung zeigt, deuten darauf hin, dass es sich bei dieser Spezies um eine in das Calcitgitter eingebaute CmOH^{2+} Spezies handelt.

An einem Am(III) und Cm(III) dotierten Calcit ($\text{pH} \sim 8$) wurden die Fluoreszenzemission des Am(III) sowie des Cm(III) mit Hilfe der TRLFS charakterisiert. Die im Am/Calcit beobachteten Cm(III) Spezies stimmen mit denen im Cm/Calcit I und II identifizierten Cm(III) Spezies (1) und (2) überein.

Die Untersuchung der Am(III) Fluoreszenzemissionsspektren zeigt, dass die Am(III) Fluoreszenzemissionsspektren sich mit der Anregungswellenlänge ändern. Dies zeigt, dass mindestens zwei Am(III) Spezies vorhanden sind. Die Fluoreszenzabnahme folgt einem bi-exponentiellen Zeitgesetz, zwei Lebensdauern konnten bestimmt werden. Eine Am(III) Spezies mit einer Fluoreszenzemissionslebensdauer von $414 \pm 16 \text{ ns}$ und eine Am(III) Spezies mit einer Emissionslebensdauer von $1875 \pm 45 \text{ ns}$. In Analogie zur Cm(III) Fluoreszenz im Am/Calcit wurden die Am(III) Spezies mit der kurzen Lebensdauer einer oberflächenkomplexierten Spezies zugeschrieben, wobei die lange Lebensdauer der in das Calcitgitter eingebauten Am(III) Spezies zugeschrieben wird. Ähnlich wie für Cm/Calcit wird bei Tieftemperaturmessungen eine starke Aufspaltung der Fluoreszenzemissionsbande beobachtet, was wiederum ein Hinweis für den Einbau von Am(III) in die Calcitstruktur ist.

Bei $\text{pH} \sim 8$ dotierte Eu(III) Calcite mit unterschiedlichem Eu(III) Gehalt wurden mit Hilfe der TRLFS untersucht. Bei Raumtemperatur konnten sowohl mittels der Fluoreszenzemissionsspektren (Variation der Intensität der F_1 und F_2 Bande, Fluoreszenzemissionslebensdauer) als auch mittels des Excitationsspektrums der F_0 Bande (Entartung, Lebensdauer) zwei Eu(III) Spezies identifiziert werden. Die Hypersensitivität des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Übergangs ausgedrückt durch das Intensitätsverhältnis der Banden ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ und ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ sowie die Fluoreszenzlebensdauer zeigen, dass zwei Eu(III) Spezies im Calcit vorhanden sind. Dabei kann Eu(III) Spezies (1) eine mittlere Fluoreszenzemissionslebensdauer von $738 \pm 100 \mu\text{s}$ und Eu(III) Spezies (2) eine mittlere Emissionslebensdauer von $3761 \pm 102 \mu\text{s}$ zugeordnet werden. Eine Lebensdauer von $738 \mu\text{s}$ korrelierte mit einer Eu(III) Calcit Spezies mit einem

H₂O Molekül in der ersten Koordinationssphäre. Eine Lebensdauer von 3761 µs entspricht dem Verlust der gesamten Eu(III) Hydrathülle.

Da der ⁷F₀-Zustand nicht entartet ist, gibt es für jede chemisch unterschiedliche Eu(III) Spezies einen einzigen ⁵D₀→⁷F₀ Übergang. Das Excitationsspektrum der F₀ Bande zeigt zwei F₀ Fluoreszenzemissionsbanden bei 577.7 nm und bei 579.1. Mit unterschiedlichen Delayzeiten variiert die Fluoreszenzintensität dieser Banden. Dies bestätigt, dass diesen ⁷F₀ Banden zwei Eu(III) Spezies mit unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern zugeschrieben werden können. Aufgrund der Fluoreszenzlebensdauern, wird Eu(III) Spezies (1) der oberflächenkomplexierten Spezies zugeschrieben, wobei Eu(III) Spezies (2) der in das Calcitgitter eingebaute Eu(III) Spezies entspricht.

Bei Tieftemperatur spaltet der ⁷F₀ Übergang in vier (577.1 nm, 578 nm, 578.3 nm und 579.4 nm) unterscheidbare Fluoreszenzemissionsbanden auf. Diese ⁷F₀ Übergänge können verschiedene Eu(III) Sites mit unterschiedlichen Fluoreszenzemissionsspektren zugeschrieben werden. Die Aufspaltung bei Tieftemperatur der ⁷F₀ Übergänge steht in guter Übereinstimmung mit den Tieftemperaturmessungen an Cm(III) sowie Am(III) dotiertem Calcit und bestätigen den Einbau von Eu(III) in die Calcitstruktur (verschiedene „Sites“).

TRLFS Untersuchungen erlaubten die Charakterisierung unterschiedlicher An(III) bzw. Ln(III)/Calcit Spezies. Um die Strukturparameter der verschiedenen An(III) bzw. Ln(III)/Calcit Spezies zu bestimmen, wurden An(III) und Ln(III) dotierte Calcite mittels der Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht.

Die EXAFS Untersuchung des bei pH ~ 8 dotierten Am(III) Calcits erlaubte die Charakterisierung der ersten Sauerstoffschale. Für die erste Koordinationsschale (Am-O) wurde eine Bindungslänge von 2.40 ± 0.01 Å und eine Koordinationszahl von 6.3 ± 1.3 gefunden. Die gemessene Am-O Bindungslänge weicht vom Am-O Abstand, der für das Am(III) Aquoion in Lösung gemessen wurde stark ab (2.48 Å [2]) und ist vergleichsweise nahe an dem Wert, der für die Ca-O Bindungslängen (2.36 Å) in der idealen Calcitstruktur gefunden wird. Die bestimmte Koordinationszahl von 6.3 und der Am-O Abstand von 2.40 Å bestätigen den Einbau des Actinids in die Calcitstruktur (Am³⁺ ersetzt das Ca²⁺ in der Gitterstruktur).

EXAFS Untersuchung an bei pH ~ 8 dotierten Eu(III) Calcit zeigten, dass durch Einwirken des Röntgenstrahls ein Teil des Eu³⁺ zu Eu²⁺ reduziert wird. Eine solche Reaktion tritt nur ein, wenn kein Wasser oder OH⁻ in der ersten Koordinationssphäre des Lanthanids vorliegt. Dies ist ein erneuter Hinweis für den Einbau von Eu(III) in das Calcitgitter.

Um Strukturparameter für in Calcit eingebaute dreiwertige Lanthaniden zu erhalten, wurden zwei Nd(III) dotierte Calcite (Nd/Calcit I und Nd/Calcit II) bei pH ~ 8 und pH ~ 11.5 synthetisiert und mittels EXAFS untersucht. Die ermittelten Strukturparameter (Charakterisierung der Nd-O₁, Nd-C und Nd-O₂ Koordination sowie die entsprechenden Bindungslängen) bestätigen, dass in beiden Proben das Nd³⁺ das Ca²⁺ im Kristallgitter ersetzt. Die gemessene Nd-X Bindungslänge für Nd/Calcit I (Nd-O₁ 2.43 ± 0.016 Å, Nd-C 3.27 ± 0.03 Å und Nd-O₂ 3.55 ± 0.05 Å) sowie die Nd-O₁ Koordinationszahl von 7.1 ± 1.4 sind etwas größer als die Ca-X Bindungslängen (Ca-O₁ 2.36 Å, Ca-C 3.21 Å, Ca-O₂ 3.41 Å) sowie die Ca-O Koordinationszahl (6) in der idealen Calcitstruktur. Die Zunahme der Nd-O₁ Bindungslänge und der Nd-O₁ Koordinationszahl im Vergleich zu Ca-O, ist auf das Vorhandensein einer oberflächenkomplexierten Nd(III) Calcit Spezies zurückzuführen.

Auch für Nd/Calcit II sind die ermittelten die Nd-X Bindungslängen Nd-O₁. 2.45 ± 0.013 Å, Nd-C 3.27 ± 0.03 Å und Nd-O₂ 3.54 ± 0.03 Å sowie die Nd-O₁ Koordinationszahl von 7.4 ± 1.5 etwas größer als die Ca-X Bindungslängen und Ca-O Koordinationszahl in der idealen Calcitstruktur. Die Nd-O₁ Bindungslänge (Nd-O₁ 2.45 ± 0.013 Å) sowie Sauerstoffkoordination (7.4) ist leicht größer als die in Nd/Calcit I (pH ~ 8) ermittelte Bindungslänge (Nd-O₁ 2.43 Å) und Sauerstoffkoordination (7.1). Die Zunahme des Nd-O₁ Abstands kann in Analogie zu Cm/Calcit III (pH~12.5) dem Einbau einer NdOH²⁺ Spezies in das Calcitgitter zugeschrieben werden.

Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist mit der Kombination von spektroskopischen Speziationsmethoden den Sorptions- und Einbauprozess von Lanthaniden und dreiwertigen Actiniden auf molekularer Ebene zu untersuchen. Auf die schnelle Sorption des Metallions an der Calcitoberfläche folgt der isostrukturelle Einbau des Fremdions (An(III) bzw. Ln(III)) in das Mineral. Dabei wird das Ca²⁺ im Calcitgitter gegen Me³⁺ bzw. MeOH²⁺ (pH-Wert Abhängigkeit) ersetzt. Messungen bei T ≤ 18K zeigen zudem, dass bei der Dotierung des Calcits unterscheidbare „Sites“ entstehen, die auf Gitterverzerrungen oder Umstrukturierungen um den Fremdion zurückzuführen sind, welche eventuell durch ladungsausgleichende Mechanismen in der Umgebung von Fremdion bedingt sind. Eine genaue strukturelle Charakterisierung dieser induzierten Sites bleibt weiterführenden Arbeiten vorbehalten. Ferner soll diese Arbeit Grundlage sein für nachfolgende Untersuchungen zum Prozess des Ladungsausgleiches beim Einbau von dreiwertigen Ionen in den Calcit.

1 Einleitung

Bei der Nutzung der Kernenergie zur Stromerzeugung, aber auch beim Einsatz von Radionukliden in der Industrie, Medizin und Forschung sowie bei der Stilllegung und dem Abbau kerntechnischer Anlagen fallen radioaktive Abfälle an.

Die wärmeentwickelnden mittel- und hochradioaktiven Abfälle, wie die abgebrannte Brennelemente bzw. die Abfälle aus der Wiederaufarbeitung, stammen zu ca. 98% aus der Stromerzeugung, der Rest aus Forschungsreaktoren. Ungefähr 65% der schwachen – und mittelradioaktiven Abfälle stammen aus Kernkraftwerken und Anlagen, die mit der Stromerzeugung unmittelbar verbunden sind. Die restlichen 35% fallen in Krankenhäusern, in der Industrie und in Forschungsanlagen an.

In Kernkraftwerken entstehen Abfälle als Folge der Kernspaltungsreaktionen, die eine Vielzahl radioaktiver Spaltprodukte erzeugen. Neben der Kernspaltung laufen im Reaktor aber noch weitere Kernreaktionen ab, durch die die Transuranelemente Pu, Np, Am und Cm gebildet werden.

(1.1) zeigt schematisiert die Kernreaktionen bei der Verwendung von U-238 als Kernbrennstoff, welche zur Bildung der Transuranelemente führt. Aus U-238 entstehen bei längerer Bestrahlung Neutroneneinfang und β^- -Zerfall Pu, Np, Am und Cm.

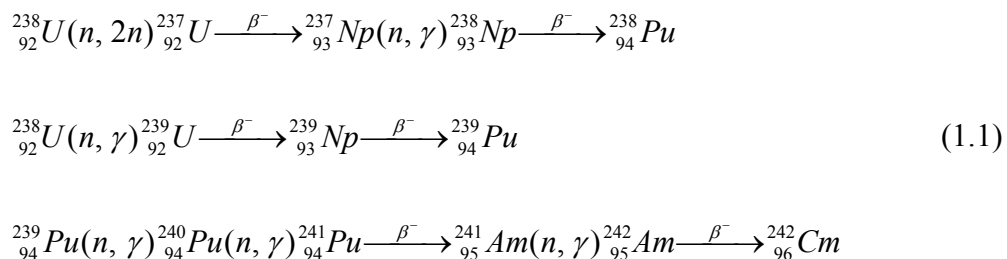


Abb. 1.1 zeigt die Zusammensetzung der Brennelemente im Verlaufe des Reaktorbetriebs. Ein Teil des Urans und Plutoniums lassen sich durch Wiederaufarbeitung des abgebrannten Kernbrennstoffs rezyklieren. Die gebildeten Spaltprodukte und Actiniden Neptunium, Americium und Curium sind hochradioaktiver Abfall und müssen sicher und über lange Zeiträume endgelagert werden.

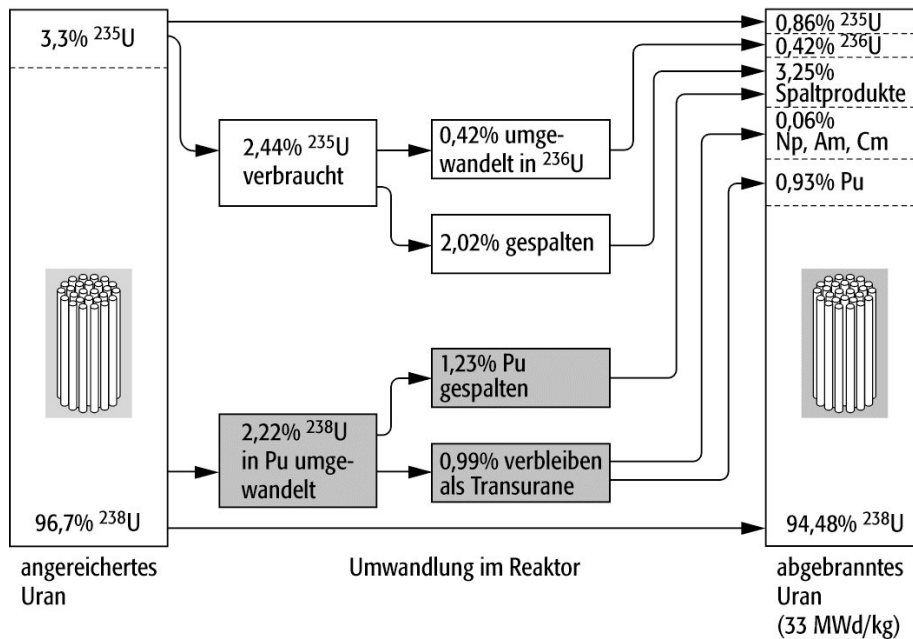


Abb. 1.1: Zusammensetzung des Kernbrennstoffs bei Leichtwasserreaktoren vor und nach dem Einsatz im Reaktor [1]

Die Giftwirkung inkorporierter radioaktiver Substanzen durch ionisierende Strahlung wird als Radiotoxizität bezeichnet. Abb. 1.2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Radiotoxizität. Während die Spaltprodukte wie ^{137}Cs oder ^{90}Sr die Radiotoxizität in den ersten dreihundert Jahren dominieren, wird die Radiotoxizität über längere Zeiträume von den Transuranelementen (Np, Pu, Am, Cm) bestimmt. Folglich konzentrieren sich die Untersuchungen zur Langzeitsicherheit eines Endlagers sehr stark auf die Actiniden.

Radioaktive Abfälle müssen langfristig sicher entsorgt werden, um eine Gefährdung von Mensch und Umwelt zu vermeiden. Ein mögliches Entsorgungskonzept sieht dazu die Lagerung in tiefen geologischen Formationen der kontinentalen Erdkruste vor. In Deutschland wird die Endlagerung aller radioaktiven (hoch- und mittelradioaktiven) Abfälle in tiefen geologischen Formationen (mehrere hundert Meter unter der Erdoberfläche) favorisiert. In anderen Ländern wie z.B. Frankreich wird die Entsorgung von schwach radioaktiven Abfällen oberflächennah (direkt an der Erdoberfläche) als sicher betrachtet. Das angestrebte Ziel einer untertägigen Endlagerung von radioaktiven Abfällen ist, die Abfälle langfristig sicher einzulagern, dauerhaft von der Biosphäre fernzuhalten und zu verhindern, dass sie durch den Transport über den Wasserpfad wieder in die Biosphäre gelangen. Je nach vorhandenen geologischen Voraussetzungen werden für die Endlagerung von hochradioaktiven Abfällen international unterschiedliche Gesteinsformationen als potentielle Wirtsgesteine erforscht. Konzepte für Endlager im Salz, Granit oder Ton wurden entwickelt.

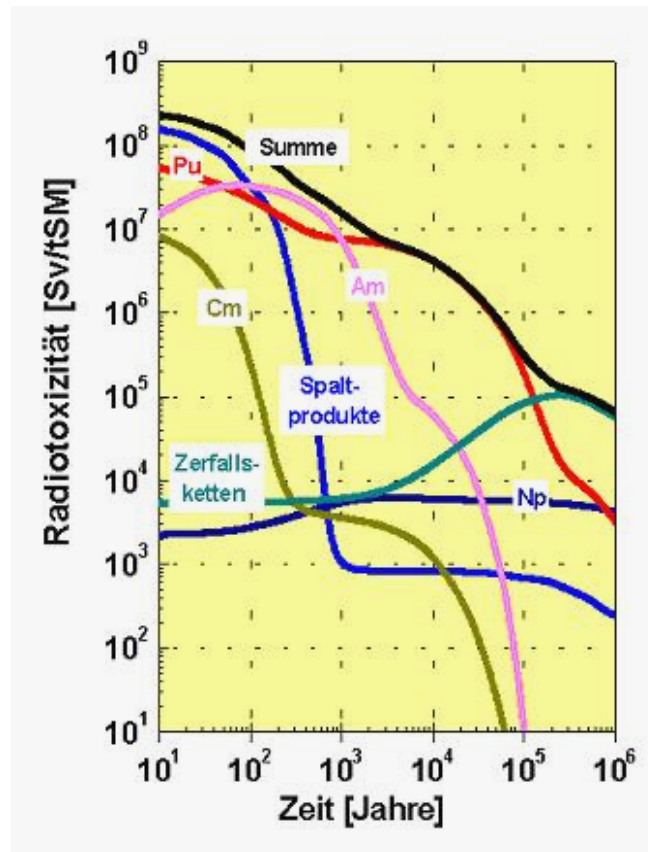


Abb. 1.2: Die Radiotoxizität einer Tonne abgebrannter Brennelemente über einen Zeitraum von einer Million Jahre

Der sichere Einschluss des radioaktiven Abfalls und die Isolation der Abfälle vor Wasserzutritt, soll durch ein System unterschiedlicher Barrieren das sogenannte Multibarrierensystem gewährleistet werden und somit eine Migration der Radionuklide mit dem Grundwasser verhindern. Die technische Barriere besteht aus dem eigentlichen Abfallprodukt (HAW-Glas: verglaster hochradioaktiver Abfall abgebrannter Brennstoff, zementierter mittelaktiver Abfall) und aus geeigneten widerstandsfähigen Behältern. Die unterirdischen Endlagerkavernen werden mit einem Material verfüllt (geotechnische Barriere). Das Verfüllmaterial z.B. Bentonit, soll den Nahbereich des Endlagers gegen Wasserzutritt abdichten und bei etwaige Wasserzutritt die Radionuklide zurückhalten. Die geologische Barriere besteht aus dem umgebenden Wirtsgestein wie z.B. Ton, Granit oder Steinsalz.

Für die Beurteilung der Langzeitsicherheit von Endlagern sind Kenntnisse der Eigenschaften des geologischen Systems sowie der grundlegenden Prozesse für die Mobilisierung, den Transport und die Rückhaltung langlebiger Radionuklide im Multibarrierensystem erforderlich. Die Forschungsarbeiten zur Endlagersicherheit sollen zeigen ob und wie durch das Isolationssystem, bestehend aus technischen, geotechnischen und geologischen Barrieren, sowohl der Grundwasserzutritt zu den Abfällen als auch die

Mobilisierung und den Transport von Radionukliden durch Migration mit dem Grundwasser verhindert bzw. verzögert werden. Voraussagen zur Radionuklidfreisetzung über große Zeiträume, wie sie für Langzeitsicherheitsanalysen gefordert werden, lassen sich jedoch nicht durch die zeitliche Extrapolation makroskopisch beobachteter Phänomene erhalten. Sie kann nur durch das Verständnis relevanter Prozesse auf molekularem Niveau und ihre Anwendung auf natürliche Systeme erfolgen. Zur Prognose eines potentiellen Radionuklidtransports müssen die verschiedenen aquatischen und geochemischen Reaktionen der Radionuklide im Nah- und Fernfeld eines Endlagers charakterisiert und quantifiziert werden. Hierzu zählen eine Vielzahl an Reaktionen in wässrigen Systemen wie Löslichkeit, Hydrolyse, Komplexierung, Redoxreaktionen, Bildung und Stabilität von Kolloiden aber auch Sorptionsprozesse an Mineraloberflächen sowie Einbau in Sekundärphasen.

Das Migrationsverhalten von Actiniden wird stark beeinflusst durch Reaktionen an der Wasser-Mineralphase-Grenzfläche. Dabei können Sorptionsreaktionen an den Mineraloberflächen als auch der strukturelle Einbau von Actiniden während der Bildung von Sekundärphasen oder durch Mitfällung einen wichtigen Beitrag zur Radionuklidrückhaltung leisten. Daher ist es wichtig, alle grundwasserrelevanten Bestandteile sowie alle wichtigen Mineralphasen eingehend zu untersuchen.

In dieser Arbeit geht es darum, die Rückhaltemechanismen der Mineralphase Calcit CaCO_3 zu untersuchen. Calcit ist eine wichtige Komponente vieler Gesteinsformationen. In den Tonen, die zur Zeit als potentiell endlagerrelevante Gesteinsformation in Frankreich (Argilites de Bure), in Belgien (Boom Clay) und in der Schweiz (Opalinus Ton) für die Lagerung hochaktiver und mittelaktiver Abfälle untersucht werden, liegt der Calcitgehalt bei 10-40 Prozent. Calcit ist aber auch eines der wichtigsten sekundären Alterationsprodukte bei der Auflösung von zementgebundenen Materialien (technische Barrieren), die im Kontakt mit salinaren Lösungen stehen und ist auch im Versatzmaterial Bentonit enthalten.

Ziel ist es, die Wechselwirkung (Sorption und struktureller Einbau) von dreiwertigen Actiniden im Vergleich zu dreiwertigen Lanthaniden mit der Mineralphase Calcit CaCO_3 zu charakterisieren. Ein wichtiger Mechanismus ist dabei der strukturelle Einbau. Voraussetzung dafür ist die Tatsache, dass dreiwertige Actiniden sowie dreiwertige Lanthaniden ähnlich Ionenradien wie das zweiwertige Calcium (100 pm) aufweisen und somit die Substitution von Ca^{2+} durch $\text{An}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ im Calcitgitter möglich ist. Die starke Affinität zeigt sich auch in den hohen Verteilungskoeffizienten, die für das An(III)/Ln(III)-Calcit System beobachtet wurden [2-4].

Da die Actinidkonzentrationen unter endlagerrelevanten Bedingungen im Spurenbereich liegen, verlangt die Quantifizierung und Speziation der Actiniden den Einsatz hochsensitiver Speziationsmethoden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung von Am(III), Cm(III) sowie Eu(III) und Nd(III) mit Calcit mittels spektroskopischer Methoden (zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie sowie Röntgenabsorptionsspektroskopie) untersucht. Für die Speziation von Cm(III), Am(III) und Eu(III) eignet sich besonders die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS). Die TRLFS ermöglicht für Cm(III) die Speziation im unteren ppb-Bereich (analytische Nachweisgrenze $5 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) und erlaubt zudem gegenüber Eu(III) eine bessere Differenzierung zwischen verschiedenen Komplexierungsspezies.

2 Kennntnisstand der Literatur

2.1 Aquatische Chemie der Actiniden

Natürliche Grundwässer stellen den wichtigsten Transportpfad zur Ausbreitung von Radionukliden aus einem Endlager in einer tiefen geologischen Formation in die Biosphäre dar. Die in Grundwässern herrschenden chemischen und physikalischen Bedingungen bestimmen das chemische Verhalten der Transuranelemente. Wichtige Einflussgrößen stellen das Redoxpotential (Eh), der pH-Wert, die Temperatur und der Partialdruck des CO₂ dar. Aber auch zahlreiche Grundwasserinhaltsstoffe wie anorganische und organische Liganden, die entweder gelöst oder in kolloidaler Form vorliegen, beeinflussen durch Komplexbildung das Migrationsverhalten von Radionukliden in natürlichen Grundwässern. Ein besseres Verständnis der Wechselwirkung der Radionuklide mit natürlichen Systemen ist nur über die Kenntnis der wässrigen Chemie der Radionuklide möglich.

2.1.1 Actiniden und Lanthaniden

Die Serie der Actiniden (An) reicht von Actinium bis zum Lawrencium und umfasst somit die radioaktiven und künstlichen Elemente der Ordnungszahl 89 bis 103. Die Serie der Lanthaniden (Ln) reicht von Lanthan bis zum Lutetium und umfasst damit die Elemente der Ordnungszahl 57 bis 71 (Abb. 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									

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

Abb. 2.1: Einordnung der f-Elemente in das Periodensystem der Elemente

Die Energien der nd-Orbitale und der (n-1)f-Orbitale der Actiniden und Lanthaniden liegen so dicht beieinander, dass ihre relative Lage zueinander von der Abschirmung der d-Orbitale

durch die nah am Kern liegenden f-Orbitale abhängt [5] (Abb. 2.2). Die Abstände zwischen den Energien der Einelektronen-Zustände $5f$ und $6d$ sind unter vergleichbaren Verhältnissen um $10\,000$ bis $40\,000\text{ cm}^{-1}$ kleiner als die Abstände zwischen den Niveaus $4f$ und $5d$ [6].

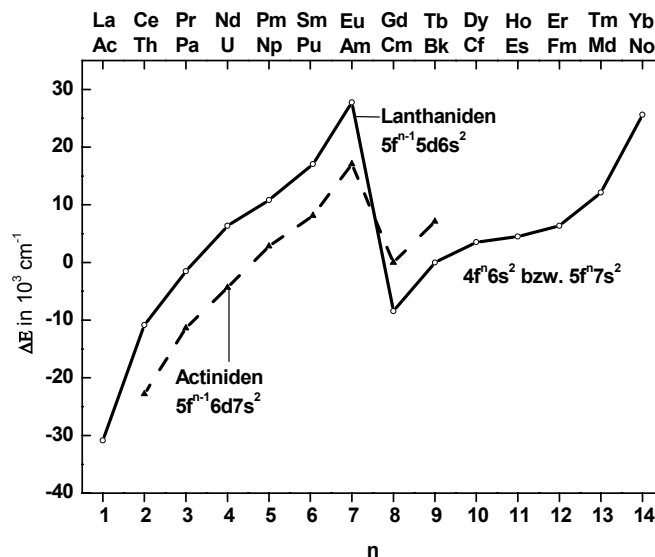


Abb. 2.2: Energiedifferenz zwischen den $(f^{n-1}ds^2)$ - und $(f^n s^2)$ - Konfigurationen der f-Elemente [6]

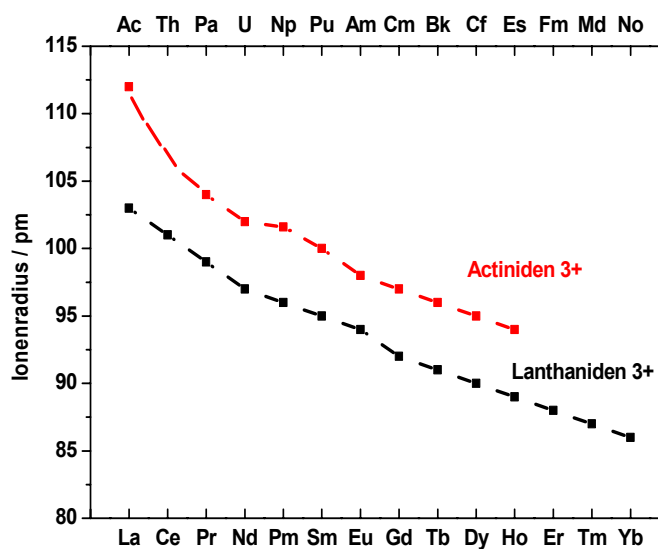


Abb. 2.3: Ionenradien der Actiniden und Lanthaniden in der Oxidationsstufe +3

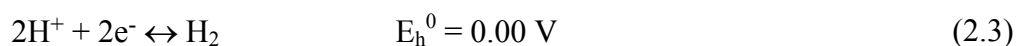
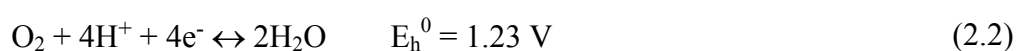
Die Effektivität der Abschirmung wird wiederum von der Orbitalbesetzung bestimmt. Die Elektronenkonfigurationen der ungeladenen Atome weisen daher Unregelmäßigkeiten auf. Im

Gegensatz zu den ungeladen Atomen haben die dreiwertigen Kationen der f-Elemente alle die Elektronenkonfiguration $f^m d^0 s^0$. Durch die Besetzung der f-Orbitale, deren maximale Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit sehr nah am Kern liegt, verringert sich sowohl ihre Energien als auch die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktion. Aus diesem Grund nimmt mit zunehmender Kernladungszahl der Ionenradius systematisch ab, dies ist die sogenannte Lanthaniden-Actinidenkontraktion [7] (Abb. 2.3).

Die Abschirmung der f-Elektronen durch die vollbesetzten s- und p-Elektronen der nächst höheren Schale ist bei den Actiniden schwächer als bei den Lanthaniden ausgeprägt. Ganz allgemein ist im Fall von Konfigurationen f^n mit $n \leq 6$ weniger Energie zur Anhebung eines 5f-Elektrons in ein 6d-Orbital nötig als zur Anhebung eines 4f-Elektrons in ein 5d-Orbital. Dies ermöglicht den 5f-Elektronen im Gegensatz zu den 4f-Elektronen an chemischen Bindungen teilzunehmen. Dieser Befund entspricht der besonderen Neigung der leichteren Actinidenelemente zur Ausbildung relativ hoher Oxidationsstufen. Für die Actiniden Pu, U und Np besteht somit die Möglichkeit, eine Vielzahl an Oxidationsstufen anzunehmen. Umgekehrt ist im Falle von f^n -Systemen mit $n \geq 7$ mehr Energie für einen 5f→6d Übergang als für einen 4f→5d Übergang erforderlich. Dies entspricht der vergleichsweise größeren Neigung der schweren Actiniden zur Ausbildung niedriger Oxidationsstufen. Mit steigender Ordnungszahl verringert sich jedoch die räumliche 5f-Ausdehnung und die Chemie der Actiniden ab $Z \geq 95$ ist mit der Chemie der Lanthaniden zu vergleichen [8] (Löslichkeit der Oxide [9], Hydrolysekonstanten [10] etc.). Tab. 2.1 gibt einen Überblick über die bekannten Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden.

2.1.2 Oxidationsstufen der Actiniden im wässrigen System

Die Oxidationsstufe der Actiniden hat einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktion in natürlichen Grundwässern. Die Redoxchemie in natürlichen wässrigen Systemen limitiert die Oxidationsstufen der Actiniden. Das Redoxpotential E_h und der pH-Wert der Grundwässer sind dabei die wesentlichen Parameter. Die oxidierenden und reduzierenden Reaktionen von Wasser in sauren Lösungen limitieren die möglichen Redoxpotentiale und somit die Oxidationsstufen der Actiniden in Lösung.



E_h^0 : Standard Redoxpotential (1 M ideale Ionenlösung bei 25 °C und 1 bar).

Das Redoxpotential von Wasser ist eine vom pH-Wert abhängige Funktion, da in beiden Gleichungen (2.2) und (2.3) H^+ -Ionen beteiligt sind. Der pH-Wert von natürlichen Grundwässern ist fast neutral (pH 5 bis pH 9) und die Redoxpotentiale überstreichen einen großen Spannungsbereich (-300 bis +500 mV). In Abb. 2.4 ist das E_h -pH Diagramm von Wasser dargestellt.

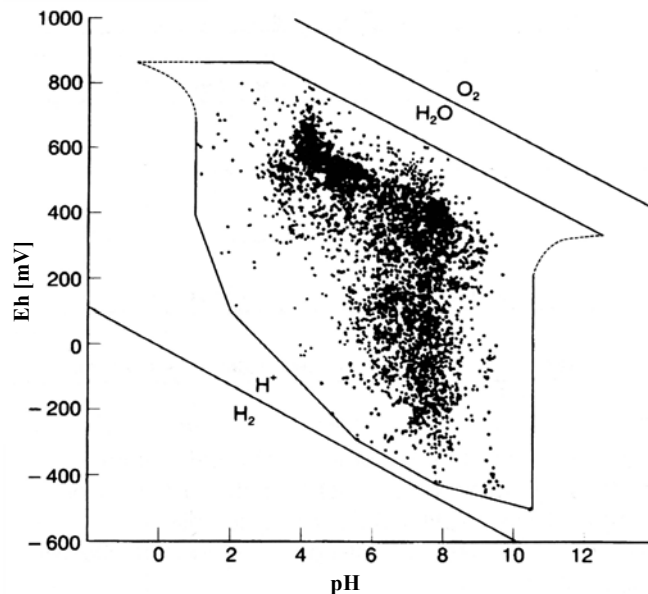


Abb. 2.4: Eh-pH Diagramm für Wasser [10, 11]

Die Zersetzungsgeraden von Wasser beschreiben die Stabilitätsgrenzen gegen Oxidation (O_2) und Reduktion (H_2). Oberhalb der oberen Linie ist H_2O (thermodynamisch) unbeständig und es entsteht $O_2(g)$. Unterhalb der unteren Linie entsteht $H_2(g)$. Actiniden mit einem Potential, das sich zwischen den Stabilitätsgrenzen von Wasser befindet, sind in aquatischer Umgebung stabil. Die eingetragenen Werte sind aus E_h -pH Messungen aus Wässern unterschiedlicher Herkunft zusammengestellt [11].

Bei den Lanthaniden ist in wässriger Lösung bis auf wenige Ausnahmen nur die dreiwertige Oxidationsstufe stabil. Die Actiniden leichten zeigen stattdessen in natürlichen Grundwässern eine Vielzahl von stabilen Oxidationsstufen [12-14].

Drei- und vierwertige Actiniden in saurer Lösung sind als hydratisierte Kationen $An^{3+}_{(aq)}$ und $An^{4+}_{(aq)}$ vorzufinden. Die Actiniden mit höheren Oxidationsstufen An^{5+} und An^{6+} sind in Lösung instabil und bilden daher Oxokomplexe oder „Actinylionen“ [7]. Sie haben eine symmetrische und fast lineare Struktur $(O=An=O)^{n+}$ mit $n = 1$ bzw. 2. Die Actinylionen AnO_2^+ und AnO_2^{2+} sind kinetisch und thermodynamisch sehr stabil. Die kovalente Bindung zwischen dem Actinidion und den zwei Sauerstoffatomen erhöht durch die Elektronegativität des Sauerstoffs die effektive Ladung in der äquatorialen Bindungsebene des Metallions (+2.3

± 0.2 bzw. $+3.3 \pm 0.1$ für AnO_2^+ bzw. AnO_2^{2+}) [15, 16]. Die effektive Ladung der Actiniden nimmt in folgender Reihenfolge ab:



Die Stabilität der unterschiedlichen Oxidationsstufen wird hauptsächlich vom Redoxpotential und vom pH-Wert des Systems bestimmt. Die Redoxreaktionen zwischen An(III) und An(IV) sowie zwischen An(V) und An(VI) sind pH-Wert unabhängig ((2.5), (2.6))



Die Redoxreaktionen zwischen An(V) und An(IV) sind pH-Wert abhängig ((2.7)).



Niedrigere Oxidationsstufen treten daher bei kleineren pH-Werten auf, wogegen die höheren Oxidationsstufen eher dem Anstieg des pH-Wertes bevorzugt werden.

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	$4f^9 s^2$	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

Tab. 2.1: Überblick über die bekannten Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden und ihre jeweilige Elektronenkonfiguration. In Fett die stabilste Oxidationsstufe [17, 18]

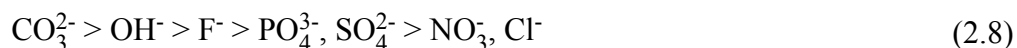
2.1.3 Komplexbildung

Actiniden und Lanthaniden gehören zu den starken Pearsonsäuren, was bedeutet, dass sie stark mit hoch geladenen anionischen Liganden komplexieren. Die Tendenz zur Komplexbildung nimmt mit steigender effektiver Ladung der Actiniden zu. Durch ihre geringe Polarisierbarkeit wechselwirken die Metallionen bevorzugt mit harten Basen.

Actiniden und Lanthaniden gehen ionische Bindungen ein, die Koordinationszahl und die relative Lage des Liganden um das Metallion werden durch sterische und elektrostatische Wechselwirkungen bestimmt. Folglich besteht für eine bestimmte Oxidationsstufe eine limitierte Anzahl an Koordinationszahlen. Für An(III) und An(IV) wurden Koordinationszahlen zwischen 6 und 12 gefunden, für An(V) und An(VI) wurden Werte zwischen 2 und 8 gefunden.

Für das Aquoion An(aq), welches nur H₂O Moleküle in seiner ersten Koordinationssphäre hat, wurden mittels Röntgen- und Neutronendiffraktometrie, NMR und XAFS unterschiedliche Koordinationszahlen (Anzahl an H₂O Molekülen in der ersten Koordinationssphäre) bestimmt: 8-9 für An³⁺, 9-12 für An⁴⁺, 4-5 für AnO₂⁺ und 5-6 für AnO₂²⁺. Für die dreiwertigen Ln(III) Aquoionen wurden identische Koordinationszahlen wie für An(III) ermittelt [19-21].

In natürlichen Wässern liegen zahlreiche Anionen wie HCO₃⁻/CO₃²⁻, F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ in unterschiedlichen Konzentrationen als mögliche Komplexbildner vor. Die Stärke der Komplexbildung steigt für Liganden in der Reihenfolge [22]:



Die Löslichkeit der Actiniden und Lanthaniden in einem natürlichen Grundwasser ist eine für das Migrationsverhalten relevante Größe. Die Löslichkeit in einem solchen Multikomponentensystem wird jedoch von einer Vielzahl von Reaktionen, wie Komplexierung (Bildung ionischer Spezies), Kolloidbildung, Bildung von stabilen/metastabilen Actinid-Festphasen und Sorptionsprozessen beeinflusst, was eine thermodynamische Beschreibung des Löslichkeitsverhalten von Actiniden in natürlichen Grundwässern erschwert.

2.1.4 Hydrolyse

In wässrigen Systemen in Abwesenheit von Carbonaten oder von sonstigen stark komplexierenden Liganden ist im neutralen pH-Bereich die Hydrolyse die wichtigste löslichkeitsbestimmende Reaktion. Die Hydrolyse korreliert mit der Größe der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie ^{el}E_{An-OH} zwischen dem Metallion und dem OH⁻ Liganden [10, 15] (Abb. 2.5):

$$\log \beta_{\text{An}} \propto {}^{\text{el}}E_{\text{An-OH}} \propto (z_{\text{An}}/d_{\text{An-OH}}) \quad (2.9)$$

mit z_{An} die effektive Ladung des Metallions und $d_{\text{An-OH}}$ der Abstand zwischen dem Metallion und dem OH⁻ Liganden d.h die Summe der effektive Ionenradien von Metallion und OH⁻ Ionen.

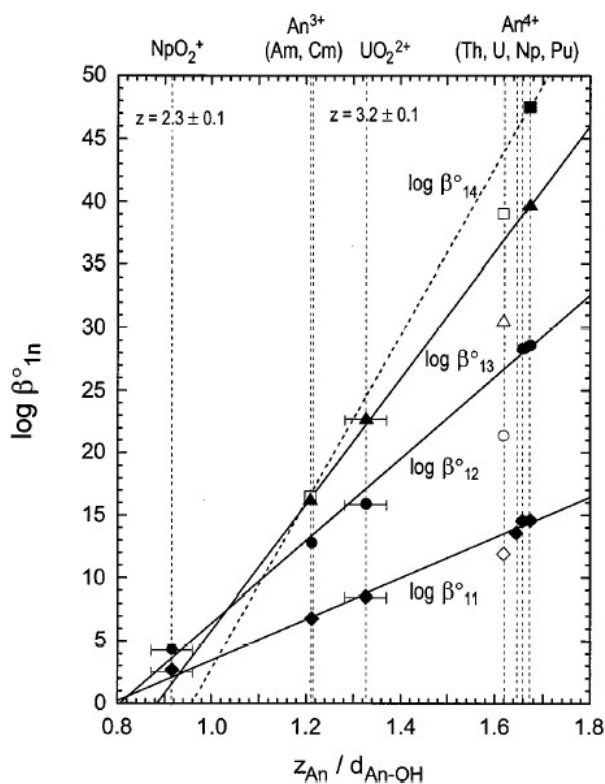


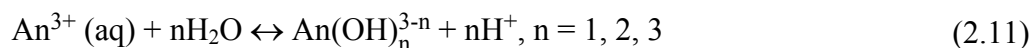
Abb. 2.5: Zusammenhang zwischen den Hydrolysekonstanten und der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie $^{\text{el}}E_{\text{An-OH}}$ zwischen dem Metallion und den OH-Liganden [23]

Die Tendenz zur Hydrolyse nimmt mit zunehmender effektiver Ladung zu und weist für die verschiedenen Oxidationsstufen folgende Reihenfolge auf:



Die Anomalie in der Reihenfolge für die Oxidationsstufen VI und V ergibt sich aus dem Auftreten von penta- und hexavalenten Oxokomplexen AnO_2^+ und AnO_2^{2+} [15, 24].

Die Hydrolyse von dreiwertigen Actiniden ist ab $\text{pH} \geq 6$ nicht mehr vernachlässigbar und folgende Reaktionsgleichungen können formuliert werden:



Ausgehend von diesen Reaktionsgleichungen sind die Hydrolysekonstanten bei konstanter Ionenstärke durch folgende Konzentrationsbeziehungen gegeben:

$$\beta'_{1n} = [\text{An}(\text{OH})_n^{3-n}] / [\text{An}^{3+}][\text{OH}]^n \quad (2.13)$$

Für unendliche Verdünnung gilt:

$$\beta_{1n}^0 = \beta'_{1n} (\gamma_{\text{An}(\text{OH})_n^{3-n}}) / (\gamma_{\text{An}^{3+}})(\gamma_{\text{OH}})^n \quad (2.14)$$

γ_i : Aktivitätskoeffizient der Spezies

Die molare Konzentration OH^- (mol.L^{-1}) lässt sich bei gegebener Ionenstärke aus dem pH-Wert, K_w^0 dem Ionenprodukt des Wassers im Standardzustand bei unendlicher Verdünnung, $a_{\text{H}_2\text{O}}$: der Aktivität des Wassers und dem Aktivitätskoeffizient γ_{OH^-} berechnen:

$$\log [\text{OH}^-] = \text{pH} + \log K_w^0 + \log a_{\text{H}_2\text{O}} - \log \gamma_{\text{OH}^-} \quad (2.15)$$

In der Literatur liegen eine Reihe von Untersuchungen bezüglich der Hydrolyse von Actiniden unterschiedlicher Oxidationsstufen vor [12, 25-27]. Insbesondere für Am(III) wurden eingehende Studien mit verschiedenen experimentellen Methoden, wie Löslichkeitsuntersuchungen [28-30], Extraktion [31, 32], spektroskopischen [29] und anderen Methoden, wie z.B. Elektromigration [33] zur Bestimmung der Hydrolysekonstanten durchgeführt.

Im Falle von Cm(III) gibt es nur wenige Veröffentlichungen, die sich mit der Bestimmung der thermodynamischen Daten von Hydrolysereaktionen befassen [33-36]. Die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie TRLFS [37, 38] ermöglicht über die Rotverschiebung der Fluoreszenzemissionbanden der einzelnen Cm(III) Spezies die Cm(III)-Hydrolysekonstanten zu bestimmen. Spektroskopische Arbeiten von Fanghänel et al. untersuchten die Abhängigkeit der Hydrolysegleichgewichte von Cm(III) und Am(III) in Abhängigkeit von der Ionenstärke [39].

Am(III), Cm(III) sowie die dreiwertigen Lanthaniden Eu(III) und Nd(III) zeigen bezüglich der Chemie in Salzlösung ein analoges Verhalten. Ihre aquatischen Spezies können in erster Näherung mit den selben Komplexbildungskonstanten und Aktivitätskoeffizienten beschrieben werden [40, 41]. Für gleiche Hintergrundelektrolytkonzentrationen zeigen sich keine signifikanten Unterschiede für die Hydrolysekonstanten (β_{1n}^0 $n=1-3$) von Am(III), Cm(III), Nd(III) und Eu(III), und die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Aufgrund experimenteller Schwierigkeiten, wie die geringe Löslichkeit bzw. die starke Oberflächensorption der gebildeten Hydrolysespezies, weisen die abgeleiteten Hydrolysekonstanten je nach verwendeter Methode eine weite Streubreite auf [40-42]. Dies zeigt sich auch bei den Fehlerangaben im kürzlich publizierten NEA-TDB Review [41] zu den vorgeschlagenen Bildungskonstanten der Am(III)-Hydrolysekomplexe bei $I = 0$:

$$\log \beta_{11}^0 = 6.6 \pm 0.5 \quad (2.16)$$

$$\log \beta_{12}^0 = 12.9 \pm 0.7 \quad (2.17)$$

$$\log \beta_{13}^0 = 15.8 \pm 0.5 \quad (2.18)$$

Diese Konstanten bei $I = 0$ können mit Hilfe der SIT oder der Pitzer Gleichung auf NaCl oder NaClO₄ Lösungen gegebener Ionenstärke umgerechnet werden.

Abb. 2.6 zeigt die von Neck et al. berechnete Am(III) Speziesverteilung, die auf ähnlichen Hydrolysekonstanten basiert ($\log \beta_{11}^0 = 6.7 \pm 0.3$; $\log \beta_{12}^0 = 12.8 \pm 0.8$; $\log \beta_{13}^0 = 16.3 \pm 0.5$)

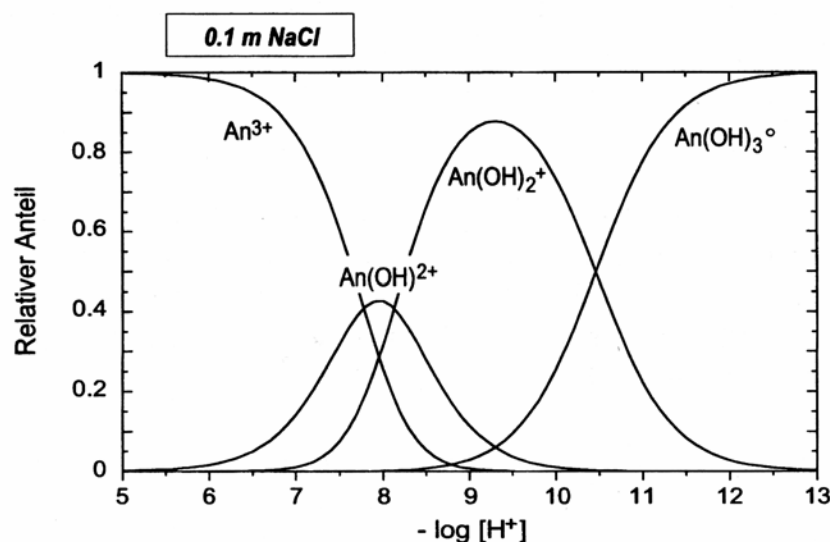


Abb. 2.6: Relativer Anteil der jeweiligen Am(III)-Spezies als Funktion des pH-Wertes bei einem elektrolytischen Hintergrund von 0.1 M NaCl

Dieser Speziesplot zeigt, dass unter natürlichen Grundwasserbedingungen ($6 \leq \text{pH} \leq 9$), das $An^{3+}(\text{aq})$ und die ersten beiden Hydrolysespezies nebeneinander vorliegen. Für den pH-Bereich $\leq \text{pH} 6$ spielt der Hydrolyseprozess nur eine untergeordnete Rolle. Im Gegensatz dazu liegt An(III) für $\text{pH} \geq 8.5$ nahezu völlig hydrolysiert vor. Die Spezies $An(OH)_3(\text{aq})$ bildet sich ab pH 9. Die Bildung der anionischen Spezies $An(OH)_4^-$ wurde mittels TRLFS nur bei hohen Ca^{2+} Konzentrationen und hohem pH Wert beobachtet [43]. Eine Hydrolysekonstante wurde jedoch nicht bestimmt. Bei hohen Na^+ Konzentrationen wurde diese Actiniden Spezies nicht beobachtet. Bernkopf bestimmte anhand von Löslichkeitsuntersuchungen in 0.1 M NaClO₄ die Hydrolysekonstante für die anionische Spezies $Eu(OH)_4^-$ ($\beta'_{14} = 18.57 \pm 0.5$) [44, 45].

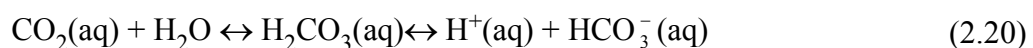
Bei der Untersuchung des Sorptionsmechanismus von An^{3+} an Mineraloberflächen stellt oberhalb pH 6 die Hydrolyse immer eine Konkurrenzreaktion zur Sorption des An(III) dar. Nur wenn das Verhältnis von Mineraloberfläche zur Kationenkonzentration groß genug ist, kann das Gleichgewicht zu Gunsten der Sorption verschoben werden. Die TRLFS erlaubt im

Spurenkonzentrationsbereich zu arbeiten, so dass die Sorption geringer Mengen An(III) an die Mineraloberfläche die dominierende Reaktion ist.

2.1.5 Carbonatkomplexierung

Carbonate sind als gesteinsbildendes Mineral, sowie als gelöstes CO₂ in natürlichen Systemen allgegenwärtig. Vor allem das CO₃²⁻ Ion trägt wegen der starken Komplexierung von Actiniden zur Erhöhung der Löslichkeit im neutralen sowie im alkalischen pH-Bereich bei. Die Konzentrationen an Hydrogencarbonat und Carbonat in Lösung, die im Gleichgewicht mit der Gasphase stehen, werden durch den CO₂ Partialdruck in der Gasphase und durch den pH-Wert bestimmt [40].

Die Löslichkeit von CO₂ und die Dissoziationsgleichgewichte der Kohlensäure können wie folgt formuliert werden:



Ausgehend von diesen Reaktionsgleichungen sind die Gleichgewichtskonstanten auf Konzentrationsbasis wie folgt definiert [40]:

$$K'_H = [\text{CO}_2(\text{aq})]/p\text{CO}_2 = K_H^0/\gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})} \quad (2.22)$$

$$K'_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2(\text{aq})] = K_1^0(a_{\text{H}_2\text{O}}\gamma_{\text{CO}_2(\text{aq})}/\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{HCO}_3^-}) \quad (2.23)$$

$$K'_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] = K_2^0(\gamma_{\text{HCO}_3^-}/\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}) \quad (2.24)$$

wobei K'_n ($n = \text{H}, 1$ und 2) die Gleichgewichtskonstanten in einem gegebenen Medium,

K_n^0 ($n = \text{H}, 1$ und 2) die Gleichgewichtskonstanten für unendliche Verdünnung ($I = 0$),

γ_i : Aktivitätskoeffizient der Spezies i , $a_{\text{H}_2\text{O}}$: Aktivität vom Wasser.

Für die Gleichgewichtskonstanten bei $I = 0$ wurden folgende Werte bestimmt [46]:

$$\log K_H^0 = -1.482 \quad (2.25)$$

$$\log K_1^0 = -6.337 \quad (2.26)$$

$$\log K_2^0 = -10.339 \quad (2.27)$$

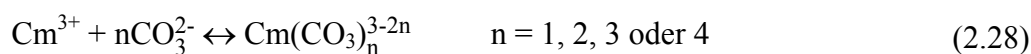
Da in Carbonatlösung die Ionen H^+ , OH^- , HCO_3^- und CO_3^{2-} über die Dissoziationsgleichgewichte von Wasser und Kohlensäure miteinander im Gleichgewicht stehen, liegen im Carbonatsystem stets mehrere Komplexbildner nebeneinander vor.

Für die Carbonatkomplexierung von dreiwertigen Actiniden finden sich in der Literatur eine Reihe von Arbeiten zur Bestimmung der thermodynamischen Konstanten. Insbesondere für Am(III) wurden zahlreiche Untersuchungen mit verschiedenen Methoden, wie Löslichkeitsuntersuchungen [44, 47-49], Extraktion [50, 51] und spektroskopischen Methoden durchgeführt [37, 48, 52].

Die Untersuchungen der Carbonatkomplexierung von Curium mittels TRLFS [53-55] zeigten, dass ausschließlich reine Carbonatkomplexe $\text{Cm}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$ gebildet werden (mit $n = 1 - 4$ bei steigender Carbonatkonzentration). Früher postulierte Hydrogencarbonatkomplexen $\text{Am}(\text{HCO}_3)_n^{3-n}$ [51, 56] und gemischten Hydroxocarbonat-Komplexen $\text{Am}(\text{OH})_y(\text{CO}_3)_z^{3-y-2z}$ [44, 56] wurden dabei nicht gefunden.

In Analogie zu der Hydrolysereaktion bewirkt die Komplexierung von Cm(III) mit Carbonatliganden eine Rotverschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzemissionsbande bei gleichzeitigem Anstieg der Intensität der Emission [57]. Für den Tetracarbonatkomplex $\text{Am}(\text{CO}_3)_4^{5-}$ sind lediglich die aus TRLFS Untersuchungen mit Cm(III) stammenden Daten bekannt [54].

Für die Bildung der Komplexe kann folgende Gleichung aufgestellt werden:



$$\beta'_{1n} = [\text{Cm}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}] / ([\text{Cm}^{3+}] [\text{CO}_3^{2-}]^n) \quad (2.29)$$

Für unendliche Verdünnung gilt ($I = 0$):

$$\beta^0_{1n} = \beta'_{1n} (\gamma_{\text{Cm}^{3+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} / \gamma_{\text{Cm}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}}) \quad (2.30)$$

Folgende Bildungskonstanten ($I = 0$) für Cm(III) - Carbonatkomplexe wurden berechnet [40]

$$\log \beta^0_{11} = 8.1 \pm 0.3 \quad (2.31)$$

$$\log \beta^0_{12} = 13.0 \pm 0.6 \quad (2.32)$$

$$\log \beta^0_{13} = 15.2 \pm 0.4 \quad (2.33)$$

$$\log \beta^0_{14} = 13.0 \pm 0.3 \quad (2.34)$$

Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von Hydrogencarbonatkomplexen trivalenter Actiniden und Lanthaniden wurden mittels Extraktionsuntersuchungen sowie mittels TRLFS mit Cm(III) bestimmt [51, 53, 58]. Die publizierte Werte für den Komplex $\text{Am}(\text{HCO}_3)^{2+}$ bzw. $\text{Ln}(\text{HCO}_3)^{2+}$ liegen in der gleichen Größenordnung ($\log \beta' = 1.2$ bis 2.0). Die Konstanten belegen die relativ schwachen Komplexierungseigenschaften des HCO_3^- -Ions.

In Abb. 2.7 und Abb. 2.8 ist die Speziation der Komplexierung dreiwertiger Actiniden in Gegenwart von Carbonat in Abhängigkeit vom pH-Wert bei zwei unterschiedlichen CO_2 -

Partialdrücken dargestellt (1 M NaCl). Die Speziation zeigt, dass die Carbonatkomplexierung in den zwei Systemen schon im neutralen bzw. schwach alkalischen Bereich die dominierende Reaktion darstellt. Nur in einer CO_2 Atmosphäre von 1 bar und bei pH-Werten ≤ 6 trägt der Hydrogencarbonatkomplex ($\log \beta' = 1.90 \pm 0.2$ [40, 41]) merklich zur Speziation bei. In natürlichen aquatischen Systemen unter atmosphärischen CO_2 -Partialdruck ($p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$ atm) wird die Bildung des Hydrogencarbonatkomplexes vollständig unterdrückt. Der Anteil der ersten Hydrolysespezies erreicht hier einen Wert von $\approx 20\%$. Bei erhöhten CO_2 Drucken findet nahezu keine Hydrolyse statt, und die reinen Carbonatkomplexe dominieren das System.

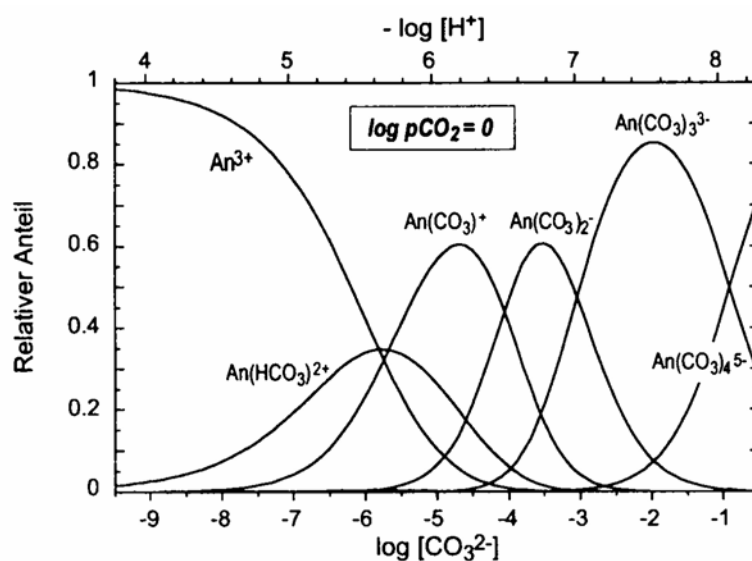


Abb. 2.7: Relative Anteile der An(III) Spezies als Funktion der CO_3^{2-} und H^+ Konzentration bei $p\text{CO}_2 = 0$ [40]

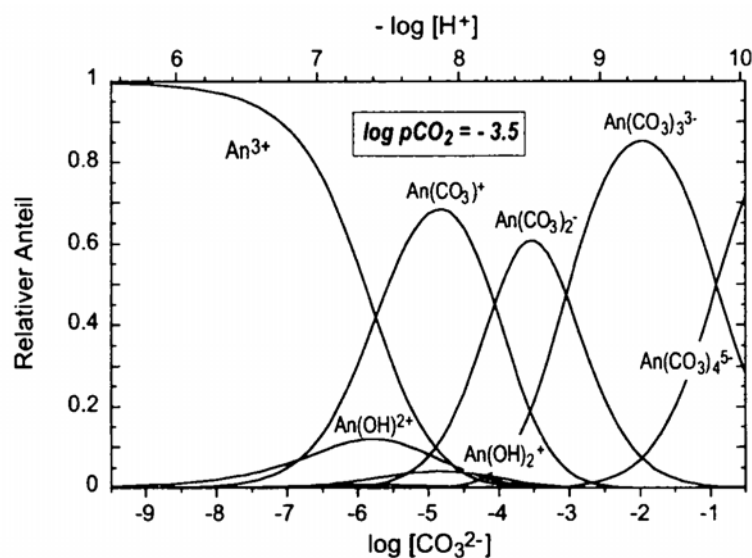


Abb. 2.8: Relative Anteile der An(III) Spezies als Funktion der CO_3^{2-} und H^+ Konzentration bei $p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$ in 1 M NaClO_4 [40]

Abb. 2.9 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Sorptionsmechanismus von An^{3+} an Mineraloberflächen wie z.B. an Montmorillonite und der Speziation in Lösung. Bei einem CO_2 -Partialdruck $pCO_2 = 10^{-2}$ und in 0.1 M NaCl Lösung ist das Maximum der Sorption an der Mineraloberfläche im neutralen pH-Bereich. Unterhalb pH 6 ist das $An^{3+}(aq)$ die vorwiegende An(III) Spezies. Ab pH 8 bewirkt die Bildung von negativ geladenen An(III) Spezies $An(CO_3)_2^-$, $An(CO_3)_3^{3-}$ die Abnahme der Sorption (elektrostatische Abstoßung zwischen der negativ geladenen An(III) Spezies und der negativ geladenen Montmorillonite Oberfläche). Die Modellierung der Speziation zeigt, dass die Sorption hauptsächlich von der Präsenz von positiv geladenen An(III) Spezies (An^{3+} , $An(OH)^{2+}$, $An(CO_3)^+$) in Lösung abhängt.

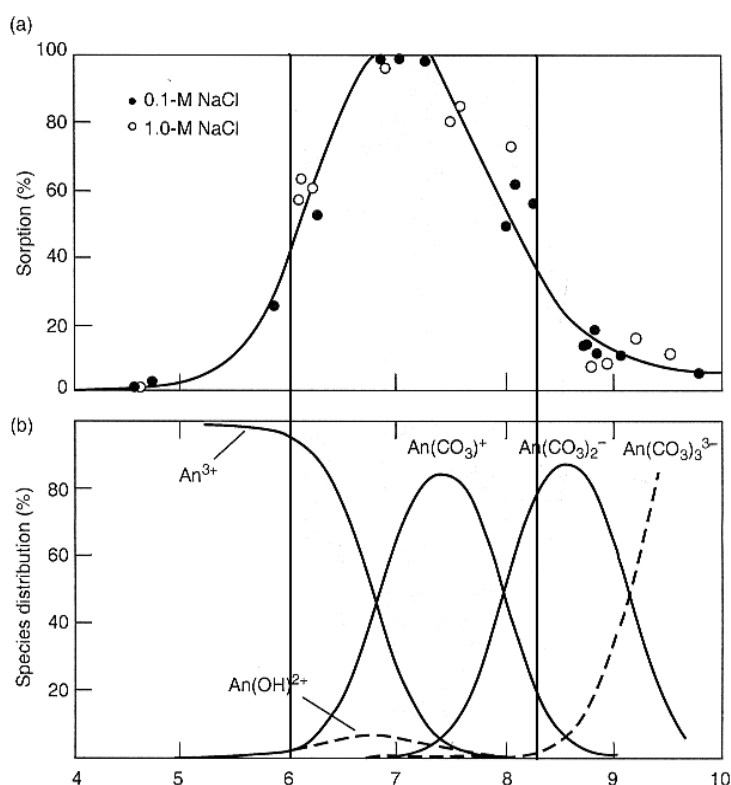


Abb. 2.9: Zusammenhang zwischen An(III) Speziation in Lösung und der Sorption an Montmorillonite (0.1 M NaCl, $pCO_2=10^{-2}$) [59]

2.1.6 Festphasen

In natürlichen aquatischen Systemen sind neben Phosphaten und Silikaten, die Oxide, Hydroxide und Carbonate die thermodynamisch stabilen löslichkeitsbestimmenden Lanthanid/Actinid Festphasen. Untersuchungen zur Bildung von Actiniden-Festphasen wurden hauptsächlich mit Am(III) durchgeführt. Für Am(III) sind, analog zu dreiwertigen

Lanthaniden folgende Hydroxyde und Carbonate bekannt [9, 10, 30, 60-68]: AmOH_3 , AmOHCO_3 , $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2$.

Die Bestimmung der thermodynamischen Löslichkeitsprodukte sowie die Charakterisierung von amorphen sowie kristallinen Actinid und Lanthanid Festphasen erfolgt durch Methoden wie Kristallstrukturanalyse (XRD), Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse (DTA/TG), sowie durch spektroskopische Untersuchungen (FT-IR, TRIFS und EXAFS) und Löslichkeitsmessungen. Die Hydroxid- und Carbonatphasen von An(III) und Ln(III) besitzen die gleichen stöchiometrischen Zusammensetzungen und Kristallstrukturen, doch ist eine quantitative Übertragung der Löslichkeitsprodukte der Ln(III)-Carbonate auf die entsprechende An-Verbindung im Gegensatz zu den thermodynamischen Daten aquatischer Spezies nicht möglich. Kleine Unterschiede in Ionenradien können Unterschiede von Größenordnungen in den Löslichkeitsprodukten der isostrukturellen Verbindungen bewirken. Die eindeutige Charakterisierung unter bestimmten Bedingungen (pH, pCO_2 , Carbonatkonzentration) von löslichkeitsbestimmenden An(III)-Festphasen wird erschwert, da die Umwandlung einer frisch gefällten amorphen in eine alterierte, kristalline Festphase und der Grad der Kristallinität von zahlreichen Faktoren wie Temperatur, Behandlung des Bodenkörpers, Alterierungszeit, Partikelgröße, Zusammensetzung der Lösung sowie von der spezifischen α -Aktivität beeinflusst wird. Abhängig von den experimentellen Bedingungen können sich kristalline, mikrokristalline und amorphe Bodenkörper mit unterschiedlicher Anzahl von Kristallwasser-Molekülen bilden.

Im Folgenden wird näher auf die Festphasen von Am(III) als Stellvertreter dreiwertiger Actiniden eingegangen. In Abwesenheit von Carbonat in Lösung kommt es hauptsächlich zur Ausfällung von $\text{Am}(\text{OH})_3$. In Gegenwart von Carbonat in Lösung und in Abhängigkeit vom pCO_2 , pH und Ionenstärke kommt es zur Ausfällung von AmOHCO_3 , $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3$ und $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2$.

Americium(III)-Hydroxid: $\text{Am}(\text{OH})_3$

Die Löslichkeit von Am(III)-Hydroxid wird durch das Gleichgewicht bestimmt



Das Löslichkeitsprodukt in einem gegebenen Medium ist hierbei definiert als:

$$K'_{sp} = [\text{Am}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 \quad (2.36)$$

Für unendliche Verdünnung ($I = 0$) gilt:

$$K_{sp}^0 = K'_{sp} \cdot \gamma_{\text{Am}^{3+}} \cdot (\gamma_{\text{OH}^-})^3 \quad (2.37)$$

$\gamma_{\text{Am}^{3+}} \cdot \gamma_{\text{OH}^-}$: Aktivitätskoeffizient von Am^{3+} und OH^-

Die von der NEA-TDB empfohlenen Werte für das amorphe und kristalline Am(III)-Hydroxid bei $I = 0$ sind gegeben durch [41]:

$$\text{Am(OH)}_3(\text{am}) \quad \log K_{sp}^0 = -25.1 \pm 0.6 \quad (2.38)$$

$$\text{Am(OH)}_3(\text{cr}) \quad \log K_{sp}^0 = -26.4 \pm 0.6 \quad (2.39)$$

Unter Annahme dieser Löslichkeitsprodukte für die amorphe und kristalline Phase lassen sich die Löslichkeitskurven für Am(OH)_3 bei einer Ionenstärke von $I = 0.1 \text{ M}$ berechnen (Abb. 2.10). Das Löslichkeitsprodukt der amorphen Festphase liegt im betrachteten pH-Bereich um eine Größenordnungen höher als das der kristallinen Phase. Die Löslichkeit des amorphen als auch des kristallinen Hydroxids sinkt von pH 6 bis pH 13 um ~ acht Größenordnungen.

