

Kristallchemischer Einbau trivalenter f-Elemente in trioktaedrische Smectite

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

an der Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften

der

Universität Karlsruhe

vorgelegte DISSERTATION

von

Dipl. Min. Heike Pieper

aus Telgte

Tag der mündlichen Prüfung: 22.12.2004

Hauptreferent: PD Dr. Dirk Bosbach

Korreferent: Prof. Dr. Heinz-Günter Stosch

Karlsruhe 2004

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von Herrn PD Dr. Dirk Bosbach am Institut für Nukleare Entsorgung (INE) betreut. Für seine Betreuung und seine ständige Bereitschaft, Ergebnisse zu diskutieren, möchte Ihm hier herzlich danken.

Des weiteren möchte ich mich bei Frau Dr. Petra Panak für ihre aktive Hilfe bei den TRLFS-Messungen und der Interpretation der Ergebnisse besonders bedanken. Auch Herrn Dr. Thomas Rabung möchte ich in diesem Zusammenhang danken.

Der EXAFS Gruppe des INE, Frau Dr. Melissa Denecke, Frau Dr. Kathy Dardenne und Herrn Dr. Jörg Rothe, bin ich zu besonderem Dank verpflichtet. Sie alle haben mit viel Engagement Tag und Nacht meine Messungen begleitet und mir bei der Auswertung geholfen.

Bei Frau Eva Soballa und Herrn Spieler möchte mich an dieser Stelle für die Hilfe bei der Elektronenmikroskopie bedanken, bei Frau Bohnert und Frau Müller für technische Hilfestellungen aller Art.

Bei Herrn Dr. Neck möchte ich mich für die stete Diskussionsbereitschaft bedanken.

Herrn Prof. Dr. Fanghänel möchte ich für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit von Seiten des INE und sein reges persönliche Interesse in allen Phasen meiner Doktorarbeit danken.

1. EINLEITUNG	1
2. HINTERGRUND UND KENNTNISSTAND DER LITERATUR	3
2.1 DAS RADIOAKTIVE INVENTAR	3
2.2 DIE RADIOTOXIZITÄT DES RADIOAKTIVEN INVENTARS UND IHRE ZEITLICHE ENTWICKLUNG	4
2.3 DIE ENDLAGERUNG HOCHRADIOAKTIVER ABFÄLLE	6
<i>2.3.1 DAS MULTIBARRIERENSYSTEM</i>	7
<i>2.3.2 GEOCHEMISCHE ENTWICKLUNG IM NAHFELD EINES ENDLAGERS</i>	8
2.4 WECHSELWIRKUNGEN TRIVALENTER ACTINIDEN MIT TONMINERALEN	11
<i>2.4.1 AQUATISCHE CHEMIE DER TRIVALENTEN ACTINIDEN UND LANTHANIDEN</i>	12
<i>2.4.2 KRISTALLCHEMIE DER TONMINERALE</i>	14
<i>2.4.3 FUNKTIONELLE OBERFLÄCHENGRUPPEN</i>	15
<i>2.4.4 SCHICHTSILIKATE</i>	18
<i>2.4.5 DER TRIOKTAEDRISCHE MG/LI-SMECTIT: HEKTORIT</i>	21
2.5 STABILITÄT VON SCHICHTSILIKATEN	21
2.6 BILDUNG VON TONMINERALEN IN NATÜRLICHEN SYSTEMEN	28
2.7 SYNTHESE VON TONMINERALEN	31
3. MESSMETHODEN	33
3.1 RÖNTGENBEUGUNG (XRD)	33
3.2 RASTERKRAFTMIKROSKOPIE (RKM/AFM)	34
3.3 PARTIKELGRÖßENANALYSE DURCH DYNAMISCHE LICHTSTREUUNG (PCS)	35
3.4 INFRAROT-SPEKTROSKOPIE (IR-SPEKTROSKOPIE)	36
3.5 RÖNTGENABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE (XAS)	37
3.6 LASERINDUZIERTES FLUORESCENZSPEKTROSKOPIE (TRLFS)	42
<i>3.6.1 SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN VON Cm(III)</i>	42
<i>3.6.2 LEBENSDAUER DER FLUORESCENZEMISSION</i>	45
<i>3.6.3 SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN VON Eu(III)</i>	47

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	49
4.1 HEKTORIT	49
4.1.1 <i>ORGANO-HEKTORIT-SYNTHESE</i>	49
4.1.2 <i>MODELLVORSTELLUNG DER ORGANO-HEKTORT-SYNTHESE UNTER HYDROTHERMALEN BEDINGUNGEN</i>	51
4.1.3 <i>EU/CM-KOPRÄZIPITATION WÄHREND DER ORGANO-HEKTORIT-SYNTHESE</i>	52
4.2 CHARAKTERISIERUNG DES HEKTORITS	54
4.2.1 <i>PHASENIDENTIFIKATION MIT RÖNTGENBEUGUNG</i>	54
4.2.2 <i>AUFKLÄRUNG STRUKTURELLER DETAILS MIT RÖNTGENBEUGUNG</i>	55
4.2.3 <i>UNTERSUCHUNG DER PARTIKELMORPHOLOGIE MIT ELEKTRONENMIKROSKOPIE UND RASTERKRAFTMIKROSKOPIE</i>	59
4.2.4 <i>IN-SITU UNTERSUCHUNGEN ZUR HETEROGENEN KEIMBILDUNG</i>	62
4.3 DER KRISTALLCHEMISCHE EINBAU VON EUROPIUM(III)	64
4.3.1 <i>TRLFS</i>	64
4.3.2 <i>PHASENREINHEIT DES SYNTHESPRODUKTES</i>	65
4.3.3 <i>EXAFS</i>	67
4.3.4 <i>OPTIMIERUNG DES SYNTHESPRODUKTES</i>	70
4.3.5 <i>INFRAROT-SPEKTROSKOPIE</i>	72
4.4 STABILITÄT DER KRISTALLCHEMISCH EINGEBAUTEN EU-SPEZIES	75
4.5 DER KRISTALLCHEMISCHE EINBAU VON CURIUM(III)	77
4.5.1 <i>TRLFS</i>	77
4.5.2 <i>PEAKENTFALTUNG</i>	78
4.5.3 <i>DIE EINZELNEN SCHRITTE DER CM-HEKTORIT-SYNTHESE</i>	80
4.5.4 <i>„QUANTIFIZIERUNG“ DES CM-EINBAUS</i>	87
5. ZUSAMMENFASSUNG	88
6. LITERATUR	90

1. Einleitung

Tonminerale spielen eine wichtige Rolle bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle in tiefen geologischen Formationen. In einem Endlager soll das hochradioaktive Inventar durch die Kombination mehrerer Barrieren nachhaltig von der Umwelt isoliert werden. [AKEND 2001, Pus 1998]. In allen Komponenten eines solchen Multibarrierensystems können Tonminerale in der einen oder anderen Form auftreten. (1) Ton(stein)formationen werden als potentiell Wirtsgestein untersucht z.B. in Bure, Frankreich oder der Opalinus-Ton in der Schweiz. (2) Darüber hinaus werden Tonminerale als Versatzmaterial verwendet, z.B. MX 80 Bentonit, FEBEX. (3) Ein Endlager steht nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem anstehenden Nebengestein, was zur Ausbildung geochemischer Gradienten führt. Innerhalb des Nahfeldes herrschen besonders starke Gradienten und eine Vielzahl chemischer Reaktionen setzt ein. Korrodiert die Abfallmatrix in Kontakt mit Grundwasser, werden nicht nur Radionuklide mobilisiert, sondern auch Sekundärphasen wie Tonminerale gebildet. Das Tonmineral Hektorit konnte z.B. bei Experimenten zur Korrosion von hochradioaktiven Abfallgläsern (engl. **H**igh **L**evel **W**aste **G**lass oder HLW Glass) nachgewiesen werden [Zwi 1989].

Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, dass Wechselwirkungen von Radionukliden mit Tonmineralen ein signifikantes Retentionspotential darstellen [Mal 1998, Meu 1998, Cop 2002]. Bei den Tonmineralen kann die Retention aufgrund ihrer strukturellen Komplexität und chemischen Variabilität über unterschiedliche Sorptionsmechanismen erfolgen. Zum einen können Radionuklide an den entstandenen Oberflächen adsorbieren, sie können aber auch während des Wachstumsprozesses auf regulären Gitterplätzen eingebaut werden.

Die erneute Freisetzung kristallchemisch eingebauter Spezies wird dann von der Stabilität des Wirtsminerals bestimmt und damit häufig um Größenordnungen langsamer mobilisiert als oberflächenkomplexierte Spezies. Die möglichen Radionuklid-Migrationspfade in einem Multibarrierensystem werden daher nicht nur von Wechselwirkungen zwischen Radionukliden und Mineraloberflächen beeinflusst, sondern zusätzlich von ihrem kristallchemischen Einbau in Sekundärphasen [Mil 2000]. Der Mechanismus der Inkorporation von Radionukliden in eine Mineralphase hat somit auch einen Einfluss auf das Gefährdungspotential, das von einem Endlager ausgeht. In diesem Zusammenhang ist es besonders wichtig, Radionuklide mit langen Halbwertszeiten und hoher Radiotoxizität, wie die Actiniden Plutonium und Americium, über geologische Zeiträume innerhalb des Endlagers zu halten.

Einige der Actiniden können in Abhängigkeit von den geochemischen Randbedingungen in einer Vielzahl von Oxidationsstufen auftreten. Diese Arbeit hat sich jedoch auf die trivalenten Actiniden beschränkt.

Die Isolation des radioaktiven Inventars soll nach aktuellen Vorstellungen über einen Zeitraum von etwa einer Million Jahre betrachtet werden. Das bedeutet, dass experimentelle Daten auf diesen Zeitraum extrapoliert werden müssen. Eine einfache Interpolation empirischer Daten ist nicht möglich [Gre 2002]. Andererseits können auf der Basis eines fundamentalen Prozessverständnisses der relevanten Reaktionsmechanismen belastbare Aussagen über die Langzeitsicherheit eines nuklearen Endlagers abgeleitet werden.

Vor diesem Hintergrund wurden zahlreiche Untersuchungen zu Wechselwirkungen zwischen Radionukliden und endlagerrelevanten Mineralphasen durchgeführt [Rab 2000, Pan 2003/2004, Tak 1998, Chu 1998, Gec 1999]. Bisher war jedoch nicht eindeutig geklärt, ob große, hochgeladene Kationen wie Lanthaniden und Actiniden prinzipiell in sekundär gebildete Schichtsilikate eingebaut werden können. Daher ist im Rahmen dieser Arbeit gezielt ein Smectit in Gegenwart von Curium und Europium synthetisiert worden. Dazu wurde auf ein neues Syntheseverfahren zurückgegriffen, das mit Hilfe eines organischen Additivs die Bildung des magnesiumreichen Hektorits unter endlagerrelevanten Temperaturen und in einem angemessenen Zeitraum ermöglicht. Dieses Verfahren wurde dahingehend modifiziert, dass zunächst Europium, später Curium, bereits mit Magnesium als Hydroxid kopräzipitiert wurde, bevor die weiteren Syntheseschritte folgten.

2. Hintergrund und Kenntnisstand der Literatur

2.1 Das radioaktive Inventar

In Deutschland werden ca. 30% des Bedarfs an elektrischer Energie durch Kernspaltung gewonnen. Im Laufe des Reaktorbetriebes reichern sich durch Kernspaltung Spaltprodukte in den Kernbrennstäben an, von denen einige aufgrund ihres hohen Einfangquerschnitts zur „Vergiftung“ des Kernbrennstoffs führen. Müssen aus diesem Grund Kernbrennstäbe ausgetauscht werden, enthalten sie sowohl hochradioaktive als auch langlebige Nuklide, zu denen auch die Wertstoffe U-235 und Pu-239 gehören [Lie 1969]. In Abbildung 1 ist dargestellt, wie sich die Nuklidzusammensetzung des eingesetzten Brennstoffes, angereichertes Uran, durch den Reaktorbetrieb verändert.

Ein Teil des Plutoniums wird wieder gespalten und erhöht den Spaltproduktanteil im abgebrannten Kernbrennstoff. Durch Neutroneneinfang bilden sich aus Plutonium jedoch auch schwerere Transurane wie Curium und Americium. Die Transurane Neptunium, Americium und Curium haben einen geringen Anteil von nur 0,06 % im abgebrannten Brennstoff und werden daher auch als *Minore Actiniden* bezeichnet.

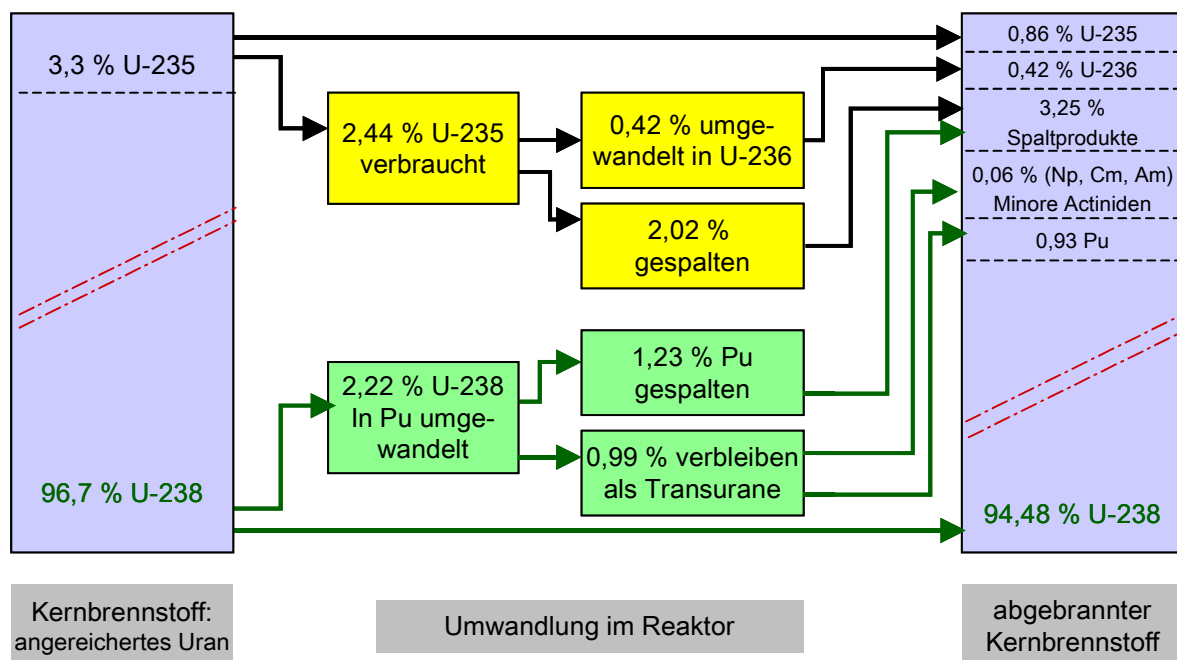


Abbildung1: Brennstoffzusammensetzung im Verlaufe des Reaktorbetriebes

2.2 Die Radiotoxizität des radioaktiven Inventars und ihre zeitliche Entwicklung

Die Gesundheitsschädlichkeit eines vom menschlichen Körper aufgenommenen Radionuklids wird als Radiotoxizität bezeichnet. Sie wird von der Strahlenart, der Strahlungsenergie, der Resorption im Organismus und der Verweildauer im Körper bestimmt und ist somit weitaus komplexer als die Aktivität, die Zerfälle pro Zeit erfasst. Auf Grund des Gefährdungspotentials von Radionukliden für die menschliche Gesundheit ist die zeitliche Entwicklung der Radiotoxizität für die Endlagerforschung von besonderem Interesse.

Wird die Abnahme der Radiotoxizität einer Tonne abgebrannter Brennelemente über geologische Zeiträume verfolgt, erreicht sie nach über einer Million Jahre die Radiotoxizität einer Tonne natürlicher Uranvererzungen.

Die Aufschlüsselung der Radiotoxizitätsbeiträge nach einzelnen Nukliden oder Nuklidgruppen zeigt in Abbildung 2, dass die Radiotoxizität über die ersten 300 Jahre überwiegend von den Spaltprodukten Sr-90 und Cs-137 mit einer Halbwertszeit von 28 bzw. 30 Jahren bestimmt wird [Jahrbuch der Atomwirtschaft 2001]. Danach nimmt die Bedeutung der Minoren Actiniden und speziell von Plutonium zu. Erst nachdem der größte Teil des Plutoniums zerfallen ist, gewinnen die Zerfallskettennuklide von Uran und anderen Actiniden an Bedeutung.

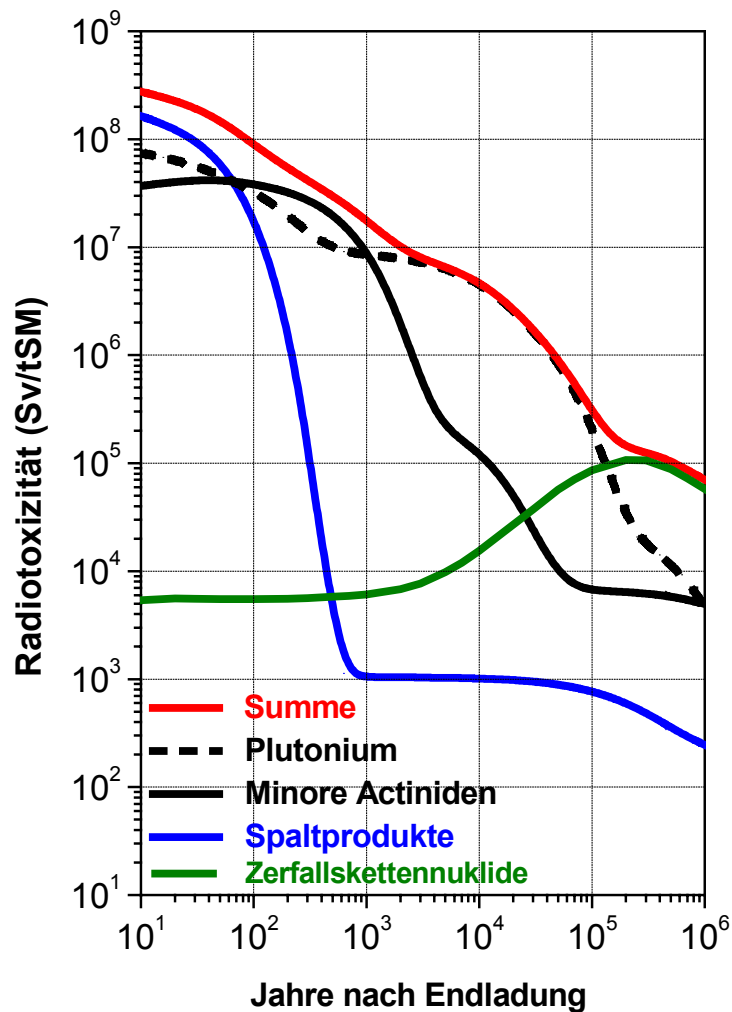


Abbildung 2: Die Radiotoxizität einer Tonne abgebrannter Brennelemente über einen Zeitraum von einer Million Jahre

In Frankreich (La Hague) und England (Sellafield) wird ein Teil dieser abgebrannten Kernbrennstäbe aufbereitet, um die nicht umgesetzten Brennstoffe Uran-235 und Plutonium-239 abzutrennen und erneut dem Brennstoffkreislauf zuzuführen. Bei dem eingesetzten *Plutonium and Uranium Recovery by Extraction*-Verfahren (PUREX) fallen neben spaltfähigem Wertmaterial hochradioaktive Abfälle in flüssiger Form an, die chemische Zusammensetzung ist in Abbildung 3 aufgeschlüsselt. Vor dem Transport in ein End- oder Zwischenlager wird diese hochradioaktive Flüssigkeit in eine feste Abfallform überführt. Diese feste Abfallform entsteht durch die Verglasung der hochradioaktiven Flüssigkeiten. Das Glasprodukt wird als HAW-Glas (engl. **H**igh **A**ctive **W**aste **G**lass) bezeichnet und ist zur Endlagerung vorgesehen. Es enthält etwa zu 16 % Metalloxide. Verglasung wird derzeit als einzige großtechnische Technologie im industriellen Maßstab eingesetzt.

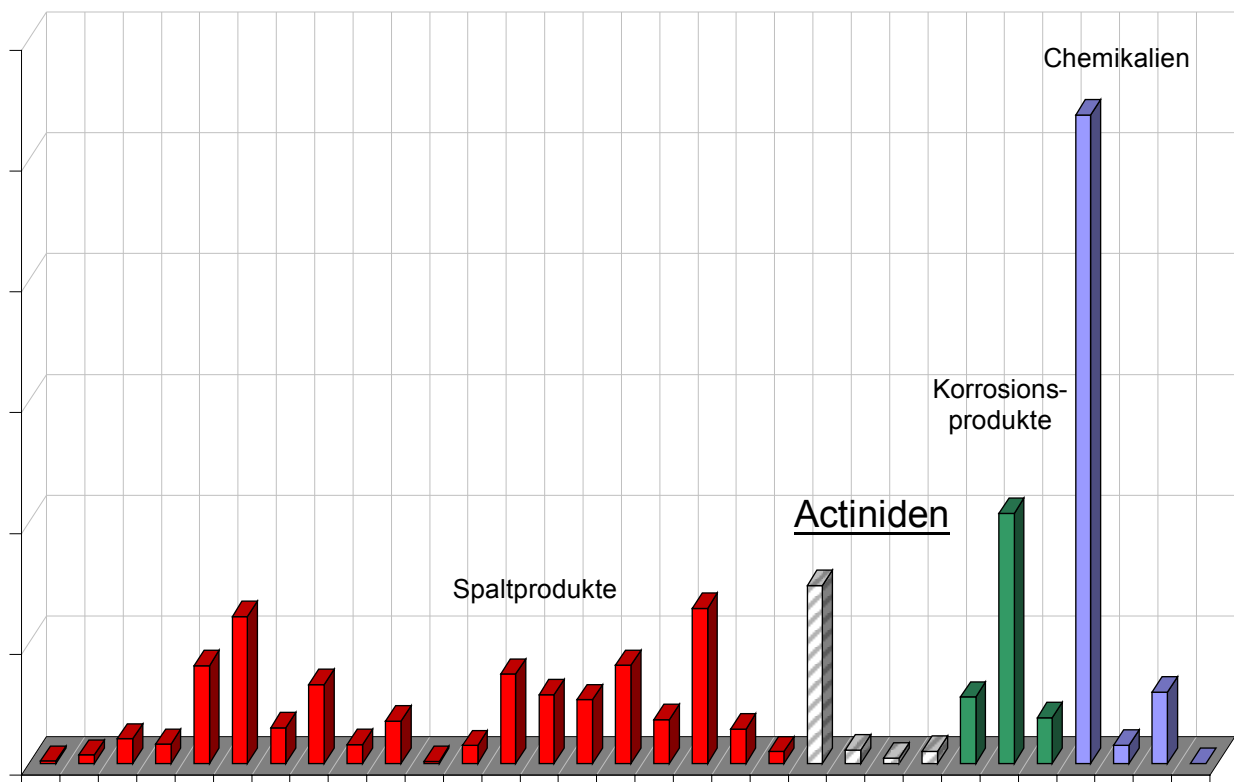


Abbildung 3: Elementkonzentrationen des HAW-Konzentrats, die spezifische Aktivität beträgt $1,11 \cdot 10^{13} \text{ Bq/l}$ [Rot 2001]

2.3 Die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle

Unter den unterschiedlichsten Gesichtspunkten, die bei der Standortauswahl für ein nukleares Endlager eine Rolle spielen, hat die Langzeitsicherheit über geologische Zeiträume Priorität [Mil 2000]. Die Kombination mehrerer Barrieren in einem sogenannten Multibarriersystem wird derzeit international favorisiert, um die Geo- und Biosphäre vor einem Radionuklideintrag zu schützen. Idealerweise wirkt die Schutzfunktion eines solchen Endlagerkonzeptes nicht nur in Richtung Umwelt, sondern schützt auch das radioaktive Inventar vor Grundwassereintrag.

2.3.1 Das Multibarrierensystem

Ein Endlager nach dem Prinzip des Multibarrierensystems kombiniert eine technische Barriere mit einer geotechnischen und geologischen Barriere, wobei die Endlagerkonzeption eng an die geologische Situation gekoppelt ist (Abbildung 4).

Die technische Barriere besteht aus HAW-Glas oder abgebrannten Brennstäben sowie dem umhüllenden Behältermaterial. Das HAW-Glas und die Brennelemente sollen Untertage eingelagert werden [AKEND 2001]. An die technische Barriere schließt sich dort die geotechnische Barriere an. Das sogenannte Versatzmaterial stabilisiert das Bergwerk, indem es die bei der Einlagerung entstehenden Hohlräume zwischen Abfall und Wirtsgesteinsformation schließt. Welches Versatzmaterial als geotechnische Barriere zum Einsatz kommt, hängt vom Wirtsgestein ab, der abschließenden geologischen Barriere. Ton als geotechnische Barriere erreicht durch seine Quellsfähigkeit bei Wasserzutritt sehr geringe hydraulische Durchlässigkeit und reduziert den Radionuklidtransport im Nahfeld auf diffusionsgesteuerte Prozesse. Zusätzlich weisen Tonminerale hohe Retardationseigenschaften für Radionuklide, speziell die tetra- und trivalenten Actiniden sowie die Lanthaniden, auf. Diese Eigenschaften machen Ton auch als geologische Barriere interessant. Daher werden derzeit in Deutschland neben Salzstöcken und granitischen Plutonen auch Ton(stein)formationen als Wirtsgesteine diskutiert. Weltweit werden unterschiedliche Endlagerkonzepte geplant und bereits umgesetzt, in bezug auf das Multibarrierensystem gibt es jedoch einen internationalen Konsens.

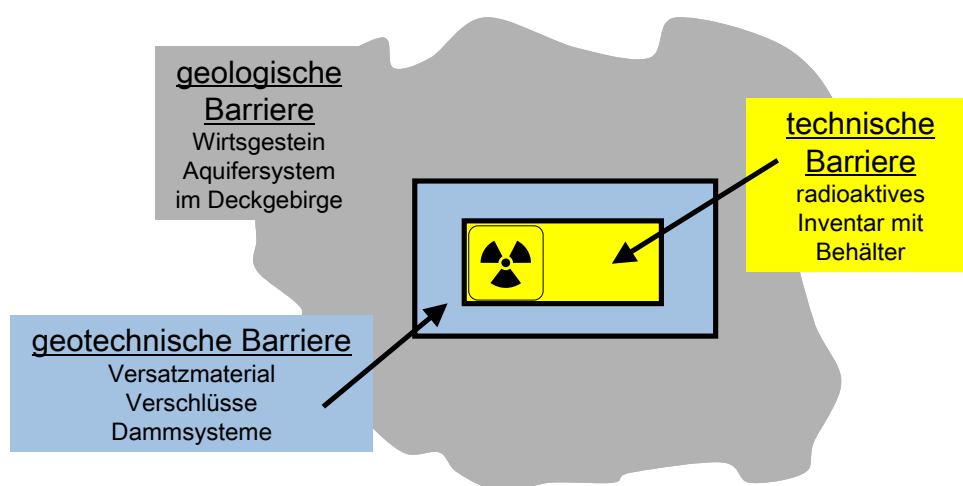


Abbildung 4: Schematische Darstellung der verschiedenen Barrieren in einem Endlager, das Multibarrierensystem kombiniert die technische Barriere, die geotechnische Barriere und die geologische Barriere

2.3.2 Geochemische Entwicklung im Nahfeld eines Endlagers

Mit der Errichtung des Multibarrierensystems wird aus dem offenen System Erdkruste, in dem ein dauernder Energie- und Stofftransport stattfindet, ein geschlossenes System, in dem nur ein Wärmefluss vom heißen radioaktiven Inventar in Richtung Wirtsgestein stattfinden soll. Die Temperaturen in einem Endlager steigen aufgrund der Wärmeentwicklung beim radioaktiven Zerfall signifikant an. Damit sind die dort herrschenden Temperaturen mit denen zu vergleichen, unter denen hydrothermale Alteration in der Natur stattfindet.

Über historische Zeiträume ist es möglich, die stoffliche Isolation eines Endlagers technisch aufrecht zu erhalten, obwohl ein Endlager nach dem Prinzip des Multibarrierensystems nicht im Gleichgewicht mit der Umgebung steht und thermodynamische Gradienten zwischen den einzelnen Komponenten entstehen. Standortspezifische felsmechanische Aktivität und veränderte Hydrogeologie im Wirtsgestein sowie geochemische Alterationsprozesse der Barrieren können jedoch über geologische Zeiträume nicht ausgeschlossen werden. Dabei können sich Migrationspfade bilden, die Radionuklide aus dem Nahfeld hinaus führen. Gleichzeitig ist damit ein erleichterter Zutritt zum radioaktiven Inventar verbunden .

HAW-Glas kann ohne Wasserkontakt über geologische Zeiträume als stabil betrachtet werden, wie natürliche, nicht radioaktive Analoga zeigen [Mil 2000]. Datierungen natürlicher Gläser zeigten, dass die Mehrzahl jünger als 2 Mio. Jahre sind. Einige von ihnen waren jedoch über 40 Mio. Jahre stabil. Diese alten Gläser wurden vom umgebenden Gestein vor Wasserzutritt geschützt. Der ungewöhnlichste Fund in diesem Zusammenhang ist jedoch das „orange glass“, das auf dem Mond gefunden wurde und auf etwa 3700 Mio. Jahre datiert wurde. Entscheidend für dieses Alter war das fehlende freie Wasser auf dem Mond [Mil 2000]. Wasser in der Erdkruste kann über geologische Zeiträume als omnipräsent betrachtet werden und ist darüber hinaus das häufigste und effektivste Transportmedium zur Ausbreitung von Radionukliden [Kim 1984/91/94, Kle 1988]. Das Eindringen von wässrigen Lösungen in das Nahfeld eines Endlagers, wie in Abbildung 5 dargestellt, ist somit eines der wichtigsten Störfallszenarien und Gegenstand zahlreicher Langzeitsicherheitsanalysen.

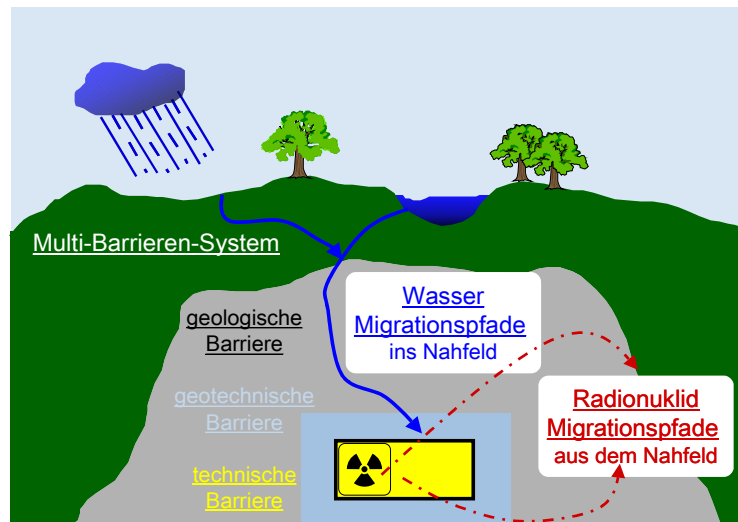


Abbildung 5: Störfallzenario Wasserzutritt durch die Bildung von Migrationspfaden

An den Festkörper/Flüssigkeits-Grenzflächen, wie sie bereits direkt nach der Einlagerung in natürlichen Kluftsystemen des Wirtsgesteins, aber vorzugsweise auch zwischen zwei Barrieren zu erwarten sind, setzt eine Vielzahl chemischer Reaktionen ein. Korrodiert die technische Barriere im Kontakt mit eindringendem Wasser, werden Radionuklide mobilisiert [Kie 2001, Lut 1992]. Der weitere Weg dieser mobilisierten Radionuklide hängt entscheidend von den vorliegenden Spezies ab und somit von den geochemischen Bedingungen. Aus diesem Grund wurde der komplexe Prozess der HAW-Glaskorrosion in zahlreichen Langzeitexperimenten untersucht, um die Freisetzungsrates der Radionuklide unter endlagerrelevanten Bedingungen zu bestimmen [Abd 1997, Abd 1995, Zim 2002]. Glas ist eine metastabile Phase, daher wird die Glasauflösung und die damit verbundene Radionuklidfreisetzung durch die Kinetik des Auflösungsprozesses bestimmt. Im Verlaufe der Korrosion wird die Löslichkeit von amorphem Silica überschritten und die Kondensation von Kieselsäure beginnt. Die Silanol-Gruppen der kondensierten Kieselsäure bilden unter Wasserabspaltung eine poröse, metastabile Gelschicht auf der Glasoberfläche aus, in der sich die schwerlöslichen Actiniden anreichern [Luc 2001/1996, Vid 1995]. In der siliziumreichen Gelschicht sind die Actiniden sowohl relativ zum Glas als auch relativ zur Lösung angereichert [Curti]. Mit fortschreitender Korrosionsdauer wird das Löslichkeitsprodukt verschiedener Mineralphasen erreicht und innerhalb der Gelschicht bilden sich amorphe und kristalline Sekundärphasen (Abbildung 6 a) und b)). Die komplexe Glaszusammensetzung führt zu einer Vielzahl von Alterationsprodukten, wie Laborexperimente und in-situ Feldversuche zur Korrosion von HAW-Glas zeigten. Unter endlagerrelevanten Bedingungen

wurden u.a. Carbonate, Molybdate, Sulfate, unterschiedliche Eisenphasen und Silikate experimentell nachgewiesen und phänomenologisch beschrieben [Luc 1996, Abd 1995/1997, Bos 2002/2004, Zim 2002, Vid 1995]. Eine der Tonmineralphasen konnte von Zwicky et al. 1989 als Li/Mg-reicher Smectit (Hektorit) identifiziert werden.

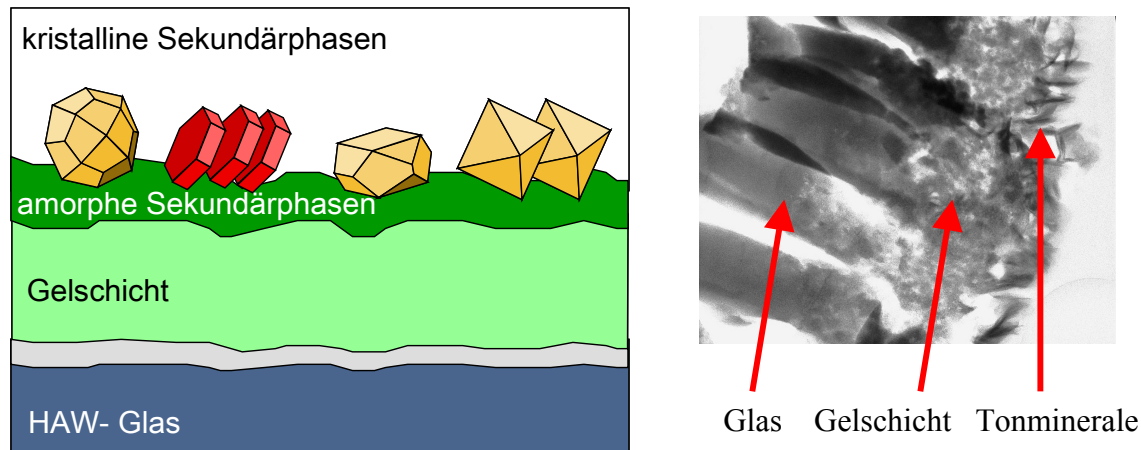


Abbildung 6: a) Schematische Darstellung der HAW-Glaskorrosion mit Ausbildung einer Gelschicht und von amorphen sowie kristallinen Sekundärphasen b) TEM-Aufnahme einer korrodierten Glasoberfläche, mit Nd-Anreicherung in Gelschicht und Tonmineralen. Aufgenommen von Dr. Jean-Louis Crovisier, Centre de Geochemie de la Surface STRASBOURG, Frankreich

Je nach physikalisch-chemischen Randbedingungen können einige der Sekundärphasen die zuvor aus dem Glas mobilisierten Radionuklide in ihre Struktur einbauen, z.B. Powellit [Bos 2002/2004]. Die Retention von langlebigen Spaltprodukten, speziell Actiniden, in einem Endlager wird somit stark von ihren Wechselwirkungen mit Sekundärphasen bestimmt. Bisher war jedoch nicht eindeutig geklärt, ob große, hochgeladene Kationen wie die f-Elemente in die Oktaederschicht von Schichtsilikaten, wie sie bei der HAW-Glaskorrosion nachgewiesen wurden, eingebaut werden können. Studien, in denen Kationen nachträglich über die Zwischenschichten in die bestehende Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder-Struktur eingebracht wurden, zeigten, dass dies mit Kationen bis zur Größe des Cadmiums möglich ist [Mad 1999, Emm 2001]. Dieser Prozess wird in der Literatur unter dem Namen Hofmann-Klemen-Effekt beschrieben [Hof 1950]. Obwohl diese Studien nicht eindeutig klären konnten, ob die Kationen in die Oktaederschicht oder den Siloxan-Kavitäten eingebaut wurden, begründeten sie die These, dass ein oktaedrischer Kationeneinbau bis zu einem Ionradius von 0,95 Å möglich ist.

Es wurde ebenfalls versucht, den kristallchemischen Einbau von Lanthaniden in natürlichen Tonphasen nachzuweisen. In einer der neuesten Studien von Severmann et al. (2004) wurde eine Suite von eisenreichen hydrothermalen Sedimenten aus dem aktiven wie auch inaktiven Bereich eines black-smoker-Komplexes am Mittelatlantischen Rücken entnommen. Die Tonminerale (Nontronit) wurden von Karbonaten sowie amorphen Si- und Fe-Phasen gereinigt. Das Kationengemisch der Zwischenschicht wurde durch Kationenaustausch entfernt.

