

# Der Einfluss endlagerrelevanter Elektrolyte auf die Wechselwirkung dreiwertiger Lanthanide und Actinide mit Calcit

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
(Dr. rer. nat.)

FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND BIOWISSENSCHAFTEN  
KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE (KIT) - UNIVERSITÄTSBEREICH

genehmigte  
DISSERTATION  
von  
Dipl. Chem. Sascha Hofmann  
aus  
Baden-Baden

Dekan: Prof. Dr. Willem Klopper

Referent: Prof. Dr. Thorsten Stumpf

Korreferent: Prof. Dr. Horst Geckeis

Tag der mündlichen Prüfung: 21.10.2015



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung –  
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 Deutschland Lizenz  
(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>



---

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation (einschließlich beigefügter Zeichnungen, Darstellungen u. ä.) selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Darüber hinaus versichere ich, dass alle Stellen dieser Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht sind und dass die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt wurde. Die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis wurde in der jeweils gültigen Fassung beachtet.

Dresden, 01.09.2015  
Ort, Datum

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'J. Hof', followed by a long horizontal flourish.

---

Unterschrift

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>9</b>
1.1	Motivation und Ziele . . . . .	9
1.2	Geochemie im Endlager . . . . .	11
1.2.1	Wechselwirkungen von Radionukliden mit Mineraloberflächen . . .	13
1.2.2	Grund- und Porenwasserzusammensetzungen . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Calcit als rückhaltendes Mineral</b>	<b>16</b>
2.1	Allgemeine Betrachtungen . . . . .	16
2.2	Die Calcitoberfläche im wässrigen Medium . . . . .	18
2.3	Sorption und Einbau von Fremdionen . . . . .	19
2.3.1	Anionische Spezies . . . . .	19
2.3.2	Kationische Spezies . . . . .	20
2.3.3	Der Einbau dreiwertiger Lanthanide und Actinide . . . . .	21
2.4	Reaktionen an der Calcitoberfläche . . . . .	22
2.4.1	Ausfällungs-, Wachstums- und Auflösungsreaktionen . . . . .	22
2.4.2	Adsorption und Beobachtung einzelner Ionen und Moleküle . . . . .	24
2.4.3	Lösungsparameter . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Chemie der Lanthaniden und Actiniden</b>	<b>26</b>
3.1	Aquatische Chemie der f-Elemente . . . . .	28
3.1.1	Komplexierungsreaktionen . . . . .	29
3.1.2	$\text{Cm}^{3+}$ in wässrigen Lösungen . . . . .	30
3.1.3	$\text{Eu}^{3+}$ in wässrigen Lösungen . . . . .	30
3.1.4	Sorption von $\text{Eu}^{3+}$ und $\text{Cm}^{3+}$ an mineralischen Grenzflächen . . .	31
3.2	Einbau in Kristallgitter . . . . .	32
3.3	Homologie von Europium, Yttrium und den dreiwertigen minoren Actiniden	34
<b>4</b>	<b>Materialien und Methoden</b>	<b>37</b>
4.1	Probenpräparation . . . . .	37
4.1.1	Calcitsynthesen im Durchflussreaktor . . . . .	37
4.1.2	Rekristallisationsexperimente . . . . .	39

4.2	Lumineszenzspektroskopie . . . . .	42
4.2.1	Allgemeines und Grundlagen . . . . .	42
4.2.2	Zeitaufgelöste Laser-induzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) . . . . .	44
4.2.3	Verwendete Lasersysteme . . . . .	51
4.3	Atomic Force Microscopy (AFM) . . . . .	52
4.4	Oberflächensensitive Röntgenbeugung . . . . .	55
4.4.1	Crystal Truncation Rods - CTR . . . . .	56
4.4.2	Resonant Anomalous X-ray Reflectivity - RAXR . . . . .	60
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>62</b>
5.1	Experimentelle Übersicht . . . . .	62
5.2	Das Perchloratsystem . . . . .	63
5.3	Das Sulfatsystem . . . . .	70
5.4	Das Nitratsystem . . . . .	76
5.5	Die Sorption und Desorption von $Y^{3+}$ . . . . .	87
5.6	Simuliertes Grundwasser . . . . .	92
5.7	Halogenidsysteme . . . . .	95
5.7.1	$F^{-}$ , $Cl^{-}$ , und $Br^{-}$ unter Gleichgewichtsbedingungen . . . . .	95
5.7.2	Natriumfluorid . . . . .	97
5.8	Rekristallisationsraten . . . . .	101
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>104</b>
6.1	Sorption und Einbau von $Y^{3+}$ , $Ln^{3+}$ und $An^{3+}$ . . . . .	104
6.2	Beeinflussung der Oberflächenreaktivität von Calcit . . . . .	107
6.2.1	Perchlorat und die Halogenide . . . . .	107
6.2.2	Sulfat . . . . .	109
6.2.3	Nitrat . . . . .	110
6.2.4	Simuliertes Mergel-Grundwasser . . . . .	112
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>113</b>
<b>8</b>	<b>Anhänge</b>	<b>115</b>
8.1	Veröffentlichungen . . . . .	120
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>120</b>

# Danksagung

Die vorliegende Doktorarbeit wurde von Juni 2012 bis August 2015 am Institut für Nukleare Entsorgung (INE) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) unter der Leitung von Prof. Dr. Thorsten Stumpf durchgeführt. Ab Januar 2014 wurde der Arbeitsort an das Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf verlegt.

Ich danke Prof. Dr. Horst Geckeis dafür, dass ich diese Arbeit am INE durchführen konnte und für seine beständige organisatorische sowie fachliche Unterstützung.

Ganz besonders bedanke ich mich bei Prof. Stumpf für seine außerordentliche Betreuung, die wissenschaftlichen Diskussionen, die großen Freiräume, die mir gewährt wurden und für die stete Unterstützung. Für eine tolle Zeit, viele schöne Abende und meine Schulung in Bezug auf die Welt der Weine bin ich sehr dankbar und hoffe, dass wir dies in Zukunft weiterhin fortsetzen können.

Herrn Dr. Moritz Schmidt möchte ich danken für seine wissenschaftliche, fachliche sowie organisatorische Unterstützung, die, obwohl nie offiziell, faktisch zu einer Betreuung meiner Arbeit gewachsen ist. Bei der Veröffentlichung meiner Daten waren seine kompetente Meinung sowie die exzellente Kenntnis der englischen Sprache von unschätzbarem Wert.

For his help and support, I would like to thank Dr. Kislun Voïtchovsky very much. Your insights into atomic force microscopy and blobology as well as our friendship mean a lot to me.

Paul Fenter, Joanne Stubbs, Peter Eng, Sang Soo Lee, Maria Ricci and Peter Spijker were a great support in finishing this doctorate. Thank you for your help with measurements, modelling and discussing data in Lausanne, Chicago, Durham or Berlin.

Den Mitarbeitern des Instituts für Nukleare Entsorgung sowie des Instituts für Ressourcenökologie danke ich herzlich für ihre vielfältige Unterstützung!

Den jüngeren Kollegen in Karlsruhe (Charlie, Katja, Eas, Christian, Nicole, Andrej, Peter, Elias, Louis, ...) und in Dresden (Robin, Katharina, Carola, Nina, Stefan, Sophia, Susi, Jerome, ...) danke ich für die tolle Arbeitsatmosphäre, den einen oder anderen Keks und viele lustige private Zusammenkünfte und Erlebnisse!

Meiner Frau Stefanie möchte ich danken für ihre Unterstützung, dafür, dass sie für mich ein Ruhepol ist und für unsere teilweise ausufernden und dennoch heiteren Diskussionen. Man kann sich mit niemandem so schön aufregen wie mit Dir.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Eltern für ihre liebevolle Unterstützung in allen Lebenslagen, ohne die auch diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

“God made the bulk; the surface was invented by the devil.“  
(Wolfgang Pauli)

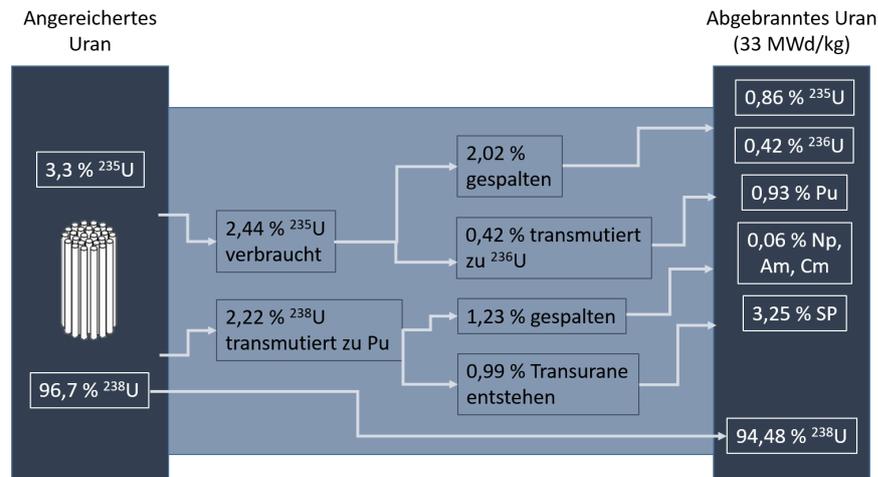
“Never depend on those luck moments – they are gifts - but instead always build your own back-up plan.“  
(Bear Grylls)

# 1 Einführung

## 1.1 Motivation und Ziele

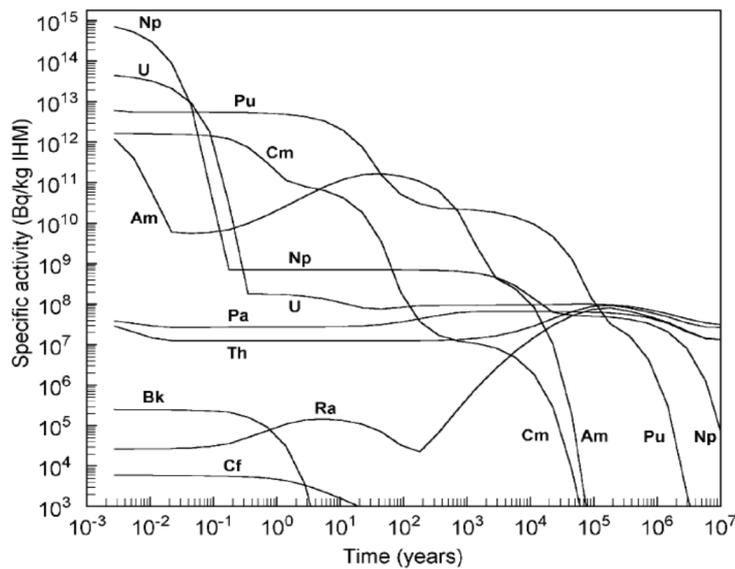
Ziel dieser Doktorarbeit war es, die Einflüsse endlagerrelevanter Elektrolyte auf die Wechselwirkung dreiwertiger Actiniden und Lanthaniden mit dem Mineral Calcit zu untersuchen. Die Aufklärung von Oberflächenprozessen erfolgte sowohl mikroskopisch als auch spektroskopisch. Durch die hier vorgestellten Ergebnisse soll sowohl ein tieferes und realistischeres Verständnis der Wechselwirkungen von Mineraloberflächen mit wässrigen Lösungen im Allgemeinen als auch ein Beitrag zur Sicherheitsforschung für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle geleistet werden.

Bei der zivilen Nutzung der Kernenergie fallen radioaktive Abfälle unterschiedlichster Beschaffenheit an. Nicht wärmeentwickelnde (schwach- bis mittelaktive) Abfälle werden komprimiert oder verbrannt, um anschließend in tiefen geologischen Formationen endgelagert zu werden. In der Bundesrepublik Deutschland ist hierfür die Schachtanlage Konrad vorgesehen. Hochaktive, wärmeentwickelnde Abfälle hingegen erfordern zum einen technisch höheren Aufwand als auch eine deutlich anspruchsvollere Sicherheitsabschätzung zu deren Endlagerung. Hochaktive Abfälle können in flüssiger Form, nach der Wiederaufarbeitung, anfallen und werden anschließend zumeist verglast. In Deutschland ist die direkte Endlagerung abgebrannter Brennelemente vorgesehen. Die Radiotoxizität dieser Abfälle wird in den ersten 300 Jahren von den Spaltprodukten bestimmt. Auf langen Zeitskalen dominieren Plutonium und die minoren Actiniden, die gerade durch ihren Alphazerfall hohe Giftigkeit für Mensch und Umwelt besitzen. Deren Aktivitätsverlauf ist in Abbildung 1.2 wiedergegeben. Die relativen Anteile der Elemente Np, Pu, Am und Cm in einem bestrahlten Kernbrennelement sind in Abbildung 1.1 dargestellt. Unabhängig von der Form des Abfalls besteht die Absicht, um die Abfallgebinde herum technische und geotechnische Barrieren einzurichten, einerseits um Wasser fernzuhalten, andererseits um auch bei einem möglichen Wasserzutritt in das Endlager eine hinreichend lange Rückhaltung der Radionuklide zu gewährleisten. Die Möglichkeit, dass diese Hindernisse dennoch im Laufe vieler Jahre überwunden werden können, macht jedoch auch eine Einschätzung des Rückhaltepotentials der umgebenden geologischen Formation notwendig. Die in Deutschland diskutierten Möglichkeiten



**Abb. 1.1:** Zusammensetzung eines Kernbrennelements vor und nach Betrieb in Leistungsreaktoren (schwach angereichert, Verwendung üblicherweise in Druck- und Siedewasserreaktoren)

sind Granit-, Steinsalz- oder Tongesteine. Der Bau eines Endlagers wie im finnischen Olkiluoto in granitischen Gesteinsformationen ist technisch gut umsetzbar, allerdings besteht ein großer Nachteil darin, dass in diesem harten Gestein Verwerfungen und wasserführende Klüften entstehen. Hierdurch wäre ein Wasserzutritt in das Endlager sehr wahrscheinlich und die hohen Fließgeschwindigkeiten der Grundwässer würden zu einer erhöhten Mobilität der eventuell freigesetzten Radionuklide beitragen. Steinsalz hat den großen Vorteil der Viskoplastizität, das heißt, dass es sowohl viskos als auch plastisch ist und somit durch Verformung Hohlräume dicht abschließen kann. Zusätzlich dazu ist es technisch gut zu handhaben und weist eine hohe Wärmeleitfähigkeit auf, die speziell bei der Endlagerung hochaktiver Abfälle bedeutsam wird. Da im Nahfeld des Abfalls Temperaturen bis zu  $200^{\circ}\text{C}$  erreicht werden können, muss die entstehende Wärme durch den Zerfall der Spalt nuklide gut abgeführt werden können. Nachteilig ist dabei die sehr hohe Löslichkeit der Steinsalzmatrix, die bei Wasserzutritt zu einer Kontamination des Grundwassers und damit der Biosphäre führen kann. Als dritte Alternative werden Tonformationen diskutiert, die in Deutschland beispielsweise in Baden-Württemberg vorkommen. Zwar ist deren Temperaturleitfähigkeit recht gering und ihr Ausbau zu einem Endlager gestaltete sich technisch anspruchsvoll, jedoch weisen Tone und ihre enthaltenen Minerale eine hohe Quellfähigkeit und sehr gute rückhaltende Eigenschaften auf. Hierbei spielt Calcit als eine der Mineralphasen, die im zweistelligen Prozentbereich in Tonen vorkommen, eine große Rolle als primäre Phase. Unter geologischen Bedingungen zeigt Calcit eine hohe Affinität gegenüber Metallkationen. Zudem spielt  $\text{CaCO}_3$  eine große Rolle als sekundäre Phase. Sobald Beton- oder Zementmaterial in Kontakt mit Wasser tritt, verwittert dieses im Laufe der Zeit. Diese Materialien enthalten Calcium in



**Abb. 1.2:** Entwicklung und Zusammensetzung der Radiotoxizität abgebrannter Brennelemente in Abhängigkeit von der Zeit (übernommen aus [1])

unterschiedlichen Formen wie Calciumoxid, Calciumsilikat, Calciumaluminat, Calciumaluminatferrit oder Calciumsilikathydrat. Bei diesen Prozessen können die genannten Verbindungen in Calciumcarbonat umgewandelt werden. Beim Kristallwachstum dieses Calcits können nun in Lösung vorliegende Radionuklide in dessen Kristallstruktur aufgenommen werden. Diese Prozesse wurden bereits ausgiebig untersucht und der Einbau verschiedenster Kationen bestätigt. Bei der Inkorporation nicht berücksichtigt wird dabei oft der Einfluss in Lösung vorhandener Hintergrundelektrolyte. In geologischen Milieus finden sich Ionen wie Natrium, Kalium, Strontium, Chlorid, Sulfat, Carbonat oder auch Nitrat (siehe Abschnitt 1.2.2, welche teilweise in millimolaren Konzentrationen vorliegen). Durch die Bildung von Komplexen bestimmen sie die Speziation von Metallkationen im wässrigen Medium und können somit Einbaureaktionen stark beeinflussen. Zudem beeinflussen ionenspezifische Effekte die Mineraloberflächen selbst, können deren Morphologie verändern, Oberflächenladungen verschieben oder deren Rekristallisationsraten beeinflussen. Diese Effekte und deren Auswirkung auf die Aufnahme dreiwertiger Lanthanide und Actinide wurden in dieser Arbeit näher untersucht.

## 1.2 Geochemie im Endlager

Die Lagerung hochradioaktiven Abfalls in tiefen geologischen Gesteinsschichten macht es notwendig, die chemischen Bedingungen im Nahfeld des Abfalls genau zu kennen und

diese auf lange Zeiträume hin abschätzen zu können. Die Abfallform selbst stellt bereits eine effektive Barriere gegen den Austritt von Radionukliden dar. Im Allgemeinen sind drei zusätzliche und voneinander unabhängige Barrieren vorgesehen, die eine Freisetzung des Abfalls verhindern beziehungsweise verzögern sollen:

1. Die technische Barriere. Im Falle verglasteter hochaktiver Flüssigabfälle besteht diese aus dickwandigen Kupfer- oder Stahlbehältern, die den eingeschmolzenen radioaktiven Abfall beinhalten. Für die direkte Endlagerung sollen in Deutschland sogenannte Polluxbehälter verwendet werden, die aus einem äußeren Abschirmbehälter aus Gusseisen mit Kugelgraphit, einem darin befindlichen Innenbehälter aus Schmiedestahl und Einbauten zur Aufnahme der Brennstäbe bestehen [3].
2. Die geotechnische Barriere. Diese Barriere setzt sich zusammen aus Streckenversatz (Hohlraumverfüllungen wie Salzgrus oder quellfähigem Bentonit), untertägigen Dammbauwerken sowie Schacht- und Bohrlochverfüllungen. Hierdurch soll unter anderem die direkte Umgebung des Endlagers vor einem Wasserzutritt geschützt werden.
3. Die natürliche geologische Barriere, welche sich aus dem umgebenden Wirtsgestein und dem darüber liegenden Deckgebirge zusammensetzt.

Die spezifische Ausgestaltung der technischen und geotechnischen Barriere wird jedoch stark von der Wahl der Wirtsgesteins und vom Endlagerkonzept abhängen. Das Szenario eines Wasserzutritts in ein Endlager, bei dem technische Barrieren korrodieren und Radionuklide aus den Abfallgebänden ausgewaschen werden, bildet den thematischen Rahmen, der auch diese Arbeit motiviert. Die hier untersuchten Systeme sollen zu einem grundlegenden Verständnis der Wechselwirkung von Radionukliden mit sekundären Phasen beitragen. Der durch die Verwitterung von Beton und zementhaltigen Materialien bei Wasserkontakt gebildete Calcit stellt dabei eine potentielle rückhaltende Mineralphase dar, deren Verhalten in verschiedenen Elektrolyten hier beleuchtet wird. Es konnte bereits gezeigt werden, dass dreiwertige Lanthanide und Actinide während des Calcitwachstums mit in die Struktur eingebaut werden ([29], siehe auch Kapitel 2). Die hierbei herrschenden Bedingungen in Lösung wie pH-Wert und anwesende Elektrolyte können Inkorporationsprozesse maßgeblich beeinflussen. Die Auswahl der zu untersuchenden Kationen und Anionen bezieht sich in dieser Arbeit auf bekannte Grund- und Porenwasserzusammensetzungen, bezieht aber auch zusätzliche Ionen ein, um ein besseres systematisches Verständnis der beobachteten Effekte zu ermöglichen. Natrium, das die Zusammensetzung natürlicher Wässer dominiert, wird für alle Experimente als Kation verwendet, wodurch sich die Einflüsse von Nitrat, Sulfat, Fluorid, Chlorid und

Perchlorat miteinander vergleichen lassen. Ein Beispiel für eine relevante Grundwasserzusammensetzung, die *Berner et al.* in ihren Berechnungen verwenden, ist in untenstehender Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 1.1:** Lösungskomposition eines für Mergelgestein typischen Grundwassers aus [30], der Zusatz (m) steht für modellierte Größen

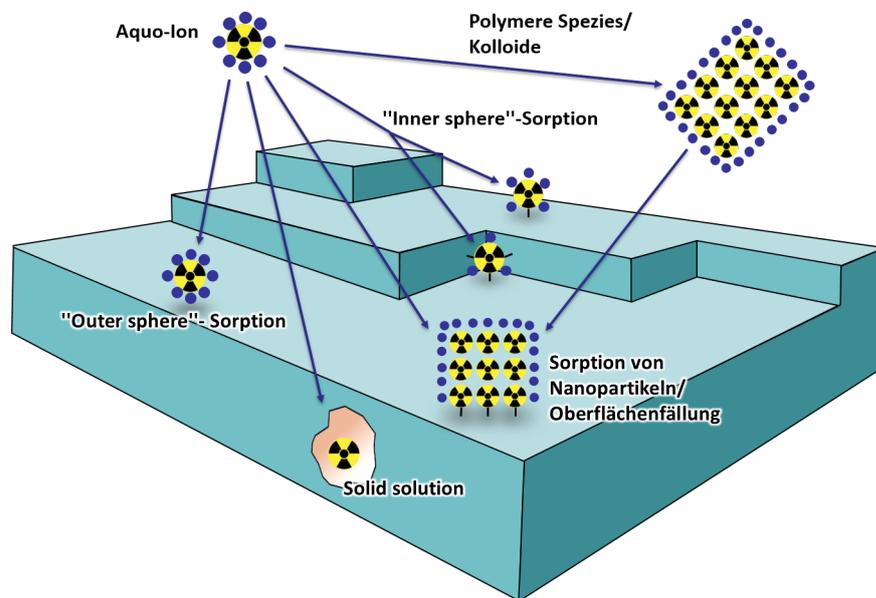
Komponente	Konzentration(mmol/l)	Komponente	Konzentration(mmol/l)
Na <sup>+</sup>	121,9	Cl <sup>-</sup>	76,16
K <sup>+</sup>	0,47	F <sup>-</sup>	0,22 (m)
Ca <sup>2+</sup>	5,58 (m)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,61
Mg <sup>2+</sup>	0,66	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	4,57 (m)
Sr <sup>2+</sup>	0,09	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	26,4

### 1.2.1 Wechselwirkungen von Radionukliden mit Mineraloberflächen

Der Bereich der Phasengrenze zwischen Lösungsmittel und der Oberfläche eines Festkörpers verhält sich im Allgemeinen unterschiedlich zum Hauptteil (engl. bulk) des Lösungsvolumens. Die hydrophilen Oberflächen ionisch aufgebauter Festphasen bewirken eine Strukturierung der Wasserdipole in direkter Nachbarschaft zur Grenzfläche. Die an der Spaltfläche unterbrochene dreidimensionale Struktur eines Kristalls bildet durch einen Überschuss an Ionen gleicher Ladung eine Oberflächenladung aus, die durch entsprechend orientierte Wassermoleküle kompensiert wird. Durch Messung des  $\zeta$ -Potentials kann die Ladung von Partikeloberflächen bei variierendem pH bestimmt werden [6]. Am isoelektrischen Punkt ist die Nettoladung der Oberfläche gleich Null– bei Calcit ist sie im Stabilitätsbereich von pH 8,5 bis 11 negativ geladen [5]. Die im Normalfall ein bis zwei adsorbierten Wasserschichten sind lokal wohldefiniert und je nach Oberfläche relativ stark gebunden [81]. Ionen, die sich in Lösung befinden, wechselwirken auf ähnliche Weise mit der Oberfläche. Eine grafische Übersicht der Wechselwirkungen von Metallionen mit Kristalloberflächen ist in Abbildung 1.3 aufgezeigt. So kommt es zur elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den geladenen ionischen Spezies in Lösung und der Grenzfläche. Dieser Vorgang wird im Allgemeinen als Sorption bezeichnet. Man unterscheidet dabei drei unterschiedliche Sorptionstypen: Zum einen die Ionen, deren eigene Hydrathülle aus koordinativ gebundenen Wassermolekülen intakt bleibt und die sich nur in ihrem Abstand von der Oberfläche voneinander unterscheiden. Die sogenannten extended outer sphere Komplexe, die oberhalb der adsorbierten Wasserschichten in einem Abstand ab circa sechs Ångström gebunden sind und outer sphere oder außersphärische Komplexe, die näher an der Oberfläche lokalisiert sind [10]. Ein verringerter Abstand des

Ions zur Phasengrenze bewirkt üblicherweise ein teilweises Abstreifen der Hydrathülle zu Gunsten einer Komplexierung durch Oberflächengruppen. Hierbei spricht man von inner sphere oder innersphärischen Komplexen [9]. Zudem ist unter speziellen Bedingungen (Wachstum oder Rekristallisation) ein Einbau von Fremdionen in die Kristallstruktur möglich [7]. Die Bildung von Kolloiden (siehe Abbildung 1.3 ist für die betrachteten dreiwertigen Ionen im untersuchten pH-Bereich nicht relevant.

Die Bindung der Sorptionspezies an der Mineraloberfläche ist für verschiedene Sorptionsarten stark unterschiedlich, jedoch immer von den vorherrschenden Bedingungen der umgebenden Lösung abhängig. So kann bereits eine geringe Änderung des pH-Wertes oder der Ionenstärke eine Freisetzung sorbierter Ionen bewirken. In die Kristallmatrix eingebaute Ionen sind dagegen vom Wasserpfad getrennt und somit unabhängig von Änderungen der Lösungszusammensetzung, sofern sich die Kristalle nicht auflösen.



**Abb. 1.3:** Radionuklide in Lösung treten mit der Oberfläche eines Minerals in Wechselwirkung

### 1.2.2 Grund- und Porenwasserzusammensetzungen

Die Zusammensetzung natürlicher Grund- und Porenwasser unterscheidet sich lokal teilweise erheblich. Dies resultiert daraus, dass gelöste Stoffe wie Metallkationen, anorganische Anionen oder lösliche organische Verbindungen (DOM, dissolved organic matter) über verschiedene Wege in Gewässersysteme eingebracht werden. Der Eintrag über das Regenwasser, in welchem atmosphärische Gase gelöst vorliegen, spielt vor allem in oberflächennahen Böden eine große Rolle – der Transport in tiefere geologische Schichten

ist teils langwierig und wird von Sorptions- und Ausfällungsprozessen beeinflusst. Eine größere Rolle spielt die Verwitterung und Auflösung von Gesteinen und Mineralien durch den Kontakt mit wässrigen Lösungen. Hierdurch werden zum einen kationische Spezies wie  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und viele weitere mobilisiert, ebenso freigesetzt werden anionische Spezies wie  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  oder  $\text{Cl}^-$ . Auch die Abbauprodukte mikrobieller Prozesse, allen voran die Gruppe der Huminsäuren, finden sich in nicht zu vernachlässigenden Konzentrationen in Grund- und Porenwässern. Diese Arbeit fokussiert sich auf diejenigen ionischen, anorganischen Spezies, die unabhängig von der Art des Grund- oder Porenwassers nahezu immer in signifikanten Konzentrationen auftreten:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  (und  $\text{NO}_3^-$ ).

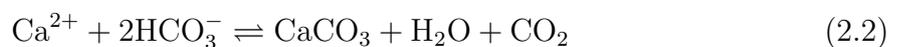
### **Nitrat in Grund- und Porenwässern**

Nitrat findet sich nahezu überall in der Umwelt. Es wird durch das Regenwasser in die Böden transportiert, in welchem zuvor natürliche Spurengase wie  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  oder  $\text{NH}_3$  gelöst wurden. Zusätzlich lösen sich Stickoxide aus anthropogenen Emissionen, die bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehen. Die Hauptquelle für Nitrat stellt jedoch die Auswaschung aus in der Landwirtschaft verwendeten Düngemitteln dar. Der Stickstoffeintrag in Böden kann daher lokal sehr unterschiedlich sein. Im Boden befindliche Mikroorganismen können unter Zuhilfenahme von Sauerstoff die eingebrachten, gelösten Stoffe (Stickstoffverbindungen) oxidieren und somit die Nitratkonzentration erhöhen. Dieser Prozess wird als Nitrifikation bezeichnet [37]. Der entgegengesetzte Prozess der Denitrifikation findet unter anaeroben Bedingungen statt, wobei oxidierte Spezies wie Nitrat (und Sulfat) reduziert werden. Allgemein lässt sich sagen, dass die Konzentration an Nitraten mit zunehmender Tiefe abnimmt und somit in geologischen Formationen, die für ein nukleares Endlager in Betracht kommen, nur in Spurenkonzentrationen vorkommen. Die in der Wiederaufarbeitung verwendete Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  sowie der Verbau technischer Barrieren mit stickstoffhaltigen Zusätzen zu einem zusätzlichen Nitrateintrag in das Nahfeld des endgelagerten Abfalls.