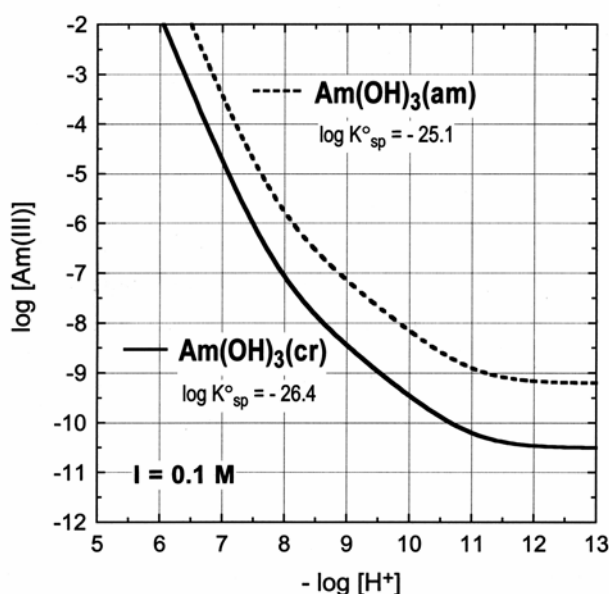
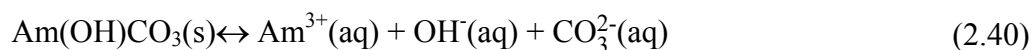


Abb. 2.10: Löslichkeit von $\text{Am(OH)}_3(\text{am})$ und $\text{Am(OH)}_3(\text{cr})$ in carbonatfreier Lösung bei $I = 0.1 \text{ mol/l}$ [40]

Americium(III)-Hydroxocarbonat: AmOHCO_3

Das Gleichgewicht für die Auflösung von Am(III)-Hydroxocarbonat



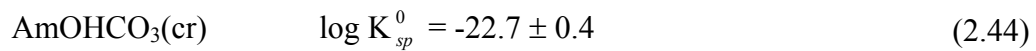
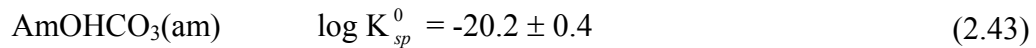
wird bestimmt durch das Löslichkeitsprodukt in einem gegebenen Medium:

$$K'_{sp} = [\text{Am}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2.41)$$

Für unendliche Verdünnung gilt $I = 0$:

$$K_{sp}^0 = K'_{sp} \gamma_{\text{Am}^{3+}} \gamma_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (2.42)$$

Die von der NEA-TDB empfohlenen mittleren Löslichkeitswerte für $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ und $\text{AmOHCO}_3(\text{am})$ bei $I = 0$ [41]:



Americium(III)-Carbonat: $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3$

Die Löslichkeit von Am(III)-Carbonat wird durch das Gleichgewicht



bestimmt. Das Löslichkeitsprodukt in einem gegebenen Medium ist hierbei definiert als:

$$K'_{sp} = [\text{Am}^{3+}]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^3 \quad (2.46)$$

Für unendliche Verdünnung gilt $I = 0$:

$$K_{sp}^0 = K'_{sp} (\gamma_{\text{Am}^{3+}})^2 (\gamma_{\text{CO}_3^{2-}})^3 (a_w)^x \quad (2.47)$$

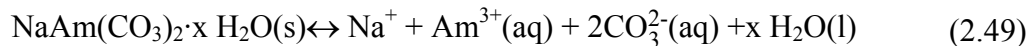
wobei a_w : die Aktivität vom Wasser

Das von der NEA [41] empfohlene Löslichkeitsprodukt entspricht dem mittleren Wert



Natrium-Americium(III)-Carbonat: $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_2$

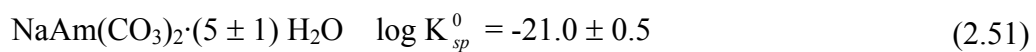
In Gegenwart von Na^+ in Lösung kann sich auch das Natrium-Americium-Doppelcarbonat bilden. Das Gleichgewicht für die Auflösung des Natrium-Americium-Doppelcarbonats



wird beschrieben durch das Löslichkeitsprodukt K'_{sp} in einem gegebenen Medium:

$$K'_{sp} = [\text{Na}^+] [\text{Am}^{3+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^2 \quad (2.50)$$

Für $I = 0$ empfiehlt die NEA folgenden Wert für das Löslichkeitsprodukt [41]:



Die Berechnung der Stabilitätsbereiche der bekannten Am(III)-Festphasen im System Na-OH-CO₃-Cl-H₂O dient der Vorhersage des unter gegebenen Randbedingungen zu erwartenden Bodenkörpers. Abb. 2.11 zeigt den Stabilitätsbereich von Am(OH)₃(cr), Am₂(CO₃)₃(s) und NaAm(CO₃)₂(s) und AmOHCO₃(cr) in 0.1 M NaCl Lösung. Die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den Konzentrationen von H⁺ bzw. OH⁻ und CO₃²⁻ sind für verschiedene CO₂-Partialdrücke als gestrichelte Linie dargestellt. Man sieht, dass in carbonathaltigen Lösungen, AmOHCO₃(cr) oder NaAm(CO₃)₃ als thermodynamisch stabile Festphasen zu erwarten sind. Am₂(CO₃)₃(am) liegt praktisch über den gesamten Bereich nur

als metastabiler Bodenkörper vor, der sich in $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_3$ oder $\text{AmOHCO}_3(\text{cr})$ umwandelt. $\text{NaAm}(\text{CO}_3)_3$ ist selbst bei niedrigen Na^+ Konzentrationen von 0.1 M und relativ niedrigen CO_3^{2-} -Konzentrationen thermodynamisch gegenüber $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ begünstigt [40]. In carbonatfreien Lösungen oder in Lösungen mit höheren OH^- Konzentrationen mit einem geringen Carbonatgehalt ($\text{pCO}_2 < 10^{-6}$), ist $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ die löslichkeitsbestimmende Festphase.

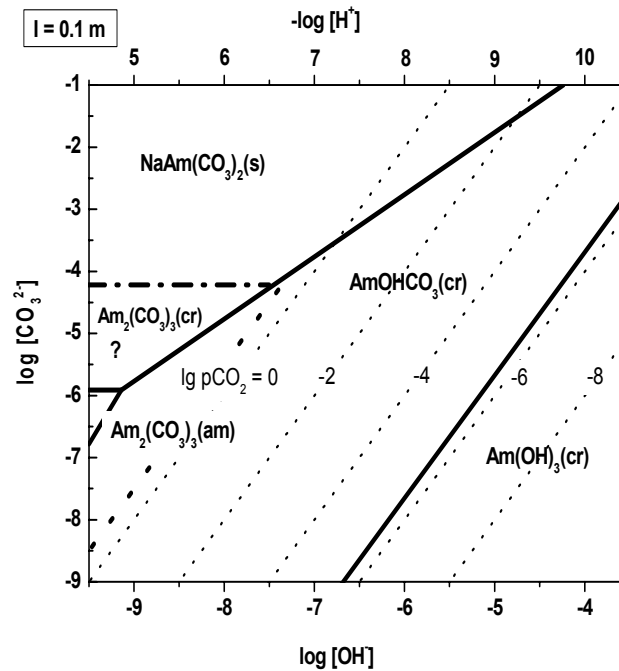


Abb. 2.11: Stabilitätsbereich der Am(III)-Festphasen bei $I = 0.1 \text{ M}$ und 25°C [40]

2.2 Wechselwirkung mit Mineralphasen

Wechselwirkungen von Radionukliden mit Mineraloberflächen an der Festphasen-Flüssigkeitsgrenze beeinflussen entscheidend deren Migrationseigenschaften. Die Anreicherung von Actiniden an der Mineraloberfläche oder im Mineral bewirkt deren Abnahme in der wässrigen Phase und trägt somit zur Retardierung der Radionuklide in die Biosphäre bei. Man unterscheidet zwei unterschiedliche Mechanismen zur Retardierung der Radionuklide:

- Sorption an Mineraloberflächen (Grenzflächenwechselwirkung)
- Einbau durch Mitfällung von Radionukliden (Kopräzipitation) während der Bildung einer neuen Mineralphase oder während der Auflösung-Wiederausfällung einer vorhandenen Mineralphase.

2.2.1 Sorptionsprozesse

Die Sorption von Kationen an Mineraloberflächen kann über unterschiedliche Mechanismen erfolgen (Abb. 2.12).

- Innersphärische Komplexe: Die Wechselwirkung zwischen dem Kation und der Oberfläche zeigt einen kovalenten Bindungsanteil und kann als teilkoordinative Bindung verstanden werden [69]. In diesem Fall kommt es zu einem teilweisen Verlust der Hydrathülle des Kations.
- Aussersphärische Komplexe: Diese Art der Oberflächenanbindung wird durch elektrostatische Wechselwirkungen (van der Waals Wechselwirkungen, Dipol-Dipol Wechselwirkungen, Ion-Dipol Wechselwirkungen etc. oder Ionenpaarbildung) dominiert. In diesem Fall nähert sich das Kation unter Beibehaltung seiner Hydrathülle bis auf eine bestimmte Distanz an die Oberflächengruppen an.

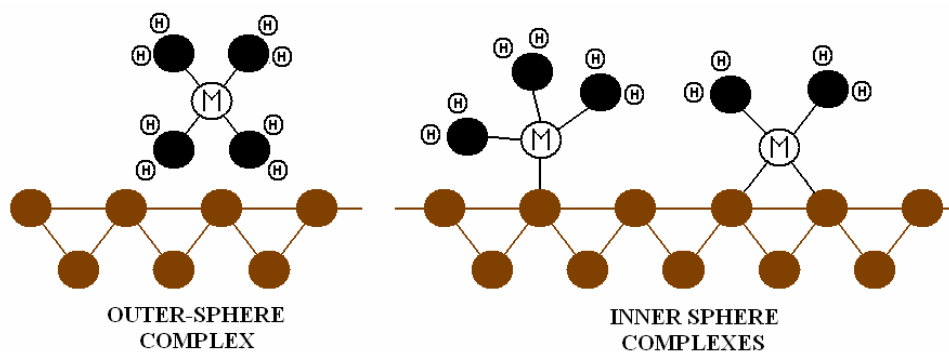


Abb. 2.12: Schematische Darstellung der Bildung von Oberflächenkomplexen. Die Kationen können sowohl als innersphärische Komplexe (Inner-sphere) oder aussersphärische Komplexe (Outer-sphere) sorbieren

Die meisten in der Natur vorkommenden Oxide zeigen in wässrigem Medium Hydroxylgruppen an der Oberfläche, die Adsorptionsreaktionen mit gelösten Stoffen ermöglichen. Diese OH-Gruppen reagieren, je nach pH-Bereich als Säure oder als Base, d.h. sie sind amphoter. Diese Reaktionen können folgendermaßen formuliert werden:



wobei $\equiv\text{S-OH}$ eine oberflächen OH-Gruppe darstellt.

Dementsprechend werden Säuerkonstanten für diese OH-Gruppen definiert:

$$K_{a_1}^s = (\equiv\text{S-OH}) [\text{H}^+] / (\equiv\text{S-OH}_2^+) \quad (2.54)$$

$$K_{a_2}^s = (\equiv\text{S-O}^-) [\text{H}^+] / (\equiv\text{S-OH}) \quad (2.55)$$

Die Oberflächenkonzentrationen ($\equiv\text{S-OH}$) werden in mol/m^2 (spezifische Oberfläche) oder mol/g (der festen Phase) ausgedrückt.

Kationen können durch Austausch mit den Protonen an diese OH-Gruppen gebunden werden, ähnlich wie bei Liganden in Lösung:



Dabei werden Protonen freigesetzt.

Die Konstanten für die Bindung der Kationen an die oberflächen OH-Gruppen werden definiert als:

$$K_1^s = (\equiv\text{S-OM}^{(n-1)+}) [\text{H}^+] / (\equiv\text{S-OH}) [\text{M}^{n+}] \quad (2.57)$$

2.2.1.1 Empirische Sorptionsmodelle

Verteilungskoeffizienten

Der Verteilungskoeffizient K_d beschreibt den Zusammenhang zwischen der Konzentration des Metallions in Lösung und die Konzentration an sorbiertem Metallion.



M: Metallion in der Lösung (g/l); $\equiv\text{SM}$: sorbiertes Metallion (g/kg)

Der Verteilungskoeffizient K_d wird wie folgt formuliert:

$$K_d = [\equiv\text{SM}] / [\text{M}] \quad (2.59)$$

Der K_d -Wert ist stark von den Messbedingungen abhängig wie z.B. pH, Temperatur, Ionenstärke und Zusammensetzung, Konzentration an gelöstem $\text{CO}_2(\text{aq})$. Der K_d gibt keine Information zum Bindungsmechanismus. Das Vorliegen des thermodynamischen Gleichgewichts wird vorausgesetzt.

Sorptionsisothermen

Eine Beschreibung von Sorptionsprozessen gelingt durch die Erstellung von Sorptionsisothermen, welche den Zusammenhang zwischen der Konzentration an Adsorptionsplätzen und der Konzentration an sorbierten Metallkationen bei konstanter Temperatur beschreiben. Sorptionsisothermen werden oft in batch Experimenten bestimmt. Zwei Gleichungen, Langmuir und Freundlich, beschreiben diese Isothermen. Beide sagen aus, dass die sorbierte Menge mit steigender Konzentration des Sorbats in der Gleichgewichtslösung wächst. Der Zuwachs nimmt allerdings mit zunehmender Sorbatkonzentration ab. Der Grund dafür ist, dass sich die Oberfläche mehr und mehr absättigt und dadurch die weitere Sorption, durch coulombischen Wechselwirkungen zwischen den an der Oberfläche sorbierten und den gelösten Kationen in der Lösung, erschwert wird.

Langmuir-Isotherm

Die Langmuir-Isotherme geht von der einfachen Annahme aus, dass bei Adsorption die Adsorptionsplätze S auf der Oberfläche eines Festkörpers durch die zu adsorbierenden Spezies (Metallion) M aus der Lösung mit einer 1:1 Stöchiometrie besetzt werden:



Wobei S die Anzahl Oberflächenplätze des Adsorbens, M Metallionenkonzentration in Lösung darstellt und SM die Konzentration an sorbierten Metallkationen beschreibt.

Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes erhält man die Langmuir-Adsorptionskonstante K_L für die Sorptionsreaktionen:

$$K_L = [SM]/[S] \cdot [M] = \exp(-\Delta G_{ads}^0/RT) \quad (2.61)$$

Die maximale Anzahl an Oberflächenplätzen, S_T :

$$[S_T] = [S] + [SM] \quad (2.62)$$

Gleichungen (2.61) und (2.62) ergeben die Langmuir Gleichung:

$$[SM] = [S_T] \cdot (K_L[M]/(1 + K_L[M])) \quad (2.63)$$

K_L : Langmuir-Adsorptionskonstante; $[S_T]$: Gesamtkonzentration an Oberflächenplätze (mol/kg); $[M]$: Metallionenkonzentration in Lösung (mol/l); $[SM]$: Konzentration an sorbierten Metallkationen (mol/kg)

Die Langmuir-Isotherme ist eine Verbesserung gegenüber dem Verteilungskoeffizienten. Die Einführung der maximalen Anzahl an Oberflächenplätzen S_T , berücksichtigt Übersättigungseffekte. Jedoch geht man wie beim Verteilungskoeffizienten von

Gleichgewichtsbedingungen aus. Der K_L -Wert ist stark von der konstanten Lösungszusammensetzung abhängig und wird sehr stark vom pH-Wert beeinflusst.

Freundlich -Isotherme

Das Langmuir-Modell geht von einer limitierten Anzahl an Sorptionsplätzen aus, wobei die Freundlich-Isotherme von einer unlimitierten Anzahl an Sorptionsplätzen ausgeht. Das Freundlich Modell wird durch das Massenwirkungsgesetz wie folgt beschrieben:



Die Freundlich-Isotherme wird wie folgt formuliert:

$$K_F = [SM]/[M]^{1/n} \quad (2.65)$$

K_F : die Freundlich-Adsorptionskonstante K_F

Sorptionskonstanten wie K_d , K_L und K_F sind systemabhängig und geben keine strukturellen Information zum Sorptionsprozess.

In Abb. 2.13 werden die Sorptionsisothermen schematisch dargestellt. Die Langmuir-Gleichung ist nur im niedrigen Metallkonzentrationsbereich gültig (Bereich A). Bei kleinen Konzentrationen nähert sich die Funktion (2.63) einer Ursprungsgerade mit der Steigung 1. Bei höheren Metallkonzentrationen werden Steigungen <1 erhalten und die Sorption kann mit der Freundlich-Isotherme beschrieben werden (Bereich B). Bei weiterer Erhöhung der Metallionenkonzentration kann die Sorption weder durch den Ansatz nach Langmuir noch nach Freundlich beschrieben werden. Der Sorptionsprozess wird durch Oberflächenfällung abgelöst (Bereich C). Der Bereich D beschreibt den Prozess der Fällung aus der Lösung durch überschreiten der Löslichkeitsprodukte.

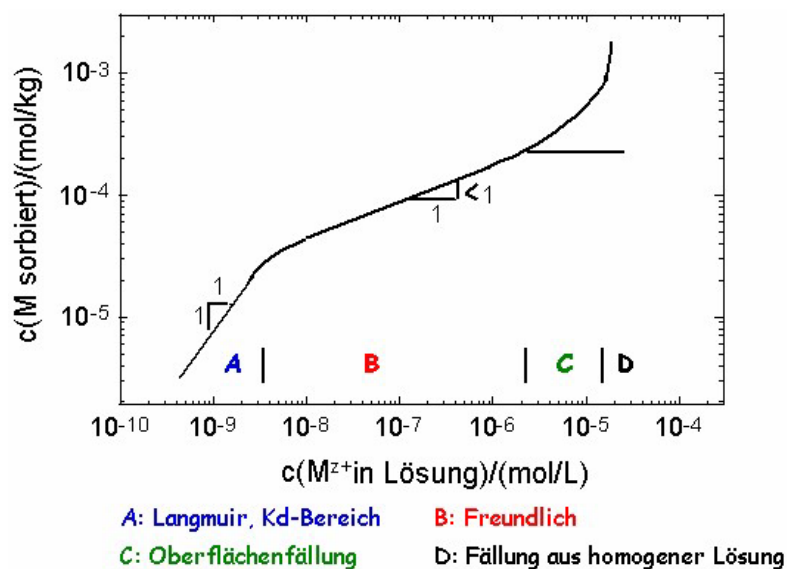


Abb. 2.13: Schematische Darstellung einer Sorptionsisotherme für die Sorption von Kationen an Mineraloberflächen

2.2.1.2 Einflussgrößen

Experimentelle Lösungsparameter wie z.B. der pH-Wert, Ionenstärke als auch Matrixeigenschaften wie Oberflächenladung des Minerals oder die Größe der Sorptionsoberfläche haben einen Einfluss auf den Sorptionsprozeß.

Die elektrische Ladung auf einer Oberfläche beeinflusst sehr stark den Sorptionsprozeß. Die elektrische Ladung auf einer Oberfläche kann im Prinzip verursacht werden durch:

- isomorphe Substitution im Kristallgitter
- chemische Reaktionen an der Oberfläche wie z.B. Säure-Base Reaktionen oder inner-sphere Sorptionsreaktion können zur Oberflächenladung beitragen:

Reaktion an Oxidoberflächen wie



ergeben eine positive bzw. negative Ladung an der Oberfläche. Die Ladung ist dann von der Zusammensetzung der Lösung und an der Oberfläche ablaufenden Reaktionen abhängig.

Gl. (2.67) zeigt, dass der pH-Wert einen starken Einfluss auf die Bildung von inner-sphere Komplexen hat. Zur Beschreibung der Säure-Base Eigenschaften von Mineraloberflächen ist der Punkt an dem die Oberflächenladung null wird (zero charge point), d.h. wo $\sum(\text{positive Ladungen}) = \sum(\text{negative Ladung})$ von besonderem Interesse. Der pH-Wert bei dem dies der Fall ist, wird als pH_{ZCP} (zero charge point) bezeichnet. Der ZCP ist für jedes Mineral charakteristisch. Für Oxidphasen ist die Lage des ZCPs abhängig von der relativen Affinität der Oberfläche für H^+ und OH^- . Bei der Carbonatphase Calcit (CaCO_3), wird der ZCP von Ionen wie HCO_3^- , Ca^+ , CO_3^{2-} und $\text{CO}_2(\text{aq})$ bestimmt.

Ein weiterer Lösungsparameter, der die Sorptionsprozesse beeinflusst, ist die Ionenstärke der Lösung. Dieser Einfluss kann anhand zweier einfacher Modelle beschrieben werden. Bei höheren Ionenstärken wird angenommen, dass die Ionen mit Gegenladung sich in einer starren Doppelschicht befinden. Dieses Modell bezeichnet man als Helmholtz-Doppelschicht Modell (Abb. 2.14). Eine Abnahme der Ionenstärke hat als Konsequenz eine diffuse Verteilung der Gegenionen in der Doppelschicht. Das Gouy-Chapman-Modell (Abb. 2.14) berücksichtigt die elektrostatischen Kräfte und die thermischen Bewegungen, um die Verteilung der Gegenionen in der Nähe der Oberfläche zu beschreiben.

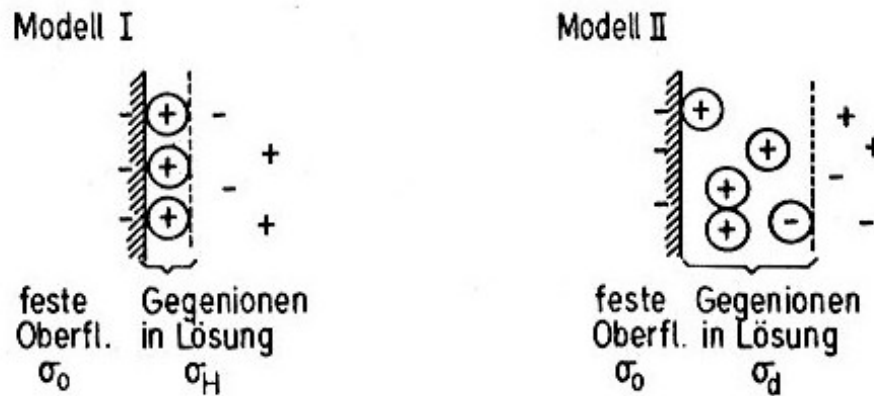


Abb. 2.14: Einfache Modelle der Doppelschicht in der Nähe einer geladenen Oberfläche. Modell I: Bei hoher Ionenstärke: Helmholtz-Doppelschicht. Modell II: Bei niedriger Ionenstärke: Gouy-Chapman Modell [71, 72]

2.2.2 Einbauprozesse

Einbau durch Mitfällung erfolgt entweder während der Ausfällung einer Mineralphase in übersättigter Lösung oder durch Umstrukturierung während der Auflösung-Wiederausfällung einer vorhandenen Mineralphase in gesättigter Lösung.

Man unterscheidet zwischen zwei Ausfällungsmechanismen, welche eingehend in 3.2.3 beschrieben werden:

- Homogene Keimbildung
- Heterogene Keimbildung

Die Verteilung der Radionuklide in Spurenkonzentrationen in Mineralphasen ist vom Einbaumechanismus abhängig. Man unterscheidet 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 eher bei großer Übersättigung d.h. weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt (hohe Ausfällungs- oder Wachstumsraten, spontane Keimbildung) wobei der Einbau durch Substitution eher bei niedriger Übersättigung d.h. nahe am thermodynamischen Gleichgewicht (kontrolliertem Wachstum) erfolgt.

2.3 Grundlagen der Photolumineszenz

Der Begriff Photolumineszenz beschreibt Prozesse, bei denen Moleküle absorbierte Lichtenergie in Form von elektromagnetischer Strahlung wieder abgeben. Übergänge zwischen gleicher Spinmultiplizität werden als Fluoreszenz bezeichnet, wobei Übergänge die eine Spinumkehr erfordern Phosphoreszenz genannt werden. Abb. 2.15 zeigt das Jablonski-Diagramm zur Beschreibung des Lumineszenzprozesses.

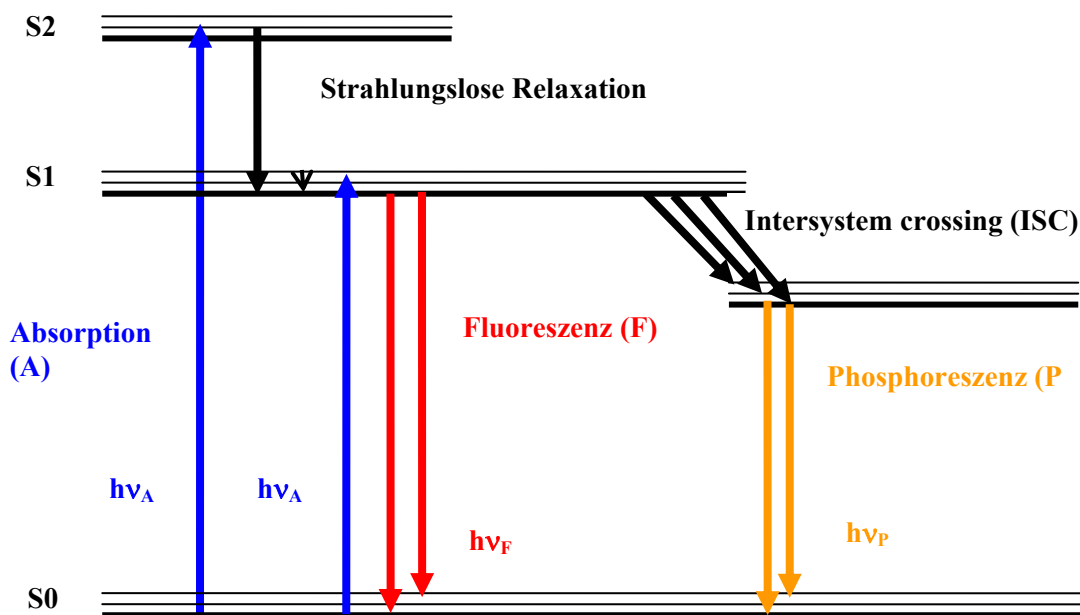


Abb. 2.15: Jablonski-Diagramm zeigt die Energien der Elektronenübergänge, die bei Absorption und Emission von Photonen auftreten

2.3.1 Spektroskopische Eigenschaften von f-Elementen

Im sichtbaren Bereich zeichnen sich die optischen Spektren der Actiniden und Lanthaniden durch eine Vielzahl von schwachen aber extrem scharfen Banden aus [73, 74]. Ursache für diese schwachen Banden sind die paritätsverbotenen (geringe Übergangswahrscheinlichkeit) elektronischen Übergänge innerhalb der nur teilweise besetzten 4f- bzw. 5f Schalen. Die elektronische Struktur der f-Schale wird im Wesentlichen durch die Anzahl der f-Elektronen, d.h. durch die f^N Konfiguration und somit auch durch die Oxidationsstufe des jeweiligen Elements bestimmt.

Wegen der Abschirmung der f-Elektronen durch die gefüllten s und p Schalen ist die Wechselwirkung mit koordinierten Liganden nur gering ausgeprägt. Abb. 2.16 zeigt die Radialverteilung der Elektronen von Nd^{3+} als Vertreter der Lanthaniden und U^{3+} als Vertreter der Actiniden [75].

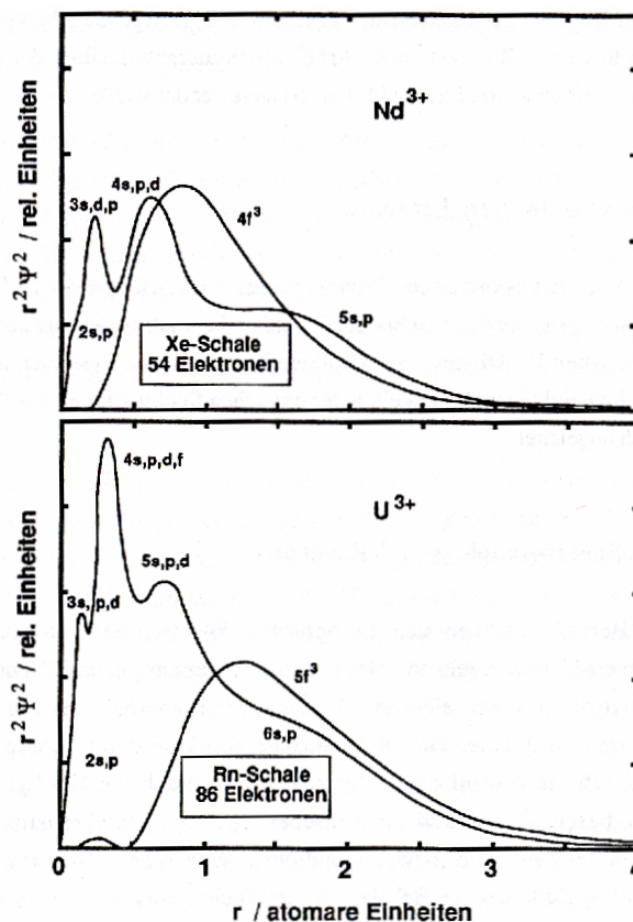


Abb. 2.16: Radialverteilung der Elektronen von Nd^{3+} und U^{3+} [75]

Der Vergleich der beiden Radialfunktionen zeigt, dass Actiniden wegen der größeren Ausdehnung der 5f-Radialfunktion bezüglich der abschirmenden 6s und 6p Orbitale empfindlicher als die Lanthanide auf eine Veränderung der chemischen Umgebung reagieren. Die Beteiligung der f-Elektronen an der chemischen Bindung ist bei Lanthaniden sehr gering und auch bei den Actiniden von geringer Bedeutung. Der Einfluss des Kristallfeldes ist aufgrund der starken Abschirmung durch die gefüllten s und p Schalen gering, verglichen zu den elektrostatischen und Spin-Bahn Wechselwirkungen zwischen f-Elektronen. Die Kristallfeldaufspaltung liegt in der Größenordnung von $100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ und wird im Allgemeinen bei Raumtemperatur in Lösung wegen der Kopplung mit Schwingungsübergängen nicht aufgelöst. Trotzdem verursacht sie eine geringe Veränderung (Aufspaltung und/oder Verschiebung) der Energieniveaus. Daraus resultieren Änderungen der elektronischen Übergänge. Auf diesen Änderungen basiert die Anwendung der optischen Spektroskopie zur Speziation des Komplexbildungszustands von Actiniden und Lanthaniden. Neben den scharfen allerdings schwach ausgeprägten paritätsverbotenen f-f Übergängen, treten in den optischen Spektren auch Übergänge aus der 4f- oder 5f-Schale in die nächst

höheren, unbesetzten d-Niveaus (paritätserlaubte Übergänge) auf. Diese f-d Übergänge finden sich vor allem im ultravioletten Bereich und sind wesentlich intensiver als die f-f Übergänge [74, 75]. Aufgrund der großen Bandenbreite spielen diese Übergänge für die Speziation von Actiniden und Lanthaniden nur eine untergeordnete Rolle. Als dritter spektraler Übergang tritt der Elektronentransfer zwischen besetzten Metallorbitalen und unbesetzten Ligandenorbitalen auf. Der Transfer von Elektronen ist hierbei in beide Richtungen möglich. In Abb. 2.17 sieht man ein Beispiel für die Peakform und die Bandenintensität von optischen Spektren der Actiniden [74]. Die geringere Intensität der f→f Übergänge bei gleichzeitiger höherer Bandenschärfe im Vergleich zu den f→d Übergängen ist in den vier Absorptionsspektren klar erkennbar. Wegen ihrer besonderen Bedeutung zur Charakterisierung des chemischen Zustandes wird weiterhin nur auf die f→f Übergänge eingegangen.

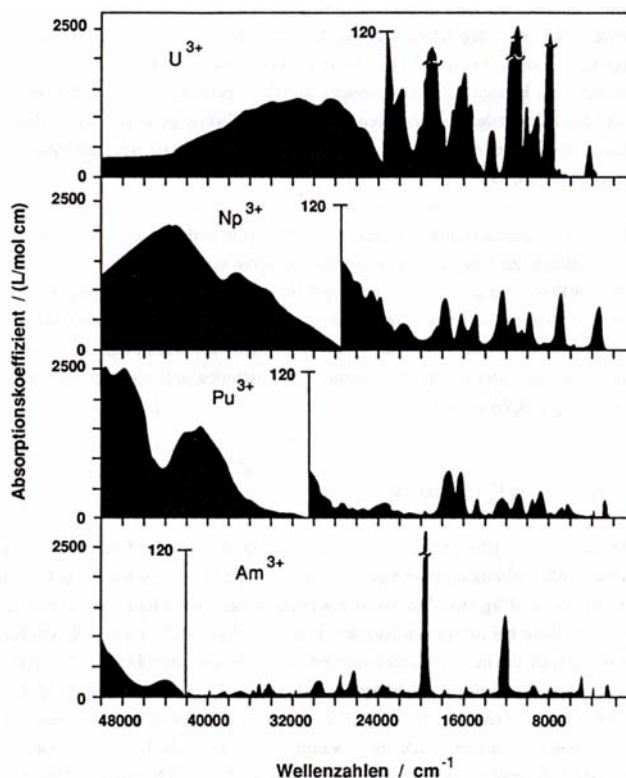


Abb. 2.17: Absorptionsspektren von dreiwertigen Actiniden in verdünnter Perchlorsäure [74]

Die Abgabe von absorbiertener Energie über Fluoreszenzemission ist für f-Elemente ein möglicher Relaxationspfad. Die Fluoreszenzausbeute wird durch die Konkurrenz des Fluoreszenzprozesses mit nicht strahlenden Prozessen bestimmt und wächst mit zunehmender Größe der Energiedifferenz zwischen dem emittierenden Zustand und dem nächst tiefer liegenden Niveau.

In wässriger Lösung weisen die dreiwertigen Lanthanidionen Gd(III), Tb(III) und Eu(III) eine sehr starke Fluoreszenzemission auf. Ce, Sm, Yb und Dy weisen eine schwache Fluoreszenzemission auf, während die anderen Lanthanidionen nur sehr schwach oder nicht fluoreszieren. Unter den Actiniden zeigen Pa⁴⁺, U⁴⁺, UO₂²⁺, Am³⁺, Cm³⁺, Bk³⁺, und Cf³⁺ eine Fluoreszenzemission. In dieser Arbeit beschränkt sich die fluoreszenzspektroskopische Untersuchung von Actinidkomplexen auf Cm(III) und Am(III) als wichtige Vertreter der 5f-Elemente sowie auf Eu(III) als nicht radioaktives Analogon und Vertreter der Lanthaniden.

2.3.1.1 Elektronenstruktur

Eine genaue Interpretation der Fluoreszenzspektren und Energieübertragungsprozesse der f-Elemente geht nur über das Verständnis ihrer Elektronenstruktur. Es ist wichtig in diesem Kontext zwischen Wechselwirkung des "freien Ions", die unabhängig von der Umgebung bei ionisierten Atomen in der Gasphase auftreten und den Kristallfeldwechselwirkungen, die nur im Molekülverband vorliegen, zu unterscheiden. Im Folgenden wird eine stark vereinfachte Beschreibung eines semiempirischen Modells zur Berechnung der Energieniveaus gegeben.

Das Freie Ion

Die Berechnung der Energiezustände und der Wellenfunktion des freien Ions erfolgt unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den f-Elektronen untereinander. In erster Näherung wird der Einfluss der gefüllten Schalen und Unterschalen, welche eine sphärische Symmetrie aufweisen, für alle Terme der f^N-Konfiguration als konstant betrachtet.

Der Hamilton Operator lautet für die f-Elektronenschale des freien Ions:

$$H_F = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i=j}^N e^2 / r_{ij} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{s} \cdot \vec{l}_i \quad (2.68)$$

Der erste Term ist ein Ein-Elektronen-Hamilton-Operator und beschreibt die kinetische Energie und die Coulomb Wechselwirkung mit dem Kern und den abgeschlossenen Elektronenschalen. Der zweite Term beschreibt die elektrostatische Abstoßung der f-Elektronen untereinander und der letzte Term beschreibt als relativistischer Effekt die Kopplung zwischen Bahn- und Spinmoment der f-Elektronen.

Ohne Berücksichtigung der beiden letzten Wechselwirkungen, sind f-Zustände entartet d.h. sie haben die gleiche Energie. Für eine vollständige Beschreibung des Zustandes des freien Ions reichen die Hauptquantenzahl n und die Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ aus.

Bei Einbeziehung der Coulomb Wechselwirkung der Elektronen untereinander wird diese Entartung aufgehoben. Die Spins der Elektronen koppeln dann zu einem Gesamtspin $S = \sum s_i$

und ihre Bahndrehimpulse zu einem Gesamtbahndrehimpuls $L = \sum \ell_i$. Die entstandenen Multiplettzustände sind $\Sigma(2J+1) = (2L+1) \cdot (2S+1)$ -fach entartet. Bei den Lanthanidionen kann in guter Näherung die Spin-Bahn-Kopplung als Störung der Coulomb Wechselwirkung betrachtet werden (Russel-Saunders Kopplungsschema). Durch die Wechselwirkung der Spin-Bahn-Kopplung werden die Multiplettzustände weiter in Eigenzustände zum Gesamtdrehimpuls $J = L+S$ aufgespaltet. Diese J-Zustände werden mit $^{2S+1}L_J$ bezeichnet, wobei $2S+1$ die Spinmultiplizität angibt. Diese Aufspaltung ist der Grund für die Multiplettstruktur der Linien von optischen Atomspektren. Der Grundzustand wird durch die Hund'schen Regeln bestimmt.

Bei den Actiniden liegen im Unterschied zu den Lanthaniden, die Spin-Bahn Kopplung und die Coulomb Wechselwirkung in der gleichen Größenordnung. In diesem Fall müssen beide Wechselwirkungen simultan berücksichtigt werden. Die Berechnung erfolgt über eine Linearkombination von Russel-Saunders Zuständen nach dem intermediären Kopplungsschema. Im intermediären Kopplungsschema bleibt nur noch J eine gute Quantenzahl. Zur Unterscheidung der unterschiedlichen J-Zustände wird die Hamiltonkomponente des Russel-Saunders Zustandes benutzt.

f-Element	f^N	Klassifizierung
Am ³⁺	5f ⁶	⁷ F ₀
Cm ³⁺	5f ⁶	⁸ S _{7/2}
Eu ³⁺	4f ⁶	⁷ F ₀

Tab. 2.2: Konfiguration der Grundzustände von f-Elementen und deren Klassifizierung [6, 76]

Ion in einer chemischen Umgebung: Ligandenfeldeffekt

Die Wechselwirkung des Ions mit der chemischen Umgebung (Kristall, Glas oder Lösung) hebt die sphärische Symmetrie des freien Ions auf. Dieser Effekt wird als Kristall- oder Ligandenfeldeffekt bezeichnet. Werden durch das äußere Feld, Raumrichtungen ausgezeichnet und die sphärische Symmetrie des freien Ions damit erniedrigt, wird die Entartung der Energieniveaus aufgehoben. Je nach Punktsymmetrie des Ligandenfeldes findet eine Aufspaltung des J-Multipletts in maximal $2J + 1$ Kristallfeldniveaus statt. Bei f^N -Konfiguration mit ungerader Elektronenzahl, bleiben alle Kristallfeldniveaus mindestens zweifach entartet (Kramers-Doublets).

Der Einfluss der Liganden ist symmetrieabhängig. Die Aufspaltung der Terme führt zu optischen Spektren, die charakteristisch für den Komplexierungszustand des betrachteten Zentralatoms sind. Der Hamilton-Operator für das Ion im Ligandenfeld (H) setzt sich aus dem Term für das freie Ion (H_F) und einem Kristallfeldterm (V_{CF}) zusammen [17, 73].

$$H = H_F + V_{CF} \quad (2.69)$$

H_F ist der Term für das freie Ion. V_{CF} ist der Kristallfeldterm, der das elektrische Feld beschreibt.

V_{CF} lässt sich als Summe symmetrieabhängiger Tensoroperatoren (C_q^k) beschreiben, wobei B_q^k den Radialanteil der Kristallfeldwechselwirkung beschreibt.

$$V_{CF} = \sum B_q^k \cdot (C_q^k)_i \quad (2.70)$$

Für eine f^N -Konfiguration gibt es nur ganzzahlige Werte für $k = 2, 4, 6$ und $q = -k$ bis $+k$, wobei die Werte von k und q zusätzlich durch die Symmetrie des Ligandenfeldes eingeschränkt sind [74, 77].

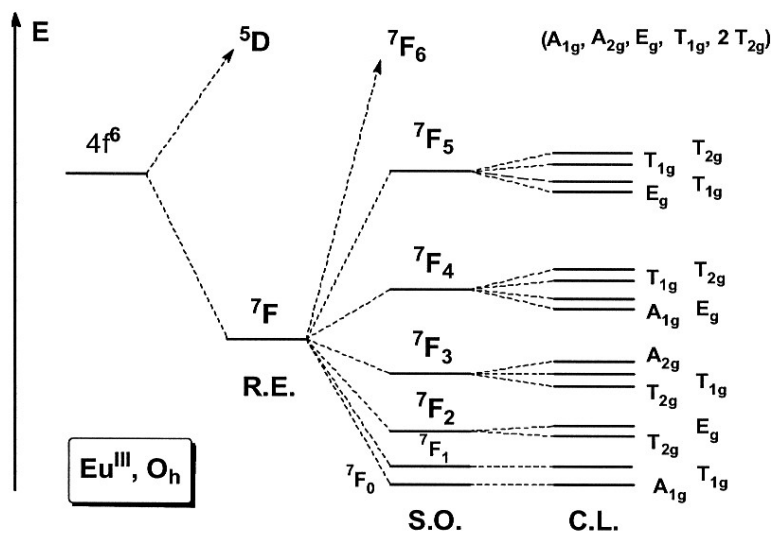


Abb. 2.18: Term aufspaltung von Eu^{3+} bei einer O_h Symmetrie [17]

Im Falle der Lanthaniden ist der Einfluss des Kristallfeldes gering und kann als Störung der Wechselwirkung des freien Ions berechnet werden. Bei den Actiniden liegt die Kristallfeldwechselwirkung bereits in der Größenordnung der freien Ion Wechselwirkung und muss getrennt berücksichtigt werden. Aufgrund der stärkeren Kristallfeldwechselwirkung sind die Peakverschiebungen in den optischen Spektren der Actiniden im Vergleich zu den Lanthaniden wesentlich größer. Die Kristallfeldenergien und die Wellenfunktion können berechnet werden, indem man mit Hilfe eines semiempirischen Modells die Schrödingergleichung für den angegebenen Hamiltonoperator löst. Im semiempirischen Modell werden die charakteristischen Wechselwirkungsparameter an die experimentellen Daten angepasst [78]. In Tab. 2.3 ist die für verschiedene elektronische Zustände in einer

LaCl₃ Matrix berechnete Kristallfeldaufspaltung den spektroskopisch bestimmten gegenübergestellt [78].

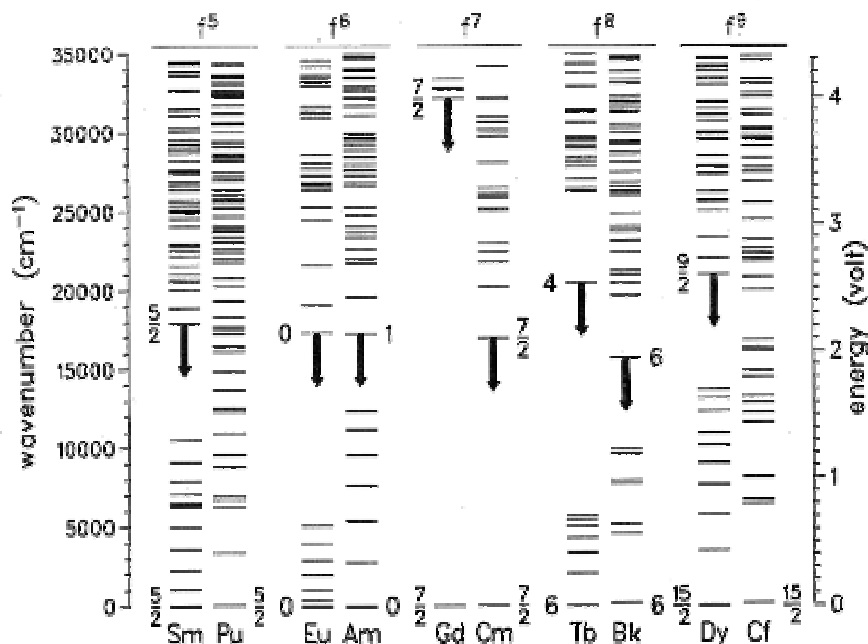


Abb. 2.19: Aufspaltung der f-Konfiguration von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden in einer LaCl₃-Matrix Multipllett-Zustände

Term	Symbol	E _{exp} (cm ⁻¹)	E _{calc} (cm ⁻¹)	ΔE
⁸ S _{7/2}	Z		0	
			5.3	
			5.7	
			7.5	
⁶ D _{7/2}	A	16808	16773	35
		16861	16854	7
		16972	17005	-33
			17077	3
⁶ J _{17/2} , ⁶ J _{11/2}	F	15 Nivaus zwischen	24990 und 25221 cm ⁻¹	
⁶ D _{11/2} , ⁶ J _{13/2}	G	12 Nivaus zwischen	25798 und 26221 cm ⁻¹	
⁶ J _{15/2}	H	26344	26404	-60
		26405	26406	-1
		26459	26458	-1
		26476	26465	11
		26505	26478	27
		26535	26509	26
		26549	26538	11
26563	26546	17		

Tab. 2.3: Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen Kristallfeldniveaus von elektronischen Zuständen des Cm(III)-Ions in einer LaCl₃ Matrix [74]

2.3.1.2 Intensität der f-f Übergänge

Neben der Energie ist die Intensität der Übergänge entscheidend für das Verständnis der optischen Spektren. Die Fläche unter den gemessenen Absorptionsbanden in einer Lösung mit bekannter Konzentration wird benutzt, um die Wahrscheinlichkeit eines optischen Übergangs zu bestimmen. Diese Übergangswahrscheinlichkeit wird üblicherweise durch die Oszillatorstärke P_{ex} ausgedrückt.

$$P = \frac{2303}{N_L \pi e^2} \int \varepsilon_i(\sigma) d\sigma \quad (2.71)$$

Mit N_L : Lodschildt'sche Zahl, e : Elementladung, $\varepsilon_i(\sigma)$: Molarer Absorptionskoeffizient bei der Wellenzahl σ , σ : Energie in Wellenzahlen

Der Absorptionskoeffizient ε wird durch das Lambert-Beerschen Gesetz beschrieben:

$$\varepsilon = (1/cl) \log(I/I_0) \quad (2.72)$$

c : Konzentration des absorbierenden Ions in der Lösung $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, l : Wegstrecke der einfallenden Strahlung in cm, $\log(I/I_0)$: Absorbanz der Probe

Die gemessene Übergangswahrscheinlichkeiten lassen sich durch die zwei Mechanismen [74], erzwungene elektrische (P_{ED}) Dipolübergänge und magnetische Dipolübergänge (P_{MD}) beschreiben [79].

$$P_{ex} = P_{ED} + P_{MD} \quad (2.73)$$

Reine elektrische Dipolübergänge sind nur erlaubt, wenn ein Paritätswechsel zwischen Anfangs- und Endzustand stattfindet d.h. Übergänge innerhalb der f^N -Konfiguration sind paritätsverboten (Laporte-verboten). Durch die Wechselwirkung mit dem Ligandenfeld oder mit Schwingungszuständen kommt es zur Beimischung von Konfigurationen mit entgegengesetzter Parität und somit wird das Paritätsverbot aufgehoben. Diese Übergänge werden als erzwungene elektrische Dipolübergänge (P_{ED}) bezeichnet und sind die Ursache für die meisten Banden in den optischen Spektren. Aufgrund ihres nur schwach erlaubten Charakters ist die Intensität der Übergänge gering und führt im Falle der Actiniden zu molaren Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon < 1000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. Bei den Lanthaniden ist die Konfigurationswechselwirkung weniger ausgeprägt als bei den Actiniden und die Intensität der Übergänge ist um einen Faktor von 50 geringer [77].

Die Berechnung der Intensitäten für Übergänge zwischen J-Zustände gelingt über die Judd-Ofelt Theorie [80] und lässt sich semiempirisch parametrisieren.

Das Laporte-Verbot für erzwungene (induzierte) elektrische Dipolübergänge lautet: $\Delta\ell = \pm 1$, $\Delta S = 0$; $\Delta L \leq 2\ell$, $\Delta J \leq 2\ell$, wenn einer der Übergänge $J = 0$ dann gilt für $\Delta J = 2, 4, 6$.

Einige elektrische Dipolübergänge werden von der chemischen Umgebung stärker beeinflusst als die üblichen f-f Übergänge. Sie werden als „hypersensitive Übergänge“ bezeichnet. Typische Beispiele sind ${}^3F_2 \leftarrow {}^3H_4$ für Pr(III) und ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_2$ und ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$ für Eu(III) [80].

Neben den induzierten elektrischen Dipolübergängen treten magnetische Dipolübergänge auf. Die magnetischen Dipolübergänge (P_{MD}) sind nicht paritätsverboten, jedoch weisen sie eine sehr geringe Oszillatorstärke auf. Die Auswahlregeln für magnetische Dipolübergänge sind: $\Delta l = 0$, $\Delta S = 0$; $\Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$ jedoch ist (0-0) verboten. Die Intensitäten der magnetischen Übergänge werden im Gegensatz zu den elektrischen Dipolübergängen durch die chemische Umgebung kaum beeinflusst, so dass diese Übergänge als interne Standards bei der Bestimmung absoluter Emissionsintensitäten verwendet werden können.

In Tab. 2.4 sind die nach der Judd-Ofelt Theorie berechneten Oszillatorstärken der einzelnen Übergänge des Cm^{3+} Aquoions den experimentell bestimmten gegenübergestellt. Der Vergleich zwischen P_{exp} und P_{calc} zeigt vor allem für die Übergänge im sichtbaren Bereich ($\sigma < 30000 \text{ cm}^{-1}$) eine gute Übereinstimmung. Für die Lanthaniden ist die Judd-Ofelt Theorie besser anwendbar, da die Störung der „Feien Ionen“-Wechselwirkung durch das Kristallfeld schwächer als bei den Actiniden ist.

Bande	Energie (cm^{-1})	$P_{exp} \cdot 10^6$	$P_{calc} \cdot 10^6$
A	17095	1.6	$2.0 (P_{ED}) + 0.2 (P_{MD})$
B	20350	0.4	$0.6 (P_{ED}) + 0.2 (P_{MD})$
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

Tab. 2.4: Experimentell bestimmte und nach der Judd-Ofelt Theorie berechnete Oszillatorstärken für die Übergänge des Cm^{3+} Aquoions in 0.1 M $HClO_4$

2.3.1.3 Fluoreszenzprozess

Die Abgabe der absorbierten Lichtenergie erfolgt im Wesentlichen auf drei Relaxationspfaden:

- Fluoreszenzemission
- Strahlungslose Desaktivierung über vibronische Zustände
- Photochemische Reaktionen
- Energieübertragung auf benachbarte Akzeptoren (dh. Moleküle mit niedrigerer elektronischer Energieniveaus)

Für die f-Elemente mit Ausnahme von U(VI), das eine ausgeprägte Photochemie zeigt, sind die beiden ersten Prozesse entscheidend. Nach der Einstein Theorie der Lichtabsorption und Emission ist die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen elektronischen Übergängen gleich [76, 81]; dies erlaubt die Übertragung der f→f Eigenschaften auf den Fluoreszenzprozess. Für die spontane Fluoreszenzemission tritt neben der Energie der Übergänge (die durch das Kristallfeld bestimmt wird) als Besonderheit die Lebensdauer auf. Die Absorption verläuft gegenüber der Emissionslebensdauer mancher f-Zustände (einige ms) extrem schnell (10^{-12} - 10^{-15} s). Wegen des Paritätsverbots besitzen die f→f Übergänge eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit.

Die Relaxationsrate für die spontane Emission aus einem angeregten ΨJ in einen tiefer liegenden Zustand $\Psi' J'$ wird durch den Einsteinkoeffizienten $A(\Psi J, \Psi' J')$ beschrieben:

Da die strahlende Relaxation des angeregten Zustandes meistens durch mehrere Übergänge in energetisch niedrigere Zustände erfolgt, gilt die Summe der einzelnen Einsteinkoeffizienten A_T [82]:

$$A_T(\Psi J) = \sum_{\Psi'(J')} A(\Psi J, \Psi' J') = \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (2.74)$$

Die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit nach der Judd-Ofelt Theorie führt zur Lebensdauer τ_{rad} für die strahlende Relaxation.

Das sogenannte "Branching" definiert das Verhältnis der Intensität des einzelnen strahlenden Übergangs $(\Psi J) \rightarrow (\Psi' J')$ zur Gesamtemissionsintensität und es gilt:

$$\beta_R(\Psi J, \Psi' J') = \frac{A(\Psi J, \Psi' J')}{A_T(\Psi J)} \quad (2.75)$$

Wegen der geringen Übergangswahrscheinlichkeiten der f→f-Übergänge ergeben sich neben geringen Absorptionskoeffizienten auch lange Lebensdauern (μs - bis ms -Bereich).

Neben den strahlenden Übergängen führen nicht-strahlende Prozesse ebenfalls zur Relaxation des angeregten Zustandes. In wässrigen Lösungen stellen die nicht strahlenden Übergänge für die Actiniden und Lanthaniden den wichtigsten Relaxationspfad dar. Die totale Fluoreszenzlebensdauer eines angeregten Zustandes τ_{exp} ergibt sich aus der Summe der strahlenden Übergänge $A_T(\Psi J)$ und nicht-strahlenden Relaxationsprozessen $W_T(\Psi J)$:

$$\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} = A_T(\Psi J) + W_T(\Psi J) \quad (2.76)$$

In kristallinen Systemen kommt der Energielücke ΔE zwischen ΨJ und $\Psi' J'$ eine entscheidende Bedeutung für das Verhältnis von strahlender zu nicht strahlender Relaxation zu und es gilt:

$$W_T = C e^{\alpha \Delta E} \quad (2.77)$$

C und α sind kristallspezifische Konstanten [82, 83]. Verantwortlich für die nicht strahlende Relaxation ist die Übertragung elektronischer Energie aus dem angeregten f-Zustand auf Schwingungszustände von koordinierten Liganden [83]. In wässriger Lösung sind die f-Elemente meistens durch H₂O Moleküle koordiniert. Wassermoleküle wirken aufgrund ihrer hohen Schwingungsenergie von $\nu_1(\text{OH}) = 3405 \text{ cm}^{-1}$ stark quenchend, da bereits die 4 Oberschwingung in der Lage ist, Energie aus dem emittierenden Zustand von Cm(III) bzw. Eu(III) zu übernehmen. In wässriger Lösung führt der hohe Anteil der nicht strahlenden Prozesse dazu, dass die gemessenen Lebensdauern wesentlich kürzer sind, als nach der Judd-Ofelt Theorie berechnet. Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ ergibt sich aus der Zerfallsrate $A_T(\Psi J)$ für die strahlende Relaxation und der Gesamtzerfallsrate $W_T(\Psi J)$ für alle nicht strahlenden Prozesse.

$$\Phi = \frac{A_T}{A_T + W_T} = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (2.78)$$

Wenn ein Atom oder Molekül angeregt wird, befinden sich zur bestimmten Zeit t eine bestimmte Anzahl A(t) Elektronen im angeregten Zustand. Der angeregte Zustand für eine gegebene chemische Spezies zerfällt im Allgemeinen nach einem monoexponentiellen Zeitgesetz [83]:

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-t/\tau_{\text{exp}}} \quad (2.79)$$

A(t): Anzahl der Elektronen im angeregten Zustand zum Zeitpunkt t; τ_{exp} : Lebensdauer; A_0 : Anzahl der Elektronen im angeregten Zustand zum Zeitpunkt t = 0.

2.4 Spektroskopische Speziationsmethoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden mit dem Mineral Calcit mittels spektroskopischer Methoden untersucht.

Die Speziation von Cm(III), Eu(III) erfolgte in der vorliegenden Arbeit mittels der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) während die Speziation von Nd(III) durch die Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS) erfolgte. Für Am(III) erfolgte die Speziation sowohl mittels der TRLFS als auch durch EXAFS.

2.4.1 Die Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

Die TRLFS zeigt im Vergleich zur konventionellen Absorptionsspektroskopie eine wesentlich höhere Empfindlichkeit. Die TRLFS erlaubt die Charakterisierung des Komplexierungszustandes durch die Emissionsspektren, Anregungsspektren und Lebensdauer des angeregten Zustandes. Die TRLFS ermöglicht eine hohe Speziationsempfindlichkeit (Cm(III) in $\text{HClO}_4 \sim 10^{-9}$ mol/L und Eu(III) in $\text{HClO}_4 \sim 10^{-7}$ mol/L).

Anregungs- bzw. Excitationsspektren werden durch Detektion der emittierten Strahlung in einem festen Wellenlängen- und Zeitfenster unter Variation der Anregungswellenlänge erhalten. Die Excitationsspektren entsprechen den Absorptionsspektren, können aber wesentlich empfindlicher gemessen werden. Abweichungen zwischen Absorptions- und Excitationsspektren ergeben sich durch die Absorption anderer in der Lösung vorhandener Stoffe, die nicht zur Fluoreszenz beitragen oder eine kurze Lebensdauer haben. Aus diesem Grund ist das Untergrundsignal der Excitationsspektren im allgemein kleiner als das der Absorptionsspektren.

Emissionsspektren werden durch spektrale Zerlegung bei konstanter Anregungswellenlänge innerhalb eines konstanten Zeitfensters aufgenommen. Verschiebungen, Aufspaltungen und Intensitätsänderungen der Emissionsbande erlauben Rückschlüsse auf die chemische Umgebung der Actiniden bzw. Lanthanidionen.

Als dritter charakteristischer Parameter der Fluoreszenz gilt die Fluoreszenzlebensdauer. Wie bereits unter 2.3.1.3 erwähnt, führt der hohe Anteil an nicht strahlenden Relaxationsprozessen dazu, dass die gemessene Lebensdauer in wässrigen Systemen wesentlich kürzer als die nach Judd-Ofelt Theorie berechnete maximale Lebensdauer ist. Das heißt, die Quantenausbeute ist durch strahlungslose Übergänge reduziert. Hauptursache für dieses Quenching ist die Übertragung elektronischer Energie aus einem angeregten f-Niveau auf Schwingungszustände von H_2O Molekülen in der ersten Koordinationssphäre der Actinid-

oder Lanthanidionen. Die Quantenausbeute wird beeinflusst durch die Schwingungsfrequenz des Liganden in direkter Koordination der Actind- oder Lanthanidionen. Wird nun im wässrigen System H_2O gegen D_2O ausgetauscht, verändert sich die elektronische Struktur des Aquoions nicht. Somit ist der Einfluss der geringen Energie der Streckschwingung von D_2O ($\nu_1(\text{OD}) = 2520 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zu H_2O ($\nu_1(\text{OH}) = 3405 \text{ cm}^{-1}$) auf die Relaxation direkt messbar. Mit der Abnahme der Schwingungsfrequenz nimmt auch die Wahrscheinlichkeit der strahlungslosen Relaxation ab. Zur Überbrückung der Energielücke muss eine höhere Oberschwingung angeregt werden. In $\text{Cm}(\text{III})$ und $\text{Eu}(\text{III})$ beträgt die Energielücke ca. $17\,000 \text{ cm}^{-1}$. Deshalb ist für ein Quenchen der $\text{Cm}(\text{III})$ Fluoreszenz in D_2O die 6. Oberschwingung und für $\text{Eu}(\text{III})$ die 5. Oberschwingung erforderlich (Abb. 2.20). Die Wahrscheinlichkeit für die strahlungslose Relaxation nimmt drastisch ab.

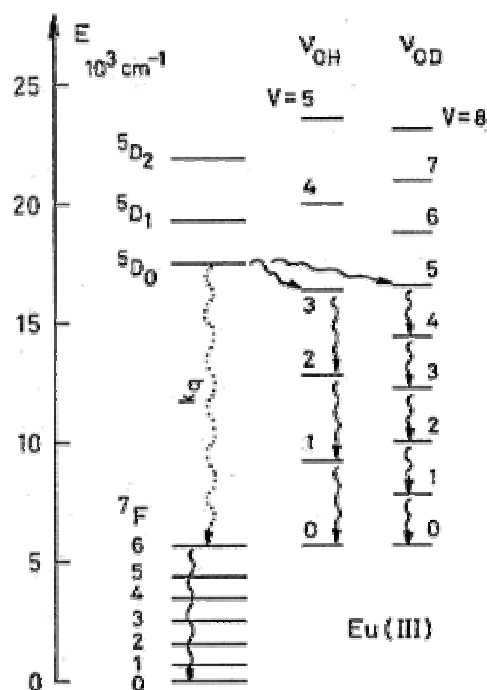


Abb. 2.20: Strahlungslose Relaxation von $\text{Eu}(\text{III})$ durch OH^- - bzw. DO -Schwingungen (Anzahl der Oberschwingungen) [17]

Im Gegensatz dazu beträgt die Energielücke bei $\text{Am}(\text{III})$ nur $\sim 5000 \text{ cm}^{-1}$; entsprechen ist die Lebensdauer geringer (ns). In Tab. 2.5 sind die gemessenen Lebensdauern von $\text{Am}(\text{III})$, $\text{Cm}(\text{III})$ und $\text{Eu}(\text{III})$ zusammengestellt.

f-Element	τ in H ₂ O (μ s)	τ in D ₂ O (in μ s)
Am(III)	24.6 ns [84]	162 ns [84, 85]
	22.3 ns [85]	155 ns [85]
Cm(III)	65 μ s [37, 86-88]	1130 μ s [37]
	68 μ s [86]	1270 μ s [88]
Eu(III)	110 μ s [37, 89]	2700 μ s [37, 83, 89]
		1725 μ s [89]

Tab. 2.5: Gemessene Lebensdauern der aquo-Komplexe von Am(III), Cm(III) und Eu(III) in H₂O und D₂O

Untersuchungen der Lumineszenz von Cm(III) [88, 90, 91], Am(III) [84, 92] und Eu(III) [89, 90], zeigen, dass es eine lineare Korrelation zwischen der Zerfallskonstante k_{obs} (ms^{-1}) und der Anzahl der H₂O Moleküle in der ersten Koordinationssphäre des jeweiligen Ions gibt. Wenn man annimmt, dass die Hauptursache für das Fluoreszenzquenching, die Übertragung elektronischer Energie aus einem angeregten f-Niveau auf Schwingungszustände von H₂O Molekülen ist und dass die HO-DO Austauschkinetik sehr schnell ist, so ist der Unterschied zwischen den gemessenen Zerfallskonstanten $k_{\text{obs}}(\text{D}_2\text{O})$ und $k_{\text{obs}}(\text{H}_2\text{O})$ proportional zur Anzahl an H₂O Molekülen in der ersten Koordinationssphäre. Die Bildung von innersphärischen Komplexen erfolgt über den Austausch von H₂O Molekülen aus der inneren Koordinationssphäre, falls keine anderen fluoreszenzquenchende Mechanismen vorliegen hat dies als Folge einen Anstieg der Fluoreszenzlebensdauer.

$$\Delta k_{\text{obs}} = k_{\text{obs}}(\text{H}_2\text{O}) - k_{\text{obs}}(\text{D}_2\text{O}) \propto n\text{H}_2\text{O} \quad (2.80)$$

Für folgende Ionen wurden folgende lineare Korrelationen bestimmt: k_{obs} (ms^{-1})

$$\text{Cm(III)} \quad n\text{H}_2\text{O} = 0.65 \cdot k_{\text{obs}} - 0.45 \quad [91] \quad (2.81)$$

$$\text{Eu(III)} \quad n\text{H}_2\text{O} = 1.07 \cdot k_{\text{obs}} - 0.62 \quad [89] \quad (2.82)$$

$$\text{Am(III)} \quad n\text{H}_2\text{O} = 2.56 \cdot 10^{-7} k_{\text{obs}} - 1.43 \quad [84] \quad (2.83)$$

Sowohl die Untersuchung von Komplexbildungs- als auch Sorptionsreaktionen mit einer Vielzahl von anorganischen und organischen Liganden sowie unterschiedlichen Mineraloberflächen ist mit der TRLFS möglich. Damit ist die Speziation von An(III) und Ln(III) mittels der TRLFS im Spurenkonzentrationsbereich möglich. Mit der TRLFS von Cm(III) und Eu(III) wurden Gleichgewichtskonstanten mit geochemisch relevanten Komplexbildnern wie OH⁻, CO₃²⁻, F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ [37, 38, 40, 55, 87, 93, 94] sowie Huminstoffen abgeleitet [37, 95-98]. Die TRLFS von Cm(III) bzw. Eu(III) wurde aber auch benutzt, um die Sorptionsmechanismen an endlagerrelevanten Mineralphasen zu untersuchen.

Die Untersuchung der Sorption von Cm(III) und Eu(III) an den Tonphasen Smectit und Kaolinit mittels TRLFS ergaben die gleichen Ergebnisse, wie sie für EXAFS Untersuchungen gefunden wurden. Bei niedrigen pH-Werten bilden sich im Fall von Smectit an der Tonoberfläche outer-sphere Komplexe, die sich mit steigendem pH-Wert in inner-sphere Komplexe umwandeln. Unter Einfluß von Carbonat bilden sich ternäre Komplexe der Anordnung Ton/An(III)/Carbonat [99, 100]. Die Untersuchung der Sorption von Cm(III) an Quarz mittels der TRLFS lässt auf zwei Sorptionsspezies schließen. Im ersten Schritt bildet sich eine bidentate Sorptionspezies, die dann bei weiter Reaktion hydrolysiert. Auch der Einfluss von Kieselsäure als Komplexligand auf die Cm(III) Speziation bei der Sorption an Quarz wurde untersucht. Die TRLFS zeigte, dass es in Gegenwart von Kieselsäure in Übersättigung zur Bildung ternärer Komplexe kommt [101].

Aber auch der strukturelle Einbau von Cm(III) bzw. Eu(III) in sekundäre Mineralphasen wurde mittels der TRLFS untersucht und charakterisiert. Untersuchungen der Wechselwirkung von Eu(III) mit amorphen Silikat postulieren den Einbau von Eu(III) in das Kristallgitter [102]. Vergleichbare Beobachtungen wurden für die Wechselwirkung von Cm(III) mit amorphem Silikat gemacht [103]. Für die Wechselwirkung von Cm(III) mit Powellit (CaMoO_4), konnte der Einbau in die Kristallstruktur anhand der Rotverschiebung der Cm(III) Fluoreszenz sowie der langen Lebensdauer nachgewiesen werden [104]. Für die Wechselwirkung von Cm(III) und Eu(III) mit Calcium Silikat Hydraten (CSH Phasen) wurden mittels TRLFS drei Spezies charakterisiert. Bei der ersten Spezies handelt es sich um Curium Hydroxid Kolloide. Die anderen beiden Spezies konnten als Cm(III) identifiziert werden, welches auf unterschiedlichen Plätzen in die CSH Struktur eingebaut wurde [105]. Hektorit, ein trioktaedrischer Smectit mit Mg^{2+} -Ionen auf den Oktaederplätzen wurde in Gegenwart von Cm(III) und Eu(III) synthetisiert. Spektroskopisch ließ sich dabei nicht nur der Einbau von Cm(III) und Eu(III) durch Substitution von Mg^{2+} in die Hektoritstruktur nachweisen, sondern die gesamte komplexe Synthese konnte mittels der TRLFS verfolgt werden [106].

2.4.1.1 Fluoreszenzspektroskopie von Cm(III)

Das Absorptionsspektrum von Cm^{3+} in 1.0 M HClO_4 (Abb. 2.21) ist gekennzeichnet durch eine Vielzahl von f-f Übergängen, die mit steigender Energie in alphabetischer Reihenfolge bezeichnet werden. Die Übergänge F, G und H mit entsprechenden Absorptionsbanden bei 396.5 nm ($\epsilon = 55.3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 381.1 nm ($\epsilon = 32.6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und 375.4 nm ($\epsilon = 29.3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) sind die intensivsten [74, 77].

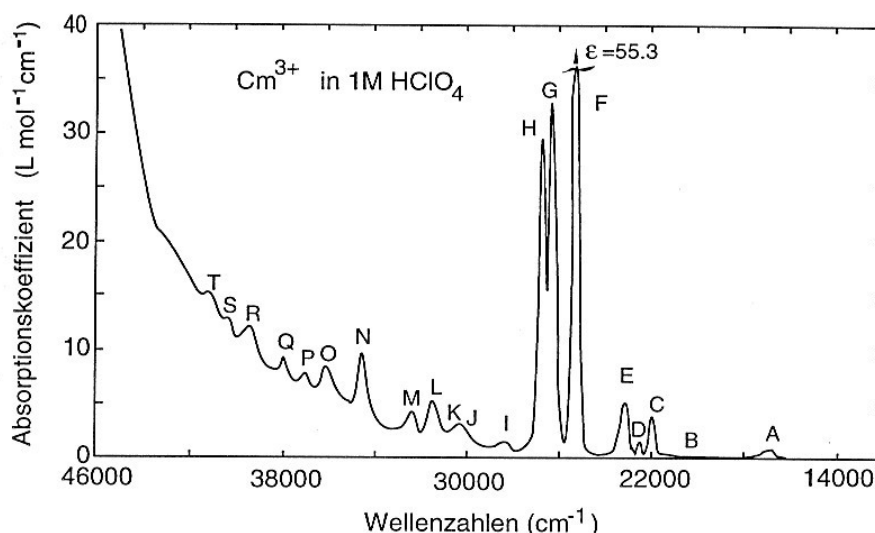


Abb. 2.21: Absorptionsspektrum von Cm(III) in 1.0 M HClO_4 [74]

Abb. 2.22 zeigt das optische Spektrum, das vereinfachte Termschema und den Fluoreszenzprozess des hydratisierten Cm^{3+} -Ions ($\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$).