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Analysen ergaben, dass die Tonminerale des aktiven Bereichs direkt aus Mischfluiden (Meerwasser/hydrothermale black-smoker-Fluide) präzipitierten. Im Gegensatz dazu bildeten sich die Tonminerale des inaktiven Bereichs durch Alterationsprozesse der Sedimente [Sev 2004].

Bulk-Sedimente und die Tonfraktion wurden aufgeschlossen und die Konzentration an Lanthaniden gemessen. Aufgrund der sorgfältigen Reinigung sehen die Autoren es als erwiesen, dass die noch vorhandenen Lanthaniden in die Struktur eingebaut wurden. Die trivalenten Lanthaniden substituieren somit Fe^{3+} und Mg^{2+} in der Oktaederschicht der primär wie auch sekundär gebildeten Tonminerale.

Zusätzlich zeigten die Nontronite eine Fraktionierung innerhalb der Lanthaniden-Serie. Die bevorzugte Anreicherung der schweren Lanthaniden im Nontronit im Vergleich zu den Residualphasen wurde von den Autoren mit einer kristallographischen Kontrolle der SEE-Verteilung in den Tonmineralen erklären [Sev 2004].

Die Korrosion des HAW-Glases ist ein komplexer Prozess, bei dem zahlreiche Reaktionen simultan ablaufen. In dem gekoppelten System Glas-Wasser-Sekundärphase ist die Betrachtung einzelner Reaktionen nicht möglich. Für die mechanistische Aufschlüsselung dieser Reaktionen, wie z.B. der Tonmineralbildung, müssen die einzelnen Reaktionsschritte mittels spektroskopischen oder röntgenographischen Methoden isoliert untersucht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde aus diesem Grund die Tonmineralbildung unabhängig vom Glaskorrosionsprozess und unter vereinfachten, kontrollierten Bedingungen betrachtet.

2.4 Wechselwirkungen trivalenter Actiniden mit Tonmineralen

Adsorption und Inkorporation an/in Sekundärphasen als Folge der Glaskorrosion haben einen unmittelbaren Einfluss auf den Quellterm im Nahfeld des Endlagers. Aus diesem Grund wurden relevante Sekundärphasen, zu denen auch die Tonminerale gehören, gezielt für

weiterführende Adsorptions- oder Inkorporationsexperimente herausgegriffen [Stu 2001a, Stu 2001b, Rab 2000, Gec 1999, Sch 1999a, Sch 1999b, Sch 2001, Pan 2003/2004, Chu 1998].

Die Informationen über spezifische Wechselwirkungsmechanismen, die aus Untersuchungen an hochreinen Phasen gewonnen werden, sind die Grundlage für die Entwicklung mechanistischer Modelle. Das übergeordnete Ziel der experimentellen Arbeiten ist es, neue Daten für geochemische Modelle zur Verfügung zu stellen, die belastbare Aussagen zur Langzeitsicherheit gestatten. Häufig wurden in diesen Studien die Wechselwirkungen mit den trivalenten Actiniden wie Curium und Americium untersucht, da sie trotz ihres sehr geringen prozentualen Anteiles im abgebrannten Brennstoff über geologische Zeiträume einen bedeutenden Anteil zur Radiotoxizität liefern.

2.4.1 Aquatische Chemie der trivalenten Actiniden und Lanthaniden

Die Lanthaniden und Actiniden sind dadurch gekennzeichnet, dass bei ihnen die 4f-Orbitale bzw. die 5f-Orbitale sukzessive aufgefüllt werden.

Die Serie der Lanthaniden (Ln) reicht von Cer bis Lutetium und umfasst damit die Elemente der Ordnungszahlen 58 bis 71. Die Serie der Actiniden (An) reicht von Thorium bis zum Lawrencium und umfasst somit die radioaktiven und künstlichen Elemente der Ordnungszahl 90 bis 103. Die beiden namengebenden Elemente Lanthan und Actinium sind echte Glieder der dritten Nebengruppe und zählen daher nicht zu den Lanthaniden bzw. Actiniden. Sie werden jedoch häufig mit einbezogen, weil sie den Lanthaniden / Actiniden sehr ähnlich sind.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	...	...	...						
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Abbildung 7: Einordnung der f-Elemente in das Periodensystem der Elemente

Die Energien der nd-Orbitale und der (n-1)f-Orbitale liegen so dicht beieinander, dass ihre relative Lage zueinander von der Abschirmung der d-Orbitale durch die nah am Kern liegenden f-Orbitale abhängt. Die Effektivität der Abschirmung wird wiederum von der individuellen Orbitalbesetzung bestimmt. Die Elektronenkonfigurationen der ungeladenen Atome weisen daher einige Unregelmäßigkeiten auf. Abbildung 8 zeigt, bei welchem Element eine $f^m s^2$ -Konfiguration oder eine $f^{m-1} d^1 s^2$ -Konfiguration energetisch günstiger ist, m ist die Summe der f-Elektronen und der d-Elektronen der nächst höheren Schale. Im Gegensatz zu den ungeladenen Atomen haben die trivalenten Kationen der f-Elemente alle die gleiche Elektronenkonfiguration $f^m d^0 s^0$.

Durch die Besetzung der f-Orbitale, deren maximale und minimale Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit sehr nah am Kern liegt, verringern sich sowohl ihre Energie als auch die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktion. Aus diesem Grund nimmt mit zunehmender Kernladungszahl der Ionenradius systematisch ab, die sogenannte Lanthaniden-/Actinidenkontraktion [Huh 1988].

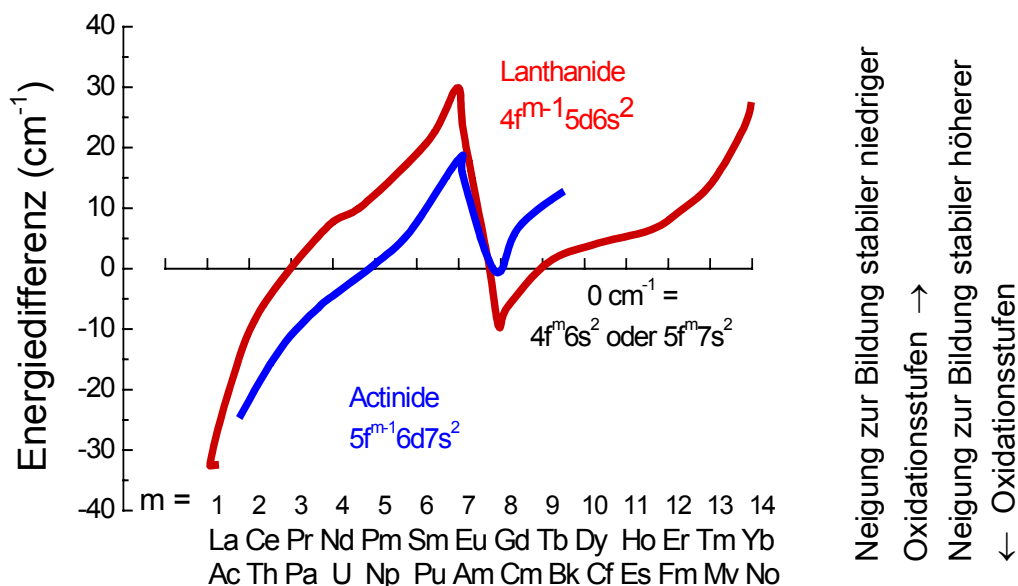


Abbildung 8: Ungefährer Energieunterschied zwischen den beiden möglichen Elektronenkonfigurationen $f^m s^2$ und $f^{m-1} d^1 s^2$.

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. Dies ermöglicht den 5f-Elektronen im Gegensatz zu den 4f-Elektronen an chemischen Bindungen teilzunehmen. Für die Actiniden Pu, U und Np und besteht somit die Möglichkeit, eine Vielzahl von Oxidationsstufen anzunehmen. Mit steigender Ordnungszahl Z verringert sich jedoch die räumliche 5f-Ausdehnung und die Chemie der Actiniden ab $Z \geq 95$ ist mit der Chemie der Lanthaniden zu vergleichen. Die chemischen Eigenschaften dieser Actiniden ähneln in so starkem Maße denen der trivalenten Lanthaniden, dass die inaktiven Lanthaniden als Homologe der Actiniden eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit ist Eu(III) als chemisches Homolog für die in abgebrannten Brennelementen auftretenden Actiniden Cm(III) und Am(III) eingesetzt worden.

In aquatischen Systemen bestimmen die physikalischen und chemischen Bedingungen das Verhalten der f-Elemente. Für die Synthese von Tonmineralen in Anwesenheit von Lanthaniden oder Actiniden sowie Adsorptionsexperimente ist neben den Einflussgrößen Temperatur, Ionenstärke und Redoxpotential der pH-Wert der wichtigste Parameter, da er signifikant die vorliegenden Spezies bestimmt. Im pH-Bereich zwischen 2 und 5 existiert das An-Aquoion, das von 9 Wassermolekülen koordiniert wird. Ab pH 6,5 liegen die beiden Hydrolysespezies $\text{An}(\text{OH})^{2+}$ und $\text{An}(\text{OH})_2^+$ vor. Erst im stark basischen pH-Bereich fällt amorphes An-Hydroxid aus [Nec 1998].

Im Gegensatz zu den d-Übergangsmetallen besitzen die f-Elemente eine geringe Polarisierbarkeit. Damit gehören sie zu den harten Pearsonsäuren, die sich bevorzugt mit harten Basen verbinden [Kim 1986]: $\text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \dots > \text{ClO}_4^-$

Die Speziesverteilung reagiert daher sensibel auf die Gegenwart von Komplexbildnern wie CO_3^{2-} oder F^- . Bei Adsorptions- und Inkorporationsexperimenten muss die Karbonatkomplexierung der f-Elemente mit dem CO_2 der Luft einkalkuliert werden, da sie nur unter kontrollierter Atmosphäre ausgeschlossen werden kann.

2.4.2 Kristallchemie der Tonminerale

Die atomare Struktur der Tonminerale ist aus $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern (T) und $[\text{M}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaedern (O) aufgebaut. Die $[\text{M}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaeder sind kantenverknüpft und bilden eine 2-dimensionale Oktaederschicht. Die SiO_4 -Tetraeder sind 2-dimensional so miteinander verknüpft, dass jeweils drei Sauerstoffatome Sauerstoffbrücken zu den benachbarten Tetraedern bilden, während das vierte Sauerstoffatom aus dieser verknüpfenden Ebene herausragt. Die Sauerstoffatome der SiO_4 -Basisschicht bilden so das pseudohexagonale

Netzwerk der 001-Basisfläche. Die freie Tetraederspitze zeigt sowohl bei den Zweischicht-, als auch bei den Dreischichtstrukturen in Richtung der Oktaederschicht. Jedes $[M(O,OH)_6]$ -Oktaeder ist so angeordnet, dass es mit einer Dreiecksfläche auf den Spitzen der Tetraederschicht liegt. Dabei bilden zwei Oktaederecken durch Kondensation Sauerstoffbrücken mit den SiO_4 -Tetraedern, die dritte Ecke „schwebt“ in dem pseudohexagonalen Ring der 001-Basissschicht, einer Siloxan-Kavität. Beim Hektorit folgt nun, wie bei allen Dreischichtsilikaten, die zweite SiO_4 -Tetraederschicht, die auf gleiche Weise mit der Oktaederschicht verknüpft ist. Die Sauerstoffionen der „frei schwebenden“ Ecken haben zur Bindungsabsättigung ein Proton gebunden, damit ist ein Metallion der Oktaederschicht jeweils von 4 Sauerstoffatomen und 2 Hydroxylgruppen koordiniert [Rös 1991].

2.4.3 Funktionelle Oberflächengruppen

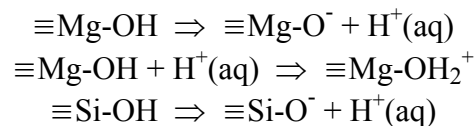
Die funktionellen Oberflächengruppen der Schichtsilikate sind aufgrund ihrer strukturellen Anisotropie bestimmten Flächen zugeordnet, insbesondere (1) den Siloxankavitäten der Basisfläche, (2) den (hk0)-Kantenflächen. Damit unterscheiden sich die Kristallflächen auch in ihrem Retentionspotential.

Die Siloxankavitäten der 001-Basissschicht sind funktionelle Oberflächengruppen, die als chemisch reaktive, molekulare Einheiten beschrieben werden können. Sie sind fest in die Oberflächenstruktur des Schichtsilikates eingebaut, werden aber immer von den benachbarten Kationen beeinflusst [Spo 1984]. Die Reaktivität der Siloxankavitäten wird somit überwiegend von der Ladungsverteilung in der Tetraederschicht, und damit vom Grad der gekoppelten Substitution, bestimmt [Spo 1998, Stu 1992]. Wenn im näheren Bereich einer Siloxankavität kein positives Ladungsdefizit entstanden ist, wirkt die Siloxankavität als schwacher Elektronendonator, der überwiegend neutrale Dipolmoleküle bindet. Die 001-Basisfläche bildet daher mit den hydratisierten Aquoionen der f-Elemente physisorbierte Oberflächenkomplexe, die auf elektrostatischen und van-der-Waals-Wechselwirkungen beruhen. Die Physisorption wird aus diesem Grund auch als unspezifischer Adsorptionsmechanismus beschrieben. Die auftretenden Bindungsenergien sind gering, daher wirkt die Physisorption über weite Entfernungen. Die Hydrathülle der adsorbierten Kationen bleibt vollständig erhalten.

An den (hk0)-Kantenflächen mit ihren gebrochenen und nicht gesättigten Bindungen befinden sich hydratisierte Kationen, die als funktionelle Oberflächengruppen wirken. Beim Hektorit

handelt es sich dabei um die Silanol- ($\equiv\text{Si-OH}$) und Magnesium-Hydroxyl-Gruppen ($\equiv\text{Mg-OH}$).

Welche Spezies vorliegt, ist häufig vom pH-Wert abhängig. Die Mg-Hydroxylgruppen besitzen amphoteren Charakter und können in Abhängigkeit vom pH-Wert sowohl als Base als auch als Säure vorliegen. Aufgrund der höheren Wertigkeit des Si neigen die daran gebundenen OH-Gruppen lediglich dazu, Protonen zu dissoziieren:



[Nagy 1995, Stumm 1992, Sposito 1998]

Für die Schichtsilikate sind die protonierten oder deprotonierten und damit geladenen Metallkationen die wichtigsten aktiven Plätze, da Kationen durch Austauschreaktionen mit struktureigenen Protonen an die Oberfläche gebunden werden. Bei dieser spezifischen Adsorption bildet sich unter Abspaltung von Wassermolekülen aus der Hydrathülle eine kovalente Bindung zwischen Kation und (hk0)-Kantenfläche. Dieser nur über kurze Entfernungen wirkende Mechanismus wird auch als Chemisorption beschrieben und weist im Vergleich zur Physisorption höhere Bindungsenergien auf.

Diese zwei unterschiedlichen Adsorptionsprozesse erzeugen ein hohes Retentionspotential für Actiniden. Speziell zur Adsorption von Cm und Eu an unterschiedlichen Materialien, unter anderem auch an Tonminerale, sind Untersuchungen durchgeführt worden, die bereits ein detailliertes Prozessverständnis der unterschiedlichen Adsorptionsmechanismen liefern [Stu 2001a, Stu 2001b, Rab 2000, Gec 1999, Tak 1998, Chu 1998, Pan 2002, Sch 1999a, Sch 1999b, Sch 2001].

Darüber hinaus ermöglicht die komplexe Struktur der Schichtsilikate auch den Austausch der zwischen die TOT-Schichten eingelagerten hydratisierten Kationen [Alb 2001]. Dieser Sorptionsmechanismus wird signifikant von den elektrostatischen Eigenschaften der Siloxankavitäten beeinflusst und damit von der chemischen Zusammensetzung des Tonminerals. In Abhängigkeit von ihrer Ladung geben die Zwischenschichtionen einen Teil ihrer Hydrathülle ab, wenn sie zwischen die TOT-Schichten wandern.

Neben einfachen hydratisierten Ionen können auch organische Moleküle in die Zwischenschichten wandern. In diesem Zusammenhang ist es entscheidend, dass starke Komplexbildner wie Tributyl-Phosphat Eu-Ionen komplexieren und in die Zwischenschichten von Hektorit gelangen können. Dabei erhöht sich der Netzebenenabstand auf etwa 18 Å [Har

1995/1998]. Bei der Synthese des Hektorits wird das organische Additiv Tetraethylammoniumchlorid eingesetzt, es kann jedoch ausgeschlossen werden, dass es Eu(III) komplexiert und in die Zwischenschicht einlagert.

Diese drei Sorptionsprozesse, die die Wechselwirkungen zwischen Spezies in Lösung und bereits aufgebauten TOT-Strukturen beschreiben, reagieren empfindlich auf Veränderungen der geochemischen Randbedingungen wie z.B. pH-Wert, Ionenstärke. Die Toleranz der immobilisierenden Mechanismen gegenüber sich verändernden geochemischen Randbedingungen ist jedoch ein ganz wesentlicher Aspekt für die Langzeitsicherheitsforschung. Im Gegensatz dazu ist bei der Mineralneubildung der kristallchemische Einbau ein weiterer möglicher Wechselwirkungsmechanismus, der aus diesem Grund von besonderem Interesse ist. Der Einbauprozess von f-Elementen in Schichtsilikate wurde bisher noch nicht systematisch untersucht, aber eine neue Studie von Spagnuolo et al., (2004) hat sich mit der Kopräzipitation zweiwertiger Kationen mit Hektorit beschäftigt und kam zu dem Schluss, dass der oktaedrische Einbau von Cu(II), aber nicht von Pb(II) 0,95 Å möglich sei.

Die in die Tetraeder- oder Oktaederschichten eingebauten Kationen sind nach Pauling möglichst dicht von Sauerstoffen umgeben und das Kation verliert beim Einbau seine gesamte Hydrathülle. Der Verlust der gesamten Hydrathülle und der Einbau in ein starres Kristallgitter beeinflusst das Ligandenfeld eines f-Elementes signifikant.

In Abbildung 9 sind die möglichen Wechselwirkungen von Actiniden mit Schichtsilikaten dargestellt, sie erfolgt über die Bildung von

1. physisorbierten Oberflächenkomplexen (engl. outer-sphere complex)
2. chemisorbierten Oberflächenkomplexen an den (hk0)-Kantenflächen (engl. inner-sphere complex)
3. Kationenaustauschprozesse in den Zwischenschichten
4. oder kristallchemischer Einbau auf regulären Gitterplätzen

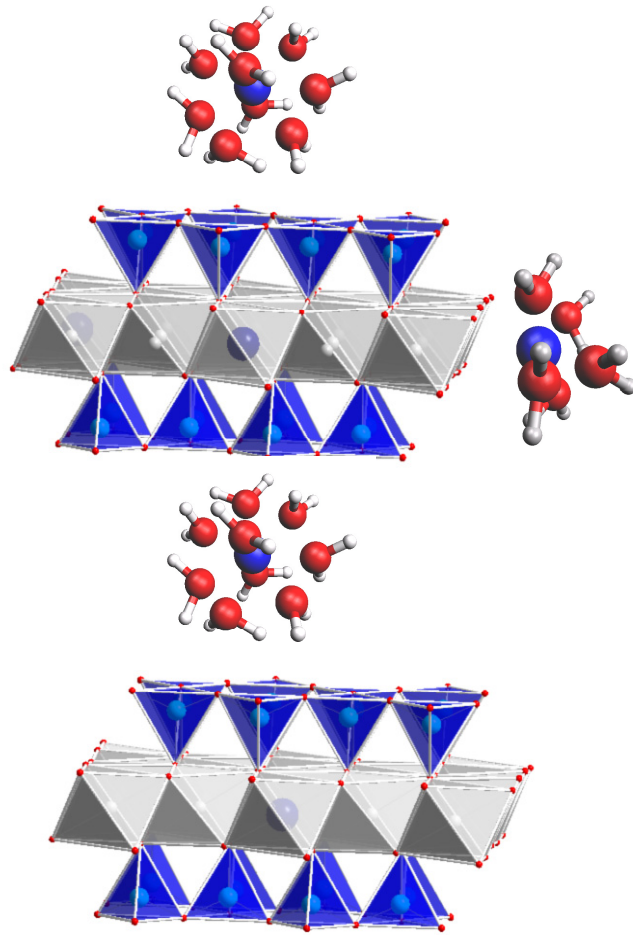


Abbildung 9: Die unterschiedlichen Wechselwirkungsmechanismen zwischen trivalenten Actiniden und Tonmineralen

2.4.4 Schichtsilikate

Schichtsilikate sind für ihre chemische Variabilität bekannt. Im wesentlichen werden sie jedoch aus den beiden Strukturelementen Tetraederschicht (T) und Oktaederschicht (O) aufgebaut (Abbildung 10), die sich in ihrer Klassifikation widerspiegeln.

Die Schichtsilikate werden zunächst nach Schichttypen unterschieden, die sich aus der unterschiedlichen periodischen Anordnung der TOT-Schichten ergibt:

Zweischichtsilikate: eine O- und eine T- Schicht, 1:1

Dreischichtsilikate: zwei O- und eine T - Schicht, 2:1

TOT-Schichten können durch eine weitere Oktaederschicht verknüpft werden, wie bei den Chloriten, 2:1:1

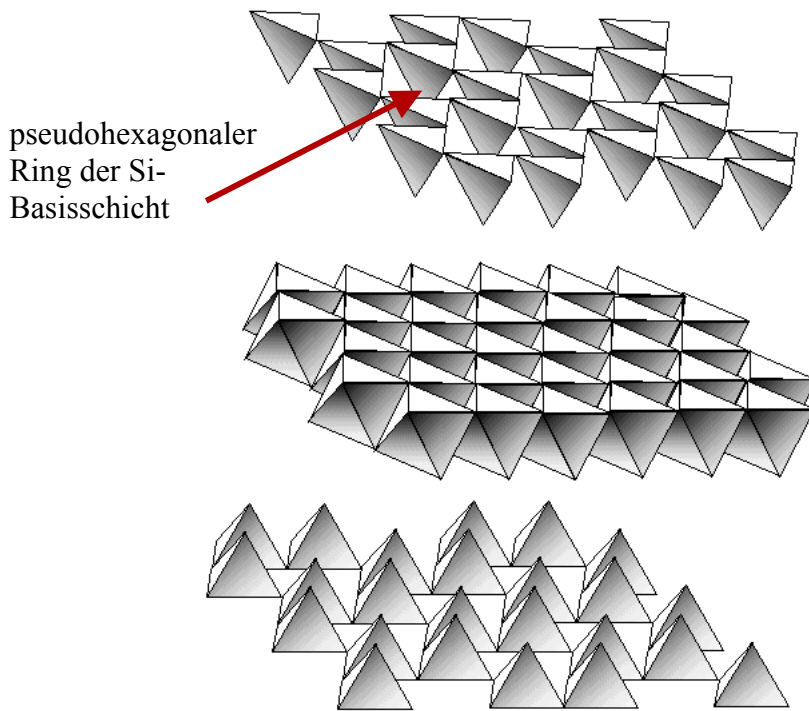


Abbildung 10: Tetraeder- und Oktaederschichten eines 2:1-Schichtsilikates

Die Ladung der Oktaederkationen beeinflusst die Anzahl der besetzten Oktaederplätze. Sind die Oktaedermitten mit zweiwertigen Kationen besetzt (speziell Mg^{2+}), müssen wie beim Hektorit 3/3 der Sauerstoff-Oktaeder für einen Ladungsausgleich besetzt werden. Es handelt sich in diesem Fall um trioktaedrische Schichtsilikate.

Bei einem dioktaedrischen Schichtsilikat sind die Oktaedermitten mit dreiwertigen Kationen (speziell Al^{3+} und Fe^{3+}) besetzt. Für einen Ladungsausgleich müssen lediglich 2/3 der Oktaeder besetzt werden. Zusätzlich erzeugt die Substitution stärker oder schwächer geladener Kationen sowohl innerhalb der Tetraederschichten als auch der Oktaederschicht eine permanente Ladung z [Spo 1998]. z dient neben der Unterteilung der Schichttypen als weiteres Klassifizierungsmerkmal, wie es in Tabelle 1 dargestellt ist. Im Hektorit erzeugt die Substitution von Mg^{2+} durch Li^+ eine mittlere permanente Ladung, wie es für die Klassifizierung der Smectitfamilie typisch ist. Die Oktaederplätze können durch Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Li^+ sowie tetravalentes Ti ersetzt werden [Dee 1992 und Bri 1980].

Die kristallchemische Variabilität natürlicher Schichtsilikate führt zu der Frage, ob auch trivalente Actiniden in die Kristallstruktur eingebaut werden können.

Bei den 2:1-Schichtsilikaten, zu denen die Familie der Smectite gezählt wird, führt die permanente Ladung z zu folgender Einteilung:

z	Gruppe	Untergruppe	Spezies
$z \sim 0$	Talk- Pyrophyllit	(tri) (di)	Talk Pyrophyllit
$z \sim 0,2 - 0,6$	Smectite	(tri) (di)	Saponit, Hektorit, Stevensit, Saukonit Montmorillonit, Beidellit, Nontronit
$z \sim 0,6 - 0,9$	Vermiculite	(tri), (di)	
$0,6 > z < 0,9$	Illite	(di)	Illit, Glaukonit Celadonit
$z \sim 1,0$	Glimmer	(tri) (di)	Biotit, Phlogopit, Lepidolith Muskovit, Paragonit

Tabelle 1: Klassifizierung der 2:1-Schichtsilikate und Unterteilung in dioktaedrisch (di) und trioktaedrisch (tri)

2.4.5 Der trioktaedrische Mg/Li-Smectit: Hektorit

Das Mineral Hektorit wurde 1936 erstmals von Foshag und Woodford unter dem Namen „bentonitic magnesian clay mineral from California“ in der Literatur erwähnt [Fos 1936]. Die dort vorkommenden ursprünglichen vulkanischen Tuffe und Aschen haben einen hohen Glasanteil enthalten. Im Umfeld von heißen Quellen setzten hydrothermale Verwitterungsprozesse ein, bei denen sich Hektorit als Sekundärphase bildete. Die Tonsubstanz ist hauptsächlich in den glasigen Bestandteilen zu finden.

Mit dem Fund dieses Magnesiumsilikates in Kalifornien wurden die Arbeiten zur Mg-Al-Mischkristallreihe von Noll unterstützt [Nol 1940, Nol 1935]. Strese und Hofmann kamen zu dem Schluss, dass die chemische Zusammensetzung der Smectitgruppe (damals als Montmorillonitgruppe im weiteren Sinne bezeichnet) nicht nur von der lückenlosen Mischung des Al-Endgliedes Montmorillonit und dem Fe-Endglied Nontronit begrenzt wird, sondern eine lückenlose Mischung mit Magnesium existiert. Aus diesem Grund haben sie versucht das Mg-Endglied, das sein natürliches Vorkommen auf der kalifornischen Insel Hector hat, zu synthetisieren [Str 1941]. Da ihnen die hydrothermale Synthese einzelner Magnesiumsilikatschichten gelang, sahen sie ihre These bestätigt und benannten das Mg-Endglied 1941 nach seinem damaligen Fundort als Hectorit. Im Laufe der Zeit bürgerte sich im deutschen Sprachraum die Schreibweise Hektorit ein.

Das Vorkommen von Lithium in ausreichenden Mengen ist auf wenige Lokalitäten beschränkt, Kalifornien, Arizona, Nevada, Frankreich und Türkei. Daher ist Hektorit ein seltener Vertreter der Smectite. Dennoch gehört Hektorit mit den anderen trioktaedrischen Mg-Smectiten Saponit und Stevensit zu der am weitesten verbreiteten Gruppe der authigen gebildeten Smectite.

Im HAW-Glas ist der Li-Anteil im Vergleich zum Mg-Anteil hoch, bei Wasserezutritt stellt sich daher im Korrosionsraum des Glases ein vergleichbar günstiges hydrothermales Hektorit-Bildungsmilieu ein. Zwicky et al. konnten bereits 1989 Hektorit als HAW-Korrosionsprodukt nachweisen.

2.5 Stabilität von Schichtsilikaten

Kristallchemisch eingebaute Actiniden werden erneut freigesetzt, wenn die Struktur des Wirtsminerals unter veränderten geochemischen Bedingungen instabil wird. Für eine belastbare Aussage zur Langzeitsicherheit ist daher die Stabilität von Sekundärphasen über

einen längeren Zeitraum von Bedeutung, sobald zuvor mobilisierte Radionuklide in ihre Struktur eingebaut sind. Von besonderem Interesse ist dann auch der Einfluss der substituierten Kationen auf die Stabilität der Sekundärphasen.

Thermodynamik

Löslichkeitsexperimente werden durchgeführt, um die freie Standardbildungsenthalpie ΔG_f° eines Minerals zu bestimmen, das als Reinphase vorliegt. Bei Tonmineralen handelt es sich meistens um komplex zusammengesetzte Mischphasen, die nicht als ideale Mischphasen betrachtet werden können. Daher kann dieser Ansatz nur für ausgewählte Tonminerale angewendet werden. Die chemische Zusammensetzung der Tonminerale ist so variabel, dass sie von Lokalität zu Lokalität unterschiedlich ist. Es kann nicht einmal sichergestellt werden, dass die Tonminerale innerhalb einer Fundstelle chemisch identisch sind.

Für Tonminerale werden aus diesem Grund unterschiedliche theoretische Ansätze verfolgt, die auf die individuelle Tonprobe angewendet werden können.

Chermak und Rimstidt (1990) approximierten die freie Standardbildungsenthalpie komplexer Silikate aus den Beiträgen der verschiedenen Polyederkomponenten. Dieser Ansatz wurde bei Tonmineralen erfolgreich angewendet, die in der Natur sehr häufig sind, für die es aber nur eine geringe Datenbasis für ΔG_f° gibt [Che 1990]. Eine umfangreiche Datenbasis wurde numerisch angepasst, um den Beitrag der einzelnen Metalloxide zum Gesamt- ΔG_f° zu bestimmen. Die nach dieser Methode ermittelten Werte für ΔG_f° stimmen mit experimentellen Daten gut überein, sind jedoch mit einem Fehler behaftet, der um die 50 kJ/mol liegen kann [Vie 2002]. Bei Kationensubstitution im Spurenbereich liegt die Änderung von ΔG_f° innerhalb dieses Fehlers.

Eine verfeinerte Methode zur Abschätzung der freien Standardbildungsenthalpie von Tonmineralen wurde von Vieillard publiziert (2000, 2002). Die freie Standardbildungsenthalpie eines Tonminerals setzt sich demnach ebenfalls aus der Summe der freien Standardbildungsenthalpie der an der Silikatstruktur beteiligten Oxide zusammen, $\Delta G_f^\circ(M_iO_{xi})$, berücksichtigt aber die spezifischen strukturellen Charakteristika der Tonminerale, ΔG_{ox}° .

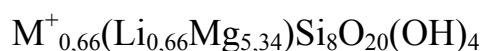
$$\Delta G_f^\circ(\text{clay}) = \sum \Delta G_f^\circ(M_iO_{xi}) + \Delta G_{ox}^\circ \quad (\text{Gleichung 1})$$

Der „Korrekturfaktor“ ΔG_{ox}° basiert auf dem Parameter $\Delta G_{O^-M^{z+}}(\text{clay})$, der die Sauerstoff-Affinität des Kations M^{z+} innerhalb der Tonmineralstruktur repräsentiert. $\Delta G_{O^-M^{z+}}(\text{clay})$ charakterisiert die Elektronegativität eines Kations in Abhängigkeit von seinem Gitterplatz

und wird in diesem Modell als konstant angesehen. Der Parameter $\Delta_G O^{\bar{}} M^{z+}(\text{clay})$ wird aus bekannten Löslichkeitsdaten einfacher Tonminerale und aus berechneten ΔG° -Daten der Oxide gewonnen, indem die Differenz der freien Enthalpie minimiert wird.

Für die Berechnung von $\Delta G^\circ_{\text{ox}}$ wird die Elektronegativitätsdifferenz zwischen jeweils zwei benachbarten Kationen berechnet ($\Delta_G O^{\bar{}} M1^{x+}(\text{clay}) - \Delta_G O^{\bar{}} M2^{y+}(\text{clay})$). Dabei müssen die unterschiedlichen Gitterplätze eines Kations berücksichtigt werden. Diese Werte werden mit den Produkten der Molfraktionen eines Sauerstoffatoms, das die zwei entsprechenden Kationen verbindet, multipliziert. Die Summe aller möglichen Kation/Kation-Nachbarschaften wird durch $\Delta G^\circ_{\text{ox}}$ repräsentiert.

Mit dieser Methode wurde die freie Standardbildungsenthalpie eines idealisierten Hektorites berechnet:



Für einen reinen Mg/Li-Hektorit, der in der Besetzung der Oktaeder- und Tetraederplätze dem organo-Hektorit entspricht [Carrado 1997], konnte eine freie Standardbildungsenthalpie von $-5505,1$ kJ/mol berechnet werden. Für alle Berechnungen wurde anstelle von TEA Na^+ als Zwischenschichtkation eingesetzt.

Vieillard (2004) stellte für diese Arbeit zusätzliche Daten zur Verfügung, die die Berechnung der freien Standardbildungsenthalpie eines europiumhaltigen Hektorits ermöglichte. $\Delta G^\circ_f \text{Eu}_2\text{O}_{3(\text{kubisch})} = -1564,9$ kJ/mol [Rard, 1985] $\Delta G^\circ_f \text{Eu}^{3+}_{(\text{aq})} = -574,463$ kJ/mol [Morss, 1976].

Die oktaedrische Li-Besetzung wurde konstant gehalten, da sie einen signifikanten Einfluss auf die berechnete freie Standardbildungsenthalpie hat. In der Struktur substituieren 0,025 Eu-Atome pro Formeleinheit jeweils 0,025 Mg-Atome. Dieser Substitutionsgrad ist mit dem des synthetisierten HecEu_1 zu vergleichen. Das aufgrund des Valenzunterschiedes auftretende Ladungsdefizit ist durch die Anpassung der Na-Zwischenschichtkationen kompensiert worden. Dabei zeigte sich bei einer Substitution von 1% der Oktaederplätze durch Eu(III) eine leicht destabilisierende Tendenz durch die Erhöhung der freien Standardbildungsenthalpie um 2,7 kJ/mol. Mit zunehmender Substitution von Mg durch Eu nimmt dieser Trend zu und bei einer Substitution von 0,2 Eu-Atomen pro Formeleinheit (7,5% der Oktaederplätze) erhöht sich ΔG°_f signifikant um 21 kJ/mol [Vieillard 2000 und 2002].

Formeleinheit ΔG°_f [kJ/mol]

$Na_{0,33}(Li_{0,33}Mg_{2,67})Si_4O_{10}(OH)_2$ **-5505,1**

$Na_{0,305}(Li_{0,33}Mg_{2,645}Eu_{0,025})Si_4O_{10}(OH)_2$ -5502,4

$Na_{0,305}(Li_{0,33}Mg_{2,645}Al_{0,025})Si_4O_{10}(OH)_2$ -5501,9

$Na_{0,305}(Li_{0,33}Mg_{2,645}Cr_{0,025})Si_4O_{10}(OH)_2$ -5495,4

$Na_{0,305}(Li_{0,33}Mg_{2,645}Fe(III)_{0,025})Si_4O_{10}(OH)_2$ -5491,4

$Na_{0,13}(Li_{0,33}Mg_{2,47}Eu_{0,2})Si_4O_{10}(OH)_2$ -5483,8

$Na_{0,13}(Li_{0,33}Mg_{2,47}Al_{0,2})Si_4O_{10}(OH)_2$ -5479,7

$Na_{0,13}(Li_{0,33}Mg_{2,47}Cr_{0,2})Si_4O_{10}(OH)_2$ -5427,2

$Na_{0,13}(Li_{0,33}Mg_{2,47}Fe(III)_{0,2})Si_4O_{10}(OH)_2$ -5395,5

Zum Vergleich wurde ΔG°_f bei einer Mg-Substitution durch andere trivalente Kationen, wie sie durchaus in der Natur als Oktaederkation zu beobachten sind, berechnet:

Nontronit (idealisiert): $Na_{0,35}Fe(III)_2(Si_{3,65}Al_{0,35})O_{10}(OH)_2$ [Dee 1992]

Beidellit (idealisiert): $Na_{0,35}Al_2(Si_{3,65}Al_{0,35})O_{10}(OH)_2$ [Dee 1992]

Volkhonskoit: $Mg_{0,28}(Cr_{1,0}Fe_{0,5}Al_{0,4})Si_{3,4}Al_{0,2}O_{10}(OH)_2$ [Bri 1984]

Der Substitutionsgrad bei der Berechnung betrug ebenfalls 0,025 bzw. 0,2 Atome pro Formeleinheit und alle anderen Parameter wurden konstant gehalten. Dabei zeigte sich, dass es zwar energetisch ungünstig ist Eu(III) anstelle von Mg(II) in die Oktaederschicht einzubauen, dass aber der Effekt von Al (0,5 Å) mit 25 kJ/mol in der gleichen Größenordnung liegt. Signifikant ungünstiger ist der Einbau der gleichen Menge Cr(III) und vor allem Fe(III). Die Substitution durch Cr erhöht ΔG°_f um 78 kJ/mol und die durch Fe(III) um 109 kJ/mol. Dieser Effekt scheint jedoch nicht zwangsläufig vom Ionenradius abhängig zu sein, da Eu(III) mit 0,95 Å in oktaedrischer Koordination im Vergleich zum Cr mit 0,64 Å und Fe(III) mit 0,67 Å sehr groß ist.

Dieser gegenläufige Trend des Einflusses auf die freie Standardbildungsenthalpie und des Ionenradius wurde bereits bei zweiwertigen Kationen dokumentiert. Die Arbeit von Vieillard (2002) zeigte, dass die Substitution des Mg (0,72 Å) durch das vergleichsweise kleine Ni(II)-

Ion (0,69 Å) die freie Standardbildungsenthalpie von Talk sowie Muskovit stärker erhöht als das sehr große Mn(II)-Ion (0,83 Å).