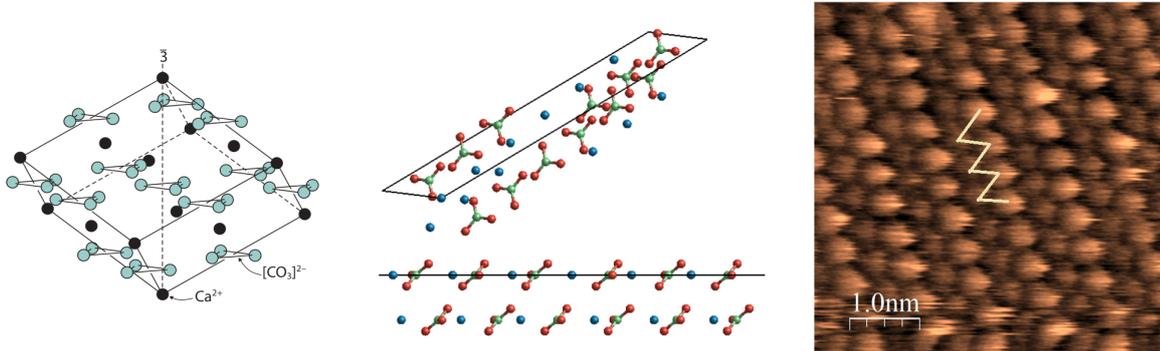
# 2 Calcit als rückhaltendes Mineral

## 2.1 Allgemeine Betrachtungen

Calcit ist ein in der Natur weit verbreitetes Mineral, das hauptsächlich in Carbonatgesteinen zu finden ist, die wiederum in Kalkgesteine mit mehr als 75% und Mergel mit 25 bis 75% Carbonat eingeteilt werden. Deren Ursprung liegt zumeist in Ablagerungen biogenen Calcits, der von Meeresorganismen gebildet wird. Hohe Drücke und Temperaturen beeinflussen die Korngröße und andere makroskopische Eigenschaften – man spricht hier von Metamorphiten wie beispielsweise Marmor. In der Geosphäre wird Calcit häufig direkt aus Calcium und in Wasser gelöstem Hydrogencarbonat/Carbonat in einer Gleichgewichtsreaktion gebildet. Hydrogencarbonat und Carbonat werden bei der Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit Wasser aus der entstehenden Kohlensäure gebildet:

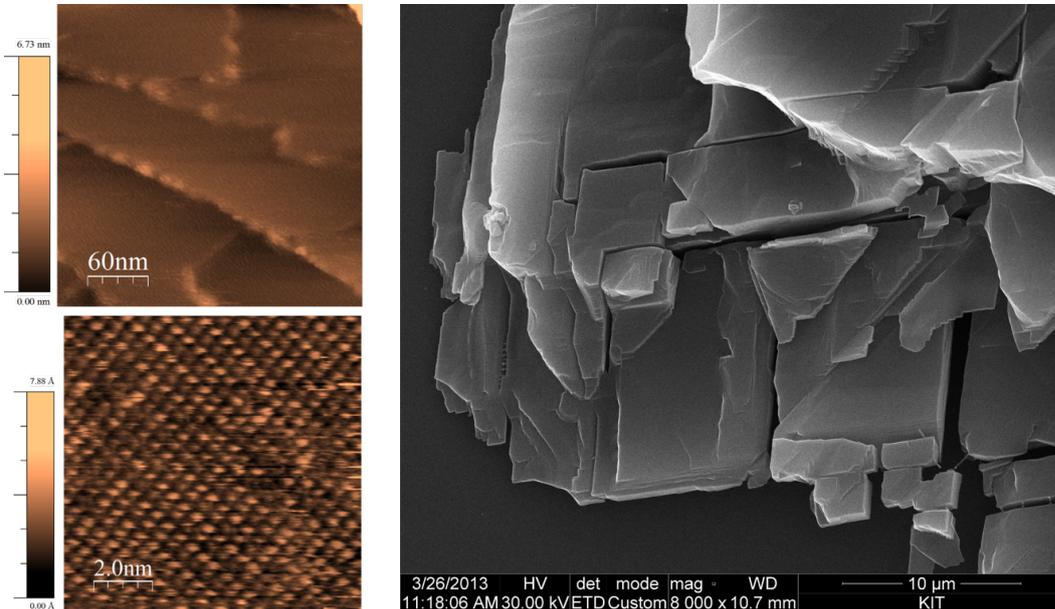


Calcit stellt die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabilste Form von  $\text{CaCO}_3$  dar. Die natürlich vorkommenden Modifikationen Vaterit und Aragonit spielen daher nur eine untergeordnete Rolle. Calcit kristallisiert in einer trigonalen Struktur (Raumgruppe  $R\bar{3}c$ ), in der Calcium von sechs Sauerstoffionen oktaedrisch umgeben ist. Die Struktur ist schematisch in Abb. 2.1 dargestellt. Die einzige stabile Spaltfläche, dargestellt in Abbildung 2.1, wird nach der Millernomenklatur mit (104) oder  $(10\bar{1}4)$  bezeichnet. Hierbei liegen die Calciumionen ebenso wie die Kohlenstoffatome der Carbonationen in einer Ebene, die Sauerstoffionen ragen aus der Ebene heraus. Die Carbonationen sind dabei alternierend angeordnet, was zu einem typischen Zick-Zack-Muster führt, welches bei mikroskopischen Aufnahmen gut erkennbar ist. Eine solche Spaltfläche ist in Abbildung 2.1 rechts gezeigt. Das erwähnte Zick-Zack-Muster wurde durch eingezeichnete Linien verdeutlicht. In geologischen Endlagern spielt Calcit sowohl als primäre Phase, das heißt als konstituierendes Material zum Beispiel in Tongesteinen, als auch als sekundäre Phase, also als Verwitterungsprodukt calciumhaltiger technischer Materialien wie Beton oder Zement, eine Rolle. Natürlich gewachsene Calcitkristalle weisen sehr häufig verschiedenste Verunreinigungen auf, was an Hand ihrer Färbung und ihrer Lumineszenz



**Abb. 2.1:** Links: Kristallstruktur von Calcit, Anordnung der Ionen in einem Spaltrhomboeder nach  $10\bar{1}1$ , der Elementarzelle von Calcit. Mitte: Die Calcit(104)-Spaltebene. Rechts: AFM-Bild einer Calcitoberfläche in atomarer Auflösung *in situ*.

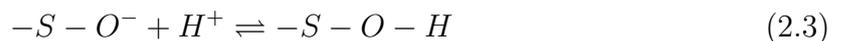
nach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zu erkennen ist. Dies zeigt bereits, dass Calcit als Wirtsphase für gelöste Radionuklide in geologischen Endlagern von Bedeutung sein kann. Im Folgenden soll die Reaktivität und Struktur von Calcitoberflächen in Lösung sowie Einbaureaktionen anionischer und kationischer Spezies näher beschrieben werden. In Abbildung 2.2 ist eine Calcitoberfläche in equilibrierter Lösung dargestellt.



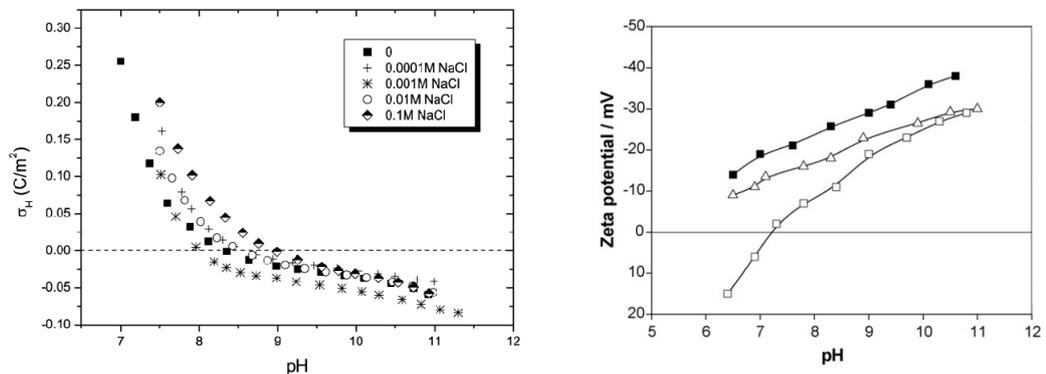
**Abb. 2.2:** Links: *in situ* AFM-Aufnahmen der Calcit(104)-Spaltebene (oben: 300 nm x 300 nm, unten: 10 nm x 10 nm). Rechts: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Calcit-Einkristalls.

## 2.2 Die Calcitoberfläche im wässrigen Medium

Die Terminierung einer dreidimensionalen, ionischen Kristallstruktur durch eine Oberfläche hat verschiedene Konsequenzen für deren Verhalten, vor allem in wässrigen Lösungen. Zum einen weist jedes Ion an der Oberfläche eine Ladung auf, die nicht von benachbarten Gegenionen abgeschirmt wird. Außerdem sind diese Ionen im Gegensatz zu denjenigen im Kristallverbund unterkoordiniert. Im Falle des Calciums, das in Calcit von sechs Sauerstoffatomen oktaedrisch koordiniert ist, bedeutet dies an der Oberfläche eine Koordinationszahl von fünf [81]. Durch die Terminierung der dreidimensionalen Kristallstruktur und die entsprechende Unterkoordinierung der Oberflächengruppen kommt es zu einer spezifischen Oberflächenladung. Diese kann durch  $\zeta$ -Potentialmessungen indirekt ermittelt werden und ist in den meisten Fällen stark vom jeweiligen pH-Wert der Lösung abhängig. Dies ist im Folgenden durch das Protonierungs-/Deprotonierungsgleichgewicht an generischen Oberflächengruppen, S-O, gezeigt:



Die Protonierung beziehungsweise Deprotonierung von Oberflächengruppen spielt somit eine wesentliche Rolle in Bezug auf die Oberflächenladung. Zwei Grafiken zur  $\zeta$ -Potentialmessung an Calcit aus der Literatur sind in Abbildung 2.3 beispielhaft abgebildet [38, 39]. Beide Untersuchungen zeigen, dass Calcitoberflächen im pH-Bereich einer equilibrierten Lösung um pH 8,3 negativ geladen sind.



**Abb. 2.3:** Links: Oberflächenladung (in Coulomb/ $m^2$ ) von Calcit in Anwesenheit verschiedener NaCl-Konzentrationen [38]. Rechts:  $\zeta$ -Potentiale (in mV) von Calcitpulvern gegen den pH-Wert aufgetragen (Datenpunkte durch Linien verknüpft) [39].

In polaren Lösungsmitteln wie Wasser orientieren sich die  $H_2O$ -Dipole, die sich nahe der Oberfläche befinden, zu dieser hin. Diese Strukturierungseffekte, die bis zu einem Abstand von 10 bis 20 nm von der Oberfläche auftreten [8], sind für viele Oberflächen

nachgewiesen und können beispielsweise mittels der grenzflächensensitiven Röntgenbeugung detailliert untersucht werden [81, 104, 105, 106]. Für die Calcit(104)-Oberfläche in Kontakt mit wässrigen Lösungen konnte gezeigt werden, dass sich an der Fest/Flüssig-Grenzfläche zwei wohldefinierte adsorbierte Wasserschichten im Abstand von 2,0 und 2,9 Å oberhalb der Kristalloberfläche ausbilden. Die erste Wasserschicht ist oberhalb der Calciumionen und die zweite oberhalb der aus der Ebene herausragenden Sauerstoffatome der Carbonationen lokalisiert. Diese Strukturierung der oberflächennahen Wassermoleküle kann durch Veränderungen in der Elektrolytzusammensetzung der Lösung in geringem Ausmaße verändert werden [5]. Ein weiterer Effekt, der durch die Unterkoordination der Oberflächenatome erzeugt wird, wird als Oberflächenrelaxation bezeichnet. Hierbei weichen die atomaren Positionen in den oberen Monolagen des Kristalls geringfügig von denen des Gesamtkristalls ab. Bei Calcit variieren zusätzlich die Kipp- und Drehwinkel der Carbonatgruppen, die in Kontakt mit dem Lösungsmittel stehen. Dies äußert sich in einer Verbreiterung der Elektronendichteverteilung, wie sie von *Fenter et al.* wiederholt beschrieben wurde [104, 105].

## 2.3 Sorption und Einbau von Fremdionen

Die Sorption und vor allem der strukturelle Einbau von Fremdionen in eine Kristallmatrix stellen einen effektiven Weg zur Immobilisierung von Radionukliden im Kontext nuklearer Endlager dar. Während sorbierte Ionen durch Veränderungen in der Lösungszusammensetzung oder Fließgeschwindigkeiten [17] rasch remobilisiert werden können, sind eingebaute Spezies kinetisch gegen Remobilisierung geschützt und können nur durch die Auflösung des betreffenden Wirtsgitters wieder in Lösung gelangen. Die Bedingungen für einen strukturellen Einbau hängen hauptsächlich von den Eigenschaften des Wirtskristalls und denen der inkorporierenden Ionen ab. Ionengröße, -geometrie (für Komplexionen) und Ladung sind die bestimmenden Parameter. Im Folgenden sollen einige Beispiele anionischer sowie kationischer Spezies, die in Calcit eingebaut werden, besprochen werden.

### 2.3.1 Anionische Spezies

Der Einbau von Anionen hängt hauptsächlich von der Kompatibilität des einzubauenden Ions mit der Carbonatgruppe des Calcitgitters ab. So wurde der strukturelle Einbau für Arsen, Selen und Iod in deren oxidierte Form als Anionen an Stelle von Carbonationen nachgewiesen. Im Gegensatz zum trigonal planaren Carbonat sind  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$  und  $\text{IO}_3^-$  auf Grund des nichtbindenden Elektronenpaares am Zentralatom trigonal pyramidal aufgebaut. Dies führt zu einem strukturellen Ungleichgewicht bei einer Aufnahme

in die Calcitstruktur, was den Einbau hemmt, jedoch nicht verhindert [18, 19, 20, 22]. Im Falle tetraedrischer Ionen wie  $\text{AsO}_4^{3-}$  oder  $\text{SeO}_4^{2-}$  ist der Einbau deutlich erschwert, konnte jedoch zumindest für  $\text{AsO}_4^{3-}$  durch röntgenspektroskopische Methoden in Oberflächennähe gezeigt werden [19, 21].

Die Substitution von Carbonat- durch Nitrationen wurde in der Literatur bisher nicht explizit beschrieben, doch ist anzunehmen, dass auf Grund der quasi identischen Größe ( $\text{NO}_3^-$ : 179 pm,  $\text{CO}_3^{2-}$ : 178 pm, [99, 100]) der beiden Ionen zusammen mit dem trigonal planaren Aufbau des Nitrats ein Einbau möglich ist. Der Unterschied in der Ladung würde bei einer Substitution Spannungen im Kristallgitter erzeugen, sollte aber im Hinblick auf die oben beschriebenen, höher oder niedriger geladenen Oxyanionen, kein Ausschlusskriterium für eine Inkorporation an Stelle von Carbonat darstellen.

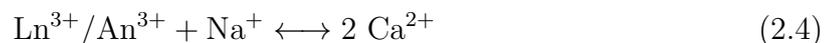
### 2.3.2 Kationische Spezies

Der Einbau zweiwertiger Ionen wie  $\text{Sr}^{2+}$  (Ionenradius: 1,18 Å),  $\text{Cd}^{2+}$  (0,95 Å),  $\text{Zn}^{2+}$  (0,74 Å) oder  $\text{Mn}^{2+}$  (low spin 0,67, high spin 0,83 Å) in Calcit wurde in der Literatur bereits beschrieben [84, 85, 86, 91, 95, 96]. Auf Grund der identischen Ladung passen diese Ionen in das Wirtsgitter und bilden verteilt im Gitter feste Lösungen (solid solutions). Das linear aufgebaute Uranyl(VI)-Ion  $\text{UO}_2^{2+}$  (0,73 Å) dagegen kann nicht ohne weiteres auf einem  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz eingebaut werden. Stattdessen konnten *Reeder et al.* zeigen, dass der Einbau spezifisch nur an den Kanten von Stufen der Kristalloberfläche über den in Lösung vorliegenden, ternären  $[\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3]$ -Komplex verläuft [92]. Auch Ionen mit deutlich unterschiedlichem Ionenradius zu  $\text{Ca}^{2+}$  (1,00 Å), wie  $\text{Ba}^{2+}$  (1,35 Å) oder  $\text{Mg}^{2+}$  (0,72 Å) bilden trotz erhöhter Gitterspannungen Mischkristalle bis hin zu hohen Konzentrationen des Fremdions. Dies führt teilweise zur Klassifizierung als eigenständige Mineralien wie dem Dolomit  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (Ionenradien aus [114]). Einwertige Ionen wie  $\text{Na}^+$  oder  $\text{K}^+$  können bei entsprechenden Ionenradien durchaus strukturell in Calcit eingebaut werden [93]. So zeigten aber schon einfache quantitative Untersuchungen nach Mitfällungsexperimenten, dass  $\text{K}^+$ -Ionen deutlich schlechter von Calcit aufgenommen werden als  $\text{Na}^+$ -Ionen. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass  $\text{Na}^+$  mit einem Ionenradius von 1,02 Å gegenüber Kalium mit 1,38 Å leichter ein  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion (1,0 Å) ersetzen kann. Dass dennoch Kalium von Calcit aufgenommen wird, spricht für einen anderen, ungeordneteren Mechanismus. Dieser wird allgemein als trapping, das heißt als „Einfangen“ bezeichnet und findet vor allem bei hohen Übersättigungen und entsprechend schnellen Fällungsreaktionen statt. Um von struktureller Inkorporation und der Ausbildung einer solid solution sprechen zu können, müssen daher spektroskopische Methoden herangezogen werden, die im Stande sind, die Koordinationsumgebung des eingebauten Gastions aufzuklären.

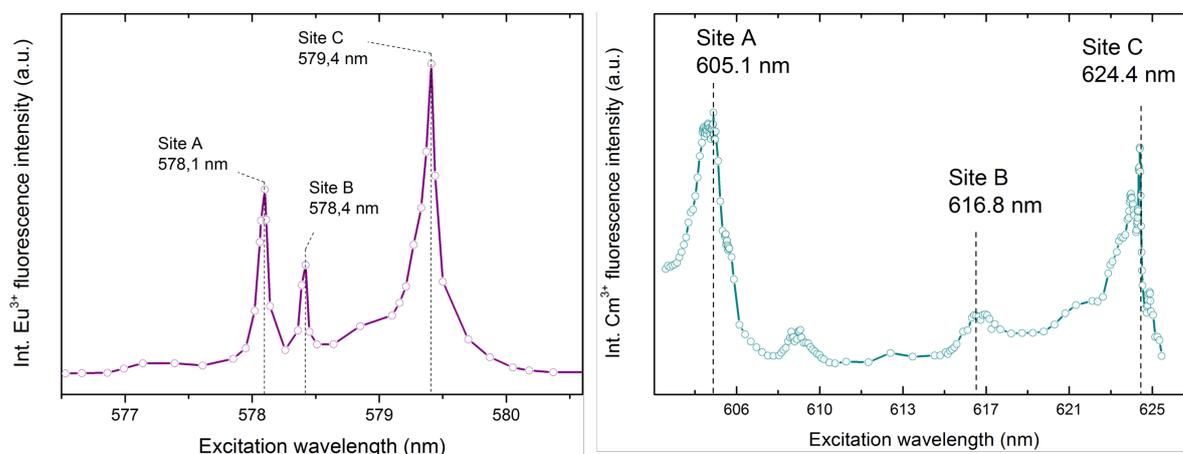
Der Einbau von Fremdionen, die eine von der der entsprechenden Ionen des Wirtsgitters unterschiedliche Ladung aufweisen, kann in geringsten Mengen durch Störung der Kristallsymmetrie zumindest teilweise ausgeglichen werden. Meist müssen die durch die Dotierung zusätzlich eingebrachten oder fehlenden Ladungen durch Ladungsausgleichsmechanismen kompensiert werden. Der Einbau dreiwertiger f-Elementionen, der im Folgenden beschrieben wird, ist ein solcher Fall, bei dem der Ladungsausgleich mechanistisch geklärt werden konnte [29].

### 2.3.3 Der Einbau dreiwertiger Lanthanide und Actinide

Die Bildung homöotyper Mischkristalle setzt die Gleichheit des Formeltyps, der Gitterabstände oder auch des Strukturtyps voraus. Die Carbonate der dreiwertigen Seltenerdmetalle und Actinide dagegen unterscheiden sich wesentlich in diesen Parametern von der Wirtsphase Calcit. Dennoch ist der strukturelle Einbau von Ln(III)- und An(III)-Ionen in Calcit bekannt [29]. Eine Reduzierung der bevorzugten Koordinationszahl von acht beziehungsweise neun auf sechs sowie die Verletzung der Ladungsgleichheit hindert diese Ionen nicht an der Bildung von solid solutions. So werden beim Einbau dreiwertiger Lanthanide und Actinide zusätzlich Na<sup>+</sup>-Ionen inkorporiert, um einen Ladungsausgleich zu ermöglichen:



Die in Gleichung 2.4 gezeigte Austauschreaktion wurde durch site-selektive TRLFS-Untersuchungen von *Schmidt et al.* nachgewiesen [29]. Beim Einbau dreiwertiger f-Elemente in Mitfällungsexperimenten, die auch in dieser Arbeit verfolgt wurden (siehe Abschnitt 4.1.1), konnten drei unterschiedliche Spezies identifiziert werden. Über die Auswertung der Aufspaltungsmuster der Europiumspezies und der Lebensdauern der mit Europium und Curium dotierten Calcite konnte die erste Spezies (site A) als oberflächensorbierte, teilhydratisierte Spezies charakterisiert werden. Weiterhin konnten die anderen Spezies (site B und site C) als inkorporierte Ionen klassifiziert werden. Diese unterscheiden sich dadurch, dass Spezies B mit ihrer geringen Symmetrie eine interstitiell eingebaute und Spezies C eine strukturell eingebaute Spezies auf dem Ca<sup>2+</sup>-Gitterplatz darstellt. Um den bereits zuvor diskutierten Ladungsausgleich über den gekoppelten Einbau eines Na<sup>+</sup>-Ions nachzuweisen, wurden zusätzlich Experimente in Abwesenheit von Na<sup>+</sup>-Ionen durchgeführt, mit K<sup>+</sup>-Ionen als Ersatzelektrolyt. Durch den deutlich größeren Ionenradius des Kaliumions wurde sowohl der interstitielle als auch der strukturelle Einbau von Eu(III) beziehungsweise Cm(III) nahezu quantitativ unterdrückt. Die Notwendigkeit des gleichzeitig erfolgenden Einbaus eines einwertigen Ions geeigneter Größe wurde hierdurch offensichtlich. Eine Übersicht der spektroskopischen Ergebnisse für Europium ist in Tabelle 2.1 aufgeführt (siehe Abschnitt 4.2.2).



**Abb. 2.4:** Excitationsspektren der mit  $\text{Eu}^{3+}$  (links) und  $\text{Cm}^{3+}$  dotierten Calcite bei 20 K unter Direktanregung [29]

**Tabelle 2.1:** Spektroskopische Charakteristika der Europium-Spezies eines Mitfällungsexperiments mit Calcit

	Anregungswellenlänge $\lambda$ (nm)	Lebensdauer $\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	$\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle
Site A	578,1	$460 \pm 80$	$1,7 \pm 0,3$
Site B	578,4	$3600 \pm 450$	0
Site C	579,4	$3660 \pm 220$	0

## 2.4 Reaktionen an der Calcitoberfläche

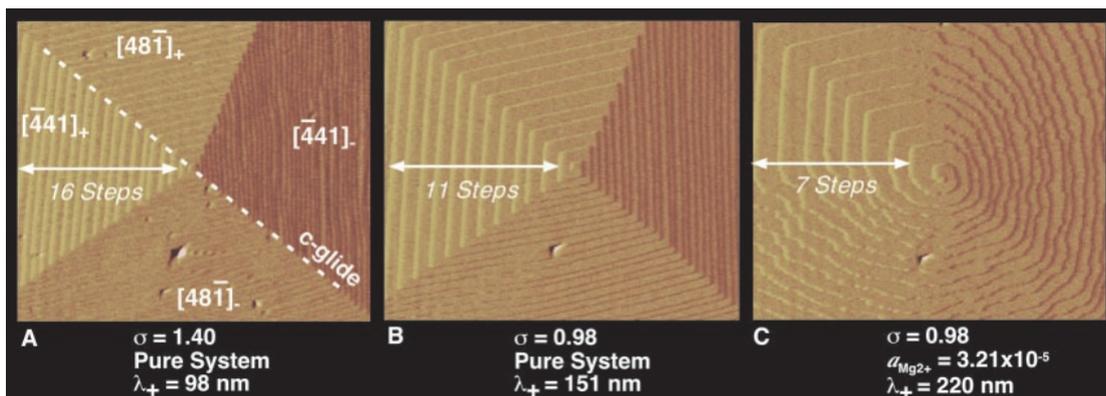
Die Reaktivität eines Minerals wie Calcit wird maßgeblich von der Beschaffenheit und Reaktivität seiner Oberfläche bestimmt. Deren Verhalten in Lösung und die Reaktionen, die an der Wasser-Mineralgrenzfläche stattfinden, sind von besonderem Interesse für eine Betrachtung des Minerals als rückhaltende Barriere in nuklearen Endlagern. Die im Folgenden besprochenen Reaktionen der Calcitoberfläche selbst, das heißt, Auflösungs- oder Kristallisationsprozesse der Calcitmatrix, sowie Reaktionen von Ionen und Molekülen inklusive deren Beobachtung sollen einen Überblick über die Bandbreite geochemischer Prozesse an Calcit geben.

### 2.4.1 Ausfällungs-, Wachstums- und Auflösungsreaktionen

Die Beobachtung von Wachstums- sowie Auflösungsprozessen von Calcitkristalloberflächen erfolgt hauptsächlich mittels *in situ* AFM-Messungen. Der Kontakt mit deionisiertem Wasser führt zu einer Equilibrierung des Kristalls mit der Lösung durch Auflösung,

bis die entsprechende Gleichgewichtskonzentration an Ionen erreicht ist. Diese hängt stark vom pH-Wert der Lösung und dem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck ab. Die typischen Auflösungseffekte zeigen sich durch rhomboedrische Ätzlöcher in der (104)-Fläche, von denen aus sich ganze Monolagen des Kristalls auflösen [53]. Bei geringer Übersättigung der Lösung in Bezug auf Calcit bilden sich zweidimensionale Inseln auf der Oberfläche, die häufig den Ausgangspunkt für das Monolagenwachstum bilden. Eine Besonderheit ist die oft beobachtete Bildung von schraubenförmigen Versetzungen, die spiralartig senkrecht zur Oberfläche wachsen. Die Erhöhung des pH-Werts, die zu einer Zunahme an  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen in Lösung führt, ermöglicht das Wachstum über eine Inkorporation von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen zusätzlich zum ungeladenen Komplex  $[\text{CaCO}_3]^0$ . Dies führt zu einer veränderten Morphologie der aufgewachsenen Schichten [53]. Auch eine Veränderung des  $\text{Ca}^{2+}$ -zu- $\text{CO}_3^{2-}$ -Verhältnisses  $\epsilon$  hat hierauf Einfluss. Die Anwesenheit eines Elektrolyts in Lösung, abgesehen von den bereits vorhandenen  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen, kann ebenso die Morphologie des aufwachsenden Calcits verändern. Hierbei wird durch die Sorption einzelner Ionen wie  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  oder auch Anionen wie  $\text{F}^-$  oder  $\text{SO}_4^{2-}$  an den Kanten oder Knicken von Stufen oft zur Unterdrückung einer kristallographischen Wachstumsrichtung [54, 55, 56, 57, 58]. Abbildung 2.5 zeigt eine typische Calcit-Wachstumsspirale, deren Morphologie durch die Anwesenheit von  $\text{Mg}^{2+}$  verändert wird [56]

Die Anwesenheit von Kationen und Anionen in Lösung kann bei entsprechenden Konzentrationen zu einer Übersättigung der Festphasen führen. Ein Beispiel hierfür ist die Ausfällung von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  durch Zugabe von  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ionen zur Reaktionslösung [59]. Zudem bilden gerade die Seltenen Erden sowie die Actinide schwerlösliche Carbonate oder Hydroxocarbonate, weswegen bei allen Dotierungs- oder Sorptionsreaktionen immer unterhalb der Löslichkeit der entsprechenden Festphasen gearbeitet werden muss.



**Abb. 2.5:** A: Calcit-Wachstumsspirale bei hoher Übersättigung. B: Niedrigere Übersättigung mit sichtbar breiteren Terrassen. C: Veränderte Morphologie durch Anwesenheit von  $30 \mu\text{M Mg}^{2+}$  in Lösung. Alle Bilder zeigen  $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$  große Ausschnitte [56].

### 2.4.2 Adsorption und Beobachtung einzelner Ionen und Moleküle

Die Adsorption gelöster Spezies an mineralischen Oberflächen ist ein in der Natur häufig auftretender Prozess. Der spezifische Fall der Eu(III)- und Cm(III)-Sorption ist im Abschnitt 3.1.4 beschrieben. Sorptionsprozesse werden zumeist nur quantitativ untersucht, das heißt, dass die Konzentration einer zu sorbierenden Spezies in Lösung gemessen wird, um Sorptionsisothermen und daraus resultierende Verteilungskoeffizienten  $K_D$  zu erhalten. Diese Betrachtungsweise liefert jedoch keinerlei mechanistische Einsichten in den Prozess der Sorption und die Speziation an der Oberfläche, was eine Einordnung beziehungsweise den Vergleich von  $K_D$ -Werten verschiedener Systeme untereinander schwierig macht. Ein Beispiel hierfür ist die komplexe Wechselwirkung von Eu(III) und Cm(III) mit Calcit unter Wachstumsbedingungen. So kann ein Verteilungskoeffizient ein solches System nur in seiner Gänze beschreiben, die dabei auftretenden drei Spezies, die sich in ihrer Reaktivität und Bindungsform stark unterscheiden, jedoch nicht erfassen. Um solche Prozesse genau untersuchen zu können, werden in dieser Arbeit spektroskopische (TRLFS und oberflächensensitive Röntgenbeugung) mit mikroskopischen (AFM) Methoden kombiniert.