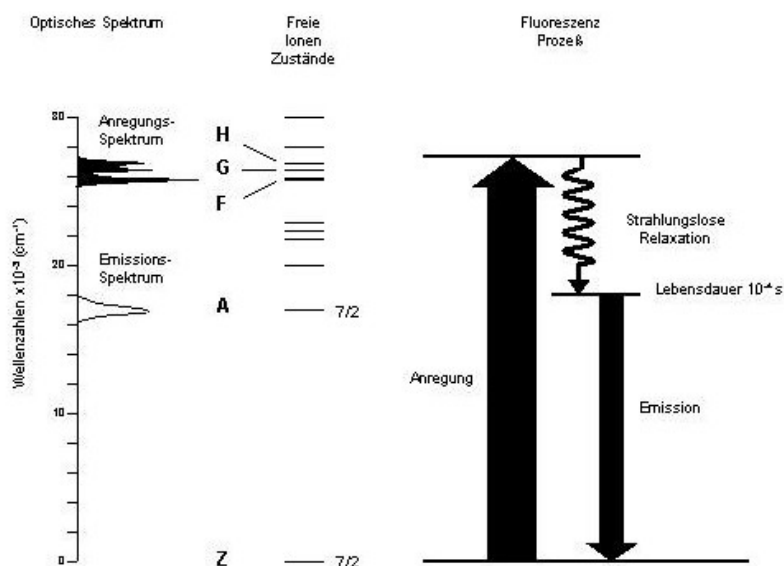


Abb. 2.22: Optisches Spektrum und vereinfachtes Termschema von Cm^{3+} zur Veranschaulichung des Anregungs- und des Fluoreszenzprozesses [107]

Charakteristisch für das Anregungsspektrum sind die drei starken f-f Übergänge vom Z-Grundzustand ($^8S_{7/2}$) in die drei intensivsten Absorptionsbanden F, G und H. Durch strahlungslose Relaxation erfolgt die Population des angeregten A-Zustandes. Zwischen A-Zustand und Grundzustand tritt eine große Energielücke von 16840 cm^{-1} auf, so dass mit der strahlungslose Relaxationsprozesse die Fluoreszenzemission konkurrieren können. Der angeregte A-Zustand ist in vier Kristallfeldniveaus aufgespaltet, wogegen die vier Niveaus des Z-Grundzustandes praktisch entartet sind [82]. Daher sind vier Emissionsübergänge möglich, deren relative Intensitäten aufgrund der langen Lebensdauer des A-Zustandes durch thermische Gleichgewichtsverteilung der Elektronen in den Kristallfeldniveaus bestimmt werden. Die Kristallfeldaufspaltung des A-Zustandes $\sim 300\text{ cm}^{-1}$ ist vergleichbar mit der thermischen Energie von Elektronen bei Raumtemperatur $kT = 207\text{ cm}^{-1}$ und so sind bei Raumtemperatur nur die niedrigste Kristallfeldzustände besetzt. Die Kopplung der Emission aus diesem Zustand mit Schwingungszuständen führt daher zu einer einfachen Emissionsbande bei 593.8 nm mit einer Halbwertsbreite von 7.7 nm , die auf der blauen Flanke eine schwach ausgeprägte Schulter aufweist [57] (Abb. 2.24).

Da der Einfluss der Kristallfeldaufspaltung auf die Multiplettzustände des freien Ions nur schwach ist, kann das gezeigte Termschema auch auf andere Cm(III)-Verbindungen übertragen werden. Die Änderungen in Fluoreszenzbandenlage, -intensität und -lebensdauer erlauben die spektroskopische Charakterisierung und Quantifizierung unterschiedlicher chemischer Cm(III)-Spezies.

Die Excitationsspektren ergeben sich aus der integralen Emission in einem festen Wellenlängenbereich ($580 - 620\text{ nm}$) in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge.

Abb. 2.23 zeigt das Excitationsspektrum von Cm^{3+} in 1.0 M HClO_4 mit den drei intensivsten Übergängen H, G und F. Das Spektrum wurde im Wellenlängenbereich von 370 nm bis 405 nm aufgenommen.

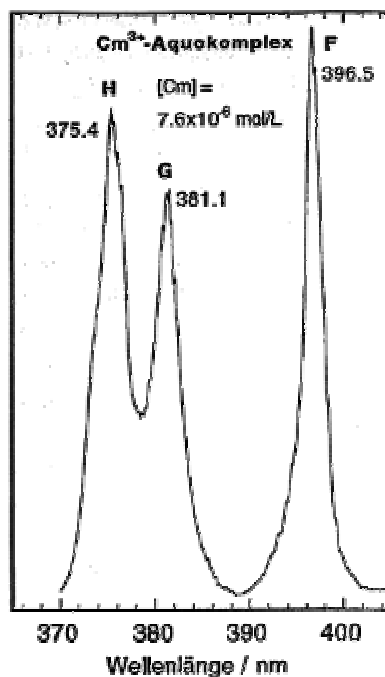


Abb. 2.23: Excitationspektrum vom Cm³⁺ Aquoion in 1.0 M HClO₄ [108]

Die bei konstanter Anregungswelle aufgenommenen Spektren bezeichnet man als Emissionsspektren. Das Cm(III) wird über eine der intensivsten Absorptionsbanden angeregt und das Emissionsspektrum wird durch Detektion des Fluoreszenzlichtes im Wellenlängenbereich 580 - 620 nm gemessen. Abb. 2.24 zeigt das Emissionsspektrum vom "ungestörten" Cm⁺³ Aquoion. Das Spektrum ist gekennzeichnet durch eine Emissionsbande bei 593.8 nm. Bei Komplexierung des Cm(III) kommt es zu einer Rotverschiebung bzw. zu einer Aufspaltung in aufgelöste Kristallfeldübergänge des Emissionsspektrums [57]. Da die Emission in den Singulettzustand vorwiegend aus einem Kristallfeldniveau erfolgt, sind die durch die Komplexierung bedingten Verschiebungen der Emissionsbande deutlich größer als die der Excitationsbanden, bei denen nur eine Verschiebung des Schwerpunktes der Kristallfeldniveaus beobachtet wird. Auch die Intensität der Cm(III)-Emissionsbande wird durch den Komplexierungszustand des Metallions beeinflusst. Die Verschiebung der Emissionsspektren und die Änderung der Fluoreszenzintensität erlauben einen Rückschluss auf die chemische Umgebung und somit auf den Komplexierungszustand von Cm(III).

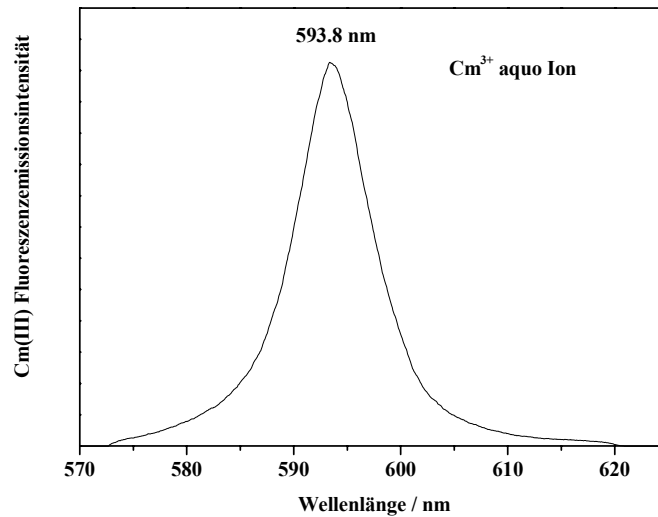


Abb. 2.24: Emissionsspektrum vom Cm³⁺ Aquoion in 0.1 M HClO₄

Die Fluoreszenzlebensdauer entspricht der Messung der zeitlichen Abhängigkeit der Fluoreszenzemission aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand. Die Aufnahme der Fluoreszenzabklingkurve erfolgt bei konstanter Anregungswellenlänge durch Integration der Emission in einem festen Wellenlängenbereich unter Variation des Zeitfensters. Der angeregte Zustand des Cm(III) zerfällt für eine gegebene chemische Spezies im Allgemeinen nach einem mono-exponentiellen Zeitgesetz. Wenn die Austauschkinetik zwischen mehreren Cm(III) Spezies langsam ist, lässt die Form der multiexponentiellen Fluoreszenzabklingkurve, auf die Zahl der vorhandenen Cm(III) Spezies schließen. Für das Cm(III) Aquoion ($\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$) folgt die Fluoreszenzabnahme einem mono-exponentiellen Zeitgesetz mit einer Zerfallsrate von $k_{\text{obs}} \sim 15 \text{ ms}^{-1}$. Dies entspricht einer Lebensdauer des angeregten Zustandes von 68 μs . Aufgrund der Korrelation zwischen Zerfallskonstante und Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre ist es möglich Aussagen zum Hydratationszustand von Cm(III) zu machen und somit strukturelle Informationen zum Komplexierungsmechanismus zu erhalten.

2.4.1.2 Fluoreszenzspektroskopie von Eu(III)

Aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Eigenschaften der dreiwertigen Lanthaniden mit den dreiwertigen Actiniden werden die Lanthaniden als nicht radioaktive, chemische Homologe eingesetzt. Insbesondere Eu(III), das wie Am(III) eine f^6 -Elektronenstruktur und einen ähnlichen Ionenradius (6-fache Koordination) (95 pm) wie Am(III) (98 pm) bzw. Cm(III) (97 pm) aufweist, wird häufig als Analogon eingesetzt [83].

In Abb. 2.25 ist das Absorptionsspektrum von Eu^{3+} in 0.1 M HClO_4 dargestellt [83]. Das Spektrum zeigt im Bereich 240 - 400 nm eine Vielzahl von scharfen Banden, die durch elektronische Übergänge innerhalb der nur teilweise gefüllten 4f Schale entstehen. Gegenüber den 5f-5f Übergängen der Actiniden sind wegen der stärkeren Abschirmung der 4f-Elektronen gegenüber der chemischen Umgebung die Übergangswahrscheinlichkeiten für die Lanthaniden wesentlich geringer. Dies führt zu sehr kleinen Extinktionskoeffizienten (für Eu(III) $\epsilon = 2.77 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ für die Absorptionsbande bei 393.4 nm (25445 cm^{-1})) [83] und langen Lebensdauern im μs bis ms Bereich [17].

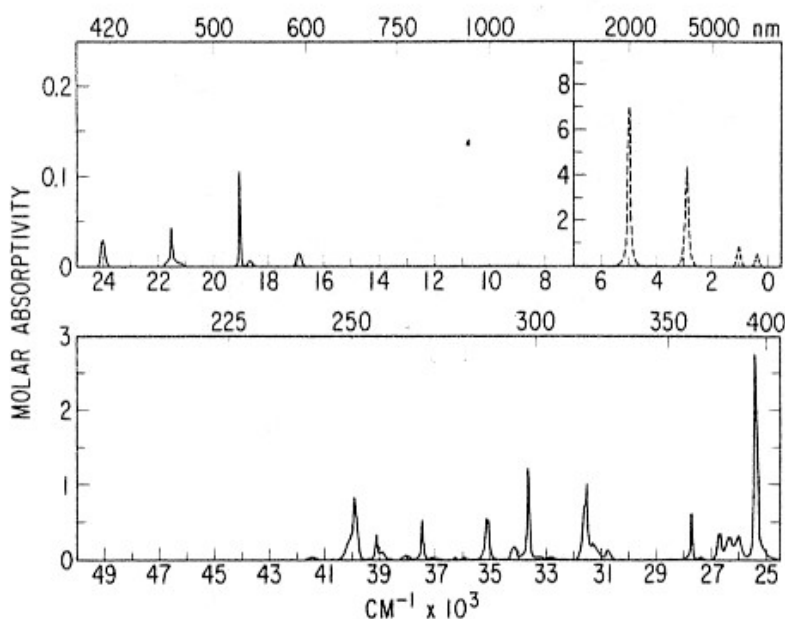


Abb. 2.25: Absorptionsspektrum von Eu(III) in 0.1 M HClO_4 [83]

Im Falle der Lanthaniden liegt die Kristallfeldaufspaltung in der Größenordnung von 100 cm^{-1} und wird im Allgemeinen bei Raumtemperatur in Lösung wegen der Kopplung mit Schwingungsübergängen nicht aufgelöst. Der Einfluss der Kristallfeldeffekte auf die Lage der Energieniveaus sind bei den Lanthaniden aufgrund der im Vergleich zu den 5f-Elektronen stärkeren Abschirmung der 4f-Elektronen weit geringer als für die Actiniden, so dass sich für Eu(III) keine signifikante Verschiebung der Fluoreszenzbande bei veränderter chemischer

Umgebung zeigt. Eine Speziation des Komplexbildungszustandes anhand der Verschiebung der Emissionsbande, wie sie beim Cm(III) möglich ist, ist im Falle vom Eu(III) nur in Ausnahmefällen möglich.

Abb. 2.26 zeigt das optische Spektrum, das vereinfachte Termschema und den Fluoreszenzprozess des Eu^{3+} in einer LaF_3 -Matrix. Eu^{3+} hat ein regelmäßiges $7F$ -Multipllett als Grundmultipllett und ein darüber liegendes, anregbares $5D$ -Multipllett. Die Energien der Multipllett Zustände sind in guter Näherung auch auf andere Eu(III) Spezies übertragbar. Zur Anregung der Fluoreszenz wird der Übergang aus dem Grundzustand $7F_0$ in den $5L_6$ Zustand (393.4 nm die intensivste Absorptionsbande im optischen Spektrum) benutzt. Durch strahlungslose Relaxation wird hauptsächlich der fluoreszenzfähige Zustände $5D_0$ besetzt. Die Eu(III) Emission erfolgt aus dem $5D_0$ Zustand in die $7F_J$ -Multipllett Zustände. Zusätzlich erfolgen Übergänge aus dem $5D_1$ Zustand, die aber eine geringe Intensität aufweisen. Die Lebensdauer der Fluoreszenz aus dem $5D_0$ Zustand liegt im ms-Bereich.

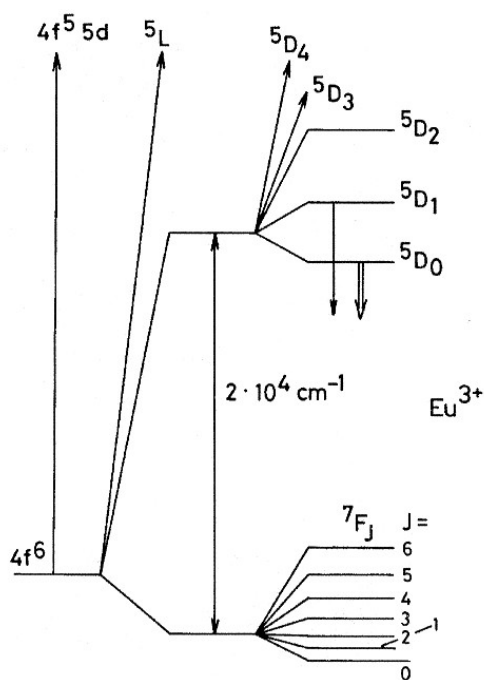


Abb. 2.26: Schematische Darstellung des Fluoreszenzprozesses in Eu(III) [17]

In Tab. 2.6 sind die Wellenlängenbereiche und charakteristischen Eigenschaften der einzelnen Übergänge von $5D_1$ und $5D_0$ in den $7F_J$ Grundzustand in Lösung zusammengefasst.

Tab. 2.6: Wellenlängenbereich und charakteristische Eigenschaften der 5D_1 und $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ Übergänge von Eu(III) in Lösung [17]

J	Dipolübergänge	Wellenlängenbereich (nm)	Intensität	Eigenschaften
$^5D_0 \rightarrow ^7F_J$				
0	ED	577-581	vw	entarteter verbotener Übergang; Zunahme der Intensität durch Beimischen von Konfigurationen; bei hoher Punktsymmetrie verboten
1	MD	585-600	s	Erlaubter Übergang; Intensität unabhängig von chemischen Umgebung
2	ED	610-625	s-vs	hypersensitiver Übergang ($\Delta J=2$); abwesend bei hoher Punktsymmetrie
3	ED	640-655	vw	verboten; immer schwach; J-Beimischen erlaubt ein MD Charakter
4	ED	680-710	m-s	empfindlich gegenüber der chemischen Umgebung
5	ED	740-770	v-w	verboten, selten beobachtet
6	ED	810-840	vw	selten gemessen
$^5D_1 \rightarrow ^7F_J$				
0	MD	524-528	vw	sensibel gegenüber der chemischen
1	ED	530-540	vw	Umgebung
2	ED	550-565	vw	

vw: sehr schwach; m: mittel; s: stark; vs: sehr stark; ED: elektrischer Dipolübergänge; MD: magnetische Dipolübergänge

Die meisten dieser Übergänge mit Ausnahme von $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$ und $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ sind elektrische Dipolübergänge d.h. paritätsverboten, haben eine vernachlässigbare Intensität und sind nur wenig von der chemische Umgebung abhängig. Der Übergang $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (elektrischer Dipolübergang) allerdings stellt eine Ausnahme dar. Durch den sogenannten Hypersensitiven Effekt [109] ändert sich die Intensität des $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Übergangs bei der Komplexbildung stark [17, 77, 83]. Der magnetische Dipolübergang $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ist intensiv und von der chemischen Umgebung unabhängig. Die Unterscheidung zwischen magnetischen und elektrischen Dipolübergängen ist jedoch durch das Beimischen von Konfigurationen schwierig, Somit können manche Übergänge beide Eigenschaften aufweisen. Quantitativ lassen sich die

Intensitätsverhältnisse der Übergänge nach der Judd-Ofelt Theorie über das "Branching" Verhältnis beschreiben. Die Hypersensitivität des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ Übergangs ausgedrückt durch das Intensitätsverhältnis der Banden ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ kann zur Speziation des Komplexbildungszustand von Eu^{3+} herangezogen werden.

Das Excitationspektrum vom Eu^{3+} Aquoion im Wellenlängenbereich 385 nm – 410 nm (Abb. 2.27) zeigt eine Bande bei 395.5 nm, mit einer Halbwertsbreite von 1.5 nm. Diese Bande entspricht dem ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ Übergang. Die Bandenform ist durch die Aufspaltung des 5L_6 Zustandes in maximal 13 Kristallfeldzustände geprägt. In Lösung werden diese einzelnen Kristallfeldübergänge nicht aufgelöst, führen jedoch zu einer auf der roten Flanke schwach ausgeprägten Schulter.

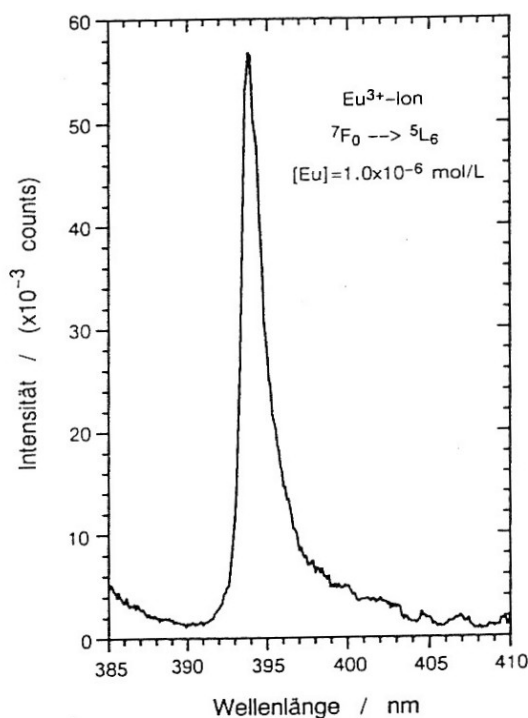


Abb. 2.27: Excitationspektrum von Eu^{3+} in 0.1 M HClO_4 [37]

In Abb. 2.28 ist das Emissionsspektrum von Eu^{3+} dargestellt. Man beobachtet Übergänge aus dem 5D_0 Zustand in die ${}^7F_{1,2,3,4}$ Zustände. Die Übergänge in die 7F_5 und 7F_6 Zustände besitzen eine vernachlässigbare Intensität. Der spinverbotene und erst durch Beimischen von J-Konfigurationen beobachtete ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ Übergang wird für das Eu^{3+} Aquoion nicht beobachtet. Signifikant für das Eu^{3+} Aquoion ist, dass die 7F_1 Bande die Intensivste ist, während in Komplexen oft die 7F_2 Bande dominiert, wie in Abb. 2.29 anhand der Wechselwirkung von Eu(III) mit Calcit gezeigt wird. Neben der starken Zunahme der 7F_2 Bande kann wegen der Kristallfeldwechselwirkung die schwach erlaubte 7F_0 Bande beobachtet werden. Sitzt das

komplexierte Eu(III) jedoch an einem hoch symmetrischen Gitterplatz mit Inversionszentrum, sind die $D_0 \rightarrow F_0$ und $D_0 \rightarrow F_2$ Übergänge verboten oder besitzen eine schwache Intensität [17].

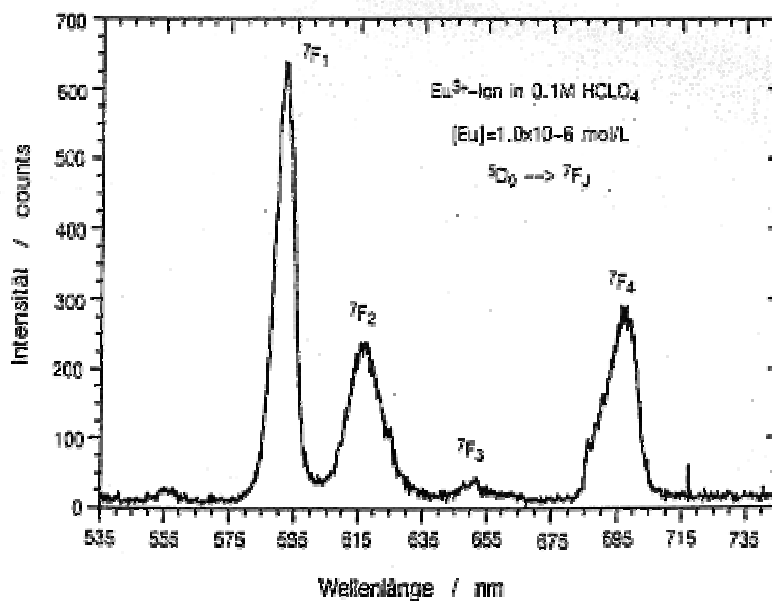


Abb. 2.28: Emissionsspektrum des Eu^{3+} Aquoion in 0.1 M HClO_4

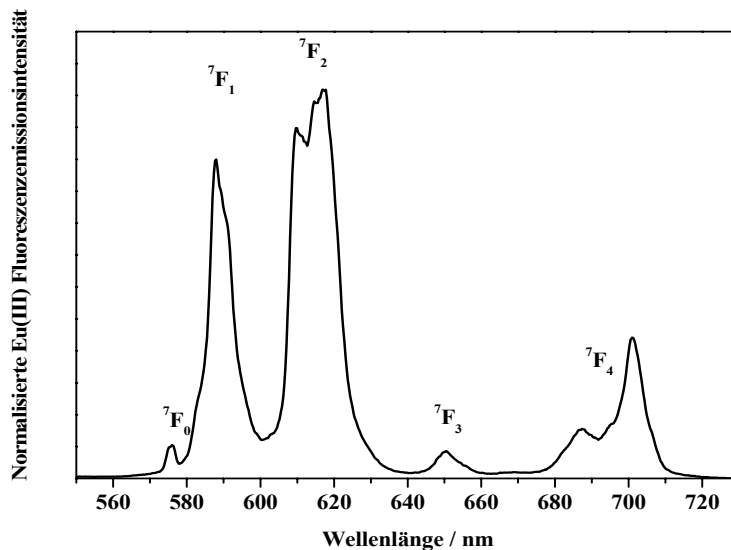


Abb. 2.29: Emissionsspektrum des Eu^{3+} in Gegenwart der Mineralphase Calcit.

Die Abnahme der Fluoreszenzintensität des Eu^{3+} Aquoions folgt in Analogie zu dem entsprechendem Cm(III) Komplex einem monoexponentiellen Zeitgesetz mit einer Zerfallsrate von $k_{\text{obs}} \sim 9 \text{ ms}^{-1}$. Dies entspricht einer Lebensdauer des angeregten Zustandes von 110 μs . Aufgrund der Korrelation zwischen Zerfallskonstante und Anzahl der

Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre ist es wie für Cm(III) möglich Aussagen zum Hydratationszustand von Eu(III) zu machen und somit strukturelle Informationen zum Komplexierungsmechanismus zu erhalten. Eine Abnahme der H₂O Moleküle aus der Eu(III) Koordinationssphäre durch die Komplexierung des Metallions führt zu einer Erhöhung der Lebensdauer. In D₂O erhöht sich die Lebensdauer auf bis zu 2700 μ s.

Eu(III) wurde bereits intensiv als Sonde eingesetzt, um den Einfluss von definierten Ligandenfeldern (kristalline Modellphasen) auf die Eu(III) Fluoreszenzemissionsspektren zu untersuchen [110-122]. Im Gegensatz zu den Emissionsspektren in Lösung können in den Festkörperspektren die einzelnen Kristallfeldübergänge aufgelöst werden. Die Aufspaltung sowie die Intensität der ⁷F_J Zustände werden durch die Punktsymmetrie der Komplexe bestimmt und können mit der Gruppentheorie qualitativ beschrieben werden.

Die Übergangswahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs wird wie folgt ausgedrückt:

$$\langle \Psi J \| U(\lambda) \| \Psi' J' \rangle \neq 0 \text{ nur wenn } \Gamma_{op} \subset (\Gamma\Psi \cdot \Gamma\Psi') \quad (2.84)$$

Tab. 2.7 zeigt die maximale Aufspaltung der F_J-Zustände durch Einwirken unterschiedlicher Punktgruppen. Somit erhält man nicht nur eine quantitative Aussage über den Komplexierungszustand, sondern auch eine qualitative Aussage über die lokale Symmetrie vom Eu(III) in der Kristallstruktur [17]. Zusätzlich lassen sich aus den Symmetrieeigenschaften die spektroskopischen Auswahlregeln ableiten, die angeben, ob ein bestimmter Übergang im Spektrum erscheint oder nicht [81].

Tab. 2.7: Aufspaltung der J-Übergänge in einer bestimmten Punktsymmetrie vs. die Quantenzahl J [17]

Symmetrie	J: 0	1	2	3	4	5	6
Ikosaeder	1	1	1	2	2	3	4
Kubisch ¹	1	1	2	3	4	4	6
Hexagonal ²	1	2	3	5	6	7	9
Pentagonal ³	1	2	3	4	5	7	8
Tetragonal ⁴	1	2	4	5	7	8	10
Schwach ⁵	1	3	5	7	9	11	13

¹ O_h, O, T_d, T_h, T

² D_{6h}, D₆, C_{6v}, C_{6h}, C₆, D_{3h}, C_{3h}, D_{3d}, D₃, C_{3v}, C_{3i}, C₃

³ D_{5h}, C_{5h}, C_{5v}, C₅, D₅

⁴ D_{4h}, D₄, C_{4v}, C_{4h}, C₄, D_{2d}, S₄

⁵ D_{2h}, D₂, C_{2v}, C_{2h}, C₂, C_s, S₂, C₁, C_i

Von besonderem Interesse für die Untersuchung des Kristallfeldes sind die Übergänge D₀→F₀, D₀→F₁ und D₀→F₂, alle anderen Übergänge sind entweder verboten oder haben sehr

wenig Intensität. Die Aufspaltung des magnetischen Dipolübergangs $D_0 \rightarrow F_1$ (MD) gibt einen Hinweis zur Punktsymmetrie des Eu^{3+} in der Matrix. Magnetische Dipolübergänge sind in beiden Punktsymmetrien d.h. zentrosymmetrisch oder nicht-zentrosymmetrisch erlaubt (nicht paritätsverboten). In einer kubischen Symmetrie spaltet F_1 nicht auf. Ist das Eu^{3+} jedoch einem hexagonalen, trigonalen oder tetragonalen Kristallfeld ausgesetzt, spaltet der F_1 -Zustand in zwei Zustände auf. In einem orthorhombischen, monoklinen oder triklinen Kristallfeld kommt es zu einer dreifachen Aufspaltung [123].

Nach der Judd-Ofelt Theorie sind induzierte elektrische Dipolübergänge (ED) und der $D_0 \rightarrow F_2$ Übergang nur für Kristallfelder ohne Inversionszentrum (nicht-zentrosymmetrische) erlaubt. Nicht-zentrosymmetrische Kristallfelder erlauben das Beimischen von Konfigurationen mit entgegengesetzter Parität, was zur Intensitätszunahme der F_2 -Bande führt. 11 von den 32 Punktgruppen sind zentrosymmetrisch: O_h , T_h , D_{6h} , C_{6h} , D_{4h} , C_{4h} , D_{3d} , C_{3i} , D_{2h} , C_{2h} und C_i .

Es ist möglich, Banden im Wellenlängenbereich der F_2 -Bande in zentrosymmetrischen Gittern zu beobachten. Diese Banden entstehen durch die Kopplung von elektronischen Zuständen mit Schwingungszuständen wie z.B. ν_{CO} , ν_{NO} , ν_{CC} welche im gleichen Wellenzahlbereich (900 cm^{-1} - 1200 cm^{-1}) wie die F_2 -Bande stattfinden [17]. Allgemein kann man sagen, dass je höher die Punktsymmetrie des Eu^{3+} Gitterplatzes ist, desto geringer ist die Aufspaltung der einzelnen F_J -Übergänge.

Solange die schwachen, verbotenen $D_0 \rightarrow F_0$ Übergänge (schwache Punktsymmetrie, nicht zentrosymmetrische Kristallfelder) beobachtet werden, erlaubt das Anregungsspektrum ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Übergang) die Bestimmung der Anzahl an unterschiedlichen vorhandenen Eu(III) Spezies. Da die 5D_0 - und 7F_0 -Zustände nicht entartet sind, gibt es für jede chemisch unterschiedliche Umgebung einen einzigen $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Übergang. Wenn mehrere Eu(III) Spezies vorhanden sind, erlaubt die Peakentfaltung die Extraktion der einzelnen $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Fluoreszenzemissionsbanden.

Fluoreszenzmessungen bei tiefen Temperaturen erlauben eine bessere Auflösung der einzelnen Kristallfeldniveaus (schmalere Fluoreszenzemissionsbanden). Bei Raumtemperatur sind die Emissionbanden wegen der vibronischen Bandenverbreitung eher breit und überlappen sich, was eine Speziation erschwert.

2.4.1.3 Fluoreszenzspektroskopie von Am(III)

Das Absorptionsspektrum von Am^{3+} in 1.0 M HClO_4 (Abb. 2.30) ist gekennzeichnet durch eine Vielzahl von f-f Übergängen. Im Vergleich zu Eu(III) treten im optischen Spektrum von Am(III) prinzipiell die gleichen Übergänge, jedoch mit höherer Intensität auf. Während beim Eu(III) der Übergang ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ einen Absorptionskoeffizienten von $2.77 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ besitzt, steigt dieser für den gleichen Übergang in Am(III) auf $378 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ an [6]. Dieser intensive Übergang bei 503 nm (19880 cm^{-1}) wird zur Speziation von Am(III) eingesetzt.

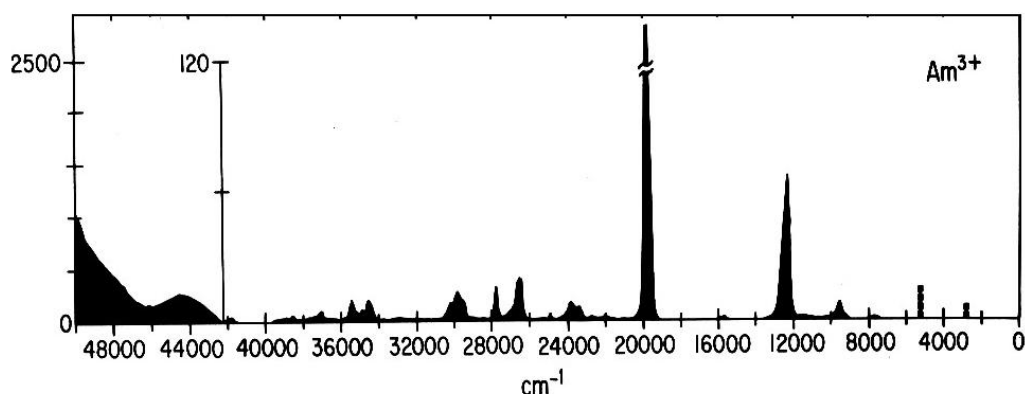


Abb. 2.30: Absorptionsspektrum von Am(III) in 1.0 M HClO_4 [74]

Abb. 2.31 gibt einen schematischen Überblick über den Fluoreszenzprozess von Am(III). Die Energien der elektronischen Niveaus beziehen sich auf den Schwerpunkt der Kristallfeldaufspaltung von Am^{3+} : LaCl_3 bei 77 K.

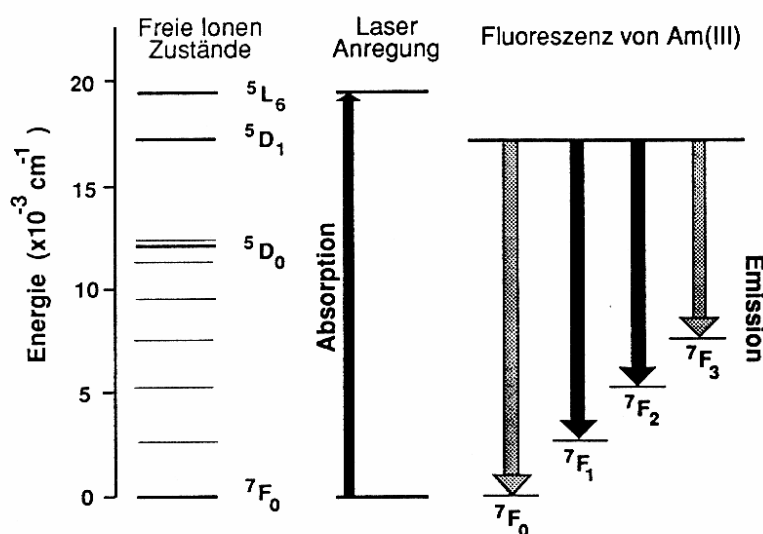


Abb. 2.31: Schematische Darstellung des Fluoreszenzprozesses von Am(III). Die Energien der elektronischen Niveaus beziehen sich auf den Schwerpunkt der Kristallfeldaufspaltung von Am^{3+} : LaCl_3 bei 77 K [37]

Der Vergleich mit dem Termschema von Eu(III) zeigt, dass für beide Ionen dieselben Multiplett-Zustände für den Fluoreszenzprozess eine Rolle spielen. Zur Anregung wird der Übergang ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ bei 503 nm (19880 cm^{-1}) benutzt. Die Relaxation der elektronischen Niveaus erfolgt überwiegend strahlungslos. Zu einem geringen Teil relaxiert der 5D_1 -Zustand unter Emission von Fluoreszenz durch Übergänge in das J-Multiplett des 7F -Grundzustandes. Durch die größere Spin-Bahn Kopplung im Am(III) erstrecken sich die J-Termen des 7F -Grundzustandes bis 12500 cm^{-1} und überlagern den 5D_0 -Zustand. Wegen der geringen Energielücke zu den 7F -Zuständen erfolgt deshalb im Unterschied zum Eu(III) keine Fluoreszenz aus dem 5D_0 -Zustand. Die geringe Energielücke im Termschema lässt bereits erwarten, dass die Am(III)-Fluoreszenz um mehrere Größenordnungen kurzlebiger als die Fluoreszenz von Cm(III) und Eu(III) ist.

Von den sieben zu erwartenden ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_j$ Übergänge sind nur zwei Übergänge zugänglich. Somit beschränkt sich die Speziation von Am(III) durch TRLFS auf die Übergänge 7F_1 und 7F_2 . Wegen der geringen Lebensdauer der Fluoreszenz des Am(III) Aquoions in H_2O erfolgt die Charakterisierung des Am^{3+} Aquoions in D_2O .

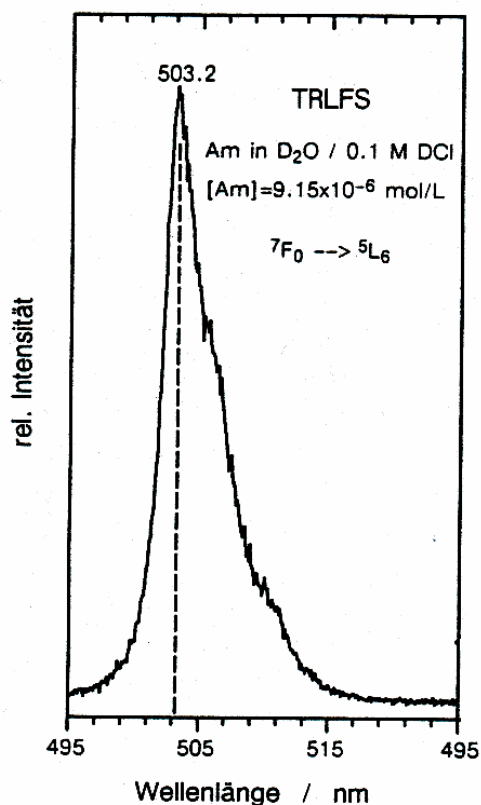


Abb. 2.32: Excitationsspektrum von Am^{3+} in D_2O [37]

Abb. 2.32 zeigt das Excitationsspektrum von Am^{3+} in D_2O für den Übergang ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. Die charakteristische Absorptionsbande des Am^{3+} Aquoions hat das Peakmaximum bei 503.2 nm.

Abb. 2.33 zeigt das Emissionsspektrum von Am^{3+} in D_2O . Die Intensivste Bande im Emissionsspektrum mit einem Peak bei 690 nm entspricht dem Übergang $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$, während die Bande bei 636 nm dem $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ Übergang zugeschrieben wird.

Die Veränderung und Verschiebungen der Emissionsbande reflektieren die unterschiedlichen Kristallfeldaufspaltungen des $^5\text{L}_6$ -Zustands, die durch die Komplexbildung des Am^{3+} erfolgt.

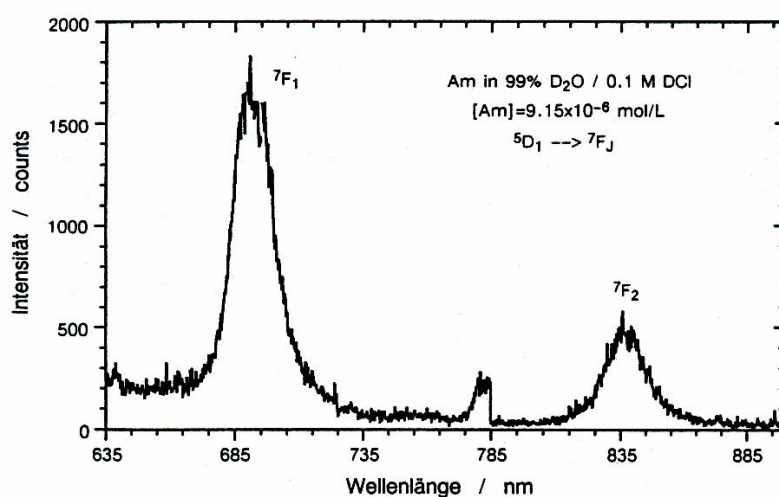


Abb. 2.33: Emissionsspektrum von Am^{3+} in D_2O [37]

2.4.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie handelt es sich um eine spektroskopische Methode, mit der es möglich ist, die Nahordnung um ein Atom elementspezifisch zu untersuchen. Dabei kann man zum Beispiel interatomare Abstände sowie Art und Anzahl der Nachbaratome bestimmen, und Aussagen zur statischen und thermischen Unordnung ableiten. Weiterhin lassen sich Informationen über die elektronischen Zustände gewinnen. Hier spielen vor allem die Oxidationsstufe, die Art der Bindung und die Besetzung von Energiezuständen eine Rolle. Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie wird die zu untersuchende Probe mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt, das von einer Synchrotronanlage erzeugt wird. Mit Hilfe eines geeigneten Doppelkristallmonochromators wird die gewünschte Wellenlänge eingestellt. Bei sukzessiver Erhöhung der Photonenenergie durchläuft der Strahl die Röntgenabsorptionskanten der Elemente in der Probe.

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie misst die Absorption von Röntgenstrahlung als Funktion der Energie der einfallenden Röntgenstrahlung $E = h\nu$. Ein monochromatischer Röntgenstrahl der Intensität $I_0(E)$ und der Energie E wird beim Durchgang durch Materie der Schichtdicke d gemäss dem Lambert-Beerschen Gesetz abgeschwächt:

$$I_1(E) = I_0(E) \exp(-\mu(E)d) \quad (2.85)$$

wobei $\mu(E)$ den von der Energie abhängigen, linearen Absorptionskoeffizienten darstellt.

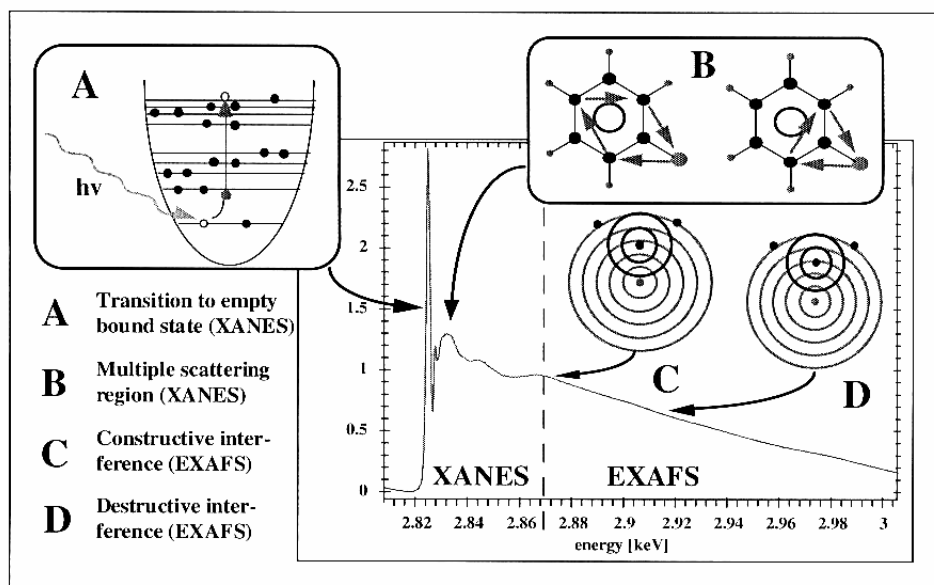


Abb. 2.34: Veranschaulichung der verschiedenen Beiträge zu einem Röntgenabsorptionsspektrum

Die zu einem Röntgenabsorptionsspektrum beitragenden Effekte sind in Abb. 2.34 schematisch dargestellt. Mit zunehmender Energie verringert sich die Absorption. Erst wenn die Energie eines Photons ausreicht, um ein Elektron des absorbierenden Atoms anzuregen, steigt die Absorption sprunghaft an. Jedes Element der Probe verursacht im Absorptionsspektrum Absorptionskanten, sobald die Photonenenergie für die Ionisation von gebundenen Elektronen ausreicht (Abb. 2.34A). Die Ionisationsenergie ist für jedes Element charakteristisch. Daher ist auch die energetische Lage der Absorptionskanten elementspezifisch. Weiterhin hängt die genaue Kantenposition von der Oxidationsstufe des beobachteten Elements ab. Ihre Form wiederum ist typisch für die jeweilige Metallkoordination, was zur Identifizierung von Metallzentren eingesetzt werden kann.

Ein Röntgenabsorptionsspektrum besteht aus zwei wesentlichen Bereichen. Zum einen aus dem kantennahen XANES-Bereich (X-ray Absorption Near Edge Structure), der sich bis etwa 50 eV oberhalb der Kante erstreckt und zum anderen der darauf folgenden EXAFS-Region (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Im XANES-Bereich werden Photoelektronen in energetisch höhere, gebundene Zustände und in das Kontinuum angeregt. Es können im Nahkantenbereich scharfe Maxima und Vorpeaks vorhanden sein, welche von Mehrfachstreuprozessen bzw. Übergängen in verbotene Zustände hervorgerufen werden. Dabei besitzt das Photoelektron nur eine geringe kinetische Energie und wird an den Nachbaratomen mehrfach gestreut, bevor es am Absorberatom mit der ausgehenden

Photoelektronenwelle interferiert. Die Feinstruktur oberhalb der Kante (EXAFS) enthält Informationen über Abstand, Art und Zahl der Liganden des Metallatoms. Im Bereich von bis zu 1000 eV oberhalb der Kante werden sinusförmige, gedämpfte Oszillationen des Röntgenabsorptionskoeffizienten beobachtet. Diese werden nicht beobachtet, wenn die entsprechenden Absorberatome keine Nachbarn haben, wie z.B. in Edelgasen. Die Frequenz der EXAFS-Oszillationen ist reziprok mit dem interatomaren Abstand zwischen Absorber und Rückstreuer verknüpft. Je größer der Abstand R zwischen Absorber und Nachbaratomen, desto kurzwelliger ist das EXAFS-Signal. Die Amplitude der EXAFS-Oszillationen ist direkt mit der Art der Nachbarn und deren Anzahl korreliert, die jeweils mit ihren Rückstreuungsprozessen zum Signal beitragen (Abb. 2.35).

Die XAFS-Funktion $\chi(E)$ ist definiert als der normalisierte oszillatorische Teil der Absorption oberhalb der Kante (EXAFS):

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0} \quad (2.86)$$

mit $\mu_0(E)$: atomarer Absorptionskoeffizient des Absorbers ohne Nachbaratom,

$\mu(E)$: gemessenen Absorptionskoeffizient.

Da χ als Funktion des Wellenvektors k des Photoelektrons angegeben wird, ist eine Transformation aus dem E in den k -Raum nötig:

$$k = \sqrt{\hbar\omega - E_{kin}} \quad (2.87)$$

$E_{kin} = E - E_0$: kinetische Energie des Photoelektrons ist die Differenz zwischen der Energie der einfallenden Röntgenstrahlung E und der Ionisationsenergie des Absorbers E_0 .

Für $\chi(E)$ kann nun eine Formel abgeleitet werden, aus der direkt die praktisch relevanten Größen wie die Abstände zu den nächsten Nachbaratomen sowie deren Zahl ermittelt werden können. Das EXAFS Spektrum ergibt das physikalische Bild eines Interferogramms der atomaren Anordnung, die das absorbierende Atom umgibt. Hierbei gilt folgende mathematische Gleichung:

$$\chi(k) = \sum_i N_i S_0^2(k) F_i(k) e^{(-2\sigma_i^2 k^2)} e^{\frac{-2R_i}{\lambda_i(k)}} \frac{\sin(2kR_i + \Phi_i(k))}{kR_i^2} \quad (2.88)$$

N_i : Anzahl der Nachbaratome in der i_{ten} Schale

R_i : Abstand zwischen Absorber und Nachbaratomen der i_{ten} Schale

$F_i(k)$: Rückstreuamplitude von den Nachbaratomen der i_{ten} Schale

$\phi(k)$: Phasenverschiebung des Photoelektrons im Potential eines Atoms in der i_{ten} Schale

λ : Mittlere freie Weglänge des Photoelektrons

σ_1^2 : Mittlere quadratische Auslenkung des Rückstreuatoms

k : Wellenzahl des Photoelektrons

$S_0^2(k)$: Amplitudendämpfungsfaktor

Jeder Typ von Nachbaratomen in unterschiedlichem Abstand zum Absorber tragen mit einer individuellen Oszillation zum EXAFS Signal bei. Daher müssen die einzelnen Schwingungen mit einer Fouriertransformation (FT) aus dem Summensignal isoliert werden. Die Fouriertransformation $\chi(k)$ ergibt näherungsweise die radiale Verteilung der Nachbaratome. Die Positionen aus der $\chi(k)$ ermittelten FT(R) entsprechen den Abständen der nächsten Nachbaratome während die Peakhöhe von der Art der Nachbaratome und ihrer Anzahl bestimmt wird.

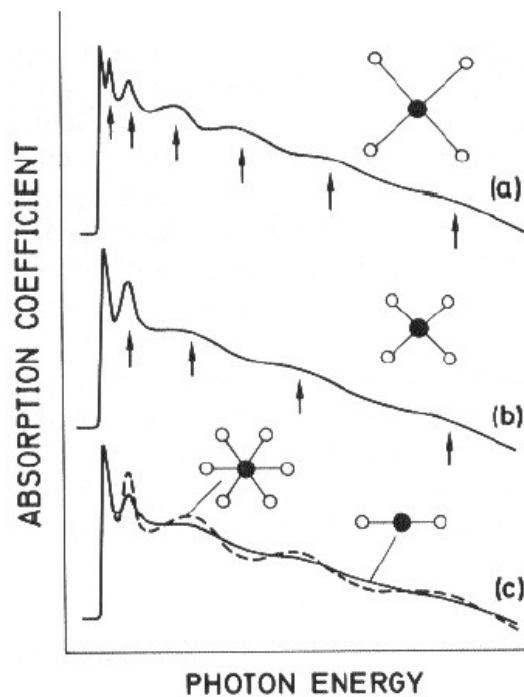


Abb. 2.35: EXAFS-Spektrum eines Absorbers mit unterschiedlicher Koordinationschemie. Die Art des Rückstreuers bleibt bei der Betrachtung gleich. (a) und (b) längere Bindungsabstände erzeugen eine kürzere Periodizität in der EXAFS-Oszillation. (c) Die EXAFS-Amplitude ist direkt proportional zur Koordinationszahl

3 **Untersuchte Mineralphase**

Im Rahmen der Langzeitsicherheitsforschung sind Untersuchungen an endlagerrelevanten Mineralphasen von größter Bedeutung. Die geochemischen Eigenschaften des Gestein-Wasser-Systems spielen eine entscheidende Rolle für die Langzeitsicherheit eines Endlagers, da sie die Stabilität der Barrieren beeinflussen und die Phänomene der Radionuklidretention steuern. Sorption von Radionukliden an und Inkorporation in Mineralphasen sind wichtige Immobilisierungsmechanismen. Carbonatminerale, insbesondere Calcit ist eine wichtige Komponente der meisten geologischen Formationen. In den Tongesteinen, die zur Zeit als potentiell endlagerrelevante Gesteinsformation in Frankreich (Argilites de Bure), in Belgien (Boom Clay) und in der Schweiz (Opalinus Ton) für die Lagerung hochradioaktiver und langlebiger mittelaktiver Abfälle untersucht werden, liegt der Calcitgehalt bei 10-40 Prozent. Calcit ist auch im Versatzmaterial Bentonit vorhanden und ist eine wichtige Sekundärphase bei der Alteration zementgebundener Materialien (technische Barrieren), die im Kontakt mit salinaren Lösungen stehen.

Calcit dient aber auch als Modellphase zur Untersuchung des kristallchemischen Einbaus von Actiniden und Lanthaniden, da es nur einen einzigen Gitterplatz für einen Kationaustausch gibt.

3.1 **Stoffgruppe der Carbonate**

Die Verbindung CaCO_3 ist trimorph; in der Natur spielen aber nur der trigonale Calcit und der rhombische Aragonit eine Rolle, während der hexagonale Vaterit als dritte Modifikation sehr selten vorkommt und metastabil ist. In der trigonalen Calcit- bzw. rhombischen Aragonitstruktur kristallisieren zahlreiche weitere Carbonate; sie bilden isotype Reihen. Entscheidend ist dabei die Größe der Kationen: Die kleineren (Mg, Zn, Fe, Mn) passen nur in das trigonale, die größeren (Sr, Ba, Pb) in das rhombische Kristallgitter, in dem die Kationen von mehr Sauerstoffen (9) umgeben sind als in der trigonalen Struktur (6 Sauerstoffe). Ca^{2+} stellt einen Grenzfall dar, da es abhängig von den Temperatur- und Druckbedingungen in beide Gittertypen passt. Zwischen den einzelnen Mineralen innerhalb der Reihen ist Ionensubstitution (Abb. 3.36) möglich, teilweise liegt sogar isomorphe Mischbarkeit vor (z.B. Magnesit – Siderit; Mischkristalle). Dagegen ist wegen des erheblichen Größenunterschieds in den Ionenradien von Mg^{2+} und Ca^{2+} zwischen Magnesit und Calcit keine Mischkristallbildung möglich. Es existiert stattdessen eine Verbindung mit einem konstanten

Ca/Mg-Verhältnis von 1:1, der Dolomit. Er kristallisiert in einer niedriger symmetrischen trigonalen Struktur, in der Ca und Mg lagenweise angeordnet sind.

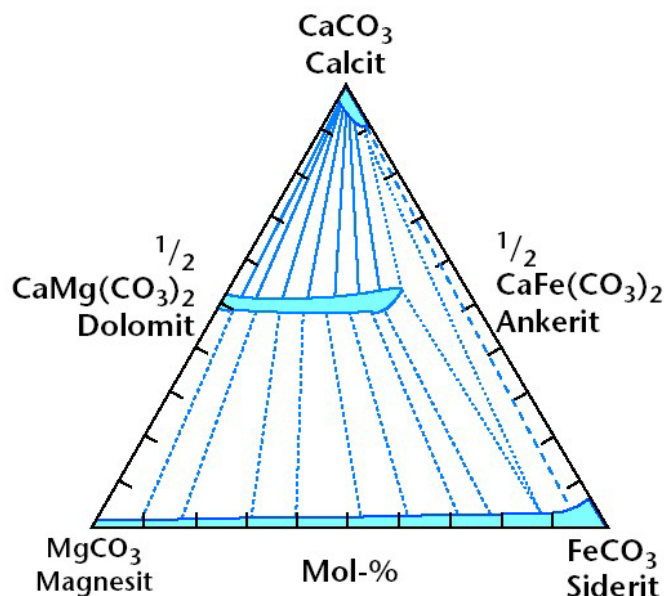


Abb. 3.36: Neben den blauen Feldern der Mischkristallzusammensetzungen sind in dieses Diagramm durchgezogene und gestrichelte Linien eingetragen, die anzeigen, welche Zusammensetzungen Carbonate haben könnten, die nebeneinander auftreten. Meist sind dies nur jeweils zwei Carbonate, z.B. ein MgCO_3 - FeCO_3 -Mischkristall plus Dolomit oder Calcit plus Dolomit. Nahe der Calcit-Siderit-Seite des Dreiecks können drei Carbonate nebeneinander auftreten (durch ein gestricheltes Dreieck markiert) [124]

3.1.1 Die Calcit-Reihe

Die Struktur von Calcit (CaCO_3) kann man leicht von der des NaCl-Gitters ableiten. Die Calcitstruktur läßt sich beschreiben als ein auf die Ecke gestellter NaCl-Würfel, den man sich gestaucht in Richtung der Raumdiagonalen vorstellt. Dabei entspricht die Raumdiagonale des NaCl-Würfels der trigonalen Drehinversionsachse des Calcits. Schließlich ersetzt man Na durch Ca und Cl durch den Schwerpunkt der CO_3 -Gruppen. Jedes Ca^{2+} ist oktaedrisch von sechs O (von sechs unterschiedlichen CO_3^{2-} -Gruppen) umgeben. Die sechs CO_3^{2-} -Gruppen sind so aufgebaut, dass ein C von drei O in der Art eines gleichseitigen Dreiecks umgeben werden, wobei das C in der Mitte des Dreiecks liegt. Die Raumgruppe des Calcits ist D_{3d}^6 ($R\bar{3}c(167)$). Die Punktsymmetrie des Ca^{2+} Gitterplatzes in der trigonalen Raumgruppe ist C_{3i} ($3*2/m$). Es gibt über 300 Kristallformen, mehr als tausend Flächenkombinationen sind möglich. Vier wichtige Trachten lassen sich unterscheiden: die rhomboedrische, die prismatische, die tafelige und die skalenoedrische Ausbildung.

Abb. 3.37 zeigt die Struktur des Calcits. Eingezeichnet sind die Elementarzelle, das Spaltrhomboeder und die kleinste hexagonale Zelle.

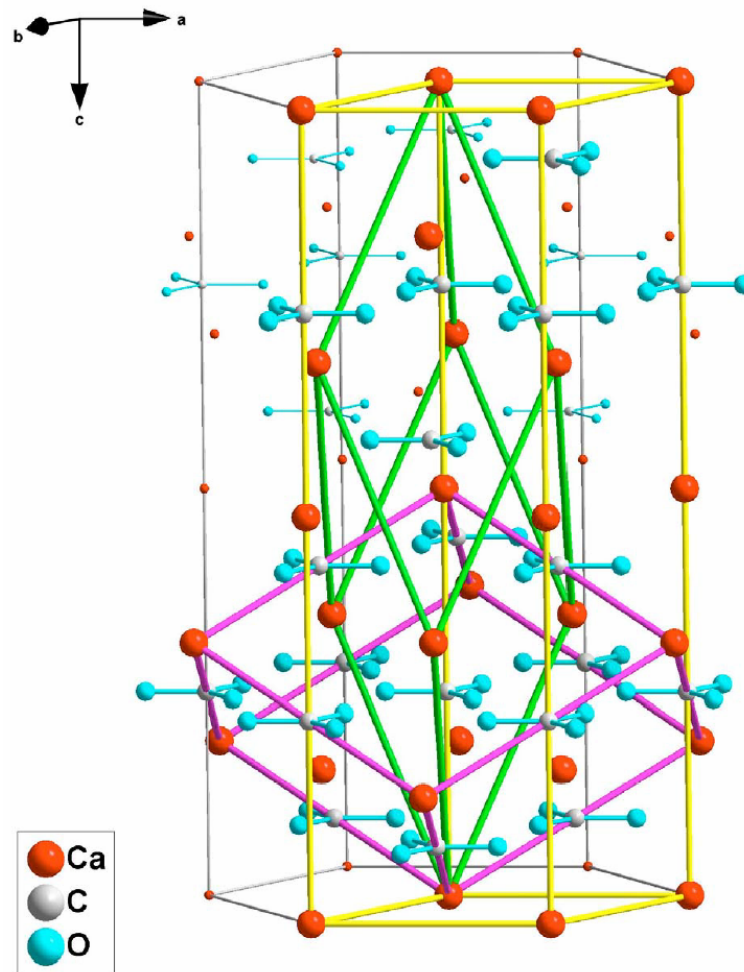


Abb. 3.37: Kristallstruktur des Calcits mit Elementarzelle (grün), Spaltrhomboeder (magenta) und kleinster hexagonaler Zelle (gelb) [125]

3.2 Thermodynamische Stabilität

Die Stabilität eines Minerals steht im Zusammenhang mit seinem Energiezustand. Die atomare Struktur eines Minerals versucht dabei immer einen Zustand einzunehmen, bei dem die Energie einen minimalen Wert annimmt. Der Energiezustand eines Minerals wird durch die Freie Enthalpie G (Gibbs-Energie) beschrieben und setzt sich aus der Enthalpie H und Entropie S zusammen:

$$G = H - TS \quad (3.89)$$

Die Änderungen der Gibbs-Energie sind ein Maß für den Ablauf einer Reaktion. Die energetische Änderung in einem System lassen sich thermodynamisch wie folgt beschreiben:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.90)$$

mit: G Gibbs-Energie, H Enthalpie, S Entropie, T Temperatur

Die Änderung der Gibbs-Energie ΔG bestimmt die Reaktionsrichtung und definiert das Gleichgewicht ($\Delta G = 0$). In chemischen Ungleichgewichten finden Reaktionen in einem System solange statt, bis die Gibbs-Energie ein Minimum erreicht hat. Ist $\Delta G > 0$ muss Energie aufgewendet werden, um eine Reaktion ablaufen zu lassen (endotherme Reaktion). Ist $\Delta G < 0$, läuft die Reaktion spontan ab (exotherme Reaktion).

Wie bereits in 3.1 erwähnt sind bei festem CaCO_3 verschiedene Modifikationen möglich. In natürlichen Grundwässern ist der Aragonit thermodynamisch weniger stabil als Calcit. Für die Transformation „Aragonit \leftrightarrow Calcit“ bei Standardbedingungen ($T = 293 \text{ K}$ und $P = 1 \text{ atm}$) gilt:

$$\text{Calcit: } \Delta H_{f,298,\text{Calc}}^0 = -1207.37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ und } S^0 = 91.7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1},$$

$$\text{Aragonit: } \Delta H_{f,298,\text{Arag}}^0 = -1207.74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ und } S^0 = 88.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$

$$\Delta H_{r,298}^0 = + 370 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta S_{r,298}^0 = 3.73 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$\Delta G_{r,298}^0 = \Delta H_{r,298}^0 - T\Delta S_{r,298}^0 = -732.6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calcit hat die niedrigere freie Enthalpie und ist daher die stabilste Form von CaCO_3 [126].

Die Beziehung zwischen ΔG und der Zusammensetzung des Systems ergibt für folgende Reaktion bei unendlicher Verdünnung ($I = 0$):



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{\{C\}^c \{D\}^d}{\{A\}^a \{B\}^b} \right) = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (3.92)$$

Wobei ΔG^0 : die Gibbs-Energie bei Standardbedingungen ($\Delta G = \Delta G^0$ wenn $Q = 1$); $\{i\} = \gamma_i \cdot [i]$: Aktivität der Spezies i , γ_i : Aktivitätskoeffizient, $[i]$: Konzentration der Spezies i in einem gegebenen Medium

Der Quotient $(\{C\}^c \{D\}^d) / (\{A\}^a \{B\}^b)$ wird als Reaktionsquotient Q abgekürzt und als Ionenaktivitätsprodukt (IAP) bezeichnet. Der Reaktionsquotient Q vereinfacht sich bei der Bildung oder Auflösung durch die Anwesenheit einer festen Mineralphase. Für eine feste $A_a B_b$ Phase gilt $\{A_a B_b\} = 1$ und $\text{IAP} = \{C\}^c \{D\}^d$.

Steht eine Lösung im Gleichgewicht mit einer Mineralphase gilt $\Delta G = 0$ und der numerische Wert von Q wird gleich der Gleichgewichtskonstante oder dem Löslichkeitsprodukt der Mineralphase.

$$K_{sp}^0 = \text{IAP}_{\text{eq}} = (\{C\}^c \{D\}^d)_{\text{eq}} \quad (3.93)$$

Wobei K_{sp}^0 dem Löslichkeitsprodukt des Mineralphase bei $I = 0$ entspricht.

$$\text{Dann ist } \Delta G^0 = -RT \ln K_{sp}^0 \quad (3.94)$$

Aussagen über die Reaktionsrichtung in aquatischen Systemen werden durch Vergleich von Ist-Zustand und Gleichgewichtszustand möglich

$$\Delta G = -RT \ln \left[\frac{IAP}{K_{sp}^0} \right] \quad (3.95)$$

Auflösung oder Bildung eines Minerals wird durch die Entfernung zum Gleichgewicht beschrieben. Hierbei unterscheidet man drei Fälle:

$\Delta G > 0$, d.h. die Reaktion läuft von rechts nach links

$\Delta G = 0$, das System ist im Gleichgewicht, keine Reaktionsrichtung wird bevorzugt

$\Delta G < 0$, die Reaktion läuft von links nach rechts

In aquatischen Systemen wird vereinfachend von der relativen Sättigung gesprochen $\Omega = IAP/K_{sp}^0$. Alternativ wird der Sättigungsindex definiert: $SI = \log(IAP/K_{sp}^0)$

$\Omega = 1$ bzw. $SI = 0$, Mineralauflösung und Mineralbildung befinden sich in einem dynamischen Gleichgewicht

$\Omega > 1$ bzw. $SI > 0$, die Lösung ist übersättigt, der Kristall wächst

$\Omega < 1$ bzw. $SI < 0$, die Lösung ist untersättigt, der Kristall löst sich auf

Löslichkeit von Calcit

Das Löslichkeitsgleichgewicht von Calcit CaCO_3 kann allgemein durch folgende Gleichung dargestellt werden:



Das Löslichkeitsprodukt in einem gegebenen Medium ist hierbei definiert als:

$$K'_{sp} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \quad (3.97)$$

Bei unendlicher Verdünnung ($I = 0$) gilt:

$$K_{sp}^0 = K'_{sp} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} = \{\text{Ca}^{2+}\}_{\text{eq}} \cdot \{\text{CO}_3^{2-}\}_{\text{eq}} \quad (3.98)$$

mit γ_i : Aktivitätskoeffizient der Spezies i ; $\{i\}_{\text{eq}}$ = Gleichgewichtsaktivität der Spezies i

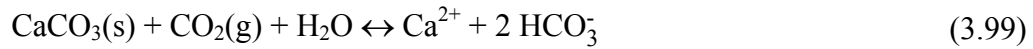
In Tab. 3.8 sind die Löslichkeitsprodukte von Calciumcarbonat Phasen bei 25 C° und bei unendlicher Verdünnung $I = 0$ aufgetragen.

Polymorphe Phasen von CaCO_3	Löslichkeitsprodukt K_{sp}^0
Calcit	-8.48
Aragonit	-8.34
Vaterit	-7.91

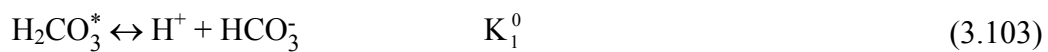
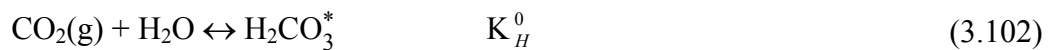
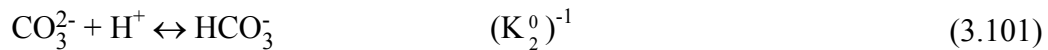
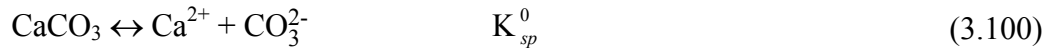
Tab. 3.8: Löslichkeitsprodukte von CaCO_3 Phasen bei 25C° und bei unendlicher Verdünnung $I = 0$ [126, 127]

3.2.1 Stabilität von Calcit

Die Löslichkeit von Calcit (CaCO_3) in wässriger Lösung im Gleichgewicht mit pCO_2 wird durch folgende Gleichgewichtsreaktion beschrieben:



Diese Gleichgewichtsreaktion ergibt sich aus der Summierung folgender Reaktionen:



Diese Reaktionen werden bei unendlicher Verdünnung ($I = 0$) durch folgende Gleichgewichtskonstanten beschrieben:

$$K_{sp}^0 = \{\text{Ca}^{2+}\} \cdot \{\text{CO}_3^{2-}\} = 10^{-8.48} \quad (3.104)$$

$$(K_2^0)^{-1} = \{\text{HCO}_3^-\} / \{\text{CO}_3^{2-}\} \{\text{H}^+\} = 10^{10.3} \quad (3.105)$$

$$K_H^0 = \{\text{H}_2\text{CO}_3^*\} / \text{pCO}_2 = 10^{-1.5} \quad (3.106)$$

$$K_1^0 = \{\text{HCO}_3^-\} \{\text{H}^+\} / \{\text{H}_2\text{CO}_3^*\} = 10^{-6.3} \quad (3.107)$$

HCO_3^- , CO_3^{2-} , und Ca^{2+} werden in Abhängigkeit von pCO_2 und pH gegeben durch:

$$\{\text{HCO}_3^-\} = K_1^0 K_H^0 \text{pCO}_2 / \{\text{H}^+\} = 10^{-7.8} \text{pCO}_2 / \{\text{H}^+\} \quad (3.108)$$

$$\{\text{CO}_3^{2-}\} = K_1^0 K_H^0 K_2^0 \text{pCO}_2 / \{\text{H}^+\} = 10^{-18.1} \text{pCO}_2 / \{\text{H}^+\}^2 \quad (3.109)$$

$$\{\text{Ca}^{2+}\} = K_{sp}^0 \cdot \{\text{H}^+\}^2 / K_H^0 K_1^0 K_2^0 \text{pCO}_2 = 10^{9.8} \{\text{H}^+\}^2 / \text{pCO}_2 \quad (3.110)$$

und sind bei gegebenem pCO_2 nur vom pH abhängig.

Aus der Ladungsbilanz

$$2\{\text{Ca}^{2+}\} + \{\text{H}^+\} = \{\text{HCO}_3^-\} + 2\{\text{CO}_3^{2-}\} + \{\text{OH}^-\} \quad (3.111)$$

die vereinfacht wird zu

$$2\{\text{Ca}^{2+}\} \approx \{\text{HCO}_3^-\} \quad (3.112)$$

wird der Punkt mit der entsprechenden Zusammensetzung im Gleichgewicht mit dem reinen $\text{CaCO}_3(\text{s})$ definiert.

Bei Zugabe von Säure oder Base zu diesem System wird eine noch stärkere Pufferung erreicht, da hier das gebildete H_2CO_3 im Gleichgewicht mit CO_2 aus der Luft steht. Abb. 3.38 zeigt dieses Gleichgewicht für zwei unterschiedliche CO_2 Partialdrücke. Die $\text{CaCO}_3(\text{s})$

Lösung im Gleichgewicht mit $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ bzw. $p_{\text{CO}_2} = 1$ atm hat einen pH-Wert von 8.2 bzw. 6.2.