Unter der Annahme, dass dieses Konzept auf europium- bzw. curiumhaltige organo-Hektorite anwendbar ist, sollte der Einbau trivalenter f-Elemente prinzipiell möglich sein. Kationensubstitutionen, die thermodynamisch wesentlich ungünstiger sind als der Einbau von Europium, werden in der Natur an zahlreichen Beispielen beobachtet. Es gibt auch Hinweise auf natürlich gebildete Smectite, die Lanthaniden in ihre Oktaederschicht eingebaut haben [Sev 2004]. Allerdings reicht ein rein thermodynamischer Ansatz nicht aus, um die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Hektorite korrekt zu beschreiben.

Vor diesem Hintergrund scheint es sinnvoll, auch strukturelle Aspekte beim kristallchemischen Einbau der trivalenten f-Elemente zu betrachten. Beim Einbau eines Fremdions auf dem Gitterplatz eines Wirtsminerals wird das Gitter lokal deformiert, was zum Anstieg der Standardbildungsenthalpie ΔH führt. Dies bedeutet, je stärker das Gitter deformiert wird bzw. je größer das Fremdion, desto instabiler ist das Gitter. Somit werden Mischphasen bei niedrigen Temperaturen destabilisiert. Gleichzeitig steigt mit zunehmender Unordnung die Entropie. Die Entropie ist mit der Temperatur korreliert, daher werden Mischphasen mit zunehmender Temperatur stabiler.

$$\Delta G^\circ_f = \Delta H^\circ_f - T\Delta S \quad (\text{Gleichung 2})$$

Mit der lokalen Deformation ist bereits der Einbau von Spurenelementen in Kristalle, die mit einer koexistierenden Schmelze im thermodynamischen Gleichgewicht stehen, erfolgreich quantitativ vorhergesagt worden. Unterschiedlich geladene Kationen können in diesem Modell mit Hilfe eines mineral- und gitterplatzspezifischen Faktors berücksichtigt werden (Blundy & Wood 1994).

Im Rahmen des Blundy & Wood-Modells wird die lokale Deformation des jeweiligen Kristallgitters über den Young-Modul E approximiert. Der Young-Modul kann aus den elastischen Konstanten berechnet werden und repräsentiert eine makroskopische Größe. Für die unterschiedlichen Gitterplätze der Pyroxen-Struktur wurde E bestimmt [Blundy & Wood 1994]. Für TOT-Strukturen wurde bisher lediglich der Young-Modul der Volumenstruktur charakterisiert [McN 1993], der für die Berechnung nach dem Blundy & Wood-Modell nicht spezifisch genug ist. Bei bekanntem E kann die Verzerrungsenergie ΔG_{strain} um das substituierende Kation i in Abhängigkeit vom Ionenradius berechnet werden.

$$\Delta G_{strain} = 4\pi EN_A \left[\frac{r_0}{2} (r_i - r_0)^2 + \frac{1}{3} (r_i - r_0)^3 \right] \quad (\text{Gleichung 3})$$

E = Young-Modul des Kristalls

r_i = Radius des substituierenden Kations (Europium 0,95 Å)

r_0 = Radius des regulären Strukturkations (Magnesium 0,72 Å)

N_A = Avogadro Konstante ($N_A = 6,022\,135\,5 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Unabhängig von dieser Betrachtung kann die Überprüfung der geometrischen Verhältnisse wichtige Hinweise geben, ob die Größenverhältnisse den Einbau von Eu auf den sauerstoffkoordinierten Mg-Plätzen der TOT-Struktur erlauben.

Nach Goldschmidt hat das Kation eine ideale Größe für einen Gitterplatz, wenn es alle Nachbarn „berührt“, damit ist der Wert des Kationen/Anionen-Radienquotienten für jeden Gitterplatz charakteristisch. Ist das Kation kleiner als der Gitterplatz, wird es in den meisten Fällen eine andere Struktur bevorzugen. Ist das Kation größer als der Gitterplatz, werden die koordinierenden Anionen auseinander gedrückt und die Struktur verzerrt sich.

Für Oktaederplätze ergibt sich aufgrund der geometrischen Anordnung ein theoretischer Bereich des Radienquotienten, innerhalb dessen eine oktaedrische Koordination bevorzugt wird, $R_K/R_A = 0,414-0,732$. Europium als Vertreter der Lanthaniden und Curium als Vertreter der Actiniden wären demnach mit einer oktaedrischen Sauerstoffkoordination im Tonmineral kompatibel:

$$\text{Eu(III)}^{[6]}: 0,95/1,40 = 0,678$$

$$\text{Cm(III)}^{[6]}: 0,97/1,40 = 0,693$$

[Sha 1976]

Bei einem oktaedrischen Einbau eines f-Elementes müsste sich jedoch der Gitterplatz aufweiten und die TOT-Struktur würde sich lokal verzerren.

Neben den thermodynamischen Randbedingungen und den geometrischen Verhältnissen spielt die Kinetik für den Einbau von Fremionen beim Kristallwachstum eine zentrale Rolle. Es ist bekannt, dass Elemente, die aufgrund der Größen- und Ladungsverhältnisse für eine Struktur inkompatibel sind, bei hohen Fällungs-/Wachstumsraten in ein Wirtsmineral eingebaut werden können [Rimstidt 1998].

Kinetik

Für Gleichgewichtsbedingungen ist zu erwarten, dass die Besetzung der Oktaederplätze mit f-Elementen gering sein wird, aber kinetische Effekte können den Substitutionsgrad signifikant erhöhen. Die Abhängigkeit des Substitutionsgrades von der Präzipitationsrate ist besonders gut an Carbonaten wie z.B. Calcit dokumentiert. Bei nahezu Gleichgewichtsbedingungen zeigte sich Mn(II) aufgrund der hohen Anreicherung im Calcit als kompatibles Kation, während Sr(II) nur in Spuren eingebaut wurde. Mit zunehmend kinetischem Einfluss durch Erhöhung der Präzipitationsrate zeigte sich jedoch, dass die Konzentration des kompatiblen Mn um Größenordnungen abnimmt. Im Gegensatz zu dieser Beobachtung stieg die Konzentration des inkompatiblen Sr im Calcit um Größenordnungen an [Rim 1998].

Diese für Ionenkristalle gültige Beobachtung ist nicht notwendigerweise auf Kristalle mit kovalentem Bindungscharakter übertragbar. Ein strukturell mit den Tonen verwandteres System stellen die Fe-Phasen dar, z.B. Goethit und Hämatit. Cornell konnte zeigen, dass in diese nicht sehr flexiblen Strukturen ebenfalls Fremdionen eingebaut werden können. In Goethit wurde Fe^{3+} (0,67 Å) z.B. in Spuren durch das vergleichsweise große Cd^{2+} (0,95 Å) substituiert und in Hämatit durch In^{3+} (0,92 Å) [Cornell, 2003].

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass

- (1) thermodynamisch der Einbau trivalenter f-Elemente möglich sein sollte
- (2) aufgrund struktureller Überlegungen der Einbau trivalenter f-Elemente problematisch, aber keinesfalls ausgeschlossen ist
- (3) vor dem Hintergrund kinetischer Einflüsse der Einbau trivalenter f-Elemente wahrscheinlich ist

Vor diesem Hintergrund sollte der Einbau von f-Elementen in die TOT-Struktur möglich sein. Da die quantitative Beschreibung jedoch sehr komplex ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit lediglich der Verteilungskoeffizient nach Doerner & Hoskins (1925) verwendet [Doe 1925].

Verteilungskoeffizienten

Bei der Bildung von Mineralen in wässriger Lösung ist es nicht nur von Bedeutung zu wissen, ob Spuren eines Kations in die feste Phase eingebaut werden können, sondern auch die Elementkonzentration in einer festen Phase im Vergleich zur koexistierenden Lösung zu

kennen. Die quantitative Beschreibung dieses Verhältnisses eines Elementes A im Vergleich zum Element B wird als Verteilungskoeffizient D bezeichnet. [Doerner & Hoskins 1925].

$$\left(\frac{A}{B}\right)_{\text{Kristall}} = \left(\frac{A}{B}\right)_{\text{Lösung}} \cdot D \quad (\text{Gleichung 4})$$

Zahlreiche Studien und theoretische Betrachtungen haben belegt, dass der Verteilungskoeffizient eines Elementes, das in eine bestimmte Mineralphase eingebaut wird, keine allgemeingültige Konstante ist, sondern in Abhängigkeit von den Bildungsbedingungen um Größenordnungen variieren kann. Der Verteilungskoeffizient ist nur für das berechnete Parameterintervall gültig und ist nicht extrapolierbar.

2.6 Bildung von Tonmineralen in natürlichen Systemen

Für die Synthese von Mineralphasen im Labor, können aus der Betrachtung natürlicher Analoga Hinweise auf Bildungsbedingungen gewonnen werden. Zur Tonmineralbildung sind bereits sehr viele und detaillierte Untersuchungen durchgeführt worden [Jas 1993, Vel 1995]. Tonminerale entstehen durch Neubildung oder Umlagerung bereits gebildeter Schichtsilikate. Diese zwei Ansätze werden auch bei Versuchen zur Tonmineralsynthese verfolgt. Die Bildung von Tonmineralen ist in der Natur in drei Milieus zu beobachten, der Verwitterungszone, im diagenetisch-hydrothermalen Milieu und in geringem Umfang in der marinen sedimentären Reaktionszone [Jas 1993]. Der sedimentäre Reaktionsraum ist durch zunächst intensiven Kationenaustausch mit einem fast konstant zusammengesetzten Meerwasser charakterisiert. Dabei stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Sediment und Meerwasser ein. Die langsame Absenkung des Meeresbodens und die damit verbundene ansteigende Sedimentmächtigkeit erzeugt später sehr hohe Belastungsdrücke. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Tonmineralbildung über geologische Zeiträume in Millionen von Jahren.

Viel häufiger sind Tonminerale als Verwitterungsprodukt natürlicher silikatischer Gesteine der obersten Erdkruste im Kontakt mit der Hydrosphäre anzutreffen. Die Porenlösung zwischen den Mineralkörnern bestimmt den Lösungsprozess der primären Mineralphasen. Gleichzeitig führt das Überschreiten der Sättigungsgrenzen innerhalb des Porenraumes zu Ausfällungen. Verdunstung der Porenlösung und erneuter Niederschlag führen zu einem

langandauernden zyklischen Lösungs-Fällungsprozeß bei dem es schließlich zur Abscheidung von Tonmineralen kommt [Jas 1993, Vel 1995].

Hydrothermale Bedingungen begünstigen die Tonmineralbildung in zweierlei Hinsicht: die hohen Temperaturen von über 100 °C beschleunigen den Reaktionsumsatz zwischen Lösung und Mineral, da sie zu größeren Auflösungsraten der primären Minerale und höheren Sättigungsgrenzen führen. Zusätzlich tragen die hochkonzentrierten hydrothermalen Lösungen Material ein, das sie auf ihrem langen Weg durch andere Gesteinsformationen angereichert haben. Die chemische Zusammensetzung der hydrothermalen Lösungen weicht somit fast immer signifikant von dem der Porenlösung ab und das System befindet sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht.

Die Quantifizierung der Tonmineralanteile im oberen Bodenhorizont verwitternder Eruptivgesteine zeigte, dass die Niederschlagsmenge die gebildeten Mineralphasen beeinflusst. Unabhängig vom Si-Gehalt der sauren bis basischen Primärminerale begünstigt die Verwitterung bei geringen Niederschlagsmengen (Durchflussraten) die Bildung der Smectite [Jas 1993]. Mit steigender Niederschlagsmenge bilden sich vermehrt 1:1 Tonminerale wie z.B. Kaolinit. Dieser in Abbildung 11 gezeigte Einfluss zutretender Wassermengen ist auch bei technischen Gläsern, und damit bei der Endlagerung von HAW-Glas, zu erwarten.

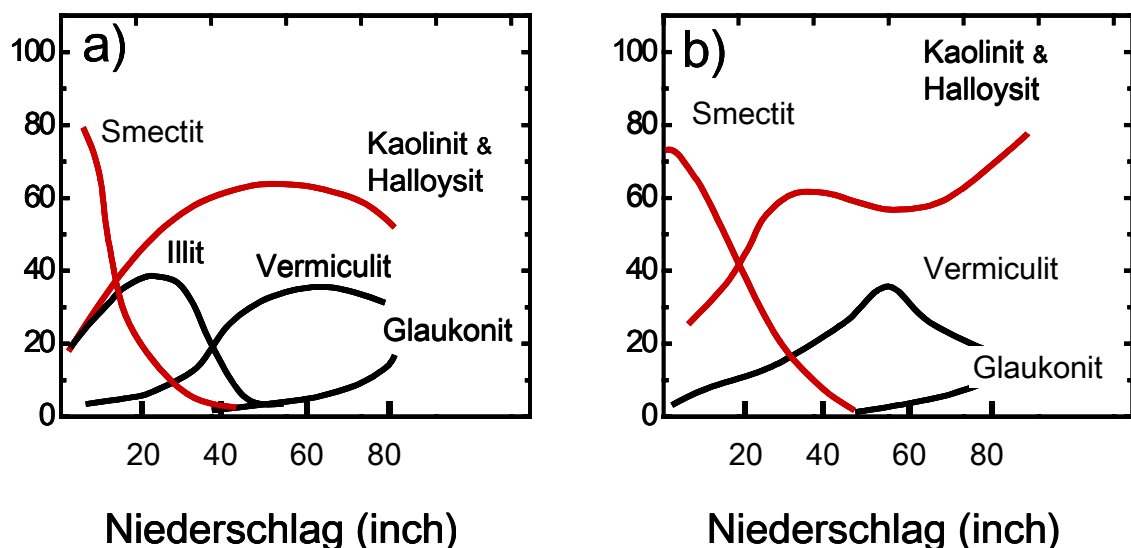


Abbildung 11: Der Einfluss der mittleren jährlichen Niederschlagsmengen auf die relative Häufigkeit der bevorzugt gebildeten Silikatphasen bei Verwitterung von a) sauren und b) basischen Eruptivgesteinen (1 inch = 2,54 cm)

Die zutretende Wassermenge beeinflusst die Elementkonzentration im Porenraum z.B. von Si. Von der Siliziumkonzentration ist jedoch abhängig, ob sich das System im Stabilitätsbereich der Smectite oder des Kaolinit befindet [Spa 1995]. Wie im Stabilitätsdiagramm Abbildung 12 gezeigt, ist ein magnesiumreicher Montmorillonit nur stabil, wenn die H_4SiO_4 - Konzentration von einer SiO_2 -Phase bestimmt wird, die löslicher als Quarz ist, wie z.B. amorphes SiO_2 . Bei einer Verringerung der Si-Konzentration wandert das System in das Stabilitätsfeld des Kaolinit. Die starke Stabilitätsabhängigkeit des Montmorillonits vom Si-Gehalt kann auf Hektorit übertragen werden, und demnach unterstützen die hohen Si-Gehalte in der HAW-Korrosionslösung die Bildung von Smectiten als Sekundärphase.

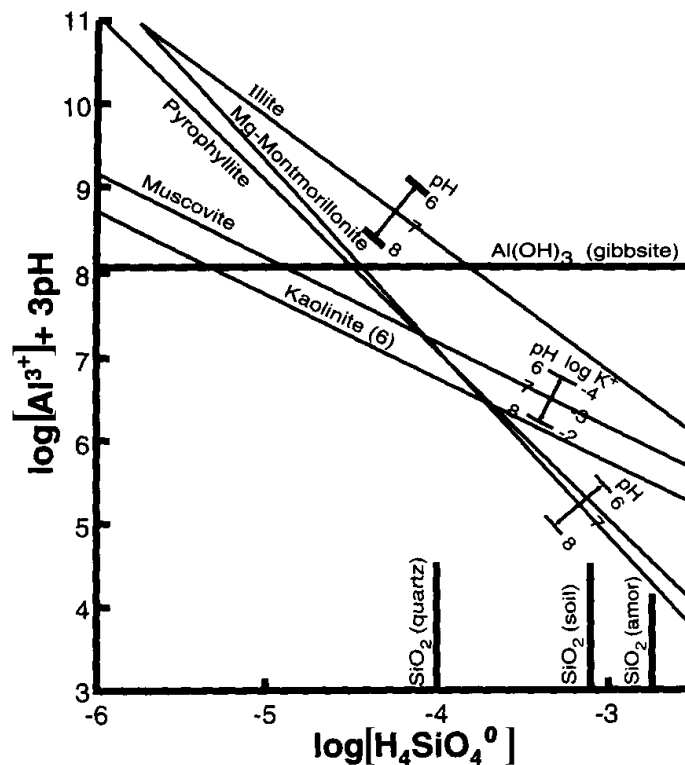


Abbildung 12: Stabilitätsdiagramm primärer und sekundärer Schichtsilikate in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Al, Si-Konzentration (mit 10^{-3} M K^+ und Mg^{2+} im Gleichgewicht)

2.7 Synthese von Tonmineralen

Zahlreiche Versuche, Tonminerale synthetisch herzustellen, zeigten, dass entweder lange Zeiträume oder hohe Temperaturen benötigt werden, um aus einer übersättigten Lösung über eine Gelphase Kristallkeime herzustellen. Strese und Hofmann (1941) synthetisierten Mg^{2+} -Smectitphasen (Hektorit) aus Magnesiumsilikatgelen bei Temperaturen bis 100 °C [Str 1941]. Es gelang ihnen jedoch nicht die Stapelung der einzelnen TOT-Schichten zu Tonpartikeln. Harder konnte aluminiumhaltige kristalline Smectitphasen aus Gelen züchten, wobei die ersten Tonminerale sich nach Monaten bildeten [Jas 1993].

Ein anderer Ansatz ist die Bildung eines Tonminerals aus bereits vorhandenen Schichtsilikaten, aber auch bei dieser Methode dauert die Tonmineralbildung mehrere Monate. In der Natur ist eine deutliche Abhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit von den herrschenden Temperaturen und der Zeit zu beobachten. In Abbildung 13 ist diese Abhängigkeit bei der Bildung von Illit aus Smectiten dargestellt.

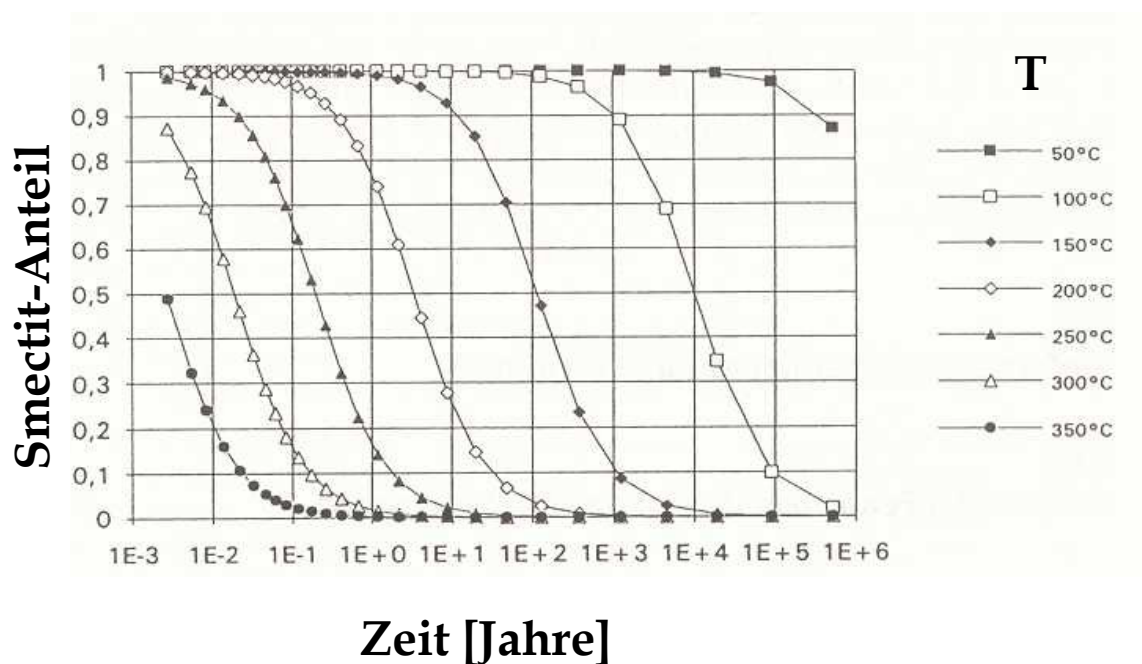


Abbildung 13: Smectit/Illit-Umbildung in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur

Günstige Bildungsbedingungen für magnesiumreiche Schichtsilikate (Sepiolith und Palygorskit) werden darüber hinaus in abgeschnürten Meeresbecken mit hoher Verdunstungsrate erzeugt. In den Porenräumen ist der Gehalt an Mg und Si hoch, während der Al-Gehalt niedrig ist, zusätzlich stellt sich unter den dort herrschenden Bedingungen ein hoher pH-Wert ein [Jas 1993]. Unter diesen chemischen Bedingungen konnten Carrado et al. erfolgreich im Labormaßstab Hektorit synthetisieren [Car 1997]. Sie setzten jedoch für den erfolgreichen Schritt von einer zweidimensionalen Anordnung in die dreidimensionale TOT-Stapelung organische Additive ein, um innerhalb von wenigen Tagen die Synthese bei 100°C durchführen zu können.

3. Messmethoden

3.1 Röntgenbeugung (XRD)

Die synthetisierten Schichtsilikate wurden mit Röntgenbeugungsverfahren an einem *Bruker D8 advance*-Diffraktometer mit einem Cu-Target als Anode und am Synchrotron des Forschungszentrums Karlsruhe (Ångström Quelle **K**arlsruhe, ANKA) charakterisiert. Die Messungen an der ANKA-Diff Beamline sind bei $\lambda = 1,65\text{\AA}$ durchgeführt worden.

Die Bragg'sche Gleichung liefert bei bekannter Wellenlänge λ den Zusammenhang zwischen Beugungswinkel und Netzebenenabstand $d(001)$: $n\lambda = 2d(hkl)\sin\theta$ (Gleichung 5).

Nach einem Standardverfahren, das bei der Phasenidentifikation der plättchenförmigen Tonminerale mit Röntgenbeugung (XRD) eingesetzt wird, sind Texturpräparate von den Syntheseprodukten angefertigt worden [Moore and Reynolds 1997]. Bei dieser Präparationsmethode werden 2,5 ml Suspension auf einen hydrophoben Objektträger aufgebracht, dessen Temperatur auf etwa 40°C gehalten wird. Als Objektträger wurden Glas oder thermisch oxidierte Si-(100)-Einkristalloberflächen eingesetzt. Die Partikel sedimentieren langsam und legen sich mit ihren Basisflächen auf die Oberfläche des Objektträgers, wo sie einen dünnen gleichmäßigen Film bilden. Der einfallende Röntgenstrahl wird von den Netzebenen parallel zur (001)-Basisfläche gebeugt. Die hkl-Reflexe sind daher minimiert und das Röntgendiffraktogramm zeigt nahezu ausschließlich die (001)-Basisreflexe.

Phasenidentifikation - Die (001)-Basisreflexe ermöglichen die Identifizierung der Schichtsilikatphase über ihren charakteristischen Netzebenenabstand $d(001)$.

Aufklärung struktureller Details im Hinblick auf den Einbau von Spurenelementen- Ein Anstieg des (001)-Netzebenenabstandes ist aufgrund der geringen Eu-Konzentrationen nicht zu erwarten (Vegardsche Regel) [Rie 1994]. Europium gehört mit seiner hohen Ordnungszahl jedoch zu den schweren Streuern und besitzt somit einen großen Atomformfaktor f . Der Atomformfaktor ist proportional zur Anzahl der Elektronen des Streuers, daher haben Atome mit hoher Ordnungszahl ein verstärktes Streuvermögen. Mit f wird das Verhältnis der Amplitude der vom Atom gestreuten Welle zur Amplitude der von einem Elektron gestreuten Welle beschrieben.

Die Atomformfaktoren der Atome r in einer Elementarzelle gehen neben dem beugenden Kristallgitter in den Strukturfaktor F ein, dessen Betragsquadrat proportional zur Intensität ist.

$$F_{hkl} = \sum_r f_r \cdot e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \sim \sqrt{I} \quad (\text{Gleichung 6})$$

Mit zunehmendem $\frac{\sin \Theta}{\lambda}$ nimmt der Atomformfaktor jedoch ab und beeinflusst die Peakintensitäten der (00l)-Reflexe im Röntgendiffraktogramm in Abhängigkeit vom Beugungswinkel.

3.2 Rasterkraftmikroskopie (RKM/AFM)

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird die Probenoberfläche von einer feinen Spitze, die am Ende einer Blattfeder (engl. cantilever) mit definierter Federkonstante sitzt, abgerastert. Ein Piezosystem, das die Probe in x-, y-, und z-Richtung bewegt, nähert die Spitze der Probenoberfläche so weit, bis es zu lokalen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe kommt. Die Oberflächentopographie führt zu einer elastischen Auslenkung des Cantilevers, die dem Hookeschen Gesetz folgt. Ein Laser-Photodetektor-System detektiert die Auslenkung des Cantilevers und kommuniziert mit dem Piezosystem über einen Proportional-Integral-Regler. Dabei entsteht ein dreidimensionaler Datensatz zur Nanotopographie der Probenoberfläche. Damit ist die Möglichkeit gegeben, die Partikelmorphologie nanoskaliger Tonmineralpartikel zu charakterisieren und die Anzahl der TOT-Schichten zu bestimmen.

Die Messungen zur heterogenen Keimbildung von Hektorit sind im *Kontakt-Modus* durchgeführt worden, um nur fest mit dem Substrat verwachsene Keime auszumessen. Im *Kontakt-Modus* wird die Spitze so dicht an die Probe gebracht, dass sie während der Messung ständig physikalischen Kontakt zur Probenoberfläche hält. Da das Überlappen der Atomorbitale von Spitze und Probe verboten ist, entstehen starke abstoßende Kräfte. (Park Scientific Instruments, 1993-96). Die Siliziumnitrit-Blattfedern haben üblicherweise Federkonstanten von 0,03 bis 0,6 N/m und sind 100 µm oder 200 µm lang (<http://www.di.com>). Der Krümmungsradius der Spitze beträgt üblicherweise 10-40 nm, was eine laterale Auflösung von 0,1–10 nm erlaubt (<http://de.wikipedia.org/wiki/Rasterkraftmikroskopie>) Diese Messungen wurden in einem Wassertropfen durchgeführt, der sich aufgrund der Oberflächenspannung zwischen Substrat und Spitzenkopf hält.

Für die Charakterisierung der synthetisierten Hektoritpartikel wurden etwa 500 µl einer stark verdünnten Hektoritsuspension (30 µl des Syntheseproduktes auf 100 ml frisches MilliQ-

Wasser) auf ein frisch gespaltenes Glimmerplättchen getropft. Das Glimmerplättchen wird dabei auf einer Temperatur von etwa 50 °C gehalten.

Die AFM-Daten sind mit den Programmen WSXM und IMAGE TOOL ausgewertet und bearbeitet worden (www.nanotec.es, <http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>).

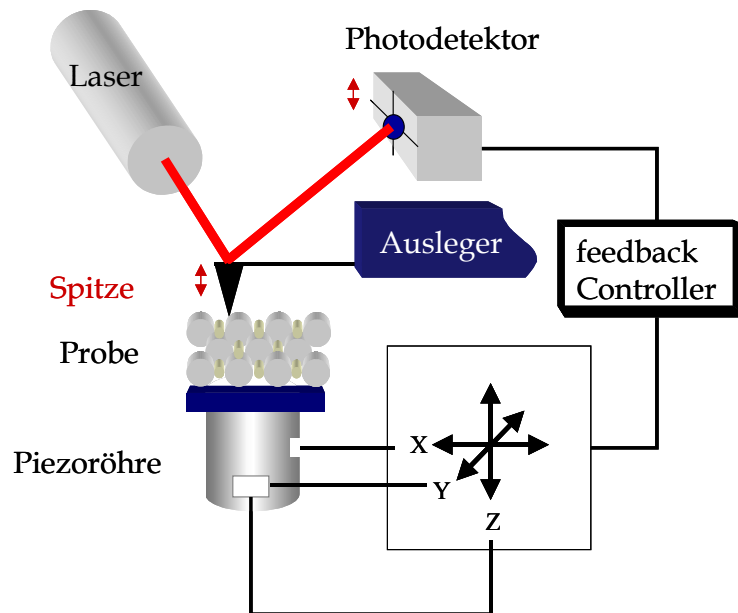


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Rasterkraftmikroskopie

3.3 Partikelgrößenanalyse durch dynamische Lichtstreuung (PCS)

Mit der Photonenkorrelationsspektroskopie (engl. Photon Correlation Spectroscopy, PCS) besteht die Möglichkeit, die Größe der synthetisierten Hektoritpartikel in Lösung zu bestimmen. Daher können Artefakte, die beim Trocknen der Probe zu erwarten sind, ausgeschlossen werden. Die Messungen wurden mit einem ZetaPlus-System, Brookhaven Inc., durchgeführt. Die Anregungswellenlänge des 50 mW-Lasers betrug $\lambda = 532 \text{ nm}$.

Bei der PCS wird die Brown'sche Molekularbewegung dispergierter Partikel und die dadurch erzeugte Änderung der Streulichtintensität genutzt, um die Größe der Partikel zu bestimmen. Entscheidend bei diesem Streulichtverfahren ist, dass die Streulichtänderung als Funktion der Zeit erfasst wird. Kleine Partikel bewegen sich schneller als größere. Aus der Diffusionskonstante kann nach der Stokes-Einstein-Gleichung der Radius des Partikels berechnet werden [Atk 1997].

3.4 Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie)

Die Infrarotstrahlung ist im Gegensatz zur Röntgenstrahlung nicht energiereich genug, um elektronische Übergänge zu provozieren. Die Absorption von Infrarotstrahlung liefert jedoch die nötige Anregungsenergie, um die an den Bindungen beteiligten Atome in Schwingung zu versetzen.

Bei der Berücksichtigung der gequantelten Natur der molekularen Schwingungsenergien wird die Absorption eines IR-Quants als das genaue Übereinstimmen von Strahlungsenergie mit der Differenz der Energieniveaus zwischen den Schwingungsquantenzuständen beschrieben. Die Differenz zwischen den unterschiedlichen Streckungs- und Deformationsenergieniveaus ist sehr gering und liegt im Bereich der Infrarotstrahlung. Die Rotation ist im Festkörper unterdrückt.

Bei einer Schwingung ändert sich die Länge der Bindung bzw. der Winkel zwischen zwei Bindungen. Abstand, Winkel und Ladung der Atome beeinflussen jedoch das Dipolmoment einer Bindung. Wenn Atome schwingen, ändert sich das Dipolmoment periodisch. Das Dipolmoment muss nicht statisch vorhanden sein, wie bei einer polaren Bindung, es kann auch erst durch die Schwingung angeregt werden. Das durch das Dipolmoment erzeugte Feld wechselwirkt mit dem elektrischen Feld der Infrarotstrahlung. Das IR-Spektrum visualisiert die Wechselwirkungen zwischen den angeregten, infrarot-aktiven Bindungen des Systems und der Infrarotstrahlung in Abhängigkeit von der Frequenz [Sko 1996].

Die Lage der Absorptionsbanden eines Systems in einem Spektrum ist hochgradig stoffspezifisch, da bereits kleinste Veränderungen der chemischen Zusammensetzung oder der Anordnung der Atome zueinander eine Veränderung der Frequenz oder eine Verbreiterung der Bande zur Folge haben. Die IR-Spektroskopie ist daher empfindlich genug, die Schichtsilikate mit ihren sehr ähnlichen chemischen Zusammensetzungen und Strukturen voneinander zu unterscheiden.

In Tonmineralen werden die Streckschwingungsfrequenzen der Hydroxyl-Gruppen überwiegend von den Oktaederkationen und den Zwischenschichtkationen beeinflusst. Die Anordnung der Tetraederschicht/en und der Ladungsverteilung innerhalb der Tetraederschicht/en hat ebenfalls einen Einfluss. So ist z.B. beim Hektorit die OH-Streckschwingungsfrequenz der $\text{Mg}_3(\text{OH})$ -Einheit, wie sie in Abbildung 15 dargestellt ist, im Vergleich zu den anderen Mg-reichen Schichtsilikaten Talk, Saponit und Vermiculit um 20 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben [Far 1974]. Die FTIR-Spektren wurden in einem Bereich von $360\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen, wobei jede Probe 256-mal mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} gescanned wurde (FT = Fourier-Transformation). Vor den Messungen ist die

Probenkammer 20-30 Minuten mit N₂-Gas gespült worden, um das CO₂-Signal so gering wie möglich zu halten.

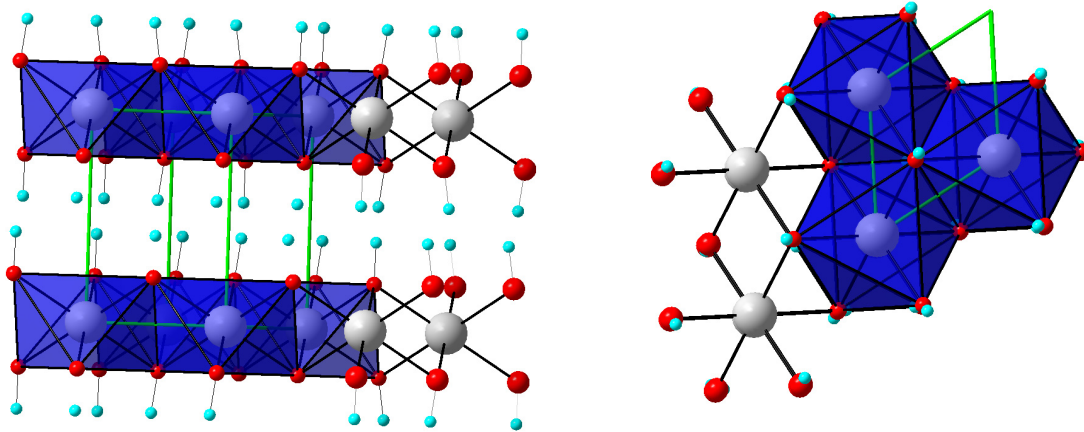


Abbildung 15: *Brucit-Struktur und ihre Mg₃(OH)-Einheiten (weiß: Magnesium, rot: Sauerstoff, hellblau: Wasserstoff)*

3.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie ermöglicht es, die lokale Koordinationschemie der Absorberatome, wie interatomare Abstände, Koordinationszahlen sowie die Art der Nachbaratome, zu charakterisieren.

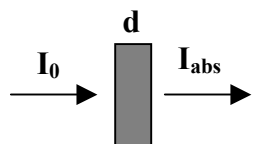
Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie trifft monochromatische Röntgenstrahlung auf eine Probe, die einen Teil der Röntgenstrahlung absorbiert. Röntgenstrahlung ist eine sehr energiereiche Strahlung, daher wechselwirkt sie mit den Elektronen der innersten Schalen (K- und L- Schale). Die Intensität der Röntgenstrahlung wird vor und nach dem Durchdringen der Probe in Abhängigkeit von der Strahlenergie gemessen. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Messung des Fluoreszenzsignals. In beiden Messmodi wird die Strahlenergie sukzessiv erhöht, wobei sie die Absorptionskante durchläuft. Die aufgenommene Energie reicht hierbei aus, um innere Elektronen ins Kontinuum anzuregen.

Ein emittiertes Photoelektron kann als Welle mit der Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ beschrieben werden. Die Energie E eines Photoelektrons mit einer kinetischen Energie E-E₀ ist nach Gleichung 7 mit dem Wellenvektor k des Photoelektrons verknüpft.

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)} \quad (\text{Gleichung 7})$$

Sobald das Absorberatom von Nachbaratomen umgeben ist, kommt es zu Rückstreuungsprozessen an Nachbaratomen. Der angeregte Zustand nach Innerschalenabsorption kann als Photonenwelle beschrieben werden, die mit Rückstreuwellen interferiert. Die daraus resultierenden Interferenzerscheinungen erzeugen im Absorptionsspektrum zusätzliche Feinstrukturen in Form sinusförmiger Oszillationen, das EXAFS-Signal $\chi(E)$.

Die Absorption ist durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben (Gl.8). Aus dem gemessenen Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ lässt sich das EXAFS-Signal $\chi(E)$ mit einem berechneten $\mu_0(E)$ eines isolierten Atoms extrahieren (Gl.9).



$$I_{\text{abs}} = I_0 \cdot \exp(-\mu(E) d) \quad (\text{Gleichung 8})$$

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (\text{Gleichung 9})$$

$\mu(E)$ sinkt mit steigender Strahlenergie, an der Absorptionskante (E_0) nimmt die Adsorption jedoch sprunghaft zu, bevor sie weiter abfällt. Die Absorptionskante unterteilt das Absorptionsspektrum in drei Bereiche, die in Abbildung 16 dargestellt sind. (1) Vorkantenbereich (2) XANES-Bereich (X-Ray Absorption Near-Edge Structure), er beginnt am Wendepunkt der niedrigenergetischen Flanke der Absorptionskante und wird von Übergängen der kernnahen Elektronen in die niedrigsten un- oder teilweise besetzten Niveaus bestimmt. Wenn die Energie der Strahlung und die Bindungsenergie E_0 eines kernnahen Elektrons übereinstimmen, ist seine Anregung ins Kontinuum möglich. Die Lage von E_0 ist elementspezifisch und hängt darüber hinaus vom Energieniveau ab, aus dem das Photoelektron angeregt wurde. Die Energielagen der Absorptionskanten sind tabelliert [Mas 1969]. Der XANES-Bereich schließt den Bereich des Spektrums ein, der von komplizierten Mehrfachstreuungsprozessen bestimmt wird. (3) EXAFS-Bereich (Extended X-ray Absorption Fine Structure), schließt sich an den XANES-Bereich an und erstreckt sich von ca. 40 eV bis zu 1000 eV oberhalb der Absorptionskante. Er wird von der Überlagerung langwelliger Schwingungen der Einzelstreuungsprozesse bestimmt.