Die Beobachtung der Sorption einzelner Ionen an einer Calcitoberfläche gelang *Voitechovsky et al.* durch den Einsatz hochauflösender amplitudenmodulierter AFM-Messungen [25]. So konnte die bevorzugte Adsorption von  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Rb}^+$ -Ionen an spezifischen Sorptionssites oberhalb der Carbonatgruppen zum Teil in Reihenformation gezeigt werden (siehe auch [26]). Ein ähnliches Verhalten konnte auch an Muskovitoberflächen nachgewiesen werden [27].

### 2.4.3 Lösungsparameter

In dieser Arbeit wurden Lösungen zur Präparation Eu-dotierter Calcite unter Gleichgewichts- und Wachstumsbedingungen verwendet, deren Eigenschaften über vorherige geochemische Modellierungen berechnet wurden. Die relevanten Parameter für eine gezielte und reproduzierbare Reaktionsführung sind hierbei der pH-Wert, die Ionenstärke und die Übersättigung der Lösung. Im Folgenden wird die Definition dieser Parameter und deren jeweilige Relevanz näher erläutert.

#### Ionenstärke $I_M$

Die molare Ionenstärke ist wie folgt definiert (Gleichung 2.5, [12]):

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (2.5)$$

Summiert wird über alle in Lösung befindlichen Ionen mit der Ladung  $z_i$  und der molaren Konzentration  $c_i$  des Ions  $i$  in mol/l. Im Rahmen dieser Arbeit werden Lösungen mit relativ geringen Ionenstärken  $I_M \approx 10^{-2}$  mol/l verwendet. Die Konzentration des Elektrolyts hat direkten Einfluss auf die elektrochemische Doppelschicht an der Calcitoberfläche sowie außerdem auf die Lösungsschemie (Aktivitätsänderung). Um zusätzliche Effekte durch unterschiedliche Besetzungen nahe der Oberfläche durch den Elektrolyten zu verhindern, wurde dessen Konzentration beziehungsweise die gesamte Ionenstärke nahezu konstant gehalten.

### **Sättigungsindex $SI$**

Die Berechnung des Sättigungsindex ( $SI$ ) ermöglicht es, Aussagen über die Unter- oder Übersättigung einer Lösung bezüglich einer bestimmten Festphase zu machen. Der  $SI$  ist der dekadische Logarithmus des Quotienten aus Ionenaktivitätsprodukt (IAP) und Löslichkeitsprodukt (K) (Gleichung 2.6, [37]):

$$SI = \log \frac{IAP}{K} \quad (2.6)$$

Das Ionenaktivitätsprodukt bezeichnet das Produkt aus den Ausgangskonzentrationen der beteiligten Anionen sowie Kationen; das Löslichkeitsprodukt beinhaltet als Faktoren die Gleichgewichtskonzentrationen der An- und Kationen einer Festphase in deren maximaler Löslichkeitskonzentration. Während bei  $SI = 0$  die Lösung gesättigt und im Gleichgewicht mit der Festphase ist, wird sie bei Werten  $> 0$  übersättigt, was die Fällung der betreffenden Mineralphase zur Folge haben kann. Bei der Ausfällung von übersättigten Festphasen muss jedoch oft auch die Kinetik der Fällungsreaktion berücksichtigt werden. Bei Werten  $< 0$  hingegen lösen sich die Kristalle des Minerals auf, bis das System im Gleichgewicht ist.

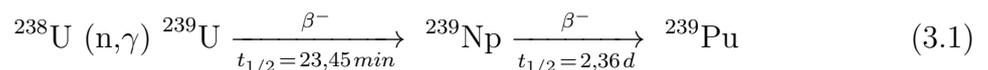
# 3 Chemie der Lanthaniden und Actiniden

Die Elemente mit den Ordnungszahlen 58 bis 71 werden als Lanthanoide (Ln), diejenigen mit den Ordnungszahlen 90 bis 103 als Actinoide (An) bezeichnet (Tab. 3.1). Die Namen der Elementgruppen folgen ihrem chemisch oft ähnlichen Verhalten und der Einordnung im Periodensystem auf die Elemente Lanthan beziehungsweise Actinium folgend. Im Folgenden werden die Bezeichnungen Lanthanide und Actinide verwendet, die in der wissenschaftlichen Gemeinde und vor allem im Englischen gebräuchlicher sind. Die Lanthanide werden zusätzlich–zusammen mit Scandium, Yttrium und Lanthan– zu den Seltenerdmetallen gezählt.

**Tabelle 3.1:** Lanthanide und Actinide

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

Die Actinide sind gänzlich Radioelemente, das heißt, sie besitzen keine stabilen Nuklide. Während Thorium und Uran als primordiale Nuklide in der Natur vorkommen, können die dem Uran folgenden Elemente, die so genannten Transurane, nur künstlich hergestellt werden. Die Darstellung der Elemente Neptunium, Americium und Curium erfolgt durch Neutroneneinfangsreaktionen, wie sie in Leistungsreaktoren neben der Kernspaltung stattfinden (siehe Abbildung ??). Das Nuklid mit größtem Anteil in Kernbrennstoffen,  $^{238}\text{U}$ , wird über die in Gleichung 3.1 gezeigte Kernreaktion durch Aufnahme eines Neutrons und anschließendem  $\beta^-$ -Zerfall über  $^{239}\text{Np}$  zu  $^{239}\text{Pu}$  transmutiert.



Plutonium selbst kann nun analoge Neutroneneinfangsreaktionen eingehen, wodurch Americium und Curium erzeugt werden.

Bezug nehmend auf die geringen Anteile der Elemente Neptunium, Americium, Curi-

um, Berkelium, Californium, Einsteinium und Fermium in abgebranntem Kernbrennstoff wird diese Untergruppe der Actiniden häufig als *minore Actinide* bezeichnet. Die auf Berkelium folgenden Actinide können nur noch bei sehr hohen Neutronenflüssen, wie es beispielsweise bei der Detonation von Kernwaffen der Fall ist, dargestellt werden. Bis zum Element Mendelewium ist auch die  $(\alpha, n)$ -Reaktion erfolgreich, alle darauf folgenden Elemente jedoch müssen durch den Beschuss mit schwereren Kernen erzeugt werden [32]. Die Chemie der Actiniden ist zum Teil sehr unterschiedlich von der der Lanthanide. Letztere zeichnen sich durch ein Auffüllen der 4f-Schale aus, die Actiniden entsprechend durch Auffüllen der 5f-Elektronen. Ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den f-Elektronen der vierten und fünften Schale besteht jedoch darin, dass letztere weniger stark abgeschirmt sind (siehe hohe und zum Teil maximale Wertigkeiten der Actiniden in Tabelle 3.2). Dies bewirkt unter anderem deutlich höhere kovalente Bindungsanteile, als es bei den Lanthaniden der Fall ist. Während jene zumeist die Oxidationsstufe III annehmen, sind vor allem bei den leichteren Actiniden bis Americium Oxidationszahlen von II bis VII möglich. In Tabelle 3.2 sind deren Oxidationsstufen dargestellt, wobei die stabilsten fett und solche, die nur im Festkörper nachgewiesen wurden, in Klammern gedruckt sind.

**Tabelle 3.2:** Oxidationsstufen der Actiniden [32]

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
						(2)	(2)		(2)	(2)	2	2	<b>2</b>	
<b>3</b>	(3)	(3)	3	3	3	<b>3</b>	3	<b>3</b>						
	4	4	4	4	4	4	4	4	(4)	(4)				
		<b>5</b>	5	<b>5</b>	5	5								
			<b>6</b>	6	6	6								
				7	7	(7)								
						(8)								

Es spielen bei den Lanthaniden und *minoren Actiniden* vor allem die dreiwertigen Ionen eine Rolle, da f-Elemente besonders leicht ihre äußeren d- und s-Elektronen abgeben. Durch die Lanthanid- beziehungsweise Actinidkontraktion nehmen die Ionenradien der dreiwertigen Ionen innerhalb einer Periode ab (Abb. 3.1). Es zeigt sich, dass Ln(III)-Ionen sehr gut als chemische Homologe der *minoren An(III)-Ionen* verwendet werden können, da ihre Ionenradien sich nur gering von denen der *minoren Actinide* unterscheiden.

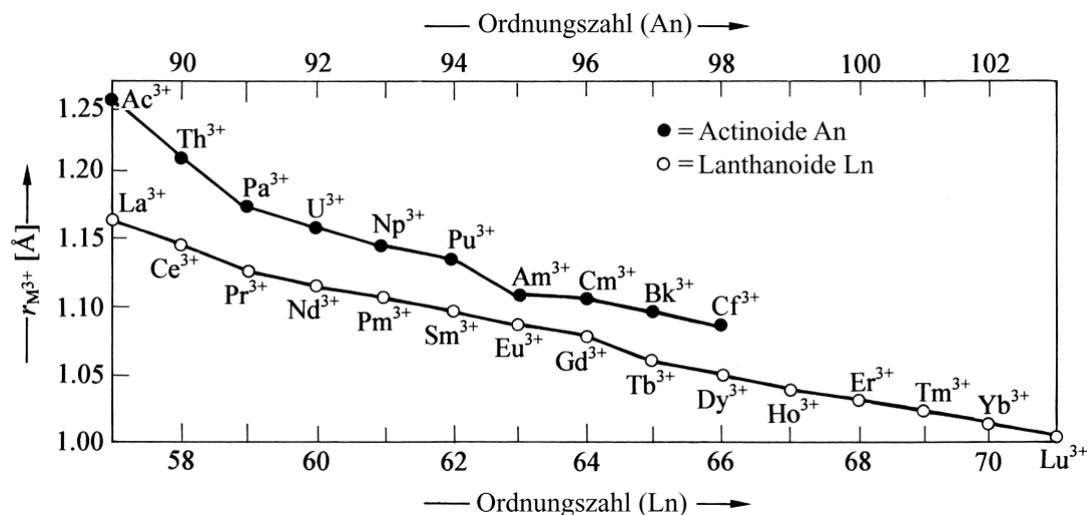
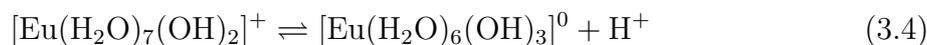
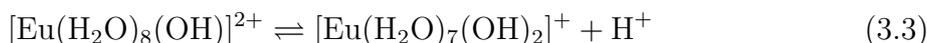
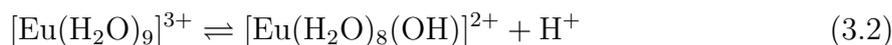


Abb. 3.1: Lanthanid- und Actinid-Kontraktion dreiwertiger Ionen  $M^{3+} = Ln^{3+}, An^{3+}$  [32]

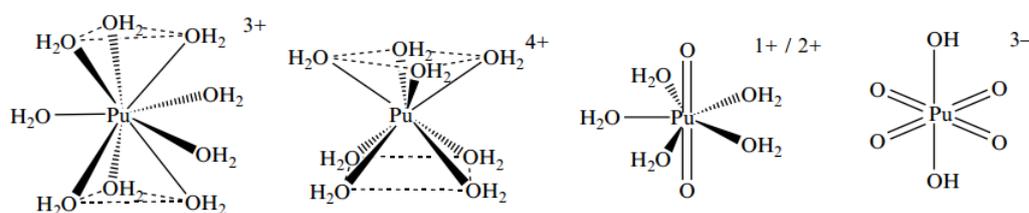
### 3.1 Aquatische Chemie der f-Elemente

Während bei den Lanthaniden und Actiniden ab Americium die Oxidationsstufe III vorherrscht, ist die Redoxchemie der frühen Actiniden (Actinium bis Americium) deutlich vielfältiger. So liegen zum Beispiel bei Plutonium in Lösung oft sogar mehrere Oxidationszustände parallel vor. Die dreiwertigen Ln- beziehungsweise An-Kationen sind auf Grund ihres relativ geringen Ionenradius von 84 bis 112 pm und der entsprechend hohen Ladungsdichte harte Lewis-Säuren nach dem HSAB-Prinzip. Dieses von Ralph Pearson 1963 entwickelte Prinzip der harten und weichen Lewisäuren und -basen (**h**ard and **s**oft (Lewis-)acids and **b**ases, [23]) erlaubt eine qualitative Einschätzung der Stabilität von Komplexen zwischen Metallionen und Liganden. Besonders stabile Verbindungen bilden hierbei harte (weiche) Lewisäuren mit harten (weichen) Lewisbasen. Als weich gelten Ionen oder Atomgruppen, wenn sie einen großen Radius, eine hohe Polarisierbarkeit und eine geringe Ladung aufweisen. Ionen mit hoher Ladungsdichte, wie zum Beispiel  $Cr^{3+}$ , Protonen oder dreiwertige Ln/An werden dagegen als harte Säuren betrachtet. Dreiwertige Lanthanid- und Actinidionen komplexieren daher nach Pearson besonders gut mit harten Donoratomen wie Sauerstoff.

In wässriger Lösung neigen harte Lewisäuren zur Hydrolyse (hier gezeigt am Beispiel Europium):



Hierdurch fällt bereits bei neutralen bis schwach basischen pH-Werten das Hydroxid  $\text{Eu}(\text{OH})_3$  aus, das, ähnlich wie das Carbonat  $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$ , schwer löslich ist. Dagegen zeigen Uran, Neptunium und Plutonium in hohen Oxidationsstufen als Konsequenz extremer Hydrolyse die Neigung, kovalente Bindungen zu Sauerstoff auszubilden und sogenannte Actinyl-Ionen zu formen. Hier finden sich teils komplexe Hydrolysesysteme, die zudem durch die Redoxchemie und die Stabilität von Festphasen bestimmt werden. Am Beispiel Plutonium sind im Folgenden die Aquoionen der verschiedenen Oxidationsstufen (Abbildung 3.2) dargestellt.

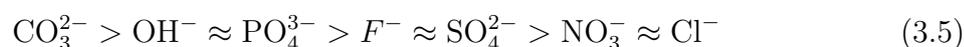


**Abb. 3.2:** Plutonium-Aquoionen:  $\text{Pu}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_9$ ,  $\text{Pu}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_8$ ,  $\text{Pu}^{\text{V/VI}}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_5$ ,  $\text{Pu}^{\text{VII}}\text{O}_4(\text{OH})_2$  (von links nach rechts) [33]

Allgemein sind dreiwertige Lanthanid- und Actinidionen in wässrigen Lösungen von 8 bis 9 Wassermolekülen koordiniert. Deren Zahl hängt entsprechend vom jeweiligen Ionenradius des Zentralions ab.

### 3.1.1 Komplexierungsreaktionen

Die Speziation der Ln(III)- und An(III)-Ionen in Lösung wird maßgeblich von der Verfügbarkeit geeigneter Komplexierungspartner bestimmt. Da diese Metallionen durch ihre kleinen Ionenradien mit vergleichsweise hohen Ladungen harte Pearsonsäuren darstellen, bilden sie bevorzugt mit ebenso harten Pearsonbasen Komplexe. Die Komplexierung durch Hydroxidionen steht dabei in Konkurrenz mit Liganden wie beispielsweise Carbonat oder Sulfat. Gerade bei niedrigeren pH-Werten verlieren Hydrolysespezies zunehmend an Bedeutung und es formieren sich entsprechende Koordinationsverbindungen. Da Carbonationen im Gleichgewicht mit den protonierten Hydrogencarbonationen und der gelösten Kohlensäure stehen, ist deren Konzentration stark vom jeweiligen pH-Wert und dem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck abhängig. Im Folgenden sind einige Liganden nach ihrer Komplexierungsstärke mit Actiniden geordnet aufgeführt [50, 51]:



### 3.1.2 Cm<sup>3+</sup> in wässrigen Lösungen

Die fluoreszenzspektroskopische Untersuchung der Komplexierung des Curiumions durch Liganden in wässrigen Lösungen nutzt die relativ große Verschiebung der Emissionsbande hin zu höheren Wellenlängen (siehe auch Kapitel 4.2.2). Experimente zur Bestimmung der Speziation eines bestimmten Systems werden üblicherweise in Abhängigkeit vom pH-Wert, von der Temperatur oder der Ligandenkonzentration durchgeführt. Einen guten Überblick lieferten *Edelstein et al.* zur Hydrolyse des Curiums und zur Speziation bei Komplexierung mit anorganischen wie organischen Liganden [50]. Bei Hydrolyseexperimenten zeigte sich, dass das Cm(III)-Aquoion bis zu einem pH-Wert von unter 8 noch anzutreffen ist, jedoch sukzessive durch die erste und zweite Hydrolysespezies  $[\text{Cm}(\text{OH})]^{2+}$  und  $[\text{Cm}(\text{OH})_2]^+$  verdrängt wird. Die höheren Hydrolyseprodukte konnten durch die geringe Löslichkeit des neutralen Cm(OH)<sub>3</sub>-Komplexes mit TRLFS nicht nachgewiesen werden. Durch Zugabe von CaCl<sub>2</sub> waren jedoch sowohl dieser Komplex als auch der negativ geladene  $[\text{Cm}(\text{OH})_4]^-$ -Komplex beobachtbar. Erklärt wurde dieses Verhalten durch die starken interionischen Wechselwirkungen des Ca<sup>2+</sup>-Ions mit den Hydroxospezies in Lösung. Letzterer weist eine entsprechend signifikante Verschiebung der Emission um fast 20 nm auf, was in guter Übereinstimmung mit dem erwarteten starken Ligandenfeld der Hydroxidionen ist. Durch eine Entfaltung der erhaltenen Spektren unter vorheriger Kenntnis der Reinspektren einzelner Spezies ist die Berechnung der Speziation von Cm(III) möglich – eine Methode, die in vielen Studien zur Bestimmung thermodynamischer Komplexbildungskonstanten genutzt wird.

### 3.1.3 Eu<sup>3+</sup> in wässrigen Lösungen

Die Komplexierung dreiwertigen Europiums durch Liganden in Lösung wirkt sich direkt auf die elektronische Struktur des fluoreszierenden Ions aus. Trotz der relativ starken Abschirmung der 4f-Elektronen sind Unterschiede in Anregungs- und Emissionsspektren erkennbar und sogar quantitativ auswertbar. *Horrocks et al.* untersuchten die Komplexierung von Eu(III) mit NaClO<sub>4</sub>, NaCl, NaSCN und NaNO<sub>3</sub> und leiteten thermodynamische Komplexierungskonstanten ab [69]. Die bathochrome Verschiebung des <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Übergangs ist hierbei am deutlichsten zu erkennen. Die Zugabe von NaClO<sub>4</sub> bewirkte keine Verschiebung oder Änderung der Intensität des Übergangs, was für einen Erhalt des Aquokomplexes und gegen eine (innersphärische) Komplexierung durch Perchlorat spricht. Chlorid, Thiocyanat und Nitrat hingegen bewirken eine Rotverschiebung der Bande, jedoch um maximal 0,5 nm. Eine Schulter neben dem Hauptpeak bei Nitratzugabe, die bei erhöhten Konzentrationen (*c* > 1 mol/l) deutlich erkennbar wurde, weist dabei auf die Bildung eines  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2]^+$ -Komplexes hin.

Ähnliche Untersuchungen von *Bünzli et al.* mit Perchlorat und Nitrat mit Schwer-

punkt auf den Emissionsbanden  ${}^7F_1$  und  ${}^7F_2$  lieferten vergleichbare Ergebnisse [71]. Die im Abschnitt 4.2.2 erwähnte Hypersensitivität der  ${}^7F_2$ -Bande gegenüber den nur geringen Intensitätsveränderungen der  ${}^7F_1$ -Bande erweist sich bei Komplexbildungsreaktionen als großer Vorteil der Eu-Spektroskopie. Während das integrale Verhältnis  $\int ({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / \int ({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$  (kurz  $F_2/F_1$ ) beim Aquoion einen Wert von ungefähr 0,5 aufweist, steigt dieser durch Zugabe komplexierender Nitratliganden auf bis zu 2,5 in 6,5 M  $\text{NO}_3^-$ -Lösung. Bei der Bildung einer solid solution von Eu(III) in Powellit  $\text{NaEuMoO}_4$  konnte gar ein Verhältnis von 9 : 1 gefunden werden [79]. Die Abhängigkeit der Aufspaltungsmuster von der lokalen Symmetrie wurde hier vor allem über die chemisch sensitive  ${}^7F_4$ -Bande verfolgt – bei entsprechender Auflösung des verwendeten Gitters gilt dies jedoch im gleichen Maße für die anderen Emissionsbanden, deren Form auch bei voller Entartung wie ein spektraler Fingerabdruck fungieren kann.

Ähnliche, detailliertere Studien zur Komplexbildung mit  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaI}$  und  $\text{NaF}$  führten *Andolina et al.* 2009 durch und konnten die Verschiebung der  ${}^7F_0$ -Bande und Veränderungen der Emissionsbanden mit höherem J bestätigen [72]. Zusätzlich wurde eine Erhöhung der Fluoreszenzintensität durch die Komplexbildung gezeigt, was durch die Bildung von innersphärischen Komplexen mit den Liganden erklärt wurde.

### 3.1.4 Sorption von $\text{Eu}^{3+}$ und $\text{Cm}^{3+}$ an mineralischen Grenzflächen

Die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS; siehe Abschnitt 4.2.2) von Eu(III) und Cm(III) eignet sich durch ihre niedrigen Speziationsgrenzen (Eu:  $10^{-7}$  mol/l, Cm:  $10^{-9}$  mol/l) sehr gut für umweltchemische Untersuchungen wie die Wechselwirkung mit Mineraloberflächen. Ein häufig untersuchter Prozess stellt dabei die Sorption dar. Die Unterscheidung einzelner, nicht identischer Spezies und deren Charakterisierung hilft oft, die Wechselwirkungen, die ein Ion mit einer Oberfläche eingeht, zu verstehen. Einige Beispiele für untersuchte Mineralsysteme sind  $\gamma$ -Alumina, Feldspat, Quarz oder Calcit sowie Verwitterungsprodukte und technische Materialien wie CSH-Phasen (Calcium-Silicat-Hydrate), Zement oder auch Tongesteine [73]. Am Beispiel des Calcits sollen im Folgenden bereits durchgeführte Studien gezeigt werden.

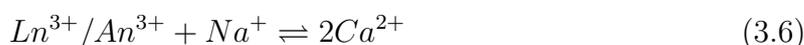
Bereits 1997 konnten *Pirou et al.* bei der Sorption dreiwertigen Europiums an Calcitpulver drei unterschiedliche Sorptionsspezies nachweisen [74]. Die primäre Spezies wurde dabei als eine innersphärische Sorptionsspezies beschrieben, die sich durch teilweise Hydratisierung und ein charakteristisches Emissionsspektrum auszeichnet. Eine weitere Spezies trat nur bei hohen Konzentrationen an Europium auf, was für die Oberflächenfällung einer Carbonat- beziehungsweise Hydroxidphase des Europiums spricht. Auch diese Spezies ist hydratisiert und zeigt maximale Aufspaltung der  ${}^7F_J$ -Niveaus. Die dritte, wenn auch nur in geringem Anteil nachweisbare, Spezies wurde als Europium

in einer zentrosymmetrischen Umgebung mit hoher Lebensdauer klassifiziert, was den Schluss eines Austauschs von Calcium mit Europium nahelegte.

*Stumpf et al.* konnten mit Hilfe der Curiumspektroskopie zeigen, dass bei den für Cm-Experimenten üblichen Spurenkonzentrationen unterhalb der Löslichkeit keine Ausfällung stattfindet, dafür jedoch zwei Calcitspezies auftreten [75]. Deren Peakmaxima bei 607,5 und 618 nm zeigen eine deutliche Rotverschiebung gegenüber dem Cm(III)-Aquoion (593,8 nm), was mit den Erwartungen bei einer Komplexierung durch harte Carbonatgruppen an der Calcitoberfläche gut übereinstimmt. Die Lebensdauern der beiden Spezies zeigten zudem, dass die erstere mit einem Wassermolekül teilhydratisiert ist, während diejenige bei 618 nm kein Wasser in der ersten Koordinationssphäre aufweist. Zusammen mit der starken bathochromen Verschiebung deutet dies bereits auf eine höher komplezierte, in die Kristallmatrix eingebaute Spezies hin. Die relativen Anteile beider Spezies bei zunehmender Kontaktzeit mit der Mineraloberfläche zeigten überdies eine Zunahme der eingebauten Spezies gegenüber der Sorptionspezies. Der durch die Rekristallisation der Oberfläche getriebene Prozess konnte somit explizit nachgewiesen werden.

## 3.2 Einbau in Kristallgitter

Der Einbau dreiwertigen Europiums und Curiums in natürlich vorkommende und synthetisch hergestellte Festphasen ermöglicht qualitative sowie quantitative Aussagen über die Art des Einbaus. Die Inkorporation von Eu(III) und Cm(III) in Calcit wurde im Abschnitt 2.3.3 bereits ausführlich beschrieben. Die Tatsache, dass hierbei drei unterschiedliche Spezies ausgemacht wurden, die sich durch ihre Hydratation und ihre lokale Symmetrie unterscheiden, macht deutlich, dass bei Einbauprozessen in Festphasen mehrere Spezies gleichzeitig auftreten können. Es konnte zudem gezeigt werden, dass für den strukturellen Einbau eines dreiwertigen Lanthanid- beziehungsweise Actinidions Natriumionen zum Ladungsausgleich notwendig sind [29]. Dies geschieht nach folgender Stöchiometrie:



Wichtige Voraussetzung für einen geordneten Einbau, der im Kontext der nuklearen Endlagerung besonders vorteilhaft wäre, ist dabei, dass die Gastionen Ionenradien aufweisen, die sich nicht zu sehr von dem des Wirtsions, hier  $Ca^{2+}$ , unterscheiden ( $\lesssim 15\%$ ). Bei Mineralen mit gleichem Kation (beispielsweise Calcit, Aragonit, Vaterit) kann der Einfluss des Ionenradius auf den Einbau vernachlässigt werden. Der  $Ca^{2+}$ -Gitterplatz in Aragonit ist im Gegensatz zum Calcit neunfach koordiniert– eine für f-Elemente weitaus häufigere und bevorzugte Koordinationszahl. Durch site-selektive TRLFS wurde gezeigt,

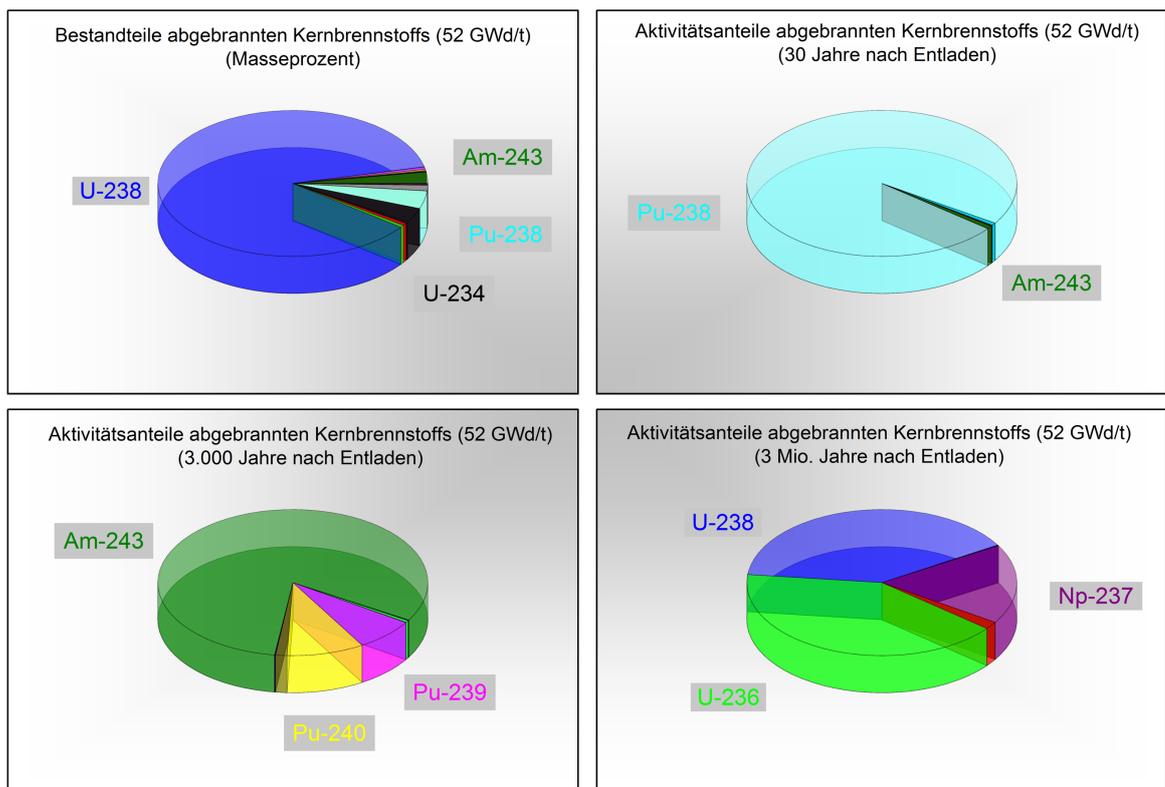
dass die Speziation dieses Systems mit nur einer wohldefinierten Spezies deutlich weniger komplex ist als bei Calcit [64, 78]. Die Aufspaltungsmuster und Fluoreszenzlebensdauern zeigten zudem, dass die eingebauten f-Elementionen in einer niedrigen Symmetrie in einem starken Ligandenfeld vorliegen. Vergleichbare Ergebnisse lieferte die isostrukturelle Verbindung Strontianit,  $\text{SrCO}_3$ , die ein ebenso nahezu ideales Wirtsgitter für dreiwertige Lanthanide und Actinide darstellt [77].