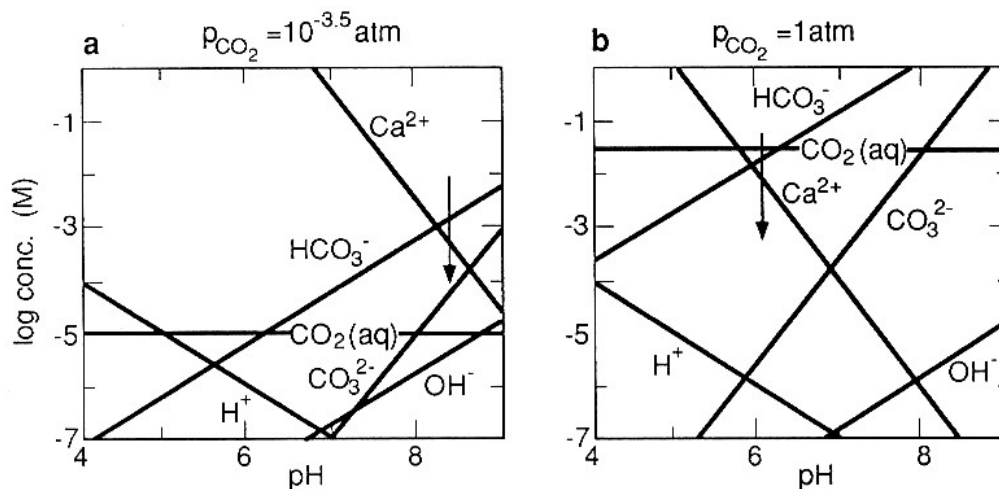


Abb. 3.38: Gleichgewichtszusammensetzung einer Lösung in Gegenwart von $\text{CaCO}_3(\text{s})$ bei konstantem CO_2 Partialdruck ($10^{-3.5}$ atm bzw. 1 atm und bei $T=25^\circ\text{C}$, $I=0$). Wenn keine Zugabe von Säure oder Base erfolgt, liegt der pH-Wert bei 8.3 bzw. 6.2 (Pfeil) [126]

In einem geschlossenen System d.h. ohne Stoffaustausch zwischen der Gasphase und der Lösung ($\text{CaCO}_3(\text{s})$, H_2O , $p_{\text{CO}_2} = 0$ atm) und ohne Zugabe von Säure oder Base ergibt sich pH 9.9. Bei Zugabe von Säure bleibt die Massenbilanz gleich, während das Säureanion zusätzlich in die Ladungsbilanz eingeht. Wird diesem System Säure zugegeben, so löst sich der Calcit entsprechend der zugegebenen Säure auf und der pH-Wert wird stark gepuffert.

3.2.2 Oberflächenladung

Für Oxidphasen wird die Lage des Ladungsnullpunkts von Säure-Basen Reaktionen an der Oberfläche bestimmt (H^+ , OH^-). Untersuchungen zur Bestimmung des Ladungsnullpunkts (ZCP: zero charge point) für die Carbonatphase Calcit (CaCO_3) haben gezeigt, dass die experimentell bestimmten Werte für den ZCP stark streuen [128, 129]. Prinzipiell kann die Oberflächenladung von Calcit wie für die Oxide durch potentiometrische Titration bestimmt werden. Die schnelle Kinetik der Auflösung-Wiederausfällungsreaktion der Calcit Oberfläche erschwert jedoch die Bestimmung der Oberflächenladung, da diese Reaktion schneller ist, als die Sorption der ladungsbestimmenden Ionen. Diverse Untersuchungen [130] haben gezeigt, dass HCO_3^- , Ca^+ , CO_3^{2-} und $\text{CO}_2(\text{aq})$ die oberflächenpotentialbestimmenden Ionen sind. Wegen der experimentellen Schwierigkeiten die Oberflächenladung für Calcit zu bestimmen, ist die Berechnung der Oberflächenkomplexierungskonstanten mit einer hohen Ungenauigkeit

verbunden. Oberflächenkomplexierungsmodelle [131-135] basieren auf folgenden Oberflächenreaktionen:

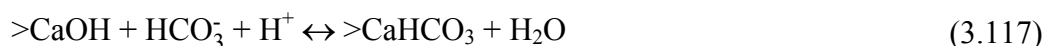
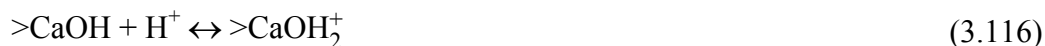


Abb. 3.39(b) zeigt die berechnete [136] Spezies Verteilung an der Calcitoberfläche. Der relative Anteil der Spezies wird von der aquatischen Speziation bestimmt (a). Bei höheren pH-Werten dominiert $>\text{CO}_3^-$ wobei bei niedrigeren pH-Werten $>\text{Ca}^{2+}$ und $>\text{CaOH}^+$, die dominierenden Spezies sind. Der berechnete Ladungsnullpunkt für Calcit bei 0.03% $\text{CO}_2(\text{g})$ liegt bei $\text{pH} \sim 8.25$, bei 1% $\text{CO}_2(\text{g})$ liegt der PZC bei $\sim \text{pH} 7.5$.

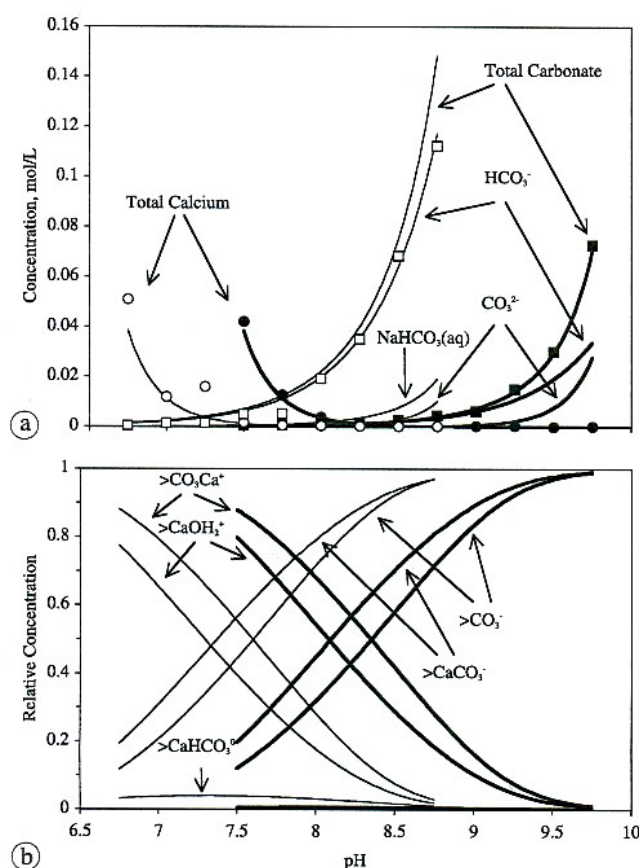


Abb. 3.39: Dominierende Spezies (a) in Lösung und (b) an der Calcit Oberfläche in gesättigter Lösung als Funktion des pH-Wertes. I = 0.1 und 0.03% $\text{CO}_2(\text{g})$ (dicke Linie) und I = 0.1 und 1% $\text{CO}_2(\text{g})$ (dünne Linie) [136]

3.2.3 Keimbildung

Die Übersättigung einer homogenen Lösung bezüglich CaCO_3 führt nicht unmittelbar zur Ausfällung der festen Phase. Eine kritische Übersättigung (metastabiler Bereich) muss überschritten werden, bevor stabile Kristallisationskeime (Nuklei) gebildet werden. Das Kristallwachstum erfolgt dann durch Anlagerung der Ca^{2+} - und CO_3^{2-} Ionen an diese Keime.

Man unterscheidet zwischen homogener und heterogener Keimbildung, je nachdem ob die Keime in homogener Lösung oder an vorgelegten Keimpartikel (Calcitkeimkristallen) gebildet (heterogene Keimbildung) werden. Die homogene Keimbildung von CaCO_3 findet nur über eine größere Zeitspanne (leicht übersättigten Lösungen: metastabiler Übersättigungszustand von Calcit) oder bei hohen Übersättigungen bezüglich Calcit statt. Bei höheren Übersättigungen ist die Bildung des metastabilen Vaterits sowie amorpher CaCO_3 Phasen nicht auszuschließen

Während der heterogenen Keimbildung bewirkt die Gegenwart von Calcitkeimkristallen die Abnahme der Aktivierungsschwelle und erlaubt das Kristallwachstum bei niedrigeren Übersättigungen. Die Anlagerung der Ca^{2+} und CO_3^{2-} Ionen an einer vorgelegten Calcitoberfläche ist energetisch günstiger als die spontane Keimbildung in homogener Lösung von Calcit (die Gibbs-Energien $\Delta G_{\text{hetero}} < \Delta G_{\text{homo}}$) [137] (Abb. 3.40).

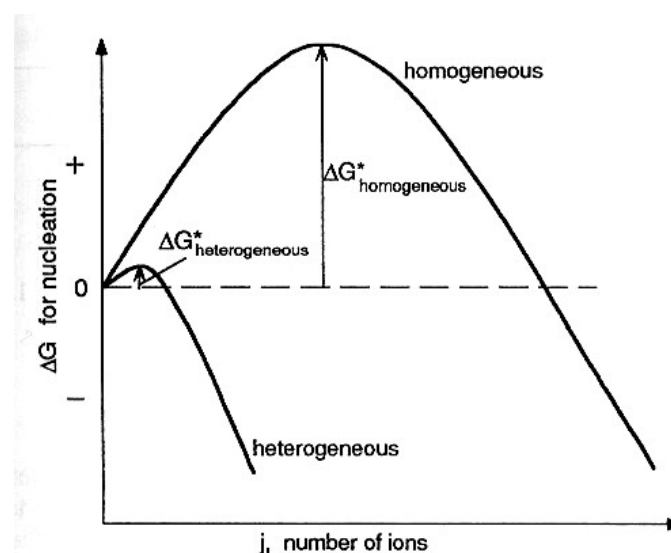


Abb. 3.40: Schematische Darstellung der heterogenen und homogenen Aktivierungsschwelle für das Calcitwachstum unter gleichen Übersättigungsbedingungen [126]

Wie bereits unter 2.2.2 erwähnt, erfolgt der Einbau von Metallionen durch Substitution eher bei niedriger Übersättigung d.h. bei kontrolliertem Kristallwachstum.

Das kontrollierte Wachstum von Calcitkristallen besteht aus folgenden Schritten:

- Transport von Ionen an die Kristalloberfläche

- verschiedene Prozesse an der Oberfläche (Adsorption, Dehydratation, Oberflächen nukleierung, Ionenaustausch) welche den Einbau der Ca^{2+} -Ionen und CO_3^{2-} Ionen in den Calcitkristall bewirken
- Abtransport von Reaktionsprodukten

Die Geschwindigkeit des Kristallwachstums kann deshalb durch den Transportschritt oder durch einen Prozess an der Oberfläche kontrolliert werden.

Bei einem transportkontrolliertem Wachstum entsteht an der Kristalloberfläche ein Übersättigungsgleichgewicht. Das Wachstum wird dann durch die Transportgeschwindigkeit der Ionen oder Moleküle (proportional dem Konzentrationsgradienten an der Grenzfläche) an die Kristalloberfläche bestimmt; es ist demnach vom hydrodynamischen Zustand (z.B. mechanische Durchmischung) der Lösung abhängig.

Oberflächenkontrolliertes Wachstum erhält man, wenn der Einbau ins Kristallgitter so langsam vor sich geht, dass die Konzentration an der Oberfläche derjenigen der homogenen Lösung entspricht d.h. es besteht kein Konzentrationsgradient zwischen der homogenen Lösung und der Mineraloberfläche (nahe am thermodynamischen Gleichgewicht).

3.2.3.1 Wachstumskinetik

Das einfachste Modell nimmt an, dass die Wachstumsrate

- proportional zur Oberfläche der vorgesehenen Calcitkeime ist bzw. proportional der Anzahl aktiver Wachstumsstellen auf den Kristallen.
- von der Konzentration der an der Bildung des Calcits beteiligten Spezies d.h. von Übersättigung Ω bezüglich Calcits abhängig ist.

3.3 Mischkristalle (Solid Solution)

Der strukturelle Einbau von Metallionen durch Mischkristallbildung (Mischkristall = Solid Solution = feste Lösung) in Calcit muss klar von der Bildung von reinen Carbonatphasen (z.B. FeCO_3 , MgCO_3) unterschieden werden.

Vom kristallchemischen Aspekt her muss man sich die Bildung von Mischkristallen als Substitutionsmechanismus vorstellen, bei dem fremde Atomspezies den Gitterplatz einer anderen den Kristall aufbauenden Atomart einnimmt.

Allgemein werden für die Bildung von Mischkristallen vier Mechanismen unterschieden:

- kristallographisch äquivalente Gitterpositionen im Mineral werden durch unterschiedliche Kationen besetzt z.B. $Mg^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+}$
- Kationen mit unterschiedlicher Ladung werden durch eine gekoppelte Substitution gegeneinander ausgetauscht; z.B. $Ca^{2+} \leftrightarrow Am^{3+} + Na^+$, wobei der Ladungsausgleich hier über eine gekoppelte Substitution mit Na^+ erfolgt.
- Darüber hinaus können Mischkristalle entstehen wenn Leerstellen oder Zwischengitterplätze einbezogen werden.

Bringt man ein Fremdion (Kation) auf einen Gitterplatz in einem Wirtskristall wird die Gitterstruktur lokal beeinflusst. Im Wesentlichen müssen die Bindungsverhältnisse mit den koordinierenden Anionen, die Größe und die Ladung der Kationen berücksichtigt werden. Darüber hinaus muss auch die strukturelle Flexibilität des Wirtskristalls betrachtet werden. Generell beeinflussen alle diese Aspekte die Enthalpie eines Mischkristalls.

Die Bildung von binären Carbonat Mischkristallen (M^{2+} : Ca, Cd, Zn, Co, Mg, Mn, Fe, Sr...)CO₃ wurden bereits intensiv experimentell untersucht und modelliert [138-153].

Binäre Systeme

Zur Veranschaulichung der Bildung von Mischkristallen wird zunächst das binäre System (mit zwei Komponenten A und B) betrachtet.

Die molare Gibbs Energie der mechanischen Mischung der Komponenten A und B wird wie folgt beschrieben:

$$G = x_A \cdot G_A + x_B \cdot G_B \quad (3.119)$$

wobei x_A und x_B : der molare Anteil der Komponenten A und B

Im Gegensatz zur mechanischen Mischung können die thermodynamischen Verhältnisse bei einer Mischung auf molekularer Ebene ganz anders aussehen. Durch Wechselwirkungen zwischen den Komponenten kann die Gibbs Energie des Mischkristalls bestimmt werden ΔG_{mix} . Im Hinblick auf die thermodynamische Stabilität eines Mischkristalls müssen sowohl die Enthalpie als auch die Entropie des Mischkristalls berücksichtigt werden.

Die Veränderung der Gibbs Energie durch die Mischung der beiden Komponenten wird als die Gibbs Energie des Mischkristalls ΔG_{mix} definiert:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (3.120)$$

ΔH_{mix} : die Mischungsenthalpie wird durch Gitterverzerrung im Mischkristall beeinflusst

ΔS_{mix} : Die Mischungsentropie beschreibt die thermische- und die Ordnungsphänomene im Mischkristall

Häufig führt die lokale Deformation um ein substituierendes Kation zu einer erhöhten Enthalpie. Dennoch führt der Beitrag der Entropie zur Mischkristallbildung, insbesondere bei höheren Temperaturen.

Abb. 3.41 zeigt die schematische Darstellung des ungemischten (geordneten) Zustandes und des gemischten stabileren (ungeordneten) Zustandes durch Bildung eines binären Mischkristalls.



Abb. 3.41: Schematische Darstellung des ungemischten (geordneten) Zustandes (links) und des gemischten (ungeordneten) Zustandes in einem binären System

Letztlich wird die gesamte Gibbs Energie durch den Gesamtbeitrag der Endglieder und einem zusätzlichen Beitrag, der sich aus der Mischung auf molekularer Ebene ergibt, beschrieben:

$$\Delta G = x_A \cdot G_A + x_B \cdot G_B + \Delta G_{\text{mix}} \quad (3.121)$$

Für die Änderung der Gibbs Energie ΔG_{mix} in Abhängigkeit der Mineralzusammensetzung und Temperatur werden zwei unterschiedliche Fälle beschrieben.

a) Ideale binäre Mischkristalle

In einem idealen Mischkristall sind die durch die Substitutionen bedingte Verzerrungen der Mineralstruktur vernachlässigbar d.h. $\Delta H_{\text{mix}} = 0$. Dies ist z.B. der Fall wenn die zwei ausgetauschten Kationen sehr ähnlich sind (gleiche Ladung, gleiche Ionenradien und gleiche Bindungscharakter). Damit ergibt sich:

$$\Delta G_{\text{mix}} = -T\Delta S_{\text{mix}}. \quad (3.122)$$

Die genauere Beschreibung von ΔG_{mix} kann über die statistische Thermodynamik mit Hilfe der Boltzmann-Gleichung erfolgen:

$$S = k \cdot \ln \omega \quad (3.123)$$

Und somit lässt sich die Mischungsentropie wie folgt beschreiben (Abb. 3.42):

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (3.124)$$

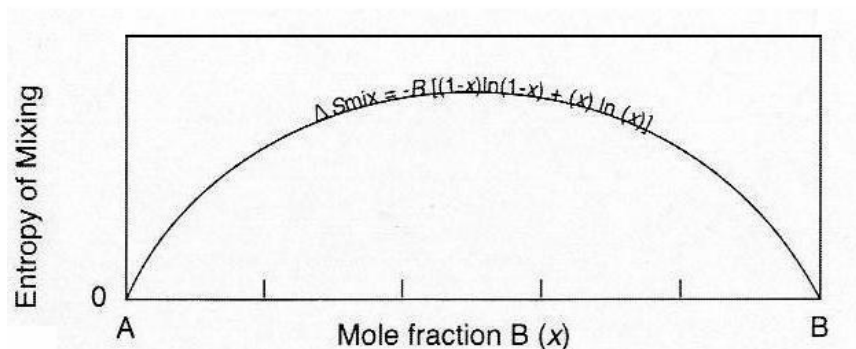


Abb. 3.42: Mischungsentropie eines idealen Mischkristalls in Abhängigkeit des molaren Anteils der Komponente B

b) Reale binäre Mischkristallreihen

In vielen experimentellen untersuchten Mischkristallreihen ist die Gibbs Mischungs Energie $\Delta H_{\text{mix}} \neq 0$ und somit entspricht die Gibbs Mischungsenergie $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$

Vielfach führen die Gitterverzerrungen bei der Mischkristallbildung zu einer positiven Mischungsenthalpie $\Delta H_{\text{mix}} > 0$ (Abb. 3.43).

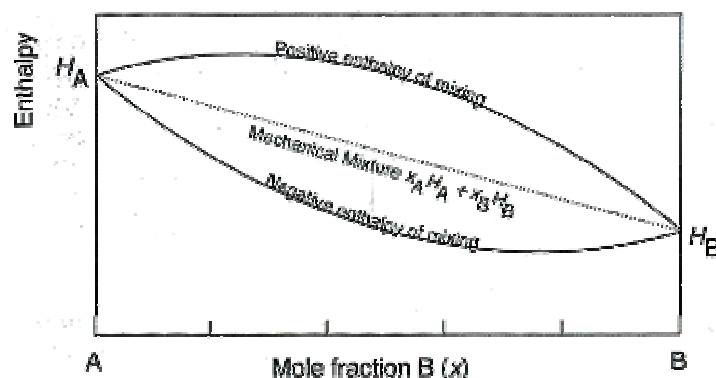


Abb. 3.43: Gesamt Enthalpie eines realen Mischkristalls in Abhängigkeit des molare Anteils der Komponente B

Dennoch kann ein entsprechender Entropiebeitrag (bei hohen Temperaturen) zu einer lückenlosen Mischkristallreihe führen (Abb. 3.44). Da die für Endlager relevanten Verhältnisse ($T \leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$) bei der vorliegenden Arbeit im Vordergrund stehen, ist hier mit einer begrenzten Mischkristallbildung zu rechnen.

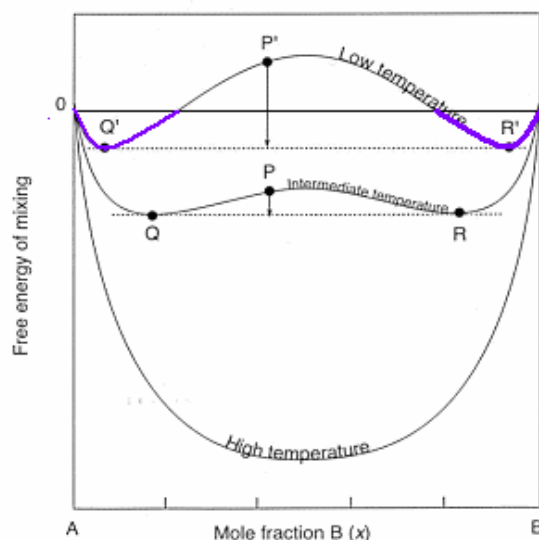


Abb. 3.44: Gibbs Energie des nicht idealen Mischkristalls in Abhängigkeit der Temperatur und des molaren Anteils. Violette Linie zeigt den Stabilitätsbereich des Mischkristalls bei niedrigen Temperaturen

Chemisches Potential der Komponenten in einem nicht idealen Mischkristall

Chemisches Potential und Aktivitäten sind nicht nur reine Rechengrößen, sie geben auch einen Hinweis auf die Löslichkeit einer Komponente in Lösung. In realen kondensierten Mischkristallen wird das chemische Potential einer Komponente bei konstantem Druck und Temperatur wie folgt beschrieben:

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,P,n_{i \neq j}} = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (3.125)$$

G: gesamte Gibbs Energie des Mischkristalls, μ_i^0 definiert das Standardpotential der Komponente i und n_i Stoffmenge der Komponente i (mol).

Die Aktivität ist proportional zu dem molaren Anteil x_i

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (3.126)$$

γ_i : Aktivitätskoeffizienten der Komponente i in Lösung.

Die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten des Mischkristalls von der Zusammensetzung ist z. T. kompliziert und muss in jedem Fall experimentell ermittelt werden. In jeder Mischung gibt es jedoch ein Konzentrationsbereich, in denen die $\gamma_i(x_i)$ – Funktion eine einfache Form annimmt.

a) Im Raoult'schen Bereich ist das chemische Potential einer Komponente i direkt proportional zum Logarithmus des molaren Anteils x_i . Die Änderung des chemischen Potentials mit der Zusammensetzung des Mischkristalls erhält man durch folgende Gleichung:

$$\partial \mu_i / \partial \ln x_i = zRT \quad (\text{Raoult Gerade}) \quad (3.127)$$

Der Raoult'sche Bereich beginnt bei $x_i = 1$ und erstreckt sich je nach Wechselwirkung zwischen den Komponenten im Mischkristall mehr oder weniger weit in die Richtung kleinerer x_i . Der Aktivitätskoeffizient ist hier 1 und somit ist $a_i = x_i$. In Abb. 3.45 ist der Raoult'sche Bereich für die Komponente B, die in einem binären Mischkristall (A, B) vorliegt, dargestellt und erstreckt sich von $x_B = 1$ bis $x_B(r)$.

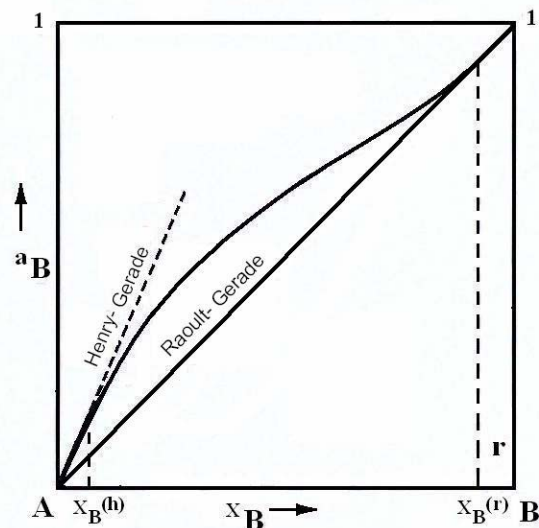


Abb. 3.45: Verlauf der Aktivität einer Komponente (B) in einem binären Mischkristall (A, B) in Abhängigkeit des molaren Anteils bei konstanter Temperatur und Druck

b) Der Henry'sche Bereich beginnt bei der Komponente i bei $i = 0$, d.h. bei unendlicher Verdünnung der betreffenden Komponente im Mischkristall, und erstreckt sich bis zu einer für jeden Mischkristall charakteristischen Konzentration. Auch diese Region zeichnet sich durch eine lineare Abhängigkeit des chemischen Potentials vom Logarithmus des molaren Anteils aus. Die Steigung der Gerade ist hier ebenfalls gleich zRT . Der Aktivitätskoeffizient γ_i ist eine Konstante, $h_i \neq 1$. Im Henry'schen Bereich lautet das chemische Potential der Komponente B in einem binären Mischkristall (A, B):

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B + RT \ln h_B \quad (3.128)$$

wobei h_B die Henry-Konstante

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln(x_B h_B) = \mu_B^0 + RT \ln(a_B) \quad (3.129)$$

Der Raoult'sche und der Henry'sche Bereich sind Spezialfälle. Der Übergangsbereich zwischen beiden Bereichen ist kompliziert. Dabei wird der Verlauf des chemischen Potentials der Komponente B durch die allgemeine Gleichung

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B + RT \ln \gamma_B \quad (3.130)$$

beschrieben

Verdünnte Mischkristalle

Erfolgt der Einbau einer Komponente nur im Spurenkonzentrationsbereich d.h. der molare Anteil dieser Komponente $< 1\%$, dann spricht man von verdünnten Mischkristalle.

Dies ist der Fall für den Einbau von Actiniden (An) und Lanthaniden (Ln) in Calcit. In einem verdünnten Mischkristall wie $(\text{An/Ln}, \text{Ca})\text{CO}_3$ ($x_{\text{An}} < 1\%$) kann der molare Anteil x_{Ca} sowie der Aktivitätskoeffizient von CaCO_3 γ_{CaCO_3} mit 1 gleichgesetzt werden. Der Verteilungskoeffizienten D_{An} wird wie folgt beschrieben (Verteilungskoeffizienten werden in 3.2.3 eingehend beschrieben):

$$D_{\text{An}} = x_{\text{An}} \cdot M_{\text{Ca}} / x_{\text{Ca}} \cdot M_{\text{An}} = K_{\text{S}_{\text{CaCO}_3}} \cdot \gamma_{\text{CaCO}_3} \cdot \gamma_{\text{An}} / K_{\text{S}_{\text{AnCO}_3}} \cdot \gamma_{\text{AnCO}_3} \cdot \gamma_{\text{Ca}} \quad (3.131)$$

$$D_{\text{An}} \propto x_{\text{An}} \cdot M_{\text{Ca}} / M_{\text{Ca}}$$

wobei M_{Ca} und M_{An} : die Molarität von Ca und An in Lösung, $K_{\text{S}_{\text{CaCO}_3}}$ und $K_{\text{S}_{\text{AnCO}_3}}$ die Löslichkeitsprodukte der Endglieder in einem gegebenen Medium (für die Reaktion $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca} + \text{CO}_3^{2-}$ und $\text{AnCO}_3 \leftrightarrow \text{An} + \text{CO}_3^{2-}$)

Bei konstanter Ionenstärke ist M_{Ca} sowie das Verhältnis der wässrigen Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\text{An}}/\gamma_{\text{Ca}}$ konstant und somit ist der molare Anteil an Spurenelement An linear und abhängig von seiner Molarität M_{An}

$$x_{\text{An}} \propto k_{\text{d, An}} \cdot M_{\text{An}} \quad \text{wobei } k_{\text{d, An}} = D_{\text{An}}/M_{\text{Ca}} \quad (3.132)$$

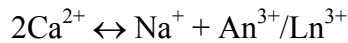
$k_{\text{d, An}}$ ist eine Verteilungskonstante.

3.3.1 Einbau von An(III)/Ln(III) in Calcit

Die Bildung starker Actinid bzw. Lanthanid-Carbonatkomplexe (2.1.5) sowie die ähnlichen Ionenradien von An^{3+} und Ln^{3+} (Eu^{3+} : 95 pm, Cm^{3+} : 97 pm, Am^{3+} : 98 pm) und Ca^{2+} sind gute Voraussetzungen für den Einbau von An^{3+} bzw. Ln^{3+} durch Substitution von Ca^{2+} in das Calcitgitter. Beim Einbau von höher geladenen Metallionen wie dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden) durch Substitution des Ca^{2+} im Calcitgitter, kommt es zu einer lokal erhöhten Ladung in der Nähe des eingebauten Metallions welche ausgeglichen werden muss. Um den Einbau von Ln^{3+} bzw. An^{3+} thermodynamisch beschreiben zu können, müssen die möglichen Substitutionsmechanismen identifiziert und charakterisiert werden. Die Charakterisierung der An/Ln-Endglieder würde die Bestimmung ihrer Löslichkeitsprodukte erlauben. Drei fundamentale lokale ladungsausgleichende Mechanismen für die Bildung von An(III)/Ln(III) Mischkristallen werden dabei oft in Betracht gezogen [3, 154].

a) An/LnNa(CO₃)₂ - CaCO₃ binärer Mischkristall

Gekoppelte Substitution d.h. der Überschuss an Ladung welcher durch den Einbau von An³⁺ bzw. Ln³⁺ entsteht, wird durch den Einbau eines Na⁺ unmittelbar in der Nähe des An³⁺ bzw. Ln³⁺ kompensiert. Der Substitutionsmechanismus kann wie folgt beschrieben werden:

**b) An/Ln₂(CO₃)₃ - CaCO₃ binärer Mischkristall**

Beim Einbau von An³⁺ bzw. Ln³⁺ erfolgt der Ladungsausgleich über die Bildung einer Ca²⁺ Fehlstelle X im Calcitgitter. Der Substitutionsmechanismus kann wie folgt beschrieben werden: $3\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{An}^{3+}/\text{Ln}^{3+} + \text{X}$

c) An/LnOHCO₃ - CaCO₃ binärer Mischkristall

Die überschüssige Ladung wird durch Einbau einer AnOH²⁺ bzw. LnOH²⁺ Spezies kompensiert (Substitution des Ca²⁺ im Calcitgitter). Aufgrund der Größe der Spezies kommt es zu lokalen Verzerrungen des Kristallgitters. Allgemein kann der Substitutionsmechanismus wie folgt beschrieben werden: $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{An}/\text{LnOH}^{2+}$

An/LnH(CO₃)₂ - An/LnO(OH) - CaCO₃ ternärer Mischkristall

Eine aktuelle Veröffentlichung beschäftigt sich mit der Modellierung des Einbaus von Eu³⁺ in Calcit ([154]). Dabei wurden drei unterschiedliche experimentell erhaltene Datensätze [2, 154, 155] (Variation von pH und pCO₂) mit Hilfe der „Gibbs Energy Minimization“ (GEM) Methode modelliert. Bei dieser Methode wird der minimale Wert der gesamten Gibbs Energie des multikomponenten Systems bestimmt. Die drei experimentellen Datensätze lassen sich nur durch die Bildung der Eu-Endglieder EuH(CO₃)₂ und EuO(OH) reproduzieren. Die Substitutionsmechanismen können wie folgt beschrieben werden:

$\text{EuO(OH)} \leftrightarrow \text{CaCO}_3$: Hierbei wird eine Calcitgruppe CaCO₃ durch eine Eu-oxohydroxo Gruppe ersetzt. Bei diesem Einbaumechanismus ist eine starke Umstrukturierung des Calcitgitters um das Eu Ion erforderlich.

$\text{Eu}^{3+} + \text{H}^{+} \leftrightarrow 2 \text{Ca}^{2+}$: Hierbei werden 2 Ca²⁺ durch EuH⁴⁺ ersetzt. Der relative Anteil dieser Eu-Endglieder ist pH-abhängig. Somit dominiert bei niedrigem pH-Wert und hohem CO₂ - Partialdruck die EuH(CO₃)₂ Spezies während im alkalischen Bereich und bei niedrigen pCO₂ vermehrt die EuO(OH) Spezies vorzufinden ist.

3.3.2 Empirische Verteilungskoeffizienten

Der Verteilungskoeffizient erlaubt nur eine quantitative Aussage über den Einbaumechanismus eines Metallions. Man unterscheidet dabei zwischen heterogenen und homogenen Verteilungskoeffizienten.

Heterogener Verteilungskoeffizient (Doerner-Hoskins [156])

Findet der Einbau unter nicht konstanten thermodynamischen Bedingungen statt, d.h. keine zeitliche konstante Lösungszusammensetzung und keine konstante Wachstumsrate (heterogene Verteilung des Metallions in der Phase), spricht man vom heterogenen Verteilungskoeffizienten λ :

$$\lambda = \left(\frac{dMe^{n+}}{dCa^{2+}} \right)_{solid} / \left(\frac{[Me^{n+}]_t}{[Ca^{2+}]_t} \right)_{sol'n} \quad (3.133)$$

dMe^{n+} : Konzentrationsgradient des Metallions in der gebildeten Phase; dCa^{2+} : Konzentrationsgradient von Calcium in der gebildeten Phase; $[Me^{n+}]_t$: Konzentration des Metallions in der Lösung zum Zeitpunkt t; $[Ca^{2+}]_t$: Konzentration von Ca^{2+} in der Lösung zum Zeitpunkt t.

Homogener Verteilungskoeffizient (Henderson-Kracek [157])

Wenn der Einbau jedoch unter konstanten thermodynamischen Bedingungen stattfindet, d.h. konstanter Lösungszusammensetzung und konstanter Wachstumsrate (homogene Verteilung des Metallions in der Phase), spricht man vom homogenen Verteilungskoeffizienten D:

$$D = \left(\frac{\chi_{Me^{n+}}}{\chi_{Ca}} \right)_{solid} / \left(\frac{[Me^{n+}]}{[Ca^{2+}]} \right)_{sol'n} \quad (3.134)$$

$\chi_{Me^{n+}}$: Molare Anteil des Metallions in der gebildeten Phase; $\chi_{Ca^{2+}}$: Molare Anteil von Calcium in der gebildeten Phase; $[Me^{n+}]$: Gleichgewichtskonzentration des Metallions in der Lösung; $[Ca^{2+}]$: Gleichgewichtskonzentration von Ca^{2+} in der Lösung. Der molare Anteil des Metallions kann sowohl über die Elementkonzentration in der Ausgangslösung und der „steady state“ Elementkonzentration wie folgt berechnet werden:

$$\chi_{Me^{n+}} = \frac{([Me^{n+}]_0 - [Me^{n+}]_{sol'n})}{([Ca^{2+}]_0 - [Ca^{2+}]_{sol'n} + [Me^{n+}]_0 - [Me^{n+}]_{sol'n})} \quad (3.135)$$

$[Me^{n+}]_0$: Konzentration des Metallions in der Ausgangslösung; $[Me^{n+}]_{sol}$: Gleichgewichtskonzentration des Metallions in der Lösung; $[Ca^{2+}]_0$: Konzentration des Ca^{2+} in der Ausgangslösung; $[Ca^{2+}]_{sol}$: Gleichgewichtskonzentration des Ca^{2+} in der Lösung.

χ_{Men+} kann zudem über die Metallionkonzentration im synthetisierten Calcit bestimmt

$$\text{werden: } \chi_{Me^{n+}} = \frac{[Me^{n+}]_{\text{solid}} M_{\text{calcit}} (m_{\text{Keim}} + m_{\text{Synth}})}{m_{\text{Synth}}} \quad (3.136)$$

$[Me^{n+}]_{\text{solid}}$ ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$): Metallionkonzentration in einer abgewogenen Menge Calcit (Calcit Keime und synthetisierter Calcit); M_{calcit} : Molare Masse des Calcits ($100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); m_{Keim} : Masse der Calcitkeimkristalle (g); m_{Synth} : Masse an synthetisiertem Me^{n+} dotierten Calcit (g).
Allgemein gilt: λ bzw. $D > 1$: Anreicherung des Metallions in der Festphase

λ bzw. $D < 1$: Auslaugen des Metallions aus der Festphase

Zahlreiche Untersuchungen zur Wechselwirkung von Metallionen (Me^+ , Me^{2+} und auch Me^{3+}) [2, 148-150, 158-165] mit Calcit haben gezeigt, dass der Verteilungskoeffizient eines Elements, das in Calcit eingebaut wird, keine allgemeingültige Konstante ist, sondern in Abhängig der Bildungsbedingungen (Wachstumsrate, Ionenstärke, pH) um Größenordnungen variieren kann. Diese Untersuchungen bestätigen den Einfluss vom Ionenradius des Metallions auf den Einbaumechanismus. Die größeren Verteilungskoeffizienten wurden für Metallionen mit ähnlichen Ionenradien wie Ca^{2+} bestimmt, wobei die niedrigsten Verteilungskoeffizienten für Metallionen mit größeren Ionenradien als Ca^{2+} bestimmt wurden. Die hohen Verteilungskoeffizienten für Ln(III) zeigen, dass eine höhere Ladung des Metallions den Einbau in Calcit nicht verhindert. Dennoch stellt sich hier die Frage nach der Ladungsneutralität des Calcitkristalls und somit nach einem Mechanismus zum Ladungsausgleich. In Tab. 3.9 sind die Verteilungskoeffizienten für den Einbau von Metallionen in Calcit zusammengefasst. Die Kationen sind nach zunehmendem Ionenradius in zwei Gruppen sortiert. Die erste Gruppe betrifft die gleichgeladenen Kationen. Die zweite Gruppe enthält Kationen mit unterschiedlichen Ladungen.

Kation	Ionenradius (Å)	Verteilungskoeffizienten
Mg^{2+}	0.72	0.06 - 0.12
Zn^{2+}	0.74	3.2 - 80
Co^{2+}	0.75	1.9 - 8.0
Fe^{2+}	0.78	1.5 - 7.7
Mn^{2+}	0.83	3.1 - 16
Cd^{2+}	0.95	9.5 - 200
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
Sr^{2+}	1.18	0.02 - 0.14
Ba^{2+}	1.35	0.01 - 0.07
UO_2^{2+}	3.5	0.01 - 0.2
Yb^{3+}	0.87	60 - 70
Eu^{3+}	0.95	210 - 1390
Na^+	1.02	0.00002 - 0.004
La^{3+}	1.03	500 - 4180

Tab. 3.9: Zusammenfassung der für den Einbau von Metallionen in Calcit bestimmten Verteilungskoeffizienten [4]

3.4 Untersuchungen zum Einbau von An(III)/Ln(III) in Calcit: Literaturdaten

In der Literatur finden sich einige Arbeiten über die Wechselwirkung von dreiwertigen Lanthaniden mit der Mineralphase Calcit. Zur mechanistischen und kinetischen Beschreibung relevanter Wechselwirkungen von dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden mit Calcit wurden unterschiedliche Herangehensweisen angewendet. Der Einbau von Metallionen erfolgt über die Sorption des Metallions an der Calcitoberfläche. Die Wechselwirkung von An(III) bzw. Ln(III) mit der Calcitoberfläche wurde anhand von Sorptionsexperimenten untersucht [2, 111, 136, 166, 167]. Die experimentell bestimmten hohe Sorptionsverteilungskoeffizienten K_d (2.2.1) (z.B. für Am(III) $K_d \sim 10^5 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ [166], Nd(III) $K_d \sim 10^{3.4} \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ [167], Eu(III) $K_d \sim 10^{4.7} \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ [136]) und die schnelle Sorptionskinetik zeigen die starke Affinität der Ln^{3+} bzw. An^{3+} mit der Calcitoberfläche. Zhong und Mucci [2] bestimmten jedoch z.B. für Eu(III) einen wesentlich geringeren K_d -Wert ($\sim 10^{3.17} \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$) als der von Zavarin et al. [136] bestimmte K_d -Wert ($K_d \sim 10^{4.7} \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$). Dies liegt daran, dass bei den relativ hohen Me^{3+} Konzentrationen ($\sim 650 \text{ nM}$) und der geringen Calcitoberfläche die Zhong et al. einsetzen, die Sorptionskapazität der Calcitoberfläche überschritten wird ($\sim 2.5 \cdot 10^{19} \text{ at}\cdot\text{m}^{-2}$).

Der Einbau von Ln(III) bzw. An(III) wurde sowohl anhand von statischer als auch anhand von dynamischen Mitfällungsexperimenten und mittels Sorptionsexperimenten untersucht. Einerseits wurden Verteilungskoeffizienten durch Mitfällungsexperimente (Batch- und Durchflusseexperimente) bestimmt. Andererseits wurden lanthanidhaltige Calcite spektroskopisch untersucht. Die in der Literatur vorliegenden Verteilungskoeffizienten D zeigen, dass dreiwertige Lanthanide sehr stark mit Calcit wechselwirken [2, 158, 168, 169]. Jedoch weichen die Werte stark ab, was durch die unterschiedlichen experimentellen Bedingungen (z.B. pH-Wert, Metallionenkonzentration, Ionenstärke, Übersättigung) zwischen den unterschiedlichen Untersuchungen erklärt wird. Terakado und Masuda [158] bestimmten Verteilungskoeffizienten zwischen 2.5 bis 10 für alle Lanthaniden (Ln^{3+} Konzentration in Lösung zwischen $3 \cdot 10^{-8}$ - $3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$). Diese Werte wurden jedoch aus statischen Batch Experimenten, die nicht unter konstanten Bedingungen und bei hoher Calcit Übersättigung abliefen, abgeleitet. Zhong und Mucci [2] benutzten ein Durchflusseexperiment, um die Verteilungskoeffizienten für unterschiedliche Lanthaniden zu bestimmen. Diese Mitfällungsmethode läuft unter konstanten Bedingungen ab und erlaubt somit eine homogene Dotierung des Calcits. Für Eu^{3+} wurden somit in Abhängigkeit der Eu^{3+} Konzentration (10^{-8} bis $1.7 \cdot 10^{-7} \text{ M}$) Verteilungskoeffizienten zwischen 210 - 1390 bestimmt. Lakshtanov und Stipp [3] benutzten die gleiche Methode und bestimmten einen Verteilungskoeffizienten für Eu^{3+} von 770 ± 290 .

Die Berechnung von Verteilungskoeffizienten erlaubt jedoch nur eine makroskopische Beschreibung des Systems. Eine thermodynamische Beschreibung des Einbaus ist nur über ein Prozessverständnis auf molekularer Ebene möglich.

Um den strukturellen Einbau von An(III) und Ln(III) in Calcit auf molekularer Ebene zu klären, sind spektroskopische Untersuchungen notwendig. EXAFS, TRLFS oder IR [111, 170-172] erlauben eine strukturelle Charakterisierung (Anzahl an Spezies, Koordination, Hydratationszustand) von Ln(III) bzw. An(III) in Calcit. Elzinga et al. haben den strukturellen Einbau von seltenen Erden (Nd, Sm, Dy und Yb) in Calcit mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht [173]. Die Ln(III) dotierten Calcitkristalle wurden in Batch Experimenten ausgefällt. Die Anpassung der EXAFS Daten bestätigen den Einbau von Ln(III) auf dem Ca^{2+} Gitterplatz. Diese Messungen zeigen eine Zunahme der Sauerstoffkoordination von sechs auf sieben in der ersten Koordinationsschale mit zunehmendem Ionenradius (Nd(III) und Sm(III)) und dem entsprechend auch einen erhöhten Wert der Ln-O Bindungslänge z.B. Nd-O $2.41 \pm 0.02 \text{ \AA}$ im Vergleich zu dem Ca-O Abstand (2.36 \AA). Withers et al. haben den Einbau von Nd(III) in Calcit mittels EXAFS und IR Spektroskopie untersucht [171]. Withers et al. beobachteten für Nd(III) dotierten Calcit mittels EXAFS ähnlich wie Elzinga et al. eine Zunahme der Sauerstoffkoordination in der ersten Koordinationsschale sowie eine erhöhte Nd-O Bindungslänge (Nd-O $2.43 \pm 0.02 \text{ \AA}$). Die IR Untersuchungen (Near und Mid –IR) an dem Nd(III) Calcit zeigten breite inhomogene Absorptionsbanden, was eher typisch für glasähnliche Matrizen ist, sowie starke H_2O Absorptionsbanden, was darauf hinweist, dass H_2O bzw. OH^- am Nd(III) koordiniert ist. Piriou et al. [111] untersuchten die Sorption von Eu(III) an Calcit mittels TRLFS. Die Fluoreszenzemissionsspektren und Fluoreszenzlebensdauern erlaubten die Charakterisierung von drei Eu(III) Spezies. Ein geringer Anteil an, in das Calcitgitter eingebautes Eu(III), und zwei teilweise hydratisiert Eu(III) Spezies (mit einem H_2O bzw. OH^- in der Hydrathülle). Eine der gefundenen hydratisierten Eu(III) Spezies wurde jedoch nur bei hoher Eu(III) Konzentration beobachtet. Die Sorption wurde als nicht reiner Oberflächenprozess beschrieben (mehrere atomare Monolagen betroffen). In dieser Arbeit wurde die Sorption über die Bildung eines hydratisierten bzw. hydroxilierten Calcitoberflächenprecipitats beschrieben. Eine aktuelle spektroskopische Untersuchung (high resolution X-ray Reflectivity) der Calcitoberfläche von Fenter et al. [135] zeigte jedoch, dass die Hydratisierung bzw. Hydroxilierung der Calcitoberfläche nur an der letzten atomaren Monolage der Calcitoberfläche stattfindet.

Stumpf und Fanghänel [172] untersuchten mittels der TRLFS das System Cm(III)/Calcit in einem Langzeitsorptionsexperiment. Dabei wurde der langsame Einbaumechanismus zeitlich (> 6 Monate) mit Hilfe der TRLFS verfolgt. Im Gegensatz zu Piriou et al. [111] wurden nur zwei Cm(III) Spezies identifiziert. Die dominierende Cm(III) Spezies zeigt ein Wassermolekül in der Hydrathülle während die andere Cm(III) Spezies kein Wassermolekül in der ersten Koordinationssphäre aufweist. Erklärt wurde dies damit, dass durch die Auflösung-Wiederausfällung der Calcitoberfläche in Kontakt mit der Lösung, das Cm(III) am Anfang des Versuchs sehr schnell gegen Austausch von Ca^{2+} in die Calcitoberfläche, unter Beibehalt eines Wassermoleküls, eingebaut wird. Mit zunehmender Cm(III)/Calcit Kontaktzeit und durch die kontinuierliche Umstrukturierung wird das Cm(III) langsam unter Verlust seines Wassers in das Calcitgitter eingebaut. Ein ladungsausgleichender Mechanismus wurde hierbei nicht vorgeschlagen.

Aufbauend auf diesen makroskopischen Sorptions- bzw. Mitfällungsexperimenten und spektroskopischen Untersuchungen wurden unterschiedliche mögliche Substitutionsmechanismen diskutiert. Zhong und Mucci [2] haben eine Korrelation zwischen dem Einbau von Ln^{3+} und Na^+ beobachtet. Dabei wurde vorgeschlagen, dass das Na^+ als Ladungsausgleichendes Kation in das Calcitgitter eingebaut wird. Lakshtanov und Stipp [3] schlugen einen ladungsausgleichenden Substitutionsmechanismus mit den Eu - Endgliedern CaCO_3 - EuOHCO_3 - $\text{Eu}_{2x}(\text{CO}_3)_3$ vor. Für die zusätzliche Sauerstoffbindung in den EXAFS Untersuchung schlugen Elzinga et al. und Withers et al. [170, 171] Mechanismen wie z.B. die bidentate Bindung mit einer Carbonatgruppe oder den Einbau einer LnOH^{2+} Spezies in das Calcit vor. Curti et al. [154] haben den Einbau von Eu(III) in Calcit anhand von drei experimentellen Datensätze mittels der GEM Methode modelliert. Die drei Datensätze (Zhong und Mucci [2], Lakshtanov und Stipp [3] und Curti et al. [154]) ließen sich nur über die Bildung eines ternären Mischkristalls $\text{EuH}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{EuO}(\text{OH})$ - CaCO_3 simultan beschreiben. Die Bildung des EuH^{4+} Endglieds korreliert mit dem Ladungsausgleich. Die Bildung des $\text{EuO}(\text{OH})$ Endglieds erfordert jedoch eine extreme Verzerrung des Calcitgitters um das Eu(III) Ion.

4 Experimenteller Teil

Um den strukturellen Einbau von dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden in Calcit zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit Eu(III), Nd(III), Cm(III) und Am(III) dotierte Calcite unter kontrollierten Bedingungen in einem Durchflussreaktor synthetisiert.

4.1 Durchflussexperiment

Homogen An(III)/Ln(III) dotierte Calcite wurden in einem Durchflussreaktor gezüchtet. Im Gegensatz zu einem statischen Mitfällungsexperiment (Batch-Experiment), findet beim dynamischen Durchflussexperiment ein ständiger Flüssigkeitsaustausch statt. Dies ermöglicht ein Kristallwachstum an Calcitkeimkristallen unter kontrollierten und konstanten Bedingungen (pH, Übersättigung, Ionenstärke, Temperatur) und mit einer konstanten Zufuhr des Radionuklids. Ein Durchflussexperiment besteht aus Stammlösungen, die die Übersättigung hinsichtlich des Calcits einstellen, sowie Reaktor und Pumpe (Abb. 4.46).

Während der Experimente wurden die drei wässrigen einfließenden Lösungen A₁, A₂ und A₃ mittels Peristaltikpumpen mit einer konstanten Pumprate durch den Reaktor mit einem Innenvolumen von 45 mL gepumpt. Der Reaktor befand sich in einem Wasserbad, so dass die Experimente bei konstanter Temperatur ablaufen konnten ($25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$). Die drei Lösungen kamen erst im Reaktor zusammen. Dabei wurden die Lösungen mit den Calcitkeimkristallen von einem schwebend gelagerten Magnetrührer mit einer Geschwindigkeit von ca. 800 U/min durchmischt. Ein Millipore Filter (Typ: HVLP) mit einer Porengröße von $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ hielt die Probe im Reaktor (Abb. 4.47). Die Durchfluss-Experimente wurden über Zeiträume von 300 bis 720 Stunden durchgeführt.

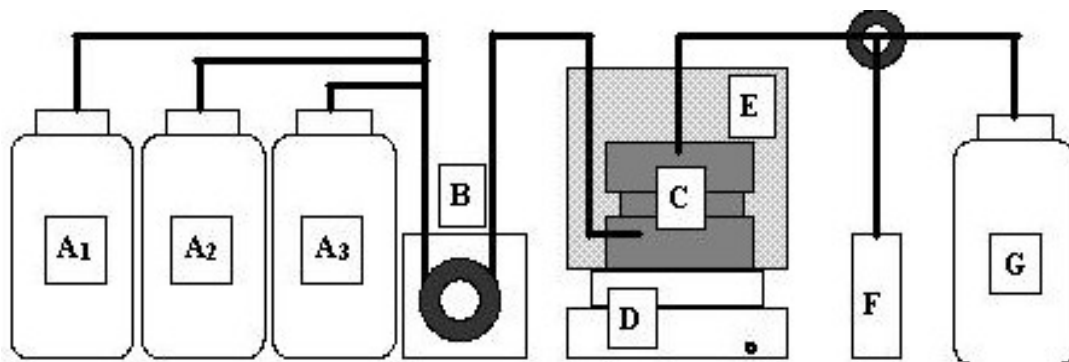


Abb. 4.46: Schematischer Aufbau eines Durchfluss-Experiments. (A₁, A₂ und A₃) Einfließende Lösungen mit Konzentration c_{in} , (B) Peristaltikpumpe, (C) Durchfluss-Reaktor, (D) Magnetrührer, (E) Wasserbad, (F) Probe mit der Konzentration c_{out} , (G) Abfluss

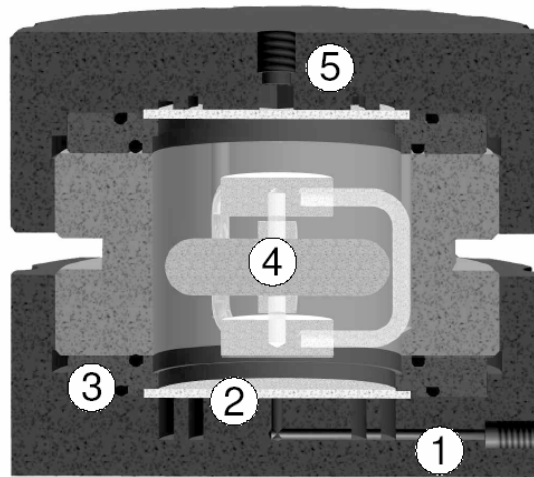


Abb. 4.47: Detailzeichnung des Durchflussreaktors.(1) Unterteil mit drei Flüssigkeitseinlässen (Plexiglas); (2) Filterhalter; (3) O-Ring; (4) gelagerter Magnetrührer (Teflonbeschichtet); (5) Oberteil mit Flüssigkeitsauslass [174].

Eine Calcit Suspension (Calcitkeimkristalle in Lösung) wurde als Substrat für das Kristallwachstum eingesetzt. Die spezifische Oberfläche der Calcitkeimkristalle wurde mittels der N_2 -BET Methode bestimmt ($1.2 - 4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). In allen Experimenten mit Ausnahme der Experimente an Calciteinkristallen wurden 150 mg Calcitkeimkristalle eingesetzt. Die experimentellen Randbedingungen waren für alle Experimente identisch: $p\text{CO}_2 \sim 0$ d.h. kein Stoffaustausch zwischen der Gasphase $\text{CO}_2(\text{g})$ und der Lösung, $I=0.01 \text{ M}$ und 25°C .

Milli Q Wasser wurde für die Lösungzubereitung benutzt. Die einfließenden Lösungen bestanden aus: A_1 : $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ (Aldrich) + NaClO_4 , A_2 : $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (Merck) + NaClO_4 und A_3 : An^{3+} bzw. Ln^{3+} + NaClO_4 . Die Cm(III) Stammlösung bestand aus 97.3% Cm-248 ($t_{1/2} = 3.4 \cdot 10^5 \text{ a}$), 2.6% Cm-246 ($t_{1/2} = 4700 \text{ a}$), 0.04% Cm-245 ($t_{1/2} = 8500 \text{ a}$), 0.02% Cm-247 ($t_{1/2} = 1.6 \cdot 10^7 \text{ a}$), und 0.009% Cm-244 ($t_{1/2} = 18 \text{ a}$) in 1.0 M HClO_4 . Die Am(III) Stammlösung bestand aus Am-243 ($t_{1/2} = 7370 \text{ a}$) und geringen Anteil an Cm-244 ($t_{1/2} = 18 \text{ a}$) und Cm-243 ($t_{1/2} = 29 \text{ a}$) in 1.0 M HClO_4 .

Die Lösungszusammensetzung der Ausgangslösungen (einfließende Lösungen) bestimmte die Übersättigung hinsichtlich Calcits und An(III) bzw. Ln(III) Festphasen. Durch Einstellen der Pumprate (0,3 bis 1 ml/min der ausfließenden Lösung) und die Einwaage der Calcitkeimkristalle (150 mg) wurde gewährleistet, dass der Konzentrationsgradient zwischen einfließender und ausfließender Lösung klein blieb (für die unterschiedliche Experimente $1\% \leq \Delta C_{\text{Ca}^{2+}} < 40\%$) Durch den ständigen Flüssigkeitsaustausch stellte sich im Durchflussreaktor ein stationärer Zustand „steady state“ ein (die Lösungszusammensetzung und pH-Wert der Suspension im Reaktor blieben konstant über die gesamte Dauer der Durchflusseexperimente)

was gewährleistet, dass die Reaktion unter konstanten Bedingungen ablief. Eine makroskopische Wachstumsrate der im Durchflussreaktor An(III) bzw. Ln(III) dotierten Calcite wurde anhand der Rate im steady state bestimmt [175] und lässt sich wie folgt berechnen:

$$R \cdot (\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}) = -\frac{dC_i}{dt} \cdot \frac{V}{A m_0 v_i} - \frac{F}{A v_i m_0} \Delta C_i \quad (4.137)$$

F: Pumprate,

A: spezifische Oberfläche der Calcitkeimkristall,

m_0 : Masse der Calcitkeimkristalle,

v_i : Mol des Elements i in 1 Mol Calcit,

ΔC_i : Konzentrationsgradient zwischen einfließender und ausfließender Lösung des entsprechenden Elements i,

V: Innenvolumen des Durchflussreaktors.

Bei den experimentellen Bedingungen der hier vorgestellten Ergebnisse kann der erste Term der Gleichung vernachlässigt werden, da dc/dt sehr klein ist. Daher kann man die Gl.(4.137) vereinfachen:

$$R \cdot (\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}) = \frac{F}{A v_i m_0} \Delta C_i \quad (4.138)$$

Die Reaktionsrate wurde auf die spezifische Oberfläche und die chemische Zusammensetzung des entsprechenden Calcits normiert, um einen Vergleich der Wachstumsraten verschiedener Kationen zu ermöglichen. Der konstante Konzentrationsgradient zwischen einfließender und ausfließender Lösung wurde regelmäßig mit Hilfe der ICP-MS ($\text{An}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$) und ICP-AES (Ca^{2+} , Na^+ und K^+) für alle Experimente gemessen. Für die in dieser Arbeit synthetisierten An(III) bzw. Ln(III) dotierte Calcite, wurden die Verteilungskoeffizienten (D) sowie die molare Anteile ($\chi_{\text{An(III)}}$ bzw. $\chi_{\text{Ln(III)}}$) anhand der steady state Konzentrationen von Ca^{2+} und An^{3+} bzw. Ln^{3+} mittels den Gleichungen (3.134), (3.135) als auch anhand der An(III) bzw. Ln(III) Konzentration in den synthetisiertem Calcit berechnet (3.136). Eine abgewogene Menge synthetisierte Ln(III) bzw. An(III) dotierte Calcite wurden in 1M HNO_3 aufgelöst und der An^{3+} bzw. Ln^{3+} Gehalt mittels der ICP-MS bestimmt.

Die Lösungszusammensetzung im Reaktor im stationären Zustand wurde über die Bestimmung des Ca^{2+} Konzentration in der ausfließenden Lösung und des pH-Wertes der ausfließenden Lösung bestimmt. Unter den experimentellen Randbedingung ($\text{pCO}_2 \sim 0$: kein Stoffaustausch mit der Gasphase) korreliert die Abnahme von Ca^{2+} mit einer stoichio-

metrischen Abnahme der Carbonatkonzentration CO_3^{2-} ($\Delta\text{Ca}^{2+} = \Delta\text{CO}_3^{2-}$) d.h. eine Abnahme des pH-Wertes. Die Messung des pH-Wertes der ausfließenden Lösung erlaubte die Bestimmung der CO_3^{2-} Konzentration (siehe Anhang 2: Abb. 6.104).

Die Entfernung vom thermodynamischen Gleichgewicht d.h. Sättigungsbedingungen Ω_{steady} im Reaktor wurde mit Hilfe der Löslichkeitsgewichte wie folgt bestimmt:

$$\Omega_{\text{steady}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{steady}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{steady}}}{K'_{sp}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{aus}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{aus}}}{K'_{sp}} \quad (4.139)$$

Wobei Ω_{steady} : Übersättigung im Reaktor bezugs Calcit im steady state; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{steady}}$ bzw. $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{steady}}$: Konzentrationen von Ca^{2+} bzw. CO_3^{2-} im Reaktor; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{aus}}$ bzw. $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{aus}}$: Konzentrationen von Ca^{2+} bzw. CO_3^{2-} in der ausfließenden Lösung von Ca^{2+} bzw. CO_3^{2-} ; K'_{sp} : Löslichkeitsprodukt von Calcit unter den experimentellen Bedingungen.

Der Sättigungsindex wird wie folgt bestimmt: $\text{SI}_{\text{steady}} = \log \Omega_{\text{steady}}$. Im Falle von thermodynamischen Gleichgewicht entspricht $\text{SI} = 0$, in dieser Arbeit wurden $\text{SI}_{\text{steady}}$ zwischen 0.1 und 0.5 bestimmt. Die für die unterschiedlichen Experimente experimentell bestimmten Parameter sind in Anhang 2 ausgeführt.

Die Durchflusseexperimente mit Cm^{3+} , Eu^{3+} und Nd^{3+} wurden im Abzug durchgeführt. Das Durchflusseexperiment mit Am-243 ($t_{1/2} = 7370$ a) wurden aufgrund der erhöhten Radioaktivität in der Handschuhbox aufgebaut und durchgeführt.

4.2 Eu(III)/Cm(III)/Nd(III) und Am(III) dotierter Calcit: $\text{Ln}/\text{An}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$

Die Speziation und Sättigung der einfließenden Lösung ($\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 + \text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{An}^{3+}$) hinsichtlich definierter An(III) bzw. Ln(III) Mineralphasen und Calcit wurden mit dem geochemischen Rechencode PHREEQC berechnet [176]. Für diese Rechnungen wurden die thermodynamischen Daten für das Am(III), als aktives chemisches Analogon für An(III) und Ln(III), aus der NAGRA/PSI thermodynamischen Datenbank benutzt [45]. Die benutzten thermodynamischen Konstanten entsprechen denen von der NEA [36, 41] empfohlenen Werten. An(III) bzw. Ln(III) dotierte Calcite wurden im Durchflussreaktor bei zwei unterschiedlichen pH-Bereichen synthetisiert: a) Bei $\text{pH} \sim 8$. Dieser pH-Wert entspricht dem steady state pH-Wert im Reaktor und b) Im pH-Bereich 11.8 bis 12.5. Die berechneten Sättigungsindexe SI bezüglich des Calcits in der einfließenden Lösung lagen zwischen $0.9 \leq \text{SI} \leq 1.4$. Die bestimmten Sättigungsindexe SI im steady state lagen bei $0.1 \leq \text{SI} \leq 0.50$. Der

Molare Anteil an An(III) bzw. Ln(III) in den synthetisierten Calcitproben lag bei $3.3 \cdot 10^{-7} \leq \chi_{\text{Ln}/\text{bzw. An}} \leq 8.3 \cdot 10^{-4}$. Die experimentellen Details sind in Anhang 2 aufgeführt.

4.2.1 Experimentelle Bedingungen bei ~ pH 8

Im pH-Bereich ~ 8 wurden An(III) bzw. Ln(III) dotierte Calcite mit unterschiedlichen An(III) bzw. Ln(III) Konzentrationen in der einfließenden Lösung synthetisiert. Da Löslichkeitsprodukte der Am(III)-Festphasen sehr klein sind, können diese Festphasen bereits bei relativ niedrigen An(III) bzw. Ln(III) Konzentrationen ausfallen.

An(III)/Ln(III) Konzentration $\leq 5 \cdot 10^{-9}$ M

Bei sehr geringen Am(III) bzw. Ln(III) Konzentrationen in der einfließenden Lösung $\leq 5 \cdot 10^{-9}$ M sind die mit PHREEQC berechneten Sättigungsindices hinsichtlich Am(III)-Festphasen < 0 d.h., dass die einfließende Lösung hinsichtlich dieser Am(III)-Festphasen untersättigt ist. Somit kann die Mitfällung solcher Festphasen unter diesen experimentellen Bedingungen im Reaktor ausgeschlossen werden. Tab. 4.10 zeigt die berechneten Sättigungsindexe hinsichtlich $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1.5}(\text{cr})$, $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$, $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ und $\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ bei $[\text{Am}^{3+}] = 3 \cdot 10^{-9}$ M in der einfließenden Lösung.

Am-Festphase	Sättigungsindex SI der einfließenden Lösung
$\text{Am}(\text{CO}_3)_{1.5}(\text{cr})$	-1.38
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$	-2.34
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$	-0.54
$\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{cr})$	-0.04
Calcit	1.13

Tab. 4.10: Berechnete Sättigungsindexe hinsichtlich Am-Festphasen in der einfließenden Lösung bei $[\text{Am}^{3+}] = 3 \cdot 10^{-9}$ M

An(III)/Ln(III) Konzentration $\geq 10^{-8}$ M

Bei höheren Am(III) bzw. Ln(III) Konzentrationen in der einfließenden Lösung $> 5 \cdot 10^{-9}$ M sind die mit PHREEQC berechneten Sättigungsindexe hinsichtlich Am(III)-Festphasen > 0 , d.h. dass die einfließende Lösung hinsichtlich dieser Am(III)-Festphasen übersättigt ist. Somit kann die Mitfällung solcher Festphasen unter diesen experimentellen Bedingungen im Reaktor jedoch nicht ausgeschlossen werden. Tab. 4.11 zeigt die berechneten Sättigungsindexe hinsichtlich $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1.5}(\text{cr})$, $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$, $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ und

$\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{cr})$ bei $[\text{Am}^{3+}] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ in der einfließenden Lösung. Wobei $\text{Am}(\text{CO}_3)_{1.5}$ thermodynamisch instabil ist (siehe 2.1.6)

Am-Festphase	Sättigungsindex SI der einfließende Lösung
$\text{Am}(\text{CO}_3)_{1.5}(\text{cr})$	-0.16
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$	-1.11
$\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$	0.7
$\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{cr})$	1.26
Calcit	1.13

Tab. 4.11: Berechnete Sättigungsindexe hinsichtlich Am-Festphasen in der einfließenden Lösung bei $[\text{Am}^{3+}] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

4.2.2 Experimentelle Bedingungen bei ~ pH 12.5

Cm(III) und Nd(III) dotierte Calcite wurden auch bei höherem pH (11.8 - 12.5) im Durchflussreaktor unter konstanten Bedingungen synthetisiert. Um den erwünschten pH-Wert einzustellen, wurde NaOH in die $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ einfließenden Lösung und in die Na_2CO_3 einfließenden Lösung zugegeben. Die $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ Lösung blieb hinsichtlich der Mineralphase Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ untersättigt ($\log K_s = -5.18$) [177]. Bei höheren pH-Bedingungen sind die einfließenden Lösungen bereits bei geringen An(III) bzw. Ln(III) Konzentration $\geq 5 \cdot 10^{-10} \text{ M}$ in der einfließenden Lösung hinsichtlich der $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ Phase übersättigt.

4.3 Spektroskopie

4.3.1 Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die TRLFS Messungen mit zwei unterschiedlichen Lasersystemen durchgeführt. Die Untersuchung der Wechselwirkung von Cm(III) und Eu(III) mit Calcit wurden mit einem Nd:YAG gepumpten Farbstoff Lasersystem (Continuum, Powerlite 9030, ND 6000) (10 Hz) durchgeführt. Die Laseremission liegt bei 355 nm. Für die f-f Anregung von Cm(III) und Eu(III) wurde der Farbstoff Exalite 398, der in einem Bereich zwischen 391 nm und 405 nm emittiert, benutzt. Die Anregung von Cm(III) erfolgte bei 396.6 nm während die Excitation von Eu(III) bei 394.0 nm durchgeführt wurde. Die Laserpulsenergie lag bei ~ 3.5 mJ und wurde mit einer Photodiode kontrolliert. Zur Detektion der Fluoreszenzemission wurde ein optischer Vielkanalanalysator verwendet. Das System bestand aus einem Polychromator (Chromex 250 is) mit 300, 600 und 1200 Linien/mm Gitter und einer ICCD Kamera. Die Emissionsspektren von Cm(III) wurden zwischen 580 - 630 nm

(1200 Gitter) aufgenommen wobei die von Eu(III) zwischen 500 - 700 nm (300, 600, 1200 Gitter) aufgenommen wurden. Die Aufnahme zeitaufgelöster Fluoreszenzemissionsspektren wurde über einen Pulsgenerator (PG200) gesteuert. Um die Fluoreszenzlebensdauer aufzunehmen, wurde die Delayzeit zwischen Laserpuls und Öffnung der Kamera (konstantes Zeitfenster von 1 bis 10 ms) in Intervallen zwischen 25 - 100 μ s variiert.

Die Untersuchung der Wechselwirkung von Am(III) mit Calcit wurde mit einem Excimer gepumpter Farbstofflaser (20 Hz) durchgeführt. Die Laseremission liegt bei 308 nm. Für die f-f Anregung von Am(III) wurde der Farbstoff Coumarin 102, der in einem Bereich zwischen 460 nm und 510 nm emittiert, benutzt. Die Anregung von Am(III) erfolgte zwischen 501 - 507 nm. Zur Detektion der Fluoreszenzemission wurde ein optischer Vielkanalanalysator verwendet. Das System bestand aus einem Polychromator und mit 300, 600 und 1200 Linien/mm Gitter und einer Diodenarray Kamera. Die Emissionsspektren von Am(III) wurden zwischen 650 - 740 nm aufgenommen. Die Aufnahme zeitaufgelöster Fluoreszenzemissionsspektren wurde über einen Delaygenerator (PG200) gesteuert. Um die Fluoreszenzlebensdauer aufzunehmen, wurde die Delayzeit zwischen Laserpuls und Öffnung der Kamera (konstantes Zeitfenster von 1.44 μ s) in Intervallen zwischen 20 ns variiert.