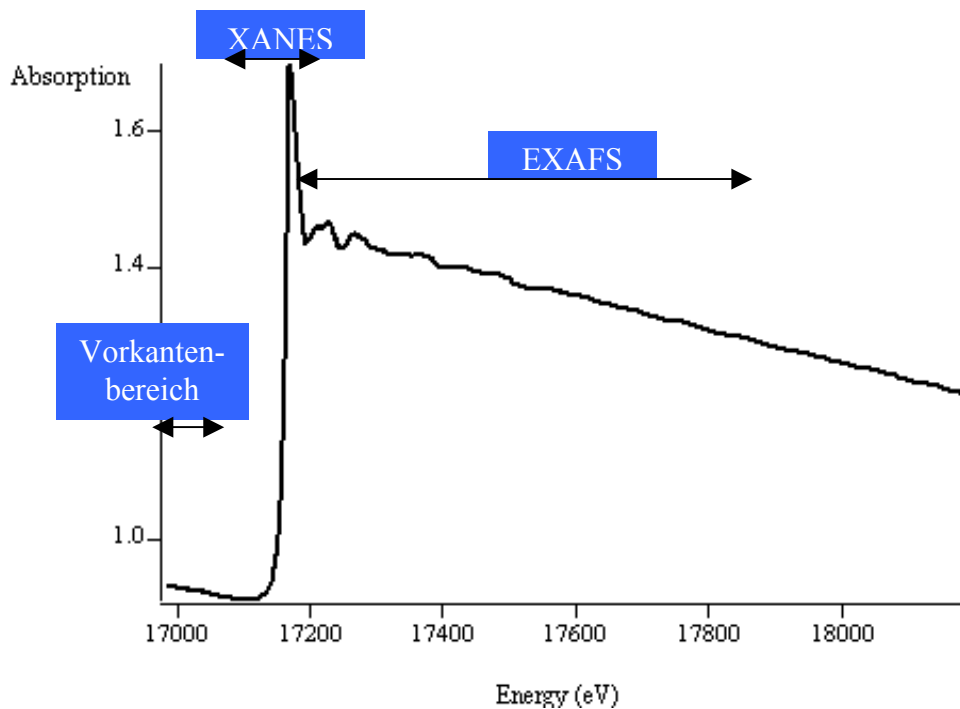


Abbildung 16: Die Absorptionskante unterteilt das Absorptionsspektrum in unterschiedliche Bereiche, den Vorkantenbereich, den XANES-Bereich mit der Absorptionskante und dem EXAFS-Bereich mit sinusförmiger Oszillation

Die Frequenz der EXAFS-Schwingung 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-Schwingung ist direkt mit der Art der Nachbarn und deren Anzahl korreliert, die jeweils mit ihren Rückstreuprozessen zum Signal beitragen.

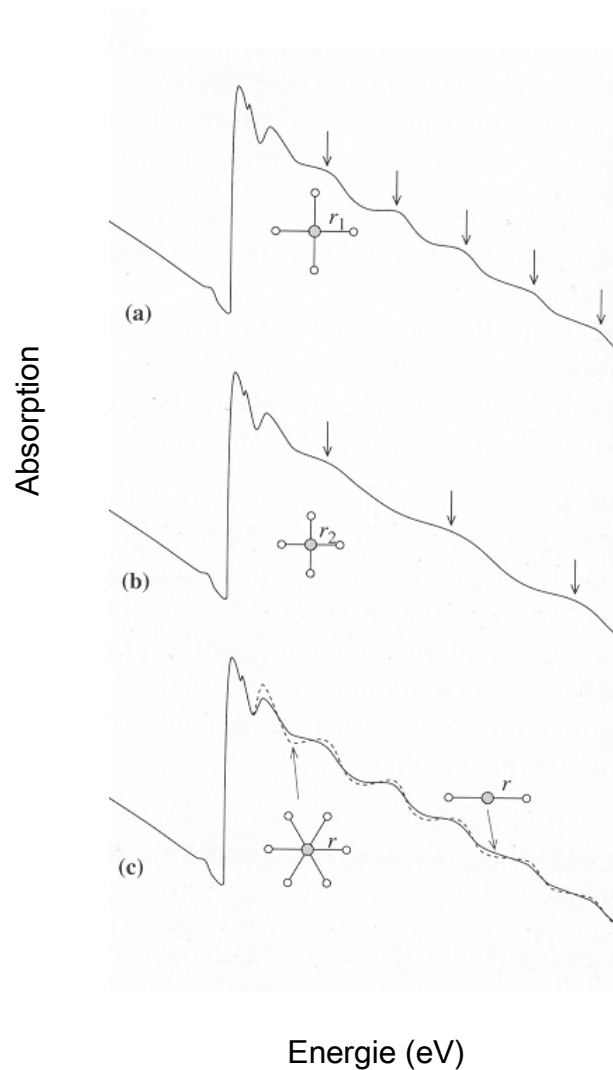


Abbildung 17: XAS-Spektrum eines Absorbers mit unterschiedlicher Koordinationschemie. Die Art des Rückstreuers bleibt bei der Betrachtung gleich. (a) und (b) Längere Bindungsabstände erzeugen eine kürzere Periodizität in der EXAFS-Oszillation (c) Die EXAFS-Amplitude ist direkt proportional zur Koordinationszahl ($\chi \propto N$). [Put 1992]

Um aus dem EXAFS-Signal Strukturparameter gewinnen zu können, muss die Photonenergie in den Wellenvektor k des Photoelektrons konvertiert werden, Gleichung 7 [Teo 1986].

$$\chi(k) = \sum_i N_i S_0^2(k) F_i(k) e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{\frac{-2R_i}{\lambda_i(k)}} \frac{\sin(2kR_i + \Phi_i(k))}{kR_i^2} \quad (\text{Gl. 10})$$

N	Anzahl der Nachbaratome
R	Abstand zwischen Absorber und Nachbaratomen einer Schale
$F(k)$	Rückstreuamplitude von den Nachbaratomen
$\phi(k)$	Phasenverschiebung
λ	mittlere freie Weglänge

Dämpfungs faktoren:

$S_0^2(k)$	Amplitudendämpfungsfaktor
$e^{-2\sigma^2 k^2}$	Dämpfung durch thermische Vibration und statische Unordnung (σ^2 = Debye-Waller-Faktor)
$e^{-2r/\lambda}$	Verluste durch inelastische Prozesse

Jeder Typ von Nachbaratomen und Nachbaratome in unterschiedlichem Abstand zum Absorber tragen mit einer individuellen Oszillation zum EXAFS-Signal bei. Daher müssen die einzelnen Schwingungen mit einer Fourier-Transformation aus dem Summensignal isoliert werden. Die Fourier-Transformation $\chi(k)$ ergibt näherungsweise die radiale Verteilung der Nachbaratome. In einer solchen Radialverteilungsfunktion wird die Peaklage vom Abstand zwischen Nachbaratom und Absorber bestimmt, während die Peakhöhe von der Art der Nachbaratome und ihrer Anzahl bestimmt wird [Teo 1986]

Im Gegensatz zur Röntgenbeugung bietet diese Methode die Möglichkeit, Phasen unabhängig vom Grad ihrer Kristallinität zu untersuchen. Sollte Europium in eine für die Röntgenbeugung unsichtbare amorphe Silica-Phase eingebaut sein, können Informationen über die Nahordnung des Europiums gewonnen werden. Zusätzlich kann XAS sowohl bei Spezies in Lösungen als auch Festphasen angewendet werden.

Die EXAFS-Messungen an der Eu-L_{III}-Kante sind an der ANKA XAS-Beamline (Forschungszentrum Karlsruhe) in Fluoreszenzdetektion durchgeführt worden. Es sollte die Art der Nachbaratome sowie deren Anzahl und Abstände zum Europium im Eu-Hektorit bestimmt werden.

Für die Messung des Eu-Hektorits ist ein Polypropylen-Pressling hergestellt worden, wobei sich das Matrix/Probe-Verhältnis nach dem Kantenhub richtete. Der Kantenhub berechnet sich aus der Konzentration des Absorbers.

Simultan ist eine Eisenfolie als Referenz in Transmission mitgemessen worden, um die Energiekalibration durchführen zu können. Der erste Wendepunkt im Fe-XANES-Spektrum wird als Fe 1s-Energie 7,112 keV definiert.

Für die Messungen wurde ein Röntgenmonochromator mit zwei Si(<111>)-Einkristallen mit $2d = 6,271 \text{ \AA}$ eingesetzt. Das Absorptionsspektrum ist in einem Energiebereich von 6,8 bis 7,6 keV aufgenommen worden.

Grundlage der Bestimmung von Strukturparametern ist die Erkenntnis von Sayers, Stern und Lytle, dass die fouriertransformierte EXAFS-Funktion $\chi(k)$ Maxima im Raum der interatomaren Abstände R zeigt, die mit den Radien der Koordinationsschalen um den

Absorber korreliert sind. Allerdings tragen die Absorber- bzw. Rückstreuphasen zur EXAFS-Gesamtphasenfunktion bei. Dies bedeutet, dass die Maxima um ca. 0,3 bis 0,5 Å zu kleineren Abständen verschoben sind (oft als $R-\Delta$ dargestellt). Daher kann aus der Fourier-Transformation der Rohdaten noch keine präzise Abstandsinformation gewonnen werden.

Die EXAFS-Analyse wurde mit dem UWXAFS-Programmpaket durchgeführt [Ste 1995, New 1993]. Die Auswertung basiert auf einer Anpassung der EXAFS-Funktion (Gleichung 10) an die experimentelle (k) -Funktion. Hieraus können die Strukturparameter R_i , N_i und σ_i^2 , sowie Informationen über die Art der Nachbaratome gewonnen werden.

3.6 Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

3.6.1 Spektroskopische Eigenschaften von Cm(III)

Die laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie ist eine sehr empfindliche Methode zur Charakterisierung des Komplexierungszustandes von f-Elementen anhand von Fluoreszenzemission und Lebensdauer des angeregten Zustandes.

Bei der laserinduzierten Spektroskopie wird ein Elektron durch Absorption von Energie aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand überführt. Ein abstimmbares Lasersystem liefert die dazu nötige Anregungsenergie. Beim Relaxationsprozess vom emittierenden Niveau in den Grundzustand kann die freiwerdende Energiedifferenz als Fluoreszenzsignal emittiert werden, wenn die Energielücke zwischen den beiden Niveaus groß genug ist (Abbildung 18 a und b). Die freiwerdende Energie wird meistens nicht vollständig in Form von Photonen der Energie $h\nu$ emittiert, ein Teil der Energie kann strahlungslos in Form von Wärme abgegeben werden.

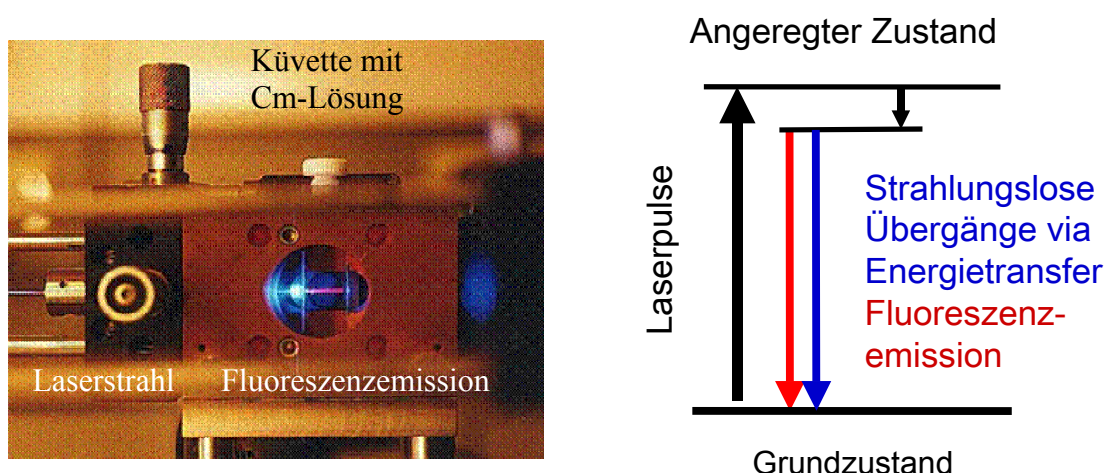


Abbildung 18: a) Fluoreszenzemission, Laserstrahl trifft auf eine Küvette, die eine Cm-Lösung enthält b) schematische Darstellung der durch die Laserpulse angeregten Fluoreszenzemission

Das Absorptionsspektrum des Cm-Aquoions zeigt 20 ff-Übergänge, die mit steigender Energie in alphabetischer Reihenfolge bezeichnet wurden. Nach der Laport-Auswahlregel sind Übergänge in Systemen ohne Symmetrieverzerrung nur erlaubt, wenn sich dabei die Parität ändert [Atk 1987]. Daher sind rein elektrische Dipolübergänge innerhalb der f-Schalen Laport-verboten. Durch den Einfluss des Ligandenfeldes oder Wechselwirkungen mit Schwingungszuständen kommt es zur Beimischung von Konfigurationen entgegengesetzter Parität. Übergänge derart beeinflusster Zustände werden als erzwungene oder induzierte elektrische Dipolübergänge bezeichnet. Die ff-Übergänge zeichnen sich daher durch eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit aus, die die Lebensdauer des Fluoreszenzsignals beeinflusst.

Die drei intensivsten Absorptionsbanden des Curiums bei 396,8 nm, 381,3 nm und 373,5 nm entstehen bei der Anregung der Zustände F, G und H aus dem Z-Grundzustand ($^8S_{7/2}$) und sind in Abbildung 19 dargestellt. Nach dem Anregungsprozess erfolgt eine strahlungslose Relaxation unter Population des A-Zustandes ($^6D_{7/2}$). Aufgrund der großen Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem angeregten A-Zustand konkurriert die Fluoreszenzemission mit strahlungslosen Relaxationsprozessen [Car 1985]. Die vier Kristallfeldniveaus des Grundzustandes sind praktisch entartet, während der A-Zustand in vier Kristallfeldniveaus aufgespalten ist. Da die Kristallfeldaufspaltung im kugelsymmetrischen Feld im Bereich von 300 cm^{-1} liegt [Car 1989], ist bei Raumtemperatur ($kT = 200\text{ cm}^{-1}$) überwiegend der niedrigste Kristallfeldzustand populiert. Durch Kopplung der Emission mit Schwingungszuständen kann die Kristallfeldaufspaltung bei Raumtemperatur in Lösung nicht aufgelöst werden, daher tritt eine einfache, strukturlose Emissionsbande des $^6D_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ -Übergangs auf. Im sphärischen Feld des Aquoions liegt sie bei 593,8 nm. Der Peak hat jedoch auf der Seite der kurzen Wellenlängen eine schwache Schulter. Die Asymmetrie ist darauf zurückzuführen, dass auch höher liegende Kristallfeldniveaus des angeregten A-Zustandes thermisch populiert werden.

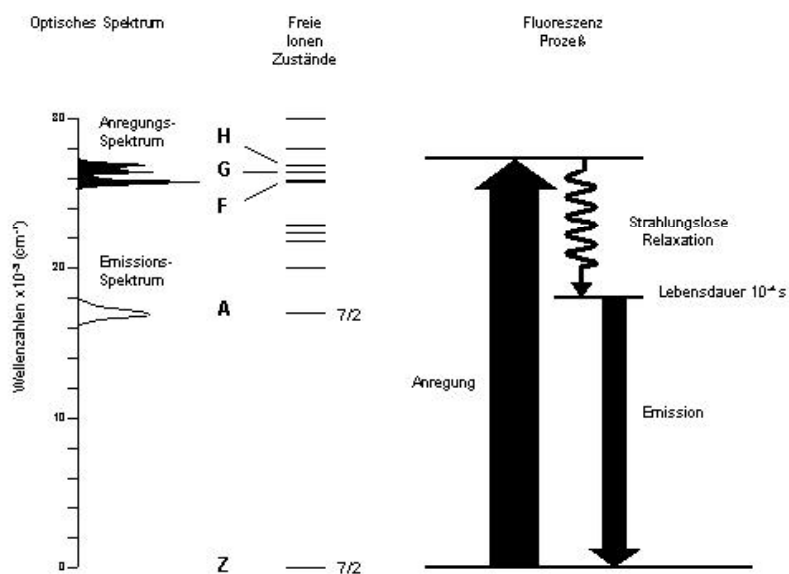


Abbildung 19: Optisches Spektrum und vereinfachtes Termschema von Cm(III) zur Veranschaulichung des Anregungs- und Fluoreszenzprozesses

Bei Wechselwirkungen des Cm-Ions mit der Umgebung verändert sich das Ligandenfeld und die sphärische Symmetrie des freien Ions ist zerstört. Die Kristallfeldwechselwirkungen sind bei Actiniden so stark, dass sie signifikant die spektroskopischen Eigenschaften des Cm-Ions beeinflussen. Durch Komplexierung erfolgt eine weitere Aufspaltung der Kristallfeldniveaus. Dabei kann es je nach Stärke der Aufspaltung von einer Verschiebung der Emissionsbande bis hin zur Aufspaltung der Emissionsbande durch Separation einzelner Kristallfeldniveaus kommen [Pir 1997].

Der gesamte Schwerpunkt des ${}^6\text{D}_{7/2}$ -Niveaus scheint unter dem Einfluss starker Kristallfelder näher an den energetisch niedriger liegenden Grundzustand heran zu rücken (Abbildung 20). Damit verringert sich die Energie, die beim Übergang emittiert wird. Das Fluoreszenzsignal hat eine höhere Wellenlänge und der Peak im Emissionsspektrum ist im Vergleich zum Cm-Aquoion rotverschoben (Abbildung 20). Die Kristallfeldaufspaltung führt beim Cm zu einer charakteristischen Abhängigkeit der Emissionswellenlänge von seinem Komplexierungs-zustand. In Lösung wurde dieser Effekt an zahlreichen f-Element-Komplexen beobachtet und durch den Vergleich mit dem Aquoion als Bezugssystem bestimmt [Hor 1979].

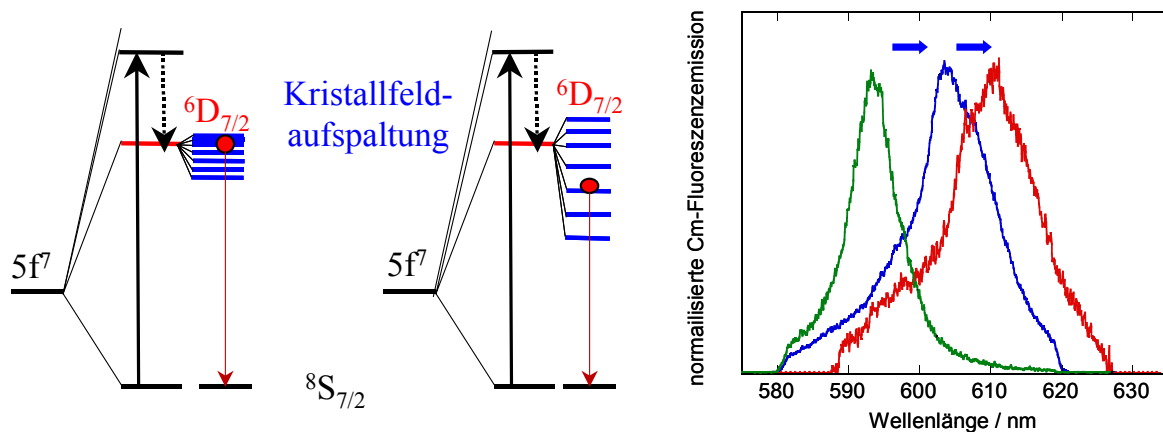


Abbildung 20: Einfluss der Kristallfeldaufspaltung auf die Lage der Emissionsbande

3.6.2 Lebensdauer der Fluoreszenzemission

Wird ein Atom angeregt, so befinden sich zur Zeit t eine definierte Anzahl $N(t)$ Atome im angeregten Zustand. Der Übergang angeregter Zustände in den Grundzustand ist ein statistischer Prozess und findet mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit statt. Die Lebensdauer dieses Zustandes ist wiederum von seiner Übergangswahrscheinlichkeit abhängig [Car 1988]. Aufgrund des Laport-Verbotes besitzen die ff-Übergänge eine geringe Übergangswahrscheinlichkeit, die zu langen Lebensdauern der Fluoreszenzemission im Vergleich zu organischen Fluoreszenzerscheinungen führt.

Die Detektion des Emissionssignals in einem festen Wellenlängenbereich, aber bei Verschiebung des konstanten Zeitfensters (Delayzeit), zeigt die Zeitabhängigkeit der Emission. Je später der Detektor nach der Anregung durch den Laserstrahl geöffnet wird, desto geringer ist die Signalintensität, wie in Abbildung 21 dargestellt. Die Anregungswellenlänge bleibt bei der Detektion der einzelnen Lebensdauerspektren konstant. Der zeitliche Verlauf der Fluoreszenzabnahme folgt dem exponentiellen Zerfallsgesetz erster Ordnung [Atk 1990, Wed 1997]. Daher beschreibt das Zeitgesetz $N(t) = N_0 e^{-t/\tau}$ ihre zeitliche Abnahme. τ ist die Lebensdauer des angeregten Zustandes.

Die Fluoreszenzintensität ist proportional zur Population des angeregten Zustandes und bei natürlich logarithmischer Auftragung der Fluoreszenzintensität (Summe über den konstant gehaltenen Wellenlängenbereich) als Funktion der Delayzeit lässt sich aus der Steigung ($1/\tau$) die Lebensdauer τ bestimmen.

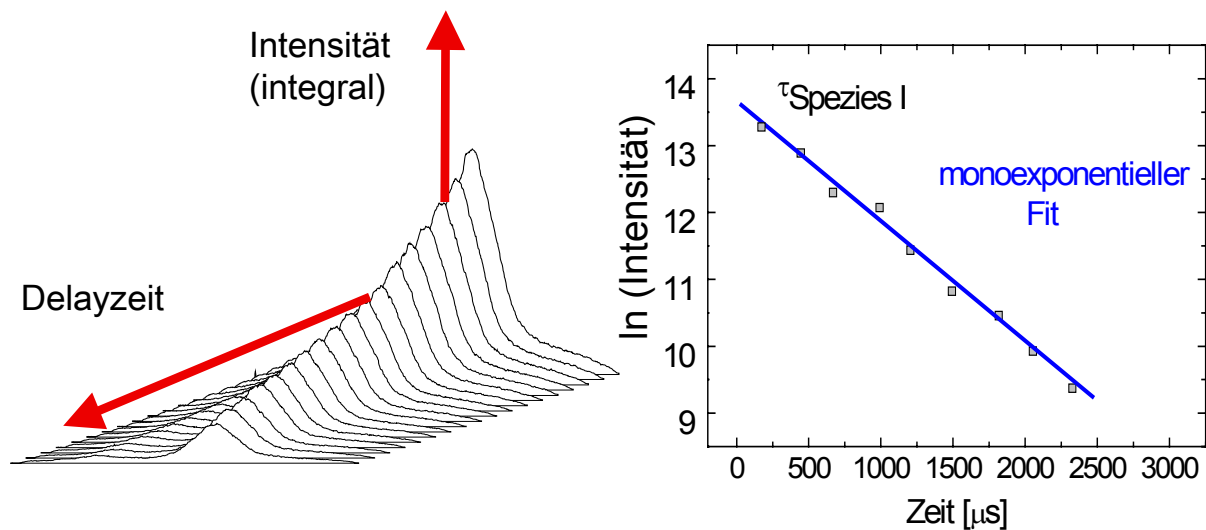


Abbildung 21: a) Fluoreszenzemissionsspektren, bei unterschiedlicher Delayzeit (Lebensdauerspektren) b) Auswertung der Lebensdauer aus der integrierten Intensität der einzelnen Spektren in Abhängigkeit von der Zeit

Energietransfer vom angeregten f-Zustand auf Schwingungszustände von koordinierenden Liganden kann für einen hohen Anteil strahlungsloser Relaxation verantwortlich sein [Hor 1984]. Die 4. bzw. 5. Oberschwingung von Wassermolekülen ist in der Lage elektronische Energie aus dem angeregten Zustand aufzunehmen. Daher wirken insbesondere Wassermoleküle in der inneren Koordinationssphäre mit ihrer hohen Schwingungsenergie von $\nu_1 = 3405 \text{ cm}^{-1}$ stark quenchend und verkürzen die Fluoreszenzlebensdauer. Gleichzeitig verlängert sich die Lebensdauer bei Verlust von koordinierenden Wassermolekülen, wie beim Austausch gegen andere Liganden oder beim kristallchemischen Einbau.

Basierend auf den Arbeiten von Horrocks (1979) hat Kimura (1994, 1996) einen linearen Zusammenhang zwischen Anzahl der Wassermoleküle bzw. Hydroxylgruppen und der beobachteten Fluoreszenzzerfallsrate (K_{observed}) [ms^{-1}] gefunden. Die beobachtete Fluoreszenzzerfallsrate entspricht dem Kehrwert der Lebensdauer ($K_{\text{observed}} = 1/\tau$). Für Cm(III) und Eu(III) wurden empirische Gleichungen aufgestellt:

$$n \text{ H}_2\text{O} = 1.07 K_{\text{observed}} (\text{Eu}) - 0.62 \quad (\text{Gleichung 11 a})$$

$$n \text{ H}_2\text{O} = 0.65 K_{\text{observed}} (\text{Cm}) - 0.88 \quad (\text{Gleichung 11 b})$$

Dieser Ansatz wurde für aquatische Systeme entwickelt und ist für Spezies, die in eine Kristallstruktur eingebaut wurden, nicht ausreichend verifiziert. Daher ist nicht ausgeschlossen, dass es unter dem Einfluss der Kristallfelder im Festkörper zur Abweichung vom linearen Zusammenhang zwischen Kehrwert der Lebensdauer und koordinierenden Wassermolekülen kommen kann. Die Gleichungen sind im Rahmen der hier vorgestellten TRLFS-Experimente jedoch benutzt worden, da sie den Vergleich mit aquatischen Systemen, wie oberflächenkomplexierten Spezies, erleichtern und einen sicheren Trend angeben können.

3.6.3 Spektroskopische Eigenschaften von Eu(III)

Eu(III) hat ein 7F -Multiplett als Grundzustand und darüber ein 5D -Multiplett. Es sind Fluoreszenzübergänge aus den angeregten Zuständen 5D_0 , 5D_1 und 5D_2 in den Grundzustand bekannt. Sie begrenzen das Emissionsspektrum auf den Wellenlängenbereich von 465 bis 813 nm.

Das besonders häufig populierte 5D_0 -Niveau des Europiums wird durch strahlungslose Relaxationsprozesse aus dem höherliegenden 5L_6 -Niveau über die Besetzung der $^5D_{1,2,3}$ -Niveaus erreicht werden. Alle Übergänge aus dem angeregten Zustand 5D_0 in das 7F -Multiplett erzeugen Fluoreszenzsignale ($^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-7}$).

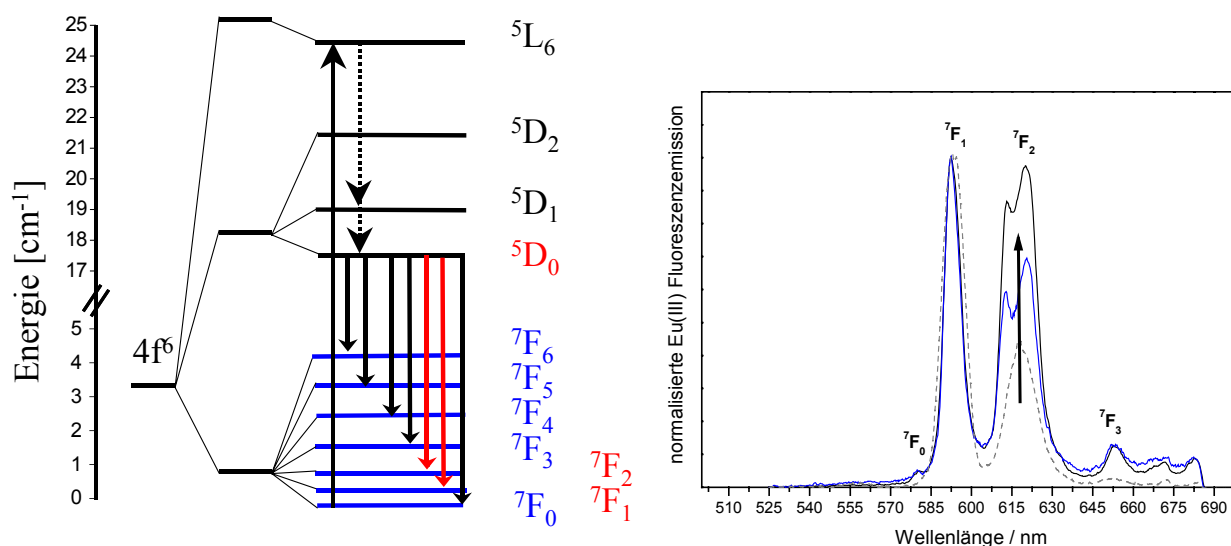


Abbildung 22: Der Energieabsorption folgt zunächst eine strahlungslose Relaxation unter Besetzung der fluoreszenzfähigen Zustände 5D_1 und 5D_0 . Neben der Fluoreszenzemission finden eine Reihe strahlungsloser Relaxationsprozesse statt, die führen jedoch nur zur Depopulation (verminderte Intensität) der Fluoreszenzübergänge und sind hier nicht mehr eingezeichnet

Der Einfluss des Kristallfeldes auf die Lage der Energieniveaus ist jedoch so gering, dass sich keine signifikante Verschiebung der Fluoreszenzbande bei veränderter chemischer Umgebung zeigt. Für Speziationsuntersuchungen sind jedoch die Übergänge $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ von besonderem Interesse, da die Population des $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs und damit sein Beitrag zum Fluoreszenzemissionssignal von der ersten Koordinationssphäre des Eu abhängig ist. Diese Sensitivität des $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs bewirkt bei veränderter chemischer Umgebung des Eu-Aquoions eine Intensitätszunahme des $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs im Vergleich zum unbeeinflussten $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergang und wird als hypersensitiver Effekt bezeichnet. Häufig verändert sich zusätzlich zum Intensitätsverhältnis die Feinstruktur der Emissionsbanden, wenn ein Eu-Aquoion an einer Mineraloberfläche adsorbiert oder in eine Kristallstruktur eingebaut wird und dadurch einem starken Kristallfeld ausgesetzt ist [Bün 1989].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die TRLFS-Messungen mit einem Excimer-gepumpten Farbstoff-Lasersystem (Lamda Physics, EMG 201 and FL 3002) durchgeführt. Die Anregung des Europiums erfolgt bei 394 nm ($^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ Übergang), die des Curiums bei 375,0 nm. Die Emissionsspektren wurden in einem Wellenlängenbereich von 580 nm bis 620 nm aufgenommen. Die Delayzeit betrug 1,2 μ s bei einer Weite des Messfensters von 1,3 ms. Der optische Vielkanalanalysator bestand aus einem Polychromator (Jobin Yvon, HR 320) mit einem 1200 Linien/mm-Gitter und einem Photodiodenarray mit 1024 Si-Photodioden (Spectroscopy Instruments, ST 180, IRY 700 G). Die Zeitauflösung erfolgte mit einem Pulsgenerator.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Hektorit

4.1.1 organo-Hektorit-Synthese

Die Kopräzipitation von Actiniden mit Tonmineralen sollte im Rahmen dieser Arbeit zeigen, ob der kristallchemische Einbau auf einem regulären oktaedrisch koordinierten TOT-Gitterplatz möglich ist. Aus diesem Grund musste zunächst eine Tonmineralphase synthetisiert werden. Für den Vergleich mit den Eu- bzw. Cm-haltigen Tonmineralen musste diese Synthese zusätzlich in hohem Maße reproduzierbar sein. Das von Carrado et al. 1997 entwickelte Verfahren zur Herstellung von Hektorit-Nanopartikeln zeigte einen vielversprechenden Ansatz. Der wesentliche Schlüssel dieses Syntheseverfahrens ist der Einsatz organischer Additive, die die Tonmineralbildung katalysieren. Bei Temperaturen um die 100 °C können innerhalb von wenigen Tagen makroskopische Mengen dieses organo-Hektorits hergestellt werden. Das Syntheseprodukt ist im Rahmen mehrerer Studien sehr detailliert untersucht worden. Das gewonnene Prozessverständnis ist sehr detailliert und erleichtert die Modifikation des Syntheseverfahrens.

Ein weiterer Vorteil des Hektorits ist seine einfache Zusammensetzung, $\text{Na}_{0.7}[\text{Li}_{0.7}\text{Mg}_{5.3}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ (Carrado 1997), mit Mg und Li auf den Oktaederplätzen und einer reinen Si-Besetzung der Tetraederplätze. Strukturell sehr ähnliche Minerale wie der Nontronit enthalten häufig Eisen. Auch fast alle anderen Dreischichtsilikate enthalten in Spuren Eisen. Eisen ist für Röntgenbeugungsmethoden ein Vorteil, da es zu den schweren Streuern gehört, für EXAFS-Untersuchungen ist die Anwesenheit von Eisen jedoch ungünstig, da die Absorptionskanten von Fe und Eu zu dicht beieinander liegen. Auch bei TRLFS-Messungen kann sich Eisen als störend erweisen und für den Rückgang des Signals (Quencheffekt) verantwortlich sein. Hektorit erscheint daher als ideales Modellsystem.

Der organo-Hektorit ist aus TOT-Schichten aufgebaut, die mit denen des natürlichen Hektorits vergleichbar sind. Um aber eine Stapelung der einzelnen TOT-Schichten zu erreichen wurde Tetraethylammoniumchlorid, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ zugesetzt, das in die Zwischenschichten eingebaut wird.

Zunächst wurde aus einer MgCl_2 -Lösung (6,5 g MgCl_2) durch Erhöhung des pH-Wertes mit 2N NH_4OH -Lösung Magnesiumhydroxid gefällt. Die Suspension wurde 30 Minuten bei 2200 Umdrehungen/Minute zentrifugiert und die überstehende salzhaltige Lösung dekantiert. Die Waschzyklen wurden mit MilliQ-Wasser fortgesetzt, bis der Silbernitrat-Test auf Chlorid negativ war. Nach dem letzten Waschzyklus wurde nicht das gesamte Wasser verworfen und

etwa 100 ml gewaschene $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Suspension blieben übrig. Zu diesem frisch gefällten Niederschlag, der als Precursor für die Bildung der TOT-Schichten dient, wurden 6 mmol LiF und 2 mmol Tetraethylammoniumchlorid gegeben, die in etwa 350 ml MilliQ-Wasser gelöst waren. Diese Suspension befand sich in einem 500 ml Rundkolben, der durch ein Ölbad beheizt werden konnte. Der Hektorit wurde in einem gläsernen Rundkolben synthetisiert, da freigesetztes Si keine Verunreinigung darstellt. Ein gasdicht abschließendes Rührwerk hielt die Suspension in Bewegung. Nach 20 Minuten wurden unter Rühren 9,2 g Ludox HS-30 zugesetzt. Ludox ist ein kolloidales Silica-Gel mit einem Silica-Gehalt von 30 % (Sigma-Aldrich). Die Synthesuspension, in der sich ein pH-Wert von 9-10 einstellte, wurde unter Rückfluss zum Sieden gebracht. Eine lockere Abdeckung am Ende des Rückflusskühlers verhinderte den Eintrag von Verunreinigungen, ohne einen Druckausgleich zwischen heißem Experiment und Umgebung zu stören. Das Ölbad konnte die eingestellte Temperatur mit einer Genauigkeit von 1 °C halten.

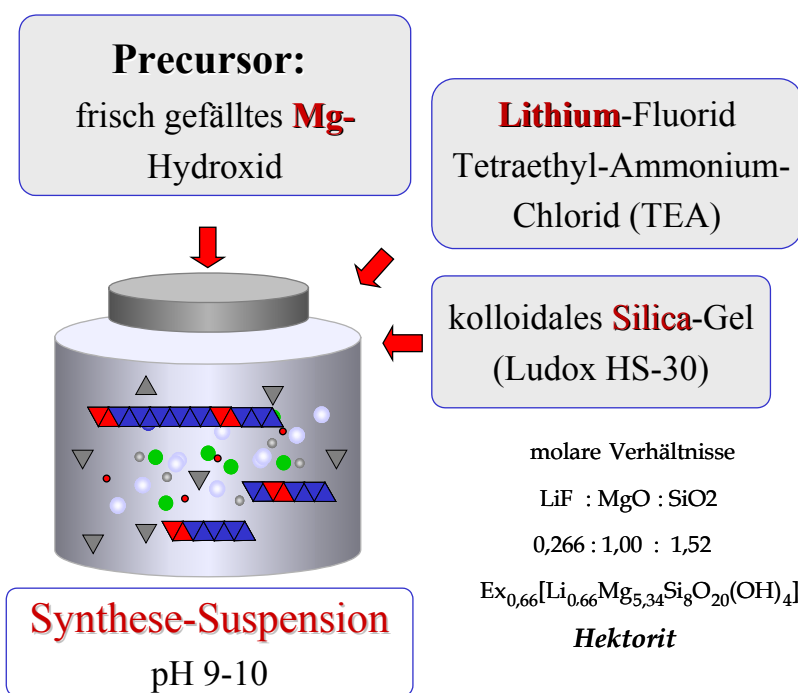


Abbildung 23: Syntheseverfahren für organo-Hektorit in Einzelschritten, nach Carrado et al., 1997

Das Verhältnis von Si:Mg:Li in der Synthesuspension betrug 1,52:1,00:0,266. Unter hydrothermalen Bedingungen bildete sich der Hektorit innerhalb von 48 Stunden. Vor allen weiterführenden Untersuchungen wurde das Syntheseprodukt etwa eine Minute mit HCl suprapur bei pH 3 gereinigt, um Reste des sehr gut löslichen Mg-Hydroxids zu entfernen. Danach wurde das Syntheseprodukt gewaschen, bis der Überstand den pH-Wert des Milli Q-

Wassers erreichte. Dieses Eu/Cm-freie Syntheseprodukt wird im Folgenden als *Hec* bezeichnet und dient bei unterschiedlichen spektroskopischen Untersuchungen als Referenzmaterial.