Die strukturelle Umwandlung des thermodynamisch weniger stabilen Vaterits hin zu Calcit wurde ebenso durch den Einsatz von Eu(III) und Cm(III) als atomare Sonden verfolgt [80]. So wird Eu(III) bzw. Cm(III) bei der Fällung von Vaterit direkt in diesen eingebaut. Hohe Lebensdauern und eine geringe Symmetrie deuten auf einen strukturellen Einbau hin. An Hand der chemisch hypersensitiven  ${}^7\text{F}_2$ -Bande des Eu(III) kann die zunehmendere Kristallinität des Vaterits nach Lagerung im Vakuum gut verfolgt werden. Die in Lösung ablaufende Umstrukturierung zur Calcitstruktur hin wurde über das Auftreten einer Übergangsspezies über einen Zeitraum von wenigen Tagen hin zur bekannten Speziation in Calcit über Excitations- und Emissionsspektren deutlich gezeigt. Den Einbau in lanthanidhaltige Wirtsgitter untersuchten *Holliday et al.* am System  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [76]. Verbindungen dieser Zusammensetzung nehmen je nach Herstellungsprozess und Sinterungstemperatur entweder die Pyrochlorstruktur oder eine Defekt-Fluoritstruktur ein. Im Defekt-Fluoritgitter sind zwei unterschiedliche Eu-Spezies zu beobachten, die sich in der Aufspaltung ihrer Emissionsbanden unterscheiden. Die maximale Aufspaltung der primären Spezies deutet auf eine Umgebung des Europiumions hin, das einer geringen Symmetrie und damit dem Einbau in die Defekt-Fluoritstruktur entspricht. Die statistisch verteilten Sauerstoff-Fehlstellen im Gitter erzeugen eine Vielzahl sehr ähnlicher Eu-Spezies, die sich in Verbindung mit einer allgemeinen Verbreiterung der Emission sowie durch eine niedrige Symmetrie auszeichnen. Die sekundäre Spezies konnte als ein Europiumion auf dem skalenoeдрischen Gitterplatz des Pyrochlorgitters identifiziert werden. Die Synthese der Pyrochlorstruktur resultierte in Spezies mit derselben Symmetrie. Deren relative Anteile verhielten sich jedoch umgekehrt.

Diese Studien zeigen, wie nicht nur Dotierungsreaktionen in komplexen Systemen nachvollzogen werden können, sondern auch dass die direkte Beobachtung von Phasenumwandlungen in Abhängigkeit von der Zeit und dem Dotierungsgrad auf molekularer Ebene möglich wird.

### 3.3 Homologie von Europium, Yttrium und den dreiwertigen minoren Actiniden

Auf Grund seiner günstigen Lumineszenzeigenschaften wurde in dieser Arbeit Europium als homologer Vertreter für die dreiwertigen Actinide verwendet. Da bei der Betrachtung eines Endlagerszenarios von den Actiniden Plutonium und Americium die höchste Radio-toxizität auf langen Zeitskalen ausgeht, ist deren Verhalten in einem geologischen Umfeld von besonderem Interesse. Abbildung 3.3 zeigt die zeitliche Entwicklung der Zusammensetzung abgebrannten Kernbrennstoffs nach dem Entladen aus einem Leistungsreaktor. Die dargestellten Zeitpunkte sind so gewählt, dass sie repräsentativ die Nuklide abbilden, die die jeweilige Hauptaktivität ausmachen. In den ersten Jahrzehnten bis circa 300 Jahre sind hauptsächlich die Spaltprodukte wie  $^{90}\text{Sr}$  oder  $^{137}\text{Cs}$  verantwortlich für die Aktivität des Abfalls. Im Zeitraum von 300 bis mehreren Tausend Jahren dagegen ist das Element Americium für das Gros der Aktivität verantwortlich, danach dominiert Plutonium das Aktivitätsspektrum bis zum Abklingen auf das Niveau von Natururan nach mehreren Hunderttausend Jahren. Die Geochemie von Plutonium und Americium



**Abb. 3.3:** Massenanteile (oben links) und relative Aktivitäten der Actinide in abgebranntem Kernbrennstoff 30, 3000 und 3 Millionen Jahre nach Ende der Kettenreaktion [34]

ist daher von großer Bedeutung für die Sicherheitsbeurteilung eines Endlagers über lange Zeiträume.

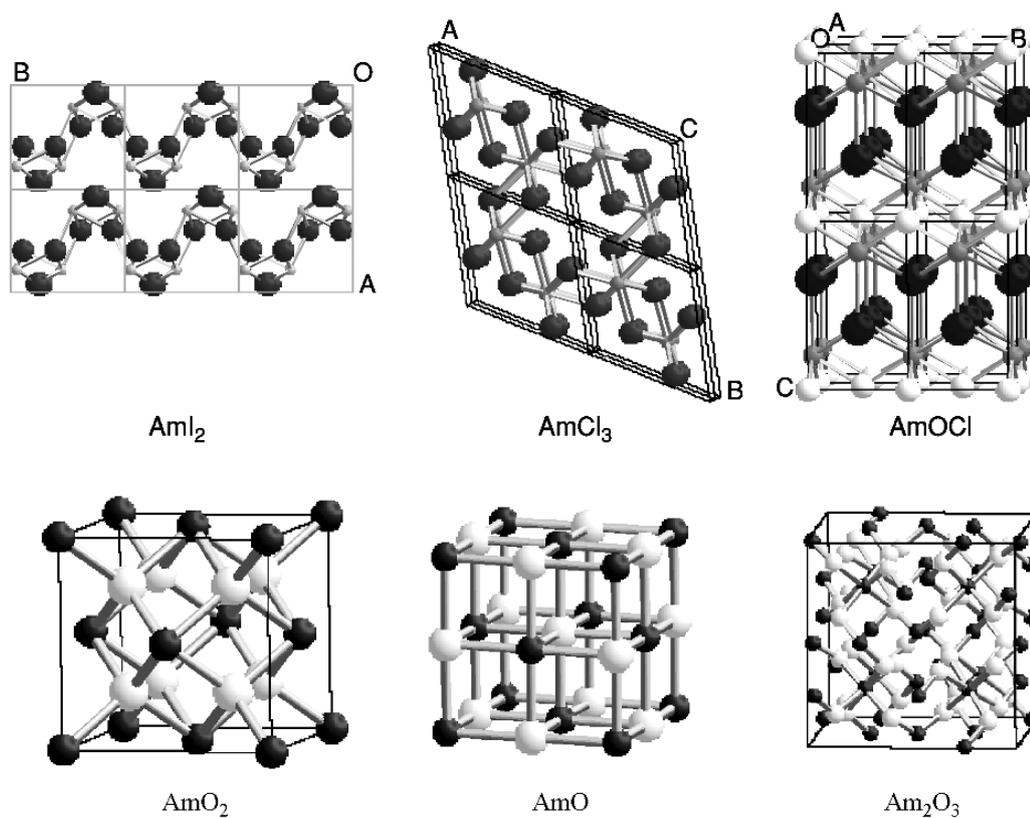
Allgemein wird das chemische Verhalten von Metallkationen in aquatischer Umgebung zum großen Teil durch deren Wertigkeit, ihren Ionenradius, der daraus resultierenden effektiven Ladung und ihre Löslichkeit bestimmt. Die Elemente Curium und Americium ähneln in vielen Eigenschaften dem Lanthanid Europium [31]. Im wässrigen Medium kommen Europium und Curium ausschließlich in der Oxidationsstufe III vor. Zwar sind unter extremen Bedingungen für Americium (stark basischer pH und in Gegenwart von Carbonationen und Oxidationsmitteln) die Oxidationsstufen III, IV, V und VI gefunden worden [109], doch ist unter Normalbedingungen (saurer bis neutraler pH) allein Am(III) von Bedeutung. Die Ionenradien dieser Elemente sind in Tabelle 3.3 gezeigt. Durch ähnliches Hydrolysebestreben und vergleichbares Komplexierungsverhalten mit kleinen anorganischen Anionen wie Carbonat oder Sulfat kann daher das chemische Verhalten des Europiums als dem der minoren An(III)-Ionen homolog betrachtet werden. Zudem gehen Europium, Americium und Curium ähnliche Verbindungen ein, wie an deren Halogeniden und Oxiden erkennbar ist.

- $\text{EuX}_2$  (X = F, Cl, I) und  $\text{EuX}_3$  (X = F, Cl, Br, I)
- $\text{AmX}_2$  (X = Cl, I),  $\text{AmX}_3$  (X = F, Cl, Br, I) und  $\text{AmX}_4$  (X = F)
- $\text{CmX}_3$  (X = F, Cl, I),  $\text{CmX}_4$  (X = F)
- $\text{Eu}_2\text{O}_3$  und  $\text{Eu}_3\text{O}_4$
- $\text{AnO}$ ,  $\text{AnO}_2$  und  $\text{An}_2\text{O}_3$  für An = Am und Cm

Durch spezielle Anforderungen der Beamline der Universität von Chicago an der Advanced Photon Source konnten für die Reflektivitätsmessungen keine Lanthanidionen verwendet werden. So ist deren L-Kante einerseits zu niederenergetisch, um den mehrere Mikrometer dicken Lösungsfilm oberhalb der Probenoberfläche zu durchdringen und andererseits die Energie der K-Kante zu hoch für die Beamline. Für diese Experimente wurde daher Yttrium als homologer Vertreter für die minoren Actinide ausgewählt. Yttrium kommt in wässrigen Lösungen ausschließlich als dreiwertiges Ion vor, dessen chemisches Verhalten wie Hydrolyse und (Carbonat-) Komplexierung mit anorganischen Anionen sehr gut vergleichbar ist mit dem von Eu(III), Cm(III) oder Am(III) [116]. So ist beispielsweise die erste Hydrolysekonstante von Yttrium ( $\log^0\beta_1^*(\text{Y}) = -7,80$ ) nahezu identisch mit der des Europiums ( $\log^0\beta_1^*(\text{Eu}) = -7,76$ ) [115].

**Tabelle 3.3:** Ionenradien von  $Y^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Am^{3+}$  und  $Cm^{3+}$  bei entsprechenden Koordinationszahlen in Ångström [114]

	CN = 6	CN = 8	CN = 9
$Y^{3+}$	0,900	1,019	1,075
$Eu^{3+}$	0,947	1,066	1,120
$Am^{3+}$	0,975	1,090	-
$Cm^{3+}$	0,970	-	-



**Abb. 3.4:** Strukturen ausgewählter Americiumhalogenide und -Oxide [109]

## 4 Materialien und Methoden

Die durchgeführten Experimente wurden so konzipiert, dass sie die Wechselwirkungen dreiwertiger Lanthanide und Actinide mit Calcit unter verschiedenen Bedingungen abbilden. Zum einen sind Betrachtungen nahe dem Gleichgewicht notwendig, da Calcit beispielsweise in Tonformationen in Größenordnungen von bis zu 30% als konstituierende Mineralphase vorkommt. Das heißt, dass unter diesen Bedingungen die Sorption und der Einbau durch die Rekristallisation der Kristalloberfläche dominiert werden. Solche Bedingungen wurden durch Batch-Experimentreihen simuliert, bei denen Calcitpulver in  $\text{CaCO}_3$ -gesättigter Lösung, die einen entsprechenden Elektrolyten enthält, in Kontakt mit Europium kam. Die Wechselwirkungen und die sich ändernde Speziation wurden zeitabhängig durch fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen verfolgt.

Zum anderen müssen die Wechselwirkungen von Europium mit Calcit unter Wachstumsbedingungen des Minerals untersucht werden, da durch die Verwitterung von Beton- und Zementmaterialien Calcit als sekundäre Phase neu gebildet wird. Hierfür wurden kontrollierte Wachstumsbedingungen im Labor nachgestellt, bei denen Europium zusammen mit den entsprechenden Elektrolyten in Lösung anwesend war. Durch diese Herangehensweise war es möglich, Calcit sowohl als Primär- als auch als Sekundärphase auf seine Aufnahmefähigkeit bezogen auf Fremdionen hin zu untersuchen. Zur Aufklärung der auftretenden Effekte wurden zusätzlich grundlagenorientierte Untersuchungen durchgeführt, um die Grenzflächenchemie von Calcit in verschiedenen Elektrolyten näher zu beleuchten. Die verwendeten spektroskopischen und mikroskopischen Methoden sowie die durchgeführten Experimente werden im Folgenden beschrieben.

### 4.1 Probenpräparation

#### 4.1.1 Calcitsynthesen im Durchflussreaktor

Die Calcitsynthesen unter steady state-Bedingungen wurden in Durchflussreaktoren (mixed flow reactors, MFR), die am Institut für Nukleare Entsorgung mitentwickelt wurden, durchgeführt [35]. Unter steady state ist in diesem Zusammenhang eine definierte Reaktionsführung zu verstehen, deren kritische Parameter (pH-Wert, Ionenstärke  $I_M$ , Sättigungsindex SI [37], Druck  $p$  und Temperatur  $T$ ) über den gesamten Reaktionsver-

lauf konstant gehalten werden. Die Experimente sind unter diesen Bedingungen sehr gut reproduzierbar und erlauben die gezielte Einstellung und Änderung einzelner Faktoren. Hierzu wurde die Speziation und die Übersättigung des Calcits im Vorhinein über die geochemische Modellierungssoftware PHREEQC berechnet [60]. Die jeweiligen Lösungszusammensetzungen wurden so gewählt, dass Sättigungsindices von  $0,5 < SI < 1$  und eine konstante Ionenstärke von  $10^{-2}$  mol/l erreicht wurden. Für alle Berechnungen wurde in dieser Arbeit die Datenbank des Paul-Scherrer-Instituts (Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01, [102]) verwendet. Der Aufbau des verwendeten Systems ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Das Reaktorgefäß selbst ist aus Polycarbonat gefertigt und verfügt an der Seite über drei Einlassöffnungen. Über diese werden die Speiselösungen eingeleitet, die im Reaktorrinnen durch einen frei aufgehängten, teflonbeschichteten Rührfisch stetig durchmischt werden. Die Aufhängung des Rührfischs verhindert dabei, dass dieser die Kristalle mit der Zeit kleinmahlt und damit deren Oberfläche vergrößert. Es wurde jeweils 100 mg Calcitpulver der Firma MERCK vorgelegt, die als Keimkristalle dienen und über einen Reaktionszeitraum von üblicherweise zwei Wochen im Reaktor verblieben (siehe Tabelle 4.1). Durch eine Auslassöffnung an der Oberseite wird die Reaktionslösung abgeleitet. Um dabei den Calcit nicht mit auszuspülen, wurde vor dem Auslass eine Glasfritte mit aufgesetztem Membranfilter aus Teflon ( $0,45 \mu\text{m}$ ) eingesetzt. Der pH-Wert der austretenden Lösung wurde während der Reaktion regelmäßig überprüft, um die Stabilität der Lösungsbedingungen zu kontrollieren. Die Speiselösungen wurden durch Schläuche über eine regelbare Peristaltikpumpe (Ismatec, Reglo Digital) in den Durchflussreaktor geführt. Sie setzen sich wie folgt zusammen:

- $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung zur Einstellung der Dotierungsgrades des Calcits
  
- $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ -Lösung, mit der pH-Wert und Übersättigung gesteuert werden
  
- $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ , Elektrolyt, zur Einstellung der Calcitübersättigung und Zugabe des zu untersuchenden Elektrolyten



**Abb. 4.1:** Schematischer Aufbau eines Mitfällungsexperiments im Durchflussreaktor mit Speiselösungen und Probenahme

**Tabelle 4.1:** Parameter der Mitfällungs-Experimente im Durchflussreaktor (Konzentrationen in mol/l). Eu- und NaX-Konzentrationen vor Reaktion, pH gemessen in der Ausgangslösung. SI und IS berechnet.

	Eu <sup>3+</sup>	NaX	SI <sub>Calcit</sub>	pH	IS	Reaktionszeit
NaNO <sub>3</sub>	$1,0 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-3}$	1,05	$9,2 \pm 0,4$	$1,0 \times 10^{-2}$	14 d
NaCl	$1,0 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-3}$	0,21	$9,2 \pm 0,4$	$1,1 \times 10^{-2}$	75 d
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1,0 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-3}$	1,05	$8,1 \pm 0,2$	$1,0 \times 10^{-2}$	10 d
NaF	$1,0 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-3}$	1,05	$7,9 \pm 0,1$	$1,3 \times 10^{-2}$	8 d
NaF	$1,0 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-3}$	1,05	$8,0 \pm 0,1$	$1,3 \times 10^{-2}$	14 d
Sim. Grundwasser (Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	$1,0 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-3}$	0,46	$8,6 \pm 0,1$	$1,5 \times 10^{-1}$	12 d

## 4.1.2 Rekristallisationsexperimente

### Rekristallisationsraten

Sobald CaCO<sub>3</sub> mit Lösungen in Kontakt kommt, lösen sich Ca<sup>2+</sup>- und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen, die jedoch an der Oberfläche der Kristallmatrix auch wieder ausfallen [4]. Hierbei stellt sich nach kurzer Zeit ein Gleichgewicht aus Auflösen und Wiederausfällung ein, das unter Normalbedingungen zu einer Löslichkeit von 14 mg/l Calcit führt. Dieses Gleichgewicht kann durch die Anwesenheit verschiedener Elektrolyte in Lösung, zum Beispiel durch Komplexierungsreaktionen, beeinflusst werden. Zur Bestimmung der Rekristallisationsrate von Calcit in Anwesenheit verschiedener Hintergrundelektrolyte wurden

Batch-Experimente mit Ca-45 als radioaktivem Tracer durchgeführt. Hierfür wurde Calcitpulver in CaCO<sub>3</sub>-gesättigter Lösung zusammen mit in Tabelle 4.2 aufgeführten Elektrolyten in Kontakt gebracht. Die Rekristallisation wurde verfolgt, indem zu Beginn des Experiments eine bestimmte Aktivitätsmenge Ca-45 zugegeben wurde. Durch eine Entnahme von Aliquoten geringer Volumina (üblicherweise 50  $\mu$ l) und anschließender Messung über Liquid Scintillation Counting (LSC) konnte die Abnahme der Ca-45-Konzentration verfolgt werden. Als Grundlage diente hierzu das Verfahren nach *Curti et al.* [89]. Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde ein konstantes fest-zu-flüssig-Verhältnis von 20 g/l bei einem Gesamtvolumen von 20 ml eingestellt, das zwischen den in der Literatur verwendeten Werten von 10 und 50 g/l [89] liegt. Durch die Entnahme geringer Volumina bei jeder Probennahme kann das fest-flüssig-Verhältnis in guter Näherung als konstant angesehen werden.

**Tabelle 4.2:** Experimentelle Parameter zur Ca-45-Aufnahme aus der Lösung

	A <sub>0</sub> (Ca-45) (Bq)	c(Elektrolyt) (mol/l)	Reaktionszeit (d)
NaNO <sub>3</sub>	15000	10 <sup>-4</sup>	26
NaNO <sub>3</sub>	15000	10 <sup>-5</sup>	26
NaClO <sub>4</sub>	15000	10 <sup>-3</sup>	26
LiClO <sub>4</sub>	15000	10 <sup>-3</sup>	26
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15000	10 <sup>-3</sup>	26

Unter der Annahme, dass die Abnahme der Ca-45-Konzentration ein direktes Resultat des Einbaus des Radionuklids in die ersten Monolagen des Calcits ist, kann folgende Gleichung aufgestellt werden:

$$n(t) = [\text{Ca}]_{\text{tot}} V \ln \left\{ \left( \frac{[\text{Ca-45}]_0}{[\text{Ca-45}]_t} \right) - \lambda t \right\} \quad (4.1)$$

Die so erhaltene Stoffmenge rekristallisierten Calcits wird gegen die Reaktionszeit aufgetragen und die Rekristallisationsrate durch lineare Anpassung als Steigung in pmol/(m<sup>2</sup>\*s) erhalten. Die Raten sind hierbei abhängig von der spezifischen Oberfläche des verwendeten Calcitpulvers, der anfangs zugegebenen Aktivitätsmenge an Ca-45 und der Durchmischung der Proben. Da die Proben in den hier diskutierten Experimenten nicht durchgängig geschüttelt wurden und sich auch das Pulver von dem in der Literatur verwendeten unterscheidet, ist die Vergleichbarkeit mit der Literatur nur bedingt gegeben. Ein Vergleich der einzelnen Elektrolytreihen untereinander ist jedoch auf Grund der identischen Reaktionsführung zulässig.

## Sorption und Einbau

Um die zeitliche Abhängigkeit der Aufnahmefähigkeit von Calcit zu untersuchen, wurden Batchreihen in  $\text{NaClO}_4$ -haltiger Lösung angesetzt. Dazu wurde vorgelegtes  $\text{CaCO}_3$ -Pulver mit lanthanidhaltiger Lösung über unterschiedlich lange Zeiträume in Kontakt gebracht, um den zeitlichen Verlauf der Einbaureaktion näher untersuchen zu können. Bei dem verwendeten Calcit (Firma MERCK, Calciumcarbonat 99,95% suprapur) handelt es sich um mikrokristallinen, natürlichen Calcit (Marmor, Herkunft: Deutschland). Die spezifische Oberfläche, die durch die  $\text{N}_2$ -BET-Methode ermittelt wurde, beträgt hierbei  $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ . Das verwendete  $\text{NaClO}_4$  stammte ebenfalls von der Firma MERCK (suprapur). Das angesetzten Lösungen wiesen ein Fest-zu-Flüssig-Verhältnis von  $0,5 \text{ g/l}$  auf. Als Vertreter der Lanthanide wurden Europium und Gadolinium gewählt. Die Verwendung des Letzteren diente dabei als Vergleichsbasis zu Europium, da beide Ionen nahezu identische Radien aufweisen ( $\text{Gd}_{\text{VI}}^{3+}$ :  $0,938 \text{ \AA}$ ,  $\text{Eu}_{\text{VI}}^{3+}$ :  $0,947 \text{ \AA}$ [114]). Die Quantifizierung der Aufnahme von  $\text{Eu(III)}$  und  $\text{Gd(III)}$  erfolgte durch massenspektrometrische Untersuchung der überstehenden Lösung in Abhängigkeit von Kontaktzeit und Konzentration an  $\text{Ln(III)}$ . Die so ermittelten Daten wurden in Sorptionsisothermen zusammengefasst und vergleichend gegenüber gestellt. Eine genaue Zusammenstellung der Reaktionsführung der Batchreihen ist in Tabelle 4.3 aufgeführt.

**Tabelle 4.3:** Lösungszusammensetzung der Batchversuche unter Gleichgewichtsbedingungen zur Quantifizierung der Lanthanidaufnahme durch Calcit

$c(\text{Ln}_{\text{init}}^{3+})$ (mol/l)	$I_M$	pH	Kontaktzeit (d)
$1 \times 10^{-8}, 5 \times 10^{-8}, 1 \times 10^{-7}, 3 \times 10^{-7},$ $8 \times 10^{-7}, 1 \times 10^{-6}, 5 \times 10^{-6}, 1 \times 10^{-5}$	$10^{-2}$	$8,2 \pm 0,1$	1, 30, 60

Um eventuelle Phasenumwandlungen oder Änderungen der Morphologie des verwendeten Calcits zu erkennen, wurden stichprobenartig pulverdiffraktometrische Messungen und elektronenmikroskopische Aufnahmen der Kristalle angefertigt. Hierfür wurden die Calcitkristalle über einem Nitrocellulose-Filter (MILLIPORE, Membranfilter,  $0,45 \mu\text{m}$ ) abfiltriert und anschließend in einem mit Trocknungsgel gefüllten Exsiccator mindestens fünf Stunden lang unter leichtem Vakuum getrocknet.

## 4.2 Lumineszenzspektroskopie

### 4.2.1 Allgemeines und Grundlagen

#### Photolumineszenz

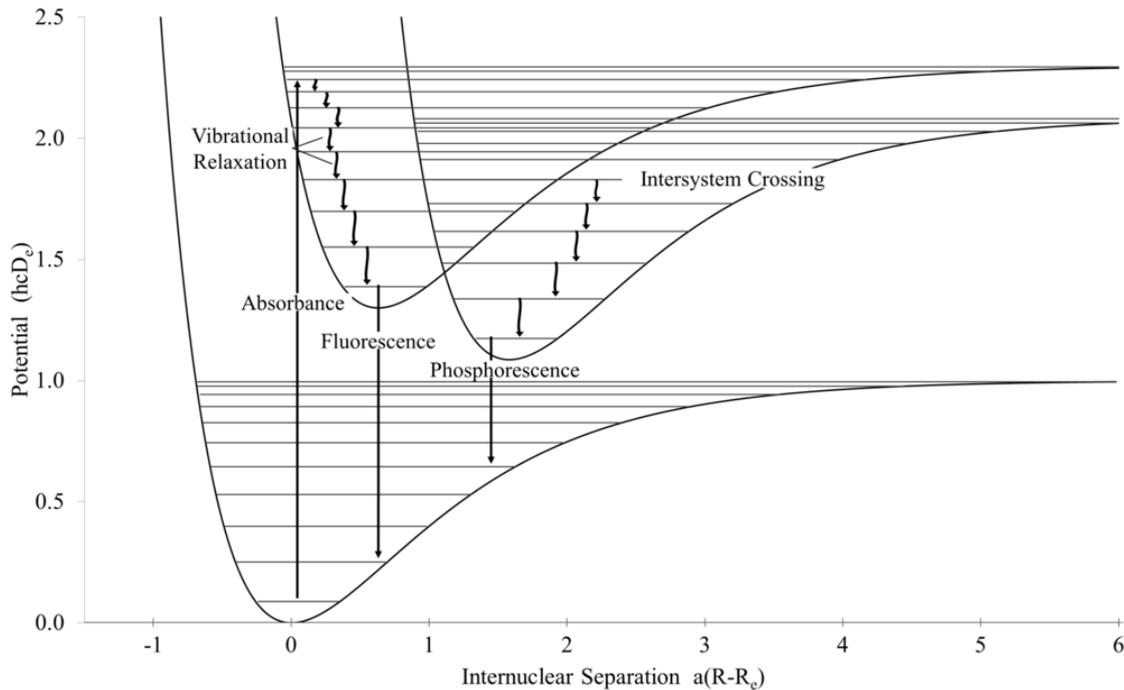
Unter Photolumineszenz versteht man allgemein die Emission von Energie in Form elektromagnetischer, hauptsächlich sichtbarer Strahlung nach vorangegangener Anregung durch Licht. Hierbei wird unterschieden zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz, wobei ersterer Prozess Lebensdauern ( $\tau$ ) unter  $1 \mu\text{s}$  und letzterer längerlebige mit  $\tau > 1 \text{ ms}$  bezeichnet. Diese etwas ungenaue Definition lässt eine Lücke von drei Größenordnungen und wird daher üblicherweise ersetzt durch die Unterscheidung, dass Fluoreszenz alle erlaubten Übergänge zwischen Niveaus gleichen Spins bezeichnet und Phosphoreszenz solche mit Spinwechsel ( $\Delta S \neq 0$ ) – sogenanntes „intersystem crossing“ [41, 42].

Die Fluoreszenz erfolgt im Allgemeinen in drei Schritten: Zuerst führt die Absorption von Licht zur Anregung der Elektronen in einen angeregten Zustand, der entweder direkt zur Emission von Licht führt oder gefolgt wird von strahlungsloser Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands. Von hier aus findet Fluoreszenzemission in den (schwingungsangeregten) elektronischen Grundzustand statt. Durch die Energieerhaltung gilt stets  $\lambda_{\text{Emission}} > \lambda_{\text{Absorption}}$  mit der Energiedifferenz  $\Delta\lambda$ , die als Stokes-Shift [40] bezeichnet wird. Bei der Phosphoreszenz findet zusätzlich ein Übergang in einen Zustand unterschiedlicher Multiplizität statt, welcher entweder durch ein intersystem crossing oder durch direkte Anregung eines Energieniveaus verschiedenen Spins erfolgen kann [43]. Da die Rückkehr in den elektronischen Grundzustand nun spinverboten ist, erfolgt sie dementsprechend langsamer als bei der Fluoreszenz. Beide Prozesse sind schematisch in Abbildung 4.2 grafisch dargestellt. Durch die Kenntnis elektronischer Zustände und quantenmechanischer Auswahlregeln lassen sich über die Photolumineszenz Rückschlüsse auf chemische Eigenschaften der lumineszierenden Moleküle oder Ionen ziehen. Die in dieser Arbeit beobachteten Lumineszenzprozesse der f-Elemente werden im Folgenden beschrieben.