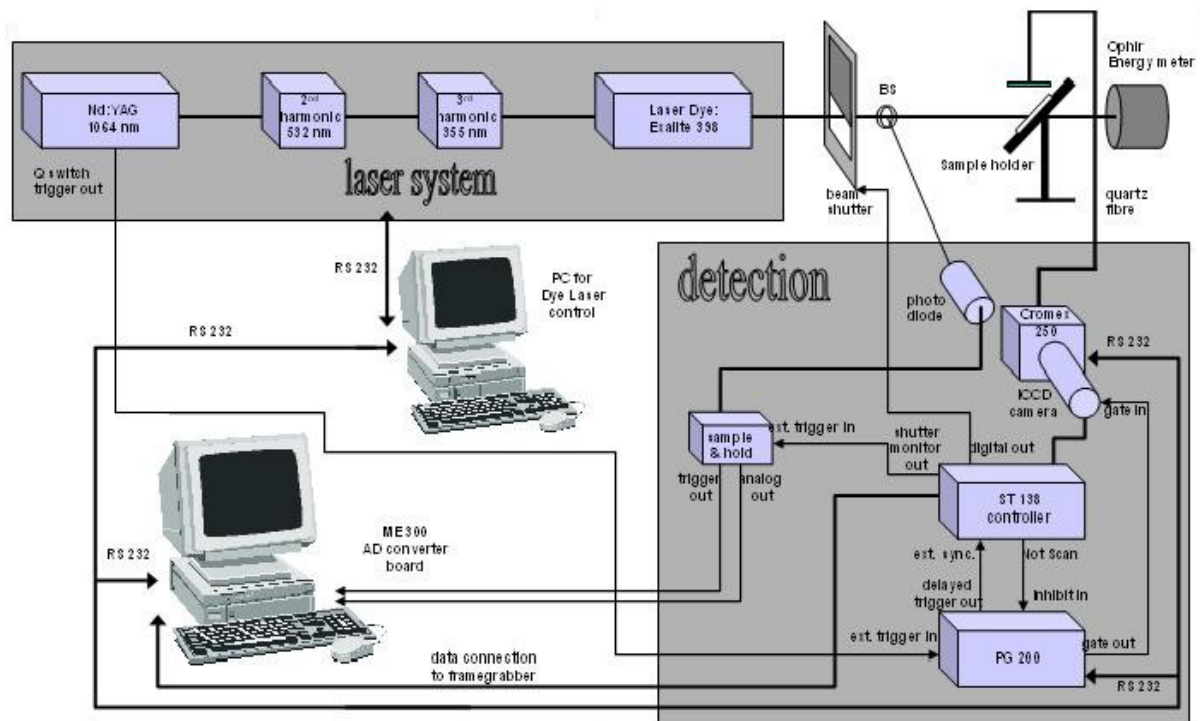


Abb. 4.48: Schematische Skizze des Versuchsaufbaus der TRLFS

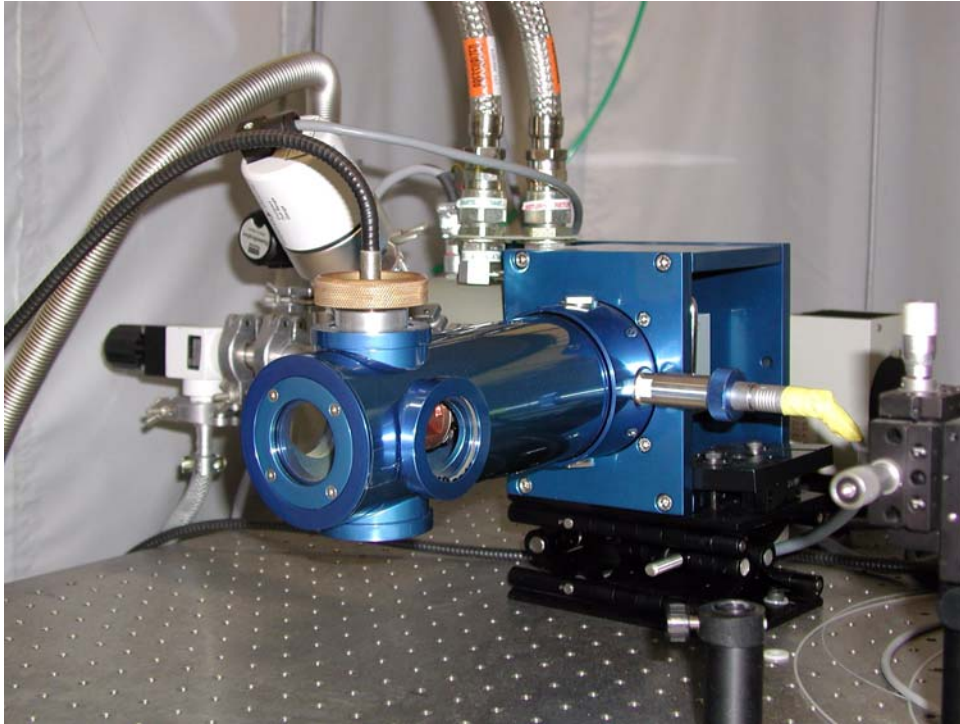


Abb. 4.49: Foto des Kryostaten

Abb. 4.49 zeigt den Tieftemperaturaufbau. Für die Tieftemperaturspektroskopiebefanden sich die Calcitpulverproben in einer Kupferzelle mit Quarzfenster. Das He Kühlsystem (Cryodyne Cryocooler Model 22C, compressor 8200, CTI-Cryogenics, USA) erlaubte es, die Proben bis auf ~ 20 K abzukühlen. Kühlfinger und Probenhalter befanden sich in einer Vakuumkammer mit vier Quarzfenstern. Der Druck in der Vakuumkammer bei 20 K lag bei zwischen 10^{-4} und 10^{-5} mbar. Die Temperatur wurde über einen Fühler mit einem Temperaturdetektor verfolgt. Der Temperaturfühler erlaubt die Einstellung von Temperaturen zwischen 10 K - 370 K. Für die Anregung der Probe, wurde der Laserstrahl auf die Probe in der Vakuumkammer fokussiert. Das Fluoreszenzsignal wurde über eine optische Glasfaser in den Monochromator geleitet.

4.3.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die EXAFS- Messungen an der Eu-L₃ Kante (6.977 keV) wurden am Messplatz X1 der Synchrotronanlage in Hamburg (HASYLAB, DESY) durchgeführt.

Die EXAFS - Messungen an der Nd-L₃ (6.208 keV) bzw. an der Am-L₃ Kante (18.510 keV) wurden an der INE - Beamline der Anströmquelle Karlsruhe (ANKA) durchgeführt.

Abb. 4.50 zeigt den schematischen Aufbau der INE - Beamline an ANKA. Synchrotronlicht von einem Ablenkmagneten ("Bending Magnet") im ANKA- Speicherring ("Storage Ring")

dient als Quelle. Zur Auswahl der gewünschten Röntgenlicht-Wellenlänge wird ein Kristallmonochromator (DCM-"Double Crystal Monochromator") verwendet. Die zwei Spiegelsysteme ("Mirror 1" und "Mirror 2") dienen zur Strahlkollimatierung und Fokussierung.

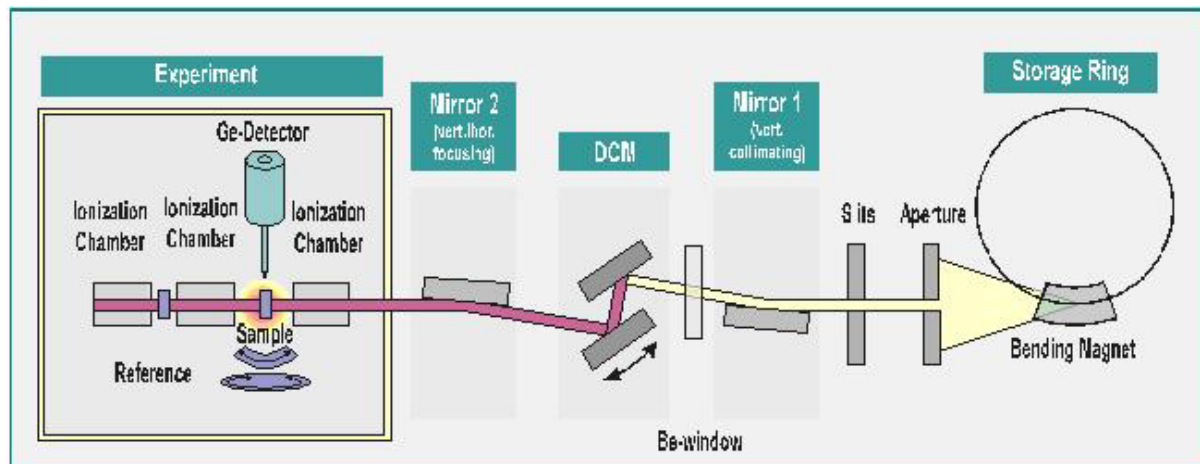


Abb. 4.50: Schematischer Aufbau der INE-Beamline an der ANKA Synchrotronquelle

Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur im Fluoreszenzmodus durchgeführt. Die Eu(III) bzw. Nd(III) Proben wurden als Pulver-Presslinge zwischen zwei Kapton Folien gemessen. Die Am(III) Probe (Pulver) wurde in ein 200 μl Gefäß verpackt und für die Messung in Bleiprobehalter mit Öffnungen für die Anregungs- und Emissionsstrahlung montiert. Für die Eu(III) und Nd(III) Energiekalibration wurde als Referenz eine Fe-Folie (7.112 keV) im Transmissionsmodus mit gemessen, für die Am(III) Energiekalibration wurde als Referenz eine Zr-Folie (17.998 keV) mitgemessen.

Die Datenanalyse wurde konventionellen Methoden entsprechend durchgeführt. Zur Extraktion der EXAFS - Signale wurde das Programm WINXAS2.3 verwendet. Die zur Datenanpassung benötigten theoretischen Phasen- und Amplitudenfunktionen wurden mit dem Programm FEFF8.0 [178] berechnet. Zur Anpassung der Rohdaten wurde das Programm FEFFIT aus dem UWXAFS Software Paket [179] benutzt. Die Anpassung wurde für den R-Raum von 1.2 – 4.0 \AA durchgeführt, wobei der k-Raum auf 1.8 – 9 \AA^{-1} festgelegt wurde. Der Normierungsfaktor wurde für die Auswertung der Neodymhaltigen Proben gleich eins gesetzt, während bei der Am(III) Auswertung der Normierungsfaktor 0.82 beträgt (auf das Am(III) Aquoion normiert).

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Makroskopische Untersuchungen

Verteilungskoeffizienten

Homogene Verteilungskoeffizienten D (Henderson-Kracek siehe (3.3.2)) wurden anhand der experimentellen steady state Konzentrationen von Ca^{2+} und An^{3+} bzw. Ln^{3+} im Durchflussreaktor bestimmt.

Homogene Verteilungskoeffizienten konnten nur für die Experimente mit höheren An^{3+} bzw. Ln^{3+} Konzentration in der einfließenden Lösung bestimmt werden. Nur unter diesen Bedingungen waren die An^{3+} bzw. Ln^{3+} Konzentrationen in der ausfließenden Lösung hoch genug, um mittels der ICP-MS quantifiziert zu werden. Der Messfehler der ICP-MS für Eu^{3+} Konzentrationen $< 10^{-9}$ M liegt bei $\sim 5\%$; für Eu^{3+} Konzentrationen $> 10^{-9}$ M bei $\sim 2\%$.

Die Bestimmung der experimentellen homogenen Verteilungskoeffizienten D für die Experimente bei sehr niedrigen An(III) bzw. Ln(III) Konzentrationen ($< 10^{-11}$ M in der einfließenden Lösung) ist mit großem Fehler verbunden. Die mittels ICP-MS gemessenen An^{3+} bzw. Ln^{3+} Konzentrationen in der aus dem Reaktor ausfließenden Lösung (steady state) liegen im Fehlerbereich der Messmethode (Detektionslimit der ICP-MS $\sim 5 \cdot 10^{-11}$ M).

Tab. 5.12 zeigt die Verteilungskoeffizienten von Ln^{3+} bzw. An^{3+} in den dotierten Calcite.

An(III) bzw. Ln(III)	$[\text{An}^{3+}]$ bzw. $[\text{Ln}^{3+}]$ in der einfließenden Lösung	Verteilungskoeffizient D
Am^{3+}	$422 \cdot 10^{-9}$	950
Eu^{3+}	$2.74 \cdot 10^{-9}$	39
Eu^{3+}	$197 \cdot 10^{-9}$	1130
Gd^{3+}	$367 \cdot 10^{-9}$	911
Nd^{3+} (pH ~ 8)	$158 \cdot 10^{-9}$	750
Nd^{3+} (pH ~ 11.5)	$159 \cdot 10^{-9}$	800

Tab. 5.12: Überblick über die in dieser Arbeit bestimmten Verteilungskoeffizienten von An^{3+} bzw. Ln^{3+} in Calcit und den An^{3+} bzw. Ln^{3+} Konzentration in der einfließenden Lösung

Diese hohen Werte der Verteilungskoeffizienten bestätigen die starke Affinität von An(III) bzw. Ln(III) zu Calcit. Die Calcite sind an An(III) bzw. Ln(III) angereichert. Diese berechneten Verteilungskoeffizienten liegen in der gleichen Größenordnung wie die, die für Eu(III) (ähnliche Eu(III) Konzentration in der einfließenden Lösung) in der Literatur zu finden sind [2, 3].

Ladungsausgleich durch den Einbau von Na⁺

Beim strukturellen Einbau durch Substitution von An³⁺ bzw. Ln³⁺ in Calcit, stellt sich die Frage des Ladungsausgleiches in der Nähe des eingebauten dreiwertigen An(III) bzw. Ln(III). Ein möglicher ladungsausgleichender Mechanismus ist die gekoppelte Substitution von Ca²⁺ durch An³⁺/Ln³⁺ und Na⁺ nach der Reaktion $2\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{An}^{3+} + \text{Na}^{+}$.

Der mögliche Einbau von Na⁺ als ladungsausgleichendes Kation während des Einbaus von Ln(III) bzw. An(III) in Calcit wurde makroskopisch untersucht. Würde das Na⁺ als ladungsausgleichendes Kation ins Calcit miteingebaut, müsste der molare Anteil an Ln³⁺ bzw. An³⁺ und der von Na⁺ gleich sein $\chi_{\text{Ln}^{3+}}$ bzw. $\chi_{\text{An}^{3+}} = \chi_{\text{Na}^{+}}$. In den Durchflussexperimenten ist Na⁺ als Kation in der CO₃²⁻/HCO₃⁻ Lösung sowie im Hintergrundelektrolyt NaClO₄ vorhanden. Die Na⁺ Konzentration in der Lösung ist um mindestens einen Faktor 10⁴ höher als die An³⁺ bzw. Ln³⁺ Konzentration in den einfließenden Lösungen. Die synthetisierten Ln(III) bzw. An(III) Calcite sowie die Calcitkeimkristalle wurden in 2% HNO₃ aufgelöst. Der Ca²⁺ Gehalt der aufgelösten Probe wurde mittels ICP-AES bestimmt, wobei der Na⁺ und der Ln³⁺ bzw. An³⁺ Gehalt mittels ICP-MS bestimmt wurde. Dabei wurde keine klare Korrelation zwischen molarem Na⁺ und Ln³⁺ bzw. An³⁺ Gehalt in den synthetisierten Calciten beobachtet. Tab. 5.13 zeigt anhand von zwei Eu(III) dotierten Calcit Proben den Na⁺ und Eu³⁺ Gehalt in Calcit in Abhängigkeit der Eu³⁺ Konzentration in Lösung. Die ICP-Messungen zeigten, dass der Na⁺ Gehalt sowohl beim schwach als beim höher dotiertem Calcit relativ konstant bleibt ($\chi_{\text{Na}^{+}} \sim 10^{-4}$) wobei der Ln³⁺ bzw. An³⁺ Gehalt variiert. Auch der natürliche Calcit, der als Wachstumssubstrat eingesetzt wurde, enthält Na⁺ ($\chi_{\text{Na}^{+}} \sim 2.33 \cdot 10^{-3}$). Obwohl der molare Na⁺ Gehalt in den synthetisierten Calciten höher ist als der Ln(III) bzw. An(III) Gehalt, korreliert dieser Anteil mit einem sehr geringen Verteilungskoeffizienten (hohe Na⁺ Konzentration der einfließenden Lösungen). Für Cm(III) bzw. Nd(III) dotierte Calcite wurden ähnlich Werte bestimmt. Der Einbau von Na⁺ in die Calcitstruktur als Ladungsausgleichendes Kation konnte unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen nicht verifiziert werden allerdings auch nicht ausgeschlossen werden.

Calcit Probe	[Eu ³⁺] einfließenden Lösung (M)	$\chi_{\text{Eu}^{3+}}$	[Na ⁺] einfließenden Lösung (M)	$\chi_{\text{Na}^{+}}$
Calcit Keimkristall	-----	-----	-----	$2.33 \cdot 10^{-3}$
Eucal(Na) I	$4.6 \cdot 10^{-10}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$1.12 \cdot 10^{-2}$	$8.7 \cdot 10^{-4}$
Eucal(Na) II	$4 \cdot 10^{-7}$	$8.3 \cdot 10^{-4}$	$1.12 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Tab. 5.13: Eu³⁺ und Na⁺ Konzentration in im Durchflussreaktor synthetisiertem Eu(III) dotiertem Calcit und in den Calcit Keimkristallen

5.2 Untersuchungen zur Wechselwirkung von An(III) mit Calcit

5.2.1 Cm(III)/Calcit bei pH ~ 8 - TRLFS Untersuchungen

Zwei homogen Cm(III) dotierte Calcite (mit unterschiedlichem Cm(III) Gehalt) wurden im Durchflussreaktor bei pH 8.1 gezüchtet (12 Tage) und spektroskopisch untersucht. Cm/Calcit I enthält ~ 0.82 ppm Cm(III) und Cm/Calcit II zeigt einen Me^{3+} Gehalt von ~ 909 ppm. Für die höher dotierte Cm/Calcit II Probe wurde die Konzentration an Me^{3+} durch Zugabe von Gd^{3+} , als inaktives nicht fluoreszierendes chemisches Analogon erhöht. In Tab. 5.14 sind die bei pH ~ 8 hergestellten Cm(III) dotierten Calcite beschrieben.

Cm/Calcit Proben	Absolute M^{3+} Gehalt (ppm)	Molarer Anteil $\chi_{\text{Cm}^{3+}}$ bzw. Gd^{3+}
Cm/Calcit I	Cm^{3+} : 0.82	$\sim 3.3 \cdot 10^{-7}$
Cm/Calcit II	Gd^{3+} : 908 und Cm^{3+} : 1.1	$\sim 5.8 \cdot 10^{-4}$

Tab. 5.14: Synthetisierte Cm(III) dotierte Calcite und deren Zusammensetzung

TRLFS Messungen bei 300 K

Die zwei Cm(III) dotierten Calcite wurden mittels TRLFS bei Raumtemperatur untersucht. Experimentelle Details zur Spektroskopie sind in 4.3.1 beschrieben. Zur Anregung der Cm(III) Fluoreszenz wurde die intensivste Absorptionsbande von Cm(III) (396.6 nm) benutzt und die Fluoreszenzemission des ${}^6\text{D}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ Übergang aufgenommen. Zur Untersuchung des Einflusses der Komplexbildung auf die Fluoreszenzemissionsspektren dient das Cm^{3+} Aquoion $\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ als Standard.

In Abb. 5.51 sind die Fluoreszenzemissionsspektren von Cm/Calcit I und Cm/Calcit II sowie vom Cm^{3+} Aquoion dargestellt. Das Fluoreszenzemissionsspektrum des Cm^{3+} Aquoions zeigt das Peakmaximum bei 593.8 nm. Das Fluoreszenzemissionsspektrum des Cm(III) dotierten Cm/Calcit I zeigt zwei Fluoreszenzemissionsbanden mit Peakmaxima bei 606.2 nm (1) und 620 nm (2). Diese zwei Fluoreszenzemissionsbanden werden auch im Emissionsspektrum von Cm/Calcit II beobachtet.

Die Lage dieser Fluoreszenzemissionsbanden zeigt eine starke Verschiebung von 12.4 nm bzw. 26.2 nm im Vergleich zur Fluoreszenzemissionsbande des Cm^{3+} Aquoions. Beide Fluoreszenzemissionsbanden weisen eine größere Halbwertsbreite als das Spektrum des Cm(III) Aquoions auf. Die bathochrome Verschiebung der zwei Fluoreszenzemissionsbanden gegenüber der vom Cm(III) Aquoion entsteht durch die Zunahme der Kristallfeldaufspaltung des A-Zustandes als Folge der innersphärischen Komplexbildung von Cm(III) mit Calcit. Diese Fluoreszenzemissionsbanden sind zwei chemisch unterschiedlichen Cm(III) Spezies

zuzuordnen. Cm(III) Spezies (1) hat ein Peakmaximum bei 606.2 nm. Die extreme Rotverschiebung der Fluoreszenzemissionsbande der Cm(III) Spezies (2) mit einem Peakmaximum 620 nm ist ein Hinweis auf eine starke Änderung des Cm(III) Ligandenfelds. Im wenig Cm(III) dotierten Cm/Calcit I dominiert die Emissionsbande bei 620 nm, wobei im hoch dotiertem Cm/Calcit II die Emissionsbande bei 606.2 nm dominiert.

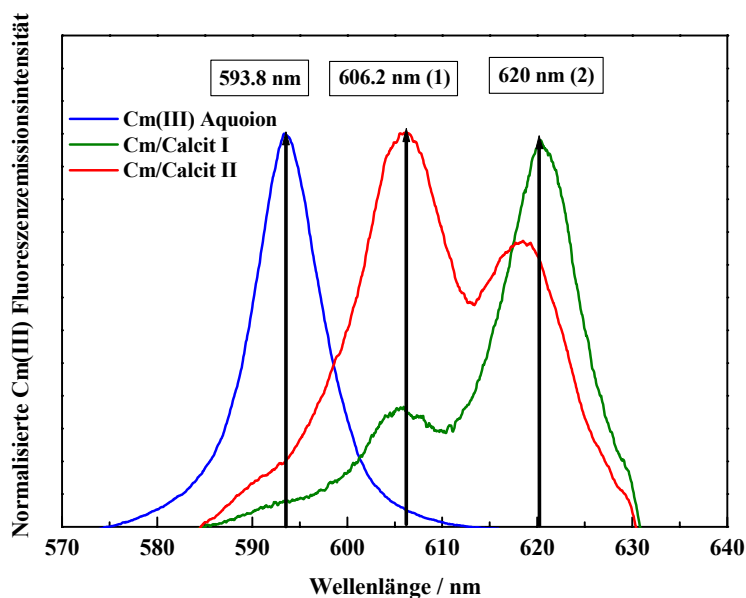


Abb. 5.51: Cm(III) Fluoreszenzemissionsspektren vom Cm(III) Aquoion (blaue Linie), Cm(III) in Cm/Calcit I (grüne Linie) und Cm(III) in Cm/Calcit II (rote Linie)

Abb. 5.52 zeigt eine schematische Darstellung der Energie des A-Zustandes des Cm(III) Aquoions, der Cm(III) Spezies (1) und der Cm(III) Spezies (2).

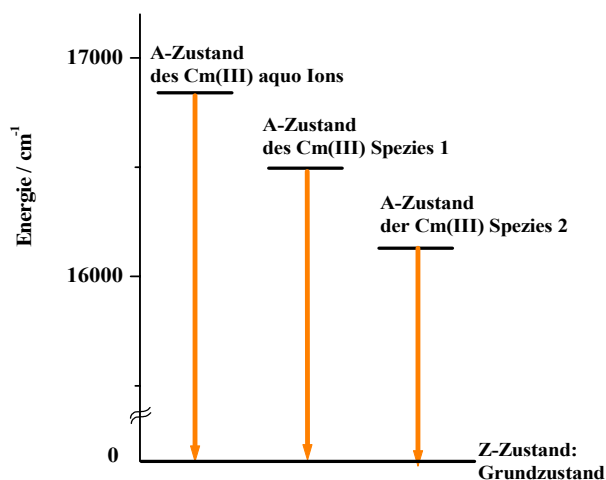


Abb. 5.52: Energie des A-Zustandes des Cm(III) Aquoions, der Cm(III) Spezies (1) und Cm(III) Spezies (2) bei Raumtemperatur

Wie in Kapitel 2.4 bereits beschrieben wurde, lassen sich nicht nur durch Analyse der Fluoreszenzemissionsspektren Informationen zu den unterschiedlichen Cm(III) Spezies erhalten, sondern auch aus den gemessenen Fluoreszenzlebensdauern. Die Fluoreszenzlebensdauer enthält Informationen über die Hydrathülle der Cm(III) Spezies. Abb. 5.53 zeigen die Cm(III) Fluoreszenzemissionsbanden für Cm/Calcit I und Cm/Calcit II nach unterschiedlichen Delayzeiten. Das Verhältnis der Fluoreszenzintensität der beiden Cm(III) Spezies ändert sich mit der Delayzeit. Dies bedeutet, dass Cm(III) Spezies (1) und Cm(III) Spezies (2) unterschiedliche Lebensdauern haben und dass Cm(III) Spezies (1) eine kürzere Fluoreszenzlebensdauer hat als Cm(III) Spezies (2).

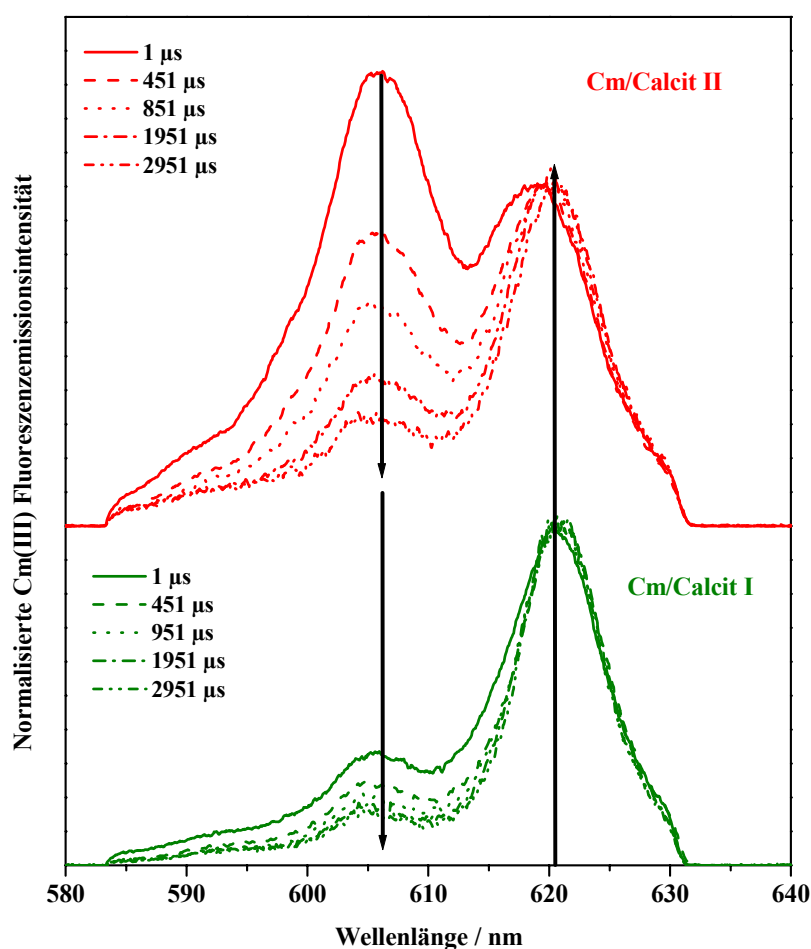


Abb. 5.53: Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) in Cm/Calcit I (grün) und Cm/Calcit II (rot) bei verschiedenen Delayzeiten

Die Fluoreszenzabnahme mit der Zeit folgt für beide Calcite einem bi-exponentiellen Zeitgesetz (Abb. 5.54).

$$I = I_0(x \cdot \exp(-t/\tau_1) + (x-1) \cdot \exp(-t/\tau_2)) \quad (5.140)$$

I_0 : Gesamtemissionsintensität zum Zeitpunkt $t = 0$

x: Anteil der ersten Spezies 1

τ_1, τ_2 : Fluoreszenzlebensdauer der Spezies 1 bzw. Spezies 2

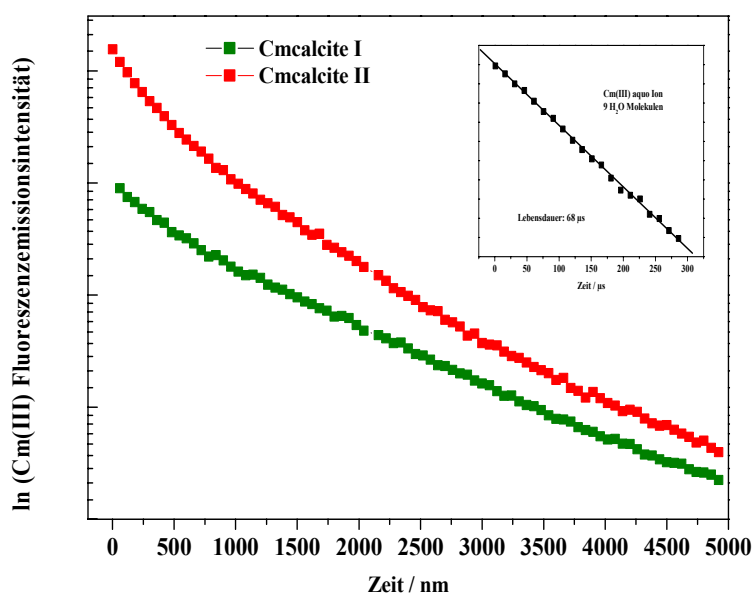


Abb. 5.54: Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemissionsintensität von Cm(III) in Cm/Calcit I (grün) und Cm/Calcit II (rot)

Für Cm/Calcit I wurden die Lebensdauern Cm(III) Spezies (1) $\tau_1 = 367 \pm 40 \mu\text{s}$ und Cm(III) Spezies (2) $\tau_2 = 2042 \pm 200 \mu\text{s}$ bestimmt. In guter Übereinstimmung mit diesen Werten ergeben sich für Cm/Calcit II folgenden Fluoreszenzlebensdauern: Cm(III) Spezies (1) $\tau_1 = 406 \pm 12 \mu\text{s}$ und Cm(III) Spezies (2) $\tau_2 = 1706 \pm 311 \mu\text{s}$. Die gemessenen Lebensdauern für die Spezies (1) und (2) in beiden Proben bestätigen dass, in beiden Proben die zwei gleichen Cm(III) Spezies(1) und (2) vorliegen jedoch.

Wie in Kapitel 2.4.1.1 ausführlich beschrieben wurde, zeigt das Cm(III) Aquoion eine Fluoreszenzlebensdauer von $68 \pm 9 \mu\text{s}$. Gemäß der Gleichung (2.81) ($n\text{H}_2\text{O} = 0.65 \cdot k_{\text{obs}} - 0.45$) korreliert diese Lebensdauer mit einer Anzahl von 9 Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre des Cm(III). Eine Zunahme der Fluoreszenzlebensdauer korreliert mit einem Verlust an Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre des Cm(III).

Der Gleichung (2.81) zufolge, entspricht der Mittelwert der gemessenen Fluoreszenzlebensdauern für Cm(III) Spezies (1) $\tau_1 = 386 \mu\text{s}$ einem verbleibenden H₂O in der ersten Koordinationssphäre des Curiums. Der Mittelwert der gemessenen Lebensdauern der Cm(III) Spezies (2) $\tau_2 = 1874 \mu\text{s}$ weist auf den kompletten Verlust der Hydrathülle des Cm(III) hin.

In Tab. 5.15 sind die anhand der Fluoreszenzemissionsbanden und –Lebensdauern bestimmten Cm(III) Spezies zusammengefasst.

Die negativen Werte für $n(\text{H}_2\text{O})$ welche nach der Gl.(2.81) bestimmt wurden, sind physikalisch sinnlos. Jedoch kann man daraus Schlussfolgern, dass Cm(III) Spezies (2) über keine Hydrathülle mehr verfügt.

Tab. 5.15: Fluoreszenzemissionslebensdauer und Anzahl der H_2O von Cm/Calcit I und Cm/Calcit II

Cm/Calcit Probe	Cm(III) Spezies (1) (606.2 nm)	$n(\text{H}_2\text{O})$	Cm(III) Spezies (2) (620 nm)	$n(\text{H}_2\text{O})$
Cm/Calcit I	$367 \pm 40 \mu\text{s}$	1.37	$2042 \pm 200 \mu\text{s}$	-0.13
Cm/Calcit II	$406 \pm 12 \mu\text{s}$	1.14	$1706 \pm 311 \mu\text{s}$	-0.07

Mit Hilfe des Computerprogramms Grams konnten die Spektren der Cm(III)/Calcit Reinkomponenten berechnet werden. Abb. 5.55 zeigt die Anpassung der gemessenen Spektren von Cm/Calcit II bei unterschiedlichen Delayzeiten. Der Fit ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren. Es wurden sowohl zwei Cm(III) Spezies für Cm/Calcit I wie für Cm/Calcit II berechnet. Die erste Cm(III) Spezies zeigt ein Peakmaxima bei 606.2 nm und die zweite Cm(III) Spezies ein Peakmaximum bei 620 nm.

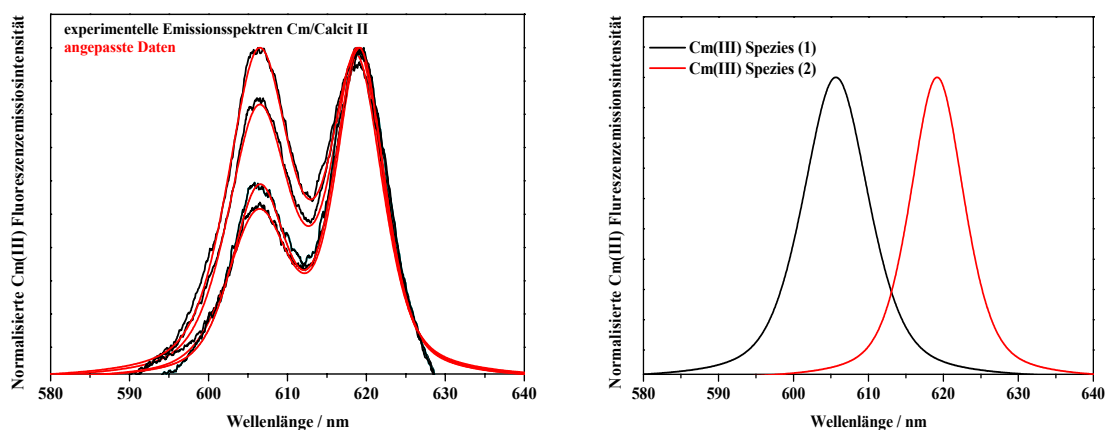


Abb. 5.55: Fluoreszenzemissionsintensität von Cm/Calcit II bei unterschiedlichen Delayzeiten und Anpassung der Spektren und die normalisierte Einzelkomponenten

Im Experiment mit niedriger Cm^{3+} Konzentration (Cm/Calcit I) ist das System den Speziationsrechnungen zufolge (4.2.1) bezüglich reiner Cm(III)-Festphasen wie z.B. $\text{Cm}(\text{OH})_3(\text{cr})$ und $\text{CmOHCO}_3(\text{cr})$ untersättigt. Im Experiment mit höherer M^{3+} (Cm^{3+} und Gd^{3+}) Konzentration (Cm/Calcit II) ist das System bezüglich dieser Cm(III)-Festphasen jedoch übersättigt. Beide Cm/Calcite (I und II) weisen jedoch die gleichen Fluoreszenzemissionsbanden auf. Keine zusätzlichen Cm(III) Fluoreszenzemissionsbanden

wurden im Fluoreszenzemissionsspektrum vom Cm/Calcit II beobachtet. Es gibt somit keinen spektroskopischen Nachweis für die Präsenz von separaten Cm(III)-Festphasen.

Die lange Lebensdauer und die extreme Rotverschiebung der Cm(III) Spezies (2) sind ein klarer Hinweis für den Einbau von Cm(III) in das Calcitgitter. Eine genaue Charakterisierung der noch teils hydratisierten Cm(III) Spezies (1) ist nicht direkt möglich. Da jedoch die Fluoreszenzemissionsbande und -lebensdauer nahezu identisch zu denen von Stumpf und Fanghänel [172] identifizierten Spezies sind, kann man vermuten, dass es sich bei Cm(III) Spezies (1) um eine oberflächeneingebaute Cm(III) Spezies mit einem H₂O in der ersten Koordinationssphäre handelt.

Abb. 5.56 zeigt die Fluoreszenzemissionsspektren die von Stumpf und Fanghänel [172] und in Cm/Calcit II beobachteten wurden.

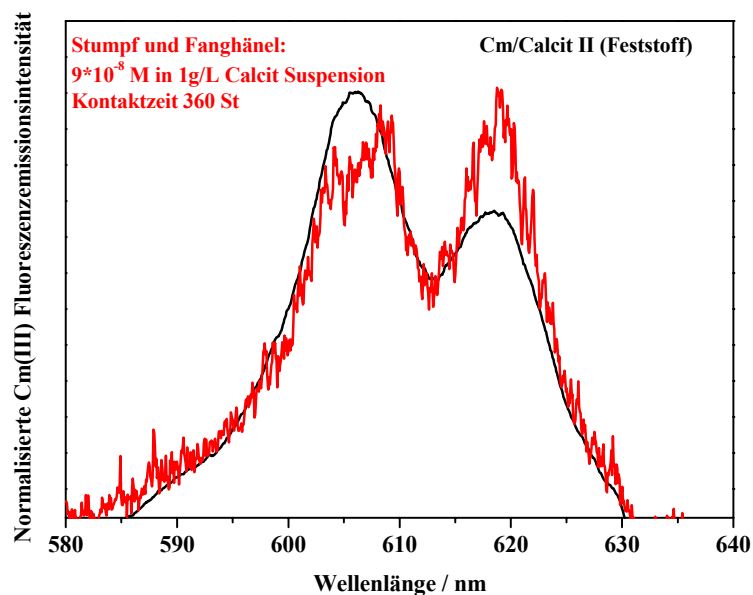


Abb. 5.56: Cm(III) Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) in wässriger Calcit Suspension nach 460 Stunden Kontaktzeit (rot) [172] und Cm(III) in Cm/Calcit II (schwarz)

Um diese Hypothese zu verifizieren wurden drei weitere TRLFS Untersuchungen unternommen: - Überwachen

- Cm(III)/Calcit Batch-Experiment
- TRLFS Untersuchung bei Tieftemperatur

Überwachsen

Um die Natur der Cm(III) Spezies (1) näher zu untersuchen, ließ man Cm/Calcit II (Probe mit dem höchsten relativen Anteil der Spezies (1)) mit Calcit überwachsen. Das Experiment wurde im Durchflussreaktor durchgeführt. Cm/Calcit II wurde als Substrat benutzt und eine an Calcit übersättigte Lösung wurde durch den Reaktor gepumpt. Abb. 5.57 zeigt die normalisierte Fluoreszenzemissionsspektren von Cm/Calcit II vor und nach dem Überwachsen. Eine relative Zunahme von Cm(III) Spezies (2) gegenüber Spezies (1) wird beobachtet, was ein Hinweis dafür ist, dass es sich bei der Cm(III) Spezies (1) um eine Oberflächenspezies handelt. Ein komplettes Überwachsen der Cm(III) Spezies (1) (606.2 nm) wird jedoch nicht erreicht. Die Calcitoberfläche zeigt eine große Dynamik. Durch das kontinuierliche schnelle Umstrukturieren der Calcitoberfläche in Lösung kommt es immer wieder zur Freisetzung und sofortigen Sorption von Cm(III) Ionen an der Calcitoberfläche. Eine totale Unterdrückung der oberflächennahe Cm(III) Spezies war nicht möglich.

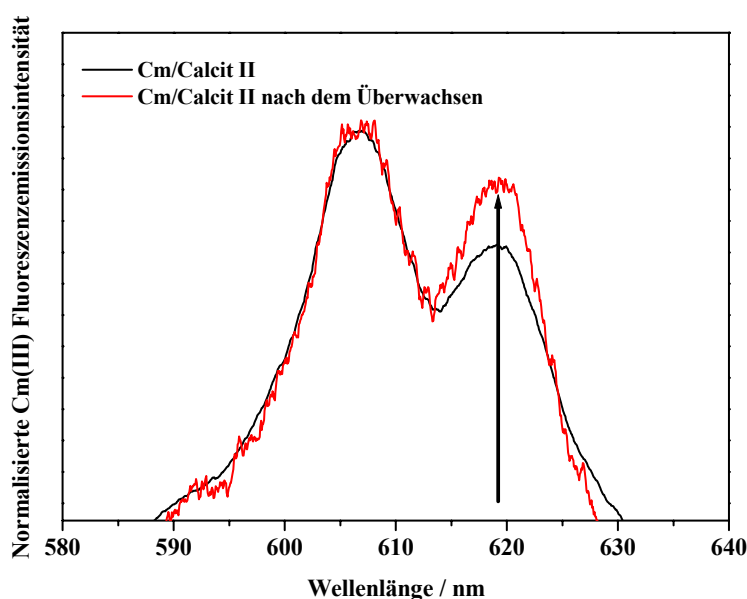


Abb. 5.57: Fluoreszenzemissionsspektren von Cm/Calcit II vor dem Überwachsen (schwarz) und nach dem Überwachsen (rot) durch Calcit

Cm(III)/Calcit in D₂O und in H₂O: Batch-Experiment

Um sicherzustellen, dass das Quenchen der Fluoreszenzemission der Cm(III) Spezies (1) über OH - Schwingungen erfolgt, wurde ein Cm(III)/Calcit Batch-Experiment in D₂O und H₂O angesetzt (10^{-7} M Cm(III) in einer $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Calcit/H₂O Suspension bzw. in einer $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Calcit/D₂O Suspension) und spektroskopisch untersucht.

Beim Übergang von H_2O auf D_2O als Lösungsmittel wird die elektronische Struktur des Aquoions nicht wesentlich verändert. Somit lässt sich der Einfluss der geringeren Energie der Streckenschwingungen in D_2O im Vergleich zu H_2O auf die Fluoreszenzlebensdauer direkt messen. Durch die Abnahme der Schwingungsfrequenz muss zur Überbrückung der Energielücke eine höhere Oberschwingung angeregt werden und daher nimmt die Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Relaxation ab.

Der Unterschied zwischen den gemessenen Zerfallskonstanten in D_2O $k_{\text{obs}}(\text{D}_2\text{O})$ und $k_{\text{obs}}(\text{H}_2\text{O})$ in H_2O ist proportional zur Anzahl an H_2O Molekülen in der ersten Koordinationssphäre. Die Bildung von innersphärischen Komplexen erfolgt über den Austausch von H_2O Molekülen aus der inneren Koordinationssphäre. Falls keine anderen fluoreszenzquenchenden Mechanismen vorliegen, hat dies einen Anstieg der Fluoreszenzlebensdauer zur Folge.

Da die zu untersuchende $\text{Cm}(\text{III})$ Spezies (1) bei kurzer $\text{Cm}(\text{III})$ -Calcit Kontaktzeit im Batch-Experiment dominiert [172] wurden die Fluoreszenzemissionsspektren sowie Fluoreszenzlebensdauern für die Systeme $\text{Cm}(\text{III})/\text{Calcit } \text{D}_2\text{O}$ und $\text{Cm}(\text{III})/\text{Calcit } \text{H}_2\text{O}$ nach einem Tag Kontaktzeit in Suspension gemessen.

Abb. 5.58 zeigt die TRLFS Spektren von 10^{-7} M $\text{Cm}(\text{III})$ in $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Calcit/ H_2O Suspension und in $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ Calcit/ D_2O Suspension (Aldrich Deuterium Oxyde, 99.9%) sowie das Emissionsspektrum von $\text{Cm}/\text{Calcit II}$.

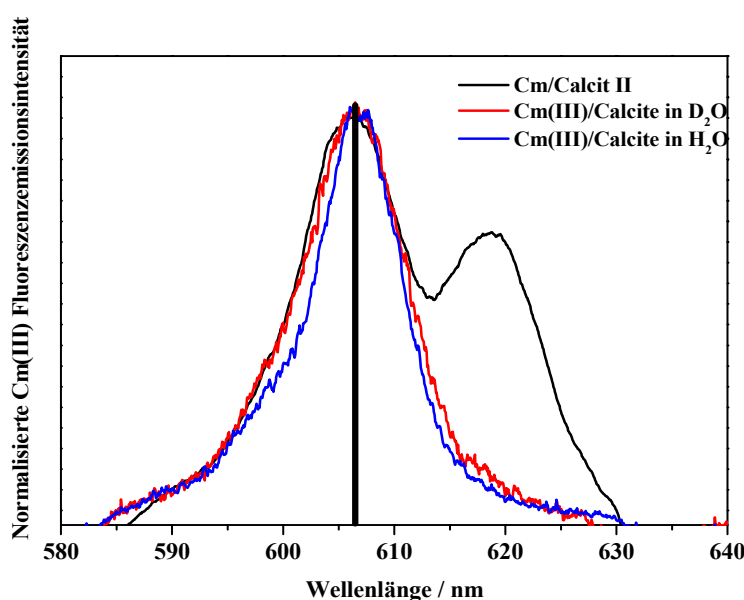


Abb. 5.58: Fluoreszenzemissionsspektren von $\text{Cm}/\text{Calcit II}$ (schwarz), von $\text{Cm}(\text{III})/\text{Calcit}$ in H_2O (blau) und von $\text{Cm}(\text{III})/\text{Calcit}$ in D_2O (rot)

Die Fluoreszenzemissionsspektren der Systeme Cm(III)/Calcit D₂O und Cm(III)/Calcit H₂O zeigen beide die gleiche Fluoreszenzemissionsbande bei 606.2 nm. Das Maximum dieser Emissionsbande ist identisch mit der Peaklage der Fluoreszenzemissionsbande von Cm(III) Spezies (1) in Cm/Calcit I und Cm/Calcit II. Diese Spezies tritt im Batch-Experiment wesentlich schneller auf, als die in den Calcit eingebaute Spezies.

Um sicherzustellen, dass keine wässrige Cm(III)-Carbonatkomplexe in Lösung vorliegen, wurden die Lösungen durch Ultrazentrifugation abgetrennt und mittels der TRLFS gemessen. Sowohl die D₂O als auch die H₂O Lösungen zeigten keine Cm(III) Fluoreszenzemissionsbanden. Dies bestätigt, dass keine wässrigen Cm(III)-Carbonatkomplexe vorliegen und dass die gemessene Fluoreszenzemissionsbande bei 606.2 nm einem Cm(III)/Calcit Oberflächenkomplex zugeschrieben werden kann.

Abb. 5.59 zeigt, dass die Fluoreszenzabnahme mit der Zeit für beide Systeme in D₂O und H₂O einem monoexponentiellen Zeitgesetz folgt. Im System Cm(III)/Calcit H₂O beträgt die Cm(III) Fluoreszenzlebensdauer $\tau_{\text{H}_2\text{O}} = 332 \pm 8 \mu\text{s}$. Die Cm(III) Spezies im System Cm(III)/Calcit D₂O hat eine Lebensdauer von $\tau_{\text{H}_2\text{O}} = 787 \pm 10 \mu\text{s}$.

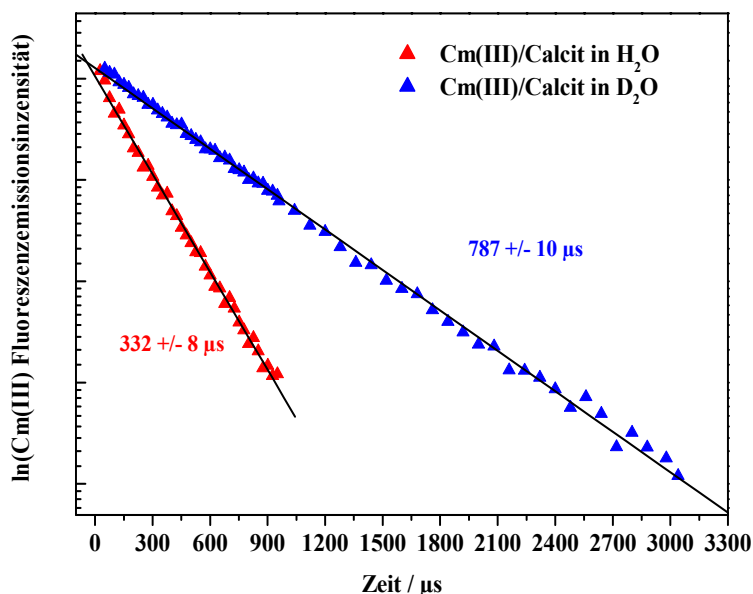


Abb. 5.59: Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemissionsintensität von Cm(III)/Calcit in H₂O (rot) und Cm(III)/Calcit in D₂O (blau)

Eine Fluoreszenzlebensdauer von 332 μs korreliert mit 1.5 H₂O in der ersten Koordinationssphäre wobei eine Fluoreszenzlebensdauer von 787 μs mit 0.37 H₂O Molekülen in der ersten Koordinationssphäre des Cm(III) korreliert. Die in D₂O erwartete Lebensdauer von > 1000 μs wird nicht erreicht. Dies ist mit der schnellen Austauschkinetik

zwischen OD und OH zu erklären. Ein geringer Anteil an Protonen (z.B. von der Calcitoberfläche) in der D₂O Suspension können die Fluoreszenzzerfallsrate stark beeinflussen. Die starke Zunahme der Cm(III) Fluoreszenzlebensdauer im System Cm(III)/Calcit D₂O zeigt jedoch, dass das Fluoreszenzquenchen eindeutig über die OH-Schwingungen in der ersten Koordinationssphäre des Curiums erfolgt und dass die Anwendung der Gleichung (2.81) auf die gemessenen Fluoreszenzlebensdauern im Cm(III)/Calcit System zuverlässig ist.

TRLFS Untersuchungen bei 18 K

Bei Raumtemperatur erfolgt die Emission vor allem aus dem untersten Kristallfeldzustand und die thermische Population der weiteren Niveaus kann zu 'heißen Banden' auf der blauen Seite (kleineren Wellenlängen) des Fluoreszenzemissionsspektrums führen. Die Besetzung der weiteren Niveaus kann durch Boltzmann Verteilung $N = N' e^{-\Delta E/kT}$ beschrieben werden.

Eine Auflösung der einzelnen chemisch relevanten Kristallfeldniveaus ist wegen der vibronischen Bandenverbreiterung bei Raumtemperatur nicht möglich. TRLFS Tieftemperaturmessungen wurde an der Cm/Calcit I Probe unternommen. Die experimentellen Details sind in 4.3.1 beschrieben. Die Temperatur wurde von Raumtemperatur (300 K) kontinuierlich bis auf 18 K erniedrigt und die Veränderung der Fluoreszenzemissionsspektren mit der Temperatur spektroskopisch verfolgt.

Mit abnehmender Temperatur spaltet die Emissionsbande der Cm(III) Spezies (2) in drei klar unterscheidbare Fluoreszenzemissionsbanden bei 613.4 nm, 617.3 nm und 623.7 nm auf (Abb. 5.60). Das Cm(III) besetzt unterschiedliche Energiezustände, was auf unterschiedliche Cm(III) Spezies im Calcit hinweist. Allerdings bleibt das Emissionsspektrum von Cm(III) Spezies (1) eher breit und spaltet nicht auf.

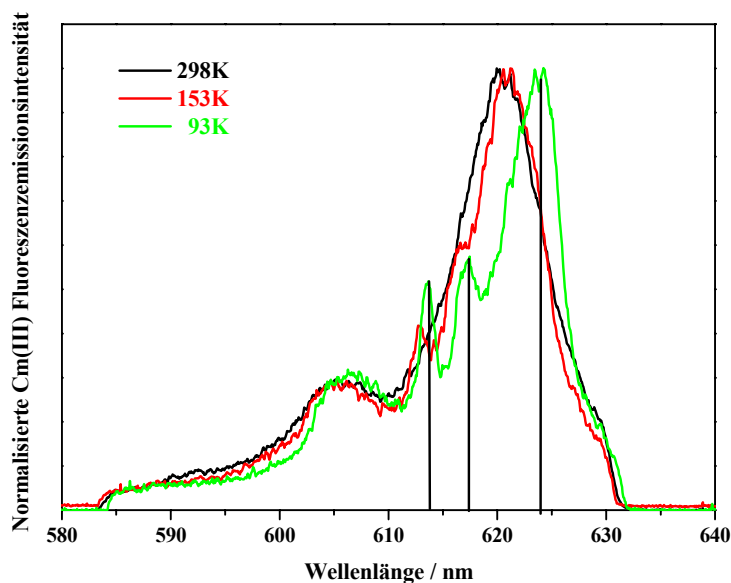


Abb. 5.60: Normalisierte Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) in Cm/Calcit I mit abnehmender Temperatur

Abb. 5.61 zeigt die Fluoreszenzemissionsspektren von Cm/Calcit I bei 18 K bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Die Emissionsbande der Cm(III) Spezies (1) spaltet nicht auf, jedoch verschiebt sich das Emissionsmaximum in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Dies weist auf eine breite Speziesverteilung hin. Dagegen ist die Aufspaltung der Fluoreszenzemissionsbande von Cm(III) Spezies (2) bei allen Anregungswellen zu beobachten.

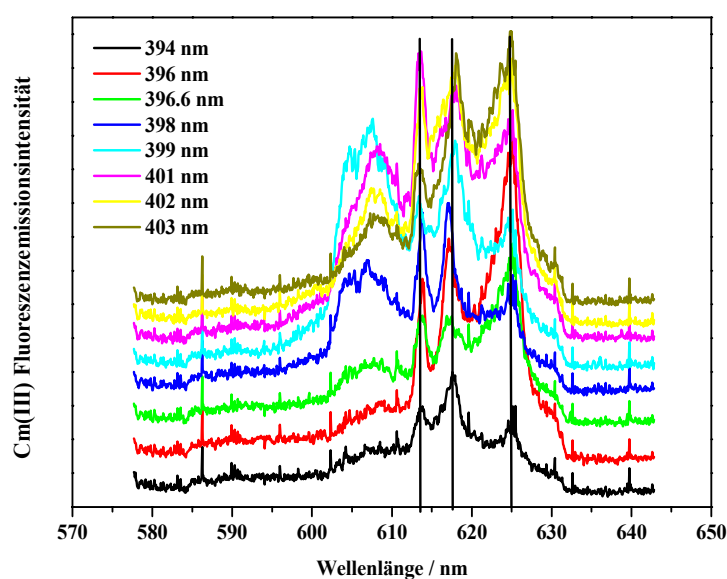


Abb. 5.61: Fluoreszenzemissionsspektren von Cm/Calcit I bei 18 K bei verschiedenen Anregungswellenlängen

Abb. 5.62 zeigt eine schematische Darstellung der Aufspaltung der Energie des A-Zustandes der Cm(III) Spezies (2) bei Tieftemperatur.

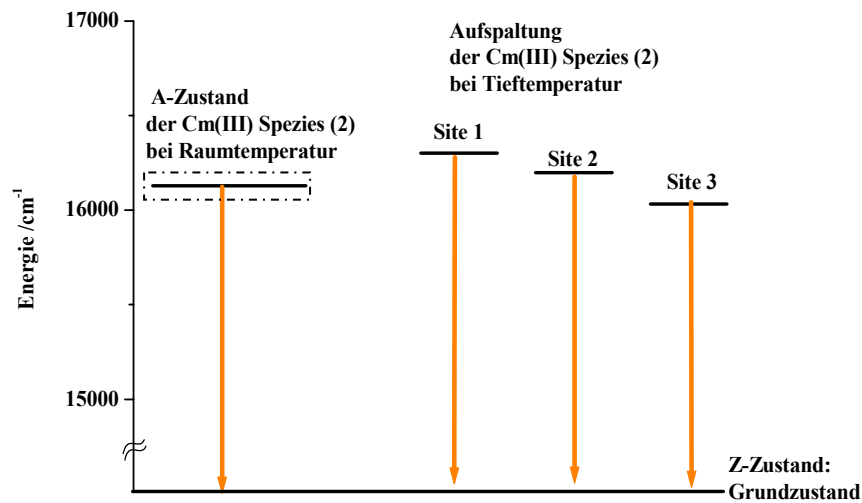


Abb. 5.62: Energie des A-Zustands der Cm(III) Spezies (2) bei Raumtemperatur und die Aufspaltung bei Tieftemperatur

Um sicherzustellen, dass die für mikrokristalline Calcit erhaltenen Daten zum Einbau von Cm(III) auch auf Einkristalle übertragen werden können, wurden Cm(III) dotierte Calciteinkristalle im Durchflussreaktor bei geringer Übersättigung (SI der einfließenden Lösung ~ 0.9) gezüchtet (30 Tage). Als Wachstumssubstrat wurden $\sim 4 \times 3 \times 1$ mm³ große Calciteinkristalle benutzt.

Abb. 5.64 zeigt die Fluoreszenzemissionsspektren von Cm/Calcit I und von Cm/Calciteinkristall bei 300 K. Das Emissionsspektrum des Cm/Calciteinkristalls weist die gleichen Fluoreszenzemissionsbanden bei 606.2 nm und 620 nm auf, die auch in den vorherig untersuchten Cm(III)/Calcit Proben (Cm/Calcit I und II, 5.2.1) gefunden wurden.

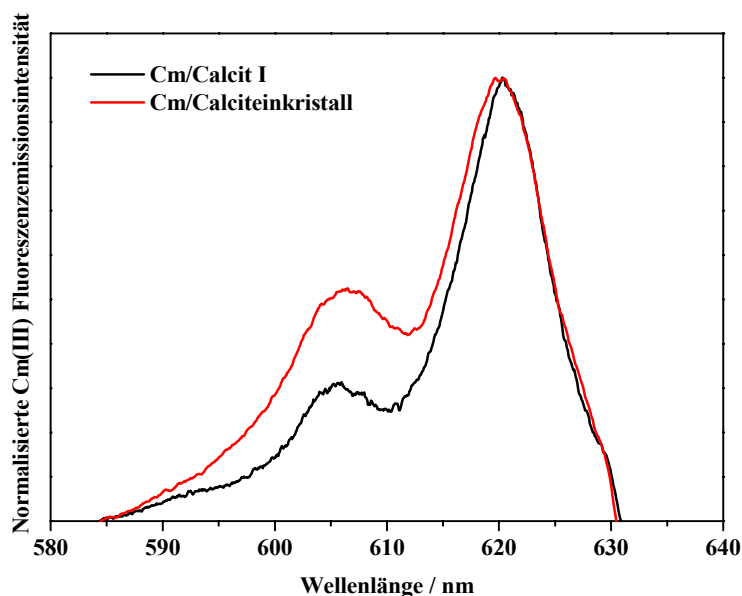


Abb. 5.63: Cm(III) Fluoreszenzemissionsspektren von Cm/Calcit I (schwarz) und vom Cm/Calciteinkristall (rot)

Tieftemperatur TRLFS Untersuchungen waren jedoch nicht erfolgreich. Die erforderliche Abkühlung des Kristalls um die thermischen Band zu unterdrücken und somit eventuelle Aufspaltungen der Fluoreszenzemissionsbande zu beobachten, war wegen der Dicke des Cm/Calciteinkristalls nicht möglich.

5.2.1.1 Diskussion

Die TRLFS Untersuchungen bei Raumtemperatur an Cm(III) dotierten Calciten, die bei pH ~ 8 synthetisiert wurden, zeigen zwei Cm(III) Spezies: Cm(III) Spezies (1) mit einem Fluoreszenzmaximum bei 606.2 nm und Cm(III) Spezies (2) einem Fluoreszenzmaximum bei 620 nm. Separate Cm(III) Festphasen wurden spektroskopisch nicht beobachtet. Die schnelle Sorption an der Calcitoberfläche reduziert die Cm^{3+} Konzentration in der Lösung. Somit wird die Keimbildung von Cm(III) – Festphasen durch die Abnahme der Cm^{3+} Konzentration in der Lösung unterbunden.

Cm(III) Spezies (1) mit einem Emissionsmaximum bei 606.2 nm kann als eine, in die Calcitoberfläche eingebaute Cm(III) Spezies identifiziert werden. Die Rotverschiebung der Emissionsbande ist eher typisch für ein nicht „so starkes“ Ligandenfeld. Die gemessenen Fluoreszenzlebensdauern der hier untersuchten Cm(III)/Calcit Proben zeigen, dass Cm(III) Spezies (1) noch ein Wassermolekül in seiner ersten Koordinationssphäre hat.

Experimente in D₂O zeigten auch, dass das Fluoreszenzquenchen eindeutig über die OH-Schwingungen in der ersten Koordinationssphäre des Curiums erfolgt.

Sowohl die Cm(III)/Calcit Batch-Experimente in D₂O als auch in H₂O bestätigen durch die Lage der Fluoreszenzemissionsbande sowie durch die Fluoreszenzlebensdauer, dass es sich bei Cm(III) Spezies (1) um eine oberflächenkomplexierte Spezies handelt. Das Cm(III) wird bereits nach kurzer Kontaktzeit ganz an der Calcitoberfläche sorbiert und erst durch Umstrukturierung der Calcitoberfläche (Ausfällung-Wiederauflösung) in das Calcitgitter eingebaut.

Die TRLFS Untersuchungen an Cm/Calcit I bei Tieftemperatur (18 K) zeigten, dass die Emissionsbande bei 606.2 nm der Cm(III) Spezies (1) bei tiefen Temperaturen nicht in diskrete Energiezustände aufspaltet, was wiederum bestätigt, dass es sich dabei um eine „ungeordnete“ Spezies handelt, die sich nicht an einem wohl definierten Gitterplatz befindet. Wie bereits von Stumpf und Fanghänel [172] formuliert, handelt es sich bei Cm(III) Spezies (1) um ein Cm(III), das das Ca²⁺ in der Calcitoberfläche unter Beibehalt von einem H₂O Molekül in der ersten Koordinationssphäre ersetzt.

Die Cm(III) Spezies (2) mit einem Emissionsmaximum bei 620 nm wird einer in das Calcitgitter unter Verlust der kompletten Hydrathülle eingebauten Cm(III) Spezies zugeschrieben. Die starke Rotverschiebung der Emissionsbande (typisch für ein starkes Ligandenfeld [180]) von 26.2 nm im Vergleich zur Fluoreszenzemissionsbande vom Cm(III) Aquoion sowie die lange OH-ungequenchte Fluoreszenzlebensdauer erlauben diese Aussage. Tieftemperatur TRLFS Messungen zeigen eine starke Aufspaltung der Fluoreszenzemissionsbande bei 620 nm in mindestens drei schmalere Fluoreszenzemissionsbanden mit Peakmaxima bei 613.4 nm, 617.3 nm und 623.7 nm. Das Aufspalten der Emissionsbande ist ein Hinweis für den Einbau in eine kristalline Struktur. Bei Einbau in amorphen oder glasähnlichen Matrizen werden eher breite Fluoreszenzemissionsbanden beobachtet (inhomogenous broadening). Das Cm(III) zeigt unterschiedlich diskrete Energiezustände, was dafür spricht, dass unterschiedliche Cm(III) Sites vorhanden sind. Die Aufspaltung lässt vermuten, dass bei der isomorphen Substitution von Ca²⁺ durch Cm³⁺ im Calcitgitter Verzerrungen und Umstrukturierungen um das Cm(III) auftreten, die unterschiedliche Sites zur Folge haben.

5.2.2 Cm(III)/Calcit bei pH 12.5 – TRLFS Untersuchungen

Ein homogener Cm(III) dotierter Calcit Cm/Calcit III wurde unter basischen Bedingungen (pH 12.5) im Durchflussreaktor gezüchtet (12 Tage) und mittels der TRLFS sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 18 K untersucht. Der Cm(III) Gehalt (0.7 ppm) im Cm/Calcit III wurde mittels ICP-MS Messungen bestimmt (Anhang 2).

TRLFS Messungen bei 300 K

Abb. 5.64 zeigt das Fluoreszenzemissionsspektrum von Cm(III) in Cm/Calcit III (pH 12.5). Das Fluoreszenzemissionsspektrum des bei pH 12.5 dotierten Calcits weist zwei Fluoreszenz-emissionsbanden bei 608.5 nm (3) und 618.9 nm (4) auf, und zeigt damit eine starke Verschiebung von 14.7 nm bzw. 25.1 nm im Vergleich zum Cm^{3+} Aquoion (593.8 nm). Diese Fluoreszenzemissionsbanden sind zwei unterschiedlichen Cm(III) Spezies zuzuordnen.

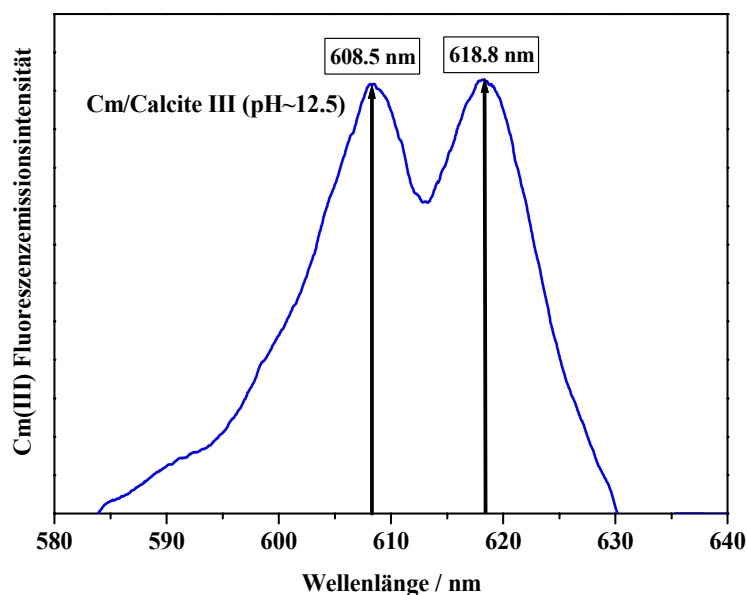


Abb. 5.64: Cm(III) Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) in Cm/Calcit III

Abb. 5.65 zeigt die Cm(III) Fluoreszenzemissionsbanden in Cm/Calcit III nach unterschiedlichen Delayzeiten. Das Verhältnis der Fluoreszenzintensität der beiden Cm(III) Spezies ändert sich mit der Delayzeit. Dies bedeutet, dass Cm(III) Spezies (3) und Cm(III) Spezies (4) unterschiedliche Lebensdauern haben und dass Cm(III) Spezies (3) eine kürzere Fluoreszenzlebensdauer hat als Cm(III) Spezies (4).

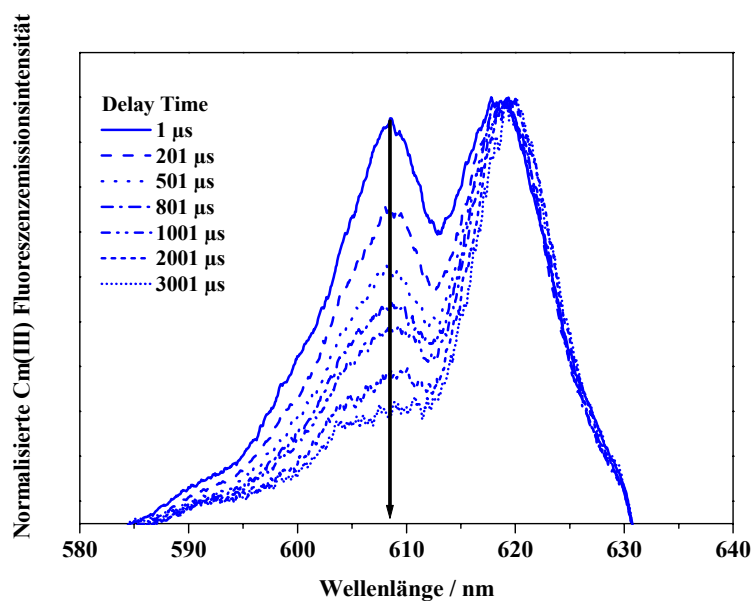


Abb. 5.65: Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) in Cm/Calcit III bei verschiedenen Delayzeiten

Die Fluoreszenzabnahme mit der Zeit folgt für Cm/Calcit III einem bi-exponentiellen Zeitgesetz (Abb. 5.66). Für Cm(III) Spezies (3) wird eine Lebensdauer von $477 \pm 25 \mu\text{s}$ berechnet. Für Cm(III) Spezies (4) findet sich eine Lebensdauer von $1850 \pm 200 \mu\text{s}$.