4.1.2 Modellvorstellung der organo-Hektort-Synthese unter hydrothermalen Bedingungen

Nach einer Modellvorstellung für dieses Syntheseverfahren [Car 1997, (Abb.24)] bildet das frisch gefällte Magnesiumhydroxid Fragmente von Brucit-Schichten, die als Kristallisationskeime für die Si-Kondensation angesehen werden können. Diese Brucit-Fragmente werden daher auch als Precursor bezeichnet. Bevor das Silica-Gel zugegeben wird, hat das Li-Ion Zeit in die Brucit-Fragmente zu wandern und Mg zu substituieren. Bei Siedetemperatur kondensieren innerhalb der ersten 4 Stunden Si-Tetraeder unter Wasserabspaltung an den Brucit-Fragmenten und bilden TOT-Schichten. Die organischen Tetraethylammonium-Kationen TEA ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{N}^+$) lagern sich zwischen die sich formierenden TOT-Schichten und innerhalb der nächsten 8 Stunden schließen sich die TOT- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{N}^+$ -TOT-Cluster zu losen Schichtpaketen zusammen. Dabei wird TEA als ladungskompensierendes Zwischenschichtion zwischen den einzelnen TOT-Schichten eingebaut [Car 1997, Abb. 24]. Aus den inzwischen größeren und strukturierten, aber noch immer lose aneinanderhaftenden TOT- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{N}^+$ -TOT-Schichtpaketen formen sich in den folgenden 1½ Tagen stabile Schichtpakete, röntgenographisch nachweisbare organo-Hektorit Kristallite [Car 2000b].

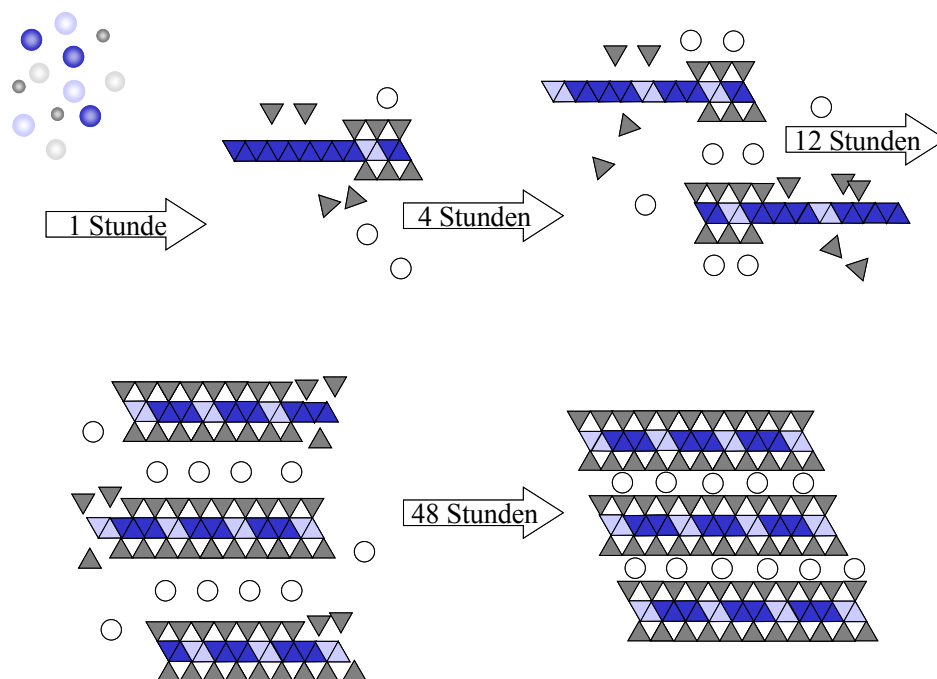


Abbildung 24: Synthese des organo-Hektorits bei $T = 100^\circ\text{C}$, nach Carrado et al., 1997

4.1.3 Eu/Cm-Kopräzipitation während der organo-Hektorit-Synthese

Für den kristallchemischen Einbau von f-Elementen bietet die TOT-Struktur nach Pauling nur die Oktaedermitten als potentiellen Gitterplatz, da die Tetraederplätze aufgrund ihrer geringen Größe ausgeschlossen wurden. Daher sollten Eu bzw. Cm bei den Kopräzipitationsexperimenten zu einem möglichst frühen Zeitpunkt in die Oktaederschicht eingebracht werden. Nach dem schematischen Modell (Abbildung 24) wird der Precursor im Verlaufe der Synthese zur Oktaederschicht. Daher wurden die f-Elemente Eu bzw. Cm, die für Speziationsuntersuchungen (TRLFS) geeignet sind, mit Mg in Lösung gebracht, um gemeinsam als Hydroxid gefällt zu werden.

Bei konstanter Mg- und Eu/Cm-Lösungszusammensetzung und Variation des pH-Werts zeigten Berechnungen mit dem hydrogeochemischen Speziationsprogramm PhreeqC (Johnson J., *Lawrence Livermore National Laboratory-Datenbank*), dass ein pH-Wert von 10 ausreicht um Mg und Eu bzw. Cm als Hydroxide zu kopräzipitieren. Der entstandene Precursor besteht somit beim ersten Schritt der Synthese aus Magnesium und f-Element. Die Kopräzipitationsversuche wurden zunächst mit Eu(III) im inaktiven Laborbereich durchgeführt, um die erfolgreiche Synthese des europiumfreien Hektorits 1:1 übernehmen zu können. Bei diesen Experimenten wurde ein entsprechender Teil des MgCl_2 durch $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ersetzt. Diese Syntheseprodukte ermöglichten zusätzlich eine detaillierte Charakterisierung von Eu-Hektoriten mit vergleichsweise hohen f-Element-Gehalten. Ihre Eigenschaften konnten direkt mit dem europiumfreien Syntheseprodukt als Referenzmaterial verglichen werden.

Die Eu-Konzentration im Precursor wurde auf die geplante Eu-Speziation abgestimmt. Mit Hilfe der zeitaufgelösten Eu(III)-Laserfluoreszenz-Spektroskopie können im Konzentrationsbereich um 10^{-7} mol/l noch Strukturinformationen gewonnen werden. Für Eu-EXAFS-Messungen in Silikatmatrix sollten Eu-Konzentrationen von über 1000 ppm erreicht werden, um aussagekräftige Spektren zu erhalten [Bro 1988]. Basierend auf diesem Hintergrund wurden Eu-Hektorite mit initialen Mg:Eu-Molverhältnissen von 99:1 und 95:5 synthetisiert. Bei der Benennung wurde von einem vollständigen Einbau ausgegangen und die Syntheseprodukte wurden im Folgenden als *HecEu_1* und *HecEu_5* bezeichnet.

Europium ist ein chemisches Homolog der trivalenten Actiniden, daher sollten die Schlüsselaussagen, die mit Eu über die trivalenten f-Elemente getroffen werden, mit Cm(III) verifiziert werden. Der radioaktive Cm-Hektorit wurde im Kontrollbereich synthetisiert. Aufgrund der noch deutlich höheren Nachweisempfindlichkeit der TRLFS für Cm, wurden Cm-Konzentrationen im nmol-Bereich eingesetzt.

Die Charakterisierung des Eu-Hektorites kann auf den Cm-Hektorit übertragen werden, aus diesem Grund hat sich eine deutliche Verringerung des Syntheseansatzes angeboten. Da für die Speziationsuntersuchungen mit TRLFS geringste Mengen an Hektorit ausreichen, wurde der Syntheseansatz von 500 ml (Abbildung 25) auf 5 ml reduziert.

Pro 5 ml Cm-Hektoritansatz wurden etwa $1 \cdot 10^{-9}$ mol Curium eingesetzt. Aus dem Cm-Isotopengemisch der Stammlösung (89,68% Cm-248; 0,07% Cm-247; 9,38% Cm-246; 0,14% Cm-245; 0,30% Cm-244 und 0,43% Cm-243 in 1,0 mol/l HClO_4) berechnet sich für jeden Cm-Hektoritansatz eine Aktivität von 3800 Bq. Um eine Freisetzung von Radioaktivität zu vermeiden, wurde die Synthese in einem geschlossenen Reaktionsgefäß bei 90 °C in einem Ofen durchgeführt. Mehrere Reaktionsgefäße und Verschlussmechanismen wurden zuvor inaktiv getestet. Ein 20 ml-Glasfläschchen mit Schraubgewinde und ein mit Zusatzdichtung ausgestatteter Verschluss, der laut Hersteller zur Autoklavierung geeignet ist, hielten dem bei 90 °C entstehenden Druck über eine Woche lang stand. Aus Sicherheitsgründen stand das Reaktionsgefäß innerhalb des Ofens in einem zusätzlichen Auffangbecken, um bei Glasbruch die Kontamination gering zu halten. Ein extern gesteuerter Magnetrührer verhinderte die Sedimentation der Suspension.

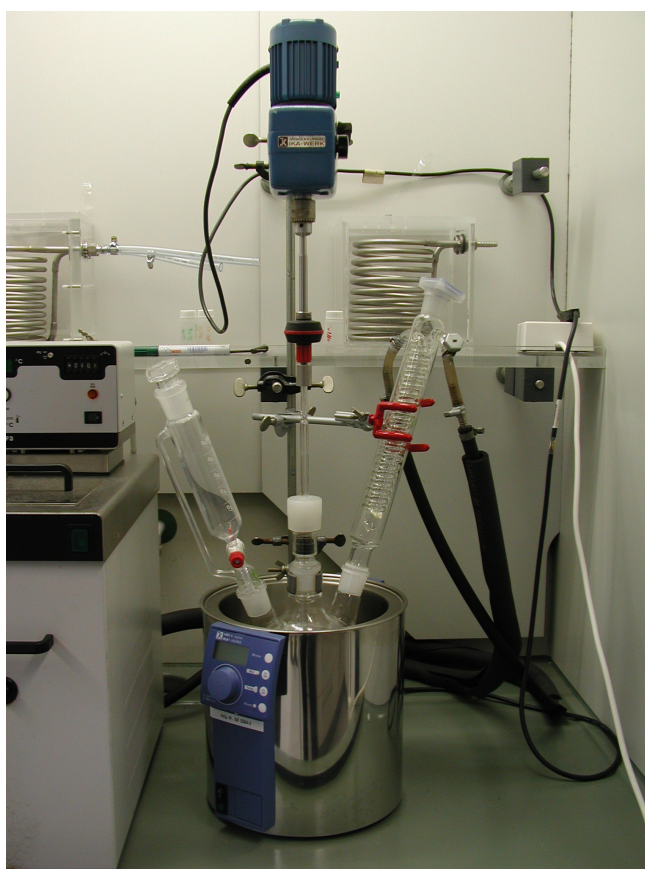


Abbildung 25: Aufbau der Syntheseapparatur (Eu-Hektorit und europiumfreier Hektorit)

4.2 Charakterisierung des Hektorits

4.2.1 Phasenidentifikation mit Röntgenbeugung

Für natürlich vorkommenden, hydratisierten Hektorit wird ein $d_{(001)}$ -Wert von 12,4 Å angegeben [Güv 1988]. Der $d_{(001)}$ -Wert ist jedoch variabel und kann je nach Zwischenschichtkation und Hydratationsgrad auf Werte bis zu 18,5 Å ansteigen [Bic 2002]. Die Synthese von europiumfreiem organo-Hektorit wurde bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass Hektorit bei 60°C in einem Zeitraum von weniger als 6 Wochen synthetisiert werden konnte. Bei Raumtemperatur wurde auch nach 10 Monaten keine kristalline Phase nachgewiesen. Für die Syntheseprodukte konnten $d_{(001)}$ -Werte von 14,3 Å bzw. 14,6 Å bestimmt werden. Der (001)-Reflex der synthetisierten Schichtsilikatphase stimmen mit dem in der Literatur angegebenen $d_{(001)}$ -Wert des organo-Hektorits von 14,8 Å überein [Car 1997]. Aufgrund des großen Zwischenschichtkations TEA ist der (001)-Reflex des organo-Hektorits im Vergleich zu dem des natürlichen Hektorits (SHCa-1) verschoben (Abbildung 26). Die Röntgendiffraktogramme zeigen somit, dass die Struktur des synthetisierten Tonminerals von der Temperatur unabhängig ist. Darüber hinaus konnten weder bei der Synthese bei 60°C noch bei 100°C weitere kristalline Phasen nachgewiesen werden.

$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ wurde z.B. bei hydrothormaler Behandlung von Schichtsilikaten in Anwesenheit von Lutetium beobachtet, allerdings erst bei $T > 300^\circ\text{C}$ [Cas 1996]. PhreeqC-Berechnungen mit der *Lawrence Livermore National Laboratory*-Datenbank ergaben, dass das System nach einer Batchreaktion an dem trioktaedrischen, Mg-reichen 2:1-Schichtsilikat Talk übersättigt ist. Der Talk steht dabei stellvertretend für den der Datenbank nicht bekannten Hektorit.

Ein Kationenaustausch sollte zeigen, ob TEA durch Sr in den Zwischenschichten ausgetauscht werden kann. Ein Gramm des europiumfreien Hektorits *Hec* ist nacheinander 2 mal mit je 25 ml 1 M SrCl_2 -Lösung versetzt worden. Die Suspension wurde in einem Ofen für je 3 Tage auf 40°C gehalten, 2-mal täglich ist die Suspension geschüttelt worden. Aus dem Röntgendiffraktogramm der salzfrei gewaschenen Probe *HecSr* zeigt sich, dass die Netzebenen den gleichen Abstand hatten wie die unbehandelte Probe. Daher kann davon ausgegangen werden, dass Sr das TEA nicht aus den Zwischenschichten verdrängen kann.

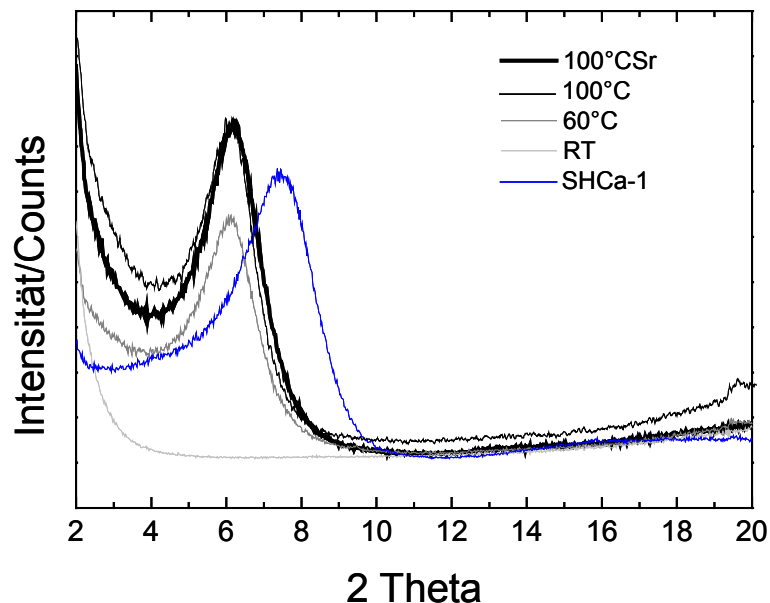


Abbildung 26: Röntgendiffraktogramm bei unterschiedlichen Temperaturen und nach Sr-Austausch

Da die organo-Hektorit-Synthese bei entsprechend angepassten Synthesenzeiten zwischen 60 und 100 °C erfolgreich durchgeführt werden konnte, sollte die Partikelgröße Informationen über die Reaktionsraten liefern. Die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Synthesetemperatur konnte mit der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) nachgewiesen werden. Die Partikel, die sich bei 100°C gebildet haben, sind im Durchschnitt etwa 650 nm groß. Sie entstanden innerhalb von wenigen Tagen, während die Partikel, die sich bei 60°C gebildet haben, Wochen bis zum vollständigen Umsatz brauchten. Diese Partikel haben eine Durchschnittsgröße von etwa 290 nm. Dies bedeutet eine größere Wachstumsrate bei höheren Temperaturen, die die Bildung von Sauerstoffbrücken zwischen Mg-Oktaedern und Si-Tetraedern und den Si-Tetraedern untereinander unterstützt. Gleichzeitig wird die Keimbildungsrate von der Synthesetemperatur beeinflusst, da sie über die Sättigung korreliert sind.

4.2.2 Aufklärung struktureller Details mit Röntgenbeugung

Die (001)-Reflexe können zusätzlich wertvolle Informationen über strukturelle Details wie den Einbau von Europium liefern, wie Berechnungen, die auf der klassischen Diffraktionstheorie basieren, erwarten lassen.

In die Berechnung der Röntgenintensitäten von Tonmineralen gehen neben dem Lorenz-Polarisations-Faktor L_p und der Interferenzfunktion ϕ der für Tonminerale vereinfachte Strukturfaktor ein. [Moo 1997, Kle 1990]

$$I(\Theta) = [L_p(\Theta)][\Phi(\Theta)][F^2(\Theta)] \quad (\text{Gleichung 12})$$

$$L_p(\Theta) = \frac{(1 + \cos^2 2\Theta)}{(\sin \Theta \sin 2\Theta)}$$

$$\Phi(\Theta) = \frac{\sin^2(2\pi N d(001) \sin \Theta / \lambda)}{\sin^2(2\pi d(001) \sin \Theta / \lambda)}; N = \text{Anzahl der gestapelten Einheitszellen}$$

Der Strukturfaktor kann in sin- und cos-Glieder zerlegt werden. Für Tonminerale kann aufgrund des Symmetriezentrums der Sinus-Term gestrichen werden.

$$F(\Theta) = \sum_r n_r f_r \cos(4\pi z_r \sin(\Theta) / \lambda); z_r = \text{Variation der Atomposition}$$

In diese Berechnungen geht der Strukturfaktor $F(\Theta)$ ein, der mit dem Atomformfaktor f signifikant von der Ordnungszahl Z des Streuers bestimmt wird.

Bereits bei geringen Substitutionsgraden von 1 bis 5 % beeinflusst ein so schwerer Streuer wie Eu mit $Z = 63$ das Diffraktogramm, wenn Plätze von so leichten Elementen wie Mg ($Z = 12$) und Li ($Z = 3$) einnimmt. Dr. B. Lanson, Environmental Geochemistry Group, LGIT, Maison des Geosciences, BP53, University of Grenoble-CNRS, 38041 Grenoble Cedex 9, Frankreich, hat die Röntgendiffraktogramme eines europiumfreien Hektorits und von Hektoriten mit 1 % Eu und 5 % Eu in der Oktaederschicht berechnet. Demnach beeinflusst die Substitution von Mg/Li durch Eu den Strukturfaktor $F(\Theta)$ und damit verändern sich die Peakintensitäten einiger 00 l -Reflexe in Abhängigkeit vom Eu-Gehalt. Die Berechnungen haben gezeigt, dass die Intensitäten der 001- und 004-Reflexe unverändert bleiben, während die Intensität des 003- und besonders des 002-Reflexes systematisch mit zunehmendem Eu-Gehalt abnehmen.

In der Praxis sollten daher die Intensitätsverhältnisse $I(001)/I(002)$ und $I(001)/I(003)$ quantitativ bestimmt werden.

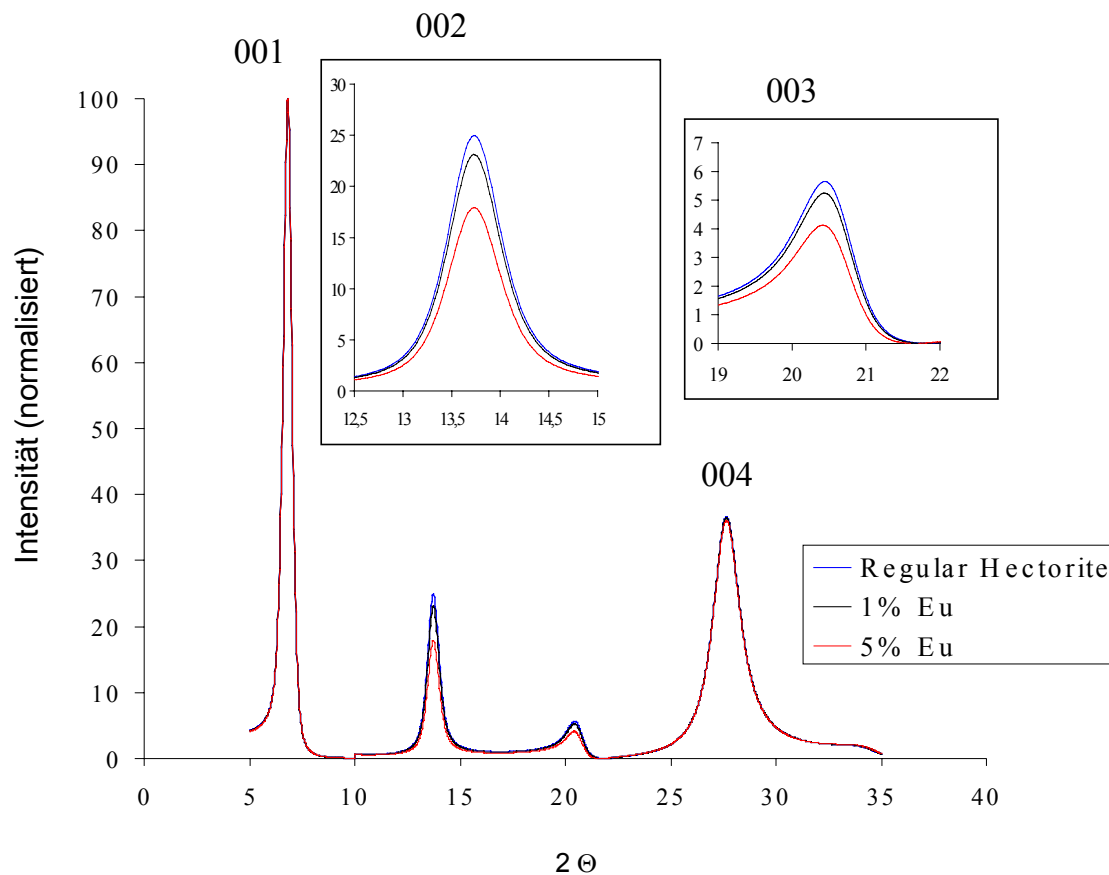


Abbildung 27: Berechnete Hektorit-Röntgendiffraktogramme in Abhängigkeit vom Eu-Gehalt, normalisiert auf die Intensität des 001-Reflexes (Cu $K\alpha$) (University of Grenoble, B. Lanson)

Die Röntgenbeugungsmessungen an drei Hektoriten mit unterschiedlichem Europiumgehalt sind an der ANKA Diff-Beamline (Forschungszentrum Karlsruhe) durchgeführt worden. Die Proben sind nach dem herkömmlichen und dem modifizierten Syntheseverfahren hergestellt worden. Die beobachteten 001-Reflexe hatten, wie Abbildung 28 zeigt, sehr ähnliche d-Werte, die alle im Bereich zwischen 14,3 und 14,6 Å liegen. Mehrfachmessungen derselben Probe ergaben eine Reproduzierbarkeit innerhalb eines Bereiches von 3%. Damit ist die Messwertschwankung im d-Wert größer als die Abweichungen, die durch die oktaedrische Eu-Substitution erzeugt wird. Auch im Vergleich zum herkömmlichen Syntheseverfahren ist hier kein Unterschied im Netzebenenabstand festzustellen.

Die charakteristische Änderung der 00*l*-Intensitäten konnte jedoch nicht beobachtet werden, da die höheren 00*l*-Reflexe kein Signal lieferten.

Die sehr schwachen oder fehlenden höheren 00l-Reflexe könnten von einer zu geringen TOT-Stapelung verursacht werden. Die gleichen Probleme traten jedoch auch bei der Messung der natürlichen Hektoritprobe SHCa-1 auf (nicht abgebildet) und aus früheren Untersuchungen zum SHCa-1 ist bekannt, dass ein nicht näher erläutertes „spezielles Reinigungsverfahren“ angewendet werden musste, um die höheren 00l-Reflexe zu sehen. Es kann nicht eindeutig geklärt werden, ob die Partikelmorphologie und damit das Syntheseverfahren die fehlenden Reflexe verursacht. Der Effekt scheint aber unabhängig vom kopräzipitierten Europium zu sein.

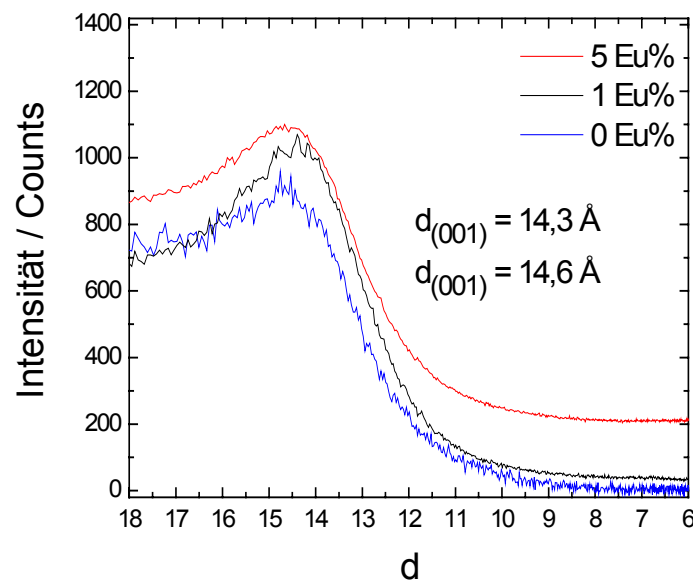


Abbildung 28: Röntgendiffraktogramm von Hektoriten mit unterschiedlichem Europiumgehalt: europiumfrei (blau), 1% Eu (schwarz) 5% Eu (rot)

4.2.3 Untersuchung der Partikelmorphologie mit Elektronen- und Rasterkraftmikroskopie

Untersuchungen mit dem Feldemissions-Raster-Elektronenmikroskop *Camscan 44FE* zeigten nicht nur Unterschiede in der Partikelgröße der synthetisierten Hektorite, sondern auch in der Kristallmorphologie. Die bei 60°C synthetisierten Kristalle hatten eine für Schichtsilikate typisch plattige Morphologie mit kristallographisch definierten Kantenflächen (110) und (010) sowie der (001)-Basisfläche (Abbildung 30 a). Diese Kristallmorphologie stimmt mit der Theorie der stabilen Bindungsketten (engl. **Periodic Bond Chain**) überein [Har 1987]. Die PBC-Theorie spiegelt die intermolekularen Wechselwirkungen innerhalb einer Struktur wider. Bindungen, die eine ununterbrochene Kette ergeben, werden als PBC-Richtungen bezeichnet. Die Anzahl dieser PBC-Ketten, die parallel zu morphologisch wichtigen Richtungen verlaufen, ermöglicht eine quantitative Vorhersage zur Stabilität von Kristallflächen. Diese Voraussagen beruhen auf der Kristallstruktur und sind daher nicht an das Gleichgewicht gebunden. Sie gelten daher auch außerhalb der Gleichgewichtsbedingungen. Hartman et al. (1987) zeigten, dass in Schichtsilikaten sehr stabile Bindungsverhältnisse parallel der kristallographischen Richtungen [110] und [010] (Abbildung 29) vorliegen. Daher stellen die (110) und (010)-Flächen neben der (001)-Basisfläche die energetisch günstigsten Kristallflächen dar. Bei idiomorph entwickelten Kristallen sind aus diesem Grund sehr häufig 120°-Winkel zwischen (hk0)-Kantenflächen zu beobachten [Kle 1990, Bic 2001]

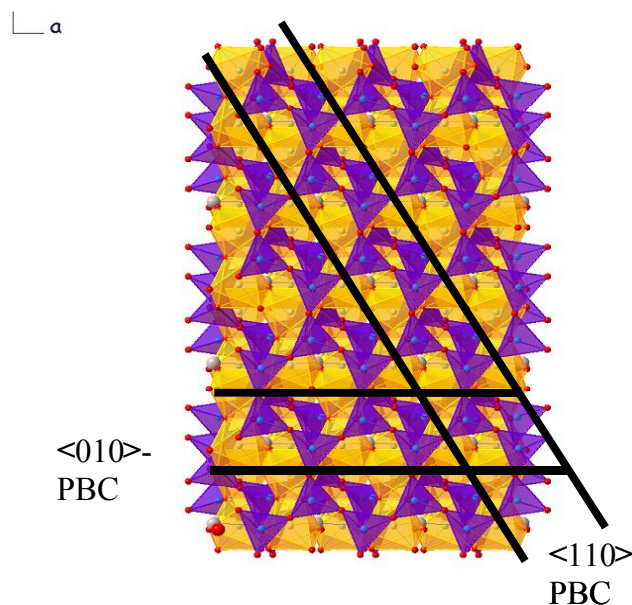


Abbildung 29: Aufsicht auf die (001)-Basisfläche eines trioktaedrischen Smectits mit eingezeichneten PBC-Strängen, nach Bosbach et al. 2000

Im Gegensatz zu den Hektoritkristallen, die bei 60°C synthetisiert wurden, zeigen die Partikel, die bei 100°C synthetisiert wurden, eine unregelmäßige Morphologie (Abbildung 30 a und b). In der Literatur wird diese Morphologie aufgrund des unregelmäßigen, oft wellenartigen Kantenverlaufes als corn-flake-Morphologie bezeichnet [Moo 1997]. Diese Morphologie der (hk0)-Kantenflächen lässt sich nicht mit der PBC-Theorie erklären. Derartige Kristallmorphologien sind typisch für Kristalle die bei hohen Präzipitationsraten gebildet wurden [Sun 1987].

Europiumhaltige Hektoritpartikel, die bei 100 °C synthetisiert wurden, zeigten ebenfalls eine corn-flake-Morphologie mit stark abgerundeten Kanten. Mit Hilfe von REM-Aufnahmen war kein signifikanter Unterschied zwischen der Morphologie europiumhaltiger und europiumfreier Partikel festzustellen (Abbildung 30b-e).

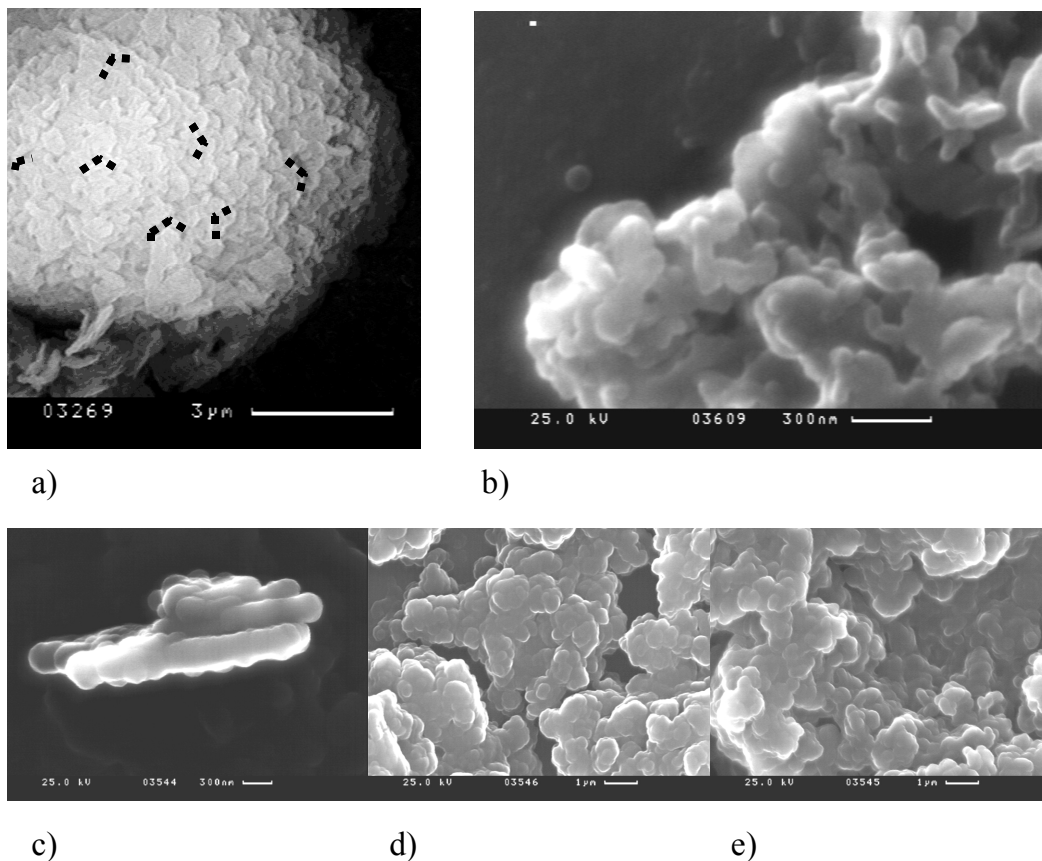


Abbildung 30: Hektorit-REM-Aufnahmen a) europiumfrei, Synthesetemperatur 60 °C b) europiumfrei (Hec), Synthesetemperatur 100 °C c) HecEu_1, Synthesetemperatur 100 °C, vereinzelt leistenförmige Partikel, wie sie für natürliche Hektoritpartikel typisch sind d) HecEu_1 nach dem Dialyseverfahren gereinigt: HecEu1_D1, Synthesetemperatur 100 °C e) HecEu_5, Synthesetemperatur 100 °C

Einige Partikel dieser Syntheseprodukte wurden zusätzlich mit dem AFM charakterisiert (Abbildung 31 a-d), dabei zeigte sich, dass weder die lateralen Dimensionen noch die Höhe signifikant vom Eu-Gehalt beeinflusst wird. Eine zusätzliche Zugabe von Precursormaterial hatte ebenfalls keinen Einfluss auf die Partikelmorphologie. Die TOT-Stapelung reichte von einfachen TOT-Schichten, die selten auftraten und überwiegend auf dickeren Partikeln auflagen, bis zu Schichtpaketen von über 300 nm. Damit bestehen viele der synthetisierten Hektoritpartikel aus über 100 TOT-Schichten. Die lateralen Dimensionen reichten bei allen gemessenen Proben von etwa 100 bis 900 nm und die Einzelmessungen stehen in guter Übereinstimmung mit dem Durchschnittswert der PCS-Messungen von 650 nm.

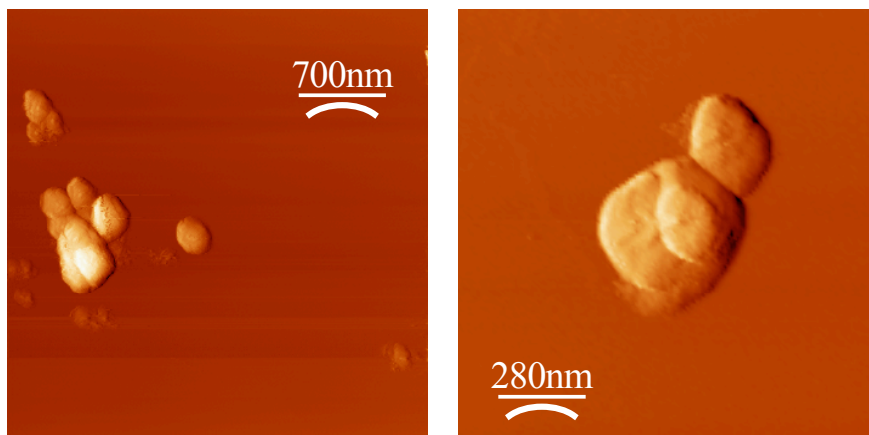


Abbildung 31 a und b) AFM-Aufnahmen von europiumfreien Partikeln (Diese Synthese wurde mit zusätzlichem Precursormaterial durchgeführt)

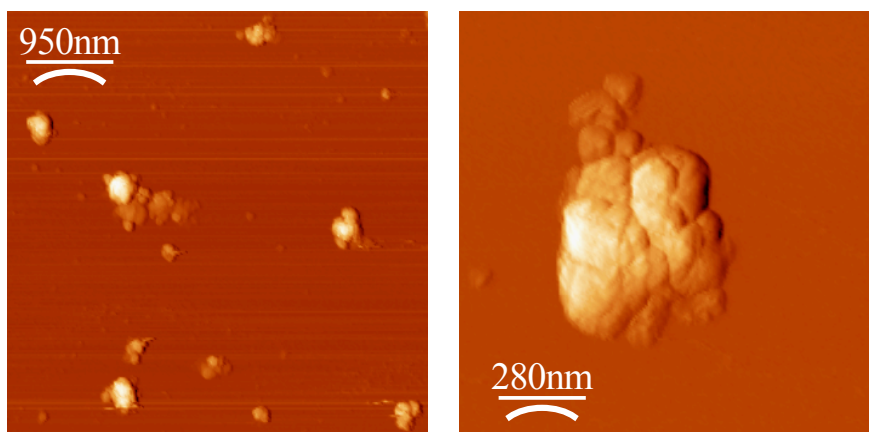


Abbildung 31 c und d) AFM-Aufnahmen von Partikeln, deren Precursor 10% Europium enthielt

4.2.4 In-situ Untersuchungen zur heterogenen Keimbildung

Das Kristallwachstum von Hektorit wurde in-situ im Nanometermaßstab mit der Rasterkraftmikroskopie untersucht. Dazu wurde die Synthesuspension, die ohne organisches Additiv angesetzt wurde, mit einem Muskovit-Einkristall als Substrat in Kontakt gebracht. Ein Rollen-Kipp-Schüttler verhinderte die Sedimentation. Die hier vorgestellten Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, da heterogene Keimbildung bereits bei niedrigeren Temperaturen einsetzt als homogene Keimbildung [Kle 1990]. Bei 60°C hatte sich eine undefinierte Anzahl an geschlossenen TOT-Schichten auf dem Substrat gebildet und Wachstums- oder Keimbildungsraten konnten nicht bestimmt werden.