#### Spektroskopische Eigenschaften der f-Elemente

Viele Lanthanid- und Actinidionen zeigen Lumineszenz, die durch viele scharfe, oft intensitätsschwache, Banden gekennzeichnet ist. Die Intensität elektronischer Übergänge lässt sich durch deren Oszillatorstärke  $P$  beschreiben, die sich aus den Anteilen des induzierten elektrischen ( $P_{ED}$ ) und dem magnetischen Dipolübergang ( $P_{MD}$ ) zusammensetzt:

$$P = \frac{2303}{N_A \pi e^2} \int \epsilon_i(\sigma) d\sigma = P_{ED} + P_{MD} \quad (4.2)$$



**Abb. 4.2:** Darstellung der Fluoreszenz und Phosphoreszenz mit intersystem crossing nach vorangegangener Absorption [44]

$\epsilon$  ist hierbei der molare Extinktionskoeffizient einer Spezies  $i$  bei der Energie  $\sigma$ . Für elektrische Dipolübergänge gilt das Laporte- oder Paritätsverbot, das Übergänge gleicher Parität wie d-d- oder f-f-Übergänge verbietet. Durch die Koordination mit Liganden und der damit einhergehenden Beimischung von Zuständen unterschiedlicher Parität zusammen mit einer Verzerrung zu niedrigeren Symmetrien hin wird dieses Verbot in der Realität jedoch zum Teil aufgehoben, wobei entsprechende Prozesse von schwacher Intensität sind. Die f-f-Übergänge werden im wesentlichen von der Konfiguration der f-Elektronen  $f^N$  und somit der Oxidationsstufe (Actinide) oder direkt der Ordnungszahl des Elements (Lanthanide) bestimmt. Bei den Lanthaniden ist die Abschirmung der 4f-Schale durch die gefüllten s- und p-Schalen erheblich, sodass der Einfluss des Ligandenfelds nur gering ausfällt. Typische Kristallfeldaufspaltungen von 100 bis 1000  $\text{cm}^{-1}$  sind bei Raumtemperatur und vor allem in Lösung durch die Kopplung mit Schwingungsübergängen kaum auflösbar. Da die Abschirmung der 5f-Elektronen durch deren größere radiale Ausdehnung schwächer ist, sind deren Übergänge sensitiver für die chemische Umgebung des Ions. Die durch das Ligandenfeld induzierte Aufspaltung und Verschiebung elektronischer Niveaus erlaubt somit Rückschlüsse auf die Speziation des Ions. In Lösung fluoreszieren die Lanthanidionen  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  stark und Ce, Sm, Yb und Dy schwach. Bei den Actiniden sind als fluoreszierende Ionen  $\text{Pa}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,

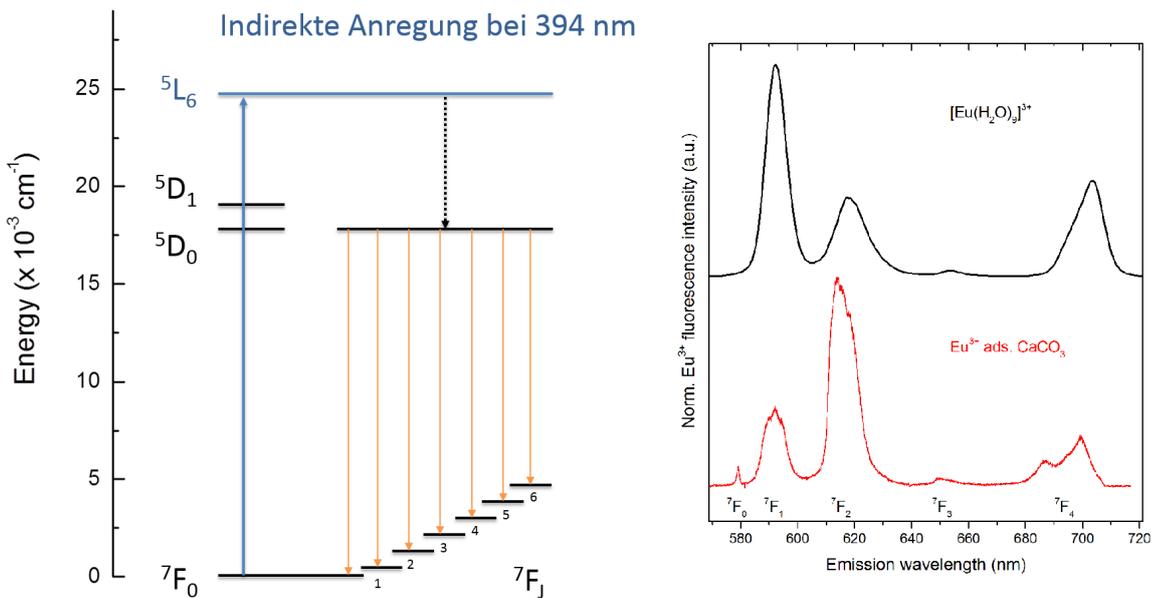
$\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Cm}^{3+}$ ,  $\text{Bk}^{3+}$  und  $\text{Cf}^{3+}$  zu nennen, von denen die meisten Publikationen jedoch auf  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Cm}^{3+}$  (und  $\text{Am}^{3+}$ ) entfallen.

### 4.2.2 Zeitaufgelöste Laser-induzierte Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

Die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy, TRLFS) ist eine hochempfindliche und vielseitige Speziationmethode. Sie erlaubt Aussagen über die chemische Umgebung fluoreszierender f-Elementionen und deren Hydratationszustand. Durch die hohe Empfindlichkeit der TRLFS eignet sich diese sehr gut für Untersuchungen in fester und flüssiger Phase mit beispielsweise  $\text{Eu(III)}$  oder  $\text{Cm(III)}$  als atomare Sonden in Spurenkonzentrationen. Für Europium liegt die Speziationsempfindlichkeit bei  $10^{-7}$  mol/l in  $\text{HClO}_4$ , diejenige für Curium sogar bei  $10^{-9}$  mol/l [50]. Diese sehr niedrigen Nachweisgrenzen zeigen die Eignung der TRLFS zur Untersuchung endlagerrelevanter Systeme mit den schwerlöslichen Actiniden in Lösung, an Grenzflächen und in Festphasen. Thermodynamische Untersuchungen zu Komplexbildungsgleichgewichten mit  $\text{Cm(III)}$  und  $\text{Eu(III)}$  sind ein weiteres Beispiel der Anwendungsmöglichkeiten. Im Allgemeinen werden Europium als Homologes zu den dreiwertigen Actiniden sowie Curium als Vertreter derselben über die Anregung ihrer jeweils stärksten Absorptionsbanden (394,0 und 396,6 nm) mittels ultravioletter Licht zur Fluoreszenz angeregt. Dies geschieht mit Hilfe gepulster Laserstrahlung, die zum einen eine gezielte Anregung durch das monochromatische Laserlicht ermöglicht. Zum anderen vergeht zwischen den einzelnen Laserpulsen bei einer üblichen Frequenz zwischen 10 und 20 Hz genügend Zeit, dass die Fluoreszenz komplett abklingen kann. Durch die Steuerung der Verzögerung zwischen Laserpuls und Öffnen der Blende der Kamera können somit Fluoreszenzprozesse zeitaufgelöst untersucht werden. Das emittierte Fluoreszenzlicht wird über ein optisches Gitter, das als Polychromator dient, gelenkt und mittels einer CCD-Kamera detektiert. Da die in dieser Arbeit untersuchte Interaktion von f-Elementionen mit mineralischen Grenzflächen oft komplex ist, wird in diesem Rahmen hauptsächlich die Variante der sogenannten site-selektiven TRLFS angewandt. Das bedeutet, dass statt der Anregung in den am stärksten absorbierenden Niveaus eine direkte Anregung in den emittierenden Niveaus stattfindet. Diese Methode hat zum Vorteil, dass strahlungslose Relaxationsprozesse umgangen und einzelne Spezies auch in vielschichtigen Systemen identifiziert und charakterisiert werden können. Hierfür wird allerdings eine Kühlung der Proben auf Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt notwendig, da sich sonst die Excitationspektren der angeregten Übergänge und die Emissionsbanden unterschiedlicher Spezies überlagern und auf Grund thermischer Schwingungen nicht aufgelöst werden können.

### Fluoreszenzspektroskopie des Eu(III)

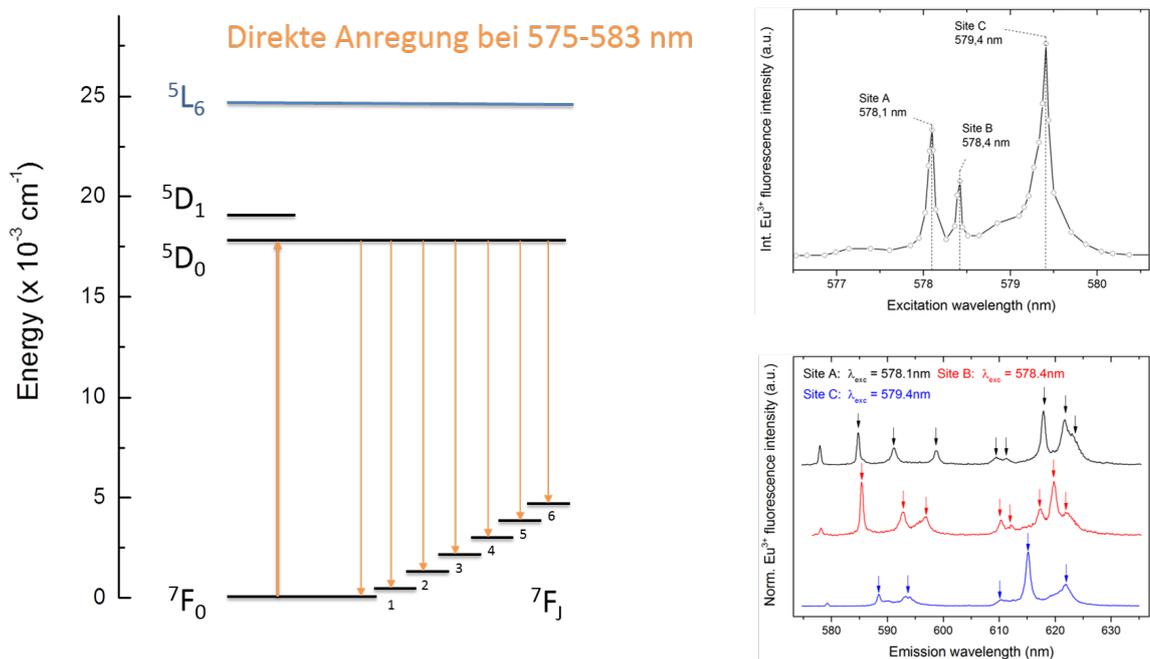
Der bei Europium(III) betrachtete Übergang stellt mit Lebensdauern zwischen  $110\mu\text{s}$  für das Aquoion [70] und über  $4\text{ms}$  [36, 80] für die Einbauspezies in Calcit mit der einhergehenden Änderung der Spinmultiplizität einen Phosphoreszenzprozess dar. Da in der Literatur dennoch zumeist der Begriff Fluoreszenz verwendet wird, wird hier dieser Nomenklatur gefolgt. Die Anregung dreiwertigen Europiums durch ultraviolette Strahlung in das  $^5\text{L}_6$ -Niveau resultiert, wie in Abbildung 4.3 gezeigt, in einer strahlungslosen Relaxation in das  $^5\text{D}_0$ -Niveau, aus dem nun Lumineszenz in die verschiedenen angeregten Energieniveaus des elektronischen Grundzustands  $^7\text{F}_J$  (mit  $J = 0 - 6$ ) stattfindet. Auf der rechten Seite der Abbildung sind das Emissionsspektrum des Eu-Aquoions und der an der Calcitoberfläche adsorbierten Spezies gezeigt. Ein Nachteil der indirekten Anregung im UV zeigt sich darin, dass alle vorhandenen Spezies in einer Probe simultan angeregt werden und deren Emission sowie Fluoreszenzlebensdauer durch Überlappung der Signale zu Stande kommt. Somit ist die Auswertung komplexer Systeme deutlich erschwert.



**Abb. 4.3:** Links: Darstellung der elektronischen Übergänge bei indirekter Anregung im UV und anschließender Lumineszenz von Eu(III). Rechts oben: Emissionsspektrum des Eu-Aquoions. Rechts unten: Emissionsspektrum von Europium sorbiert an Calcit

Bei der direkten oder site-selektiven Anregung macht man sich zu Nutze, dass es sich bei dem Übergang  $^5\text{D}_0$  nach  $^7\text{F}_0$  um einen ( $J = 0$ )-( $J = 0$ )-Übergang handelt, der somit keine Entartung aufweist. Es ergibt sich dadurch eine Bande pro angeregter Spezies

und es lässt sich die Anzahl vorhandener Eu-Spezies einfach ermitteln. Hierfür werden sogenannte Excitations- oder Anregungsspektren bei Temperaturen nahe des absoluten Nullpunktes aufgenommen. Darunter versteht man die integrierte Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Der dabei betrachtete  ${}^7F_0$ -Übergang ist im Bereich von 575 bis 583 nm anzutreffen und wird nun direkt angeregt (Abbildung 4.4 links). Dies geschieht, indem der genannte Wellenlängenbereich mittels eines durchstimmbaren Lasers abgerastert wird. In Schrittweiten von 0,05 bis 0,2 nm wird die Anregungswellenlänge  $\lambda_{exc}$  variiert und die entsprechende Emission detektiert.



**Abb. 4.4:** Links: Darstellung der elektronischen Übergänge bei direkter Anregung im sichtbaren Spektralbereich und anschließender Lumineszenz von  $\text{Eu}(\text{III})$ . Rechts oben: Excitationspektrum eines Eu-dotierten Calcits. Rechts unten: Entsprechende Emissionsspektren nach Direktanregung

Die tiefen Temperaturen sind notwendig, um die Überlagerung von Signalen in der  ${}^7F_0$ -Bande zu unterdrücken. In Abbildung 4.4 oben rechts ist ein solches Excitationspektrum exemplarisch gezeigt. Die einzelnen Datenpunkte geben die gemessene Fluoreszenzintensität bei entsprechendem  $\lambda_{exc}$  wieder. Die dort untersuchte Probe zeigt drei unterschiedliche Spezies, deren Emissionsspektren nach Direktanregung ebenfalls gezeigt sind (rechts unten). Hierbei sind allgemein vor allem die Übergänge nach  ${}^7F_1$ ,  ${}^7F_2$  (und manchmal  ${}^7F_4$ ) von Interesse. Die  ${}^7F_1$ -Bande ist ein magnetischer Dipolübergang, der bei schwacher Koordination die höchste Intensität zeigt und gegenüber veränderter Koordination relativ unabhängig ist. Die hypersensitive  ${}^7F_2$ -Bande dagegen dominiert gerade in

Komplexen mit starkem Ligandenfeld und das Intensitätsverhältnis beider Banden kann Aufschluss über die Komplexbildung der Europiumspezies geben. Auch die  ${}^7F_4$ -Bande ist ein hypersensitiver Übergang, jedoch kann ihre Aufspaltung, die maximal neunfach ist, zumeist nicht vollständig aufgelöst werden. Ihre Form und Intensität kann jedoch als charakteristische Eigenschaft bei der Identifizierung und Unterscheidung verschiedener Spezies hilfreich sein.

Die Aufspaltungsmuster der Übergänge  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  Eu-dotierter polykristalliner Proben machen eine Einordnung in Symmetriegruppen möglich. Die in Tabelle 4.4 aufgeführten Symmetrieklassen korrelieren mit der Aufspaltung  $J$  der einzelnen Übergänge. Generell gilt, dass eine hohe Symmetrie einen hohen Entartungsgrad und damit eine geringe Aufspaltung bedingt. Die  ${}^7F_J$ -Übergänge des Eu(III)-Ions können maximal in jeweils  $(2J + 1)$  Niveaus aufspalten [44].

**Tabelle 4.4:** Bestimmung von Symmetriegruppen an Hand der Aufspaltungsmuster in polykristallinen Eu(III)-Proben [47]

Symmetrie	Aufspaltung					Punktgruppen
	J = 0	1	2	3	4	
Ikosaeder	1	1	1	2	2	
Kubisch	1	1	2	3	4	$O_h, O, T_d, T_h, T$
Hexagonal	1	2	3	5	6	$D_{6h}, D_6, D_{6v}, D_{3h}, C_{3h}, D_{3d}, D_3, C_{3v}, C_{3i}, C_3$
Pentagonal	1	2	3	4	5	$D_{5h}, C_{5h}, C_{5v}, C_5, D_5$
Tetragonal	1	2	4	5	7	$D_{4h}, D_4, C_{4v}, C_{4h}, C_4, D_{2d}, S_4$
Gering	1	3	5	7	9	$D_{2h}, D_2, C_{2h}, C_s, S_2, C_1, C_i$

Die energetische Lücke zwischen dem Grundzustand des ersten angeregten elektronischen und dem Grundzustand beträgt für Eu(III) circa  $12.000 \text{ cm}^{-1}$  ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$  [48]) und für Cm(III) circa  $17.000 \text{ cm}^{-1}$  ( ${}^6D_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$  [14]). Für diese große Energielücke ist eine strahlungslose Relaxation nur durch hochenergetische Schwingungen möglich. Hierfür kommen die Schwingungen der O–H- (ca.  $3500 \text{ cm}^{-1}$ ), N–H- (ca.  $3200 \text{ cm}^{-1}$ ) oder D–H- ( $2520 \text{ cm}^{-1}$ ) Bindung in Frage. Die O–H-Oberschwingungen koordinierender Wassermoleküle stellen einen effizienten Weg zur Überbrückung dieser Energielücke dar und die Abklingzeiten der Fluoreszenz werden dadurch in Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  in der ersten Koordinationssphäre verkürzt (gequencht). In wässriger Lösung weist das Eu(III)-Aquoion eine Lebensdauer von  $110 \mu\text{s}$  auf, was einer Koordination von neun Wassermolekülen entspricht. In schwerem Wasser,  $\text{D}_2\text{O}$ , erhöht sich diese Lebensdauer auf ungefähr  $1400 \mu\text{s}$ , was dadurch zu Stande kommt, dass die O–D-Schwingung eine deutlich niedrigere Energie hat, wodurch noch höhere Oberschwingungen notwendig

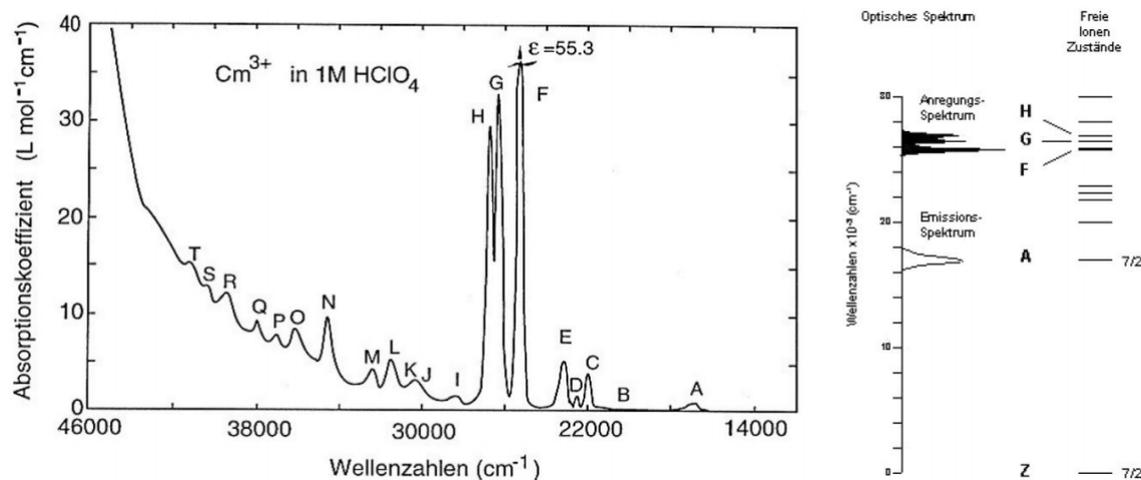
sind, um die Energie der angeregten Elektronen abzuführen. Diese Tatsache wird experimentell beispielsweise genutzt, um zu prüfen, ob komplexierende, meist organische Moleküle mit aromatischen Gruppen, einen eigenen Quencheffekt zeigen. Dieser Quencheffekt wurde für Europium von *Horrocks et al.* (Gl. 4.3) aus empirischen Beobachtungen heraus quantitativ beschrieben [45, 46, 69].

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,07}{\tau_{\text{obs}}(\text{ms})} - 0,62 \quad (4.3)$$

Durch die Ermittlung des Hydratationszustands lassen sich zum einen Aussagen über die Lösungschemie und somit die Komplexbildung durch (nicht quenchede) Liganden machen. Zum anderen gelingt hierdurch unter anderem unter geochemischen Bedingungen eine Einteilung in unterschiedliche Sorptions- und Einbauspezies. Typischerweise wird dabei unterschieden zwischen sorbierten außersphärischen Spezies (outer sphere), deren Hydrathülle vollständig erhalten ist und innersphärischen Sorptionspezies (inner sphere), bei denen durch Komplexbildung mit oberflächennahen Gruppen ein Teil der Hydrathülle abgestreift wurde. Der gänzliche Verlust koordinierenden Wassers spricht dagegen für Ionen, die in eine Festphase eingebaut sind- sei es in die Matrix des Sorbens oder in ein Oberflächenpräzipitat.

### Fluoreszenzspektroskopie des Cm(III)

Die Fluoreszenzspektroskopie von Curium unterscheidet sich in der Form der erhaltenen Spektren und deren Informationsgehalt von der des Europiums. Die 5f-Elektronen des Curiums sind auf Grund ihrer geringeren Abschirmung durch die 6s- und 6p-Orbitale und ihrer größeren räumlichen Ausdehnung weitaus sensitiver für Änderungen in der chemischen Umgebung. Die durch die höhere Masse der Actiniden bedingte Zunahme der relativistischen Spin-Bahn-Kopplung resultiert in einer zusätzlichen Aufspaltung der Energieniveaus bei niedrigeren Symmetrien. Das Curium(III)-Ion weist die Elektronenkonfiguration  $[\text{Rn}] 5f^7$  mit dem Grundzustand  $^8\text{S}_{7/2}$  (ca. 80%) auf. Die starke Spin-Bahn-Kopplung bewirkt eine Beimischung anderer Zustände wie  $^6\text{P}_{7/2}$  mit einem ungefähren Anteil von 19%. In Abbildung 4.5 ist das Absorptionsspektrum des Cm(III)-Aquoions gezeigt, dessen f-f-Übergänge alphabetisch bezeichnet sind. Der Grundzustand des Ions wird hierbei mit Z gekennzeichnet- die intensivsten Übergänge liegen im ultravioletten Spektralbereich und sind mit H, G und F zwischen 375,4 und 396,6 nm anzutreffen.

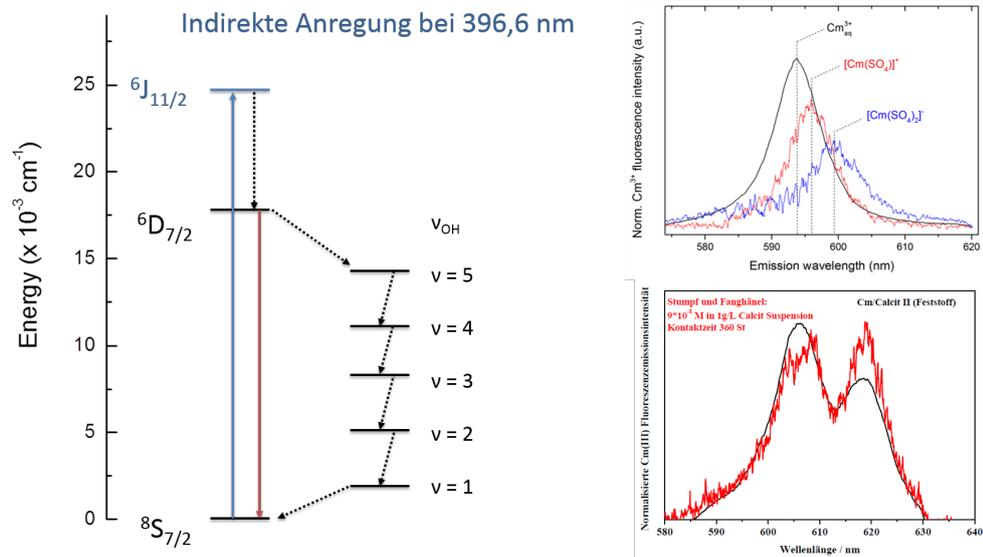


**Abb. 4.5:** Links: Absorptionsspektrum des Cm(III)-Aquoions in 1M  $\text{HClO}_4$  [67]. Rechts: Optisches Spektrum des Aquoions und energetische Zustände des freien Ions [68].

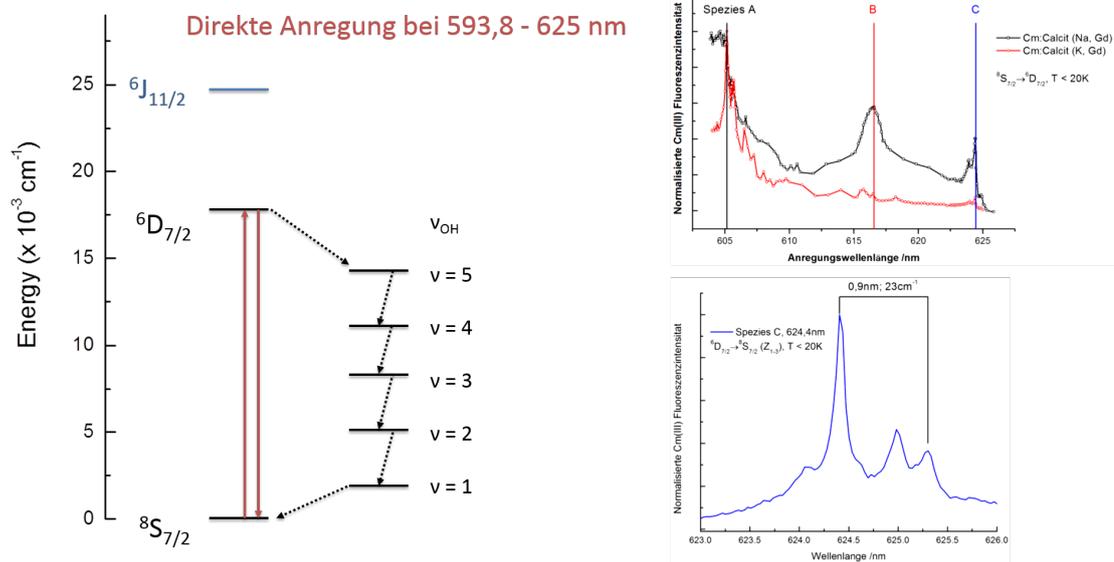
Über deren Anregung erfolgt die typische strahlungslose Relaxation in den A-Zustand, von der aus Lumineszenz erfolgt. Die resultierende Spektralbande liegt für  $[\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  bei 593,8 nm und weist in diesem Falle eine Entartung aller vier Niveaus des Grundzustands auf. Stärkere Ligandenfelder spalten den Grundzustand in je vier Kramer-Dubletts auf ( $Z_{1-4}$  ebenso  $A_{1-4}$ ) [13, 14, 15, 16]. Äquivalent zur Europiumspektroskopie kann es auch in diesem System zu einem Quenchen der Lumineszenz durch die Komplexierung mit Liganden kommen. Die vibronischen Zustände (O–H-Schwingungen), die zu strahlungsloser Relaxation führen, sind in den Abbildungen 4.6 und 4.7 angedeutet. *Kimura et al.* konnten hierfür auf empirischem Wege einen Zusammenhang ausmachen, der es ermöglicht, die Anzahl der koordinierenden Wassermoleküle über die Fluoreszenzlebensdauer zu ermitteln [66]:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,65}{\tau_{\text{obs}}(\text{ms})} - 0,88 \quad (4.4)$$

Ein wesentliches Merkmal der Cm(III)-Spektroskopie ist die Verschiebung der oben beschriebenen Bande durch eine Veränderung des Ligandenfeldes. In Abbildung 4.6 ist dies beispielhaft an Hand des Aquoions, eines Monosulfato- und eines Disulfatokomplexes gezeigt. Allgemein führt eine höhere Komplexierung beziehungsweise die Komplexierung mit stärkeren Liganden zu einer bathochromen Verschiebung.



**Abb. 4.6:** Links: Darstellung der elektronischen Übergänge bei indirekter Anregung im UV und Lumineszenz von Cm(III). Rechts oben: Emissionsspektren des Cm-Aquo-Ions und des Mono- und Disulfatokomplexes bei Raumtemperatur unter UV-Anregung. Rechts unten: Emissionsspektrum zweier mit Cm(III) dotierter Calcite [63, 75].

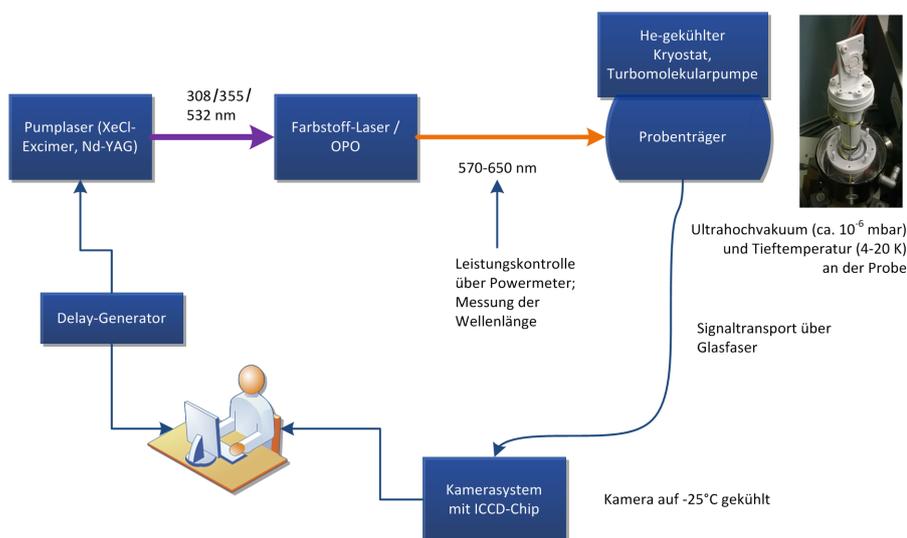


**Abb. 4.7:** Links: Darstellung der elektronischen Übergänge bei direkter Anregung im sichtbaren Spektralbereich und Lumineszenz von Cm(III). Rechts oben: Excitationsspektren zweier mit Cm dotierter Calcite [64]. Rechts unten: Emissionsspektrum der strukturell in Calcit eingebauten Cm(III)-Spezies C nach Direktanregung [64].