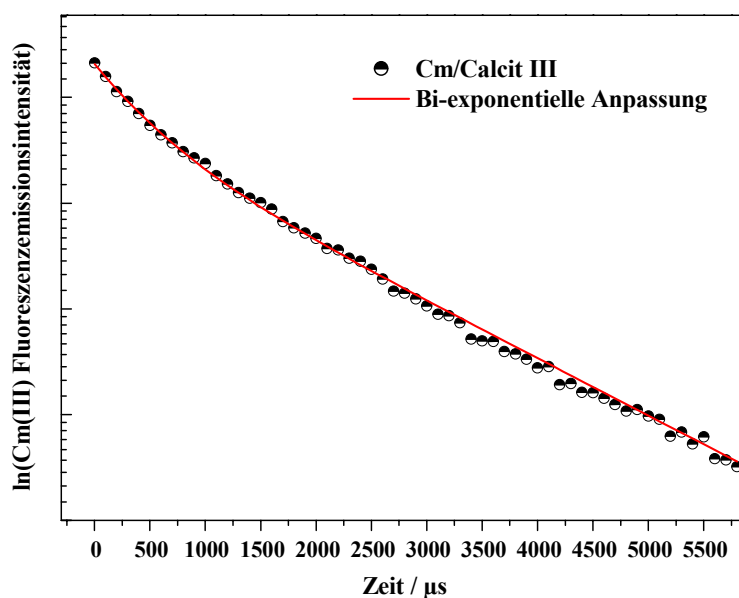


Abb. 5.66: Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemissionsintensität von Cm(III) in Cm/Calcit III

Abb. 5.67 zeigt, dass die gemessenen Zeitabhängigkeiten der Fluoreszenz von Cm(III) in Cm/Calcit II (pH ~ 8.1) und in Cm/Calcit III (pH ~ 12.5) ein ähnliches Abklingverhalten aufweisen.

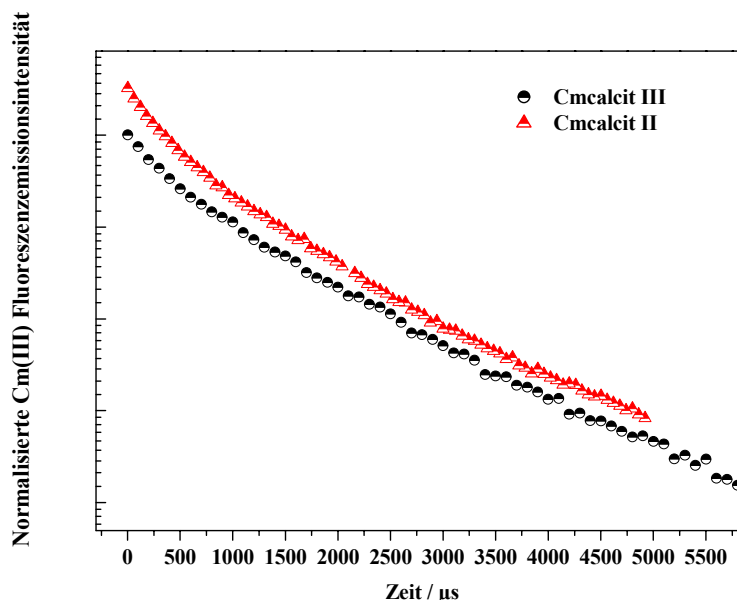


Abb. 5.67: Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemissionsintensität von Cm(III) in Cm/Calcit II (rot) und Cm/Calcit III (schwarz)

Der linearen Korrelation zwischen Fluoreszenzlebensdauer und Anzahl an Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre zufolge, entspricht eine Lebensdauer von $1850 \mu\text{s} - 0.1 \text{H}_2\text{O}$ in der ersten Koordinationssphäre von Cm(III). Dies weist auf den kompletten Verlust der Hydrathülle des Cm(III) hin, was auf eine in das Calcitgitter eingebaute Cm(III) Spezies hindeutet.

Die Fluoreszenzlebensdauer von $477 \mu\text{s}$ der Cm(III) Spezies (3) korreliert mit nur noch 0.9 verbleibenden Wasserliganden in der ersten Koordinationshülle des Curiums.

TRLFS Messungen bei 18 K

Die gleiche Probe Cm/Calcit III wurde auch bei Tieftemperatur untersucht. Die experimentellen Details sind in 4.3.1 beschrieben. Die Temperatur der Probe wurde von Raumtemperatur bis auf 18 K erniedrigt. Mit der Temperaturabnahme nimmt die Intensität der Emissionsbande bei 618.9 stark ab (Abb. 5.68). Eine leichte Aufspaltung der beiden Fluoreszenzemissionsbanden wird beobachtet.

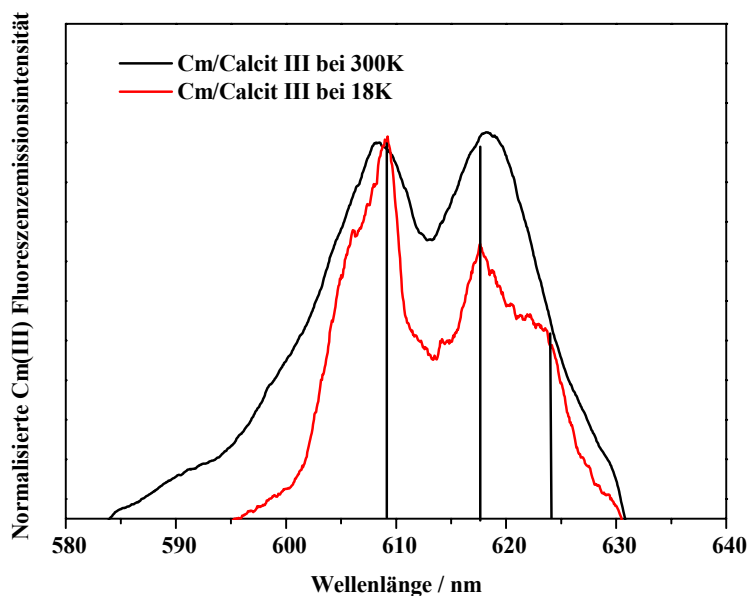


Abb. 5.68: Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) in Cm/Calcit III bei 300 K (schwarz) und bei 18 K (rot) (Anregungswellenlänge 396.6 nm)

Die breite Schulter bei ~ 606 nm deutet auf eine Aufspaltung der Fluoreszenzemissionsbande mit Peakmaxima bei 608.5 nm hin. Abb. 5.69 zeigt die Fluoreszenzemissionsspektren von Cm/Calcit III bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen (392 nm - 404 nm; 18K).

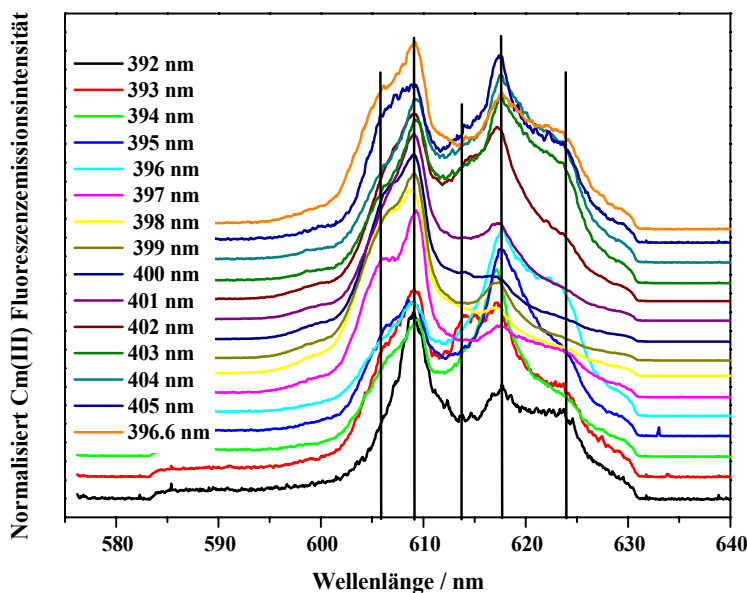


Abb. 5.69: Fluoreszenzemissionsspektrum von Cm/Calcit III bei 18 K und bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen

Die Aufspaltung der Fluoreszenzemissionsbanden von Cm(III) Spezies (3) (608.5 nm) und Cm(III) Spezies (4) (618.9 nm) ist bei allen Anregungswellen zu beobachten. Die Schulter bei ~ 606 nm bleibt über den gesamten Anregungsbereich breit.

Abb. 5.70 zeigt die Cm(III) Fluoreszenzemissionsbanden in Cm/Calcit III bei einer Anregungswellenlänge von 399 nm nach unterschiedlichen Delayzeiten.

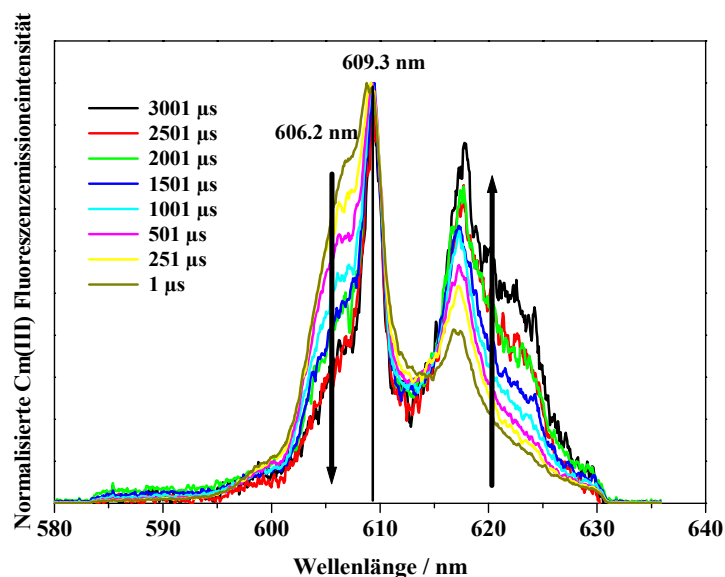


Abb. 5.70: Fluoreszenzmissionsspektren von Cm(III) in Cm/Calcit III bei einer Anregungswellenlänge von 399 nm bei unterschiedlichen Delayzeiten

Die Aufspaltung der Emissionsbande bei 608.5 nm in zwei Emissionsbanden bei 606.2 nm und 609.3 nm wird mit zunehmender Delayzeit immer deutlicher. Das Verhältnis der Fluoreszenzintensität der Fluoreszenzemissionsbande bei 606.2 nm und bei 609.3 nm ändert sich mit der Delayzeit. Dies bedeutet, dass es sich dabei um zwei unterschiedliche Cm(III)/Calcit Spezies mit unterschiedlichen Hydrathüllen handelt.

Die Cm(III) Spezies mit einem Peakmaximum bei 609.3 nm hat eine leicht längere Lebensdauer als die Cm(III) Spezies mit einem Peakmaximum bei 606.2 nm. Die bei 300 K bestimmte Lebensdauer (477 µs) ist somit ein Mittelwert der Lebensdauern dieser beiden Spezies. Die Fluoreszenzemissionsbande mit Peakmaxima bei 606.2 nm ist identisch mit der für die oberflächenkomplexierten Cm(III) Spezies (1) identifizierten Fluoreszenzemissionsbande. Die entsprechende Fluoreszenzemissionsbande spaltet nicht auf und bleibt relativ breit (Abb. 5.69). Cm(III) Spezies mit einem Peakmaximum bei 609.3 nm wurde bei den vorherigen Untersuchungen an Cm/Calcit I und II (pH ~ 8) nicht beobachtet. Die Emissionsbande bei 609.3 nm ist im Vergleich zu der Fluoreszenzbande von Cm(III) Spezies

(1) relativ scharf. Dies weist darauf hin, dass es sich um eine in die kristalline Struktur eingebaute Spezies handelt.

Abb. 5.71 zeigt die Fluoreszenzabklingkurve von Cm/Calcit III bei einer Anregungswellenlänge von 399 nm. Anhand der für Cm(III) Spezies (1) und Cm(III) Spezies (4) bereits bestimmten Fluoreszenzlebensdauern wurde die Fluoreszenzabnahme mit der Zeit für Cm/Calcit III bei einer Anregungswellenlänge von 399 nm mit einer tri-exponentiellen Zeitgesetz angepasst. Dies erlaubt es die Fluoreszenzlebensdauer der Cm(III) Spezies mit einer Fluoreszenzemissionsbande bei 609.3 nm zu berechnen.

$$I = I_0(x_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + x_2 \cdot \exp(-t/\tau_2) + x_3 \cdot \exp(-t/\tau_3)) \quad (5.141)$$

I_0 : Gesamtemissionsintensität zum Zeitpunkt $t = 0$

x_i : Anteil der Spezies i

τ_1, τ_2, τ_3 : Fluoreszenzlebensdauer der Spezies 1, 2 und 3

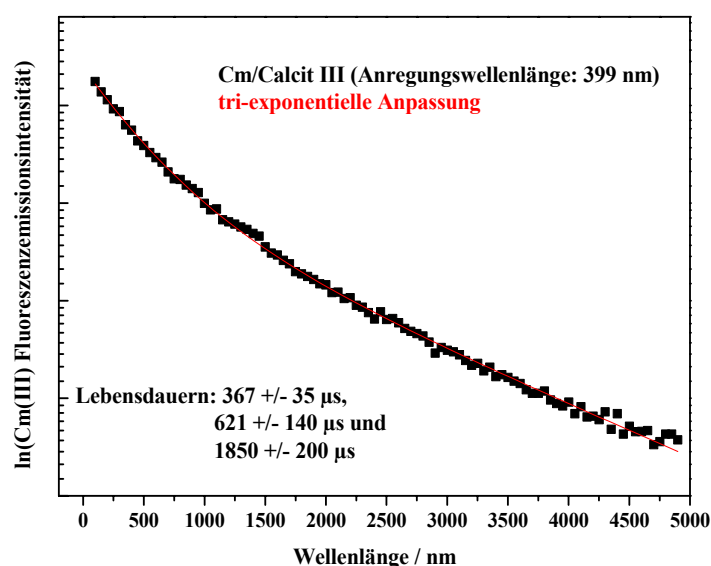


Abb. 5.71: Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemissionsintensität von Cm(III) in Cm/Calcit III bei einer Anregungswellenlänge von 399 nm (schwarz) und die tri-exponentielle Anpassung (rot)

Die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzabnahme konnte mit drei unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern angepasst werden. Somit konnte für Cm(III) Spezies mit einem Peakmaximum bei 609.3 nm eine Fluoreszenzlebensdauer von $621 \pm 140 \mu\text{s}$ berechnet.

Die im Vergleich zur Fluoreszenzlebensdauer der eingebauten Spezies ($1850 \mu\text{s}$) relativ kurze Lebensdauer ($621 \pm 140 \mu\text{s}$) dieser Cm(III) Spezies mit Emissionsbande bei 609.3 nm weist darauf hin, dass noch $\sim 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ Moleküle bzw. ein OH^- Molekül in der ersten Koordinationssphäre des Cm(III) vorhanden ist.

Die Fluoreszenzemissionsbande der eingebauten Cm(III) Spezies (4) mit Peakmaximum bei 618.8 nm spaltet wie das Fluoreszenzemissionsspektrum von Cm/Calcit I bei Tieftemperatur auf. Jedoch sind die Peakmaxima nicht so stark ausgeprägt. Wie im Cm/Calcit I zeigt das Cm(III) unterschiedliche Energiezustände, was auf unterschiedliche eingebaute Cm(III) Sites im Calcit hinweist.

Mit Hilfe des Computerprogramms Grams konnten die Spektren der Cm(III) Reinkomponenten berechnet werden. Abb. 5.72 zeigt die Anpassung des gemessenen Fluoreszenzemissionsspektrums bei 18 K und einer Anregungswellenlänge von 399 nm. Der Fit ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum. Es wurden fünf Cm(III) Spezies berechnet. Cm(III) Spezies (3) spaltet in zwei unterschiedliche Fluoreszenzemissionsbanden mit Peakmaxima bei 606.2 nm und bei 609.3 nm auf.

Cm(III) Spezies (4) dagegen zeigt drei unterschiedliche Fluoreszenzemissionsbanden mit Peakmaxima bei 613 nm, 617.8 nm und 623 nm.

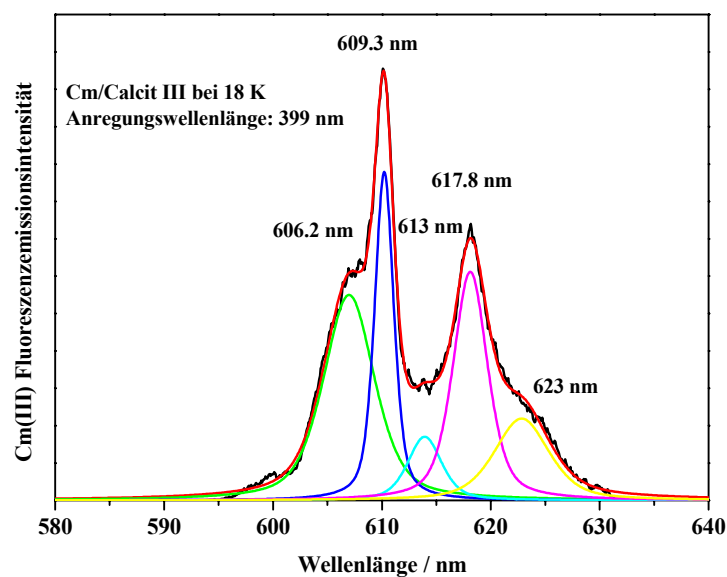


Abb. 5.72: Cm/Calcit III (pH ~ 12.5): Anpassung des gemessenen Spektrums (Anregungswellenlänge 399 nm) (rot) und berechnete Einzelkomponenten (grün, blau, hellblau, rosa und gelb)

5.2.2.1 Diskussion

In der Cm/Calcit III Probe (pH ~ 12.5) wurden mit Hilfe der TRLFS bei 300 K zwei Cm(III)Spezies identifiziert. Eine teilweise hydratisierte (~ 0.9 H₂O) Cm(III) Spezies (3) mit einem Emissionsmaximum bei 608.5 nm und eine Cm(III) Spezies (4) ohne Hydrathülle mit einem Emissionsmaximum bei 618.8 nm.

Die starke Rotverschiebung (25 nm) der Fluoreszenzemissionsbande der Cm(III) Spezies (4) im Vergleich zu der Fluoreszenzemissionsbande des Cm(III) Aquoions sowie die lange Fluoreszenzlebensdauer bestätigen, dass es sich bei dieser Spezies um eine in das Calcitgitter eingebaute Spezies handelt. Die Lage der Fluoreszenzemissionsbande und die gemessene Lebensdauer sind in guter Übereinstimmung mit der in Cm/Calcit I und Cm/Calcit II beobachteten eingebauten Cm(III) Spezies (2). Zudem zeigt Cm(III) Spezies (4) eine vergleichbare dreifache Aufspaltung, bei Tieftemperatur (613.4 nm, 617.3 nm und 623.7 nm). Daraus folgt, dass Cm(III) Spezies (2) und Cm(III) Spezies (4) identisch sind.

Das Fluoreszenzmissionsspektrum der teilweise hydratisierten Cm(III) Spezies (3) mit Peakmaximum bei 608.5 nm wurde in den vorherigen untersuchten Cm(III)/Calcit Proben (Cm/Calcit I und II, pH \sim 8) nicht beobachtet und ist gegenüber der Emissionsbande der oberflächenkomplexierten Cm(III) Spezies (1) (606.2 nm) leicht rotverschoben (2.2 nm).

Bei Tieftemperatur spaltet diese Emissionsbande in zwei unterscheidbare Fluoreszenzemissionsbanden bei 606.2 nm und bei 609.3 nm auf, die leicht unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern (367 μ s bzw. 621 μ s) zeigen.

Die Cm(III) Spezies mit Peakmaximum bei 606.2 nm kann, wegen ihrer Fluoreszenzemissionsbande, ihrer Fluoreszenzlebensdauer und ihrer breiten Fluoreszenzemissionsbande bei 18 K, der bereits bekannter oberflächenkomplexierten (in die Oberfläche eingebaute) Cm(III) Spezies (1) mit einem H₂O Molekül in der Hydrathülle zugeschrieben werden.

Die Cm(III) Spezies mit Peakmaximum bei 609.3 nm ist nur bei Mitfällung bei höheren pH-Werten zu beobachten und weist eine wesentlich schmalere Fluoreszenzemissionsbande sowie eine leicht längere Fluoreszenzlebensdauer (621 μ s) auf als die in die Oberfläche eingebaute Cm(III) Spezies. Die bestimmte Fluoreszenzlebensdauer korreliert mit \sim 0.5 H₂O bzw. einem OH Molekül in der ersten Koordinationssphäre. Aufgrund der schmalen Emissionsbande kann man annehmen, dass sich diese Spezies in einem kristallinen Gittergerüst befindet. Die Speziationsrechnungen (4.2.2) zeigen, dass trotz der niedrigen eingesetzten Cm(III) Konzentration das Ausgangssystem bei pH 12.5 bezüglich der Cm(III) Phase Cm(OH)₃ übersättigt ist. Tits et al. [105] haben die Mitfällung von Cm(III) mit Gd(OH)₃ spektroskopisch untersucht. Die Fluoreszenzemissionsbande von Cm(OH)₃ liegt bei 607.1 nm. Unsere TRLFS Messungen zeigen keinerlei Hinweis auf das Vorhanden sein dieser Cm(III) – Festphase im Cm/Calcit III. Die Lebensdauer der Cm(III) Spezies (3) ist wesentlich länger als die für Cm(OH)₃ von Tits et al. [105] bestimmte Fluoreszenzlebensdauer $\tau \sim$ 56 μ s. Somit kann man die Bildung dieser Cm(III) Festphase ausgeschlossen werden. Aufgrund

dieser spektroskopischen Beobachtungen (Aufspaltung, Fluoreszenzlebensdauer, Rotverschiebung) wird diese Spezies einer in das Calcitgitter eingebauten CmOH^{2+} Spezies zugeschrieben. Diese Spezies spiegelt auch die Dominanz der Cm(III)-Hydroxokomplexe unter alkalischen Bedingungen wider.

5.2.3 Am(III)/Calcit bei pH ~ 8: TRLFS und EXAFS Untersuchungen

Ein homogen Am(III) dotierter Calcit wurde bei pH~8 im Durchflussreaktor gezüchtet (22 Tage) und mittels TRLFS (bei 300 K und bei 18 K) sowie mit EXAFS untersucht. Die vorherige Untersuchung an dem hoch dotierten Cm/Calcit II hat gezeigt, dass keine Cm(III) Festphase im Reaktor ausgefallen ist. Für die Röntgenabsorptionsspektroskopie muss der Metallionengehalt wesentlich höher sein als für die TRLFS. Deshalb wurde ein hoch an Am(III) dotierter Calcit hergestellt. Der Am(III) Gehalt (1070 ppm) im Am/Calcit wurde mittels ICP-MS Messungen bestimmt.

TRLFS Untersuchungen

Die für die Dotierung benutzte Am(III) Stammlösung enthält Spuren an Cm-243/Cm-244. Somit ist der synthetisierte Am(III)/Calcit auch mit Cm(III) dotiert. TRLFS Messungen bei einer Anregungswellenlänge von 497 nm, Delayzeit 570 ns und einem Zeitfenster von 10 ms erlaubten die gleichzeitige Beobachtung der Fluoreszenz des Am(III) ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ Übergangs sowie des Cm(III) ${}^6\text{D}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ Übergangs. Abb. 5.73 zeigt das Fluoreszenzemissionsspektrum von Cm(III) und Am(III) in der Am/Calcit Probe.

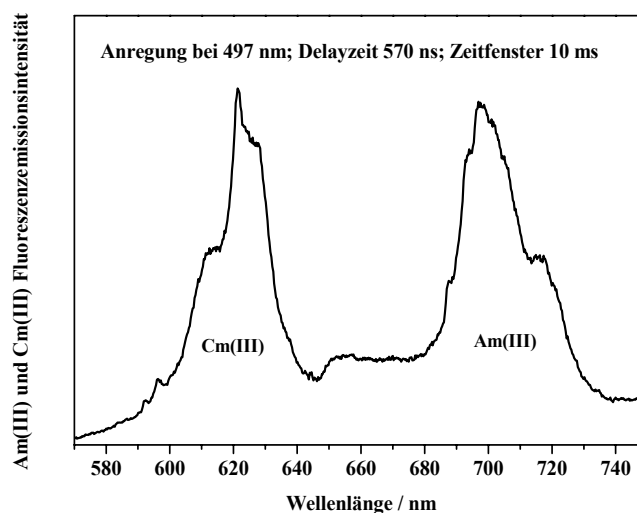


Abb. 5.73: Fluoreszenzemissionsspektren von Am(III) und Cm(III) in Am/Calcit

Abb. 5.74 zeigt das Fluoreszenzemissionsspektrum von Cm(III) in der Am/Calcit Probe bei einer Anregungswellenlänge von 493 nm. Das Fluoreszenzemissionsspektrum weist zwei Fluoreszenzemissionsbanden mit Peakmaxima bei 606.2 nm und 620 nm auf. Diese Fluoreszenzemissionsbanden sind identisch mit den identifizierten Fluoreszenzemissionsbanden im Cm(III)/Calcit System.

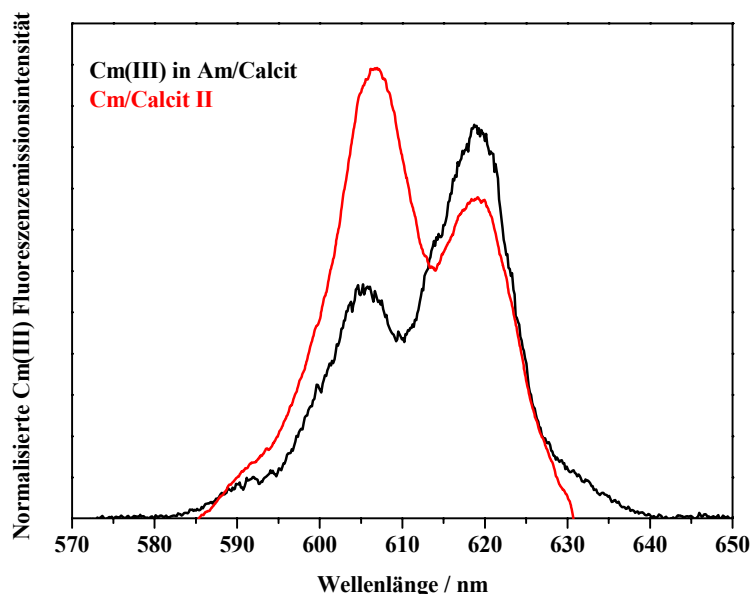


Abb. 5.74: Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) in Am/Calcit bei einer Anregungswellenlänge von 493 nm und in Cm/Calcit II bei einer Anregungswellenlänge von 396.6 nm

Die Cm(III) Fluoreszenzabnahme mit der Zeit folgt in der Am/Calcit Probe einem bi-exponentiellen Zeitgesetz (Abb. 5.75).

Für die Cm(III) Spezies mit einem Emissionsmaximum bei 606.2 nm wurde eine Lebensdauer von $408 \pm 10 \mu\text{s}$ bestimmt. Für die zweite Cm(III) Spezies mit einem Emissionsmaximum bei 620 nm wurde eine Lebensdauer von $1941 \pm 25 \mu\text{s}$ bestimmt. Eine Fluoreszenzlebensdauer von $408 \mu\text{s}$ korreliert mit 1.2 H₂O Molekülen in der ersten Koordinationssphäre vom Cm(III), wobei eine Lebensdauer von $1941 \mu\text{s}$ dem Verlust der gesamten Hydrathülle entspricht ($n(\text{H}_2\text{O}) = -0.1$). Diese Lebensdauern sowie Fluoreszenzemissionsbanden stimmen gut mit den Fluoreszenzlebensdauern und Emissionsbanden überein, die für das Cm(III) in Cm/Calcit (I, II und III) bestimmt wurden und bestätigen somit, dass es sich um die gleichen Spezies handelt.

Der relative Anteil der Oberflächenspezies ist in Am/Calcit geringer als in Cm/Calcit II (ähnliche Me³⁺ Konzentration in der einfließenden Lösung). Dies lässt sich jedoch durch die

längere Wachstumszeit im Durchflussreaktor (30 Tage) und leicht geringere spezifische Oberfläche der Calcitkeimkristalle ($\sim 2.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) erklären.

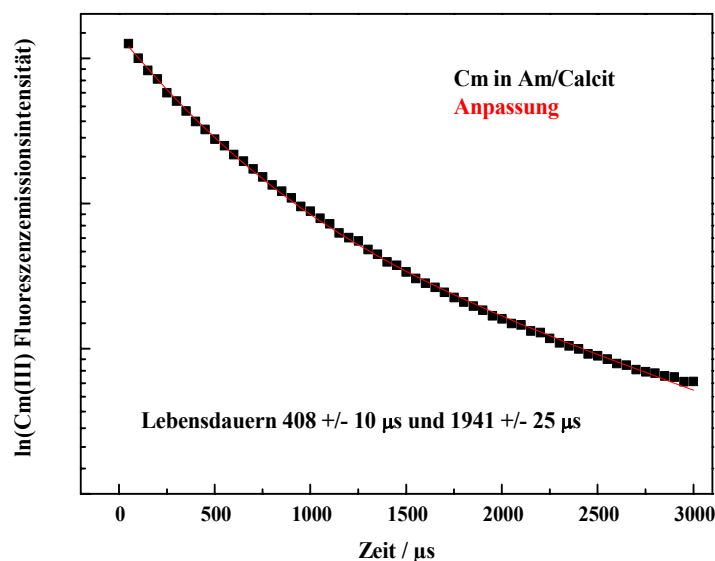


Abb. 5.75: Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzintensitätsemission von Cm(III) in Am/Calcit

Abb. 5.76 zeigt die Am(III) Fluoreszenzemissionsspektren in Am/Calcit bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen (501 nm - 507 nm). Das Fluoreszenzemissionsspektrum ändert sich mit der Anregungswellenlänge. Dies ist ein Hinweis dafür, dass mehrere Spezies vorhanden sind.

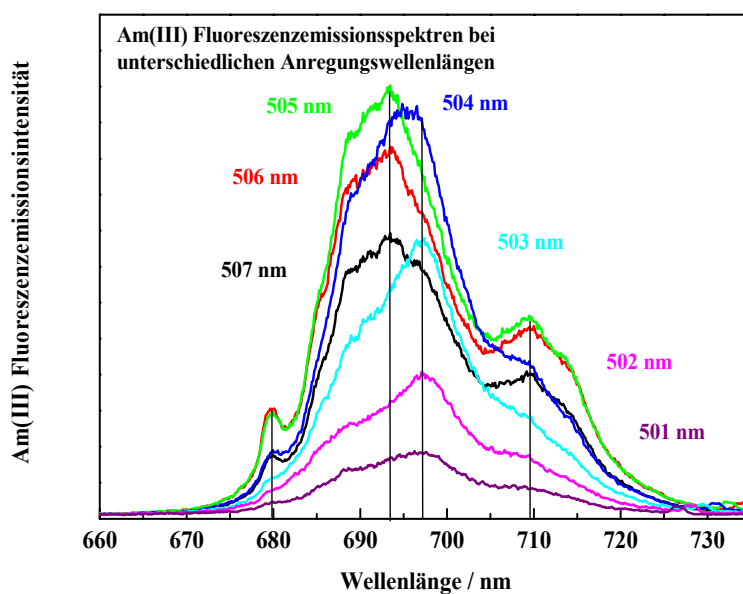


Abb. 5.76: Am(III) Fluoreszenzemissionsspektrum bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen bei 300 K

Um zwischen eingebauten und oberflächenkomplexierten Am(III) zu unterscheiden, wurde die Am/Calcit Probe auf 18 K abgekühlt und mittels TRLFS untersucht. Abb. 5.77 zeigt Am(III) Fluoreszenzemissionsspektren bei 18 K, die bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen gemessen wurden. Die Spektren ändern sich mit der Anregungswellenlänge. In allen Spektren werden die Fluoreszenzemissionsbanden bei 685.7 nm, 688.0 nm und 709.5 nm beobachtet. Die Intensität dieser Fluoreszenzemissionsbanden nimmt mit steigender Anregungswellenlänge zu. Bei der Anregungswellenlänge 503 nm wird eine zusätzliche Emissionsbande bei 690.5 nm beobachtet. Diese vier Fluoreszenzemissionsbanden sind scharf und haben eine Halbwertsbreite von ~ 1 nm. Dies ist ein klarer Hinweis dafür, dass es sich bei diesen Spezies um eingebaute Am/Calcit Spezies handelt.

Bei der Anregungswellenlänge 503 nm wird eine neue Emissionsbande bei 697.7 nm beobachtet. Diese Emissionsbande ist recht breit (~ 5 nm). In Analogie zu dem Cm(III)/Calcit System wird dieser Emissionsbande eine Am(III) oberflächenkomplexierte Spezies zugeschrieben.

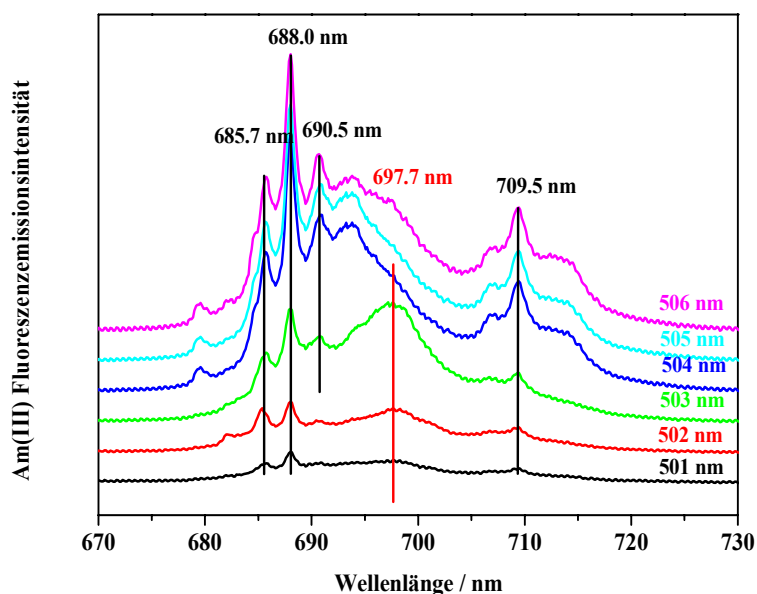


Abb. 5.77: Am(III) Fluoreszenzemissionsspektrum bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen bei 18 K

Die Fluoreszenzabnahme mit der Zeit wurde bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen aufgenommen und folgte in allen Fällen einem bi-exponentiellen Zeitgesetz. Abb. 5.78 zeigt die zeitabhängige Fluoreszenzabnahme bei der Anregungswellenlänge 503 nm.

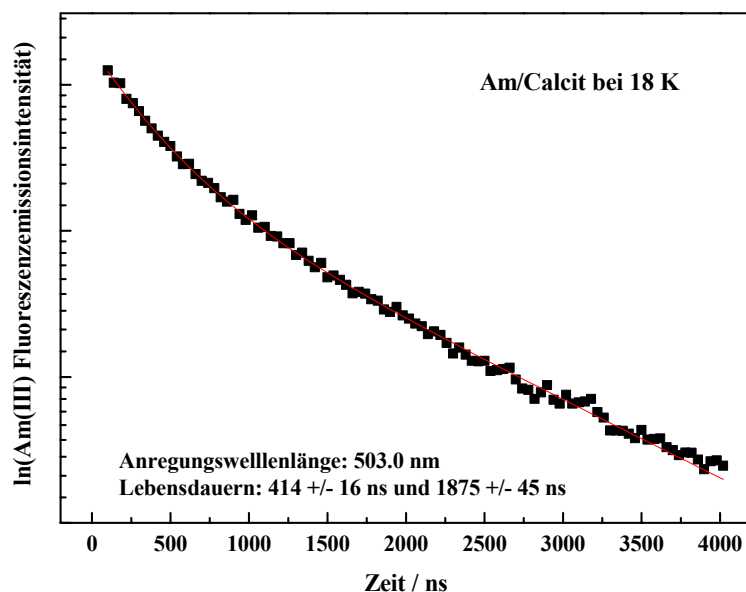


Abb. 5.78: Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzintensitätsemission von Am(III) in Am/Calcit

Die berechneten Lebensdauern betragen 414 ± 16 ns und 1875 ± 45 ns. Diese Lebensdauern sind wesentlich länger als die Lebensdauer des mit neun H_2O Molekülen in der ersten Koordinationssphäre versehenen Am(III) Aquoions (~ 22 ns) [85]. Die im Vergleich zu Cm(III) geringeren Lebensdauern im ns Bereich reflektieren die Energiedifferenz zwischen dem emittierenden Zustand und dem nächst tiefer liegendem elektronischem Zustand.

Abb. 5.79 zeigt die normalisierten Am(III) Fluoreszenzemissionsbanden bei zwei unterschiedlichen Delayzeiten (100 ns und 4000 ns). Nach 100 ns Delayzeit ist die Fluoreszenzemissionsbande bei 697.7 nm gut sichtbar. Nach 4000 ns wird diese Fluoreszenzemissionsbande fast nicht mehr gemessen. Die scharfe Emissionsbande bei 688 nm wird sowohl nach 100 ns wie nach 4000 ns gemessen. Dies zeigt, dass die kurze Lebensdauer der oberflächenkomplexierten Am(III) Spezies zugeschrieben werden kann, wogegen die lange Lebensdauer der scharfen Fluoreszenzemissionsbande und somit der eingebauten Am(III) Spezies zuzuordnen ist.

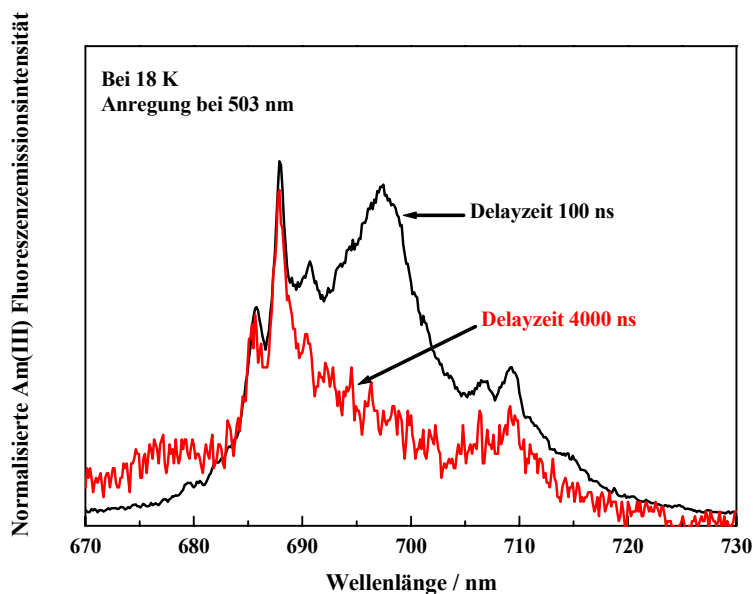


Abb. 5.79: Fluoreszenzemissionsspektren von Am(III) in Am/Calcit bei verschiedenen Delayzeiten

EXAFS Untersuchung

Die Am/Calcit Probe wurde auch mittels der Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Die experimentellen Bedingungen sind in 4.3.2 detailliert aufgeführt. In Abb. 5.80 ist die k^2 -gewichtete EXAFS - Funktion und deren Fourier transformiertes Spektrum von Am/Calcit (pH 7.9) dargestellt. Das FT-Spektrum ist durch einen signifikanten Peak der ersten Schale bei etwa 1.8 Å gekennzeichnet. Diese Resonanz wird von den Sauerstoffatomen in der ersten Koordinationsschale des Americiums erzeugt.

Für die erste Koordinationsschale (Am-O) liegt die errechnete Bindungslänge bei 2.40 ± 0.01 Å und die Koordinationszahl liegt bei 6.3 ± 1.3 . Die nächsten Schalen (Am-C und Am-O) konnten nicht angepasst werden. Die ermittelte Bindungslänge von 2.40 Å ist wesentlich kürzer als die Bindungslängen die für das 8 bis 9 -fach Sauerstoff koordinierte Am(III) Aquoion (2.49) [181] oder für z.B. eine Am(III) Smectit / Kaolinit Sorptionsspezies gemessen wurde (2.47, 2.49 Å). Es wird auch keine Aufspaltung der Sauerstoffschale beobachtet. Die TRLFS zeigt, dass zwei Am(III)/Calcit Spezies vorhanden sind wobei die eingebaute Spezies dominiert. Die gemessene Am-O Bindungslänge ist etwas größer als die Ca-O Bindungslängen (2.36 Å) in der idealen Calcitstruktur.

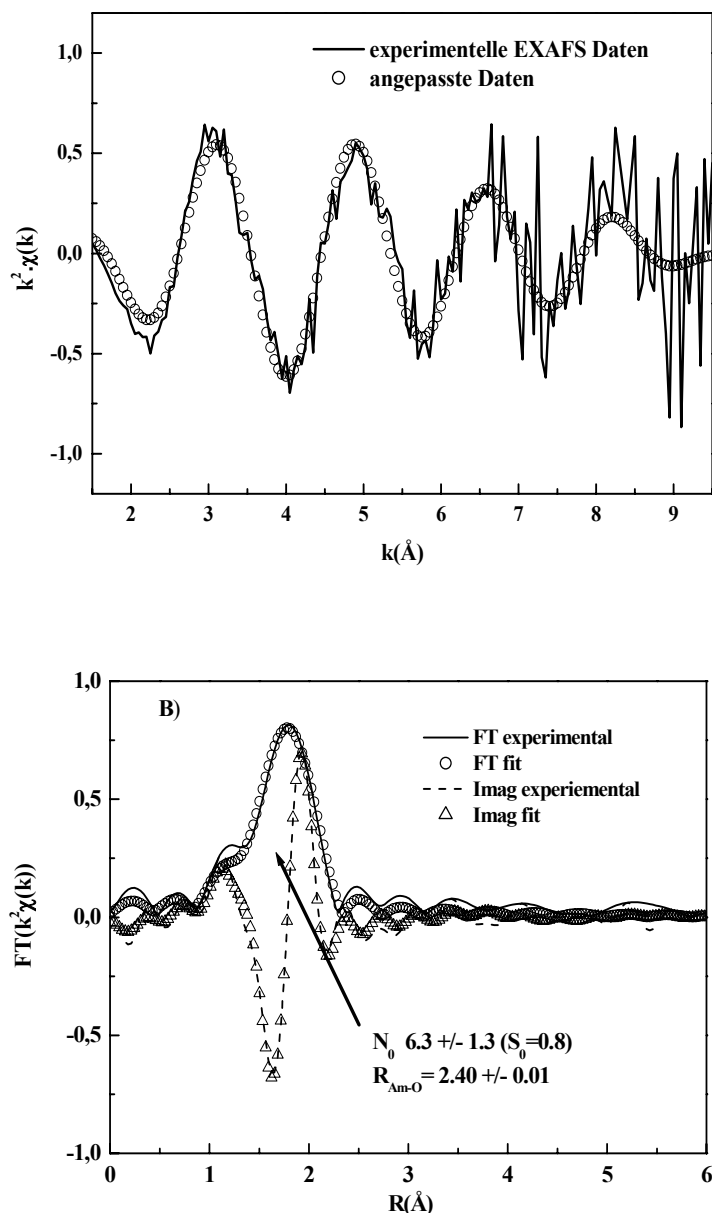


Abb. 5.80: A) Am/Calcit: k^2 gewichtetes EXAFS-Spektrum der Am L_{III} -Kante; B) Magnitude der Fourier Transformation und ihr Imaginärteil

5.2.3.1 Diskussion

Die TRLFS Untersuchung von Am/Calcit (pH ~ 8) erlaubte es an der gleichen Probe Fluoreszenzemissionsspektren und Lebensdauern der dreiwertigen Actiniden Am(III) und Cm(III) aufzunehmen.

Anhand der TRLFS Messungen bei 300 K konnten, sowohl für Cm(III) als auch für Am(III), zwei An(III) Spezies bestimmt werden. Die Cm(III) TRLFS erlaubte die Charakterisierung von zwei Cm(III) Calcit Spezies. Eine Cm(III) Spezies mit dem Peakmaximum bei 606.2 nm

und einer Fluoreszenzlebensdauer von $408 \pm 10 \mu\text{s}$ und eine Cm(III) Calcit Spezies mit Peakmaximum bei 620 nm und einer Fluoreszenzlebensdauer von $1941 \pm 25 \mu\text{s}$. Diese beobachteten Cm(III) Spezies weisen die gleichen spektroskopischen Eigenschaften (Fluoreszenzlebensdauer und Lage der Fluoreszenzemissionsbande) wie die in Cm/Calcit I und Cm/Calcit II (pH ~ 8) ermittelten Cm(III) Spezies (1) und (2) auf. In Analogie zu dem Cm/Calcit System, entspricht die Cm(III) Calcit Spezies mit Peakmaximum bei 606.2 nm der durch Austausch mit Ca^{2+} in die Calcitoberfläche eingebaute Cm(III) Spezies (oberflächenkomplexiert). Hierbei behält das Cm(III) ein H_2O Molekül in seiner Hydrathülle. Die Cm(III) Calcit Spezies mit Peakmaximum bei 620 nm entspricht der in das Calcitgitter eingebauten Cm(III) Spezies (Verlust der Hydrathülle)

In Analogie zu dem Cm(III)/Calcit System wurde die Am(III) Spezies mit breitem Emissionsspektrum und kurzer Lebensdauer der oberflächenkomplexierten Spezies zugeschrieben wobei die Am(III) Spezies mit der langen Emissionslebensdauer und starken Aufspaltung bei Tieftemperatur der eingebauten Spezies zugeschrieben wurde.

Zusätzlich konnte mittels der Röntgenabsorptionsspektroskopie die direkte Koordinationsschale des Am(III) ermittelt werden. Da Cm(III) im Spurenkonzentrationsbereich in der Probe vorlag war die EXAFS Untersuchung nur für Am(III) möglich. Die bestimmte Am-O Bindungslänge (2.40 \AA) ist etwas größer als die Ca-O Bindungslängen (2.36 \AA) in der idealen Calcitstruktur. Diese leichte erhöhte Am-O Bindungslänge im Vergleich zur Ca-O Bindungslänge im Calcitgitter ist durch die Gegenwart der Am(III) oberflächenkomplexierten Spezies bedingt. Eine Aufspaltung der Am-O Schale im EXAFS Spektrum, die das Vorhandensein von zwei unterschiedlich koordinierte Am(III)/Calcit Spezies bestätigen, ist nicht zu beobachten. Dies lässt sich durch die bei der TRFLFS Messung festgestellten Dominanz der im Calcit eingebauten Komponente erklären. Die bestimmten Werte für die Am-O Bindungslänge (2.40 \AA) und Koordinationszahl ($N = 6.3$) bestätigen, dass sich das Am^{3+} an der Stelle des Ca^{2+} in der Calcitstruktur befindet. Ein Am-O Abstand von $2.40 \pm 0.01 \text{ \AA}$ stimmt sehr gut mit denen von Elzinga et al. [24, 170, 171] und Withers et al. [171] bestimmten Bindungslänge für Ln(III) dotierten Calcitkristallen überein. Die Am-Am Wechselwirkung, die sich durch einen signifikante Peak bei größerem R (Å) kennzeichnet, wurde nicht beobachtet. Dies erlaubt es, die Bildung von Am(III)-Festphasen auszuschließen.

5.3 Untersuchungen zur Wechselwirkung von Ln(III) mit Calcit

5.3.1 Eu(III)/Calcit bei pH 8: TRLFS und EXAFS Untersuchungen

Zwei homogen Eu(III) dotierte Calcite (Eu/Calcit I und Eu/Calcit II) (mit unterschiedlichem Eu(III) Gehalt) wurden im Durchflussreaktor bei pH 8.1 gezüchtet und spektroskopisch sowohl bei 300 K als auch bei 18 K untersucht. Der Eu(III) Gehalt in dem Calciteinkristall konnte nicht bestimmt werden, jedoch ist er wesentlich geringer als in Eu/Calcit I ($[Eu^{3+}]$ Konzentration in der einfließenden Lösung $\sim 25 \cdot 10^{-9}$ M). In Tab. 5.16 sind die bei pH 8.1 hergestellten Eu(III) dotierte Calcite kurz beschrieben.

Eu/Calcit Probe	Eu ³⁺ Konzentration (ppm)	Molare Anteil χ_{Eu}
Eu/Calcit I	1227	$8.1 \cdot 10^{-4}$
Eu/Calcit II	Wachstum an Calcit Einkristallen	Konnte nicht bestimmt werden

Tab. 5.16: Synthetisierte Eu(III) dotierte Calcite und deren Gehalt an Eu³⁺

TRLFS Messungen bei 300K

Zur Anregung der Eu(III) Fluoreszenz wurde der Übergang aus dem Grundzustand 7F_0 nach 5L_6 benutzt. Diese Bande bei 393.4 nm ist die intensivste Absorptionsbande im optischen Spektrum von Eu³⁺. Die Lage des Europium Fluoreszenzsignals ist weitgehend unabhängig vom Komplexierungszustand des Eu(III) Ions. Die Intensitätsverhältnisse der $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ hängen, wie für Lanthaniden charakteristisch, nur wenig von der chemischen Umgebung ab. Der Übergang $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ stellt allerdings eine Ausnahme dar. Durch den hypersensitiven Effekt nimmt die Intensität der $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Bande bei der Komplexierung stark zu. Abb. 5.81 zeigt das Fluoreszenzemissionsspektrum von Eu(III) in Eu/Calcit I und vom Eu³⁺ Aquoion. Die Wechselwirkung von Eu(III) mit Calcit bewirkt eine starke Zunahme der Intensität der F₂ Bande. Dies ist ein Hinweis dafür, dass sich die chemische Umgebung des Eu(III) gegenüber dem Eu(III) Aquoion geändert hat.

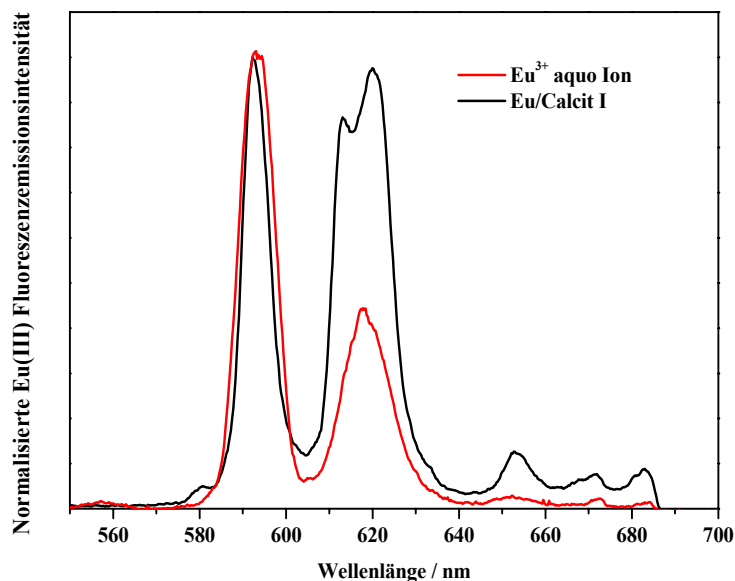


Abb. 5.81: Fluoreszenzemissionsspektren vom Eu^{3+} Aquoion (rot) und Eu(III) in Eu/Calcit I (schwarz)

Die Hypersensitivität des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Übergangs, ausgedrückt durch das Intensitätsverhältnis der Banden ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ und ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, kann zur Speziation des Komplezierungszustandes herangezogen werden. Wenn das Intensitätsverhältnis F_2/F_1 variiert bedeutet es, dass wenigstens zwei Eu(III) Spezies vorhanden sind. Abb. 5.82 zeigt, dass das Verhältnis der Fluoreszenzemissionsintensität der F_1 und F_2 - Bande für die Probe Eu/Calcit I mit der Delayzeit variiert (Tab. 5.17). Die Variation des Verhältnis F_2/F_1 ist ein klarer Hinweis dafür, dass mindestens zwei unterschiedliche Eu(III) Spezies im Eu/Calcit I vorhanden sind.

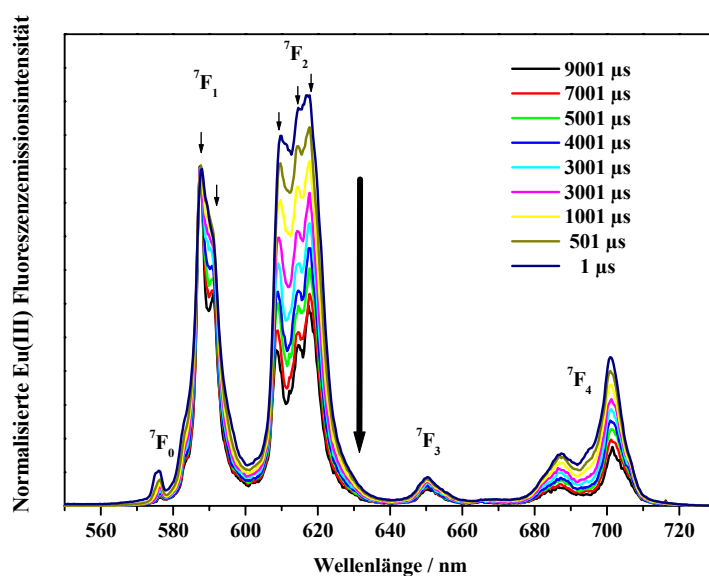


Abb. 5.82: Fluoreszenzemissionsspektren von Eu(III) in Eu/Calcit I bei verschiedenen Delayzeiten

Delayzeit (μs)	5001	4001	3001	2001	1001	501	1
F_2/F_1	1.38	1.45	1.53	1.63	1.78	1.88	1.91

Tab. 5.17: F_2/F_1 Verhältnis für Eu(III) in Eu/Calcit I

Abb. 5.83 zeigt die Fluoreszenzemissionsspektren vom Eu(III) Aquoion, vom Eu/Calcit I und Eu/Calcit II. Wenn man die Fluoreszenzemissionsspektren von Eu/Calcit I und Eu/Calcit II miteinander vergleicht so sieht man, dass im schwach dotierten Eu/Calcit II die F_2 -Bande nicht so intensiv ist wie beim hoch dotierten Eu/Calcit I. Das Fluoreszenzemissionsspektrum von Eu/Calcit II ist von der Intensität der F_1 und F_2 Fluoreszenzemissionsbanden eher mit dem Fluoreszenzemissionsspektrum vom Eu(III) Aquoion zu vergleichen.

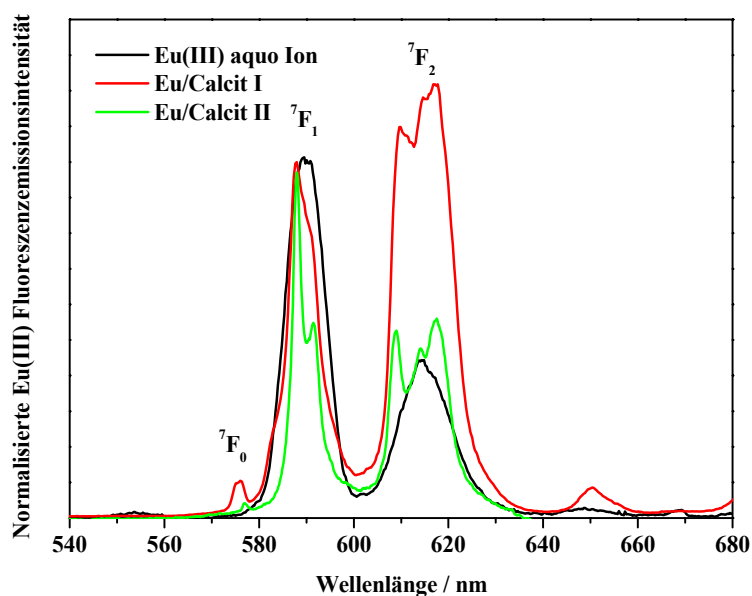


Abb. 5.83: Fluoreszenzemissionsspektren von Eu(III) in Eu/Calcit I (rot), Eu/Calcit II (grün) und vom Eu(III) Aquoion (schwarz)

Abb. 5.84 zeigt das Eu(III) Fluoreszenzemissionsspektrum in Eu/Calcit II bei unterschiedlichen Delayzeiten. Das Verhältnis der Fluoreszenzintensität der F_1 und F_2 Bande für die Probe Eu/Calcit II mit der Delayzeit variiert sehr wenig (Tab. 5.18). Dies deutet darauf hin, dass eine der Eu(III) Spezies das System dominiert. Für beide Proben Eu/Calcit I und Eu/Calcit II ist die F_1 Bande mindestens 2-fach aufgespalten und die F_2 Bande ist mindestens 3-fach aufgespalten. Die Aufspaltung des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ist ein Hinweis auf den Einfluss eines starken Ligandenfeldes.

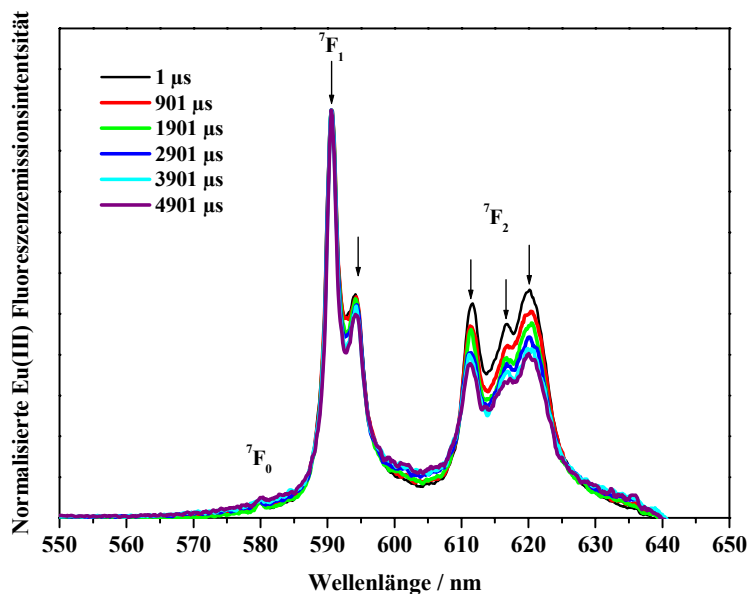


Abb. 5.84: Fluoreszenzemissionsspektren von Eu(III) in Eu/Calcit II bei verschiedenen Delayzeiten

Delayzeit (μs)	4901	3901	2901	1901	901	1
F_2/F_1	1.10	1.11	1.15	1.24	1.25	1.42

Tab. 5.18: F_2/F_1 Verhältnis für Eu(III) in Eu/Calcit II

Die Fluoreszenzabnahme mit der Zeit für beide Eu(III) dotierten Calcite folgt einem bi-exponentiellen Zeitgesetz (Abb. 5.85), was die Gegenwart von zwei unterschiedlichen Eu(III) Spezies bestätigt. Die zeitliche Fluoreszenzabnahme der beiden Proben (Eu/Calcit I und II) verläuft parallel, was auf identische Lebensdauern schließen lässt. Die bi-exponentielle Anpassung der Fluoreszenz Abnahme erlaubt für beide Eu/Calcite die Bestimmung von zwei unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern. Für Eu/Calcit I wurde für Eu(III) Spezies (1) eine Lebensdauer von $733 \pm 17 \mu\text{s}$ bestimmt und für Eu(III) Spezies (2) eine Lebensdauer von $3663 \pm 102 \mu\text{s}$. Eu/Calcit II zeigt für Eu(III) Spezies (1) eine Lebensdauer von $743 \pm 107 \mu\text{s}$ während für Eu(III) Spezies (2) eine Lebensdauer von $3860 \pm 163 \mu\text{s}$ gefunden wurde (Tab. 5.19).

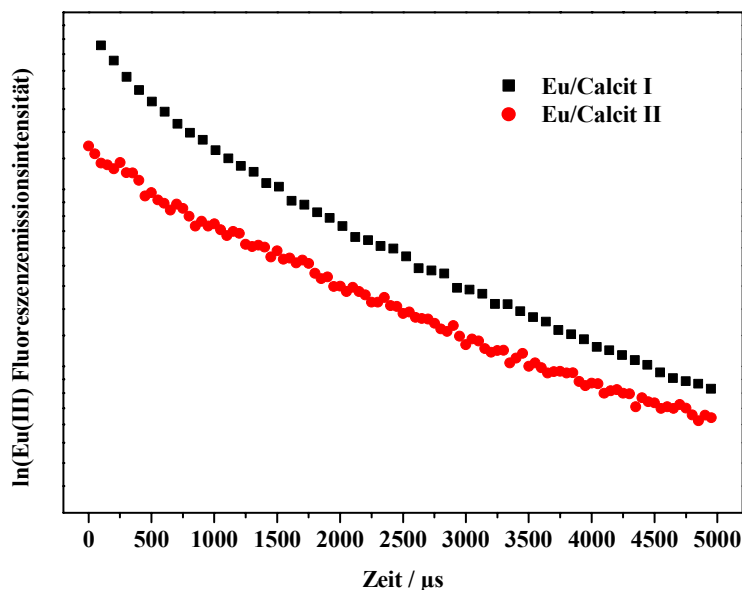


Abb. 5.85: Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzintensität von Eu(III) in Eu/Calcit I (schwarz) und Eu/Calcit II (rot)

Das Eu(III) Aquoion $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ hat eine Lebensdauer von $111 \pm 6 \mu\text{s}$, was einer Anzahl von 9 Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre des Eu(III) entspricht. Die Anzahl der H_2O Moleküle wird durch die Wechselwirkung von Eu(III) mit Calcit stark reduziert. Die gefundenen Lebensdauern sind in beiden Proben nahezu identisch d.h., dass die gleichen Eu(III) Spezies in den beiden Eu/Calciten vorhanden sind. Der relative Anteil der teilweise hydratisierten Eu(III) Spezies (2) im Eu/Calcit II ist jedoch wesentlich geringer. Diese Beobachtung wird auch durch den fast mono-exponentiellen Verlauf der Fluoreszenzabnahme, sowie durch die schwächere Variation des F_2/F_1 Intensitätsverhältnisses in Eu/Calcit II bestätigt.

Die gemessenen Lebensdauern der Eu(III) Spezies (1) korrelieren nach der Gleichung $n\text{H}_2\text{O}(\text{Eu}) = 1.07 \cdot k_{\text{obs}} - 0.62$ ((2.82) mit nur einem verbleibenden Wasserliganden in der ersten Koordinationssphäre des Europiums. Die gemessenen Lebensdauern der Eu(III) Spezies (2) weisen auf den kompletten Verlust der Hydrathülle des Eu(III) hin. Dies zeigt, dass Eu(III) Spezies (2) der in das Calcitgitter eingebauten Eu(III) Spezies entspricht. In Analogie zu den Untersuchungen an Cm/Calcit und aufgrund seiner Fluoreszenzlebensdauer wird Eu(III) Spezies (1) einer an der Calcitoberfläche durch Austausch mit Ca^{2+} und unter Beibehalt eines H_2O Moleküls in die Calcitoberfläche eingebauten Eu(III) Spezies (oberflächenkomplexierte Spezies) zugeschrieben.

Eu/Calcit Probe	Eu(III) Spezies (1)	n(H ₂ O)	Eu(III) Spezies (2)	n(H ₂ O)
Eu/Calcit I	733 ± 17 μs	0.83	3663 ± 102 μs	-0.32
Eu/Calcit II	743 ± 107 μs	0.82	3860 ± 163 μs	-0.34

Tab. 5.19: Fluoreszenzemissionslebensdauer und Anzahl der H₂O von Eu(III) in Eu/Calcit I und Eu/Calcit II

Wie bereits für Cm(III) beobachtet wurde, zeigen die nach der Gleichung (2.82) bestimmten Anzahl an Wassermolekülen für die langen Fluoreszenzlebensdauern negative Werte ($n(\text{H}_2\text{O}) < 0$). Jedoch kann man daraus Schlussfolgern, dass Eu(III) Spezies (2) über keine Hydrathülle mehr verfügt.

Anregungsspektroskopie des $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ Übergangs

Da der $^7\text{F}_0$ -Zustand nicht entartet ist, gibt es für jede chemisch unterschiedliche Umgebung vom Eu(III) einen einzigen $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ Übergang. Wenn mehrere Eu(III) Spezies vorhanden sind, erlaubt die Aufnahme des Anregungsspektrum des $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ Übergangs, die Extraktion der einzelnen $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ Fluoreszenzemissionsbanden und somit die Bestimmung der vorhanden unterschiedlichen Eu(III) Spezies. Wenn das Eu^{3+} einen Gitterplatz mit Inversionszentrum besetzt, ist dieser 0-0 Übergang verboten. Im Eu/Calcit II ist die Intensität des Übergangs viel zu gering, was eine direkte Anregung verhindert (die Absorptivität des $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ Übergangs $\varepsilon < 0.2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($\sim 580 \text{ nm}$) ist wesentlich geringer, als die des $^5\text{L}_6 \rightarrow \text{F}_0$ Übergangs $\varepsilon \sim 2.77 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (393.4 nm) [73]). Im Emissionsspektrum von Eu/Calcit I ist der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ Übergang, wenn auch mit geringer Intensität, deutlich zu erkennen (Abb. 5.83). Abb. 5.86 zeigt die Verschiebung der F_0 Bande mit zunehmender Delayzeit. Dies zeigt, dass mindestens zwei Eu(III) Spezies vorhanden sind.

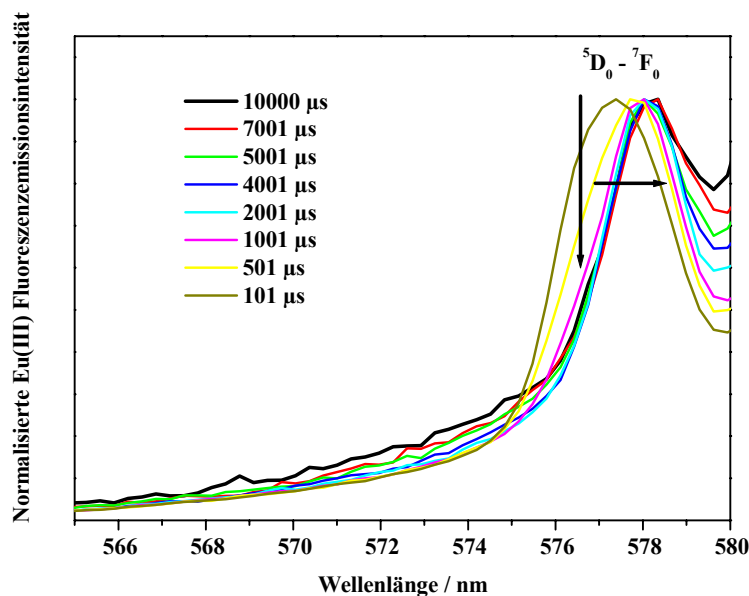


Abb. 5.86: Fluoreszenzemissionsspektren der F_0 Bande in Eu/Calcit I bei verschiedenen Delayzeiten

TRLFS Untersuchung des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ Übergangs bei 300 K

Die Eu/Calcit I Probe wurde durch die direkte Anregung des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ Übergangs bei 300 K, auf unterschiedliche Eu(III) Spezies untersucht. Für die Aufnahme des Anregungsspektrums des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ Übergangs wurden die Fluoreszenzemissionen der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ Übergänge im Bereich zwischen 560 nm und 640 nm detektiert und die Anregungswellenlänge mit einer Auflösung von 0.1 nm von 576 bis 581 nm durchgestimmt. Abb. 5.87 zeigt das Excitationsspektrum des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ Übergangs bei 300 K. Zwei klar unterscheidbare F_0 Banden bei 577.7 nm (Eu(III) Spezies (1)) und bei 579.05 nm (Eu(III) Spezies (2)) wurden beobachtet. Mit zunehmender Delayzeit variiert das Verhältnis der zwei F_0 Banden was eindeutig bestätigt, dass zwei unterschiedliche chemische Eu(III) Spezies mit unterschiedlichen Hydrathüllen im Eu/Calcit I vorhanden sind. Die F_0 Emissionsbande bei 579.05 nm weist eine lange Fluoreszenzlebensdauer auf, wobei die F_0 Bande bei 577.7 nm eine wesentlich kürzere Fluoreszenzlebensdauer zeigt (totales Abklingen der Fluoreszenzemission nach 2000 μs). Das Beobachten von zwei unterschiedlichen Lebensdauern deckt sich mit der bi-exponentiellen Fluoreszenzabnahme bei der Anregung der ${}^5L_6 \rightarrow {}^7F_j$ Übergänge (394 nm).