Die Identität der Hektoritkeime ist indirekt über ihre Nanotopographie und Morphologie zugänglich. Die gemessene Partikelhöhe von 13 Å (Abbildung 32 a, nach 2 Wochen) stimmt mit Literaturwerten einer hydratisierten TOT-Schicht des Hektorits von 12,4 Å überein [Güv 1988]. Darüber hinaus haben die Keime die für Tonminerale typische Plättchenform. Mit dieser Methode wurde die Nanomorphologie sehr genau erfaßt und aus ihrer zeitlichen Veränderung (Abbildung 32 b) konnte eine Wachstumsrate von $3 \cdot 10^{-12} \text{ mol m}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ ermittelt werden.

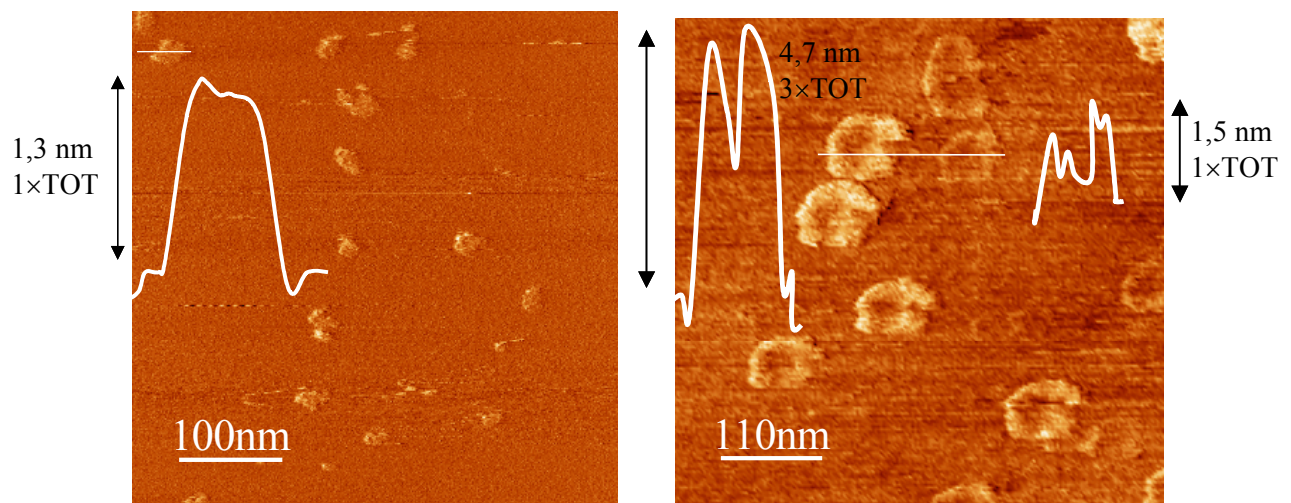


Abbildung 32: Die Rasterkraftmikroskopie (Kontakt-Modus) zeigt Keimbildung und -wachstum auf einer (001)-Muskovitfläche bei Raumtemperatur, Synthesuspension ohne Tetraethylammoniumchlorid a) nach 2 Wochen b) nach 8 Wochen

Experimente zur heterogenen Keimbildung mit europiumhaltigen Precursoren haben gezeigt, dass die Stapelung von einzelnen TOT-Schichten zu Schichtpaketen bei Raumtemperatur durch das Europium erschwert wurde. Sowohl bei einem Precursor, der 1% Europium enthielt, als auch bei einem Precursor mit 10% Europium bildeten sich Keime mit einer Höhe von $13 \pm 2 \text{ \AA}$. Im Gegensatz zu den europiumfreien Keimen, die häufig 3 oder 4 TOT-Schichten hoch wurden, konnten auf diesen Substraten nur einzelne TOT-Schichten nachgewiesen werden. (Abbildung 33).

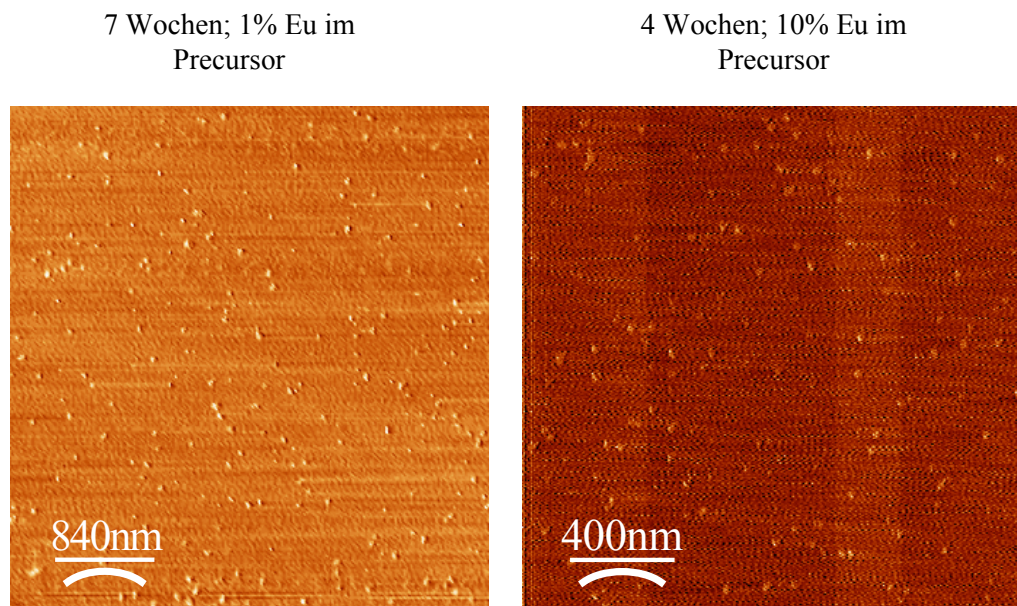


Abbildung 33: Die Rasterkraftmikroskopie (Kontakt-Modus) zeigt Keimbildung und -wachstum auf einer (001)-Muskovitfläche bei Raumtemperatur, Synthesuspension ohne Tetraethylammonium-chlorid. Der Eu-Gehalt im Precursor betrug a) 1% b) 10%

Mit der Rasterkraftmikroskopie ist keine Phasenanalyse der untersuchten Partikel möglich. Unterscheiden sich Probe und Fremdphase nicht signifikant in ihrer Morphologie, muss die Anwesenheit von Fremdpartikeln im Vorfeld ausgeschlossen werden.

Um die Adsorption von Bestandteilen der Synthesuspension ausschließen zu können, wurden Versuche angesetzt, in denen

- 1) nur kolloidales Ludox HS-30 in entsprechender Konzentration
- 2) alle Bestandteile der Suspension bis auf Ludox HS-30

in Kontakt mit dem Substrat standen. AFM-Aufnahmen von diesen Substraten zeigten eine unveränderte Muskovitoberfläche. Die Anhaftung von Synthesebestandteilen am Glimmer konnte mit dieser Beobachtung ausgeschlossen werden.

4.3 Der kristallchemische Einbau von Europium(III)

4.3.1 TRLFS

Von besonderem Interesse ist nun die Identifikation des Sorptionsmechanismus der f-Elemente. Dazu wurde der Eu-Hektorit *HecEu_1* mit *laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie* untersucht.

Die synthetisierten Hektorite wurden als wässrige Suspension gemessen. Dazu wurden 300 µl Hektoritsuspension und 2 ml MilliQ-Wasser in eine Quarzglasküvette gefüllt. Ein Magnetrührer verhinderte die Sedimentation der Tonpartikel während der Messungen.

Das Fluoreszenzemissionsspektrum der Probe *HecEu_1* zeigt im Vergleich zum Eu-Aquoion ein deutlich stärkeres Emissionssignal des $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs (Abbildung 34). Dadurch kehrt sich das F_1/F_2 -Intensitätsverhältnis um und zeigt eine signifikante Veränderung in der chemischen Umgebung des Eu-Ions an. Die Aufspaltung des $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Peaks spricht zusätzlich für den Einfluss eines starken Ligandenfeldes. Die zeitabhängige Aufnahme der Emissionsspektren zeigte eine biexponentielle Abnahme der Fluoreszenzemissionen, die durch die Emission von zwei Eu-Spezies mit unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern erzeugt wird (Abbildung 34 b). Der vordere, steil abfallende Bereich wird von einer Spezies mit einer Lebensdauer von 381 µs (2,2 H₂O) bestimmt [Kapitel 3.6.2]. Der Bereich der höheren Delayzeiten zeigt das Abklingverhalten einer Spezies mit einer langen Lebensdauer von 930 µs (0,5 H₂O).

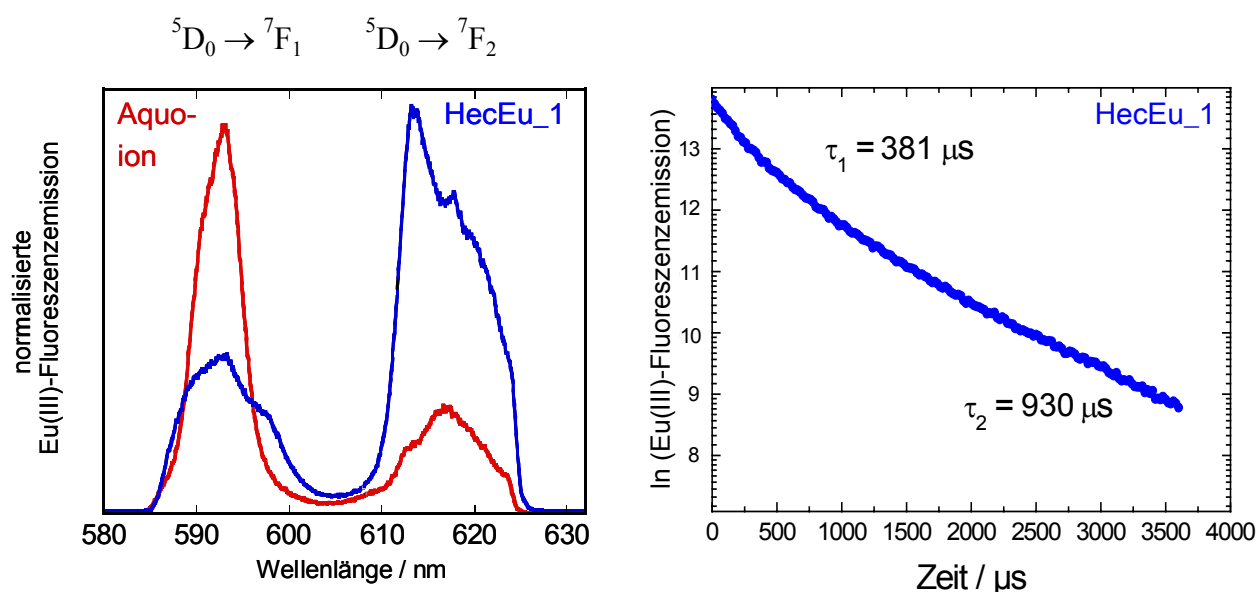


Abbildung 34: a) Emissionsspektrum der Aquion-Spezies im Vergleich zum Spektrum der Probe *HecEu_1* mit signifikant anderem F_1/F_2 -Verhältnis b) biexponentielle Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer der *HecEu_1* Probe

Die Lebensdauer kann mit einer Genauigkeit von $\pm$ einem Wassermolekül berechnet werden [Kap. 3.6.2, Gl. 11], daher kann bei der Spezies mit langer Fluoreszenzlebensdauer von einem fast vollständigen Verlust der Hydrathülle ausgegangen werden. Diese starke Reduzierung der Hydrathülle deutet auf einen kristallchemischen Einbau des Europiums in eine Festphase hin. Bei der Spezies mit kürzerer Fluoreszenzlebensdauer kann es sich entweder um eine adsorbierte Spezies oder eine Spezies in der Zwischenschicht handeln. Die Kationenaustauschversuche mit Sr haben jedoch gezeigt, dass das Additiv TEA irreversibel in den Zwischenschichten eingebaut ist. Daher kann es sich bei diesem Komplex nur um eine adsorbierte Spezies handeln.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde mit einem zweiten Eu-Hektoritansatz bestätigt (1080 μ s / 0,4 Wassermoleküle; 280 μ s / 3,2 Wassermoleküle).

4.3.2 Phasenreinheit des Syntheseproduktes

Das Mg/Si/O-Verhältnis des Syntheseproduktes *HecEu_1* und des europiumfreien *Hec* wurde mit Röntgenphotoemissionsspektroskopie (*Physical electronics PHI 5600*) untersucht. Die Messungen zeigten, dass ein deutlicher Überschuss an SiO₂ vorliegt. Es könnte sich dabei um röntgenamorphes Ludox HS-30 handeln, das bei der Synthese nicht umgesetzt wurde. Damit zeigt sich eine Gemeinsamkeit mit dem natürlichen Hektorit SHCa-1, bei dem mit 4,56 % ebenfalls ein signifikanter Anteil an amorphen SiO₂-Phasen nachgewiesen wurde [Jas 1993]. Die Anwesenheit dieser Silica-Phasen unterstützt die empirische Beobachtung, dass eine hohe Si-Konzentration während der Tonbildung die Bildung Si-reicherer 2:1 Schichtsilikate begünstigt [Kap. 2.6 Abbildung 11].

Die Morphologie der Hektoritpartikel wird von den (001)-Basisflächen dominiert, daher legen sie sich bei der Probenpräparation bevorzugt auf die mit Silizium terminierte (001)-Basisfläche. Es kann somit nicht ausgeschlossen werden, dass bei XPS-Messungen Silizium überbetont wird. Daher kann der Anteil an nicht umgesetztem Ludox nicht exakt bestimmt werden. Aus dem bestimmten Si/Mg-Verhältnis von 3,3 und der Berücksichtigung des O-Anteils lässt sich jedoch eine Umsetzung von ca. 50 % berechnen.

Das Syntheseprodukt *HecEu_1* besteht somit nicht zu 100 % aus Hektorit, sondern enthält noch Reste an nicht umgesetztem Ludox HS-30. Daher ist nicht eindeutig geklärt, ob die Eu-Spezies mit der langen Fluoreszenzlebensdauer in den Hektorit oder die amorphe Si-Phase eingebaut wurde. Arbeiten von Panak et al., Takahashi et al. und Chung et al. haben eine starke Affinität von Cm sowie Eu zu Silica-Phasen gezeigt [Pan 2003/2004, Tak 1998, Chu 1998] In diesem Zusammenhang ist die Komplexbildung von Europium mit Silica untersucht

worden. Zunächst wurde das bei der Synthese eingesetzte Ludox HS-30 bei Raumtemperatur mit Europiumlösung versetzt. Das Si/Eu-Verhältnis entsprach dem in der Synthesuspension. Die $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Banden im Emissionsspektrum sind im Vergleich zum Hektorit schmal und die $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Bande zeigte im Gegensatz zum Eu-Hektorit keine Feinstruktur (Abbildung 35 a). Dieses Spektrum deutet auf eine andere Komplexierung hin und somit auf Unterschiede in der Koordination. Die Lebensdauern der zwei vorhandenen Spezies bestätigen mit 140 μ s und 304 μ s, dass keine Spezies in die Silica-Struktur eingebaut wurde.

Die gleiche Probe wurde wie unter Synthesebedingungen auf 100 °C erhitzt, was zu einer signifikanten Veränderung des Spektrums führte (Abbildung 35 a). Neben der Verbreiterung der Banden hat sich die bereits bei der Kopräzipitation beobachtete Feinstruktur ausgebildet. Das Spektrum ist mit dem des Eu-Hektorits nahezu identisch (Abbildung 35 b). Das Erhitzen führte zu strukturellen Umlagerungen, wobei die beiden Eu-Spezies einen weiteren Teil ihrer Hydrathülle abgegeben haben ($\tau_1 = 348 \mu$ s/2,5 H₂O; $\tau_2 = 779 \mu$ s/0,8 H₂O). Die eingebaute Eu-Si-Spezies hat eine kürzere Lebensdauer als die Eu-Hektorit-Spezies, was auf mögliche Unterschiede im Ligandenfeld hinweist. Der Unterschied liegt jedoch im Fehlerbereich und reicht nicht aus, um die Eu-Si-Spezies und die Eu-Hektorit-Spezies zu unterscheiden.

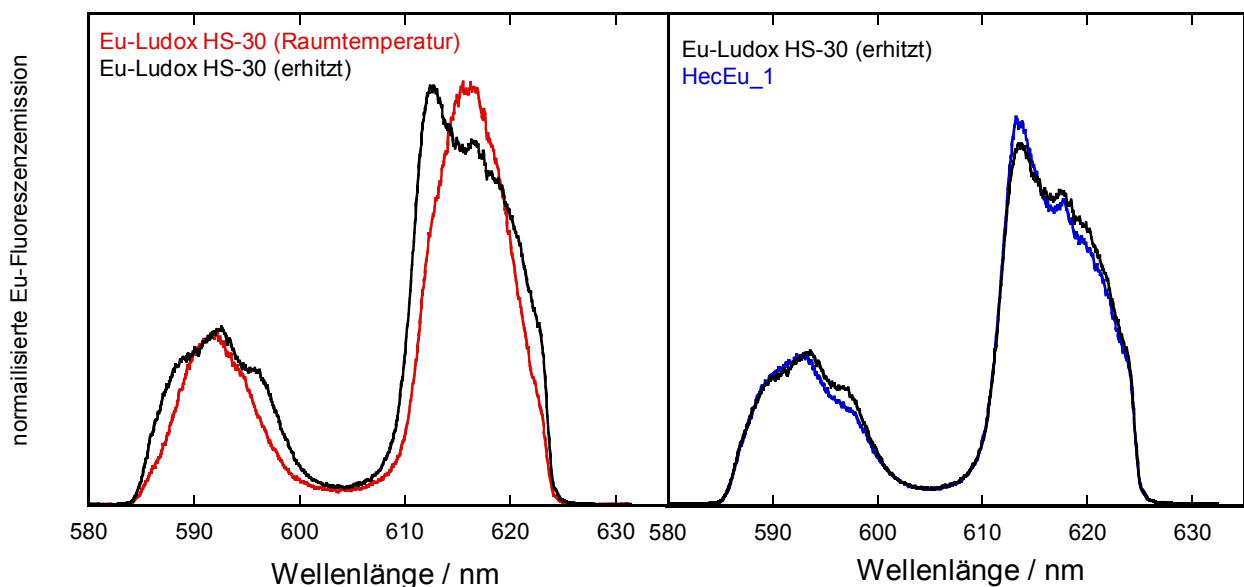


Abbildung 35: a) Die Spektren der Si-Referenz zeigen eine deutliche Veränderung unter den herrschenden Synthesebedingungen b) Die Identifikation der Eu-Hektorit-Spezies ist in Gegenwart von amorphen Si-Phasen nicht möglich

4.3.3 EXAFS

Aus Strukturmodellen von Dreischichtsilikaten mit oktaedrischer Magnesiumbesetzung ist die Koordinationschemie der einzelnen Strukturplätze bekannt. Unter der Annahme, dass Europium in die Oktaederschicht eingebaut wird, ist Europium in der ersten Koordinationssphäre von 4 Sauerstoffatomen und 2 Hydroxyl-Gruppen umgeben. Diese bilden gemeinsam die erste Schale.

Aus den Ionenradien von Sauerstoff und Magnesium in oktaedrischer Koordination ergibt sich ein Magnesium-Sauerstoff-Abstand von 2,07 Å. Im Vergleich dazu ergeben die Ionenradien von Sauerstoff und Europium in oktaedrischer Koordination einen Abstand von 2,35 Å. Dieser Unterschied ist mit EXAFS als signifikant größerer Abstand messbar.

In der zweiten Schale, die im allgemeinen die zweite Koordinationssphäre beschreibt, ist im Falle des Hektorits Mg zu erwarten. Da aber die Abstände von Europium zum nächsten Oktaederkation (Mg/Li) und zum nächsten Tetraederkation (Si) sehr ähnlich sind, können die zweite und dritte Koordinationssphäre nicht aufgelöst werden. Sie werden gemeinsam als zweite Schale bezeichnet. Weiterhin können Elemente, die im Periodensystem der Elemente benachbart sind ($Z \pm 2$), nicht getrennt voneinander nachgewiesen werden.

Ein Beispiel hierfür sind die in der Literatur veröffentlichten Strukturmodelle von Cs-Hektorit und Talk. Nach diesen Strukturmodellen folgen in sehr ähnlichen Abständen vom Absorber von 3,05 bis 3,15 Å Magnesium bzw. Lithium, sowie in einem Abstand von etwa 3,2 Å Silizium [Bre 2003]. Die Messungen geben daher keine differenzierte Auskunft über die Art der Atome in der zweiten Schale. Der Abstand zwischen Europium und zweiter Schale im Eu-Hektorit sollte jedoch bestimmt werden können.

In Abbildung 36 ist die Fourier-Transformation (FT) der k^2 -gewichteten EXAFS-Funktion des Europium-Hektorits dargestellt. In dem eingesetzten Fenster ist das ungewichtete Signal dargestellt, wie es mit dem UWXAFS-Programmpaket isoliert wurde [Ste 1995, New 1993]. Die Ergebnisse der Anpassung für die FT-Magnitude und den Imaginärteil sind als Symbole abgebildet.

Das FT-Spektrum ist durch einen signifikanten Peak der ersten Schale bei etwa 1,8 Å ($R-\Delta$) gekennzeichnet. Diese Resonanz wird von Sauerstoffatomen in der ersten Koordinationssphäre des Europiums erzeugt. Nach der Korrektur der Phasenverschiebung ergibt sich daraus ein Abstand zwischen Europium und Sauerstoff von etwa 2,3 Å.

Der Peak der ersten Schale zeichnet sich durch eine deutliche Asymmetrie aus, die wahrscheinlich von unterschiedlichen Eu-O-Abständen erzeugt wird. Unterstützt wird diese

Hypothese von den Ergebnissen der Anpassung, die 5-6 Sauerstoffatome in einem Abstand von 2,34 Å und 3 Sauerstoffatome in einem deutlich größerem Abstand von 2,42 Å ergeben. Die Abstände können mit einer Genauigkeit von 0,02 Å angegeben werden.

Diese Aufspaltung der ersten Schale kann von einer zweiten Spezies erzeugt werden, wie sie mit TRLFS-Messungen nachgewiesen wurde. Der Wert von 2,42 Å ist charakteristisch für die Europium-Aquoion-Spezies. Diese zweite Spezies könnte somit noch Wassermoleküle enthalten und über Sauerstoffbrücken an die Oberfläche gebunden sein.

Eine zweite Möglichkeit, diese Aufspaltung zu erklären, könnte der Einbau von Fremdionen in der Oktaederschicht sein. Bei EXAFS-Untersuchungen an dem 2:1-Schichtsilikat Biotit wurde beobachtet, dass der Einbau von Eisen in die Oktaederschicht eine Aufspaltung der ersten O-Schale verursachte [Bri 1990].

Die Qualität der Anpassung konnte durch die Hinzunahme einer weiteren Schale (<1Mg/Si bei 3,2 Å; σ^2 fixiert) deutlich verbessert werden. Der geringe Beitrag dieser 2. Schale kann durch die starke Verzerrung des Oktaeders, die sich in dem großen Debye-Waller-Faktor von $\sigma^2 = 0,0125 \text{ Å}^2$ zeigt, verursacht werden. Zusätzlich kann die Besetzung der nächsten Oktaederplätze (Teil der 2. Schale) variieren. Diese 6 Plätze können von Mg, Li und Eu besetzt werden, deren Verhältnis von Gitterplatz zu Gitterplatz unterschiedlich sein wird.

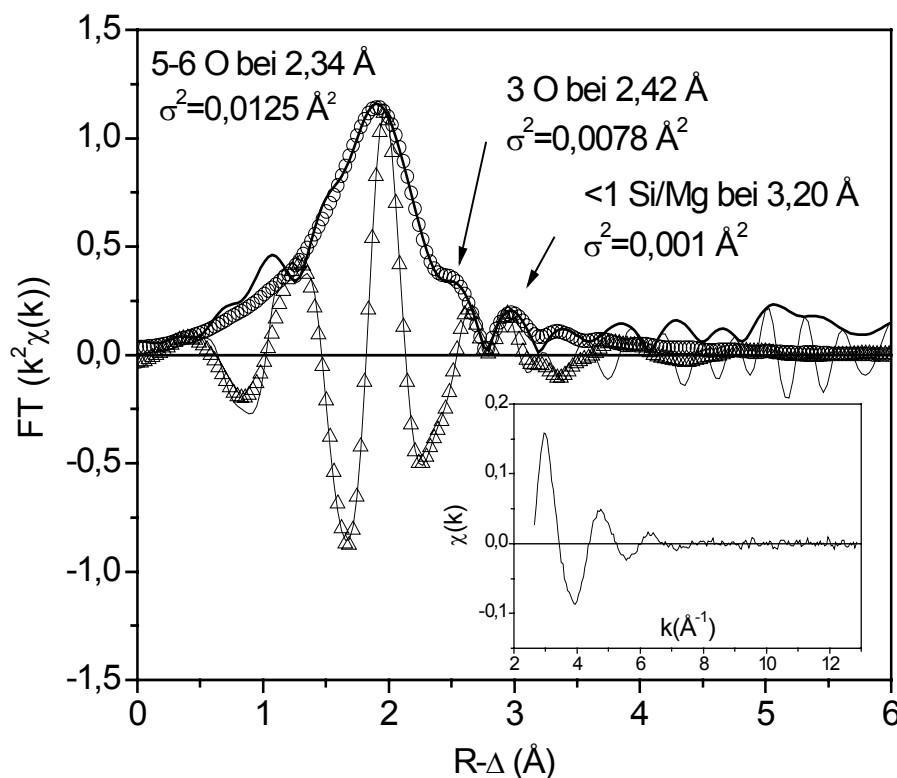


Abbildung 36: Eu(III)/Hektorit: die Magnitude der Fourier-Transformation (—) und ihr Imaginärteil (—) sowie die Magnitude der R-Raum-Anpassung des k^2 -gewichteten Eu L3-EXAFS (O) und ihr Imaginärteil (Δ). Das ungewichtete $\chi(k)$ ist im eingesetzten Fenster dargestellt.

Parallel zu den Untersuchungen an Hektorit wurde das reine Europium-Silica-System von Panak et al. mit EXAFS untersucht (Abbildung 37) [Pan 2003]. TRLFs-Untersuchungen haben gezeigt, dass es sich bei den Europiumionen um eingebaute Spezies handelt. Im reinen Europium-Silica-System zeigte sich ebenfalls eine sechsfache Sauerstoffkoordination des Europiums. Hier wurde jedoch ein etwas größerer Abstand von 2,39 Å zwischen Absorber und Sauerstoff gemessen. Dieser Unterschied von 0,05 Å liegt außerhalb des Messfehlers. Zusätzlich war es in diesem kolloidalen System möglich, den Abstand von Europium zu den nächsten Metallionen (zweite Schale) zu bestimmen. In einem Abstand von 3,65 Å befinden sich 3 bis 4 Siliziumatome. Dieser Unterschied von 0,45 Å im Vergleich zu Hektorit ist so signifikant, dass Europium in Hektorit von Europium im Silica-System deutlich unterschieden werden kann. Im Eu-Hektorit konnte kein Silica-gebundenes Europium nachgewiesen werden. Dies unterstützt die Thesen zum Einbau in die Tonphase.

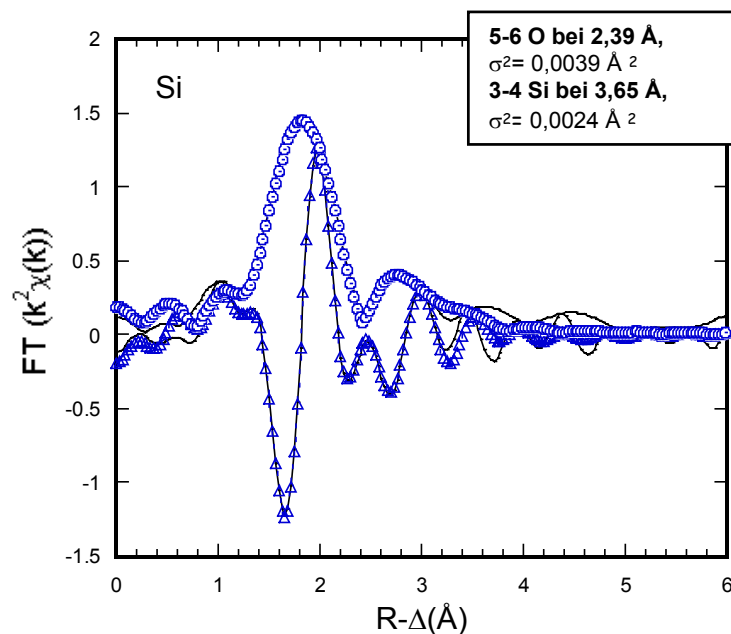


Abbildung 37: EXAFS-Untersuchungen an Silica-Kolloiden, Panak et al. 2003

Beim Vergleich von Eu-Hektorit mit Europium-Hydroxid treten ebenfalls signifikante Unterschiede auf. Im Europium-Hydroxid wird Eu in der ersten Schale von insgesamt 9 Sauerstoffionen umgeben. 6 Sauerstoffatome in einem Abstand von 2,47 Å und 3 weitere Sauerstoffatome in einem Abstand von 2,48 Å. Dieser Abstand ist signifikant größer als der Eu-O-Abstand im Hektorit (2,34 Å) [Mul]. Bei der eingebauten Spezies kann es sich daher nicht um Europium-Hydroxid handeln.

4.3.4 Optimierung des Syntheseproduktes

Nachdem sich gezeigt hatte, dass bei der Synthese von Hektorit grundsätzlich eine eingebaute Eu-Spezies entsteht, sollte für weitere Charakterisierungs- und vor allem Speziationsuntersuchungen ein phasenreiner Hektorit verwendet werden. Dazu wurden zwei Wege beschritten, zum einen sollte die Si-Phase vom Tonmineral getrennt werden, zum anderen sollte die Synthese so verändert werden, dass sich der Si-Umsatz erhöht:

1. Modifikation der Hektoritsynthese

Carrado et al. (2000) zeigten mit ihren Untersuchungen der Tonmineralbildung, dass bei 100°C in den ersten 4 Stunden der Synthese die Kondensation der Si-Tetraeder am Precursor beginnt (Abbildung 24). [Carr 2000b]. Wird zu einem späteren Zeitpunkt erneut Precursor zugegeben, besteht die Möglichkeit, dass sich überschüssiges Si noch zu Hektorit umsetzt. Bei der Synthese von europiumfreiem, 1%-igem und 5%-igem Eu-Hektorit wurde nach 4 Stunden die gleiche Menge an Precursor zusätzlich zugegeben. Im Folgenden werden diese Proben als *Hec_2P*, *HecEu1_2P*, *HecEu5_2P* bezeichnet, wobei 2P für die zweifache Menge an Precursor steht. Das Mg/Eu-Verhältnis der beiden Precursoranteile war bei den einzelnen Synthesen identisch.

Die nach diesem modifizierten Verfahren synthetisierten Hektorite wurden IR-spektroskopisch untersucht, um festzustellen inwieweit der Umsatz in Richtung Hektorit gesteigert und damit der SiO₂-Überschuß bereits bei der Synthese verringert werden konnte.

2. Chemische Phasentrennung: Dialyse

Aus den REM-Aufnahmen, EDX-Analysen und Röntgendiffraktogrammen der gewaschenen Proben *Hec*, *HecEu_1* und *HecEu_5* war kein Hinweis auf eine zweite, separate Phase zu erkennen. Aus diesem Grund wurde ein amorpher SiO₂-Überzug der Tonmineralpartikel angenommen, der aus Ludox-Resten besteht und sich bei der Abkühlung des entstandenen Hektorits fest um die Partikel legt. Die im Vergleich zum Hektorit höhere Auflösungsrate der amorphen Phase sollte genutzt werden, um die beiden Phasen chemisch zu trennen. 40 ml der Hektorit-SiO₂-Suspension *HecEu_1* wurden in einen Dialyseschlauch Spectra/Por® 3 mit einer Molekulargewichtsauffrennung von 3500 Dalton (*molecular weight cut off*) gefüllt. Das entspricht laut Hersteller einer Porenweite von ca. 3 nm und ist somit mindestens um den Faktor 10 kleiner als die Partikelgröße, die für die Synthesetemperaturen 60 und 100 °C mit der PCS bestimmt wurde. Der an den Enden verknotete Dialyseschlauch wurde in eine PE-Schraubflasche mit einem Liter HCl pH 3 gegeben und isolierte somit den Feststoff von der

Dialyselösung. Das eingeschlossene Syntheseprodukt wurde auf einem Rollkippschüttler (Bibby Sterin, Roller Mixer SRT2) in Bewegung gehalten. Mit Hilfe hydrogeochemischer Modellrechnungen (PHREEQC, Nagra/PSI thermodynamic data base, Hummel et al. 2002) konnten die chemischen Bedingungen so eingestellt werden, dass die Dialyselösung relativ zu allen anderen Phasen in diesem System untersättigt war.

Auf der Basis dieser Berechnungen wurde die HCl-Lösung zu Beginn des Versuches täglich gewechselt. Das amorphe SiO_2 löste sich bevorzugt auf und konnte durch die Poren des Dialyseschlauches in die HCl-Lösung diffundieren, von der in regelmäßigen Abständen Proben gezogen worden sind. Der verbleibende Feststoff (Hektorit mit eventuell amorphen SiO_2 -Resten) wurde aufgrund der geringen Porenweite im Dialyseschlauch gehalten.

Das von der Suspension freigesetzte Silizium wurde mit dem Spectroquant® Si-Test kolorimetrisch als β -Molybdat-Komplex bestimmt (Merck 1.14794). Die Entwicklung der Si-Freisetzung sollte bereits während der Dialyse Hinweise auf die Auflösung des SiO_2 -Überzuges bzw. der Hektoritpartikel geben. Es war zu beobachten, dass die freigesetzte Si-Menge mit einem Maximalwert von 15 ppm pro Tag deutlich unterhalb der Löslichkeitsgrenze für amorphes Siliziumhydroxid geblieben ist. Nach etwa einer Woche Dialyse konnte eine konstante Si-Freisetzung von 5 ppm pro Tag $\pm$ 10% nachgewiesen werden (Abbildung 38).

Der Zeitpunkt der ersten Festkörperprobennahme *HecEu1_D1* wurde auf das Erreichen dieser konstanten Si-Freisetzung festgelegt, die sich nach 160 Stunden einstellte. Die Dialyse wurde fortgesetzt und nach 500 Stunden beendet, der verbleibende Festkörper wird im Folgenden als *HecEu1_D2* bezeichnet.

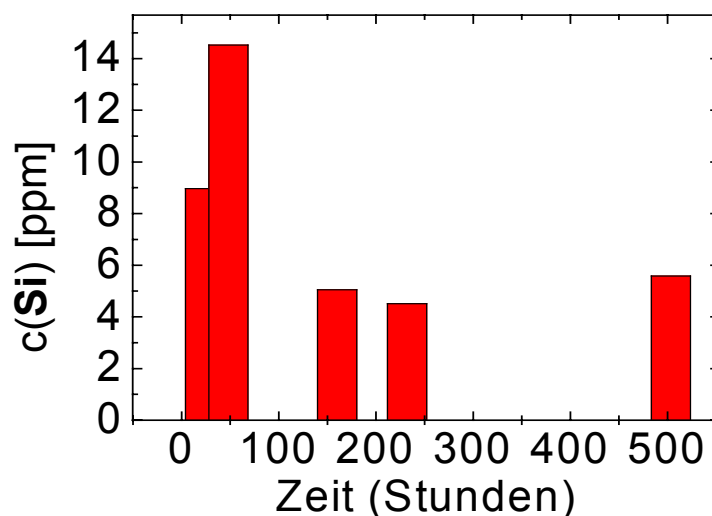


Abbildung 38: Photometrisch gemessene Si-Freisetzung während der Dialyse

4.3.5 Infrarot-Spektroskopie

In den IR-Spektren aller Syntheseprodukte stimmten die charakteristischen IR-Absorptionsbanden mit denen des natürlichen Hektorits SHCa-1 und denen des organo-Hektorits überein [Man 2001, Car 2000, Kog 2001]. Die durch das Additiv TEA zusätzlich erzeugten Banden entsprachen ebenfalls den Literaturdaten.

Hec, *HecEu_1*, *HecEu_5*, *Hec_2P*, *HecEu1_2P*, *HecEu5_2P* und *HecEu1_D1* (Abbildung 39) konnten eindeutig als Hektorit identifiziert werden. Die Absorptionsbanden des natürlichen Hektorits SHCa-1 sind in Tabelle 2 aufgelistet.