Die Anregung der Fluoreszenz kann hier wie bei Europium unselektiv in der stärksten Absorptionsbande bei 396,6nm erfolgen, wobei eine Anhebung der Elektronen auf das angeregte Niveau des ersten angeregten Zustands  ${}^6J_{11/2}$  beziehungsweise F (siehe Abbildung 4.5) erfolgt. Die Fluoreszenz erfolgt aus dem  ${}^6D_{7/2}$ - bzw. A-Niveau in den Grundzustand  ${}^8S_{7/2}$  bzw. Z. Dabei werden alle vorhandenen Cm-Spezies gleichzeitig angeregt und deren Emission zusammen aufgenommen. Durch die im Vergleich zu Europium relativ starke Verschiebung der Emissionsbande können dennoch häufig einzelne Spezies unterschieden werden. Die site-selektive Anregung findet auch bei Cm(III) Anwendung und ermöglicht eine Charakterisierung einzelner Spezies ohne eine Entfaltung von Emissionsspektren oder multiexponentieller Anpassung der Lebensdauern. Das in Abbildung 4.7 rechts oben gezeigte Excitationsspektrum einer mit Cm(III) dotierten Calcitprobe wurde mittels site-selektiver TRLFS aufgenommen. Hierfür wird üblicherweise der Bereich zwischen 593,8 und 625 nm angeregt. Im unteren Teil der Abbildung ist das entsprechende, direkt angeregte, Emissionsspektrum der Cm(III)-Spezies C mit einer hohen Grundzustandsaufspaltung abgebildet.

### 4.2.3 Verwendete Lasersysteme

Für die fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen kamen in dieser Arbeit mehrere, technisch teils sehr unterschiedliche Systeme zum Einsatz. In Abbildung 4.8 ist schematisch der grundsätzliche Aufbau eines Lasersystems zur site-selektiven TRLFS aufgezeigt.



**Abb. 4.8:** Schematische Darstellung des allgemeinen Aufbaus eines Lasersystems zur site-selektiven Fluoreszenzspektroskopie

Es kamen im Rahmen dieser Doktorarbeit verschiedene sogenannte Farbstofflaser zum Einsatz, die entweder durch einen XeCl-Excimer-Laser oder ein Nd:YAG-System angeregt wurden. Das so gepumpte Lasermedium setzt sich aus einem fluoreszierendem Farbstoff (oder einem entsprechendem Gemisch) zusammen, das in einem organischen Lösungsmittel gelöst vorliegt. Über eine Reihe dispersiver Elemente (optische Gitter) kann aus dem Emissionsspektrum des Farbstoffs die Emissionswellenlänge des Lasers ausgewählt werden. Farbstofflaser haben den Vorteil, sehr schmalbandig zu emittieren und nur geringen Schwankungen zu unterliegen. Nachteilig wirkt sich dabei aus, dass abhängig vom verwendeten Farbstoff nur ein relativ kleiner, mehrere (zehn) Nanometer umfassender Wellenlängenbereich zur Verfügung steht. Die Farbstoffmoleküle werden durch den Beschuss mit Laserstrahlung und die thermische Belastung im Laufe der Zeit zersetzt, weswegen der Farbstoff regelmäßig ausgetauscht werden muss.

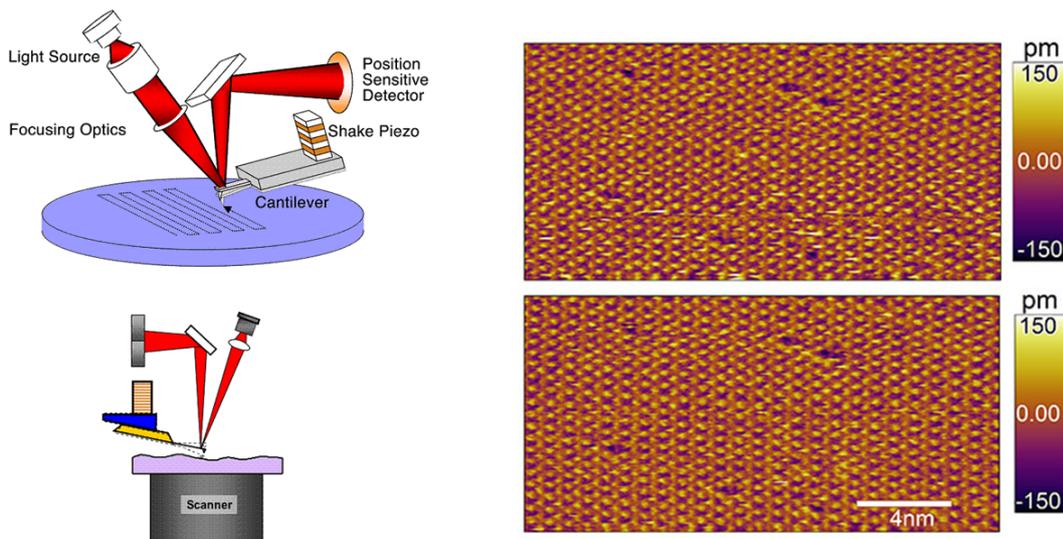
Das zweite System, das in dieser Arbeit Verwendung fand, ist ein sogenannter optisch parametrischer Oszillator (OPO), der einen Wellenlängenbereich von 300 bis 3.000 nm abdeckt. Solche Systeme funktionieren mit Hilfe nicht-linear-optischer Bauteile, die über Schrittmotoren bewegt werden, um eine Wellenlänge gemäß  $\frac{1}{\lambda_{pump}} = \frac{1}{\lambda_{em}} + \frac{1}{\lambda_{idler}}$  einzustellen. Die Emission ist dabei oft breitbandiger, als dies bei Farbstofflasern der Fall ist. Zudem sind sie sehr anfällig für energetische Schwankungen des Pumplasers und die Qualität des emittierten Laserprofils reagiert sehr empfindlich auf Abnutzungseffekte der OPO-Kristalle.

Der Laserstrahl trifft bei allen verwendeten Systemen im Winkel von 45° auf die gekühlte Probe, deren Fluoreszenz mittels einer optischen Glasfaser zum Kamerasystem transportiert wird. Dort trifft das Fluoreszenzlicht auf ein optisches Gitter, das das Signal auffächert. Es wurden in dieser Arbeit verschiedene Gitter verwendet, die durch die Anzahl der Linien pro Millimeter gekennzeichnet sind. Allgemein führen mehr Linien zu einer höheren Auflösung des Signals verbunden mit einem kleineren Spektralbereich, der betrachtet werden kann. Für Excitationsspektren und Lebensdauermessungen wurde üblicherweise ein Gitter mit geringer Auflösung gewählt, um möglichst viel Licht aufzunehmen und somit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern. Für Emissionsspektren wurden hochauflösende Gitter von 1200 l/mm beziehungsweise 2400 l/mm verwendet und die einzelnen aufgenommenen Spektralbereiche anschließend per Software zu einem zusammenhängenden Spektrum zusammengefügt.

### 4.3 Atomic Force Microscopy (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie oder englisch Atomic Force Microscopy (kurz AFM) wurde 1986 von Binnig und Mitarbeitern [49] als eine Verknüpfung der Prinzipien der Raster-

tunnelmikroskopie (engl. Scanning Tunneling Microscopy, kurz STM) und der Profilometrie erstmals vorgestellt. Sie eröffnete das Feld der mikroskopischen Untersuchung isolierender und auch biologischer Proben [97, 98, 110]. Während bei der STM die (atomare) Spitze so über eine leitende Oberfläche bewegt wird, dass der Tunnelstrom konstant bleibt, wird bei der Atomic Force Microscopy die Kraft zwischen Spitze und Oberfläche konstant gehalten. Über die Verformung eines Federbalkens, an dem die Spitze befestigt ist, und das Abrastern der Oberfläche wird ein dreidimensionales topografisches Bild mit einer lateralen Auflösung von  $30 \text{ \AA}$  und einer vertikalen Auflösung unter einem Ångström bereits zu Beginn der Entwicklung der Methode möglich. Die AFM bietet die Möglichkeit, quantitative Informationen über lokale Strukturen von Oberflächen im Vakuum und auch *in situ* zu erhalten, ohne die Oberfläche des Materials chemisch zu verändern [111]. Dies geschieht bei aktuellen Geräten mit Auflösungen auf molekularer bis atomarer Ebene mit Bildausschnitten kleiner  $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ . Der allgemeine Aufbau und die Funktionsweise eines AFM sind schematisch in Abb. 4.9 dargestellt. Die Probe



**Abb. 4.9:** Links: Schematische Darstellung der Arbeitsweise eines Rasterkraftmikroskops. Rechts: (104)-Calcitpaltfläche in atomarer Auflösung mit sichtbaren Punktdefekten (beide [11])

selbst ist auf einem beweglichen Tisch montiert, dessen Position und Scanrichtung im Allgemeinen durch ein Piezorohr eingestellt wird, das durch axiale und radiale Kontraktion dynamische Scan-Bewegungen ermöglicht. Über der Probenoberfläche befindet sich der Federbalken oder auch Cantilever. An dessen Ende befindet sich die nanoskopisch spitze Nadel, welche aus einem harten, inerten Material wie  $\text{Si}_3\text{N}_4$  hergestellt ist. Diese Spitze kann bei einer Messung die Oberfläche der Probe in verschiedenen Betriebsmodi abrastern.

Im Kontaktmodus (auch „static mode“) kommen sich Oberfläche und Spitze so nahe, dass zwischen den Elektronenhüllen eine starke elektrostatische Abstoßung erfolgt. Durch den geringen Abstand der Spitze zur Oberfläche ergeben sich Messprobleme, wie beispielsweise der als „snap in“ bezeichnete Vorgang, bei dem die Spitze durch starke attraktive Wechselwirkungen ruckartig zur Oberfläche springt. Der Kontaktmodus ist geeignet für harte Oberflächen und kann sowohl im Vakuum als auch *in situ* angewandt werden.

Im dynamischen oder „non-contact-Modus“ berührt die Spitze des Cantilevers nicht die Probe, sondern wird periodisch zum Schwingen gebracht. Die Schwingungsanregung erfolgt meist durch ein piezoelektrisches Element entweder bei der Resonanzfrequenz des Cantilevers (Frequenz-modulierter Messmodus) oder knapp darüber (Amplituden-modulierter Modus). In einem neuentwickelten Verfahren der Firma ASYLUM RESEARCH wird der Cantilever mit Hilfe eines blauen Lasers photothermisch angeregt, was zu einer erheblichen Minderung des thermischen Rauschens und somit zu stabileren Bildern bei besserer Auflösung führt. Dynamische Betriebsmodi basieren darauf, dass sich durch die Wechselwirkung mit der Probe die Resonanzfrequenz der Feder verringert, was zum Regeln beim Abrastern genutzt wird.

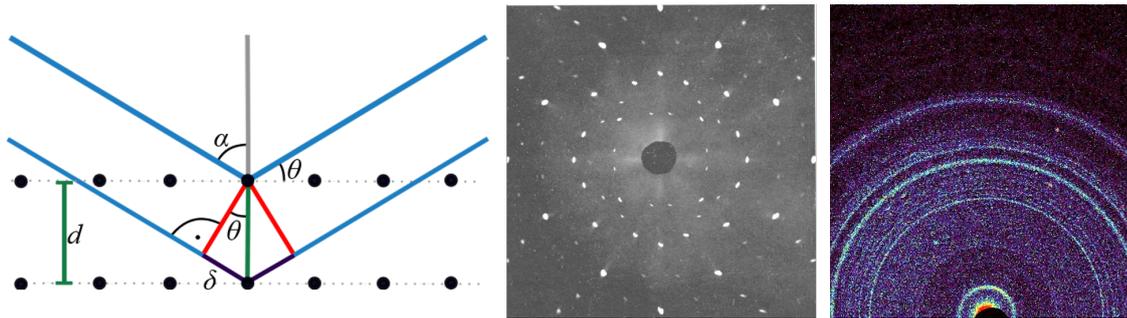
Im „tapping-Modus“, der auch in dieser Arbeit angewandt wurde, wird bei einer festen Frequenz extern angeregt und die Verschiebung der Schwingungsamplitude durch den Kontakt mit einer Oberfläche beziehungsweise den adsorbierten Wasserstrukturen oberhalb der Oberfläche zur Abbildung der Topographie verwendet. Die Anregung kann über ein Piezoelement oder wie oben erwähnt photothermisch durch einen kurzwelligen Laser erfolgen. Da sich hierbei zusätzlich die Phase zwischen Anregung und Schwingung durch Wechselwirkungen mit verschiedenen Oberflächen unterschiedlich verschiebt, können hierdurch vergleichende Aussagen über die chemische Beschaffenheit der Grenzfläche gemacht werden. Ein weiterer Vorteil des „tapping mode“ ist die Tatsache, dass Messungen unter Umgebungsbedingungen sowie auch in Flüssigkeiten durchgeführt werden können. Stabile Messungen desselben Bildausschnitts über mehrere Stunden sind dabei technisch mittlerweile realisierbar, was zum Beispiel die Beobachtung von Kristallierungsprozessen ermöglicht. Zusätzliche Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit können durch das Aufnehmen von Kraft-Abstandskurven erreicht werden. Hierbei wird die Spitze zur Grenzfläche hin bewegt und währenddessen die dafür aufzubringende Kraft gemessen. Bei entsprechend kleinen Amplituden, die sich in der Größenordnung der H<sub>2</sub>O-Molekülgröße bewegen, ist es zudem möglich, über Oszillationen nahe der Oberfläche die Struktur des adsorbierten Wassers nachzuvollziehen [112].

## 4.4 Oberflächensensitive Röntgenbeugung

Die Beugung von Röntgenstrahlung an den Elektronen der Atomhüllen eines Kristalls findet in der Kristallstrukturanalyse Anwendung – namentlich in der Einkristalldiffraktometrie und der Pulverdiffraktometrie. Man nutzt hierbei die Tatsache, dass Röntgenstrahlung Wellenlängen in einem Bereich aufweist, der in derselben Größenordnung wie die Gitterabstände eines Kristalls liegt, wodurch Interferenz am dreidimensionalen Gitter auftritt. Konstruktive Interferenz weist eine Abhängigkeit vom Winkel des einfallenden, monochromatischen Röntgenstrahls zur Beugungsebene  $\theta$  (siehe Abbildung 4.10) sowie den Netzebenenabstand  $d$ , die durch die Bragg-Gleichung beschrieben wird [28]:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (4.5)$$

$n$  ist dabei der Grad des Maximums von der Mitte aus (siehe Abbildung 4.10) und  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Die historische, von Bragg gewählte, Bezeichnung für



**Abb. 4.10:** Links: Schematische Abbildung des Beugungsprozesses. Mitte: Typisches Beugungsmuster eines Einkristalls, abgebildet auf einer Fotoplatte. Rechts: Pulverdiffraktogramm von Marssand, aufgenommen durch Curiosity [107, 108]

obiges Gesetz lautete auch „Reflexionsbedingung“, da der makroskopische Eindruck einer Reflexion des Röntgenstrahls am Kristall beim Winkel  $2\theta$  entsteht. Die Intensität eines jeden Bragg-Punktes  $I_{hkl}$  ist dabei proportional dem Betragsquadrat des sogenannten Strukturfaktors  $F_{hkl}$ , gleichsam dem Streuvermögen des Kristalls. Der Strukturfaktor wiederum stellt die Fouriertransformation der Elektronendichte  $\rho$  der Einheitszelle des Kristalls mit den Koordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$  dar (Gleichung 4.6).

$$F_{hkl} = \int_0^a \int_0^b \int_0^c \rho(x, y, z) \exp \left[ 2\pi i \left( \frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \right] dx dy dz \quad (4.6)$$

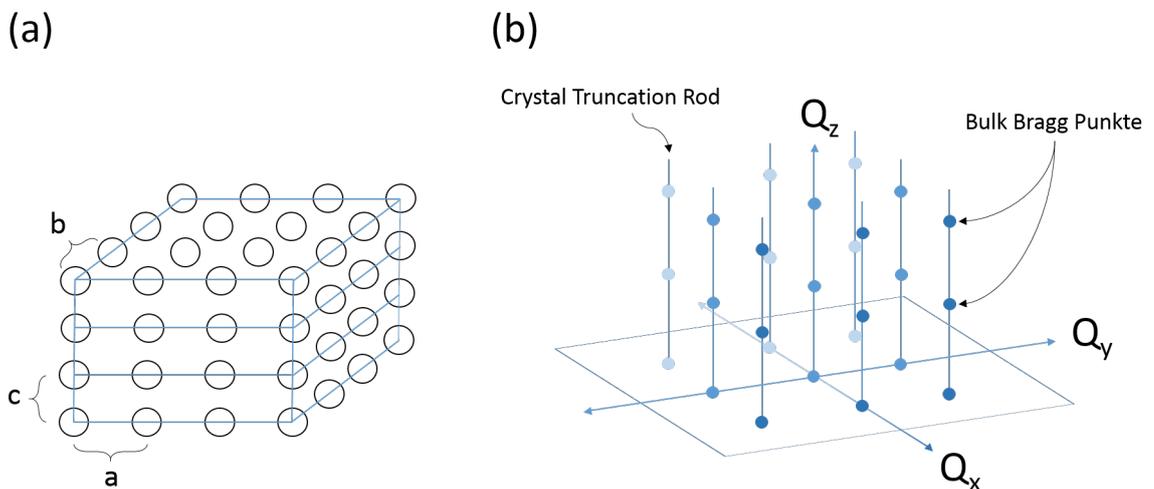
Dieser Gesamtstrukturfaktor lässt sich auch als Summe der einzelnen atomaren Streufaktoren  $f_j$  der Atome  $j$  der Einheitszelle ausdrücken.

$$F_{hkl} = \sum_j^N f_j \exp [2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (4.7)$$

Auch hier stellt jeder Streufaktor  $f_j$  die Fouriertransformation der Elektronendichte eines Atoms  $j$  dar und beschreibt damit die Lage eines jeden streuenden Atoms im Kristallverbund der Einheitszelle.

Zur Bestimmung der Struktur, Elektronendichte und räumlichen Verteilung adsorbierter Spezies an Fest/Flüssig-Grenzflächen wird in dieser Arbeit die oberflächensensitive Röntgenbeugung angewandt. Hierfür wird eine wohldefinierte Kristalloberfläche in Lösung mit Hilfe hochbrillanter, harter Röntgenstrahlen untersucht. Die beiden wesentlichen Methoden, die dabei Verwendung finden, sind Reflektivitätsmessungen zum Erhalt der gesamten Elektronendichte der Grenzfläche mittels Crystal Truncation Rod (CTR) Scans und die elementspezifische Resonant Anomalous X-Ray Reflectivity (RAXR).

#### 4.4.1 Crystal Truncation Rods - CTR



**Abb. 4.11:** (a) Ein oberflächenorientierter Kristall mit den Oberflächengitterabständen  $a$ ,  $b$  und  $c$  senkrecht zur Oberfläche. (b) Die Struktur aus (a) im reziproken Raum; jeder Bragg-Peak/-Punkt wird von einem Crystal Truncation Rod (CTR) geschnitten (nach [104])

Zur Beschreibung der Interferenzbedingungen an Grenzflächen mittels CTR soll zunächst

der Impulsübertrag  $Q$  eingeführt werden.

$$Q = |\vec{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) = \frac{2\pi}{c_{lat}} L \quad (4.8)$$

$Q$  stellt einen Vektor mit einer entsprechenden Richtung dar, dessen Betrag in Relation mit dem Streuwinkel  $\theta$  steht. Durch diese Herangehensweise kann der Streuungsprozess unabhängig von der Wellenlänge  $\lambda$  der eingestrahnten Röntgenphotonen sowie der Gitterkonstante  $c_{lat}$  (vgl. Gitternetzebenenabstand  $d$  in Bragg-Gleichung) direkt im reziproken Raum beschrieben werden. In Abbildung 4.11 (a) ist ein idealer Kristall mit drei Oberflächen und den entsprechenden Netzebenenabständen  $a$ ,  $b$  und  $c$  senkrecht zur Oberfläche gezeigt. Die Struktur eines solchen Kristalls im reziproken Raum ist in 4.11 (b) dargestellt. Die Bragg-Peaks erscheinen im reziproken Raum als Punkte, die von einem Crystal Truncation Rod als vertikale Linien geschnitten werden. Ein solches System lässt sich analog Gleichung 4.7 mit Hilfe des Strukturfaktors  $F$  in angepasster Schreibweise beschreiben.

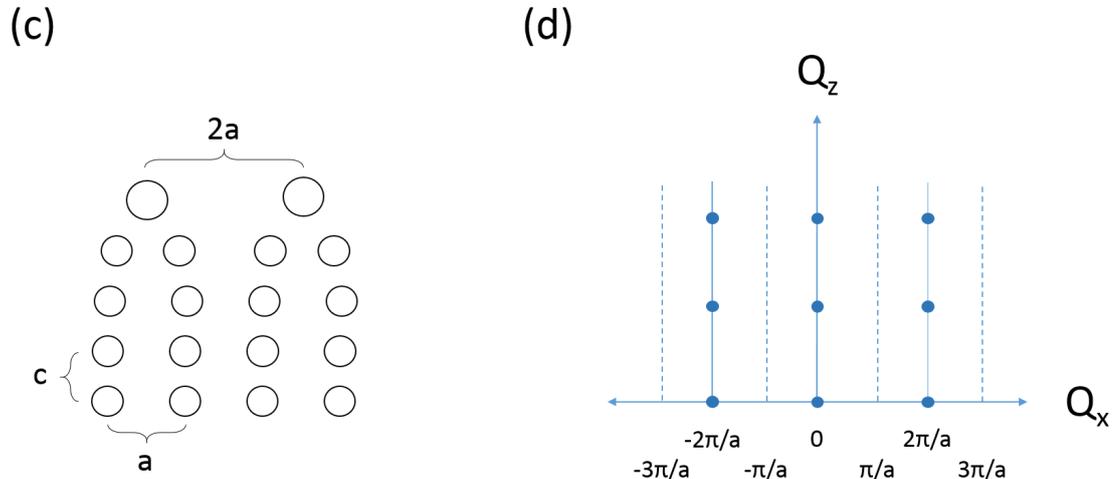
$$F_{gesamt} = \sum_j^{\infty} f_j(Q) \exp(iQR_j) \exp\left[-\frac{1}{2}(Qu_j)^2\right] \quad (4.9)$$

$f_j$  stellt dabei wieder den atomaren Streufaktor in Abhängigkeit von  $Q$  dar,  $R_j$  gibt die Position des Atoms  $j$  an, während der letzte Exponentialterm mit der Schwingungsamplitude  $u_j$  den sogenannten Debye-Waller-Faktor einführt. Dieser trägt der thermischen Schwingung eines Atoms  $j$  um seine Position  $R_j$  Rechnung, die zu einer Abschwächung der Intensität der Reflektivität führt. Die Streuung an einer terminierten Kristalloberfläche resultiert nach [104] in der Form eindimensionaler Streifen, den Crystal Truncation Rods, die eine zweidimensionale Bragg-Bedingung erfüllen. Entlang des CTR's ist die Intensität der Reflektivität prinzipiell immer größer Null und nimmt zu den Bragg-Peaks hin um mehrere Größenordnungen zu. Der Strukturfaktor aus 4.9 kann so umgeschrieben werden, dass die einzelnen Beiträge zur Gesamtstruktur ersichtlich werden.

$$F_{gesamt} = F_{EZ} F_{CTR} + F_{Grenz} + F_{H_2O} \quad (4.10)$$

Jeder einzelne Faktor setzt sich in identischer Weise zusammen wie in Gleichung 4.9 gezeigt, jedoch wurden hier Atomverbände zusammengefasst, die zu den strukturellen Bereichen passen. Das Produkt aus  $F_{EZ}$  und  $F_{CTR}$  stellt die CTR-Struktur der Atome der Einheitszelle des Gesamtkristalls dar.  $F_{EZ}$  ist aus Strukturbestimmungen des Kristalls bekannt, wohingegen  $F_{CTR}$  generisch die Intensität eines CTR nach  $1/[Q\sin(Qd/4)]^2$  beschreibt.  $F_{Grenz}$  fasst die relaxierten oberflächennahen Atome zusammen, die üblicher-

weise einige Atomlagen in den Kristall hinein reichen.  $F_{H_2O}$  wiederum gibt die Struktur des Wassers (und darin gelöster Spezies) direkt über der Oberfläche wieder. Durch die



**Abb. 4.12:** (c) Seitliche Ansicht der Oberfläche aus (a), deren Oberflächensymmetrie durch Adsorption verändert wurde. Dies führt zu einer Verdopplung der Einheitszellengröße in a-Richtung und einer lateralen Relaxation der äußersten Substratschicht. (d) Schema der Struktur aus (c) im reziproken Raum. Durch die Verdopplung der Einheitszellengröße auf  $2a$  ergeben sich neue Oberflächenrods (bei  $Q_x = \pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{3\pi}{a}, \dots$ , gestrichelte vertikale Linien), die mit keinem der Bragg-Peaks des Kristalls schneiden (nach [104]).

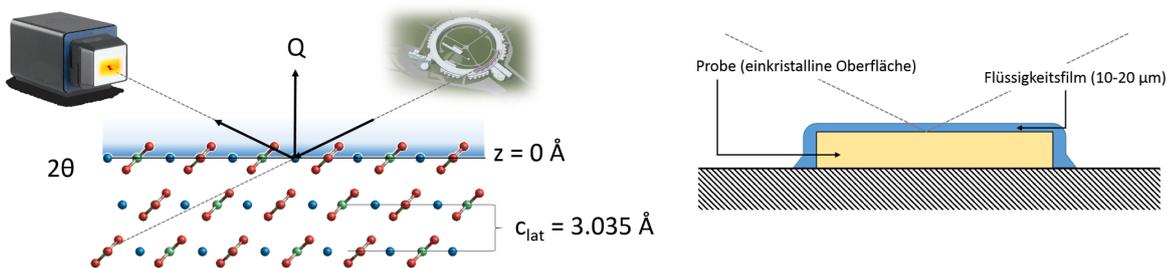
Adsorption von Ionen, Atomen oder Molekülen an einer Oberfläche verändert sich die Reflektivität zwischen den Braggpeaks, sodass sich die vertikale Position, Belegung und Verteilung adsorbierter Spezies ermitteln lässt. In Abbildung 4.12 ist ein solcher Fall gezeigt, bei dem eine Spezies im Abstand des doppelten Gitterparameters  $2a$  adsorbiert und in Folge dessen Oberflächenrods zwischen den eigentlichen Braggpeaks entstehen. In der Kristallographie ist das sogenannte Phasenproblem bekannt, das heißt, dass zwar die Reflektivität aus der Elektronendichte berechnet werden kann, jedoch keine Berechnung der Elektronendichte direkt aus dem gemessenen Reflektivitätssignal möglich ist [61]. Dies resultiert aus der Tatsache, dass die gemessene Intensität direkt proportional dem Betragsquadrat des Strukturfaktors, einer komplexen Größe, ist. Die resultierende Phase des Strukturfaktors an jedem Punkt ist über die Berechnung aus Reflektivitätsdaten nicht definiert, weswegen üblicherweise mehr Datenpunkte aufgenommen werden (oversampling), als eigentlich zur Berechnung nötig. Durch diese Überdefinierung kann die Phase bis auf eine geringe Restunsicherheit gut eingegrenzt werden [62]. Zur Ermittlung der Elektronendichte wird daher ein mathematisches Modell der Oberfläche erstellt, das den zu Grunde liegenden Kristall zusammen mit entsprechenden atomaren Positionen, die Rauigkeit der Oberfläche, die Struktur des Wassers und adsorbierte Spezies mit einbezieht. Aus diesem Modell kann die Reflektivität berechnet und über eine Variation

der einzelnen Parameter an die Messdaten angepasst werden.

Da die Intensität des CTR mehrere Größenordnungen unterhalb der der Bragg-Peaks liegt, sind hohe Photonenströme und ein entsprechend brillanter Strahl notwendig. Zusätzlich sind nur harte Röntgenstrahlen für *in situ* Untersuchungen bedeckter Grenzflächen (buried interfaces) geeignet, da bei zu geringen Röntgenenergien die Absorption durch den Lösungsfilm oberhalb der Probe zu stark ist. Die nötigen Röntgenstrahlintensitäten sind technisch durch Synchrotronanlagen zugänglich, weshalb die Messungen für diese Arbeit an der Beamline 13-IDC (University of Chicago) an der Advanced Photon Source des Argonne National Laboratory durchgeführt wurden.

Die Calcit-Elementarzelle hat einen vertikalen Netzebenenabstand von  $3,035 \text{ \AA}$  senkrecht zur (104)-Fläche und eine Einheitszellenfläche von  $20,198 \text{ \AA}^2$ . Die eingestrahelten, nicht-resonanten Röntgenphotonen wiesen eine Energie von  $16,0 \text{ keV}$  auf. Die Modellierung der Oberflächenstruktur zur Anpassung an den gemessenen CTR erfolgte mittels eines etablierten Algorithmus [105]. Dieser beinhaltet die atomaren Positionen der ersten sechs Calcit-Monolagen inklusive der Positionen der Ca-Ionen und der Carbonatgruppen sowie deren Kipp- und Drehwinkel  $\theta$  und  $\phi$ . Die Oberflächenrauigkeit nach *Robinson* [82], ein Skalierungsfaktor, der den experimentellen Versatz der Daten berücksichtigt und die Schichtdicke des Lösungsfilms auf der Oberfläche finden ebenso Eingang [105]. Die Struktur des Lösungsmittels wird durch ein geschichtetes Wassermolekülmodell erreicht, das durch eine Reihe sich mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche abschwächenden Normalverteilungsspeaks abgebildet wird, die in die unstrukturierte Lösung übergehen. Gelöste Spezies nahe der Oberfläche werden zusätzlich durch maximal vier Gauß'sche Glockenkurven abgebildet, die jeweils durch Position, Besetzung und Verteilungsbreite definiert werden.