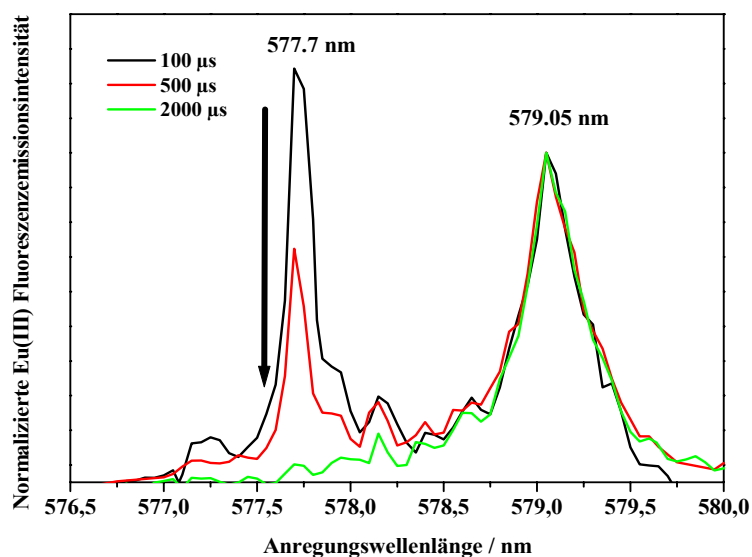


Abb. 5.87: Excitationsspektrum des Eu(III) $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Übergangs in Eu/Calcit I bei 300 K

Abb. 5.88 zeigt die Fluoreszenzemissionsspektren der hydratisierten Eu(III) Spezies (1) und der ungequenchten (ohne H_2O in der Hydrathülle) Eu(III) Spezies (2). Das Emissionsspektrum der Eu(III) Spezies (1) weist eine intensivere F_2 Bande sowie eine starke Aufspaltung der F_1 und F_2 Banden auf. Bei 300 K ist die F_1 Bande sowie die F_2 Bande mindestens 3-fach aufgespalten. Die Aufspaltung sowie die Intensität der 7F_J Zustände werden durch die Punktsymmetrie der Komplexe bestimmt. Allgemein ist die 7F_1 Bande maximal 3-fach aufgespalten und die 7F_2 Bande maximal 5-fach aufgespalten, wobei diese letztere Konfiguration einem Gitterplatz mit niedriger Punktsymmetrie entspricht (2.4.1.2).

Die Eu(III) Spezies mit der niedrigen Gitterplatzpunktsymmetrie kann der in der Calcitoberfläche eingebauten Eu(III) Komponente zugeordnet werden. I

m Emissionsspektrum der Eu(III) Spezies (2) ist der $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ Übergang intensiver als der $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Übergang. Eine schwache zweifache Aufspaltung der F_1 - Bande sowie eine leicht dreifache Aufspaltung der F_2 Bande ist zu erkennen. Die Aufspaltung der J-Zustände ist durch die Punktsymmetrie der Komplexe bestimmt und kann mittels der Gruppentheorie qualitativ beschrieben werden. Eine Aussage über die Punktsymmetrie der vom Eu^{3+} besetzten Gitterplätze ist jedoch nicht möglich, da bei Raumtemperatur wegen der vibronischen Bandenverbreiterung die Auflösung der einzelnen Emissionsbanden schwierig ist.

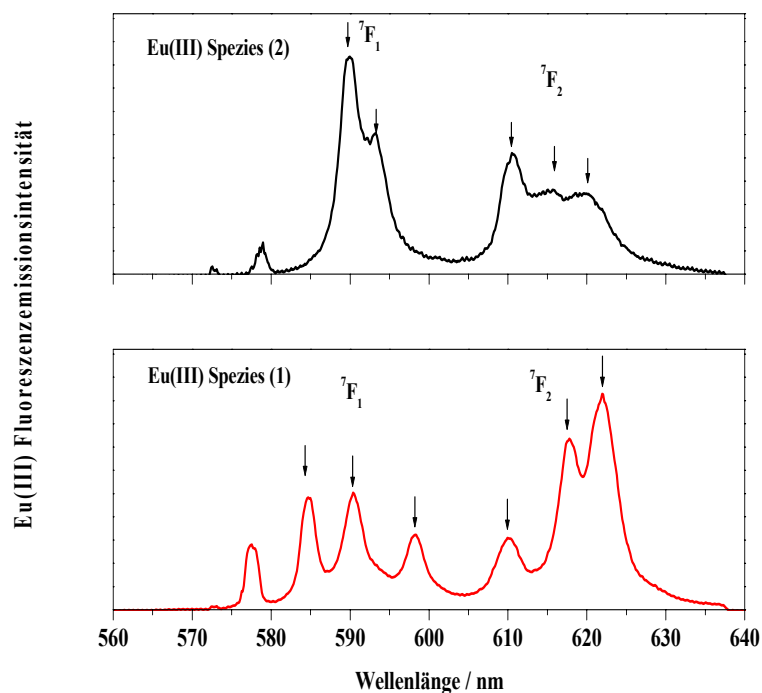


Abb. 5.88: Emissionsspektrum der unterschiedlichen Eu(III) Spezies in Calcit bei 300 K

TRLFS Untersuchung des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ Übergangs bei 18 K

Um die vibronische Bandenverbreiterung der einzelnen Fluoreszenzemissionsbanden zu unterdrücken, wurde das Anregungsspektrum des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ Übergangs in Eu/Calcit I bei Tieftemperatur (18 K) aufgenommen und auf unterschiedliche Eu(III) Spezies hin untersucht. Abb. 5.89 zeigt das Excitationsspektrum des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ Übergangs bei 18 K. Das Anregungsspektrum des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ Übergangs spaltet in vier klar unterscheidbare schmale F_0 Fluoreszenzemissionsbanden bei 577.1 nm, 578.0 nm, 578.3 nm und 579.4 nm auf. Dies bedeutet, dass vier Eu(III) mit unterschiedlicher Umgebung im Eu/Calcit I vorhanden sind. Da der 7F_0 -Zustand nicht entartet ist, gibt es für jede chemisch unterschiedliche Umgebung vom Eu(III) einen einzigen ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ Übergang. Mit zunehmender Delayzeit variiert das Verhältnis der 7F_0 Banden, was eindeutig zeigt, dass unterschiedliche chemische Eu(III) Spezies mit unterschiedlichen Hydrathüllen in Eu/Calcit I vorhanden sind. Die genaue Lebensdauer der einzelnen F_0 Banden wurde in dieser Arbeit nicht gemessen. Die F_0 Emissionsbande bei 577.1 nm, 578.3 nm und 579.4 nm weisen lange Fluoreszenzlebensdauern auf (die Fluoreszenzemissionsbanden sind noch nach 10 ms Delayzeit messbar). Die langen Fluoreszenzlebensdauern dieser Eu(III) Spezies bestätigen, dass es sich dabei um in das Calcitgitter eingebautes Eu(III) handelt.

Die F_0 Bande bei 578 nm weist eine wesentlich kürzere Fluoreszenzlebensdauer auf (totales Abklingen der Fluoreszenzemissionsintensität nach 4000 μs) was mit einer teilweise hydratisierten Eu(III) Spezies im Einklang steht. Die Charakterisierung von vier F_0 Banden zeigt, dass vier Eu(III) Spezies mit unterschiedlicher Umgebung vorliegen.

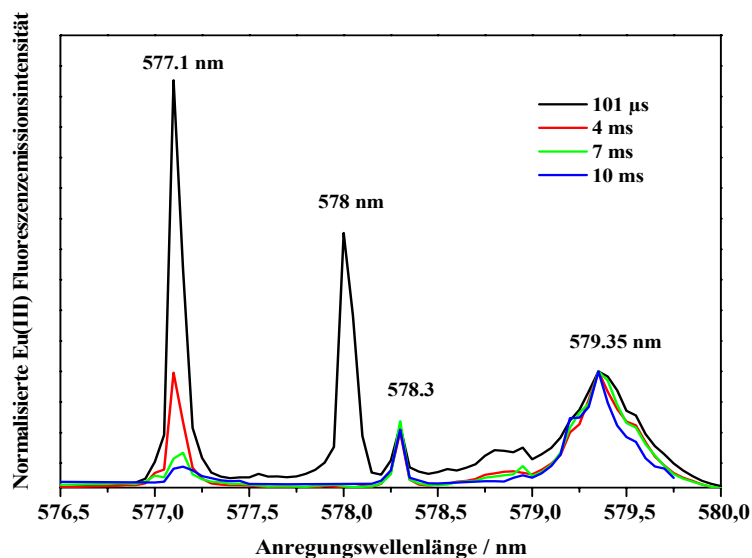


Abb. 5.89: Excitationsspektrum des Eu(III) $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Übergangs in Eu/Calcit I bei 18 K

Abb. 5.90 zeigt die Eu(III) Fluoreszenzemissionsspektren wenn in die F_0 -Banden eingestrahlt wird (A, B, C, D). Die höhere Aufspaltung im Emissionsspektrum der Eu(III) Spezies A (577.1 nm), B (578 nm) und C (578.3 nm) insbesondere der 7F_2 Bande sowie deren Intensität, lässt auf Gitterplätze mit einer niedrigen Symmetrie schließen (siehe Tab. 2.7 in Kapitel 2.4.1.2). Das Eu(III) Fluoreszenzemissionsspektrum der Spezies D (579.4 nm) weist bei Tieftemperatur eine zweifache Aufspaltung der F_1 Bande sowie eine dreifache Aufspaltung der F_2 Bande wie sie in hexagonalen Raumgruppen beobachtet werden. Wenn das Eu^{3+} das Ca^{2+} perfekt in der Calcitstruktur ersetzt, besitzt es die gleiche zentrosymmetrischen C_{3i} Punktsymmetrie (dreizählige trigonale Inversionsachse) in der D_{3d}^6 Raumgruppe. In einer solchen zentrosymmetrischen Symmetrie sind die elektrischen Dipolübergänge F_0 und F_2 verboten. Eine Eu(III) Spezies mit einem solchen Fluoreszenzemissionsspektrum (F_0 und F_2 verboten) wurde im Eu/Calcit I nicht beobachtet. Eine leichte Verzerrung des Ca^{2+} Gitterplatzes kann jedoch das Inversionszentrum zerstören, was zur Intensitätszunahme der F_0 und F_2 Bande führt.

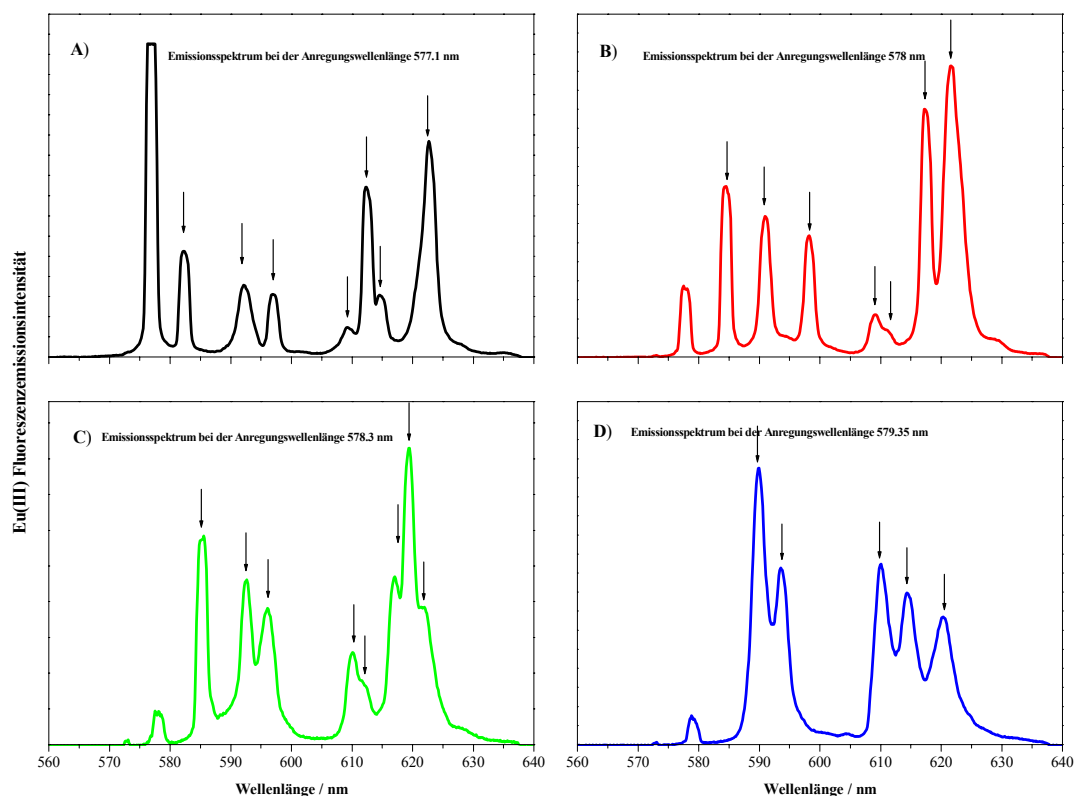


Abb. 5.90: Emissionsspektrum der unterschiedlichen Eu(III) Spezies in Calcit bei 18 K

EXAFS Untersuchungen

Um die Strukturparameter der verschiedenen Eu(III)/Calcit Spezies zu untersuchen, wurden an dem Europium dotierten Eu/Calcit I Röntgenabsorptionsspektren aufgenommen.

Die gemessenen EXAFS Spektren zeigen keine gute Auflösung. Zudem ist das Auftreten einer Schulter (Bereich der L_3 Kante von Eu(II)) vor der Eu^{3+} Absorptionskante verbunden mit einer Abnahme der Absorptionsintensität mit zunehmender Bestrahlungszeit zu beobachten. Die gemessenen Absorptionsspektren (Abb. 5.91) zeigen, dass ein Teil des Eu^{3+} im Calcit unter Einwirken des Röntgenstrahls zu Eu^{2+} reduziert wurde, was zu einem Doppelpeak im XANES Bereich führt.



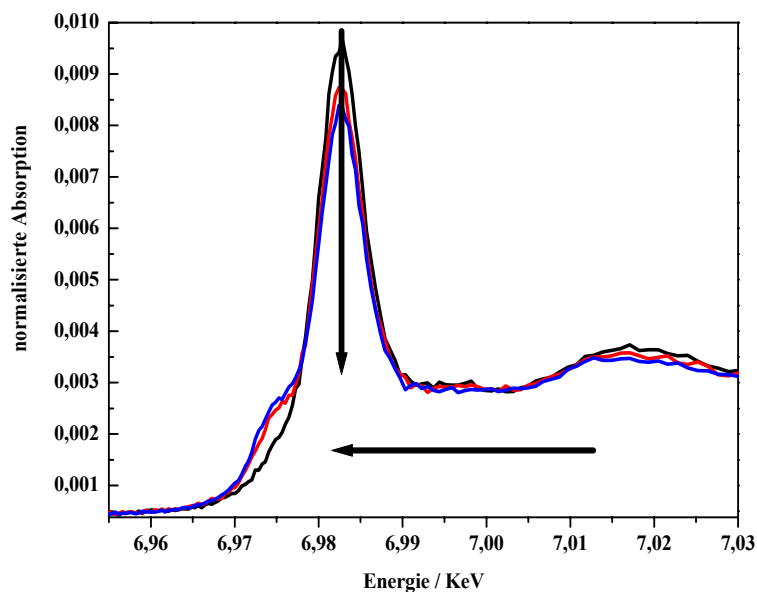


Abb. 5.91: XANES Spektren der Eu(III)-L₃ Kante der Eu/Calcit I Probe mit zunehmender Bestrahlungszeit der Probe.

Abb. 5.92 zeigt die Anpassung des XANES Spektrums mit zwei Absorptionskanten. Die Absorptionsbande bei ~ 6974.6 eV entspricht der L₃-Eu(II) Kante wobei die Absorptionsbande bei ~ 6982.8 eV der L₃-Eu(III) Kante entspricht ($\Delta E \sim 8.2$ eV).

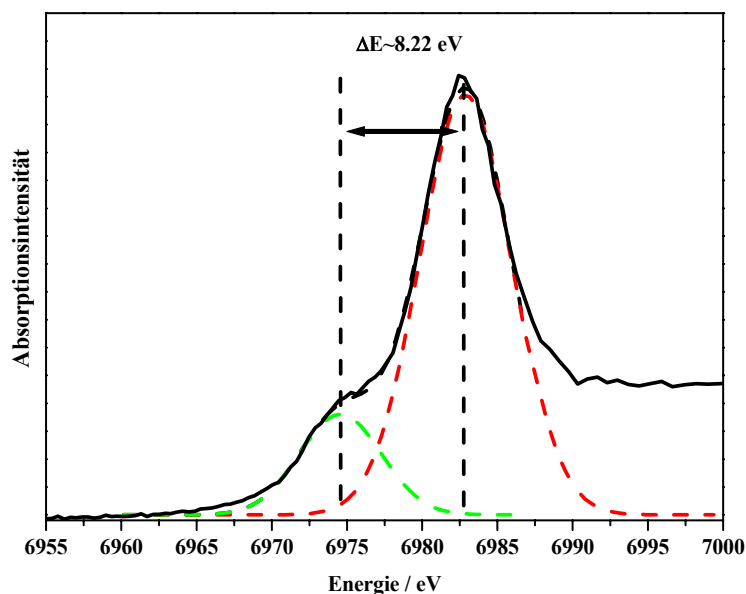


Abb. 5.92: XANES Spektrum der Eu/Calcit I Probe (schwarz) gemessen an der Eu(III)-L₃ Kante und die Anpassung mit zwei Absorptionskanten

Da keines der aufgenommenen EXAFS Spektren des Eu(III) dotierten Calcits reproduzierbar war, ist eine Auswertung zur Bestimmung von Bindungslängen und Koordinationszahl unmöglich. EXAFS Untersuchungen, die eine Reduzierung von Eu(III) durch Einwirken des Röntgenstrahls beschreiben, wurden in der Literatur nicht gefunden.

5.3.1.1 Diskussion

TRLFS Untersuchungen bei Raumtemperatur an zwei unterschiedlichen Eu/Calcite erlaubte die Charakterisierung von zwei Eu(III) Calcit Spezies (1) und (2). Im schwach dotierten Calcit dominiert die Eu(III) Spezies (1). Beide Eu(III) Spezies unterscheiden sich durch ihre Fluoreszenzlebensdauern und Fluoreszenzemissionsbanden. Die Anregung des $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Übergangs in Eu/Calcit I zeigt zwei unterschiedliche 7F_0 Banden mit unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern. Die zweifache Entartung der $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ und die unterschiedlichen Fluoreszenzemissionsspektren zeigen, dass es um zwei unterschiedliche Eu(III) Spezies handelt. In Analogie zum Cm(III)/Calcit System wird die Eu(III) Spezies (1) der an der Calcitoberfläche eingebauten Spezies mit einem H₂O Molekül in der ersten Koordinationssphäre zugeschrieben, wobei die ungequenchte Eu(III) Spezies (2) der in das Calcitgitter eingebauten Spezies zugeschrieben wird. Die Eu(III) Spezies (1) weist gegenüber der Eu(III) Spezies (2) eine wesentlich intensivere F₂ Bande auf.

TRLFS Messungen bei Tieftemperatur zeigten eine 4-fache Entartung der 7F_0 Banden. Zu jeder F₀ Bande wurde auch das Eu(III) Fluoreszenzemissionsspektrum aufgenommen. Drei Eu(III) F₀ Banden (577.1 nm, 578.3 nm und 579.4 nm) zeigen eine lange Lebensdauer. Diese Banden können in Analogie mit dem Cm/Calcit System drei „Sites“ einer in das Calcitgitter eingebauten Spezies zugeschrieben werden. Die Eu(III) Bande (578 nm) mit der kurzen Lebensdauer dagegen, wird der oberflächenkomplexierte Spezies zugeschrieben. Die Charakterisierung von unterschiedlichen Eu(III) Sites in Calcit ist in guter Übereinstimmung mit den Cm(III) TRLFS Untersuchung des Cm/Calcit I bei 18 K.

Durch die Reduzierung von Eu(III) im Calcit durch Einwirken des Röntgenstrahls erlaubte die EXAFS Untersuchungen keine Bestimmung von Strukturparametern wie Bindungslänge oder Koordinationszahl. Eine mögliche Erklärung für diese außergewöhnliche Reduzierung liegt in der Substitution von Ca²⁺ durch Eu³⁺. Wenn Eu³⁺ das Ca²⁺ im Calcitgitter ersetzt, kann der Ladungsausgleich über die Bildung von Fehlstellen x stattfinden (in Kapitel 3.3 beschrieben). $2 \text{An}^{3+}/\text{Ln}^{3+} + 2 \text{Ca}^{2+}_s \leftrightarrow 2 \text{An}^{3+}_s + x + 3 \text{Ca}^{2+}$. Durch jede Substitution entstehen zwei positive Ladungsüberschüsse und ein negativen

Ladungsüberschuss durch die Ca^{2+} Fehlstelle x. Die freien Elektronen des negativen Defekts (CO_3^{2-}) werden durch den Röntgenstrahl angeregt. Dadurch kann es zur Übertragung der freien Elektronen auf einen Teil der Eu^{3+} Ionen kommen. Dies hätte dann eine Reduzierung des Eu^{3+} in der Calcitmatrix zu Folge. Eine quantitative Aussage über den Anteil an reduziertem Europium in der Eu/Calcit I Probe ist nicht möglich. Allerdings kann die Reduktion des Europiums durch den Röntgenstrahl als klarer Hinweis auf das Vorhandensein von wasserfreier in die Calcitstruktur eingebauter Eu(III) Spezies gelten

Die EXAFS Untersuchung an Eu(III) dotierten Calcit waren in sofern erfolglos, da keine Auswertung mit Bestimmung von Bindungslängen und Koordinationszahl möglich war.

Für die Untersuchung der Wechselwirkung von dreiwertigen Lanthaniden mit Calcit mittels der Röntgenabsorptionsspektroskopie, wurde anstelle von Eu(III), Nd(III) eingesetzt. Nd^{3+} hat einen ähnlichen Ionenradius (98.3 pm) wie Am^{3+} , Cm^{3+} und Ca^{2+} (100 pm).

5.3.2 Nd(III)/Calcit

Zwei Nd(III) dotierte Calcite wurden im Durchflussreaktor (12 Tage) bei zwei unterschiedlichen pH-Werten (pH ~ 8.1 und pH 11.5) synthetisiert. Die Nd(III) Konzentration in der einfließenden Lösung war für beide Experimente ähnlich (siehe Anhang 2).

Nd/Calcit Probe	pH	Nd^{3+} Konzentration (ppm)	Molare Anteil χ_{Nd}
Nd/Calcit I	8.1	813	$5.6 \cdot 10^{-4}$
Nd/Calcit II	11.5	882	$6.1 \cdot 10^{-4}$

Tab. 5.20: Synthetisierte Nd(III) dotierte Calcite und deren Nd(III) Gehalt

Abb. 5.93 zeigt die μ -XRF Aufnahmen von Nd(III) dotierten Calcit. Die μ -XRF Aufnahmen wurden an der ALS 10.3.2 Beamline in Berkley (USA) gemessen. Die Aufnahmen zeigen die Verteilung von Ca^{2+} und Nd^{3+} in der Calcitprobe Nd/Calcit II (pH ~ 11.5). Es ist klar zu sehen, dass das Nd(III) homogen im Calcit verteilt vorliegt. Somit kann man die Bildung von Clustern oder die Ausfällung von Nd(III)-Carbonatfestphasen ausschließen. Es handelt sich folglich um eine echte Solid Solution (Mischkristall).

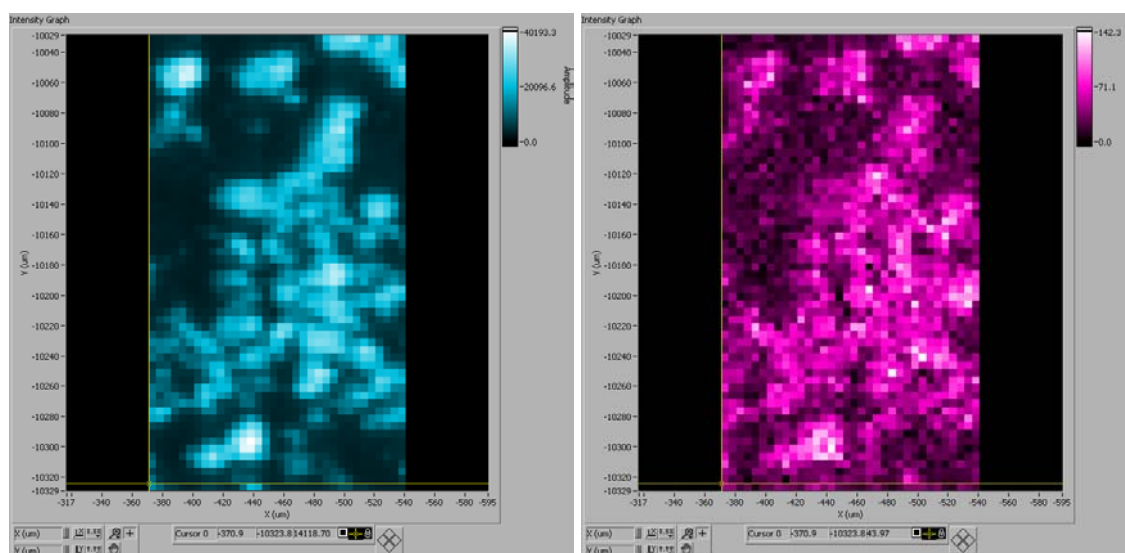


Abb. 5.93: μ -XRF - Aufnahme Ca (Blau) und Nd (Rosa) Verteilung in einer 170 x 300 μm Fläche der Nd/Calcit II Probe (gemessen an der ALS 10.3.2 Beamline, Berkeley, June 2005)

Aus Strukturuntersuchungen von Calcit sind die Koordinationszahlen und Bindungslängen der jeweiligen Koordinationsschalen bekannt. Im Calcit besetzt das Ca^{2+} einen perfekten oktaedrischen Gitterplatz. In Tab. 5.21 sind die Strukturparameter (Bindungslänge, Koordinationszahl) für Calcit zusammengefasst.

Calcit	Koordinationszahl	Bindungslänge (Å)
Ca-O ₁	6	2.36
Ca-C	6	3.21
Ca-O ₂	6	3.46
Ca-Ca	6	4.04

Tab. 5.21: Kristallstrukturparameter von Calcit

Bei sechsfacher Koordination sind die Ionenradien von Ca^{2+} (1.00 Å) und Nd^{3+} (0.98 Å) ähnlich [118]. Calcit besitzt eine kompakte Kristallstruktur. Daher ist der Einbau von Nd^{3+} an Kristalldefektstellen eher unwahrscheinlich. Unter der Annahme, dass die lokale Struktur um das Nd^{3+} nach der Substitution des Ca^{2+} durch das Nd^{3+} in Calcit sehr ähnlich ist (mit Ausnahme lokaler Gitterverzerrungen wie Ausdehnungen oder Kontraktion) wurden die Koordinationszahlen für Kohlenstoff und für die zweite Sauerstoffschale bei den Anpassung der EXAFS Daten festgelegt.

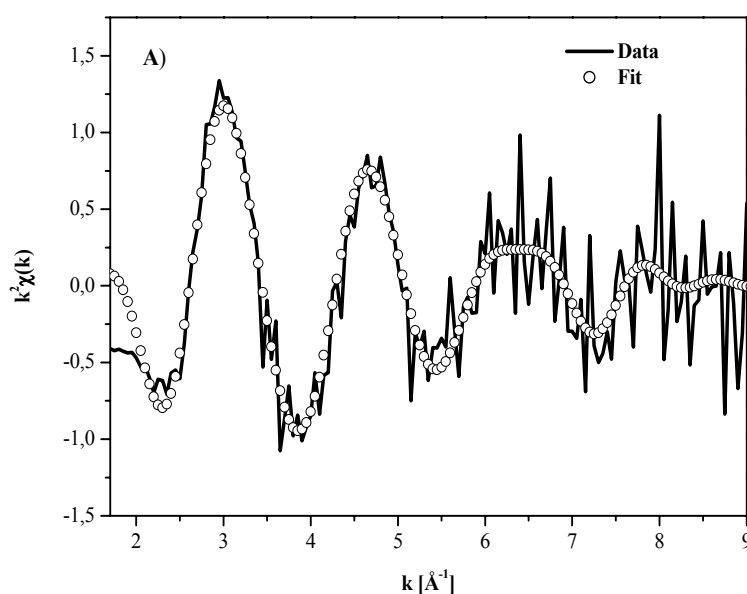
5.3.2.1 Nd(III)/Calcit bei pH ~ 8.1 – EXAFS Untersuchung

Anpassung mit einer Sauerstoffschale

In Abb. 5.94 sind die k^2 -gewichtete EXAFS Funktion und deren Fourier transformiertes Spektrum von Nd/Calcit I (pH 8.1) dargestellt. Das EXAFS Spektrum weist aufgrund der relativ schwachen Nd(III) Konzentration in den Calcitproben ein schlechtes Signal zu Rausch Verhältnis auf. Im FT-Spektrum wird die Intensität gegen Radialverteilung der Liganden, die das Zentralatom Nd(III) umgeben, aufgetragen. Das FT-Spektrum ist durch einen signifikanten Peak der ersten Schale bei etwa 1.8 Å gekennzeichnet. Diese Resonanz wird von den Sauerstoffatomen in der ersten Koordinationsschale des Neodyms erzeugt. Die darauf folgenden, wesentlich schwächeren Peaks können der Wechselwirkung Nd-C und der Wechselwirkung Nd-O zugeordnet werden. Eine Nd-Nd Wechselwirkung, die sich durch einen Peak bei größerem R (Å) kennzeichnet, wurde nicht beobachtet. Die identifizierten Schalen deuten darauf hin, dass das Nd(III) den Ca^{2+} Gitterplatz besetzt. Die bei der Anpassung gefundenen Bindungslängen und Koordinationszahlen sind in Tab. 5.22 zusammengefasst.

Probe	Schale	N	R [Å]	σ^2 [Å ²]	ΔE [eV]	k [Å ⁻¹]
Nd/Calcit I	Nd-O ₁	7.1 ± 1.4	2.43 ± 0.016	0.012	11.36	1.8-8.5
	Nd-C	6 (fixiert)	3.27 ± 0.03	0.005	11.36	
	Nd-O ₂	6 (fixiert)*	3.55 ± 0.05	0.017	11.36	

Tab. 5.22: Nd/Calcit I: EXAFS Parameter für die Wechselwirkung von Nd(III) mit Calcit bei pH 8



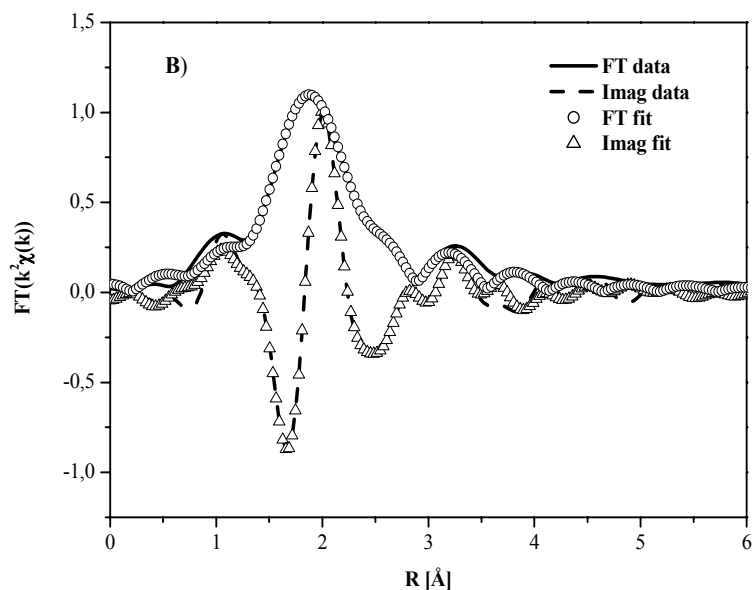


Abb. 5.94: A) Nd/Calcit I: k^2 gewichtetes EXAFS-Spektrum der Nd L_{III} -Kante; B) Magnitude der Fourier Transformation und ihr Imaginärteil

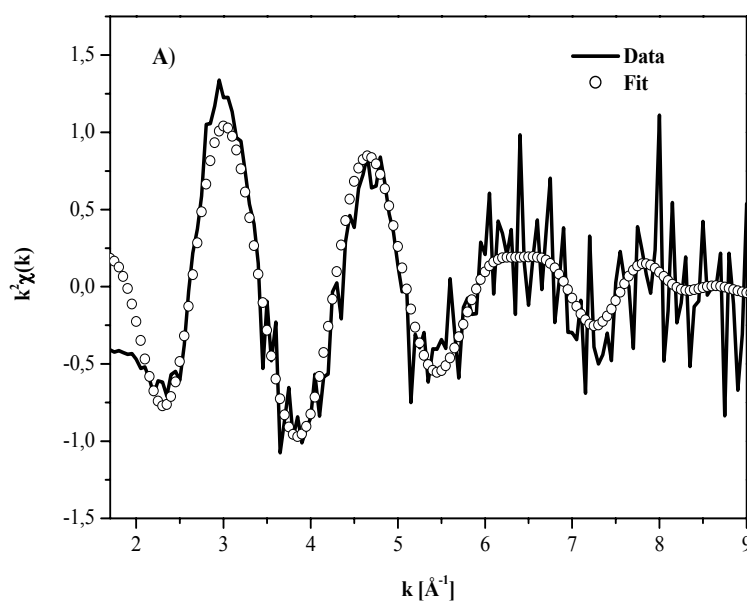
Für die erste Koordinationsschale (Nd-O₁) liegt die bestimmte Bindungslänge bei $2.43 \pm 0.016 \text{ \AA}$. Für die zweite Schale (Nd-C) beträgt die berechnete Bindungslänge $3.27 \pm 0.03 \text{ \AA}$ und für die dritte Schale (Nd-O₂) beträgt die Bindungslänge $3.55 \pm 0.05 \text{ \AA}$. Die vierte Schale (Nd-Ca) konnte nicht angepasst werden. Die bestimmten Nd-X Bindungslängen sind leicht größer als die Ca-X Bindungslängen in der idealen Calcitstruktur (Tab. 5.21). Auch die Koordinationszahl für die erste Sauerstoffschale (7.1 ± 1.4) ist leicht größer als in der idealen Calcitstruktur (6). Jedoch ist die Bestimmung der Koordinationszahl mit einem großen Fehler verbunden ($\pm 20 \%$). Der große Debye-Waller-Faktor der ersten Sauerstoffschale von 0.012 \AA^2 deutet auf eine starke Verzerrung des vom Nd(III) besetzten Gitterplatzes im Calcit hin. Der Bond-Valence Theorie [182] [183] zufolge entspricht eine Bindungslänge von 2.43 \AA für das dreiwertige Nd(III) einer Koordinationsschale mit 7.2 Sauerstoffatomen. Das Nd(III) hat dem zufolge ein Sauerstoffatom mehr in der ersten Koordinationsschale als das Ca^{2+} im Calcitgitter.

Anpassung mit zwei Sauerstoffschalen

Die vorherigen TRLEFS Untersuchungen bei Raumtemperatur an Cm(III) und Eu(III) dotierten Calciten erlaubten die Identifizierung von zwei chemisch unterschiedlichen Cm/Eu(III) Calcit Spezies sowohl bei niedrigen als auch bei höherer An(III)/Ln(III) Konzentration. Eine

oberflächenkomplexierte Spezies mit einem Wassermolekül in der Hydrathülle und eine eingebaute Spezies ohne Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre wurden identifiziert (5.2.1 und 5.3). Die experimentellen Bedingungen sind für alle An(III)/Ln(III) Calcit Proben identisch, so dass gerechtfertigt ist, auch in der Nd/Calcit I Probe zwei Nd(III) Spezies anzunehmen. Der gefundene Nd-O Sauerstoffabstand von 2.43 Å ist ein mittlerer Abstand, der sich aus dem Beitrag der Nd-O Abstände der beiden Spezies zusammensetzt. Für die oberflächenkomplexierte Spezies mit einem H₂O Molekül in der Hydrathülle wird eine erhöhte Koordination und somit ein größerer Bindungsabstand erwartet. Die Bond Valence Theory besagt, dass in anorganischen und organischen Komplexen die Zunahme der Koordinationszahl mit der Zunahme des Bindungsabstandes korreliert [183, 184]. In Analogie zu Ca²⁺ im Calcitgitter wurde der Nd-O_{1a}: 2.36 Å fixiert und die erste Sauerstoffschale mit zwei Nd-O Abständen und zwei Nd-O Koordinationen angepasst. Für die Anpassung der Kohlenstoff- und der zweiten Sauerstoffschale wurden die bei der Anpassung mit einer Sauerstoffschale erhaltenen Parameter (Bindungslänge und Koordinationszahl) benutzt und festgelegt. Allerdings wird durch das Fixieren des Nd-O Abstands auf 2.36 Å, die wahrscheinliche Verzerrungen des Ca²⁺ Gitterplatzes durch die Substitution von Ca²⁺ durch Nd³⁺ nicht berücksichtigt.

In Abb. 5.94 ist die k²-gewichtete EXAFS - Funktion und deren Fourier transformiertes Spektrum von Nd/Calcit I (pH 8.1) sowie deren Anpassungsdaten mit zwei Nd-O Abständen dargestellt.



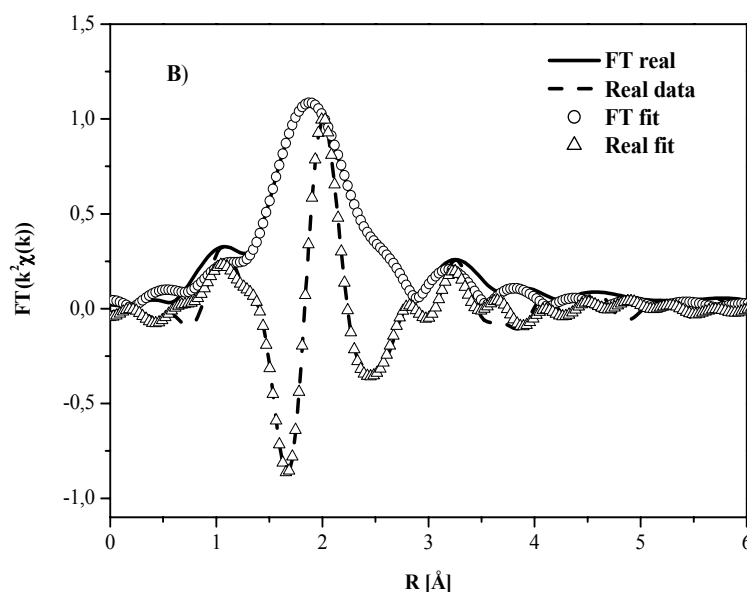


Abb. 5.95: A) Nd/Calcit I: k^2 gewichtetes EXAFS-Spektrum der Nd LIII-Kante; B) Magnitude der Fourier Transformation und ihr Imaginärteil

Die experimentellen Daten lassen sich gut mit zwei Nd-O Abständen anpassen. Die bei der Anpassung gefundenen Bindungslängen und Koordinationszahlen sind in der Tab. 5.23 zusammengefasst. Die Anpassung des EXAFS Spektrum führt zu zwei Nd-O Abständen von Nd-O_{1a} 2.36 Å (fixiert) und Nd-O_{1b} 2.49 Å. Die Bindungslänge Nd-O_{1b} (2.49 Å) stimmt mit einer erhöhten Anzahl an Sauerstoffatomen in der ersten Koordinationssphäre des Nd überein. Diese Werte zeigen, dass eine gute Anpassung der EXAFS Daten mit zwei realistischen Nd-O Abstände möglich ist. Der große Debye–Waller-Faktor bei der Anpassung mit einer Sauerstoffschale (0.012 Å²) nimmt bei der Anpassung mit zwei Sauerstoffschalen stark ab (0.0064 Å²). Dies ist wiederum ein Hinweis dafür, dass die Anpassung mit zwei Sauerstoffschalen für eine oberflächenkomplexierte Spezies und eine eingebaute Nd Spezies sinnvoll ist.

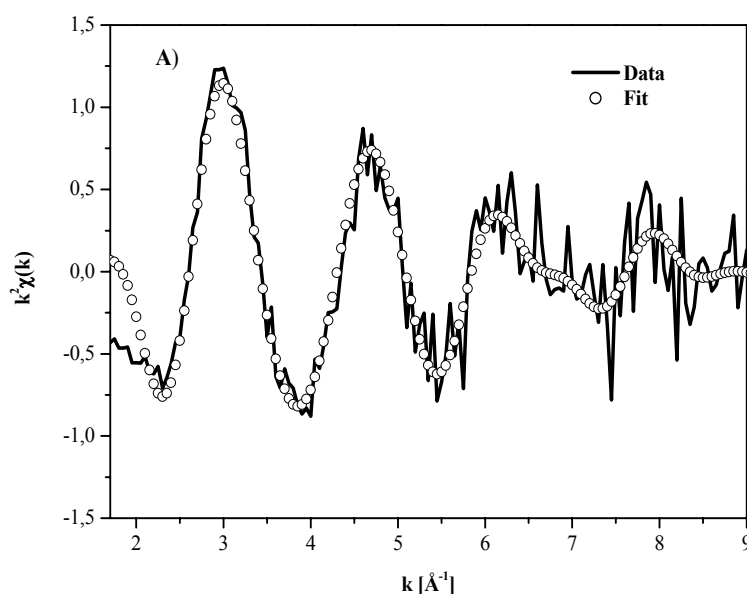
Probe	Schale	N	R [Å]	σ^2 [Å ²]	ΔE [eV]	k [Å ⁻¹]
Nd/Calcit I	Nd-O _{1a}	3.2 (fixiert)	2.36 (fixiert)	0.0064	11.36	1.8-8.5
	Nd-O _{1b}	3.6 ± 20%	2.49 ± 0.04	0.0064	11.36	
	Nd-C	6 (fixiert)	3.27 (fixiert)	0.005	11.36	
	Nd-O ₂	6 (fixiert)*	3.55 (fixiert)	0.018	11.36	

Tab. 5.23: Nd/Calcit I: EXAFS Parameter (zwei Sauerstoffschalen in der ersten Koordinationssphäre) für die Wechselwirkung von Nd(III) mit Calcit bei pH ~ 8

5.3.3 Nd(III)/Calcit bei pH ~ 11.5 – EXAFS Untersuchung

Anpassung mit einer Sauerstoff Schale

In Abb. 5.96 ist die k^2 -gewichtete EXAFS - Funktion und deren Fourier transformiertes Spektrum von Nd/Calcit II (pH ~ 11.5) dargestellt. Die identifizierten Sauerstoff- sowie Kohlenstoffschalen deuten darauf hin, dass das Nd(III) den Ca^{2+} Gitterplatz besetzt. Die Nd-Ca Schale konnten nicht identifiziert werden. Die bei der Anpassung gefunden Bindungslängen und Koordinationszahlen sind in Tab. 5.24 zusammengefasst. Die Anpassungsparameter sind denen der Nd/Calcit I Probe sehr ähnlich (Tab. 5.22). Eine neue klar unterscheidbare NdOH^{2+} Spezies, wie sie mittels der TRLFS (bereits bei schwachen Cm(III) Konzentrationen bei pH ~ 12.5) beobachtet wurde, konnte nicht identifiziert werden. Die TRLFS Untersuchung deutet darauf hin, dass bei höheren pH - Bedingungen eine teilweise hydratisierte Cm(III)/Calcit Spezies in das Calcitgitter eingebaut wird. Die Nd-O Koordinationszahl (7.4 ± 1.5) sowie die Bindungslänge (Nd-O₁ 2.45 Å) der ersten Sauerstoffschale sind im Vergleich zur Probe Nd/Calcit I (pH ~ 8) (N 7.1, Nd-O₁ 2.43 Å) leicht größer. Die experimentellen und angepassten Daten sind in guter Übereinstimmung (Abb. 5.94). Der große Debye-Waller-Faktor für die erste Nd-O Schale von 0.013 \AA^2 deutet auf eine starke Verzerrung des vom Nd(III) besetzten Gitterplatzes im Calcit hin d.h. eine breite Verteilung an unterschiedlichen Bindungslängen liegt vor.



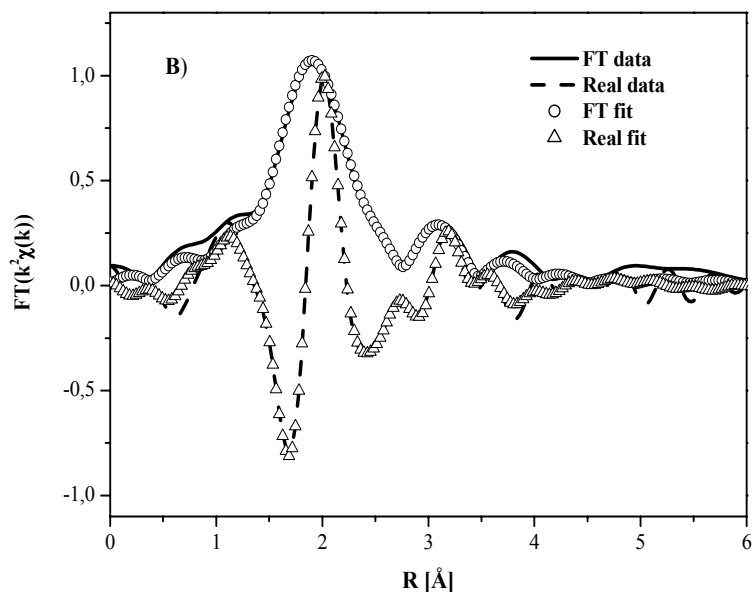


Abb. 5.96: Nd/Calcit II: A) k^2 gewichtetes EXAFS- Spektrum der Nd LIII-Kante; B) Magnitude der Fourier Transformation und ihr Imaginärteil

Probe	Schale	N	R [Å]	σ^2 [Å ²]	ΔE [eV]	k [Å ⁻¹]
Nd/Calcit II	Nd-O	7.4 ± 1.5	2.45 ± 0.013	0.013	11.98	1.8 - 8.5
	Nd-C	6 (fixiert)	3.27 ± 0.03	0.009	11.98	
	Nd-O	6 (fixiert)*	3.54 ± 0.03	0.010	11.98	

Tab. 5.24: Nd/Calcit II: EXAFS Parameter für die Wechselwirkung von Nd(III) mit Calcit bei pH 11.5

Anpassung mit zwei Sauerstoffschalen

Die TRLFS Untersuchungen an Cm(III) Calcite, der unter basischen Bedingungen synthetisiert wurde, erlaubte die Identifizierung von drei Cm(III)-Spezies (5.2.2). Eine Cm(III) Spezies mit ~ 1 H₂O (oberflächenkomplexierte Cm(III) Spezies), eine Spezies mit einem OH⁻ in der ersten Koordinationssphäre, eine eingebaute CmOH²⁺ Spezies und eine eingebaute Spezies ohne H₂O/OH⁻ in der ersten Koordinationssphäre. Unter der Annahme, dass vergleichbare Nd(III) Spezies vorliegen, ist zu erwarten, dass der gefundene Nd-O Sauerstoffabstand von 2.45 Å ein mittlerer Abstand ist, der sich aus dem Beitrag der Nd-O Abstände der beiden Nd(III) Spezies zusammensetzt. Die TRLFS zeigte, dass die Hydrathüllen der oberflächenkomplexierten Spezies und der eingebauten CmOH²⁺ sehr ähnlich sind und somit im EXAFS Spektrum einen Nd-O Abstand/Koordination darstellen sollen. In Analogie zu Ca²⁺ im Calcitgitter wurde der Nd-O_{1a} Abstand von 2.36 Å fixiert und die erste Sauerstoffschale mit zwei Nd-O Abstände angepasst. Für die Kohlenstoff- und

zweite Sauerstoffschale wurden die bei der Anpassung mit einer Sauerstoffschale erhaltenen Parameter benutzt und fixiert. In Abb. 5.97 ist die k^2 -gewichtete EXAFS Funktion und deren Fourier transformiertes Spektrum von Nd/Calcit II (pH \sim 11.5) mit zwei Nd-O Abständen dargestellt.

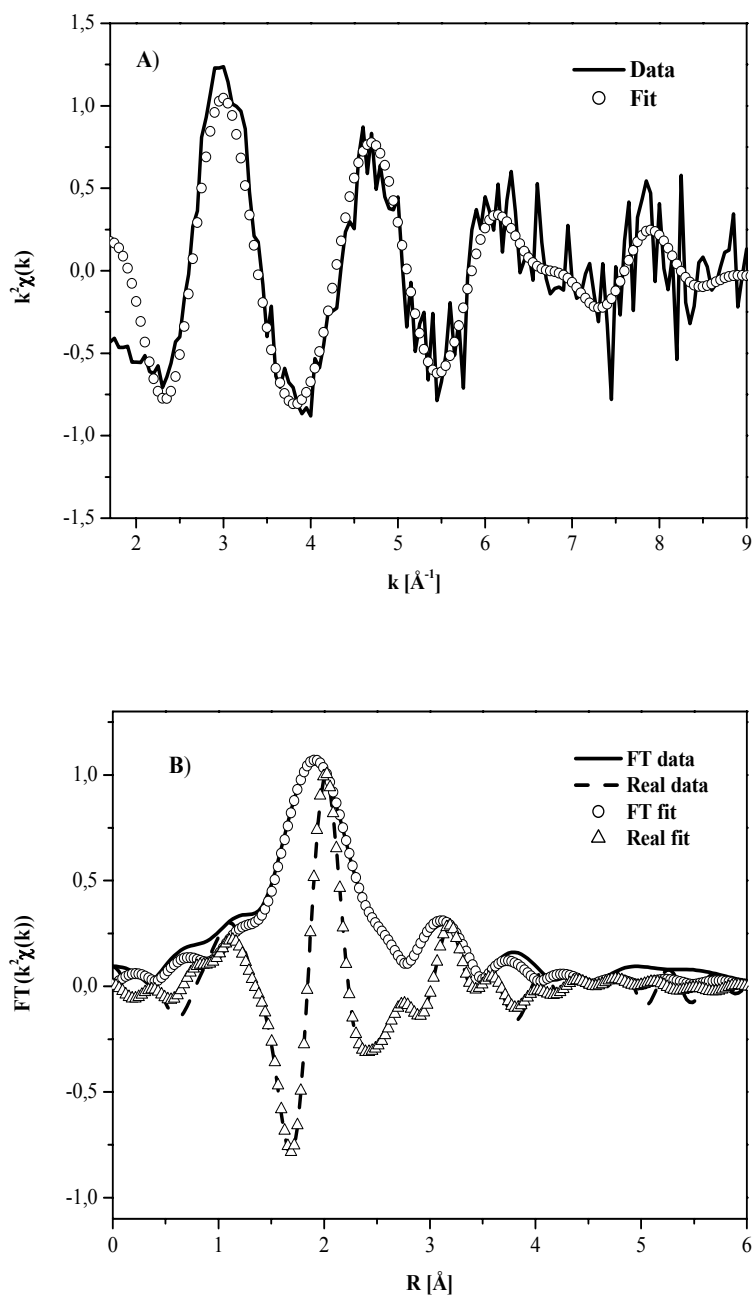


Abb. 5.97: Nd/Calcit II: A) k^2 gewichtetes EXAFS-Spektrum der Nd LIII-Kante; B) Magnitude der Fourier Transformation und ihr Imaginärteil

Die experimentellen Daten lassen sich gut mit zwei Nd-O Abstände anpassen. Zudem ist eine starke Abnahme des Debye-Waller-Faktors zu beobachten. Die bei der Anpassung

gefundenen Bindungslängen und Koordinationszahlen sind in der Tab. 5.23 zusammengefasst.

Probe	Schale	N	R [Å]	σ^2 [Å ²]	ΔE [eV]	k [Å ⁻¹]
Nd/Calcit II	Nd-O _{1a}	2.6 (fixiert)	2.36 (fixiert)	0.0067	11.86	1.8-8.5
	Nd-O _{1b}	4.3 ± 20%	2.49 ± 0.03	0.0053	11.86	
	Nd-C	6 (fixiert)	3.27 (fixiert)	0.0089	11.86	
	Nd-O ₂	6 (fixiert)*	3.54 (fixiert)	0.009	11.86	

Tab. 5.25: Nd/Calcit II: EXAFS Parameter (zwei Sauerstoffschalen in der ersten Koordinationssphäre) für die Wechselwirkung von Nd(III) mit Calcit bei pH 11.5

Die Anpassung des EXAFS Spektrums führt zu zwei Nd-O Abständen von Nd-O_{1a} 2.36 Å (fixiert) und Nd-O_{1b} 2.49 Å. Wobei der relative Anteil der höher sauerstoffkoordinierten (~4.3) größer ist als in dem bei pH~8.1 synthetisierten Nd(III)/Calcit (~3.6).

5.3.3.1 Diskussion

Die mittels EXAFS ermittelten Koordinationsschalen von Nd(III) in Nd/Calcit I (Nd-O₁, Nd-C, Nd-O₂) sowie die bestimmten Bindungslängen bestätigen, dass das Nd³⁺ das Ca²⁺ im Calcitgitter ersetzt. Die bestimmten Bindungslängen weisen jedoch auf eine starke Verzerrung der ersten Sauerstoffschale (2.43 Å) hin. Zudem zeigt Nd(III) eine erhöhte Koordination (~ 7.1) im Vergleich zu Ca²⁺ in der idealen Calcit Struktur. Die ermittelten Strukturparameter sind in guter Übereinstimmung mit den von Elzinga et. al. [170] und Withers et. al. [171] ermittelten Parameter bei der EXAFS Untersuchung von Ln(III) dotierten Calcit bei ähnlichen pH-Bedingungen.

Ladungsausgleichende Mechanismen z.B. durch den Einbau von Na⁺ d.h. das Ersetzen einer der sechs Ca²⁺ Atome durch Na⁺ (~ 4.04 Å) sind durch EXAFS nicht zu identifizieren. Eine Nd-Ca Wechselwirkung bei einer Entfernung von ~ 4.04 Å konnte in diesen Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Die Bildung von Nd(III)-Carbonatfestphasen wie z.B. NdOHCO₃ wird ausgeschlossen. In der NdOHCO₃ Struktur ist das Nd(III) neunfach mit Sauerstoffatomen koordiniert und der mittlere Wert für die Nd-O Bindung liegt bei 2.59 Å ([63, 171]). Diese Bindungslänge ist wesentlich größer als die hier bestimmte Nd-O Bindungslänge (2.43 Å). Eine Nd-Nd Wechselwirkung, die sich durch einen Peak bei größerem R (Å) kennzeichnet, wurde nicht beobachtet. Dies erlaubt es, die Bildung von Nd(III)-Clustern auszuschließen. Eine Aufspaltung der ersten Sauerstoffschale ist nicht sichtbar. Der große Debye-Waller-Faktor für die erste Sauerstoffschale weist jedoch darauf

hin, dass mehrere unterschiedliche Nd-O Bindungslängen vorliegen. TRLFS Untersuchungen an Cm(III), Am(III) und Eu(III) dotierten Calcit zeigten, dass zwei An(III) bzw. Ln(III) Spezies vorliegen. Bei der Anpassung der EXAFS Daten mit zwei unterschiedlichen Sauerstoffschalen wurden zwei Bindungslängen (2.36 Å und ~ 2.49 Å) ermittelt, die mit der Existenz von einer in des Calcitgitter und einer teilweise hydratisierten (mit erhöhter Sauerstoffkoordination) Nd(III) Spezies gut übereinstimmen. Dies zeigt auch, dass die erhöhte Koordination der ersten Sauerstoffschale unter diesen pH-Bedingungen nicht durch den Einbau von einem NdOH^{2+} als Ladungsausgleich erklärt werden kann, sondern auf die erhöhte Koordination der an der Calcitoberfläche eingebauten Nd (III) Spezies hindeutet.

Diskrete Sites in der Calcitstruktur wie sie durch TRLFS Untersuchungen bei Tieftemperatur identifiziert wurden, waren mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie nicht nachweisbar, da EXAFS nur die Bestimmung von mittleren Bindungsabständen und Koordinationszahlen für das Nd^{3+} in der kristallinen Calcitstruktur erlaubt.

Die mittels EXAFS ermittelten Koordinationsschalen (Nd-O₁, Nd-C, Nd-O₂) sowie Bindungslängen bestätigen für Nd/Calcit II (pH ~ 11.5), dass das Nd^{3+} das Ca^{2+} im Calcitgitter ersetzt. Die ermittelten Strukturparameter sind denen für Nd/Calcit I (pH ~8) bestimmten Parameter sehr ähnlich. Eine Nd-Nd Wechselwirkung, die sich durch einen Peak bei größerem R (Å) kennzeichnet, wurde nicht beobachtet. Dies erlaubt es, sowohl die Bildung von Nd(III)-Clustern als auch das Auftreten von Nd-Festphasen auszuschließen. Die Anpassung der ersten Sauerstoffschale führt jedoch zu einer leichten Vergrößerung der Bindungslänge sowie der Sauerstoffkoordination gegenüber der Probe Nd/Calcit I. Die Anpassung mit zwei Sauerstoffschalen ist, wie bereits für Nd/Calcit I gezeigt wurde, möglich, wobei der relative Anteil der hydratisierten Sauerstoffschale (d.h. mit dem erhöhten Sauerstoff Abstand) gegenüber dem Anteil der hydratisierten Spezies im Nd/Calcit I zunimmt. Untersuchung an bei pH ~ 12.5 synthetisiertem Cm(III) dotierten Calcit (Cm/Calcit III) erlaubte die Charakterisierung einer eingebauten CmOH^{2+} Spezies. Der Einbau einer solchen An/Ln OH^{2+} Spezies würde zu einer Erhöhung der Nd-O Koordinationszahl und somit zu einer Verlängerung der An/Ln-O Bindungslänge führen. In Analogie zu dem Cm(III)/Calcit System kann die mittels EXAFS ermittelte Zunahme der Nd(III) Koordination mit dem Einbau von NdOH^{2+} in das Calcitgitter erklärt werden. Dies ist kein absoluter Beweis, unterstützt jedoch das Ergebnis, das durch die Fluoreszenzspektroskopie gewonnen wurde.

6 Anhang

6.1 Anhang 1: Standardmethoden

Die im Durchfluss-Reaktor synthetisierten Calcite wurden anhand von Standardmethoden wie Röntgendiffraktometrie, thermischer Analyse, Infrarotspektroskopie sowie mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert. Die Bildung von Fremdphasen konnte ausgeschlossen werden.

Massenspektrometrie (ICP-MS)

ICP-MS steht für inductively-coupled-plasma mass-spectrometry (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma). Diese Analysenmethode ermöglicht die Bestimmung einer Vielzahl von Elementen in kurzer Zeit. Die ICP-MS beruht auf der Ionisierung des zu analysierenden Materials in einem Plasma bei etwa 5000 °C in Argonatmosphäre. Zur Erzeugung des Plasmas wird ein hochfrequenter Strom induziert. Aus dem Plasma werden die Ionen in das Vakuum-System des Massenspektrometers überführt. Nach dem Fokussieren in der so genannten Ionenoptik wird der Ionenstrahl im eigentlichen Massenspektrometer in Ionen unterschiedlicher Masse getrennt. Mit dieser Methode ist sowohl der qualitative als auch quantitative Nachweis von Elementen sowie Isotopen möglich.

Atomabsorptionsspektroskopie (ICP-AAS)

ICP-AAS ist die Abkürzung für inductively-coupled-plasma atom absorption spectroscopy (Atomabsorptionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma). Bei der Atomabsorption wird die Strahlung einer elementspezifischen Spektrallichtquelle durch die in Atome dissoziierte Probe geleitet und die durch die absorbierenden Atome hervorgerufene Schwächung der Strahlung gemessen. Entscheidend ist dabei, dass die Strahlung der Lichtquelle mit einer bestimmten Frequenz moduliert wird und der dem Empfänger nachgeschaltete Verstärker auf die gleiche Modulationsfrequenz abgestimmt ist. Dadurch ist die AAS in der Lage, eindeutig zwischen der elementspezifischen Strahlung des interessierenden Elements und unspezifischer Strahlung aus der Probenmatrix zu unterscheiden.

Die Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ist die klassische Methode zur Strukturbestimmung kristalliner Stoffe mittels der Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter. Die in dieser Arbeit

hergestellten Calcit Proben wurden alle Mittels der Röntgendiffraktometrie auf Fremdphasen untersucht. Die Diffraktogramme zeigen alle die für Calcit typischen Linien. Die Linien in Abb. 6.98 sind scharf, was zeigt, dass der Calcite gut kristallisiert ist. Die Bildung von Fremdphasen oberhalb des Detektionslimit ($\sim 1\%$) der Röntgendiffraktometrie war nicht erkennbar.

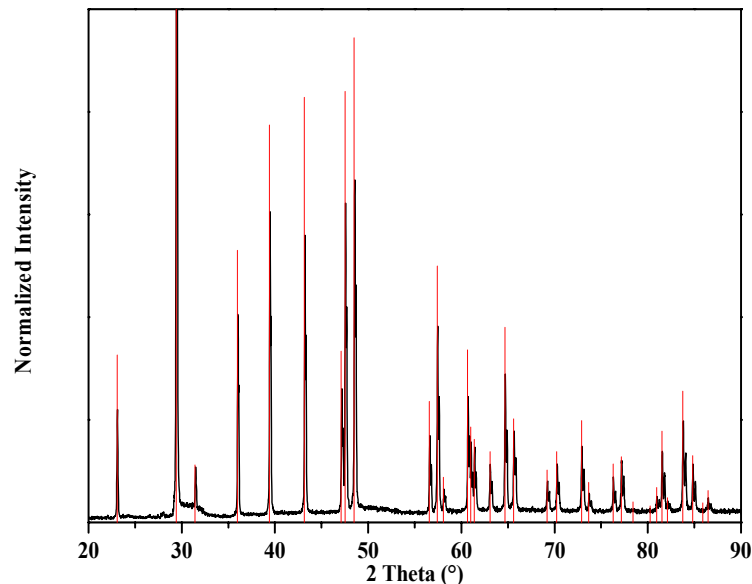


Abb. 6.98: Pulverdiffraktogramm von Cm(III) dotiertem Calcit

Die Thermische Analyse

Die Thermische Analyse umfasst eine Reihe von Meßmethoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder eines Reaktionsgemisches als Funktion der Temperatur oder Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen wird (DIN 51003). Dabei können Aufheizung und Abkühlung (dynamisch) oder isotherme Phasen oder beliebige Kombinationen daraus programmiert werden. Der übliche Temperaturbereich liegt etwa zwischen und bis 1500 °C, spezielle Öfen erreichen auch 2400 °C. Mit Kühleinheiten lassen sich auch Tieftemperaturmessungen bis -180 °C durchführen. Messgrößen sind die Massenänderung der Probe oder/und der Wärmestrom zur Probe. Hieraus lassen sich Effekte wie Phasenumwandlungen und Strukturänderungen beobachten.

Bei der Thermogravimetrie (TG) wird die Masse oder die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit (isotherm) gemessen. Die dazu benötigte Waage wird Thermowaage genannt. Mit dieser Methode können daher Reaktionen untersucht

werden, die mit einer Änderung der Masse einhergehen.

Der Calcit verhält sich thermisch wie folgt:



Calcit zersetzt sich zwischen 700 °C und 1000 °C in Calciumoxid unter Abgabe von CO₂ (endotherme Reaktion) [185].

Die Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DDK = Differential Scanning Calorimetrie / DSC) ist eine Technik, bei der die Differenz der Energiezufuhr (Wärmeströme) zu einer Substanz und einem Referenzmaterial als Funktion der Temperatur gemessen wird, während die Substanz und das Referenzmaterial einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen werden. Die Analysemethoden TG und DTA/DSC werden gleichzeitig auf dieselbe Probe angewandt. Eine eindeutige Zuordnung von TG- und DTA/DSC-Resultaten ermöglicht eine nahezu vollständige Probencharakterisierung, speziell bei komplexen Reaktionen. Die kontinuierliche Erfassung der Massenänderung ermöglicht eine genaue Bestimmung von Enthalpieänderungen. Mit der Simultanen Thermischen Analyse können typische Parameter zur Materialcharakterisierung bestimmt werden, wie z.B. Zersetzungstemperaturen oder Umwandlungstemperaturen und –enthalpien. Die Thermogramme der synthetisierte An(III)/Ln(III) Calcite zeigen wie in Abb. 6.99 nur einen endothermen Peak bei ~ 850 °C, was der Zersetzungstemperatur von Calcit entspricht.

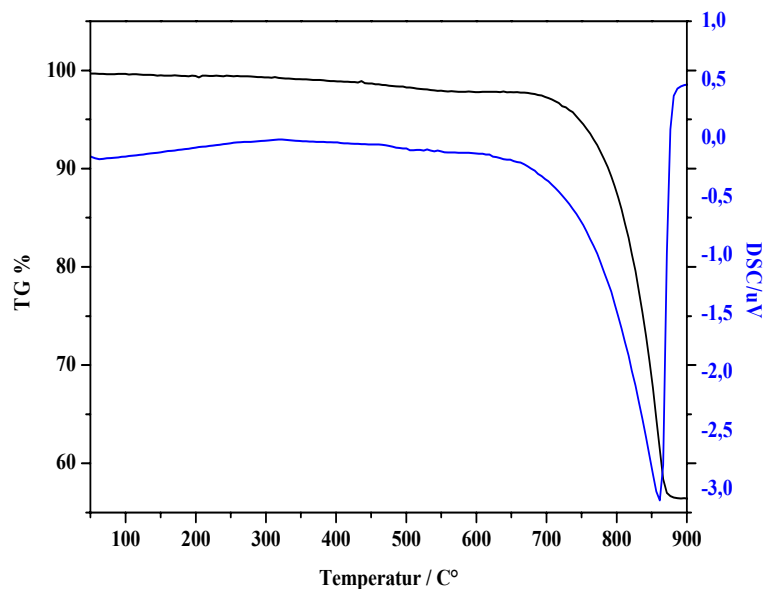


Abb. 6.99: Thermogramm von Cm(III) dotiertem Calcit

Infrarotspektroskopie (IR)

Im infraroten Bereich ist die Absorption von Strahlung mit der Anregung von Molekülschwingungen verbunden. Diese Schwingungen liegen in einem Wellenzahlbereich von 400 bis 4000 cm^{-1} (25 bis 2,5 μm). Diese äußern sich durch Absorptionsbanden.

Das IR Spektrum (Abb. 6.100) der dotierten Calcite zeigt nur die für Calcit charakteristischen Absorptionsbanden [186] ν_3 : 1395 cm^{-1} (asymmetric stretch), ν_2 : 1872 cm^{-1} (out-of-plane band) und ν_4 : 712 cm^{-1} (in plane band).

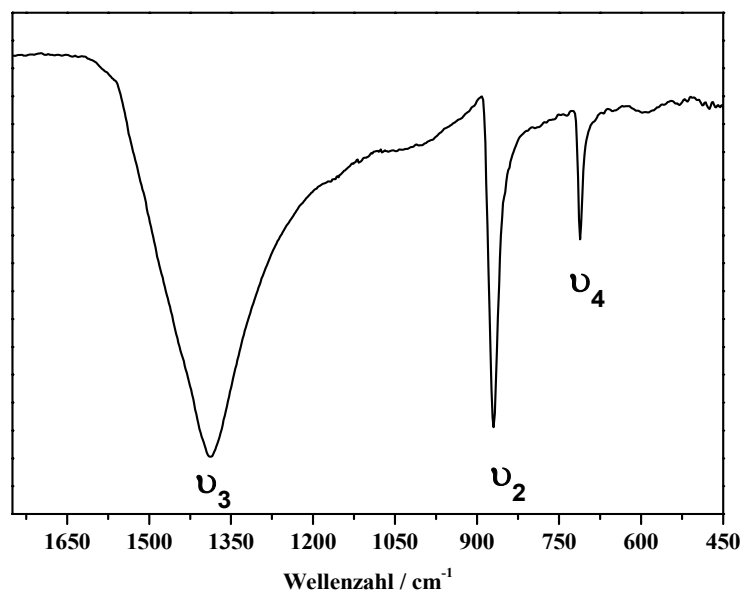


Abb. 6.100: IR Spektrum von Cm(III) dotiertem Calcit

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Ein Rasterelektronenmikroskop (REM) erzeugt durch einen Elektronenstrahl, der über die Oberfläche einer Probe geführt wird, Oberflächenabbildungen. Der in die Probe eindringende gebündelte Elektronenstrahl löst in der Probe verschiedenartige Prozesse aus, die mit entsprechenden Detektoren aufgenommen werden können. Ihrer Eigenschaft nach, geben sie Auskunft über Oberfläche, Struktur und chemische Zusammensetzung der Probe. In dieser Arbeit wurde das Spektrometer zur Abbildung von Oberflächen eingesetzt. Über die Detektion von Sekundärelektronen (50 eV) sind Aussagen zur Oberfläche der Probe (Topographie) möglich. Die Energie der freiwerdenden Röntgenstrahlung wird gemessen und gibt Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der Probe.