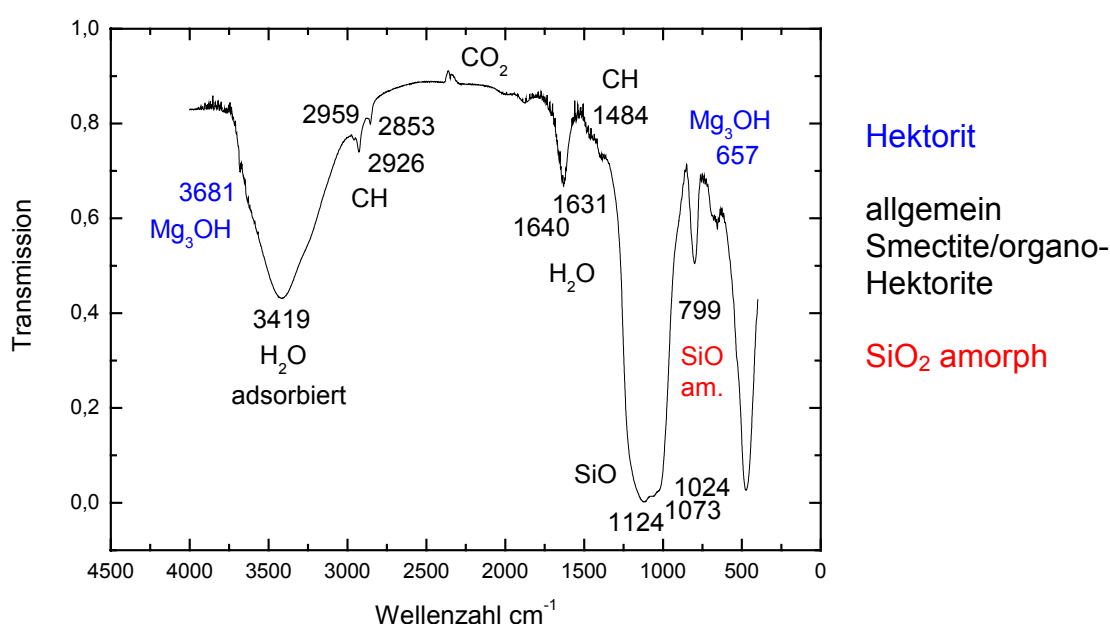


Abbildung 39: IR-Spektrum der Probe *HecEu1_D1*, Hektorit kann eindeutig nachgewiesen werden

cm ⁻¹	Hektorit IR-Banden	SHCa-1
3678	OH-Streckschwingung der Struktur-Hydroxylgruppen (Mg ₃ OH)	
3438	OH-Streckschwingung des SiOH	
1630	OH-Deformationsschwingung von Wasser	
1013	Si-O-Streckschwingung	
800	Si-O Siliciumhydroxyd (amorph)	
656	Mg ₃ OH-Deformationsschwingung	
524	Mg-O-Streckschwingung aus der Ebene	
468	Si-O-Si-Deformationsschwingung	

Tabelle 2: IR-Banden des natürlichen Standard-Hektorits der Clay Minerals Society (SHCa-1) (Mandejová und Komadel, 2001)

Die Lagen der charakteristischen Mg_3OH -Banden weichen weniger als 5 nm von denen des Standards SHCa-1 ab und können im Rahmen der Messgenauigkeit als identisch angesehen werden. Die synthetisierten Hektorite unterscheiden sich jedoch in der Ausgeprägtheit der einzelnen Banden, die OH-Streckschwingung der Mg_3OH -Einheit bei 3681 cm^{-1} und die Mg-O-Streckschwingung aus der Ebene bei 524 cm^{-1} sind bei den Syntheseprodukten mit zusätzlicher Precursorzugabe stärker ausgeprägt als bei den Syntheseprodukten, die nach der ursprünglichen Anleitung synthetisiert wurden. Am deutlichsten ist jedoch die Absorption durch die Mg_3OH -Deformationsschwingung bei 657 cm^{-1} angestiegen (Abbildung 40). Die Konzentration an Eu(III) scheint zu gering, um die Spektren beeinflussen zu können. Zusätzlich deutet bei den nach dem modifizierten Syntheseverfahren hergestellten Proben ein Rückgang der Absorptionsbande bei 800 cm^{-1} , charakteristisch für amorphe Silica-Phasen wie Ludox, auf eine höhere Hektoritausbeute hin.

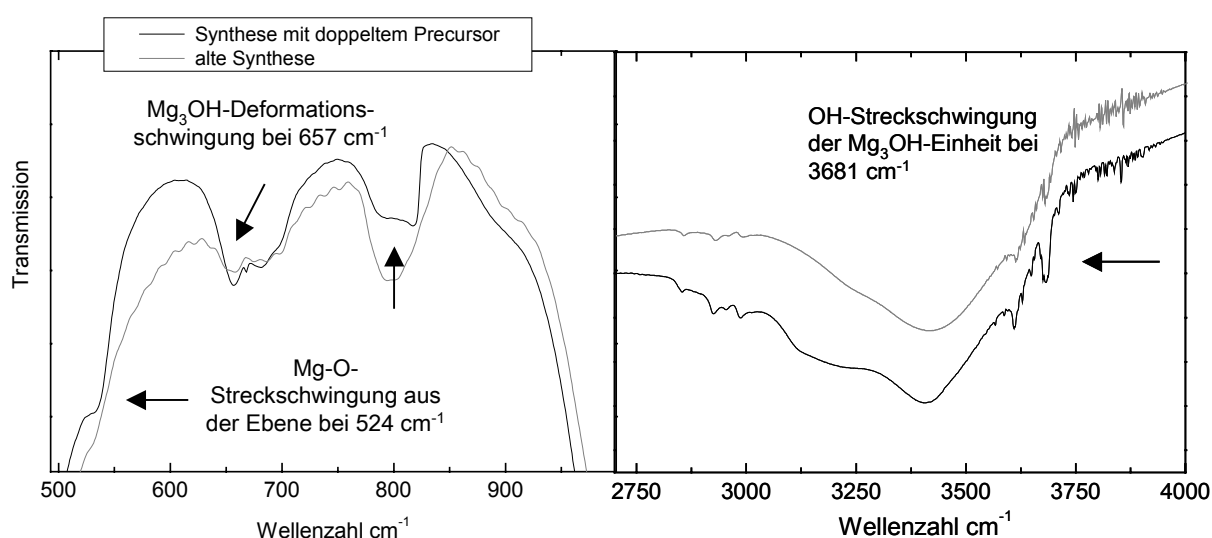


Abbildung 40: IR-Spektrenbereiche der Proben *HecEu_5* und *HecEu5_2P* im Vergleich, die drei Mg-Banden sind bei der modifizierten Synthese ausgeprägter

Von den Feststoffproben des Dialyseexperiments *HecEu1_D1* und *HecEu1_D2* wurden Absorptionsspektren aufgenommen, um unabhängig von der Lösungszusammensetzung die Entwicklung der unbehandelten Hektoritprobe *HecEu_1* im Verlaufe der Dialyse zu erfassen. Die erste Festkörperprobe *HecEu1_D1* zeigte keine signifikanten Abweichungen von der noch mit amorphem Silica überzogenen Probe. Nach 160 Stunden Dialyse konnte die feste Phase noch als Hektorit identifiziert werden. XPS-Messungen zeigten jedoch nach wie vor ein deutlich zu hohes Si/Mg-Verhältnis.

Aus Interesse an der Stabilität des Hektorites wurde *HecEu1_D1* erneut der Dialyselösung ausgesetzt. Nach insgesamt 500 Stunden Dialyse konnte jedoch keine der drei Mg-Banden nachgewiesen werden, der gesamte Hektorit hatte sich aufgelöst. Im IR-Spektrum der Probe *HecEu1_D2* trat im Gegensatz dazu eine weitere Absorptionsbande bei 968 cm^{-1} auf (Abbildung 41). Diese neue Bande spricht für eine Änderung der Struktur. Bei der neuen Bande könnte es sich um die 950 cm^{-1} Bande eines frischen Silica-Gels handeln (Si-O-Streckschwingung der Si-OH-Gruppen), die sich bei Verunreinigung mit Fremdionen bis zu Wellenlängen von 970 cm^{-1} verschiebt. Zwischen 950 und 970 cm^{-1} liegt auch die Bande opaler Silikatphasen (Tabelle 3) [Far 1974]. Bei der inkongruenten Auflösung des Hektorits hat sich im späten Stadium der Dialyse eine „neue“ Silikatphase als Alterationsprodukt gebildet.

Als Referenz sind der Precursor des *HecEu_1* und Ludox HS-30 ebenfalls spektroskopisch untersucht worden. Beide Synthesekomponenten sind zuvor auf 100 °C erhitzt worden. Der Vergleich des Hektorit-Spektrums mit dem Ludox-Spektrum zeigt, dass die Anwesenheit von Ludox HS-30 in einem Ludox/Hektorit-Gemisch aufgrund der identischen infrarotaktiven Si-Gruppen nicht eindeutig ausgeschlossen werden kann. In Tabelle 3 sind die charakteristischen Banden des amorphen Silicas aufgelistet.

Im Gegensatz zu diesem System unterscheiden sich die Spektren von Hektorit und Precursor signifikant.

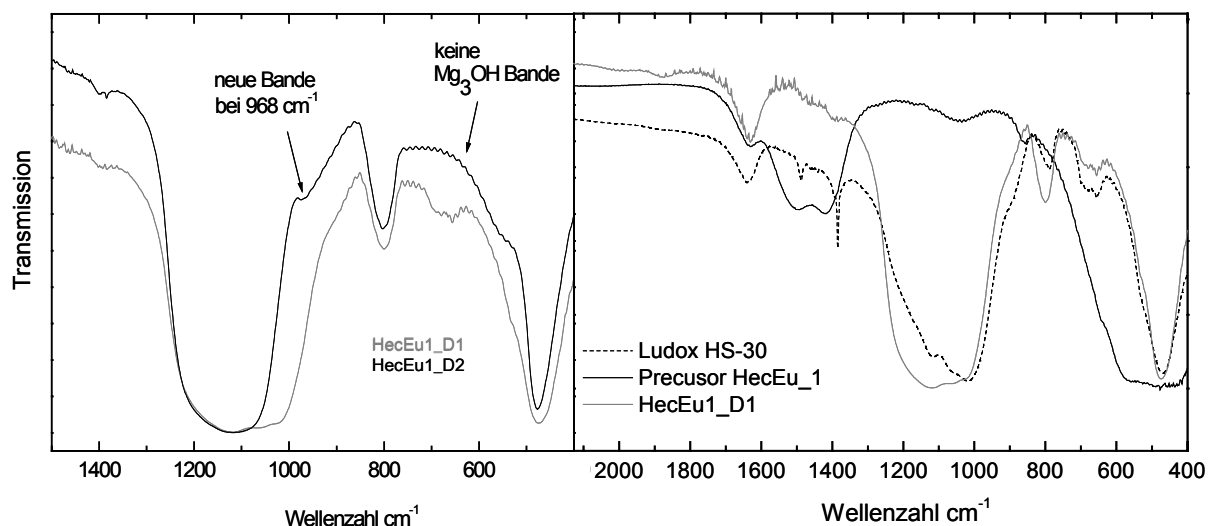


Abbildung 41: a) IR-Spektren der zwei dialysierten Festphasen *HecEu1_D1* und *HecEu1_D2* im Vergleich (Ausschnitt), eine neue Bande bei 968 cm^{-1} tritt auf, die Mg_3OH -Bande kann nicht detektiert werden b) ein Hektorit im Vergleich mit den erhitzten Ausgangskomponenten

cm ⁻¹	amorphe Silikat-Phasen
3400	OH-Streckschwingung des SiOH
1630	OH-Deformationsschwingung von Wasser
1094	vierfach koordiniertes SiOH
800	vierfach koordiniertes SiOH
470	vierfach koordiniertes SiOH
950	SiO-Streckschwingung des SiOH, diese Bande verschiebt sich bei Verunreinigung (bis zu 970 cm ⁻¹)
950-970	diese Bande wird bei opalen Silikatphasen und Diatomeen beobachtet

Tabelle 3: IR-Banden amorpher Silikatphasen (Farmer, 1974)

Aus diesen IR-Daten und der Tatsache, dass bei Laserfluoreszenzmessungen in der Probe *HecEuI_D1* ein Eu-Signal detektiert wurde, kann der Schluss gezogen werden, dass Europium eindeutig mit dem kristallinen Hektorit assoziiert ist. Während in der Probe *HecEuI_D2* kein Eu-Signal nachgewiesen werden konnte. Mit der Auflösung des Hektorites ist somit auch kein Europium mehr in der Probe enthalten. Darüber hinaus hält die neu gebildete Silica-Phase das Europium nicht.

4.4 Stabilität der kristallchemisch eingebauten Eu-Spezies

Das Fluoreszenzemissionsspektrum der dialysierten Probe *HecEuI_D1* ist dem des *HecEu_I* sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich jedoch bei kurzen Delayzeiten in der Höhe und Breite des $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Peaks. Der Anstieg des $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Peaks bei der dialysierten Probe lässt sich mit freigesetzten Eu-Ionen erklären, die an den Hektoritpartikeln adsorbieren, ohne einen Teil ihrer Hydrathülle zu verlieren. Die zusätzliche Aufspaltung des $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Peaks ist ebenfalls in beiden Spektren zu finden. Auch in Abhängigkeit von der Zeit zeigten die Emissionsspektren für beide Proben eine biexponentielle Abnahme der Fluoreszenzemission. *HecEuI_D1* enthält eine Spezies mit einer Lebensdauer von 315 μ s (2,8 H₂O) und eine Spezies mit langer Lebensdauer von 955 μ s (0,5 H₂O). Das Ansäuern der Probe *HecEuI_D1* auf pH 4 bestätigt, dass die Intensität der $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Bande während der Messungen aufgrund von mobilisierten und adsorbierten Spezies geringfügig schwanken kann. Zwischen dem Spektrum des *HecEuI_D1* und dem unbehandelten *HecEu_I* ist bei einer Delayzeit von 1000

μs experimentell kein signifikanter Unterschied festzustellen. Damit handelt es sich auch nach 160 Stunden Dialyse noch um die gleiche eingebaute Spezies.

Um die adsorbierte Spezies in der *HecEu_D1* Probe mit rein oberflächensorbierten Spezies vergleichen zu können, sind statische Adsorptionsuntersuchungen mit einer europiumfreien Hektoritprobe durchgeführt worden. Für diese Untersuchung wurde *Hec* mit 10^{-4} bzw. 10^{-6} mol/l $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ versetzt, der pH wurde auf 6,5 eingestellt. Bei dem Spektrum des geringer konzentrierten Ansatzes handelt es sich überwiegend um das Spektrum des reinen Sorptionskomplexes, während sich bei der höher konzentrierten Probe ein deutlicher Anteil an Eu-Aquoionen in Lösung befindet (Abbildung 42). Bei einem pH von 6,5 beträgt der Aquoionanteil 53%. Die Lebensdauer des Aquoions beträgt 114 μs (8,8 H_2O), die der Sorptionsspezies 284 μs (3,1 H_2O). Durch das Ansäuern dieser Probe erhöht sich der Anteil an aquo-Spezies instantan von 53 % auf 85 %. Damit hat sich gezeigt, dass es sich bei diesem Oberflächenkomplex um einen reversiblen Prozess handelt.

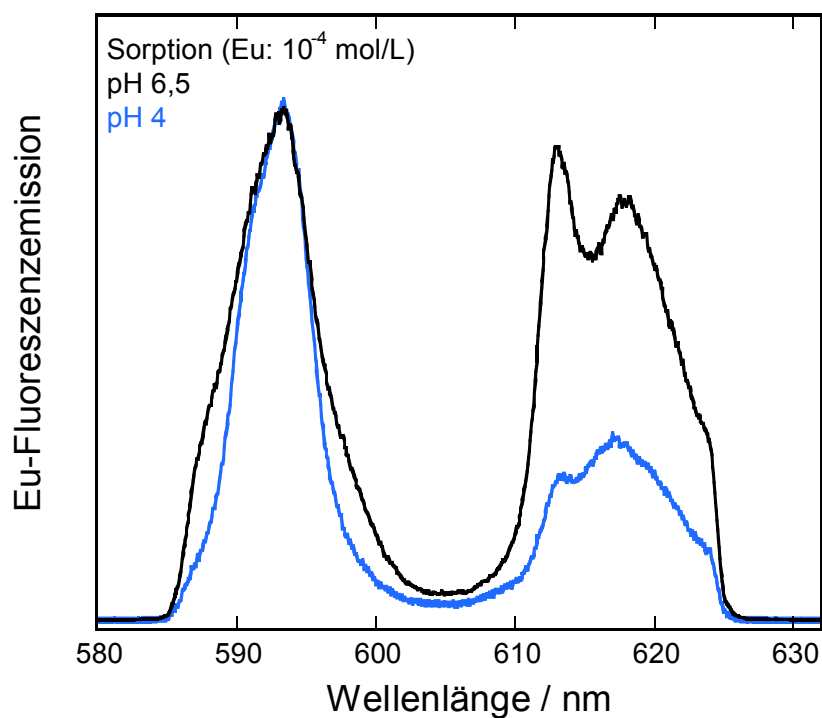


Abbildung 42: Instantane Desorption der oberflächenadsorbierten Spezies, das Spektrum gleicht bei pH 4 dem des Eu-Aquoions [Kap. 4.3.1, Abbildung 34a]

Durch die Dialyse konnte kein phasenreiner Hektorit gewonnen werden, daher kann an dieser Stelle nicht eindeutig geklärt werden, ob die Spezies mit der langen Fluoreszenzlebensdauer in den Hektorit oder die amorphe Silica-Phase eingebaut wurde. Da sich bei der Synthese nach dem modifizierten Ansatz der Umsatz verbesserte, aber nicht nachgewiesen werden kann, dass keine amorphe Silica-Phase vorliegt, bringt die Untersuchung des Eu-Hektorits keine weiteren Erkenntnisse. Curium besitzt jedoch in Bezug auf die chemische Umgebung eine größere Empfindlichkeit als Europium, daher besteht mit der Cm-Spektroskopie die Möglichkeit, dass eine eindeutige Charakterisierung einer Cm-Spezies in Sauerstoff-Silizium-Umgebung und einer Spezies in Hektorit-Umgebung (Sauerstoff-Magnesium-Silizium) gelingt.

4.5 Der kristallchemische Einbau von Curium(III)

4.5.1 TRLFS

Das Fluoreszenzspektrum der Cm-Aquo-Spezies zeigt das Maximum der ${}^6D_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ -Emissionsbande bei 593,8 nm. Der analog zum Eu-Hektorit hergestellte Cm-Hektorit zeigt das Peakmaximum bei 610,4 nm und damit eine starke Verschiebung von 16,6 nm im Vergleich zur Cm-Aquo-Spezies. Zusätzlich ist auf der Seite der kurzen Wellenlängen des Peaks eine leichte Schulter zu erkennen, wie sie für Messungen bei Raumtemperatur zu erwarten ist (heiße Bande). Die Fluoreszenzemission in Abhängigkeit der Delayzeit zeigt mit ihrem biexponentiellen Verlauf eine eingebaute Spezies mit einer Lebensdauer von 253 μ s (1,6 Wassermoleküle) sowie eine teilweise hydratisierte Spezies (88 μ s) und bestätigt die TRLFS-Ergebnisse des Eu-Hektorits. Das Peakmaximum der ${}^6D_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ -Bande verschiebt sich mit zunehmender Delayzeit in geringem Maße von der ursprünglichen Emissionswellenlänge zu größeren Wellenlängen. Diese Rotverschiebung in Abhängigkeit von der Delayzeit kann nur durch die inkorporierte Spezies des Hektorits erklärt werden, die aufgrund des schneller abklingenden Fluoreszenzsignals der adsorbierten Spezies zunehmend zum Fluoreszenzsignal beiträgt.

Das Fluoreszenzspektrum einer Ludox/Cm-Probe, die unter gleichen Bedingungen hergestellt wurde, zeigt das Maximum der Emissionsbande bei 605,1 nm. Damit ist die Wellenlängenverschiebung von 11,3 nm in Bezug auf das Cm-Aquoion deutlich geringer als beim Cm-Hektorit (Abbildung 43 a).

Die Fluoreszenzemission klingt biexponentiell ab, das Maximum der ${}^6D_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ -Bande bei 605,1 nm zeigt jedoch mit zunehmender Delayzeit keine Rotverschiebung (Abbildung 43 b). Bei der Spezies mit einer Fluoreszenzemission von 137 μ s handelt es sich um eine adsorbierte Spezies. Die Lebensdauer der zweiten Cm-Si-Spezies beträgt 417 μ s (0,7 Wassermoleküle) und kann mit der doch deutlichen Peakverschiebung von 11,3 nm als eingebaut beschrieben werden. Da diese Cm/Ludox-Spezies vergleichbar mit den Untersuchungen des Cm/Silica-Systems von Panak et al. und Chung et al. ist, kann von einer eindeutigen und direkten Identifikation der Cm-Hektorit- und Cm-Silica-Spezies ausgegangen werden (Abbildung 43 a). Die Existenz einer in den Hektorit eingebauten Spezies kann somit auch in Gegenwart einer amorphen Silica-Phase nachgewiesen werden.

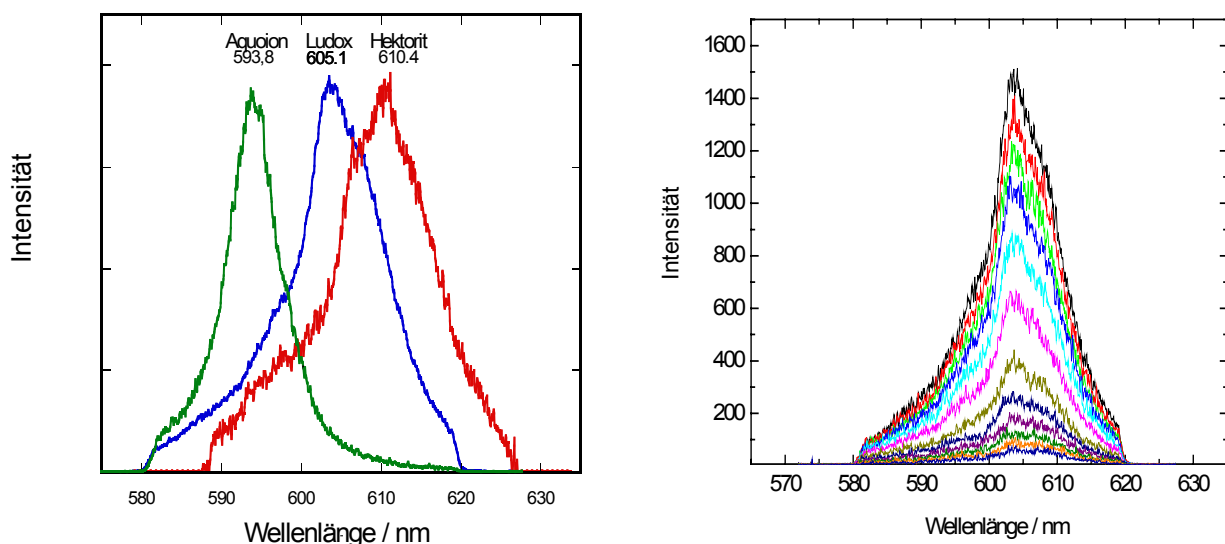


Abbildung 43: a) Emissionsspektren des Cm-Aquoions, des Ludox HS-30 und des Cm-Hektorits im Vergleich b) Spektren des erhitzten Ludox HS-30 in Abhängigkeit von der Delayzeit

4.5.2 Peakentfaltung

Die Charakterisierung der zwei oder mehr Cm-Spezies, die mit dem Cm-Hektorit assoziiert sind, erfordert eine Peakentfaltung. Für eine Peakentfaltung werden die Spezies eines Systems in Abhängigkeit vom pH-Wert, der Delayzeit oder der Anregungswellenlänge untersucht. Die Peakentfaltung der Lebensdauer-Spektren war problematisch, da die Spektren aufgrund des Zerfalls mit der Zeit exponentiell an Intensität verlieren. Das Signal der reinen langlebigen

Spezies verschwindet daher bereits im Untergrund. Aus diesem Grund wurde das Emissionsspektrum des Cm-Hektorits bei 7 unterschiedlichen Anregungswellenlängen zwischen 396,6 nm und 403,0 nm aufgenommen.

Es war zu beobachten, dass das Maximum der Emissionsbande mit zunehmender Anregungswellenlänge von einem mittleren Wert (Anregungswellenlänge 396,6 nm) zu kleineren Wellenlängen und schließlich zu größeren Wellenlängen wanderte. Im Rahmen des beschriebenen Anregungswellenlängenbereiches wanderte das Peakmaximum sowohl in den roten Wellenlängenbereich bis 614,2 nm wie in den blauen bis 609,3 nm. Die in Abbildung 44 a) gezeigten flächennormierten Spektren wurden nach der ersten Delayzeit von 1,2 μ s aufgenommen. Zu diesem Zeitpunkt tragen noch alle Spezies zum Signal bei und das Signal- zu Rauschverhältnis ist besonders günstig. Zusätzlich wurden diese Messungen bei 17 K durchgeführt, um die thermischen Schwingungen zu minimieren und ein möglichst rauschfreies Spektrum der Spezies zu erzeugen. In Abbildung 44 b) ist die Emissionsbande in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt und die linke Schulter, die durch thermisch populierte Übergänge erzeugt wird (heiße Bande), wird mit sinkender Temperatur unterdrückt. Signifikant wird der Rückgang der heißen Bande erst ab Temperaturen unter 100 K. Zu diesem Zeitpunkt ist jedoch nicht geklärt, warum bei den Tieftemperaturmessungen bereits bei +12 °C eine starke Rotverschiebung in Richtung der Spezies mit der langlebigen Fluoreszenzemission zu beobachten ist. Bei Erwärmung wandert das Maximum zurück zur ursprünglichen Wellenlänge, damit ist der Effekt reversibel.

Abbildung 44: Cm-TRLFS-Spektren a) in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge b) in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Peakentfaltung dieser Spektren wurde mit dem Programm *Factor* [Ross 2003] durchgeführt. Die Spektren ließen sich mit einer Spezies mit einer Emissionswellenlänge von 608,1 nm und einer Spezies mit einer Wellenlänge von 614,6 nm darstellen. Mit der Begrenzung auf 2 Spezies konnte auch mit den Lebensdauerspektren (Anregungswellenlänge 396,6 nm) eine Peakentfaltung durchgeführt werden. Das Spektrum konnte mit der gleichen zweiten Spezies (lange Lebensdauer) und einer ähnlichen ersten Spezies dargestellt werden. Das Peakmaximum der ersten Spezies weicht um 1 nm ab. Die Abweichung ist jedoch auf die beobachtete Rotverschiebung bei Tieftemperaturmessungen zurückzuführen.

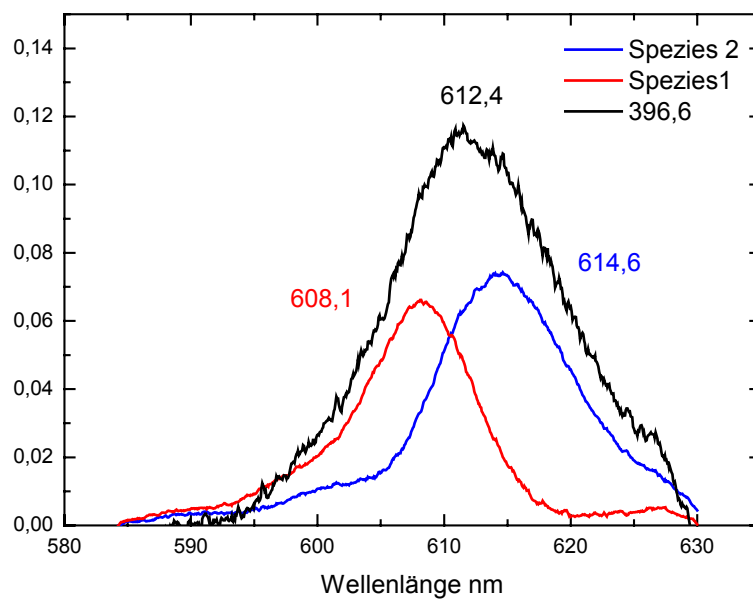


Abbildung 45: Peakentfaltung der anregungswellenlängenabhängigen Spektren

4.5.3 Die einzelnen Schritte der Cm-Hektorit-Synthese

Nachdem sich gezeigt hat, dass mit der Cm-Spektroskopie die Cm-Hektorit-Spezies und die Cm-Si-Spezies identifiziert werden können, ist das Cm-Ion Schritt für Schritt spektroskopisch durch die Hektoritsynthese begleitet worden. Der Zeitpunkt der Probennahmen wurde nach dem Modell von Carrado et. al 1997 bestimmt. In Abbildung 46 ist es in einer für den Cm-Hektorit angepassten Form dargestellt. Diese Experimente sollten zeigen, zu welchem Zeitpunkt Curium in den Hektorit eingebaut wird.

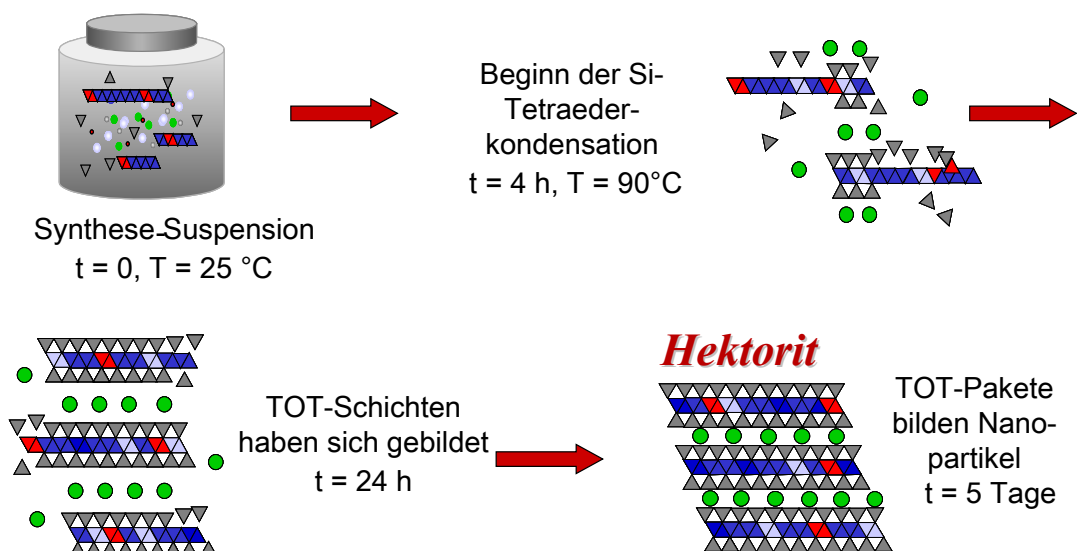


Abbildung 46: Schematische Darstellung des modifizierten Syntheseverfahrens und die Zeitpunkte der Probennahme

Zusätzlich sollte geklärt werden, ob das Additiv TEA-Chlorid oder das Fluorid zu einer Komplexierung des als Precursor gefällten Curiums führt und damit in Konkurrenz zur Inkorporation in die Oktaederschicht des Hektorits steht. Von der Synthese unabhängige Experimente mit Eu(III)-Lösung haben gezeigt, dass sich der Komplexierungszustand des Eu-Aquoions in Gegenwart von TEA-Chlorid verändert. Die Lebensdauer der vorliegenden Spezies betrug 460 μ s und das F_1/F_2 -Peakverhältnis verschob sich leicht zu Gunsten von F_2 . Damit weichen die spektroskopischen Eigenschaften dieser Spezies signifikant von denen der eingebauten Spezies ab. Es wurde nicht weiter untersucht, ob eine Komplexierung mit dem Additiv oder/oder eine Carbonatkomplexierung mit dem CO_2 der Luft einsetzte, da diese Bedingungen nicht den Synthesebedingungen entsprachen.

Bei experimentellen Arbeiten in einem pH-Wert-Bereich > 8-9 muss berücksichtigt werden, dass es zur Carbonatkomplexierung durch CO_2 kommen kann. Aufgrund des deutlichen Überschusses an Mg-Aquoionen und deren bevorzugter Mg-Carbonatfällung fangen sie das CO_2 ab.

Das erste Spektrum ist direkt nach der Kopräzipitation des Curiumions mit der Mg-Lösung aufgenommen worden. Die Emissionsbande liegt bei 610,8 nm und zeigt im Vergleich zum Aquoion einen sehr starken Peak-Shift von 17 nm (Abbildung 47 a). Die Messung der Lebensdauer von 178 μ s zeigt, dass das Cm-Aquoion den größten Teil seiner Hydrathülle bereits bei der Kopräzipitation mit Mg verloren hat. Daher kann davon ausgegangen werden, dass das Cm-Ion in die Brucit-Fragmente eingebaut wurde. Im Rahmen eines anderen

Projektes sollen die Wechselwirkungen zwischen Brucit und Cm-Lösung noch im Detail untersucht werden. Adsorptionsexperimente über längere Zeiträume sollen z.B. zeigen, ob sich aus eine adsorbierte Spezies in die bestehende Kristallstruktur eingebaut werden kann und wie stabil diese Spezies sind.

Für den folgenden Syntheseschritt wurde der Precursor durch Zentrifugation vom Überstand getrennt. Der zur Messung verwendete Anteil des Precursors ist ebenfalls abzentrifugiert worden. Der Überstand und der Precursor sind auf pH 1,5 bzw. 2 angesäuert worden, damit die Cm-Ionen beider Phasen als Aquo-Spezies vorliegen (Abbildung 47 b). Da das Konzentrationsverhältnis Precursor/Überstand dabei unverfälscht geblieben ist, kann aus der Intensität des Fluoreszenzsignals der Cm-Anteil im Precursor bestimmt werden. Aus den Peakflächen der beiden Aquoion-Signale konnte gezeigt werden, dass sich über 99 % des Curiums im Precursor befinden.

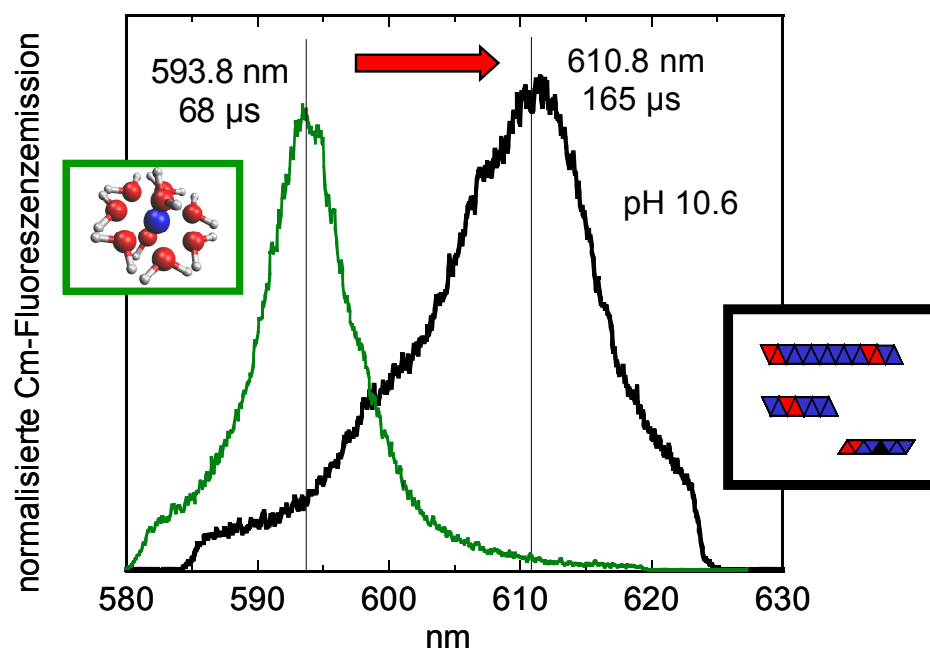


Abbildung 47: a) Die mit Mg kopräzipitierte Cm-Spezies im Vergleich mit dem Cm-Aquoion b) Die Fluoreszenzspektren des angesäuerten Precursors im Vergleich mit dem angesäuerten Überstand. Mit Hilfe der Peakflächen kann die Fällung des Cm quantifiziert werden

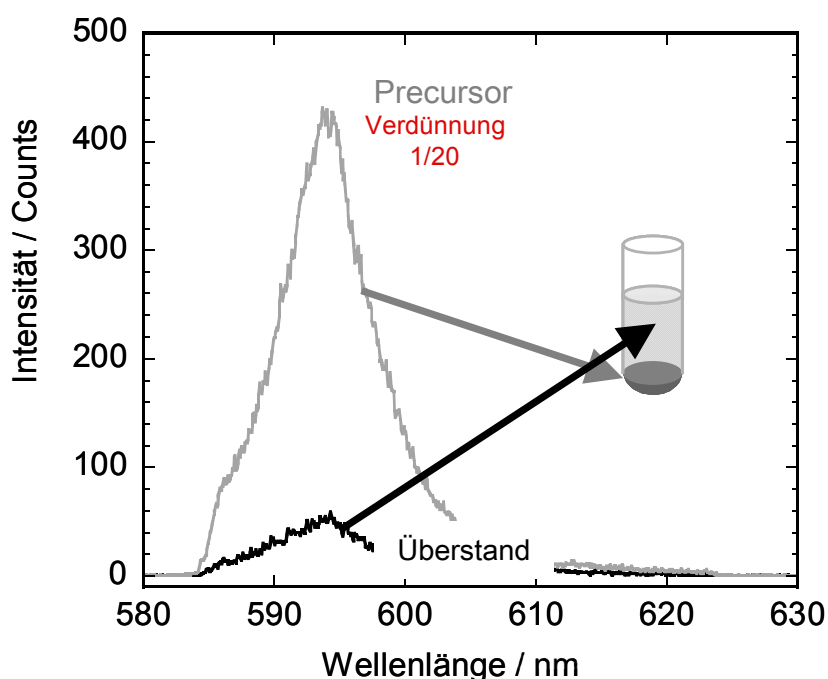


Abbildung 47: b) Die Fluoreszenzspektren des angesäuerten Precursors im Vergleich mit dem angesäuerten Überstand. Mit Hilfe der Peakflächen kann die Fällung des Cm quantifiziert werden

Entsprechend dem Syntheseverfahren ist nun die Lithiumfluorid/TEA-Lösung zum Precursor gegeben worden. Das Spektrum dieser Suspension ist im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten mit dem des Precursors identisch, ebenso wie die Lebensdauer. Damit können eine Mobilisierung des Curiums und eine Cm-TEA- sowie Cm-Fluorid-Komplexierung während der Synthese ausgeschlossen werden (Abbildung 47 c). Auch die Zugabe des Ludox HS-30 beeinträchtigt die Precursorspezies nicht. Zum Zeitpunkt $t = 0$, bei dem die vollständige Synthesuspension in den 90 °C heißen Ofen gestellt wird, liegt mit dem curiumhaltigen Precursor eine bei Raumtemperatur stabile Cm-Phase vor.