Der Aufbau der Experimente ist schematisch in Abbildung 4.13 gezeigt.



**Abb. 4.13:** Links: Darstellung des einfallenden und reflektierten Röntgenstrahls an der Calcit(104)fläche zusammen mit dem Impulsübertrag  $Q$ , senkrecht zur Spaltfläche. Rechts: *in situ*-Messzelle; der Lösungsfilm kann über eine peristaltische Pumpe in die Messzelle ein- beziehungsweise wieder aus der Messzelle abgepumpt werden.

### 4.4.2 Resonant Anomalous X-ray Reflectivity - RAXR

Durch die Messung der Reflektivität entlang eines CTR erhält man die gesamte Elektronendichte an einer Oberfläche, jedoch bleibt dabei die Lokalisierung einzelner Spezies häufig unklar. Die Empfindlichkeit des Strukturfaktors für elementspezifische Teilstrukturen wird möglich durch die Anwendung resonanter Röntgenstreuung [103, 10]. Diese wird beschrieben durch den sogenannten atomaren Streufaktor (atomic scattering factor):

$$f(Q, E) = f^0(Q) + f'(E) + if''(E) \quad (4.11)$$

Wenn die Energie der einfallenden Röntgenstrahlen um die Absorptionskante eines Elements durchgestimmt wird, kann der Gesamtstrukturfaktor aufgeteilt werden in eine nicht-resonante und eine resonante, elementspezifische Komponente:

$$F(Q, E) = F_{NR}(Q) + F_R(Q, E) \quad (4.12)$$

Das erhaltene RAXR-Signal ergibt sich damit aus der Interferenz des nicht-resonanten mit dem resonanten Teil des Strukturfaktors.

$$F_{NR}(Q) = \sum_j^{\infty} \theta_j f_j^0(Q) \exp(iQR_{z,j}) \exp\left[-\frac{1}{2}(Qu_j)^2\right] (\approx F_{gesamt}) \quad (4.13)$$

$F_{NR}(Q)$  stellt dabei den nicht-resonanten Gesamtstrukturfaktor dar, der sich aus der Gesamtelektronendichte entlang des Impulsübertrags  $Q$  senkrecht zur Oberfläche ergibt.  $f_j^0(Q)$  ist der nicht-resonante atomare Formfaktor des  $j$ 'ten Elements in der Struktur,  $\theta_j$  die Belegungsanzahl an der Stelle  $R_{z,j}$  und  $u_j$  die Breite der Normalverteilung hervorgerufen durch thermische Schwingungen oder die inhärente Verteilungsbreite. Für den elementspezifischen Strukturfaktor gilt:

$$F_R(Q, E) = \sum_j \theta_j [f_j'(E) + if_j''(E)] \exp(iQR_{z,j}) \exp\left[-\frac{1}{2}(Qu_j)^2\right] \quad (4.14)$$

Der resonante Anteil des Gesamtstrukturfaktors  $F_R(Q, E)$ , der über alle resonanten Komponenten  $j$  aufsummiert, deren Absorptionskante angeregt wird, ist in Gleichung 4.14 dargestellt.  $f_j'(E)$  und  $if_j''(E)$  stellen dabei die (anomalen) Dispersionskorrekturterme des atomaren Formfaktors  $f_j^0(Q)$  dar.

Der nicht-resonante Strukturfaktor  $F_{NR}(Q)$  wird unabhängig vom resonanten Anteil ermittelt bei Energien, die ausreichend weit entfernt sind von den Absorptionskanten relevanter Elemente. Experimentell entspricht dies dem CTR. Sofern  $F_{NR}(Q)$  bekannt ist, kann nun die RAXR-Intensität als Funktion der Röntgenenergie bei ausgewähltem, aber

konstantem  $Q$  ermittelt werden. Sie ist proportional zum Betragsquadrat von Gleichung 4.12 und damit vollständig durch die spezifische Geometrie des resonanten Atoms ( $\theta_k, z_k, \sigma_k$ ) bestimmt. Die anomalen Dispersionsterme  $f'(E) + if''(E)$  können aus einem (gleichzeitig) aufgenommenen XANES-Spektrum (X-ray absorption near-edge spectroscopy), das abhängig ist von der Oxidationsstufe und der Koordinationssphäre des untersuchten Elements, über eine Kramers-Kronig-Transformation bestimmt werden [65]. Unter dieser Bedingung kann der partielle resonante Strukturfaktor umgeschrieben werden, indem  $Q$ - und  $E$ -abhängige Komponenten voneinander getrennt werden:

$$\begin{aligned}
 F_R(Q, E) &\simeq [f'_R(E) + if''_R(E)] \sum_j \theta_j \exp(iQR_{z,j}) \exp\left[-\frac{1}{2}(Qu_j)^2\right] \\
 &\equiv [f'_R(E) + if''_R(E)] \mathcal{F}(Q) \\
 &\equiv [f'_R(E) + if''_R(E)] A_R(Q) \exp[i2\pi P_R(Q)]
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

Der rein  $Q$ -abhängige elementspezifische partielle Strukturfaktor  $\mathcal{F}(Q)$  ist damit nur noch von der lokalen Struktur des resonanten Atoms/Ions abhängig. Er kann alternativ durch die Amplitude  $A_R(Q)$ , die die kohärente Belegungsanzahl der resonanten Atome beschreibt, und die Phase  $P_R(Q)$ , die die kohärente Position mit Werten zwischen 0 und 1 darstellt, beschrieben werden.

Jedes RAXR-Spektrum kann daher in Hinblick auf Phase und Amplitude des partiellen Strukturfaktors gefittet werden unter vorheriger Bestimmung des nicht-resonanten Strukturfaktors und der anomalen Dispersionsterme  $f'_R(E)$  und  $if''_R(E)$ .

Das in dieser Arbeit eingesetzte Yttrium wurde resonant um seine Absorptionskante von  $17,043 \text{ keV} \pm 300 \text{ eV}$  angeregt. XANES-Spektren wurden in streifendem Einfall der Röntgenstrahlen direkt von den in Lösung und an der Oberfläche vorliegenden Spezies aufgenommen. Die Strukturmodelle der Oberflächen werden analog dem in 4.4.1 beschriebenen Verfahren für CTR erstellt.

# 5 Ergebnisse

## 5.1 Experimentelle Übersicht

**Tabelle 5.1:** Übersicht aller in dieser Arbeit durchgeführten und beschriebenen Experimente

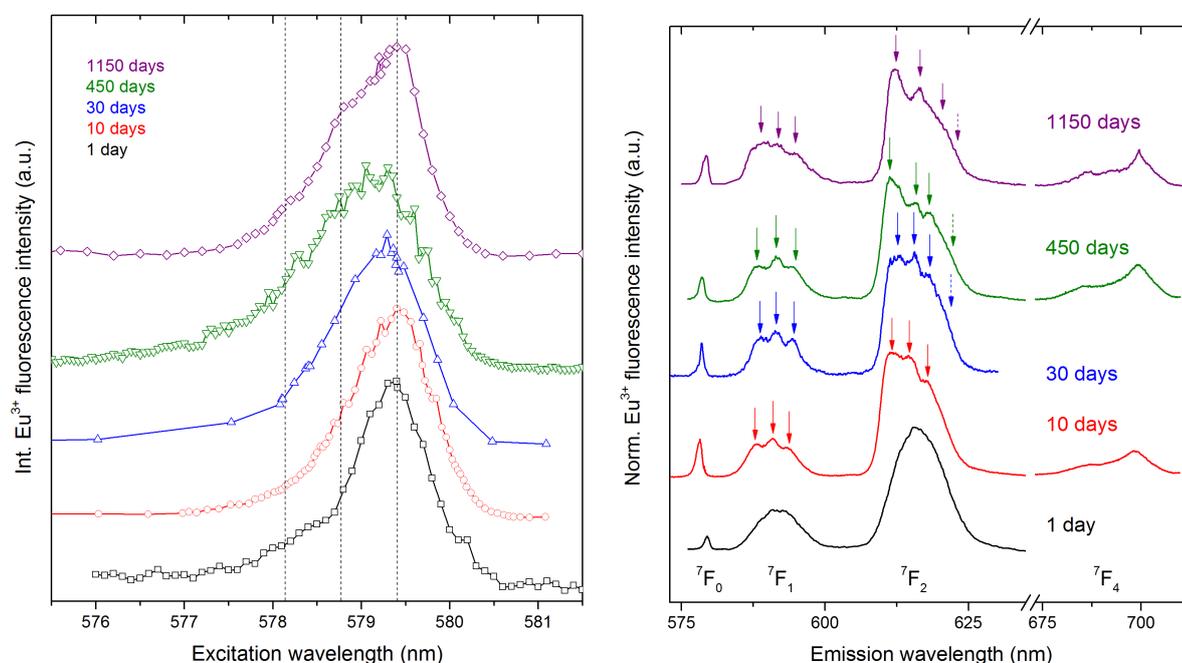
Elektrolyt	Typ	Reaktionszeit (d)		Methoden
NaClO <sub>4</sub>	Batch	1, 5, 10, 30, 450, 1150		TRLFS
NaClO <sub>4</sub>	Batch	1, 30, 60, 200		ICP-MS
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MFR	10		TRLFS
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Batch	10		TRLFS
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Einkristall	4		AFM
NaNO <sub>3</sub>	MFR	14		TRLFS
NaNO <sub>3</sub>	Batch	30, 50, 90		TRLFS
NaNO <sub>3</sub>	Batch (Reihenfolge)	20 (6+7+7)		TRLFS
NaNO <sub>3</sub>	Einkristall	1		AFM
NaNO <sub>3</sub>	Einkristall	0,01 - 14		CTR
Sim. Grundwasser	MFR	12		TRLFS
NaF	MFR	8, 14		TRLFS, REM
NaF	Batch	600		TRLFS
NaCl	Batch	260		TRLFS
NaBr	Batch	100		TRLFS
YCl <sub>3</sub>	Einkristall	1, 5		CTR, RAXR, REM, AFM

	A <sub>0</sub> (Ca-45) (Bq)	c (mol/l)	Reaktionszeit (d)	S/L (g/l)	pH
NaNO <sub>3</sub>	15000	10 <sup>-4</sup>	26	20	8,3 ± 0,1
NaNO <sub>3</sub>	15000	10 <sup>-5</sup>	26	20	8,3 ± 0,1
NaClO <sub>4</sub>	15000	10 <sup>-3</sup>	26	20	8,3 ± 0,1
LiClO <sub>4</sub>	15000	10 <sup>-3</sup>	26	20	8,3 ± 0,1
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15000	10 <sup>-3</sup>	26	20	8,2 ± 0,2

## 5.2 Das Perchloratsystem

Da Perchlorationen als schwach koordinierende Anionen klassifiziert sind, werden Perchloratverbindungen häufig eingesetzt, um Ionenstärken einzustellen, ohne die Speziation des Systems signifikant zu verändern. In dieser Arbeit wurde  $\text{NaClO}_4$  in Batchreihen eingesetzt, um die Kinetik der Oberflächensorption und der nachfolgenden Inkorporation durch Rekristallisation der Calcitmatrix zu untersuchen, ohne Einflüsse des Elektrolyten berücksichtigen zu müssen. Die gesamte Reaktionsdauer belief sich auf drei Jahre mit Probenahmen nach 1, 10, 30, 450 und zuletzt 1150 Tagen. Die anfangs zugegebene Europiumkonzentration betrug  $10^{-6}$  mol/l, die Ionenstärke von 0,01 mol/l wurde durch Zugabe von  $\text{NaClO}_4$  eingestellt. Die verwendeten Lösungen wurden zuvor mit Calcit und Luft gesättigt (calcite saturated solution, CSS).



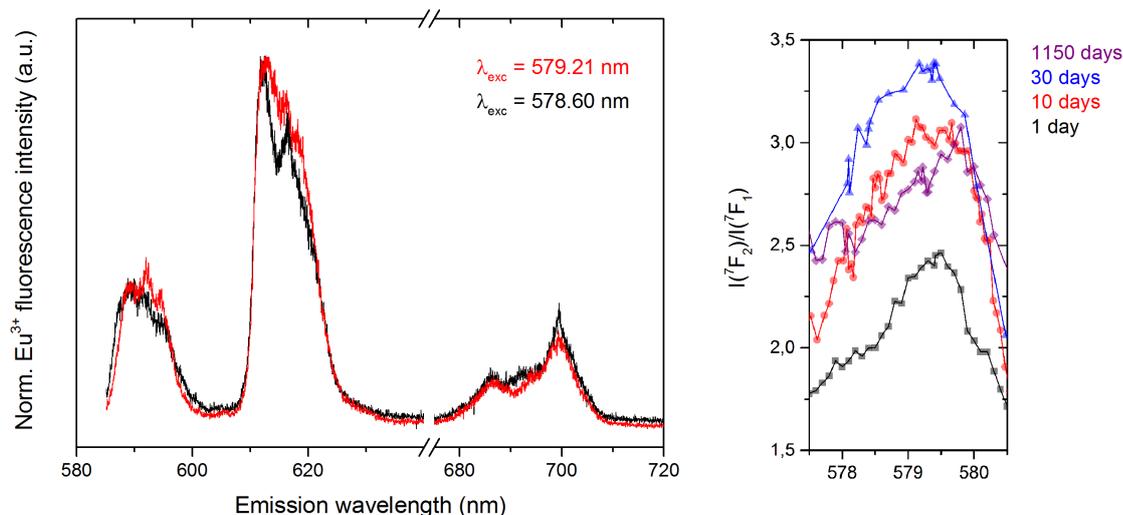
**Abb. 5.1:** Links: Excitationsspektren der Calcitproben in Anwesenheit von  $\text{NaClO}_4$  geordnet nach Reaktionszeit. Rechts: Emissionsspektren nach Anregung im jeweiligen Maximum des Excitationsspektrums.  $[\text{Eu}^{3+}] = 10^{-6}$  mol/l,  $[\text{NaClO}_4] = 10^{-2}$  mol/l

Die in Abbildung 5.1 dargestellten Spektren zeigen geringe Änderungen mit zunehmender Reaktionszeit. Den Excitationsspektren ist ein Peak bei 579,4 nm gemein, der bei allen Reaktionszeiten die Hauptspezies ausmacht. Eine generelle Verbreiterung des Peaks mit zunehmender Reaktionszeit (siehe Tabelle 5.2) kann eindeutig festgestellt werden. Dies spricht dafür, dass sich die Speziation des  $\text{Eu(III)}$  an der Calcitoberfläche im Laufe der Zeit verändert. Die schon bei den kürzesten Kontaktzeiten zu beobachtende Schulter

an der linken Flanke des Hauptpeaks gewinnt an Intensität und nach drei Jahren sind zwei einzelne Schultern bei 578,1 und 578,8 nm auszumachen. Die gestrichelten Linien deuten diese Entwicklung in den Spektren an. Durch die von Anfang an hohe Halbwertsbreite des  ${}^7F_0$ -Übergangs von über einem Nanometer kann davon ausgegangen werden, dass an der Oberfläche viele, nur leicht unterschiedliche Spezies parallel existieren. Durch geringe Unterschiede des Ligandenfeldes, die durch unterschiedliche Geometrien der komplexierenden Carbonatliganden durch die Sorption an verschiedenen Oberflächenplätzen erzeugt werden, ergibt sich eine statistisch verbreiterte Verschiebung des  ${}^7F_0$ -Übergangs. Eine genaue Betrachtung der Emissionsspektren im rechten Teil der Abbildung 5.1 unterstützt diese Interpretation. Die geringe Auflösung der Emissionsbanden verbessert sich mit zunehmender Kontaktzeit, wobei einzelne Peaks der Emissionsbanden deutlicher hervortreten. Trotz der niedrigen Auflösung kann hier von einer maximalen Aufspaltung und damit niedriger Symmetrie der auftretenden Eu-Spezies ausgegangen werden (Pfeile oberhalb der Peaks in Abbildung). Die Verbreiterung der Banden kann demselben Effekt zugeschrieben werden, der in Abschnitt 3.2 beschrieben wurde. Durch die Überlagerung vieler ähnlicher Spezies kommt es zu einer allgemeinen Verbreiterung der Emissionsbanden. Zusammen mit den breiten Excitationsspektren wird deutlich, dass hier eine ungeordnete Oberflächenspeziation vorherrscht.

Die in Abbildung 5.1 gezeigten Spektren wurden durch Direktanregung im Maximum des jeweiligen Anregungsspektrum erhalten, jedoch wurde auch die Emission abseits des Peakmaximums aufgenommen (nicht gezeigt). Der direkte Vergleich zeigt hierbei, dass bis zu 450 Tagen Reaktionszeit keine nennenswerten Unterschiede der spektralen Charakteristika zu beobachten sind, was wiederum für die große Ähnlichkeit der Spezies untereinander spricht. Die Probe mit 1150 Tagen Reaktionszeit zeigt dagegen bereits merkbare Unterschiede im Aussehen der  ${}^7F_1$ - und  ${}^7F_2$ -Banden. Ein direkter Vergleich unter Anregung bei 578,60 und 579,21 nm (nahe des Hauptpeaks) in Abbildung 5.2 zeigt, dass die Intensitätsverteilung der einzelnen aufgespaltenen Niveaus der  ${}^7F_1$ -Bande geringe Abweichungen aufweist. So ist der mittlere Peak bei  $\lambda_{exc} = 579,21$  nm (rote Linie) der intensivste, während bei  $\lambda_{exc} = 578,60$  nm der linke Peak die höchste Intensität zeigt. Diese geringen, jedoch sichtbaren Unterschiede machen deutlich, dass eine Separation der einzelnen Spezies begonnen hat, das heißt, dass durch Rekristallisation der Oberfläche definierte Spezies ausgebildet werden, deren spektrale Merkmale eine Unterscheidung erlaubt.

Die Kinetik dieses Vorgangs ist jedoch sehr langsam, weswegen im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit keine weitreichenderen Veränderungen zu beobachten waren. Die eingangs erwähnte chemische Hypersensitivität der  ${}^7F_2$ -Bande kann im Zusammenhang mit Excitationsmessungen ausgenutzt werden, indem das Verhältnis der integrierten Fläche der



**Abb. 5.2:** Links: Emissionsspektren der 1150 Tage alten Probe nach Direktanregung unter 578,60 und 579,21 nm. Rechts: Das Verhältnis der Flächen der  ${}^7F_2$  zur  ${}^7F_1$ -Bande gegen die Anregungswellenlänge aufgetragen

${}^7F_2$ -Bande zur Fläche der  ${}^7F_1$ -Bande gegen die Anregungswellenlänge aufgetragen wird. Ein solcher Plot ist im rechten Teil der Abbildung 5.2 zu sehen. Dieses Verfahren konnte auf Grund zu geringer Signal-zu-Rauschen-Verhältnisse nicht bei der 450 Tage alten Probe durchgeführt werden. Es ist zum einen ersichtlich, dass die Stärke der Komplexierung zum Excitationsmaximum hin zunimmt und bei circa 579,5 nm ein Maximum erreicht. Zudem erhöht sich das Verhältnis mit zunehmender Reaktionszeit, was auf einen fortschreitenden Einbau in oberflächennahe Schichten annehmen lässt. Die älteste Probe dagegen zeigt wiederum ein geringeres Verhältnis und eine andere Verteilung, was zusammen mit der abnehmenden Halbwertsbreite auf eine besser definierte Speziation hindeutet, bei der die Europiumzentren zwar weniger komplexiert sind, jedoch die Symmetrie der Koordinationssphäre stark zunimmt.

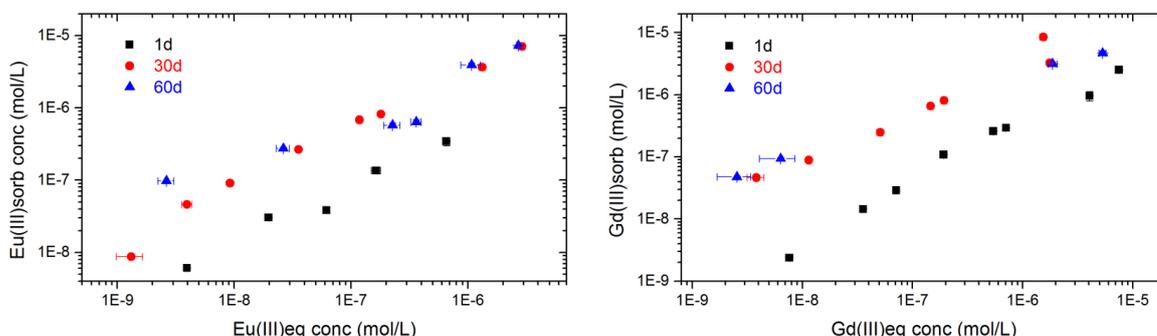
In Tabelle 5.2 sind die ermittelten Lebensdauern der Fluoreszenz aller Proben mit deren jeweils korrelierenden Zahl an koordinierenden Wassermolekülen zusammengefasst. Die Anpassung der Daten erfolgte monoexponentiell mit einer Beschränkung auf die ersten 1,5 ms des abklingenden Fluoreszenzsignals (längerlebige Komponenten waren nicht anwesend). Dies ermöglicht einen systematischen Vergleich der einzelnen, komplexen Systeme. Der generelle Trend der Erhöhung der Lebensdauern und die zunehmende Verdrängung von Wassermolekülen aus der ersten Koordinationssphäre zeigt auch hier, dass das sorbierte Europium mit zunehmender Kontaktzeit in eine geordnete Oberflächenspeziation übergeht und strukturell eingebaut wird. Es wurden für einige Proben auch Werte abseits des Excitationsmaximums ermittelt, um eine bessere Vorstellung von

den minoren Spezies zu gewinnen. Diese haben allgemein kürzere Lebensdauern und somit mehr Wassermoleküle gebunden– ein Trend, der in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung des Ligandenfeldes über das  $F_2/F_1$ -Flächenverhältnis steht.

**Tabelle 5.2:** Ermittelte Halbwertsbreiten und Lebensdauern mit jeweils korrelierender Zahl der  $H_2O$ -Moleküle der  $NaClO_4$ -Batch-Proben

Reaktionszeit (Tage)	Hauptspezies			Minore Spezies	
	FWHM (nm)	$\tau$ ( $\mu s$ )	$n(H_2O)$	$\tau$ ( $\mu s$ )	$n(H_2O)$
1	1,02	$380 \pm 10$	$2,2 \pm 0,5$	–	–
10	1,10	$360 \pm 10$	$2,4 \pm 0,5$	–	–
30	1,34	$600 \pm 15$	$1,2 \pm 0,5$	$506 \pm 8$ (578,10 nm)	$1,5 \pm 0,5$
450	1,61	$800 \pm 25$	$0,7 \pm 0,5$	–	–
1150	1,18	$820 \pm 75$	$0,7 \pm 0,5$	$521 \pm 18$ (578,60 nm) $640 \pm 20$ (579,20 nm)	$1,4 \pm 0,5$ $1,1 \pm 0,5$

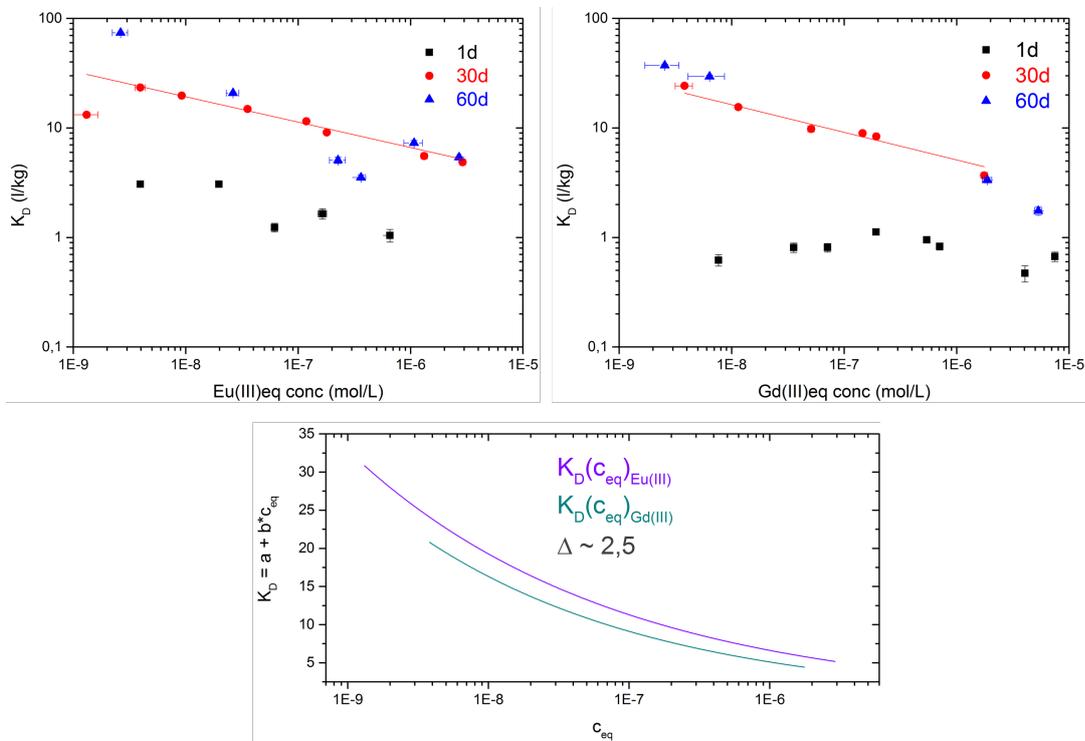
Die Sorption dreiwertiger Lanthanidionen mit  $NaClO_4$  als Hintergrundelektrolyt wurde quantitativ mittels ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) untersucht. Hierfür wurden  $Eu^{3+}$  und  $Gd^{3+}$  als Vertreter der Lanthanide gewählt. Die ermittelten Sorptionsisothermen für beide Ionen bei drei unterschiedlichen Kontaktzeiten sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Da nach einem Tag üblicherweise nicht davon auszuge-



**Abb. 5.3:** Sorptionsisothermen der Lanthanide  $Eu(III)$  (links) und  $Gd(III)$  (rechts) als Auftragung der Konzentration adsorbierter Ionen (mol/l) in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration der Ionen (mol/l).  $pH = 8,3$ ;  $[NaClO_4] = 10^{-2}$  mol/l

hen ist, dass sich ein Gleichgewicht zwischen den in Lösung vorliegenden und den an Calcit sorbierten Ionen eingestellt hat, ist die Sorption nach einem Tag Kontaktzeit erwartungsgemäß geringer als bei höheren Kontaktzeiten. Nach 30 und 60 Equilibrierzeit jedoch sind die Werte im Rahmen der Messgenauigkeit in guter Übereinstimmung

miteinander. Bei doppelt logarithmischer Auftragung der sorbierten gegen die Gleichgewichtskonzentration der Ln(III)-Ionen ergibt sich für beide Elemente ein nahezu linearer Verlauf. Ein solcher linearer Verlauf der Isotherme ist für die eingesetzten niedrigen Konzentrationen an Ln(III) zu erwarten, da hier noch keine Sättigungsprozesse an der Oberfläche eintreten. Dies vereinfacht eine Berechnung von Verteilungskoeffizienten  $K_D$ . Es wurde hierfür das Verhältnis aus der Konzentration sorbierter Ionen zu der Konzentration der Ionen in Lösung gebildet. Auf Grund der identischen Reaktionsführung für beide Lanthanide ist eine Anpassung bezüglich fest-zu-flüssig Verhältnis, Ionenstärke oder ähnlichem nicht notwendig. Die ermittelten Verteilungskoeffizienten  $K_D$  für Eu(III) und Gd(III) (Abbildung 5.4) sind in guter Übereinstimmung miteinander. Der Vertei-

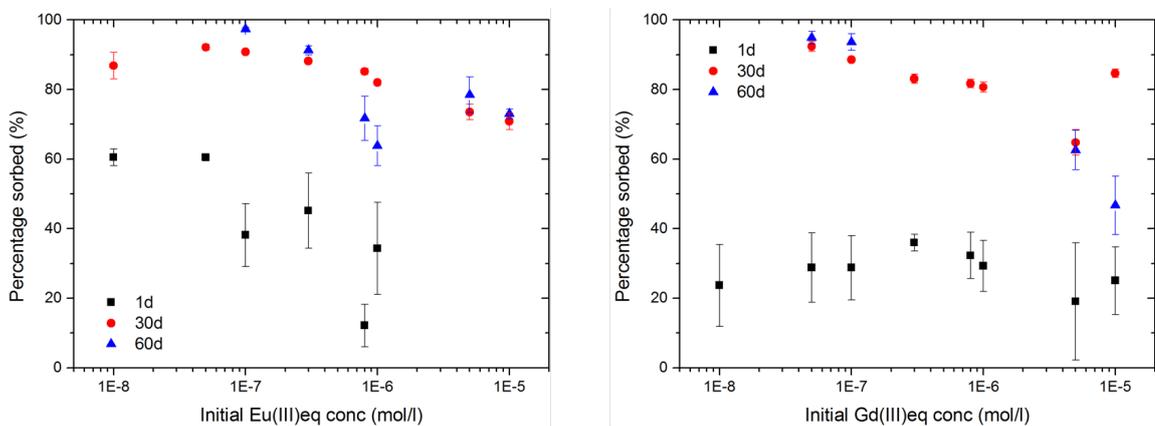


**Abb. 5.4:** Verteilungskoeffizienten der Lanthanide Eu(III) (links oben) und Gd(III) (rechts oben) in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration der Ionen in Lösung (mol/l), unten: direkter Vergleich der  $K_D$ -Verläufe für Eu und Gd

lungskoeffizient zeigt eine klare Abhängigkeit von der Konzentration der Lanthanidionen in Lösung (beziehungsweise der initialen Konzentration) und sinkt mit zunehmender Ln(III)-Konzentration. Dieser Trend ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen von *Galunin et al.* und erklärt sich durch die sinkende Anzahl an Sorptionsplätzen an der Oberfläche [88]. Weiterhin können unterschiedliche Sorptionsplätze und -mechanismen den Verlauf erklären. So erfolgt eine reine Oberflächensorption an den vorhandenen

Sorptionsplätzen nur im Konzentrationsbereich von  $\approx 5 \times 10^{-7}$  mol/l (abgeschätzt nach Daten aus [94]). Eine lineare Anpassung der  $K_D$ -Werte wurde für die Datenreihen nach 30 Tagen Kontaktzeit durchgeführt. Der direkte Vergleich der Ausgleichsgeraden (bei halblogarithmischer Auftragung) ist im rechten Teil der Abbildung gezeigt. Ein Versatz von  $\approx 2,5$  zeigt, dass der Verteilungskoeffizient für Gd(III)-Ionen kleiner ist als der für Eu(III). Dies stimmt mit dem allgemeinen Trend überein, bei dem mit steigender Ordnungszahl der Lanthanide der Verteilungskoeffizient bei Mitfällungsreaktionen sinkt [87, 90].