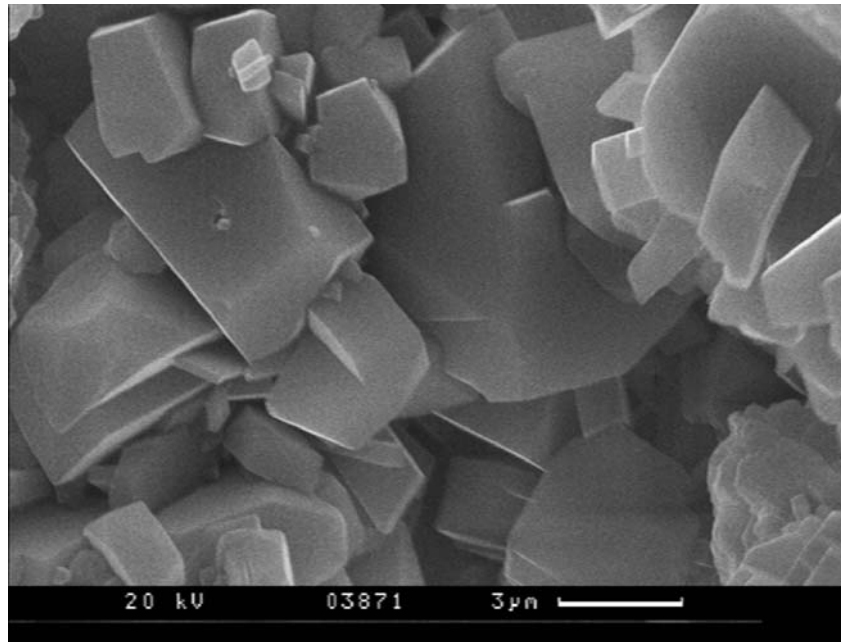


Abb. 6.101: REM Aufnahme von Cm(III) dotiertem Calcit

6.2 Anhang 2: Experimentelle Details

Stationärer Zustand

Abb. 6.102 und Abb. 6.103 zeigen den stationären Zustand (steady-state) im Durchflussreaktor ($[\text{Ca}^{2+}]_{\text{steady}}$ bzw. $[\text{Eu}^{3+}]_{\text{steady}}$ und dem pH-Wert) dargestellt anhand der experimentellen Daten für Eu/Calcit I. Wobei $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{ein}}$: Ca^{2+} Konzentration in der einfließenden Lösung; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{steady}}$: Ca^{2+} Konzentration im steady state (ausfließende Lösung). Oberfläche des Calcitsubstrats: 0.4 m^2 , Pumprate: $0.8 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, T° : $25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$

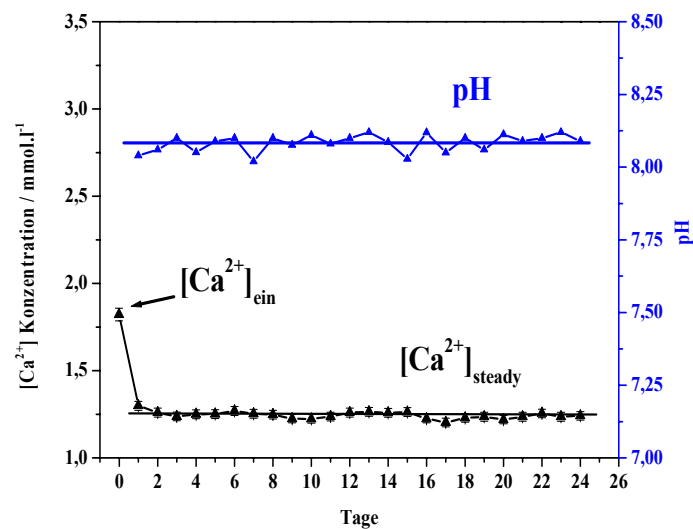


Abb. 6.102: Verlauf der Ca^{2+} Konzentration sowie des pH-Wertes (mit Standardabweichung) über den gesamten Verlauf des Durchflussexperiments (Daten für Experiment Eu/Calcit I)

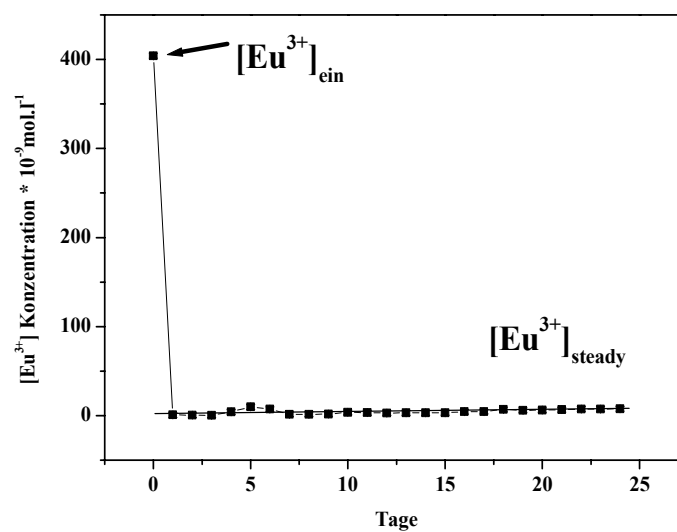


Abb. 6.103: Verlauf der Eu^{3+} Konzentration über den gesamten Verlauf des Durchflussexperiments (Daten für Experiment Eu/Calcit I)

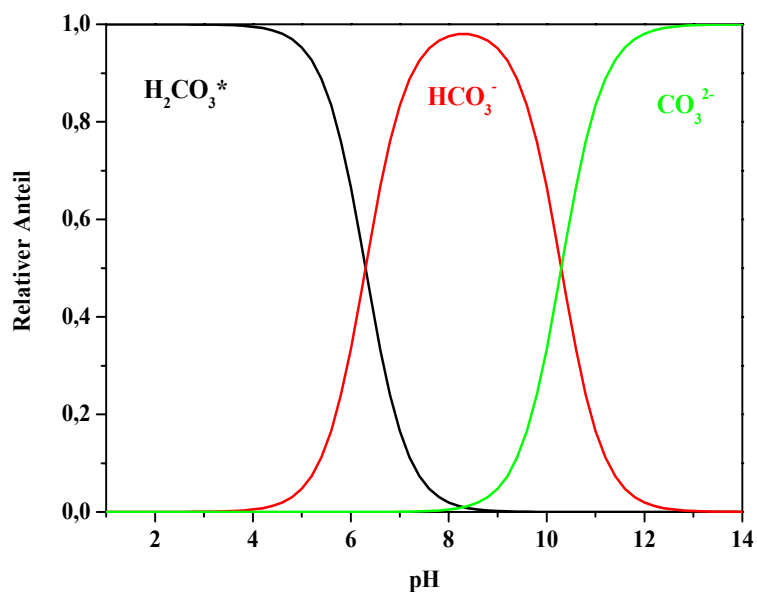


Abb. 6.104: Relative Konzentration der Karbonatspezies (H_2CO_3^* , HCO_3^- und CO_3^{2-}) in einem geschlossenem System (gesamt Karbonatkonzentration $C_T = \text{konstant}$, $p\text{CO}_2 = 0$) in Abhängigkeit des pH-Wertes

Tab. 6.26: Tabellarische Zusammenfassung der Durchflussexperimente und experimentelle Parameter. Die Experimente verliefen bei 25 °C. Konzentrationen wurden mittels ICP-MS bestimmt.

Probe	SI_{steady}	Me^{3+} (mol.L ⁻¹) einfließend	Me^{3+} (mol.L ⁻¹) ausfließend	$\text{pH}_{\text{steady}}$	Pumprate (ml.min ⁻¹)	Wachstumsrate mol.min ⁻¹ .m ⁻²	Me^{3+} Gehalt in Calcit (10 ⁻⁶ g/g)
Cm/Calcit I	0.3	Cm: $3.7 \cdot 10^{-10}$	$< 10^{-11}$	8.05	1	$1.35 \cdot 10^{-6}$	0.8
Cm/Calcit II	0.4	Gd: $3.6 \cdot 10^{-7}$	$\sim 1.1 \cdot 10^{-10}$	8.05	1	$7.5 \cdot 10^{-7}$	908
Cm/Calcit III	0.4	Cm: $3 \cdot 10^{-10}$	$< 10^{-11}$	12.5	1	$1.2 \cdot 10^{-6}$	0.7
Cm/Calcitkristal	0.1	Cm: $4.5 \cdot 10^{-10}$	$< 10^{-11}$	7.6	0.3	undefiniert	undefiniert
Eu/Calcit I	0.4	Eu: $4.1 \cdot 10^{-7}$	$\sim 3.5 \cdot 10^{-9}$	8.03	0.75	$1.15 \cdot 10^{-6}$	1198
Eu/Calcit II	0.2	Eu: $2.5 \cdot 10^{-8}$	$\sim 3.9 \cdot 10^{-10}$	7.9	0.45	undefiniert	undefiniert
Nd/Calcit I	0.3	Nd: $1.6 \cdot 10^{-7}$	$\sim 4.1 \cdot 10^{-9}$	8.1	1	$4.2 \cdot 10^{-7}$	813
Nd/Calcit II	0.3	Nd: $1.6 \cdot 10^{-7}$	$\sim 4.2 \cdot 10^{-9}$	11.5	1	$4 \cdot 10^{-7}$	882
Am/Calcit	0.2	Am: $4.2 \cdot 10^{-7}$	$\sim 8.2 \cdot 10^{-11}$	7.9	0.6	$1.2 \cdot 10^{-6}$	1070

6.3 Anhang 3: Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 1.1: Zusammensetzung des Kernbrennstoffs bei Leichtwasserreaktoren vor und nach dem Einsatz im Reaktor [1]
- Abb. 1.2: Die Radiotoxizität einer Tonne abgebrannter Brennelemente über einen Zeitraum von einer Million Jahre
- Abb. 2.1: Einordnung der f-Elemente in das Periodensystem der Elemente
- Abb. 2.2: Energiedifferenz zwischen den ($f^{n-1}ds^2$)- und ($f^n s^2$)- Konfigurationen der f-Elemente [6]
- Abb. 2.3: Ionenradien der Actiniden und Lanthaniden in der Oxidationsstufe +3
- Abb. 2.4: Eh-pH Diagramm für Wasser [10, 11]
- Abb. 2.5: Zusammenhang zwischen den Hydrolysekonstanten und der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie ${}^{\text{el}}E_{\text{An-OH}}$ zwischen dem Metallion und den OH-Liganden [23]
- Abb. 2.6: Relativer Anteil der jeweiligen An(III)-Spezies als Funktion des pH-Wertes bei einem elektrolytischen Hintergrund von 0.1 M NaCl
- Abb. 2.7: Relative Anteile der An(III) Spezies als Funktion der CO_3^{2-} und H^+ Konzentration bei $\text{pCO}_2 = 0$ [40]
- Abb. 2.8: Relative Anteile der An(III) Spezies als Funktion der CO_3^{2-} und H^+ Konzentration bei $\text{pCO}_2 = 10^{-3.5}$ in 1 M NaClO_4 [40]
- Abb. 2.9: Zusammenhang zwischen An(III) Speziation in Lösung und der Sorption an Montmorillonite (0.1 M NaCl, $\text{pCO}_2=10^{-2}$) [59]
- Abb. 2.10: Löslichkeit von $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$ und $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$ in carbonatfreier Lösung bei $I = 0.1 \text{ mol/l}$ [40]
- Abb. 2.11: Stabilitätsbereich der Am(III)-Festphasen bei $I = 0.1 \text{ M}$ und 25°C [40]
- Abb. 2.12: Schematische Darstellung der Bildung von Oberflächenkomplexen. Die Kationen können sowohl als innersphärische Komplexe (Inner-sphere) oder aussersphärische Komplexe (Outer-sphere) sorbieren
- Abb. 2.13: Schematische Darstellung einer Sorptionsisotherme für die Sorption von Kationen an Mineraloberflächen
- Abb. 2.14: Einfache Modelle der Doppelschicht in der Nähe einer geladenen Oberfläche. Modell I: Bei hoher Ionenstärke: Helmholtz-Doppelschicht. Modell II: Bei niedriger Ionenstärke: Gouy-Chapman Modell [71, 72]
- Abb. 2.15: Jablonski-Diagramm zeigt die Energien der Elektronenübergänge, die bei Absorption und Emission von Photonen auftreten
- Abb. 2.16: Radialverteilung der Elektronen von Nd^{3+} und U^{3+} [75]
- Abb. 2.17: Absorptionsspektren von dreiwertigen Actiniden in verdünnter Perchlorsäure [74]
- Abb. 2.18: Term aufspaltung von Eu^{3+} bei einer Oh Symmetrie [17]

- Abb. 2.19: Aufspaltung der f-Konfiguration von dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden in einer LaCl_3 -Matrix Multiplett-Zustände
- Abb. 2.20: Strahlungslose Relaxation von Eu(III) durch OH- bzw. DO-Schwingungen (Anzahl der Oberschwingungen) [17]
- Abb. 2.21: Absorptionsspektrum von Cm(III) in 1.0 M HClO_4 [74]
- Abb. 2.22: Optisches Spektrum und vereinfachtes Termschema von Cm^{3+} zur Veranschaulichung des Anregungs- und des Fluoreszenzprozesses [107]
- Abb. 2.23: Excitationspektrum vom Cm^{3+} Aquoion in 1.0 M HClO_4 [108]
- Abb. 2.24: Emissionsspektrum vom Cm^{3+} Aquoion in 0.1 M HClO_4
- Abb. 2.25: Absorptionsspektrum von Eu(III) in 0.1 M HClO_4 [83]
- Abb. 2.26: Schematische Darstellung des Fluoreszenzprozesses in Eu(III) [17]
- Abb. 2.27: Excitationspektrum von Eu^{3+} in 0.1 M HClO_4 [37]
- Abb. 2.28: Emissionsspektrum des Eu^{3+} Aquoion in 0.1 M HClO_4
- Abb. 2.29: Emissionsspektrum des Eu^{3+} in Gegenwart der Mineralphase Calcit.
- Abb. 2.30: Absorptionsspektrum von Am(III) in 1.0 M HClO_4 [74]
- Abb. 2.31: Schematische Darstellung des Fluoreszenzprozesses von Am(III) . Die Energien der elektronischen Niveaus beziehen sich auf den Schwerpunkt der Kristallfeldaufspaltung von Am^{3+} : LaCl_3 bei 77 K [37]
- Abb. 2.32: Excitationspektrum von Am^{3+} in D_2O [37]
- Abb. 2.33: Emissionsspektrum von Am^{3+} in D_2O [37]
- Abb. 2.34: Veranschaulichung der verschiedenen Beiträge zu einem Röntgenabsorptionsspektrum
- Abb. 2.35: EXAFS-Spektrum eines Absorbers mit unterscheidlicher Koordinationschemie. Die Art des Rückstreuers bleibt bei der Betrachtung gleich. (a) und (b) längere Bindungsabstände erzeugen eine kürzere Periodizität in der EXAFS-Oszillation. (c) Die EXAFS-Amplitude ist direkt proportional zur Koordinationszahl
- Abb. 3.36: Neben den blauen Feldern der Mischkristallzusammensetzungen sind in dieses Diagramm durchgezogene und gestrichelte Linien eingetragen, die anzeigen, welche Zusammensetzungen Carbonate haben könnten, die nebeneinander auftreten. Meist sind dies nur jeweils zwei Carbonate, z.B. ein MgCO_3 - FeCO_3 -Mischkristall plus Dolomit oder Calcit plus Dolomit. Nahe der Calcit-Siderit-Seite des Dreiecks können drei Carbonate nebeneinander auftreten (durch ein gestricheltes Dreieck markiert) [124]
- Abb. 3.37: Kristallstruktur des Calcits mit Elementarzelle (grün), Spaltrhomboeder (magenta) und kleinster hexagonaler Zelle (gelb) [125]
- Abb. 3.38: Gleichgewichtszusammensetzung einer Lösung in Gegenwart von $\text{CaCO}_3(\text{s})$ bei konstantem CO_2 Partialdruck ($10^{-3.5}$ atm bzw. 1 atm und bei $T=25\text{ C}^\circ$, $I = 0$). Wenn keine Zugabe von Säure oder Base erfolgt, liegt der pH-Wert bei 8.3 bzw. 6.2 (Pfeil) [126]

- Abb. 3.39: Dominierende Spezies (a) in Lösung und (b) an der Calcit Oberfläche in gesättigter Lösung als Funktion des pH-Wertes. $I = 0.1$ und 0.03% $\text{CO}_2(\text{g})$ (dicke Linie) und $I = 0.1$ und 1% $\text{CO}_2(\text{g})$ (dünne Linie) [136]
- Abb. 3.40: Schematische Darstellung der heterogenen und homogenen Aktivierungsschwelle für das Calcitwachstum unter gleichen Übersättigungsbedingungen [126]
- Abb. 3.41: Schematische Darstellung des ungemischten (geordneten) Zustandes (links) und des gemischten (ungeordneten) Zustandes in einem binären System
- Abb. 3.42: Mischungsentropie eines idealen Mischkristalls in Abhängigkeit des molaren Anteils der Komponente B
- Abb. 3.43: Gesamt Enthalpie eines realen Mischkristalls in Abhängigkeit des molare Anteils der Komponente B
- Abb. 3.44: Gibbs Energie des nicht idealen Mischkristalls in Abhängigkeit der Temperatur und des molaren Anteils. Violette Linie zeigt den Stabilitätsbereich des Mischkristalls bei niedrigen Temperaturen
- Abb. 3.45: Verlauf der Aktivität einer Komponente (B) in einem binären Mischkristall (A, B) in Abhängigkeit des molaren Anteils bei konstanter Temperatur und Druck
- Abb. 4.46: Schematischer Aufbau eines Durchfluss-Experiments. (A_1 , A_2 und A_3) Einfließende Lösungen mit Konzentration c_{in} , (B) Peristaltikpumpe, (C) Durchfluss-Reaktor, (D) Magnetrührer, (E) Wasserbad, (F) Probe mit der Konzentration c_{out} , (G) Abfluss
- Abb. 4.47: Detailzeichnung des Durchflussreaktors.(1) Unterteil mit drei Flüssigkeitseinlässen (Plexiglas); (2) Filterhalter; (3) O-Ring; (4) gelagerter Magnetrührer (Teflonbeschichtet); (5) Oberteil mit Flüssigkeitsauslass [174].
- Abb. 4.48: Schematische Skizze des Versuchsaufbaus der TRLFS
- Abb. 4.49: Foto des Kryostaten
- Abb. 4.50: Schematischer Aufbau der INE-Beamline an der ANKA Synchrotronquelle
- Abb. 5.51: Cm(III) Fluoreszenzemissionsspektren vom Cm(III) Aquoion (blaue Linie), Cm(III) in Cm/Calcit I (grüne Linie) und Cm(III) in Cm/Calcit II (rote Linie)
- Abb. 5.52: Energie des A-Zustands des Cm(III) Aquoions, der Cm(III) Spezies (1) und Cm(III) Spezies (2) bei Raumtemperatur
- Abb. 5.53: Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) in Cm/Calcit I (grün) und Cm/Calcit II (rot) bei verschiedenen Delayzeiten
- Abb. 5.54: Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemissionsintensität von Cm(III) in Cm/Calcit I (grün) und Cm/Calcit II (rot)
- Abb. 5.55: Fluoreszenzemissionsintensität von Cm/Calcit II bei unterschiedlichen Delayzeiten und Anpassung der Spektren und die normalisierte Einzelkomponenten
- Abb. 5.56: Cm(III) Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) in wässrigeren Calcit Suspension nach 460 Stunden Kontaktzeit (rot) [172] und Cm(III) in Cm/Calcit II (schwarz)
- Abb. 5.57: Fluoreszenzemissionsspektren von Cm/Calcit II vor dem Überwachsen (schwarz) und nach dem Überwachsen (rot) durch Calcit

- Abb. 5.58: Fluoreszenzemissionsspektren von Cm/Calcit II (schwarz), von Cm(III)/Calcit in H₂O (blau) und von Cm(III)/Calcit in D₂O (rot)
- Abb. 5.59: Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemissionsintensität von Cm(III)/Calcit in H₂O (rot) und Cm(III)/Calcit in D₂O (blau)
- Abb. 5.60: Normalisierte Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) in Cm/Calcit I mit abnehmender Temperatur
- Abb. 5.61: Fluoreszenzemissionsspektren von Cm/Calcit I bei 18 K bei verschiedenen Anregungswellenlängen
- Abb. 5.62: Energie des A-Zustands der Cm(III) Spezies (2) bei Raumtemperatur und die Aufspaltung bei Tieftemperatur
- Abb. 5.63: Cm(III) Fluoreszenzemissionsspektren von Cm/Calcit I (schwarz) und vom Cm/Calciteinkristall (rot)
- Abb. 5.64: Cm(III) Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) in Cm/Calcit III
- Abb. 5.65: Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) in Cm/Calcit III bei verschiedenen Delayzeiten
- Abb. 5.66: Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemissionsintensität von Cm(III) in Cm/Calcit III
- Abb. 5.67: Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemissionsintensität von Cm(III) in Cm/Calcit II (rot) und Cm/Calcit III (schwarz)
- Abb. 5.68: Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) in Cm/Calcit III bei 300 K (schwarz) und bei 18 K (rot) (Anregungswellenlänge 396.6 nm)
- Abb. 5.69: Fluoreszenzemissionsspektrum von Cm/Calcit III bei 18 K und bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen
- Abb. 5.70: Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) in Cm/Calcit III bei einer Anregungswellenlänge von 399 nm bei unterschiedlichen Delayzeiten
- Abb. 5.71: Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemissionsintensität von Cm(III) in Cm/Calcit III bei einer Anregungswellenlänge von 399 nm (schwarz) und die tri-exponentielle Anpassung (rot)
- Abb. 5.72: Cm/Calcit III (pH ~ 12.5): Anpassung des gemessenen Spektrums (Anregungswellenlänge 399 nm) (rot) und berechnete Einzelkomponenten (grün, blau, hellblau, rosa und gelb)
- Abb. 5.73: Fluoreszenzemissionsspektren von Am (III) und Cm(III) in Am/Calcit
- Abb. 5.74: Fluoreszenzemissionsspektren von Cm(III) in Am/Calcit bei einer Anregungswellenlänge von 493 nm und in Cm/Calcit II bei einer Anregungswellenlänge von 396.6 nm
- Abb. 5.75: Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzintensitätsemission von Cm(III) in Am/Calcit
- Abb. 5.76: Am(III) Fluoreszenzemissionsspektrum bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen bei 300 K
- Abb. 5.77: Am(III) Fluoreszenzemissionsspektrum bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen bei 18 K
- Abb. 5.78: Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzintensitätsemission von Am(III) in Am/Calcit

- Abb. 5.79: Fluoreszenzemissionsspektren von Am(III) in Am/Calcit bei verschiedenen Delayzeiten
- Abb. 5.80: A) Am/Calcit: k^2 gewichtetes EXAFS-Spektrum der Am L_{III} -Kante; B) Magnitude der Fourier Transformation und ihr Imaginärteil
- Abb. 5.81: Fluoreszenzemissionsspektren vom Eu^{3+} Aquoion (rot) und Eu(III) in Eu/Calcit I (schwarz)
- Abb. 5.82: Fluoreszenzemissionsspektren von Eu(III) in Eu/Calcit I bei verschiedenen Delayzeiten
- Abb. 5.83: Fluoreszenzemissionsspektren von Eu(III) in Eu/Calcit I (rot), Eu/Calcit II (grün) und vom Eu(III) Aquoion (schwarz)
- Abb. 5.84: Fluoreszenzemissionsspektren von Eu(III) in Eu/Calcit II bei verschiedenen Delayzeiten
- Abb. 5.85: Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemissionsintensität von Eu(III) in Eu/Calcit I (schwarz) und Eu/Calcit II (rot)
- Abb. 5.86: Fluoreszenzemissionsspektren der F_0 Bande in Eu/Calcit I bei verschiedenen Delayzeiten
- Abb. 5.87: Excitationsspektrum des Eu(III) $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Übergangs in Eu/Calcit I bei 300 K
- Abb. 5.88: Emissionsspektrum der unterschiedlichen Eu(III) Spezies in Calcit bei 300 K
- Abb. 5.89: Excitationsspektrum des Eu(III) $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Übergangs in Eu/Calcit I bei 18 K
- Abb. 5.90: Emissionsspektrum der unterschiedlichen Eu(III) Spezies in Calcit bei 18 K
- Abb. 5.91: XANES Spektren der Eu(III)- L_3 Kante der Eu/Calcit I Probe mit zunehmender Bestrahlungszeit der Probe.
- Abb. 5.92: XANES Spektrum der Eu/Calcit I Probe (schwarz) gemessen an der Eu(III)- L_3 Kante und die Anpassung mit zwei Absorptionskanten
- Abb. 5.93: μ -XRF - Aufnahme Ca (Blau) und Nd (Rosa) Verteilung in einer $170 \times 300 \mu m$ Fläche der Nd/Calcit II Probe (gemessen an der ALS 10.3.2 Beamline, Berkeley, June 2005)
- Abb. 5.94: A) Nd/Calcit I: k^2 gewichtetes EXAFS-Spektrum der Nd L_{III} -Kante; B) Magnitude der Fourier Transformation und ihr Imaginärteil
- Abb. 5.95: A) Nd/Calcit I: k^2 gewichtetes EXAFS-Spektrum der Nd L_{III} -Kante; B) Magnitude der Fourier Transformation und ihr Imaginärteil
- Abb. 5.96: Nd/Calcit II: A) k^2 gewichtetes EXAFS- Spektrum der Nd L_{III} -Kante; B) Magnitude der Fourier Transformation und ihr Imaginärteil
- Abb. 5.97: Nd/Calcit II: A) k^2 gewichtetes EXAFS-Spektrum der Nd L_{III} -Kante; B) Magnitude der Fourier Transformation und ihr Imaginärteil
- Abb. 6.98: Pulverdiffraktogramm von Cm(III) dotiertem Calcit
- Abb. 6.99: Thermogramm von Cm(III) dotiertem Calcit
- Abb. 6.100: IR Spektrum von Cm(III) dotiertem Calcit
- Abb. 6.101: REM Aufnahme von Cm(III) dotiertem Calcit

Abb. 6.102: Verlauf der Ca^{2+} Konzentration sowie des pH-Wertes (mit Standardabweichung) über den gesamten Verlauf des Durchflussexperiments (Daten für Experiment Eu/Calcit I)

Abb. 6.103: Verlauf der Eu^{3+} Konzentration über den gesamten Verlauf des Durchflussexperiments (Daten für Experiment Eu/Calcit I)

Abb. 6.104: Relative Konzentration der Karbonatspezies (H_2CO_3^* , HCO_3^- und CO_3^{2-}) in einem geschlossenem System (gesamt Karbonatkonzentration $C_T = \text{konstant}$, $\text{pCO}_2 = 0$) in Abhängigkeit des pH-Wertes

6.4 Anhang 4: Verzeichnis der Tabellen

Tab. 2.1: Überblick über die bekannten Oxidationsstufen der Lanthaniden und Actiniden und ihre jeweilige Elektronenkonfiguration. In Fett die stabilste Oxidationsstufe [17, 18]

Tab. 2.2: Konfiguration der Grundzustände von f-Elementen und deren Klassifizierung [6, 76]

Tab. 2.3: Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen Kristallfeldniveaus von elektronischen Zuständen des Cm(III)-Ions in einer LaCl_3 Matrix [74]

Tab. 2.4: Experimentell bestimmte und nach der Judd-Ofelt Theorie berechnete Oszillatorstärken für die Übergänge des Cm^{3+} Aquoions in 0.1 M HClO_4

Tab. 2.5: Gemessene Lebensdauern der aquo-Komplexe von Am(III), Cm(III) und Eu(III) in H_2O und D_2O

Tab. 2.6: Wellenlängenbereich und charakteristische Eigenschaften der $^5\text{D}_1$ und $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ Übergänge von Eu(III) in Lösung [17]

Tab. 2.7: Aufspaltung der J-Übergänge in einer bestimmten Punktsymmetrie vs. die Quantenzahl J [17]

Tab. 3.8: Löslichkeitsprodukte von CaCO_3 Phasen bei 25C° und bei unendlicher Verdünnung $I = 0$ [126, 127]

Tab. 3.9: Zusammenfassung der für den Einbau von Metallionen in Calcit bestimmten Verteilungskoeffizienten [4]

Tab. 4.10: Berechnete Sättigungsindexe hinsichtlich Am-Festphasen in der einfließenden Lösung bei $[\text{Am}^{3+}] = 3 \cdot 10^{-9}$ M

Tab. 4.11: Berechnete Sättigungsindexe hinsichtlich Am-Festphasen in der einfließenden Lösung bei $[\text{Am}^{3+}] = 2 \cdot 10^{-7}$ M

Tab. 5.12: Überblick über die in dieser Arbeit bestimmten Verteilungskoeffizienten von An^{3+} bzw. Ln^{3+} in Calcit und den An^{3+} bzw. Ln^{3+} Konzentration in der einfließenden Lösung

Tab. 5.13: Eu^{3+} und Na^+ Konzentration in im Durchflussreaktor synthetisiertem Eu(III) dotiertem Calcit und in den Calcit Keimkristallen

Tab. 5.14: Synthetisierte Cm(III) dotierte Calcite und deren Zusammensetzung

Tab. 5.15: Fluoreszenzemissionslebensdauer und Anzahl der H_2O von Cm/Calcit I und Cm/Calcit II

Tab. 5.16: Synthetisierte Eu(III) dotierte Calcite und deren Gehalt an Eu^{3+}

Tab. 5.17: F_2/F_1 Verhältnis für Eu(III) in Eu/Calcit I

Tab. 5.18: F_2/F_1 Verhältnis für Eu(III) in Eu/Calcit II

Tab. 5.19: Fluoreszenzemissionslebensdauer und Anzahl der H_2O von Eu(III) in Eu/Calcit I und Eu/Calcit II

Tab. 5.20: Synthetisierte Nd(III) dotierte Calcite und deren Nd(III) Gehalt

Tab. 5.21: Kristallstrukturparameter von Calcit

Tab. 5.22: Nd/Calcit I: EXAFS Parameter für die Wechselwirkung von Nd(III) mit Calcit bei pH 8

Tab. 5.23: Nd/Calcit I: EXAFS Parameter (zwei Sauerstoffschalen in der ersten Koordinationssphäre) für die Wechselwirkung von Nd(III) mit Calcit bei pH ~ 8

Tab. 5.24: Nd/Calcit II: EXAFS Parameter für die Wechselwirkung von Nd(III) mit Calcit bei pH 11.5

Tab. 5.25: Nd/Calcit II: EXAFS Parameter (zwei Sauerstoffschalen in der ersten Koordinationssphäre) für die Wechselwirkung von Nd(III) mit Calcit bei pH 11.5

Tab. 6.26: Tabellarische Zusammenfassung der Durchflusseexperimente und experimentelle Parameter. Die Experimente verliefen bei 25 °C. Konzentrationen wurden mittels ICP-MS bestimmt.

7 Literaturverzeichnis

1. <http://www.wissenschaft-online.de/abo/lexikon/physik/44>, Brennstoffzusammensetzung im Verlaufe des Reaktorbetriebes.
2. Zhong, S.J. and A. Mucci, Partitioning of Rare-Earth Elements (Rees) between Calcite and Seawater Solutions at 25-Degrees-C and 1 Atm, and High Dissolved Rees Concentrations. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1995. **59**(3): p. 443-453.
3. Lakshtanov, L.Z. and S.L.S. Stipp, Experimental study of Europium(III) coprecipitation with calcite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2004. **68**(4): p. 819-827.
4. Curti, E., Coprecipitation of Radionuclides: basic concepts, literature review and first applications, in PSI-Bericht Nr. 97-10, PSI, Editor. 1997: Würenlingen and Villingen.
5. Edelstein, N., Comparison of the electronic structure of the lanthanides and actinides. *Journal of Alloys and Compounds*, 1995. **223**: p. 197-203.
6. Kanellakopoulos, B., *Transurane: Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, ed. Koch. Vol. 8. 1973.
7. Katz, J.J., G.T. Seaborg, and L.R. Morss, *The chemistry of the actinides*; 2nd edition. Chapman and Hall, New York, 1986. **2**: p. 1133-1146.
8. Choppin, G.R., Comparative Solution Chemistry of the 4f and 5f Elements. *Journal of Alloys and Compounds*, 1995. **223**(2): p. 174-179.
9. Silva, R.J., The solubilities of Crystalline Neodymium und Americium Trihydroxides, in Report LBL-15055; Lawrence Berkley Laboratory; Berkley; CA. 1982.
10. Baes, C.F. and R.E. Mesmer, *The hydrolysis of cations*. John Wiley & Sons Inc, 1976.
11. Baas-Becking, L.G.M., I.R. Kaplan, and D. Moore, Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *Journal of Geology*, 1960. **68**: p. 243-284.
12. Kim, J.I., *Chemical Behaviour of Transuranic Elements in Natural Aquatic Systems: Handbook on the physics and chemistry of the actinides*. Ed. Freeman, A.I, Keller, C., Elsevier Science Publisher, 1986.
13. Kim, J.I., The chemical behaviour of transuranium elements and barrier functions in natural aquatic systems. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1993. **294/3**.
14. 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.
15. Choppin, G.R., Solution chemistry of the actinides. *Radiochimica Acta*, 1983. **32**(43).
16. Choppin, G.R. and E.N. Rizkalla, Solution chemistry of actinides and Lanthanides, in *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, K.A.a.E. Gschneider, L., Editor. 1994, Elsevier Science B. V. p. 559-590.
17. Bünzli, J.C.G. and G.R. Choppin, *Lanthanides Probes in Life, Chemical and Earth Sciences. Theory and Practice*. Elsevier Science Publisher, 1989.
18. Lieser, K.H., *Einführung in die Kernchemie*. 3., neubearbeitete Auflage, ed. VCH. 1991, Weinheim.

19. Rizkalla, E.N. and G.R. Choppin, Lanthanides and Actinides hydration and hydrolysis, in Handbook on the physics and chemistry of rare earth, K.A.a.E. Gschneider, L., Editor. 1994, Elsevier Science B. V. p. 529-557.
20. Rizkalla, E.N. and G.R. Choppin, Hydration of Lanthanides and Actinides in Solution. Journal of Alloys and Compounds, 1992. **180**: p. 325-336.
21. Conradson, S.D., D.L. Clark, M.P. Neu, W. Runde, and C.D. Tait, Characterizing the Plutonium Aquo Ions by XAFS Spectroscopy. Los Alamos Science, 2000. **26**: p. 418-421.
22. Silva, R.J. and H. Nitsche, Actinide environmental chemistry. Radiochimica Acta, 1995. **70/71**: p. 377.
23. Neck, V. and J.I. Kim, Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides. Radiochimica Acta, 2001. **89**(1): p. 1-16.
24. Wadt, W.R., Why UO_2^{2+} is Linear and isoelectric ThO_2 is bent. Journal of the American Chemical Society, 1981.
25. Pashalidis, I., J.I. Kim, T. Ashida, and I. Grenthe, Spectroscopic Study of the Hydrolysis of PuO_2^{2+} in Aqueous-Solution. Radiochimica Acta, 1995. **68**(2): p. 99-104.
26. Fanghänel, T., V. Neck, and J.I. Kim, Thermodynamics of Neptunium (V) in concentrated salt solutions: II. Ion interaction (Pitzer) parameters for Np(V) hydrolysis species and carbonate complexes. Radiochimica Acta, 1995. **69**: p. 169.
27. Pashalidis, I., J.I. Kim, C. Liese, and J.C. Sullivan, The hydrolysis of Pu(VI) and time - dependent polynucleation reactions. Radiochimica Acta, 1993. **61**: p. 21.
28. Rai, D., R.E. Strickert, D.A. Moore, and J.L. Ryan, Hydrolysis constants and solubility of Am(III) Hydroxide. Radiochimica Acta, 1983. **33**: p. 201-206.
29. Stadler, S. and J.I. Kim, Hydrolysis Reactions of Am(III) and Am(V). Radiochimica Acta, 1988. **44-5**: p. 39-44.
30. Edelstein, N., J.J. Bucher, R.J. Silva, and H. Nitsche, Thermodynamical properties of chemical species in nuclear waste: Report ONWI-399 and LBL-14325, L.B. Laboratory, Editor. 1983: Berkley.
31. Caceci, M.S. and G.R. Choppin, The determination of the first hydrolysis constant of Eu(III) and Am(III). Radiochimica Acta, 1983. **33**: p. 101-104.
32. Rao, V.K., G.R. Mahajan, and P.R. Natarajan, Hydrolysis and Carboxylate Complexation of Trivalent Americium. Inorganica Chimica Acta, 1987. **128**(1): p. 131-134.
33. Shalinets, A.B. and A.V. Stephanov, Investigation of complex formation of the trivalent Actinide and Lanthanide elements by the methode of electromigrationXVII. Hydrolysis, Radiokhimiya, 1972. **14**: p. 280.
34. Désiré, B., M. Hussonnois, and R. Guillaumont, Determination de la première constante d'hydrolyse de l'americium, du curium, du berkelium et du californium. C. R. Acad. Sci. Paris C269, 1969: p. 448.
35. Hubert, S., M. Hussonnois, M. Brillard, and R. Guillaumont, Transplutonium Elements, ed. W. Ed. Müller, Lindner, R. 1976, Amsterdam.

36. Guillaumont, R., C. Ferreira de Miranda, and M.C.R. Galin, Détermination de la première constante d'hydrolyse du curium. Acad. Sci. Ser. C 268, 1969: p. 140.
37. Wimmer, H., Laser-induzierte optische Spektroskopie zur Speziation von f-Elementen in natürlichen aquatischen Systemen, in Institut für Radiochemie. 1992: Technische Universität München.
38. Wimmer, H., R. Klenze, and J.I. Kim, A Study of Hydrolysis Reaction of Curium(III) by Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy. Radiochimica Acta, 1992. **56(2)**: p. 79-83.
39. Fanghänel, T., J.I. Kim, P. Paviet, R. Klenze, and W. Hauser, Thermodynamics of Radioactive Trace-Elements in Concentrated Electrolyte-Solutions - Hydrolysis of Cm^{3+} in NaCl-Solutions. Radiochimica Acta, 1994. **66-7**: p. 81-87.
40. Neck, V., T. Fanghänel, and J.I. Kim, Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden, in Forschungszentrum Karlsruhe; Technik und Umwelt, W.B.F. 6110, Editor. 1998.
41. Guillaumont, R., T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D.A. Palmer, and M.H. Rand, OECD, NEA-TDB: Chemical thermodynamics, Vol.5, Update on the chemical thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. Elsevier Science Publication, North Holland; Amsterdam, 2003.
42. Silva, R.J., G. Bidoglio, M.H. Rand, P. Robouch, H. Wanner, I. Puigdomenech, and N.-T. (OECD, Chemical thermodynamics Vol.2 Chemical thermodynamics of Americium. Nuclear Energy Agency, Amsterdam. 1995: Elsevier Science Publisher.
43. Rabung, T., personal communication.
44. Bernkopf, M.F., Hydrolysereaktionen und Karbonatkomplexierung von dreiwertigen Americium in natürlichen aquatischen Systemen, in Institut für Radiochemie. 1984, Technische Universität München: München. p. 200.
45. Hummel, W., U. Berner, E. Curti, T. Thoenen, and F.J. Pearson, The Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01. 2002: Universal Publishers, USA.
46. Harvie, C.F., N. Moller, and J.H. Weare, The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₂-H₂O to high ionic strengths at 25 °C. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1984. **48**: p. 723.
47. Felmy, A.R., D. Rai, and R.W. Fulton, The solubility of AmOHCO_3 (cr) and the thermodynamics of the system $\text{Na}^+ - \text{Am}^{3+} - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$. Radiochimica Acta, 1990. **50**: p. 193-204.
48. Meinrath, G. and J.I. Kim, The Carbonate Complexation of the Am(III) Ion. Radiochimica Acta, 1991. **52-3**: p. 29-34.
49. Vitorge, P., $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$, $\text{AmOHCO}_3(\text{s})$, $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{s})$ Stabilities in Environmental-Conditions. Radiochimica Acta, 1992. **58-9**: p. 105-107.
50. Lundqvist, R., Hydrophilic complexes of the Actinides: I. Carbonates of trivalent americium and europium. Acta Chemica Scandinavia, 1982. **A36**: p. 741-750.
51. Rao, V.K., G.R. Mahajan, and P.R. Natarajan, The thermodynamics of complexation of trivalent Americium by Phosphate and Carbonate in Neutral Aqueous Solutions. Lanthanide and Actinide Research, 1988. **2(347)**.

52. Nitsche, H., E.M. Standifer, and R.J. Silva, Americium(III) carbonate complexation in aqueous perchlorate solution. *Radiochimica Acta*, 1989. **46**: p. 185-189.
53. Fanghänel, T., H.T. Weger, G. Schubert, and J.I. Kim, Bicarbonate complexes of trivalent actinides - Stable or unstable? *Radiochimica Acta*, 1998. **82**: p. 55-57.
54. Fanghänel, T., T. Konnecke, H. Weger, P. Paviet-Hartmann, V. Neck, and J.I. Kim, Thermodynamics of Cm(III) in concentrated salt solutions: Carbonate complexation in NaCl solution at 25 degrees C. *Journal of Solution Chemistry*, 1999. **28**(4): p. 447-462.
55. Fanghänel, T., H.T. Weger, T. Konnecke, V. Neck, P. Paviet-Hartmann, E. Steinle, and J.I. Kim, Thermodynamics of Cm(III) in concentrated electrolyte solutions. Carbonate complexation at constant ionic strength (1 m NaCl). *Radiochimica Acta*, 1998. **82**: p. 47-53.
56. Bidoglio, G., P.N. Gibson, E. Haltier, and N. Omenetto, Xanes and Laser Fluorescence Spectroscopy for Rare-Earth Speciation at Mineral-Water Interfaces. *Radiochimica Acta*, 1992. **58-9**: p. 191-197.
57. Kim, J.I., R. Klenze, and H. Wimmer, Fluorescence Spectroscopy of Curium(III) and Application. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 1991. **28**: p. 347-356.
58. Lee, J.H. and R.H. Byrne, Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1993. **57**: p. 295.
59. Runde, W., *The Chemical Interactions of Actinides in the Environment*. Los Alamos Science, 2000(26).
60. Runde, W., G. Meinrath, and J.I. Kim, A Study of Solid-Liquid Phase-Equilibria of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions in Carbonate Systems. *Radiochimica Acta*, 1992. **58-9**: p. 93-100.
61. Morss, L.R. and C.W. Williams, 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. *Radiochimica Acta*, 1994. **66/67**(89).
62. Merli, L. and J. Fuger, Thermochemistry of Selected Lanthanide and Actinide Hydroxocarbonates and Carbonates. *Radiochimica Acta*, 1996. **74**(37).
63. Dexpert, H. and P. Caro, Determination de la structure cristalline de la variété des hydroxycarbonates de terres rares LnOHCO₃. *Mat. Res. Bull.*, 1974. **9**: p. 1577-1586.
64. Carroll, S.A., Precipitation of Nd-Ca Carbonate Solid-Solution at 25-Degrees-C. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1993. **57**(14): p. 3383-3393.
65. Meinrath, G. and H. Takeishi, Solid Liquid Equilibria of Nd³⁺ in Carbonate Solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 1993. **194**(1): p. 93-99.
66. Rao, L., D. Rai, and A.R. Felmy, Solubility of Nd(OH)₃(cr) in 0.1 M NaCl aqueous Solution at 25 and 90 °C. *Radiochimica Acta*, 1996. **72**: p. 151.
67. Rao, L., D. Rai, A.R. Felmy, R.W. Fulton, and C.F. Novac, Solubility of NaNd(CO₃)₂·6H₂O(c) in concentrated Na₂CO₃ and NaHCO₃ Solutions. *Radiochimica Acta*, 1996. **75**: p. 141.

68. Runde, W., C. Van Pelt, and P.G. Allen, Spectroscopic characterization of trivalent f-element (Eu, Am) solid carbonates. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000. **303-304**: p. 182-190.
69. Sposito, G., *The chemistry of soils*, ed. O.U. Press. 1989.
70. Zuddas, P. and A. Mucci, Kinetics of calcite precipitation from seawater: II. The influence of the ionic strength. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1998. **62(5)**: p. 757-766.
71. Stumm, W., *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*, ed. W. Interscience. 1992.
72. Sigg, L. and W. Stumm, *Aquatische Chemie: Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und in die Chemie natürlicher Gewässer*. Hochschulverlag an der ETH Zürich B.G. Teubner Verlag Stuttgart, 1991.
73. Hüfner, S., *Optical spectra of transparent rare earth compounds*, ed. A. Press. 1978, New York.
74. Carnall, W.T. and H.M. Crosswhite, *Optical spectra and electronic Structure of actinide ions in compounds and in solution*, R.A. 84-90, Editor. 1985, Argonne National Laboratory: Argonne.
75. Crosswhite, H.M., H. Crosswhite, W.T. Carnall, and A.P. Paszek, Spectrum Analysis of U^{3+} : $LaCl_3$. *Journal of Chemical Physics*, 1980. **72(9)**: p. 5103-5117.
76. Huefner, S., *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, ed. A. Press. 1978, New York: Academic Press.
77. Carnall, W.T., G.L. Goodman, K. Rajnak, and R.S. Rana, A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 , R.A. 88-8, Editor. 1988, Argonne National Laboratory.
78. Carnall, W.T., A systematic analysis of the spectra of trivalent actinides chlorides in D_{3h} site symmetry, R.A. 89-39, Editor. 1989: Argonne.
79. Condon, E.U. and G.H. Shortley, *The theory of atomic spectra*. 1963, London: Cambridge University Press.
80. Judd, B.R., Optical Absorption Intensities of Rare Earth Ions. *Physical Review*, 1962. **127**: p. 750.
81. Atkins, P.W., *Physikalische chemie: dritte korrigierte Auflage*, ed. Wiley-VCH. 2001.
82. Beitz, J.V., Similarities and differences in trivalent lanthanide- and actinide-ion solution. Absorption spectra and luminescence studies, in *Handbook on the Physics and Chemistry of rare earth*, K.A. Gschneider, et al., Editors. 1994, Elsevier Science. p. 159-195.
83. Carnall, W.T., The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution, in *Handbook on the Physics and Chemistry of rare earth*, K.A. Gschneider and L. Eyring, Editors. 1979, North Holland publishing company. p. 171-206.
84. Kimura, T. and Y. Kato, Luminescence Study on determination of the inner-sphere hydration number of Am(III) and Nd(III). *Journal of Alloys and Compounds*, 1998. **271-273**: p. 867-871.

85. Beitz, J.V., F-State Luminescence of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions in Solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 1994. **207**: p. 41-50.
86. Beitz, J.V., D.L. Bowers, M.M. Doxtader, V.A. Maroni, and D.T. Reed, Detection and Speciation of Trans-Uranium Elements in Synthetic Groundwater Via Pulsed-Laser Excitation. *Radiochimica Acta*, 1988. **44-5**: p. 87-93.
87. Fanghänel, T., J.I. Kim, R. Klenze, and Y. Kato, Formation of Cm(III) chloride complexes in CaCl₂ solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 1995. **225**(1-2): p. 308-311.
88. Kimura, T. and G.R. Choppin, Luminescence Study on Determination of the Hydration Number of Cm(III). *Journal of Alloys and Compounds*, 1994. **213**: p. 313-317.
89. Horrocks, W.D. and D.R. Sudnick, Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 1979. **101**(2): p. 334-340.
90. Kimura, T., G.R. Choppin, Y. Kato, and Z. Yoshida, Determination of the hydration number of Cm(III) in various aqueous solutions. *Radiochimica Acta*, 1996. **72**(2): p. 61-64.
91. Stumpf, T., personal communication.
92. Kimura, T., Y. Kato, H. Takeishi, and G.R. Choppin, Comparative study on the hydration states of Cm(III) and Eu(III) in solution and in cation exchange resin. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998. **271**: p. 719-722.
93. Wimmer, H., J.I. Kim, and R. Klenze, A Direct Speciation of Cm(III) in Natural Aquatic Systems by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS). *Radiochimica Acta*, 1992. **58-9**: p. 165-171.
94. Paviet, P., T. Fanghänel, R. Klenze, and J.I. Kim, Thermodynamics of curium(III) in concentrated electrolyte solutions: Formation of sulfate complexes in NaCl/Na₂SO₄ solutions. *Radiochimica Acta*, 1996. **74**: p. 99-103.
95. Wang, X.K., T. Rabung, H. Geckeis, P.J. Panak, R. Klenze, and T. Fanghänel, Effect of humic acid on the sorption of Cm(III) onto gamma-Al₂O₃ studied by the time-resolved laser fluorescence spectroscopy. *Radiochimica Acta*, 2004. **92**(9-11): p. 691-695.
96. Buckau, G., J.I. Kim, R. Klenze, D.S. Rhee, and H. Wimmer, Comparative Spectroscopic Study of the Fulvate Complexation of trivalent Transuranium Ions. *Radiochimica Acta*, 1992. **57**: p. 105.
97. Kim, J.I., H. Wimmer, and R. Klenze, A Study of Curium(III) Humate Complexation by Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (TRLFS). *Radiochimica Acta*, 1991. **54**: p. 35.
98. Kim, J.I., D.S. Rhee, H. Wimmer, G. Buckau, and R. Klenze, Complexation of trivalent Actinides Ions (Am³⁺, Cm³⁺) with Humic Acid: A Comparison of Different Experimental Methods. *Radiochimica Acta*, 1993. **62**: p. 35.
99. Stumpf, T., A. Bauer, F. Coppin, T. Fanghänel, and J.I. Kim, Inner-sphere, outer-sphere and ternary surface complexes: a TRLFS study of the sorption process of Eu(III) onto smectite and kaolinite. *Radiochimica Acta*, 2002. **90**(6): p. 345-349.

100. Stumpf, T., A. Bauer, F. Coppin, and J. Il Kim, Time-resolved laser fluorescence spectroscopy study of the sorption of Cm(III) onto smectite and kaolinite. *Environmental Science & Technology*, 2001. **35**(18): p. 3691-3694.
101. Stumpf, S., Spektroskopische Untersuchungen zu Sorptionsmechanismen von dreiwertigen Actiniden an Feldspäten, Quarz und Ferryhydrit, in *Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät*. 2004, Ruprecht-Karls-Universität: Heidelberg.
102. Takahashi, Y., T. Kimura, Y. Kato, Y. Minai, and T. Tominaga, *Radiochimica Acta*, 1998. **82**: p. 227-232.
103. Chung, K.H., R. Klenze, K.K. Park, P. Paviet-Hartmann, and J.I. Kim, A Study of Surface Sorption Process of Cm(III) on Silica by Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (I). *Radiochimica Acta*, 1998. **82**: p. 215-219.
104. Bosbach, D., T. Rabung, F. Brandt, and T. Fanghänel, Trivalent actinide coprecipitation with powellite (CaMoO₄): Secondary solid solution formation during HLW borosilicate-glass dissolution. *Radiochimica Acta*, 2004. **92**(9-11): p. 639-643.
105. Tits, J., T. Stumpf, T. Rabung, E. Wieland, and T. Fanghänel, Uptake of Cm(III) and Eu(III) by calcium silicate hydrates: A solution chemistry and time-resolved laser fluorescence spectroscopy study. *Environmental Science & Technology*, 2003. **37**(16): p. 3568-3573.
106. Pieper, H., Kristallchemischer Einbau trivalenter f-Elemente in trioktaedrische Smectite, in *Fakultät für Bauingenieure, Geo- und Umweltwissenschaften*. 2004, Universität Karlsruhe: Karlsruhe.
107. Beitz, J.V., Laser induced fluorescence studies of Cm³⁺ Complexes in solution. *Radiochimica Acta*, 1991. **52/53**(35).
108. Panak, P., Untersuchung von intramolekularen Energietransferprozessen in Cm(III)- und Tb(III)-Komplexen mit organischen Liganden mit Hilfe der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie, in *Fakultät für Chemie, biologie und Geowissenschaften*. 1996, Technische Universität München: München.
109. Jorgensen Klixbüll, C. and B.R. Judd, Hypersensitiv pseudoquadropole transitions in Lanthanides. 1964.
110. Venkatramu, V., D. Navarro-Urrios, P. Babu, C.K. Jayasankar, and V. Lavin, Fluorescence line narrowing spectral studies of Eu₃₊- doped lead borate glaa. *Journal of Non-Crystalline solids*, 2005. **351**: p. 929-935.
111. Piriou, B., M. Fedoroff, J. Jeanjean, and L. Bercis, Characterization of the sorption of europium(III) on calcite by site-selective and time-resolved luminescence spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997. **194**(2): p. 440-447.
112. Oczko, G. and J. Legendziewicz, Spectroscopy of LnBr₃.6H₂O at room and helium temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 1994. **206**: p. 231-236.
113. Jank, S., J. Hanss, H. Reddmann, H.-D. Amberger, and N. Edelstein, Synthesis and spectroscopic characterization of biscyclohexylisocyanide adducts derived from the Tris(bis(trimethylsilyl)amido)lanthanide(III). Moety as well as crystal, molecular, and electronic structure of the corresponding neodymium compound. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2002. **628**: p. 1355-1365.

114. Lavin, V., P. Babu, C.K. Jayasankar, I.R. Martin, and V.D. Rodriguez, On the local structure of 3+ ions in oxyfluoride glasses. Comparison with fluoride and oxide glasses. *Journal of Chemical Physics*, 2001. **115**(23): p. 10935-10944.
115. Lavin, V., U.R. Rodriguez-Mendoza, I.R. Martin, and V.D. Rodriguez, Optical spectroscopy analysis of the Eu^{3+} ions local structure on calcium diborate glasses. *Journal of Non-Crystalline solids*, 2003. **319**: p. 200-216.
116. Bihari, B., H. Eilers, and B.M. Tissue, Spectra and dynamics of monoclinic Eu_2O_3 and $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanocrystals. *Journal of luminescence*, 1997. **75**: p. 1-10.
117. Zambelli, M., M. Abril, V. Lavin, A. Speghini, and M. Bettinelli, Fluorescence line narrowing spectroscopy of Eu^{3+} in anionium tellurite glass. *Journal of Non-Crystalline solids*, 2004. **345/346**: p. 386-390.
118. Cascales, C. and C. Zaldo, Crystal-field of Eu^{3+} energy levels in the new rare earth $\text{R BiY}_{1-x}\text{R}_x\text{GeO}_5$ oxide. *Journal of solid state chemistry*, 2003. **171**: p. 262-267.
119. Capobianco, J.A., P.P. Proulx, N. Raspa, D.J. Simkin, and D. Krashkevich, Site selective spectroscopy and crystal field analysis of Eu^{3+} doped in lanthanum-calcium-zirconium-silicon borate. *Journal of Chemical Physics*, 1989. **90**(6): p. 2856-2864.
120. Eilers, H. and B.M. Tissue, Laser spectroscopy of nanocrystalline Eu_2O_3 and $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$. *Chemical Physics Letters*, 1996. **251**: p. 74-78.
121. Binnemans, K. and C. Görller-Walrand, Crystalfield analysis of $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997. **250**: p. 326-331.
122. Faucher, M.D., P. Sciau, J.-M. Kiat, M.-G. Alves, and F. Bouree, Refinement of the monoclinic and tetragonal structures of Eu^{3+} -Doped LiYO_2 by neutron diffraction at 77 K and 388 K. Differential scanning calorimetry, and crystal field analysis. *Journal of solid state chemistry*, 1998. **137**: p. 242-248.
123. Görller-Walrand, C. and K. Binnemans, Rationalization of crystal-field parametrization, in *Handbook on the Physics and Chemistry of rare earth*, K.A. Gschneider and L. Eyring, Editors. 1996, Elsevier Science. p. 122-268.
124. Stosch, H.-G., R. Hollerbach, J.-D. Eckhardt, and R. Kleinschrodt, *Übungen zur Mineral- und Gesteinsbestimmung für Studierende der Geologie und der Mineralogie*. 2004, Institut für Mineralogie und Geochemie (IMG), Universität Karlsruhe (TH); Institut für Mineralogie und Geochemie, Universität zu Köln.
125. Reuß, M., Beeinflussung der feinkristallinen Ausscheidung von Calciumcarbonat (CaCO_3) durch Verfahrensparameter und die Dotierung mit ausgewählten Chloriden der Seltenen Erden, in *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät*. 2003, Universität Köln: Köln.
126. Stumm, W. and J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters*. Third edition, ed. J.W.S. Inc. 1996.
127. Gal, J.-Y., J.-C. Bollinger, H. Tolosa, and N. Gache, Calcium carbonate solubility: a reappraisal of scale formation and inhibition. *Talanta*, 1996. **43**(9): p. 1497-1509.
128. Somasundaran, P. and G.E. Agar, The zero point of charge of Calcite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1967. **24**: p. 433-440.

129. Amankonah Ofori, J. and P. Somasundaran, Effects of dissolved mineral species on the electronkinetic behaviour of calcite and apatite. *Colloids and Surfaces*, 1985. **15**: p. 335-353.
130. Foxall, T., G. Peterson, H.M. Rendall, and A.L. Smith, Charge determination at Ca salt/aquous solution interface. *Journal of Chemical Society*, 1979. **75**: p. 1034-1039.
131. Vancappellen, P., L. Charlet, W. Stumm, and P. Wersin, A Surface Complexation Model of the Carbonate Mineral-Aqueous Solution Interface. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1993. **57**(15): p. 3505-3518.
132. Charlet, L., P. Wersin, and W. Stumm, Surface charge of some carbonate minerals. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1990. **54**: p. 2329-2336.
133. Stipp, S.L.S., Toward a conceptual model of the calcite surface: Hydration, hydrolysis, and surface potential. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1999. **63**(19-20): p. 3121-3131.
134. Pokrovski, G.S., J.A. Mielczarshi, O. Barres, and J. Schott, Surface speciation models of calcite and dolomite/aquous solution interfaces and their spectroscopic evaluation. *Environmental Science & Technology*, 2000. **16**: p. 2677.
135. Fenter, P., P. Geissbuhler, E. DiMasi, G. Srajer, L.B. Sorensen, and N.C. Sturchio, Surface speciation of calcite observed in situ by high-resolution X-ray reflectivity. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2000. **64**(7): p. 1221-1228.
136. Zavarin, M., S.K. Roberts, N. Hakem, A.M. Sawvel, and K.A. B., Eu(III), Sm(III), Np(V), Pu(V), and Pu(IV) sorption to calcite. *Radiochimica Acta*, 2005. **93**(2): p. 93-102.
137. Donnet, M., P. Bowen, N. Jongen, J. Lemaitre, and H. Hofmann, Use of seeds to control precipitation of calcium carbonate and determination of seed nature. *Langmuir*, 2005. **21**(1): p. 100-108.
138. Mucci, A., Manganese Uptake During Calcite Precipitation from Seawater - Conditions Leading to the Formation of a Pseudokutnahorite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1988. **52**(7): p. 1859-1868.
139. Mucci, A., The behavior of mixed Ca-Mn carbonates in water and seawater: Controls of manganese concentrations in marine porewaters. *Aquatic Geochemistry*, 2004. **10**(1-2): p. 139-169.
140. Mucci, A. and J.W. Morse, The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowths: influences of the growth rate and solution composition. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1983. **47**: p. 217-233.
141. Chai, L. and A. Navrotsky, Synthesis, characterization, and enthalpy of mixing of the $(Fe,Mg)CO_3$ solid solution. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1996. **60**(22): p. 4377-4383.
142. Böttcher, M.E., Experimental dissolution of $CaCO_3$ - $MnCO_3$ solid solutions in CO_2 - H_2O solutions at 20 °C. I. Synthetic low temperature carbonates. *Solid State Ionics*, 1997: p. 1263-1266.
143. McBeath, M.K., P.A. Rock, W.H. Casey, and G.K. Mandell, Gibbs energies of formation of metal-carbonate solid solutions: Part 3. The $CaxMn_{1-x}CO_3$ system at 298 K and 1 bar. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1998. **62**(16): p. 2799-2808.

144. Astilleros, J.M., C.M. Pina, L. Fernandez-Diaz, and A. Putnis, Supersaturation functions in binary solid solution-aqueous solution systems. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2003. **67**(9): p. 1601-1608.
145. Astilleros, J.M., C.M. Pina, L. Fernandez-Diaz, and A. Putnis, Metastable phenomena on calcite {1014} surfaces growing from Sr^{2+} - Ca^{2+} - CO_3^{2-} aqueous solutions. *Chemical Geology*, 2003. **193**(1-2): p. 93-107.
146. Astilleros, J.M., C.M. Pina, L. Fernandez-Diaz, and A. Putnis, Molecular-scale surface processes during the growth of calcite in the presence of manganese. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2002. **66**(18): p. 3177-3189.
147. Vinograd, V.L., B. Winkler, A. Putnis, J. Gale, and M.H.F. Sluiter, Static lattice energy calculations of mixing and ordering enthalpy in binary carbonate solid solutions. *Chemical Geology*, 2006. **225**: p. 304-313.
148. Tesoriero, A.J. and J.F. Pankow, Solid solution partitioning of Sr^{2+} , Ba^{2+} , and Cd^{2+} to calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996. **60**(6): p. 1053-1063.
149. Pingitore, N.E. and M.P. Eastman, The experimental partitioning of Sr^{2+} into calcite. *Chemical Geology*, 1984. **45**(10): p. 113-120.
150. Pingitore, N.E. and M.P. Eastman, The Coprecipitation of Sr^{2+} with Calcite at 25-Degrees-C and 1-Atm. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1986. **50**(10): p. 2195-2203.
151. Glynn, P.D., Solid-solution solubilities and thermodynamics: sulfates, carbonates and halides. *Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance. Reviews in Mineralogy*, 2000. **40**: p. 481-511.
152. Prieto, M., A. Putnis, and L. Fernandez-Diaz, Nucleation, growth, and zoning phenomena in crystallizing $(\text{Ba,Sr})\text{CO}_3$, $\text{Ba}(\text{SO}_4,\text{CrO}_4)$, $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$, $(\text{Cd,Ca})\text{CO}_3$ solid solutions from aqueous solutions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1997. **61**: p. 3383-3397.
153. Bischoff, W.D., Dissolution Enthalpies of Magnesian Calcites. *Aquatic Geochemistry*, 1998. **4**: p. 321-336.
154. Curti, E., D.A. Kulik, and J. Tits, Solid solutions of trace Eu(III) in calcite: Thermodynamic evaluation of experimental data over a wide range of pH and pCO_2 . *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2005. **69**(7): p. 1721-1737.
155. Stipp, S.L.S., L.Z. Lakstanov, and J.T. Christensen, Eu(III) uptake in calcite: A model for actinide retardation by a secondary phase. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2003. **67**(18): p. A449-A449.
156. Doerner, H.A. and W.M. Hoskins, Co-precipitation of radium and barium sulphates. *Journal of American Chemical Society*, 1925. **47**: p. 662-675.
157. Kracek, H.a., The fractional precipitation of barium and radium chromates. *Journal of American Chemical Society*, 1927. **49**: p. 739-749.
158. Terakado, Y. and A. Masuda, The Coprecipitation of Rare-Earth Elements with Calcite and Aragonite. *Chemical Geology*, 1988. **69**(1-2): p. 103-110.
159. Katz, A., The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25-90 C° and 1 Atm. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1973. **37**: p. 1563-1586.

160. Lorens, R.B., Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1981. **45**: p. 553-561.
161. Dromgoole, E.L. and L.M. Walter, Iron and Manganese Incorporation into Calcite - Effects of Growth-Kinetics, Temperature and Solution Chemistry. *Chemical Geology*, 1990. **81**(4): p. 311-336.
162. Davis, J.A., C.C. Fuller, and A.D. Cook, A Model for Trace-Metal Sorption Processes at the Calcite Surface - Adsorption of Cd^{2+} and Subsequent Solid-Solution Formation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1987. **51**(6): p. 1477-1490.
163. Okumura, M. and Y. Kitano, Coprecipitation of Alkali-Metal Ions with Calcium-Carbonate. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1986. **50**(1): p. 49-58.
164. Meece, D.E. and L.K. Benninger, The Coprecipitation of Pu and Other Radionuclides with $CaCO_3$. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1993. **57**(7): p. 1447-1458.
165. Kitano, Y. and M. Okumura, Abnormal behaviors of copper(II) and zinc ions in parent solutions at the early stage of calcite formation. *Geochemical Journal*, 1980. **14**: p. 167-175.
166. Shanbhag, P.M. and J.W. Morse, Americium interaction with calcite and aragonite surfaces in seawater. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1982. **46**: p. 241.
167. Mecherri, O.M., P. Budiman-Sastrowardoyo, J. Rouchard, and M. Federoff, Study of Neodymium sorption on orthose and calcite for radionuclide migration modelling in groundwater. *Radiochimica Acta*, 1990. **50**: p. 169.
168. Wang, Y. and H. Xu, Prediction of trace metal partitioning between minerals and aqueous solutions: a linear free free energy correlation approach. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2001. **65**(1529-1543).
169. Rimstidt, J.D., A. Balog, and J. Webb, Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1998. **62**(11): p. 1851-1863.
170. Elzinga, E.J., R.J. Reeder, S.H. Withers, R.E. Peale, R.A. Mason, K.M. Beck, and W.P. Hess, EXAFS study of rare-earth element coordination in calcite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2002. **66**(16): p. 2875-2885.
171. Withers, S.H., R.E. Peale, A.F. Schulte, G. Braunstein, K.M. Beck, W.P. Hess, and R.J. Reeder, Broad distribution of crystal-field environments for Nd^{3+} in calcite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2003. **30**(7): p. 440-448.
172. Stumpf, T. and T. Fanghänel, A time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) study of the interaction of trivalent actinides (Cm(III)) with calcite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002. **249**(1): p. 119-122.
173. Elzinga, E.J. and R.J. Reeder, X-ray absorption spectroscopy study of Cu^{2+} and Zn^{2+} adsorption complexes at the calcite surface: Implications for site-specific metal incorporation preferences during calcite crystal growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002. **66**(22): p. 3943-3954.
174. Brandt, F., Heterogene Reaktionsmechanismen und deren Kinetik an Schichtsilikatoberflächen, in Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften. 2003, Universität Karlsruhe: Karlsruhe.

175. Rimstidt, J.D. and P.M. Dove, Mineral/solution reaction rates in a mixed flow reactor: Wollastonite hydrolysis. *Geology*, 1986. **50**: p. 2509-2516.
176. Parkhurst, D.L., User'guide to PHREEQC - a computer program for speciation, reaction-path, advective transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report, 1995: p. 95-4227.
177. Thomas, J.J., D. Rothstein, H.M. Jennings, and B.J. Christensen, Effect of hydration temperature on the solubility behavior of Ca-, S-, Al- and Si-bearing solid phases in Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 2003. **33**(12): p. 2037-2047.
178. Ankudinov, A.L., B. Ravel, J.J. Rehr, and S.D. Conradson, *Physical Review*, 1998. **B 58**: p. 7565-7576.
179. Newville, M., P. Livins, Y. Yacoby, J.J. Rehr, and E.A. Stern, *Physical Review*, 1993. **B47**: p. 14126.
180. Stumpf, T., J. Tits, C. Walther, E. Wieland, and T. Fanghänel, Uptake of trivalent actinides (curium(III)) by hardened cement paste: a time-resolved laser fluorescence spectroscopy study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004. **276**(1): p. 118-124.
181. Allen, P.G., J.J. Bucher, D.K. Shuh, N. Edelstein, and I. Graig, Coordination chemistry of trivalent lanthanide and actinide ions in dilute and concentrated chloride solutions. *Inorganic Chemistry*, 2000. **39**(3): p. 595-601.
182. Brown, I.D. and D. Altermatt, Bond- Valence Parametres obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallographica section B*, 1985. **B41**: p. 244-247.
183. Brown, I.D., ACCUMULATED TABLE OF BOND VALENCE PARAMTERS. 1998, McMaster University, Hamilton, Ontario,.
184. Brown, I.D. and D. Altermatt, *Acta Crystallographica section B*, 1985. **B41**: p. 240-244.
185. Webb, T.L. and J.E. Krüger, Carbonates (Chapter 10), in *Differential thermal Analysis*, R.C. Mackenzie, Editor. 1970, Academic Press INC. p. 303 - 341.
186. Farmer, V.C., *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society, Monograph 4, 1974.