Nach 4 Stunden bei 90 °C wurde von der abgekühlten Suspension eine Probe gezogen. Nach der Modellvorstellung hat zu diesem Zeitpunkt die Kondensation der Si-Tetraeder am Precursor begonnen. Die Fluoreszenzemissionswellenlänge liegt auch bei diesem Spektrum bei 610,8 nm, die Lebensdauer hat sich jedoch von 178 μs auf 231 μs verlängert. Damit deutet sich eine weitere Wasser- oder OH-Abspaltung mit der Ausbildung einer Sauerstoffbrücke zwischen Eu und Si bzw. Mg und Si an. In Abbildung 47 d) ist dargestellt, wie bei der Verknüpfung der Si-Tetraederschicht mit dem Precursor unter Wasserabspaltung eine Sauerstoffbrücke ausgebildet wird.

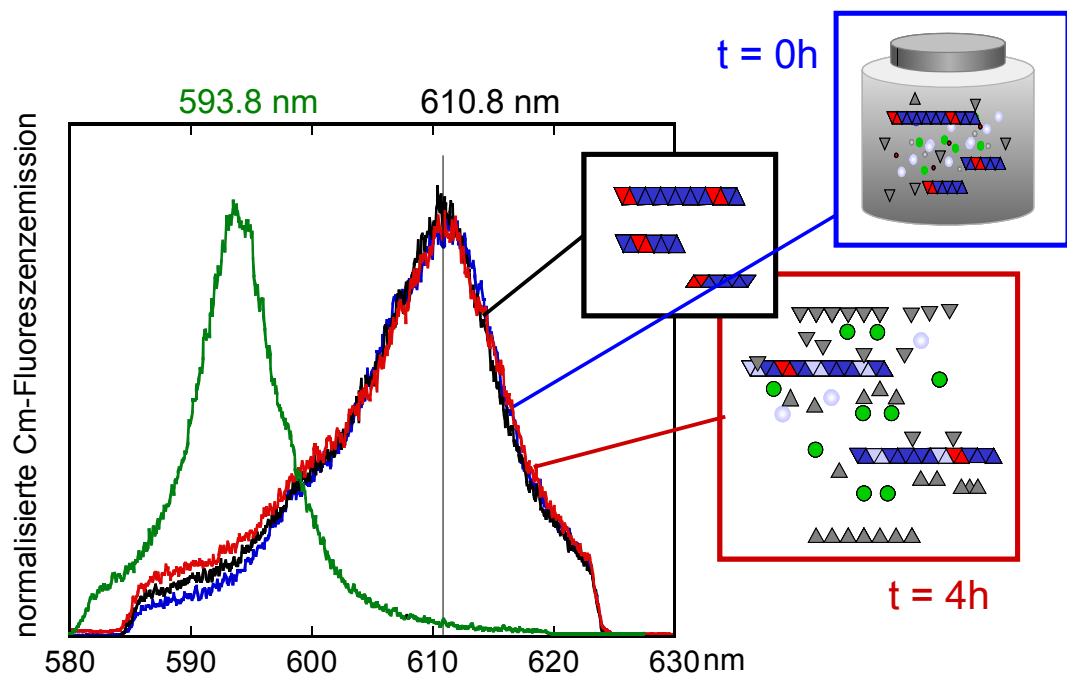


Abbildung 47: c) Das Fluoreszenzspektrum des Cm-Komplexes, der auch bei Zugabe der weiteren Synthesekomponenten (LiF, TEA-Cl und Ludox) stabil bleibt. Auch die beginnende Kondensation der Si-Tetraeder (Abbildung d) hat keinen Einfluss auf die Peaklage, obwohl zusätzliches Wasser aus der Struktur verdrängt wird

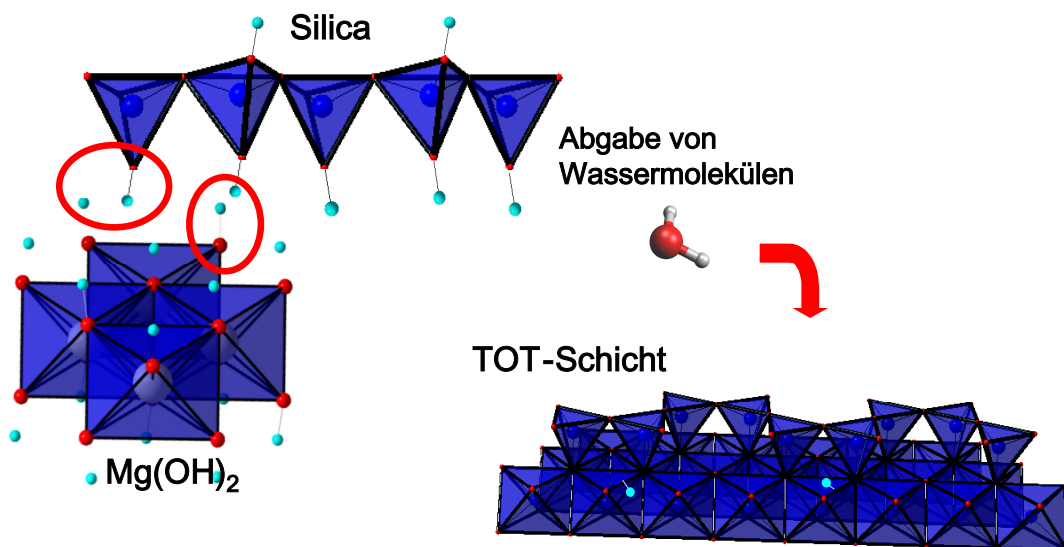


Abbildung 47 d) Abspaltung eines Wassermoleküls bei der Ausbildung einer verknüpfenden Sauerstoffbrücke zwischen Tetraeder- und Oktaederschicht

Das Spektrum, das nach 24 Stunden aufgenommen wurden, zeigt das Maximum seiner Fluoreszenzemission bei 609,3 nm und damit immer noch eine starke Verschiebung im Vergleich zum Aquoion. Die Rotverschiebung ist dennoch um 1,5 nm geringer als zu Beginn der Si-Kondensation (Abbildung 47 e). Zu diesem Zeitpunkt ist auch bei einer Synthesetemperatur von 90 °C die Si-Tetraederkondensation abgeschlossen und in sich starre TOT-Schichten haben sich gebildet. Das führt zum einen zu einer Deformation des Gitters um das Curiumion herum, aber auch zu einer zweiten Spezies. Die Fluoreszenzemission der Spezies mit der langen Lebensdauer ist jedoch mit 246 μ s nicht signifikant angestiegen.

Nach 5 Tagen ist ein Spektrum aufgenommen worden, das mit dem zuvor aufgenommenen Spektrum übereinstimmt (Abbildung 47 f). Zu diesem Zeitpunkt haben sich mit Hilfe des Additivs einzelne TOT-Schichten zu Hektoritnanopartikeln gestapelt. Die Bildung von Schichtpaketen hat somit keinen Einfluss auf das Ligandenfeld eines in die Oktaederschicht inkorporierten Cm-Ions. In Tabelle 4 sind die spektroskopischen Eigenschaften der unterschiedlichen Spezies zusammengefasst.

Der Syntheseansatz musste zur Probenentnahme mehrmals abgekühlt werden. Dieses Vorgehen wurde zunächst an Eu-Hektoritsynthesen getestet und TRLFS-Messungen haben gezeigt, dass das Syntheseprodukt von der Abkühlung unbeeinflusst geblieben ist.

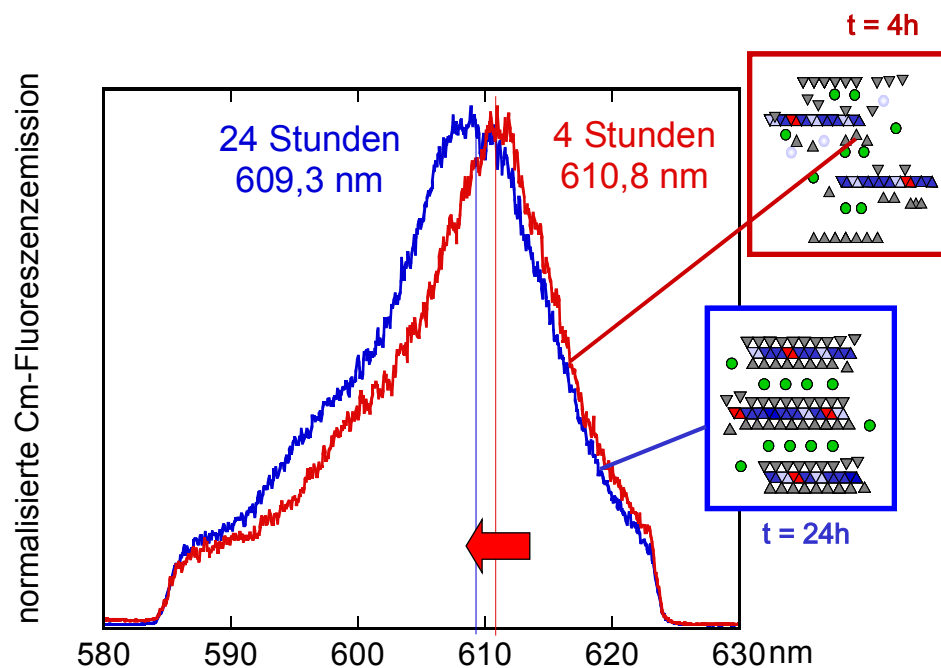


Abbildung 47 e): Die Bildung vollständiger TOT-Schichten führt zu einer zweiten Spezies, die den noch immer starken Rotshift um 1,5 nm verringert

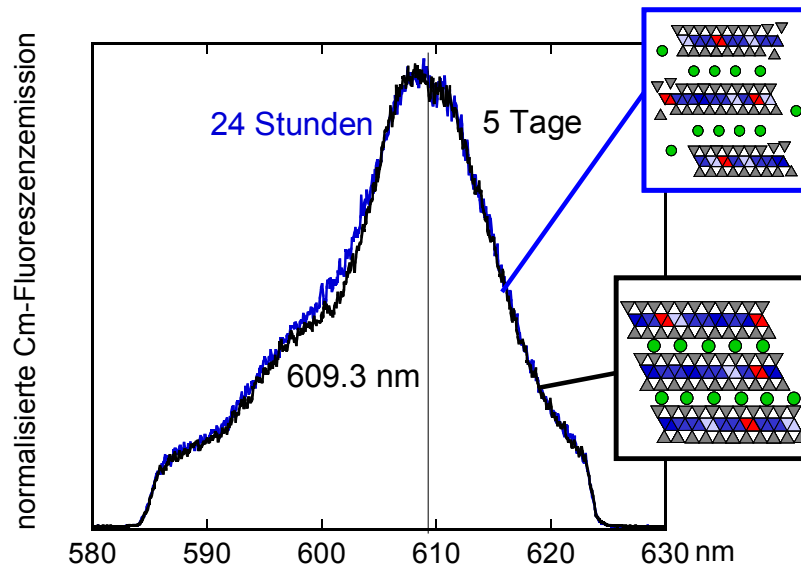


Abbildung 47 f): Die Stapelung der einzelnen TOT-Schichten hat keinen Einfluss mehr auf das Ligandenfeld des Cm-Ions.

Zusammenfassend lässt sich aus dieser Messserie festhalten, dass sich bereits mit der Fällung als Hydroxid zu entscheiden scheint, ob ein Kation bevorzugt in die Oktaederschicht eingebaut wird. Einige Kationen, wie es von Li bekannt ist, können zu diesem Zeitpunkt noch in die Hydroxid-Fragmente wandern. LiOH hat ein hohes Löslichkeitsprodukt und ist auch bei höheren pH-Werten noch in relativ hoher Konzentration als gelöste Spezies im System sehr mobil. Die f-Elemente mit ihren sehr geringen Hydroxid-Löslichkeitsprodukten sollten daher bei der Sekundärphasenbildung günstige Ausgangsbedingungen für einen Einbau haben. Entscheidend in diesem Stadium der Tonmineralbildung sind daher die geochemischen Randbedingungen wie pH-Wert, Temperatur sowie die Konzentration an starken Komplexbildnern wie CO_3^{2-} oder F^- .

Der weitere kritische Schritt für den Einbau in die eigentliche Tonmineralstruktur ist die Kondensation der Si-Tetraeder an den Hydroxid-Fragmenten, die aus den Einzelkomponenten Metall-Oktaeder und Si-Tetraeder die TOT-Schichten bilden. Zu diesem Zeitpunkt besteht die Möglichkeit, Kationen selektiv aus der Struktur zu drängen. Es ist jedoch bekannt, dass die f-Elemente eine starke Affinität zu Silica haben [Pan 2004, Chu 1998, Tak 1998]. Sind die Hydroxid-Fragmente schließlich von den Si-Tetraederschichten verschlossen, können die f-Elemente noch bei Lösungs-Fällungs-Reaktionen freigesetzt werden.

Komponenten	Reaktionszeit	Peakposition nm	Lebensdauer / H ₂ O μ s
Mg/Cm Hydroxid	--	610.8	165/3.0
Hydroxide + LiF und TEA	--	610.8	177/2.8
Hyd.+Li+TEA + Ludox = Synthese Suspension	0	610.8	178/2.8
Synthese Suspension	4 Stunden	610.8	231/1.9
Synthese Suspension	24 Stunden	609.3	246/1.7 & 88/6.5
Synthese Suspension	5 Tage	609.3	245/1.7 & 88/6.5

Tabelle 4: Peakpositionen und Lebensdauern der Cm-Hektoritsynthese-Einzelschritte

4.5.4 „Quantifizierung“ des Cm-Einbaus

Im Gegensatz zu den Eu-Speziationsuntersuchungen, bei denen gewaschene Hektoritpartikel eingesetzt wurden, sind bei der Cm-TRLFS direkt die Synthesuspensionen gemessen worden. Aus diesem Grund sollte das Ansäuern der Probe zeigen, ob sich Cm-Spezies instantan lösen. Würden sich instantan Cm-Aquoionen bilden, kann davon ausgegangen werden, dass ein Teil des Precursors nicht zu Hektorit umgesetzt wurde, bzw. Cm aus der Struktur gedrängt wurde und reversibel an der Oberfläche adsorbierte.

Direkt nach der Erhöhung des pH-Wertes auf 3 bzw. 4 konnte jedoch keine Freisetzung beobachtet werden, was für eine vollständige Kondensationsreaktion der Si-Tetraeder an den Brucit-Fragmenten spricht, die, wie bereits gezeigt, über 99% des eingesetzten Cm enthalten.

Um zu überprüfen, ob das eingesetzte Europium im Syntheseprodukt wiederzufinden ist, wurde die Proben *HecEu_1* und *HecEu_5* nasschemisch aufgeschlossen. Bei Betrachtung des Eu/Mg-Verhältnisses scheint sich Eu in beiden Proben anzureichern, unter Berücksichtigung der Ausbeute (XPS) stimmen die Eu/Mg-Verhältnisse mit der Einwaage überein. Die Eu- und Mg-Konzentration wurden mit ICP-MS Messungen bestimmt.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob es während der Bildung von Tonmineralen möglich ist, große hochgeladene Kationen wie f-Elemente kristallchemisch einzubauen. Der Einbau von Curium und dem chemisch homologen Europium konnte durch die Kombination von spektroskopischen Methoden und kontrollierten Syntheseschritten nachgewiesen werden. Die Synthese eines trioktaedrischen Hektorites, der als Modellsystem diene, konnte mit unterschiedlichen Methoden wie XRD, IR-Spektroskopie und AFM eindeutig nachgewiesen werden. Dabei zeigte sich, dass die Synthese auch in Gegenwart von f-Elementen, deren Konzentration vom Ultraspurenbereich bis in den unteren Prozentbereich reicht, erfolgreich durchgeführt werden konnte. Um die Rolle der f-Elemente bei der Tonmineralbildung mechanistisch aufzuschlüsseln, wurde Curium bzw. Europium vor der entscheidenden Aufbauphase der TOT-Struktur zugegeben.

Mit der Laserfluoreszenzspektroskopie konnte im Syntheseprodukt Eu(III)-Hektorit eine eingebaute Eu-Spezies nachgewiesen werden. Die erneute Freisetzung dieser kristallchemisch eingebauten Spezies wird von der Stabilität des Hektorits bestimmt, da zunächst die umgebende TOT-Struktur aufgelöst werden muss. Bei Änderungen der geochemischen Randbedingungen wird die eingebaute Eu-Spezies daher nicht instantan freigesetzt. Der pH-Wert ist einer der Parameter, die die geochemischen Bedingungen bestimmen. Der pH-Wert wurde daher als Modell für sich ändernde geochemische Bedingungen variiert. Dabei konnte der signifikant unterschiedliche Freisetzungsmechanismus im Vergleich zu oberflächenkomplexierten Spezies gezeigt werden.

Eu(III)-EXAFS Messungen zeigen eine 6-fache Koordination mit Sauerstoffatomen. Diese Koordination kann im Prinzip nur durch einen Europiumeinbau in die Oktaederschicht des Hektorits erklärt werden.

Der eindeutige Beweis für eine Einbaureaktion von f-Elementen in Tonphasen konnte jedoch erst mit der Charakterisierung der Cm-Si-O-Phase im Vergleich mit dem Cm-Hektorit erbracht werden. Diese besitzen signifikante Unterschiede in ihren spektroskopischen Eigenschaften.

Mit der Laserfluoreszenzspektroskopie konnten die einzelnen Syntheseschritte verfolgt werden: (1) Zunächst wurden Cm/Mg-Hydroxidfragmente gefällt, die als Precursor bezeichnet werden. (2) An diesem Precursor kondensierten Si-Tetraeder, bis vollständige TOT-Schichten entstanden sind. (3) Diese TOT-Schichten lagern sich mit Hilfe des Additivs

Tetraethylammoniumchlorid zu TOT-Schichtpaketen zusammen, die als Hektorit-Nanopartikel röntgenographisch nachgewiesen werden konnten.

Im Verlaufe der Synthese traten verschiedene andere Cm(III)-Spezies auf, die im Einzelfall immer eindeutig von der eingebauten Spezies unterschieden werden konnten.

Die spektroskopische Untersuchung des Cm(III)-Ligandenfeldes während dieser Syntheseschritte ermöglichte es, die Schlüssel-Schritte für die Inkorporation der Actiniden und ihrer Homologen in die Tonmineralstruktur zu identifizieren:

- (1) die Bildung von Cm/Eu-haltigem Mg-Hydroxid durch Kopräzipitation zu einem Precursor
- (2) die Verknüpfung von Precursor und Si-Tetraedern zu einzelnen TOT-Schichten

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass neben Adsorption von f-Elementen der strukturelle Einbau im Spurenbereich möglich ist. Im Hinblick auf die nukleare Entsorgung sollten bei einer Assoziation von Tonphasen und Actiniden nicht nur die Adsorption und der Kationenaustausch als einzig mögliche Wechselwirkungsmechanismen angenommen werden. Abhängig davon, ob im Nahfeld des Endlagers das Stabilitätsfeld eines sekundären Tonminerals erreicht wird, kann die Mobilität der trivalenten Actiniden durch den Einbau bei der sekundären Tonmineralbildung verringert werden.

6. Literatur

- [Abd 1995] Abdelouas, A., Crovisier J. L., et al., Structure and Chemical-Properties of Surface-Layers Developed on R7t7 Simulated Nuclear Waste Glass Altered in Brine at 190- Degrees-C, *European Journal of Mineralogy* 7(5), pp. 1101-1113, 1995
- [Abd 1997] Abdelouas A., Grambow B., et al., et al. Surface layers on a borosilicate nuclear waste glass corroded in MgCl_2 solution, *Journal of Nuclear Materials* 240(2), pp. 100-111, 1997
- [AKEND 2001] Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte, 2. Zwischenbericht, Stand August 2001, http://www.akend.de/index_1024.htm
- [Alb 2001] Alba A.I., Becerro M.D., Castro M.A. & Perdigon A.C., Hydrothermal reactivity of Lu-saturated smectites: Part I. A long-range order study, *American Mineralogist*, 86, 115–123, 2001
- [Atk 1997] Atkins PW, *Physikalische Chemie* VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1997
- [Bic 2001] Bickmore BR, Bosbach D, Hochella MF, et al., In situ atomic force microscopy study of hectorite and nontronite dissolution: Implications for phyllosilicate edge surface structures and dissolution mechanisms, *American Mineralogist* 86 (4), pp. 411-423, 2001
- [Blu 1994] Blundy J. und Wood B., Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli, *Nature* 372, pp. 452-454., 1994
- [Bos 2000] Bosbach D., Charlet L., et al. ,The dissolution of hectorite: In-situ, real-time observations using atomic force microscopy, *American Mineralogist* 85(9), pp. 1209-1216., 2000
- [Bos 2002] Bosbach, D., Rabung T., et al., $\text{Cm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ coprecipitation with Powellite (CaMoO_4) during HLW glass corrosion, *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 66(15A), A93-A93, 2002
- [Bos 2004] Bosbach, D., Rabung, Th., Brandt, F., Fanghaenel, Th., Trivalent actinide coprecipitation with powellite (CaMoO_4): Secondary solid solution formation during HLW borosilicate-glass dissolution. *Radiochimica Acta*, 92(9-11), 639-643, 2004
- [Bre 2003] Breu J., Seidl W. & Stoll A. Fehlordnung bei Smectiten in Abhängigkeit vom Zwischenschichtkation, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 629, 503-515, 2003

- [Bri 1990] Brigatti, M.F., Davoli, P. *American Mineralogist* 75, 305-313, 1990
- [Bri 1980] Brindley und Brown, *Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification*, Mineralogical Society London, 1980
- [Bro 1988] Brown G.E., Calas G., Waychunas G.A. & Petiau J., *X-Ray Absorption Spectroscopy: Applications in Mineralogy and Geochemistry*, *Reviews in Mineralogy Vol.18*, Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology, 1988
- [Bün 1989] Bünzli J.-C.G. and Choppin G.R., *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*, Elsevier Amsterdam, chapter 7, 1989
- [Car 1985] Carnall T.W., *Optical Spectra and Electronic Structure of Actinide Ions in Compounds and Solution*, Report ANL-84-90, Argonne National Laboratory, Argonne 1985
- [Car 1988] Carnall, W.T.; Goodman, G.L.; Rajnak, K.; Rana, R.S.; Report ANL-88-8; Argonne National Laboratory; Argonne; 1988
- [Car 1997] Carrado K.A., Zajac G.W., *Crystal Growth of Organohectorite Clay as Revealed by Atomic Force Microscopy*, *Langmuir*, 13, pp. 2895-2902, 1997
- [Car 1997b] Carrado K.A. et al, *A study of organo-hectorite clay crystallisation* 1997
- [Car 1998] Carrado K. A. & Xu L., *In Situ Synthesis of Polymer-Clay Nanocomposites from Silicate Gels*, *Chem. Mater.*, 10, 1440-1445, 1998
- [Car 2000] Carrado K.A., *Synthetic organo- and polymer-clays: preparation, characterization, and materials applications*, *Applied Clay Science* 17, pp. 1–23, 2000
- [Car 2000b] Carrado K.A., et al., *Crystallization of a Layered Silicate Clay as Monitored by Small-Angle X-ray Scattering and NMR*, *Chem. Mater.* 12, pp. 3052-3059, 2000
- [Cas 1996] Castro M.A. et al., *Formation at 300 degrees C of a high-temperature disilicate from hydrated lutetium in a layered aluminosilicate*, *Clay Miner.* 31, 4, pp. 507-512, 1996
- [Che 1990] Chermak J.A. & Rimstidt J.D., *Estimating the free-energy of formation of silicate minerals at high-temperatures from the sum of polyhedral contributions*, *American Mineralogist.* 75(11-12), 1376-1380, 1990
- [Cop 2002] Coppin, F., G. Berger, et al. *Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite* *Chemical Geology* 182(1) 57-68 2002

- [Chu 1998] Chung, K. H., Klenze R., et al., A study of the surface sorption process of Cm(III) on silica by time-resolved laser fluorescence spectroscopy (I), *Radiochimica Acta* 82 pp. 215-219, 1998
- [Curti] mündliche Mitteilung , W&SF-GLASSTAB March 2004
- [Den 2004] Denecke, M.A., unpublished results
- [Doe 1925] Doerner, H.A., & Hoskins, W.M., Co-precipitation of radium and barium sulfates. *J., Am. Chem. Soc.* 47: 662-675, 1925
- [Dre 1997] Drever J.I., *The Geochemistry of Natural Waters*, Prentice Hall, New Jersey
- [Emm 2001] Emmerich K., Plötze M., Kahr G., Heavy metal cations on octahedral positions of a smectites, *Beih. z. Eur. J. Mineral.* Vol. 13, No. 1, pp. 49, 2001
- [Far 1974] Farmer V.C., *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society London, 1974
- [Fos 1936] Foshag, W.F. & A.O. Woodford Bentonitic magnesian clay-mineral from California, *Amer. Mineral.*, 21, 238-244, 1936
- [Gec 1999] Geckeis H., Klenze R., et al., Solid-water interface reactions of actinides and homologues: Sorption onto mineral surfaces, *Radiochimica Acta* 87(1-2) pp. 13-21, 1999
- [Gre 2002] Grenthe I., *Structure and Bonding in Uranyl Complexes*, Experiments and Models, Nuclear Chemistry-Future, workshop held at Forschungszentrum Karlsruhe
- [Güv 1988] Güven N., Smectites, *Reviews in Mineralogy* Vol. 19, MSA, pp. 497-560, 1988
- [Har 1987] Hartman P., Modern PBC theory In *Morphology of Crystals*, Terra Scientific Publishing Company (ed. I. Sunagawa), Tokyo, pp. 209-253, 1987
- [Har 1995] Hartzell C.J., Yang S.W., Parnell R.A. & Morris D.E., Sequestration of the tributyl-phosphate complex of europium nitrate in the clay hectorite, *Journal of Physical Chemistry* , 99 (12), 4205-4210, 1995
- [Har 1998] Hartzell C.J., Cygan R.T. & Nagy K.L., Molecular Modeling of tributyl phosphate complex of europium nitrate in the clay hectorite, *Journal of Physical Chemistry A*, 102 (34), 6722-6729, 1998
- [Hof 1950] Hofmann U. und Klemen R., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1950

- [Hor 1979] Horrocks Jr. W. DeW., Sudnick R., Lanthanide Ions Probes of Structure in Biology. Laser-Induced Luminescence Decay Constants Provide a Direct Measure of the Number of Metal-Coordination Water Molecules, J. Am. Chem. Soc. 101(2), pp. 334, 1979
- [Huh 1988] Huhleey J.E., Anorganische Chemie Prinzipien von Struktur und Reaktivität, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 1988
- [Hum 2002] Hummel W., Berner, U., Curti, E. Pearson, F.J. and Thoenen, T. Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01 Universal Publishers, Parkland Florida, USA
- [Jahrbuch der Atomwirtschaft 2001] Jahrbuch der Atomwirtschaft 2001, Inforum-Verlag, ISBN 3-926956-42-9
- [Jas 1993] Jasmund K. & Lagaly G., Tonminerale und Tone, Kapitel 2.2.3 Smectite und Kapitel 4 Bildung und Umbildung von Tonmineralen, Steinkopf Verlag Darmstadt, 1993
- [Kie 2001] Kienzler B. , Loida A., Endlagerrelevante Eigenschaften von hochradioaktiven Abfallprodukten - Charakterisierung und Bewertung – Empfehlungen des Arbeitskreises HAW-Produkte, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6651, 2001
- [Kim 1986] Kim J.I. Chemical Behaviour of transuranic Elements in Natural aquatic systems, Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides, Elsevier Science Publishers 1986
- [Kim 1991] Kim, J. I., Klenze R., et al., Fluorescence Spectroscopy of Curium(III) and Application, European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry, 28, pp. 347-356, 1991
- [Kim 1991] Kim J.I., Actinide Colloid Generation in Groundwater, Radiochimica Acta, 52/53, 97, 1991
- [Kim 1996] Kimura T. et al. Determination of the hydration number of Cm(III) in various aqueous solutions Radiochimica Acta 72 2 pp. 61-64, 1996
- [Kle 1990] Kleber W., Bautsch H. J., Bohm J. Einführung in die Kristallographie, Verlag Technik Berlin, 1990
- [Kle 1988] Chemisches Verhalten der Transurane in natürlichen Aquifer-Systemen, Git Edition Umweltanalytik-Umweltschutz, Git-Verlag Darmstadt 1988
- [Kle 1991] Klenze, R., J. I. Kim, et al., Speciation of Aquatic Actinide Ions by Pulsed Laser Spectroscopy, Radiochimica Acta 52(3), pp. 97-103, 1991

- [Kog 2001] Kogel J.E. und Lewis S.A., Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Chemical analysis by ICP-MS, Clays and Clay Minerals 49, 5, pp. 387-392, 2001
- [Lie 1969] Lieser K.H. Einführung in die Kernchemie, Verlag Chemie Weinheim, 1969
- [Luc 1996] Luckscheiter B., Nesovic M., Langzeitsicherheit der Endlagerung radioaktiver Abfälle: Entwicklung und Charakterisierung eines Glasproduktes für den HAWC der WAK, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 5825, 1996
- [Luc 2001] Luckscheiter, B. and B. Kienzler, Determination of sorption isotherms for Eu, Th, U and Am on the gel layer of corroded HLW glass, Journal of Nuclear Materials 298(1-2), pp. 155-162, 2001
- [Lut 1992] Lutze, W. and B. Grambow, The Effect of Glass Corrosion on near-Field Chemistry, Radiochimica Acta 58-59, 3-7, 1992
- [Mad 1999] Madejová et al., FTIR spectroscopic characterization of thermally treated Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Li^{+} montmorillonites, Spectrochimica Acta, Part A, 55, pp. 2467-2476, 1999
- [Mad 2001] Madejová und Komadel, Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Infrared Methods, Clays and Clay Minerals 49, 5, pp. 410-432, 2001
- [Mal 1998] Malakul P., Srinivasan KR, et al. Metal adsorption and desorption characteristics of surfactant modified clay complexes INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH 37(11) 4296-4301 1998
- [Mas 1969] McMaster W.H., et al., Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-50174 Section II Revision I, 1969
- [McN 1993] McNeil und Grimsditch, Elastic moduli of muscovite mica, J.Phys. Condens Matter 5, pp.1681-1690, 1993
- [Meu 1998] Meunier, A.B., Velde, L.G., The reactivity of bentonites: a review. An application to clay barrier stability for nuclear waste storage. Clay Miner. 33, 187–196 1998
- [Mil 2000] Miller W., Alexander R., Chapman N., McKinley I. und Smellie J., Geological Disposal of radioactive wastes & natural analogues, Pergamon Verlag, 2000
- [Moo 1997] Moore D. and Reynolds R.C., X-Ray-Diffraktion and the Identification and Analysis of Clay Minerals, Oxford University Press, 1997

- [Nag 1995] Nagy K. L., Dissolution and Precipitation Kinetics of Sheet Silicates, Reviews in Mineralogy Vol. 31, 173-234, 1995
- [Nec 1998] Neck V., Fanghänel Th., Kim J. I., Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden, Wissenschaftliche Berichte, Forschungszentrum Karlsruhe FZKA 6110, pp. 53, 1998
- [New 1993] Newville, M.; Livins, P.; Yacoby, Y.; Rehr, J. J.; Stern, E. A. Near-edge x-ray-absorption fine structure of lead: a comparison of theory and experiment Phys. Rev. B, 47, 14126-14131, 1993
- [Nol 1936] Noll W. Chemie der Erde 10, 129, 1936
- [Nol 1940] Noll W. Vortrag, Angew. Chemie 53 240 1940
- [Pan 2003] Panak P.J., et al. Interaction of Eu(III) with Silica and Aluminosilicate Colloids in "statu nascendi" FZK/ANKA Annual Report, 51,2003
- [Pan 2004] Panak P.J., Kim M.A., Klenze R., Kim J.I. & Fanghänel Th., Complexation of Cm(III) with aqueous silicic acid, Radiochim. Acta, in print
- [Par] Parkhurst, D.L. and Appelo C.A.J. User's guide to PHREEQC (version2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations US Geological Survey
- [Pir 1997] Piriou B., Fedoroff M., Jeanjean J., Bercis L., Characterization of the sorption of europium(III) on calcite by site-selective and time-resolved luminescence spectroscopy, Journal of Colloid and interface science 194 (2), 440-447,1997
- [Poi 1999] Poinssot C., Baeyens B., Bradbury M. H. Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 63, No 19/20, 3217-3227, 1999
- [Pus 1998] Pusch R. Environmental Interactions of Clays, Parker A., Springer-Verlag, pp. 7-34, 1998
- [Rab 2000] Rabung, T., Stumpf T., et al., Sorption of Am(III) and Eu(III) onto gamma-alumina: experiment and modelling, Radiochimica Acta 88(9-11) pp. 711-716, 2000
- [Rar 1985] Rard J.A., Chemistry and thermodynamics of Europium and some of its simple inorganic-compounds and aqueous species, CHEMICAL REVIEWS 85 (6), 555-582, 1985
- [Rie 1994] Riedel E., Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1994

- [Rim 1998] Rimstidt, J. D., Balog A., et al., Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(11), pp. 1851-1863, 1998
- [Ros 2003] Rossberg A., Reich T., Bernhard G., *Anal. Bioanal. Chem.*, 376, 631, 2003
- [Rös 1991] Rösler H. J., *Lehrbuch der Mineralogie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1991
- [Rot 2001] Roth G. und Weisenburger S., *Verglasungstechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe für hochradioaktive flüssige Abfälle, Radioaktivität und Kernenergie*, Forschungszentrum Karlsruhe, 2001
- [Sch 1999 a] Schlegel M.L. et al., *Journal of Colloid and interface science* 220, 2, pp. 392-405, 1999
- [Sch 1999 b] Schlegel M.L. et al., *Journal of Colloid and interface science* 215, 1, pp. 140-158, 1999
- [Sch 2001] Schlegel M.L. et al., *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 22, pp. 4155-4170, 2001
- [Sev 2004] Severmann S., Mills R.A., Palmer M.R. & Fallick A.E., The origin of clay minerals in active and relict hydrothermal deposits, *GCA* 68, 1, 2004
- [Sha 1969] Shannon R.D und Prewitt, *Acta Cryst B*25, pp. 925-945, 1969
- [Sha 1976] Shannon R.D., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst. A*32, pp. 751 ff., 1976
- [Sko 1996] Skoog und Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1996
- [Spa 2004] Spagnuolo M., Enid Martinez C., Jacobson A.R., Baveye Ph., McBride M.B. & Newton J., Coprecipitation of trace metal ions during synthesis of hectorite, *Applied Clay Science*, 27, 129-140, 2004
- [Spa 1995] Sparks D.L., *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press, San Diego, London
- [Spo 1998] Sposito, G., *Bodenchemie*, Enke Verlag Stuttgart 1998
- [Spo 1984] Sposito, G., *The Surface chemistry of soils*, Oxford University Press, 1984
- [Ste 1995] Stern, E. A.; Newville, M.; Ravel, B.; Yacoby, Y.; Haskel, D. *Physica B* 208 – 209, 117 – 120, 1995

- [Stu 1992] Stumm W., Chemistry of the Solid-Water Interface, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1992
- [Stu 1987] Stumm, Wehrli und Wieland, Surface complexion and its impact on geochemical kinetics, *Croatica Chemica Acta* 60, 429-456, 1987
- [Stu 2001a] Stumpf, T., Bauer A., et al., Time-resolved laser fluorescence spectroscopy study of the sorption of Cm(III) onto smectite and kaolinite, *Environmental Science & Technology* 35(18), pp. 3691-3694, 2001
- [Stu 2001b] Stumpf, T., Rabung T., et al., Spectroscopic study of Cm(III) sorption onto gamma-alumina, *Journal of Colloid and Interface Science* 238(1) pp. 219-224, 2001
- [Stu 2002] Stumpf, T., A. Bauer, et al. Inner-sphere, outer-sphere and ternary surface complexes: a TRLFS study of the sorption process of Eu(III) onto smectite and kaolinite, *Radiochimica Acta* 90(6) 345-349 2002
- [Sun 1987] Sunagawa I. Surface microtopography of crystal faces. In *Morphology of Crystals* (ed. I. Sunagawa). Terra Scientific Publishing, Tokyo, 509-553, 1987
- [Tak 1998] Takahashi, Y.; Kimura, T.; Kato, Y.; Minai, Y.; Tominaga, T. Characterization of Eu(III) species sorbed on silica and montmorillonite by laser-induced fluorescence spectroscopy. *Radiochimica Acta*, 82 227-232, 1998
- [Teo 1986] Teo B.K., EXAFS: Basic Principles and Data Analysis, Springer-Verlag, 1986
- [Vel 1995] Velde B., Origin and Mineralogy of Clays, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995
- [Vid 1995] Vidal, O. Magonthier, M.-C.; Joanny, V.; Creach, M. Partitioning of La between solid and solution during the aging of Si-Al-Fe-La-Ca gels under simulated near-field conditions of nuclear waste disposal. *Applied Geochemistry* , 10(3), 269-84, 1995
- [Vie 2002] Vieillard Ph., A New Method for the Prediction of Gibbs Free Energies of Formation of Phyllosilicates (10 Å and 14 Å) Based on the Electronegativity Scale, *Clay and Clay Minerals*, 50, 3, 352-363, 2002
- [Vie 2000] Vieillard Ph., A New Method for the Prediction of Gibbs Free Energies of Formation of Hydrated Clay Minerals based on the Electronegativity Scale, *Clay and Clay Minerals*, 48, 4, 459-473, 2000
- [Wed 1997] Wedler G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim

- [Zim 2002] Zimmer P., Bohnert E., D. Bosbach D., Kim J. I. Althaus E. Formation of secondary phases after long-term corrosion of simulated HLW glass in brine solutions at 190 °C Radiochim. Acta 90, 529–535 2002
- [Zwi 1989] Zwicky H.U., Grambow B., Corrosion behaviour of British Magnox waste glass in pure water, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 127, pp. 129-136, 1989