Bei beiden Elementen fällt auf, dass eine Kontaktzeit von einem Tag nicht ausreichend für eine Gleichgewichtseinstellung ist. Der prozentuale Anteil der Konzentration des sorbierten Ln(III)-Ions an der initialen Konzentration ist in Abbildung 5.5 gezeigt.

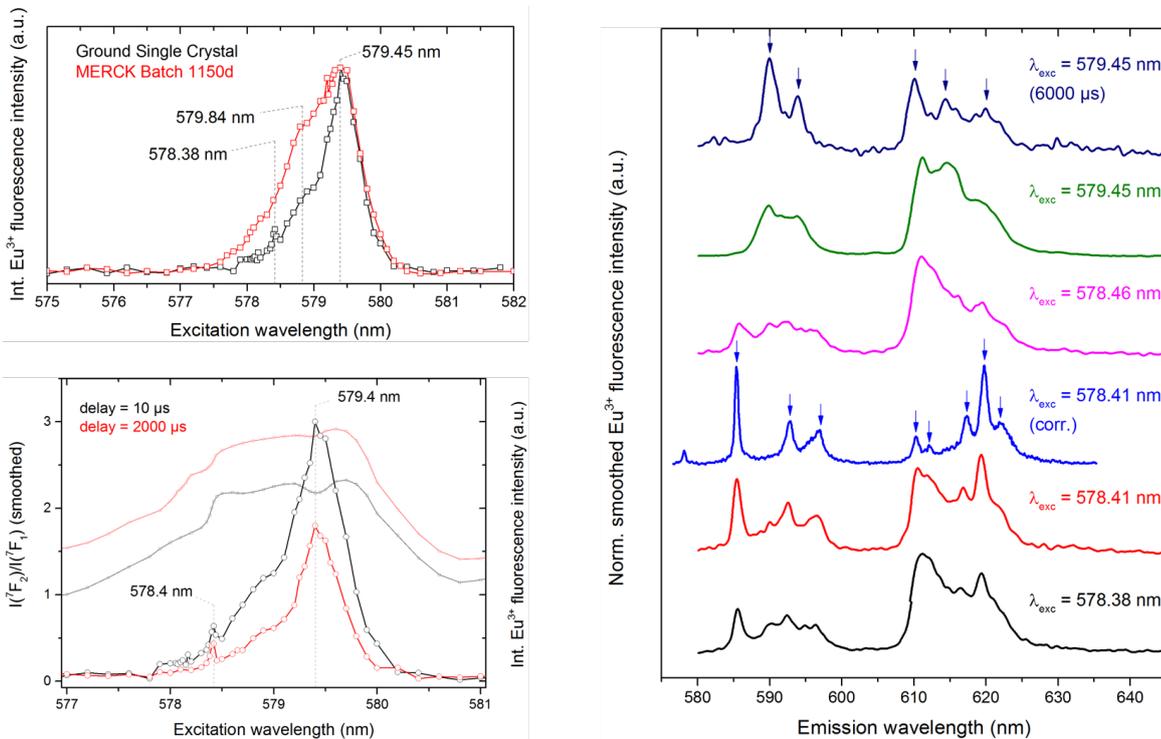


**Abb. 5.5:** Links: Anteile der sorbierten Ionen an der initialen Menge Ln(III) in Prozent

Demnach ist eine (nahezu) quantitative Sorption festzustellen, die für niedrige Konzentrationen ( $c < 10^{-7}$  mol/l) mehr als 90% beträgt. Der prozentuale Anteil fällt mit steigender Konzentration an Lanthanidionen– ein Verhalten, das durch die zunehmende Besetzung von Sorptionsplätzen zusammenhängt. Ein signifikanter Unterschied nach einem Tag Kontaktzeit, also vor der Gleichgewichtseinstellung, findet sich beim Vergleich der beiden Elemente. Während Europium konzentrationsabhängig zwischen 20 und 60 % Sorption zeigt, sind dies bei Gadolinium konstant etwa 30 %. Dies deutet auf einen kinetischen Effekt hin, sodass Europium nicht nur stärker sondern auch schneller an Calcit sorbiert wird.

Vergleichend zu den Untersuchungen mit Calcitpulver der Firma MERCK wurde auch die Sorption von Eu(III) an einem aufgemahlene Calcit-Einkristall beleuchtet. Dieses Pulver hat eine etwas höhere spezifische Oberfläche von  $1,1 \text{ m}^2/\text{g}$  im Vergleich zu  $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$  des MERCK-Calcits. Site-selektive TRLFS dieser Probe nach fünf Tagen Re-

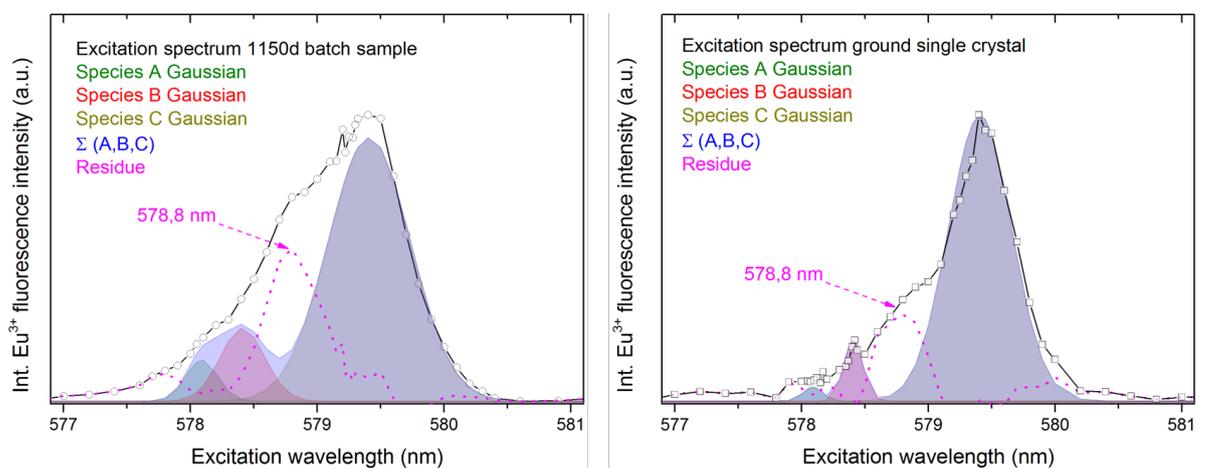
aktionszeit sind in Abbildung 5.6 gezeigt.



**Abb. 5.6:** Links: Excitationsspektren des aufgemahlene Calcits in Kontakt mit Eu(III) und NaClO<sub>4</sub> nach fünf Tagen Kontaktzeit. [Eu<sup>3+</sup>] = 5 × 10<sup>-7</sup> mol/l, [NaClO<sub>4</sub>] = 10<sup>-2</sup> mol/l

Das Excitationsspektrum der Probe zeigt eine beginnende Separation der einzelnen Eu(III)-Spezies mit Peaks bei  $\lambda_{exc} = 578,38; 579,84$  und  $579,45$  nm. Diese Peakpositionen sind in guter Übereinstimmung mit den aus dem Calcitreferenzsystem bekannten Inkorporationsspezies. Die Emissionsspektren im rechten Teil der Abbildung zeigen eine starke Überlappung der einzelnen Spezies, die eine Auswertung schwierig macht. Die kurzlebige Spezies bei  $579,45$  nm entspricht in ihrer spektralen Form der oben besprochenen Sorptionsspezies. Bei einer langen Auslösezeit der Kamera von  $6$  ms ist eine definierte Aufspaltung der Emissionbanden zu erkennen, die der eines Eu(III)-Ions auf einem Calciumgitterplatz entspricht. Bei dieser Anregungswellenlänge scheinen also zwei sehr unterschiedliche Spezies angeregt zu werden. Die Spezies bei  $578,41$  nm wurde durch Abziehen des Spektrums der überlagernden Sorptionsspezies als interstitiell eingebautes Eu(III) identifiziert. Das integrale Verhältnis der  ${}^7F_2$  und  ${}^7F_1$ -Banden zeigt eine Zunahme der Asymmetrie der Eu(III)-Koordinationsphäre. Das Verhältnis steigt bis auf ein Maximum von  $2,8$  bei  $579,6$  nm an und folgt damit dem generellen Verlauf des Excitationsspektrums. Ein lokales Minimum des Verhältnisses bei  $579,4$  nm fällt mit der strukturell eingebauten Eu(III)-Spezies C zusammen.

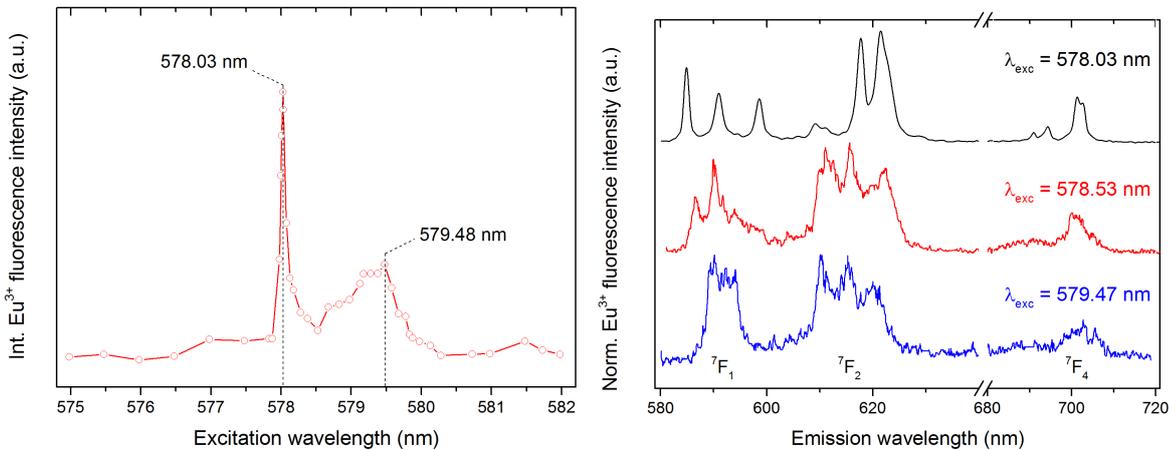
Die Abschätzung einer Speziation durch Peakentfaltung mittels Normalverteilungskurven, die die Spezies A, B und C abbilden, ist in Abbildung 5.7 für zwei Proben gezeigt. Aus den Summenkurven beziehungsweise den Residuen wird ersichtlich, dass eine Wiedergabe der Excitationsspektren durch die Addition dreier Kurven nicht vollständig möglich ist. Eine bisher unbekannte und nicht an Hand ihrer Emission charakterisierbare Spezies bei ungefähr 578,8 nm ist beiden Darstellungen zu entnehmen. Die Entfaltung zeigt, dass die Sorption an der Calcitoberfläche in mindestens vier einzelnen Spezies resultiert, die jedoch (teilweise) innerhalb kurzer Zeit in bekannte, geordnete Spezies übergehen können. Als Endpunkte des Prozesses sind die Spezies A, B und C des Referenzsystems anzunehmen.



**Abb. 5.7:** Excitationsspektren der Eu-Sorptionsproben an MERCK-Calcit nach 1150 Tagen (links) und aufgemahlenem Calcit (rechts) mit eingefügten Gauß'schen Normalverteilungspeaks der Spezies A, B und C als Fit der Speziation

### 5.3 Das Sulfatsystem

Sulfat ist eines der häufigsten Ionen in Grund- und Porenwässern, weswegen ihm eine wichtige Rolle bezüglich der Reaktivität von Calcit zukommt. Konzentrationen von bis zu 0,84 mol/l wurden zum Beispiel in Porenwässern des Tones in Boom, Belgien gefunden, der als Modellformation in der Endlagerforschung dient [117]. Die Sulfatkonzentration der im Folgenden beschriebenen Experimente betrug 5 mM, ein häufig auftretender Konzentrationsbereich [117]. Es ist bekannt, dass Sulfationen auf Grund ihrer hohen Komplexbildungskonstante mit Calciumionen Komplexe in Lösung bilden, wodurch sich die Löslichkeit von Calcit erhöht. In Abbildung 5.8 sind Excitations- und Emissionsspektren eines mit Europium dotierten Calcits in Gegenwart von Sulfat abgebildet. Es sind im Excitationsspektrum zwei eindeutig auszumachende Spezies zu sehen.

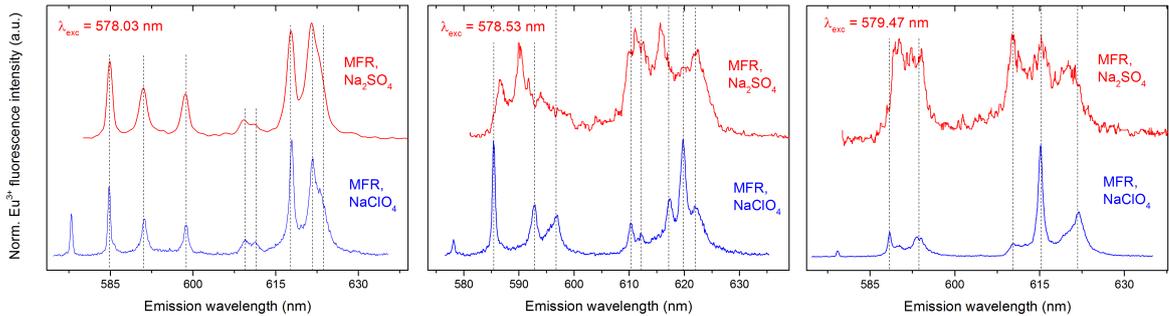


**Abb. 5.8:** Links: Excitationsspektrum des im Durchflussreaktor mit Europium dotierten Calcits in Anwesenheit von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Rechts: Emissionsspektren nach Anregung bei 578,03; 578,53 und 579,47 nm.  $[\text{Eu}^{3+}] = 5 \times 10^{-7}$  mol/l,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5 \times 10^{-3}$  mol/l, SI = 0,3

Während diejenige bei 578,03 nm einen sehr schmalen Peak aufweist und damit eine wohldefinierte Spezies darstellt, ist die zu hohen Wellenlängen verschobene Spezies bei 579,48 nm eher schlecht definiert. Der Bereich zwischen beiden Maxima könnte eine weitere Spezies enthalten, die mit dem zweiten, breiteren Peak überlagert ist. Alle drei Emissionsspektren sind im rechten Teil der Abbildung präsentiert und zeigen deutlich unterschiedliche Aufspaltungen und Charakteristika.

In Abbildung 5.9 ist ein Vergleich zwischen dem Referenzsystem (MFR-Experiment mit  $\text{NaClO}_4$ ) gezeigt, wobei die Peakpositionen der Emissionsbanden mit gestrichelten vertikalen Linien verdeutlicht sind. Aus diesem Vergleich ist ersichtlich, dass die erste Spezies bei 578,03 nm identisch mit der Sorptionsspezies des Referenzsystems ist. Sowohl die Anzahl der Peaks, die eine maximale Aufspaltung zeigen, als auch deren Position und Intensität untereinander sind in sehr guter Übereinstimmung. Ein Vergleich der Fluoreszenzlebensdauern unterstützt die Vermutung, dass es sich hierbei um dieselbe Spezies handelt. Mit circa 400  $\mu\text{s}$  und den damit einhergehenden zwei koordinierenden Wassermolekülen (Tabelle 5.3) handelt es sich hierbei um einen innersphärischen Oberflächenkomplex, bei dem ein Großteil der Hydrathülle durch die Komplexierung mit Oberflächengruppen verdrängt wurde. Bei den beiden weiteren Spezies ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis deutlich schlechter, da beide eine recht geringe Intensität verglichen mit der Sorptionsspezies aufzeigen und zudem stark überlappen. Die Spezies bei 578,53 nm weist eine maximale Aufspaltung der <sup>7</sup>F<sub>1</sub>-Bande auf, während die <sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Bande dreifach aufgespalten ist. Durch Symmetriebetrachtungen folgt, dass eine maximale Aufspaltung der <sup>7</sup>F<sub>1</sub>-Bande eine maximale Aufspaltung der <sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Bande bedingt. Die Anwesenheit zusätzlicher Peaks, die mit den drei Hauptpeaks der Emission überlagern, kann durch die schlech-

te Auflösung nicht ausgeschlossen werden. Die Lebensdauer entspricht mit über drei Millisekunden der einer in die Calcitmatrix eingebauten Spezies. Der Vergleich mit der interstitiellen Einbauspezies des Referenzsystems zeigt dagegen recht deutlich, dass hier keine Übereinstimmung herrscht. Es kann somit angenommen werden, dass zwar ein Einbau stattgefunden hat, jedoch nicht auf einem Ca(II)-Gitterplatz, der eine hexagonale Symmetrie mit entsprechender Aufspaltung hervorrufen würde. Die dritte Spezies bei



**Abb. 5.9:** Emissionsspektren der Sulfat-MFR-Probe (rot) im direkten Vergleich mit den Spezies des Calcit-Referenzsystems (blau)

579,48 nm ist auf Grund ihrer geringen Emissionsintensität nicht ausreichend charakterisierbar. Während die mindestens dreifache Aufspaltung der  ${}^7F_2$ -Bande noch recht klar zu erkennen ist, kann eine zweifache Aufspaltung der  ${}^7F_1$ -Bande nicht mit Sicherheit angenommen werden. Dieses Aufspaltungsmuster ist dem der geordneten Einbauspezies recht ähnlich, wodurch eine vergleichbare, jedoch weniger kristallin definierte Symmetrie des Europiumions angenommen werden könnte. Dies ist auch in Übereinstimmung mit der kurzen Lebensdauer bei dieser Anregungswellenlänge, die mit vier koordinierenden Wassermolekülen korreliert. Der verhältnismäßig hohen Intensität der  ${}^7F_1$ -Bande im Vergleich mit der  ${}^7F_2$ -Bande kann ein schwächeres Ligandenfeld des Ions zu Grunde liegen. Die teilweise erhaltene Hydrathülle zusammen mit einer möglichen Komplexierung durch Sulfat wäre hierfür eine Erklärung.

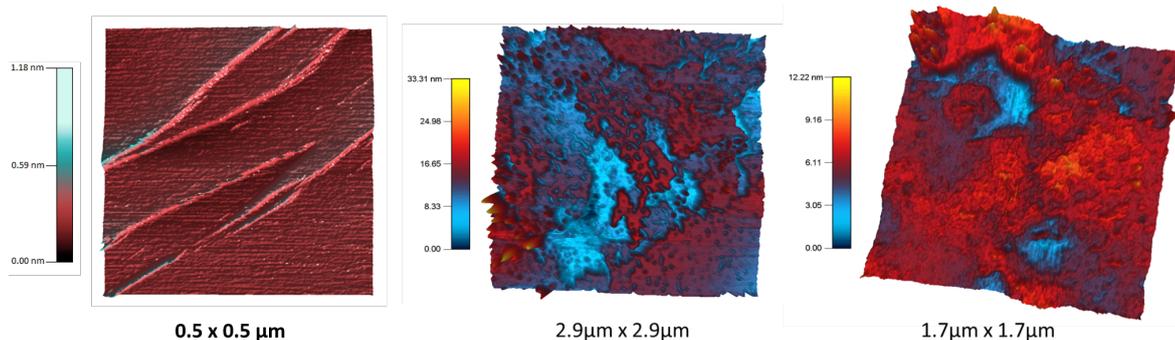
**Tabelle 5.3:** Ermittelte Lebensdauern und Zahl der  $H_2O$ -Moleküle der  $Na_2SO_4$ -MFR-Probe

Anregungswellenlänge (nm)	$\tau_1(\mu s)$	$n_1(H_2O)$	$\tau_2(\mu s)$	$n_2(H_2O)$
578,03	$400 \pm 10$	$2,0 \pm 0,5$	—	—
578,41	$3250 \pm 250$	$0,0 \pm 0,0$	—	—
579,53	$230 \pm 15$	$4,0 \pm 0,5$	—	—

Die eingangs erwähnte Komplexierung von Calciumionen der Calcitmatrix durch Sulfat resultiert in einer erhöhten Löslichkeit der Festphase. Für das MFR-Experiment wurden

die Konzentrationen an  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  nicht an diesen Effekt angepasst, um eine bessere Vergleichbarkeit der Systeme untereinander zu gewährleisten. Hierdurch verringerte sich der Sättigungsindex für Calcit, was zu einem geringeren Aufwachsen von Calcit auf den Keimkristallen führt. Dass dennoch ein Einbau während des Calcitwachstums ( $\text{SI} > 0$ ) stattfand, kann über die Anwesenheit der hochgeordneten Sorptionspezies bei 578,03 nm und der neuen Einbauspezies bei 578,53 nm geschlossen werden, jedoch wäre ein Einbau der letzteren auch während des Rekristallisationsprozesses unter Gleichgewichtsbedingungen denkbar.

Um den Komplexierungseffekt und die teilweise Auflösung der Spaltfläche unter Bedingungen nahe des Gleichgewichts näher zu untersuchen, wurden Calciteinkristalle einen Tag in calcitgesättigter Lösung mit einer Konzentration von 1 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gelagert. Oberflächenuntersuchungen wurden mittels AFM durchgeführt. Zwei topografische Bilder bei niedrigen Auflösungen sind in Abbildung 5.10 zur Übersicht über morphologische Änderungen der Oberfläche gezeigt. Es sind gerade im mittleren Bildausschnitt

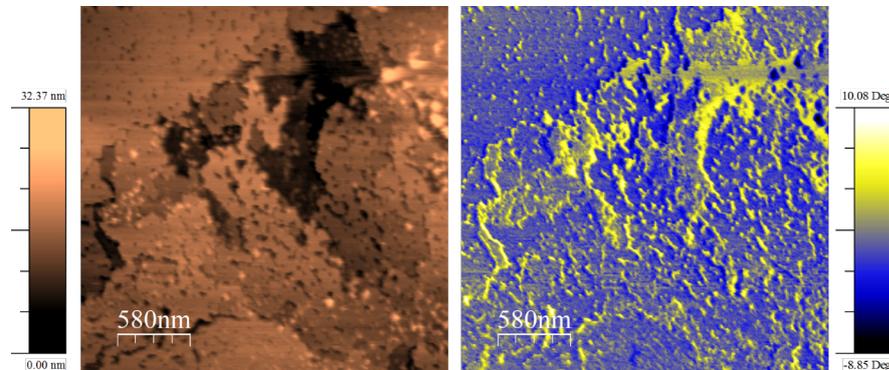


**Abb. 5.10:** Dreidimensionale, topografische Darstellung der Calcit(104)-Spaltfläche (links) und nach Kontakt mit einer 1 mM sulfathaltigen Lösung (Mitte und rechts)

sehr deutlich Auflösungseffekte zu beobachten, die sich in Ätzlöchern auf den planaren Flächen zeigen. Zusätzlich sind Stufen und Kanten des Kristalls stark angegriffen und verdeutlichen das drastische Ausmaß der partiellen Auflösung der Oberfläche, das durch die Anwesenheit von Sulfat ausgelöst wird. Ein etwas kleinerer Ausschnitt ist in der rechten Abbildung gezeigt, bei dem zusätzlich erkennbar ist, dass die Oberfläche ihr glattes Erscheinungsbild eingebüßt hat. Zusammen mit den auftauchenden Vertiefungen und abgerundeten, teils angelösten Kanten, sind hier vor allem Unebenheiten auf den höheren (in rot gehaltenen) Flächen zu erkennen. Höhenunterschiede von mehreren Nanometern auf diesen Flächen sind für unveränderten Calcit sehr ungewöhnlich und lassen deutlich erkennen, dass Material aus der Oberfläche gelöst wurde.

Weitere Informationen können erhalten werden, indem der Phasenkontrast zusammen mit der Topografie betrachtet wird. In den Abbildungen 5.11 und 5.12 sind jeweils links

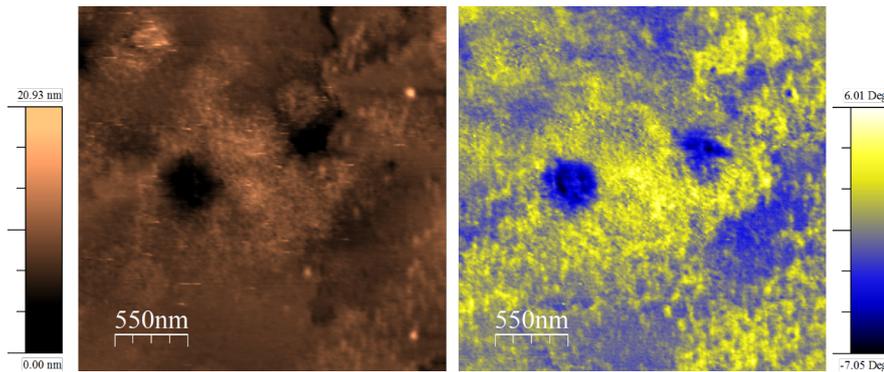
die topografische und rechts die Phasen-Ansicht gezeigt. Der Phasenkontrast in bei-



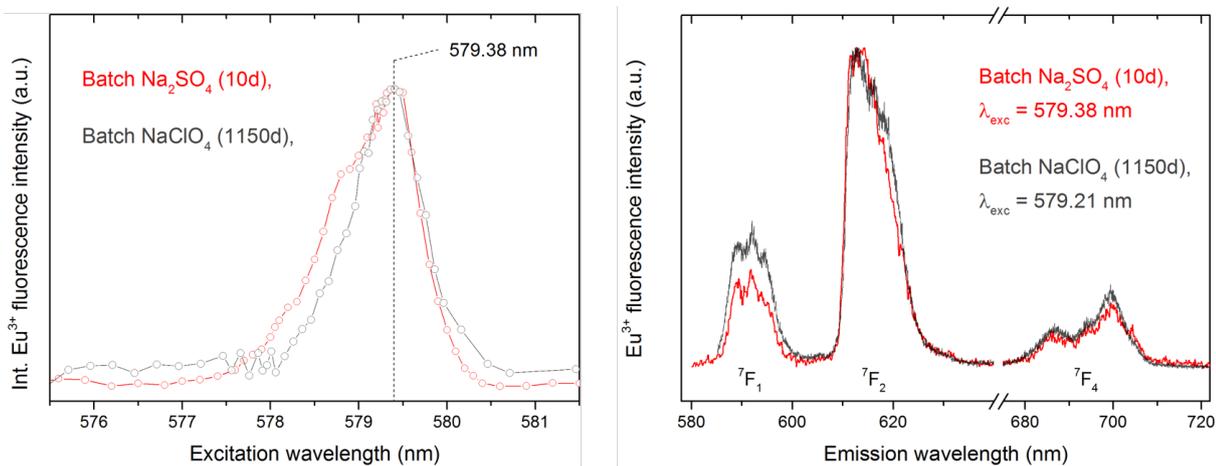
**Abb. 5.11:** Zweidimensionale, topografische und Phasen-Darstellung der Calcit(104)-Spaltfläche nach Kontakt mit einer sulfathaltigen (1 mM) Lösung, Bildausschnitt  $2,9 \times 2,9 \mu\text{m}$

den Bildausschnitten zeigt deutlich, dass eine Verschiebung der Phase der Cantilever-Schwingung von circa  $10$  bis  $15^\circ$  gewisse Bereiche unterscheidet. Bei niedriger Auflösung sind gelbe Stellen zumeist in Bereichen anzutreffen, die tiefer liegen als die in der Topografie hellen, planaren Flächen des Kristalls. Ätzlöcher, Vertiefungen, aber auch Kanten scheinen eine andere chemische Beschaffenheit aufzuweisen als der Rest der Oberfläche. Bei höherer Auflösung sind die erhöhten Bereiche, die sich durch ihre amorphe Beschaffenheit kennzeichnen, gelb im Phasenkontrastbild dargestellt (siehe Abbildung 5.12). Dies kann auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen leistet allein der Höhenunterschied einen Beitrag zur Phasenverschiebung, jedoch nicht vollständig, da einige tiefer gelegene Stellen im Phasenbild blau dargestellt sind. Zum anderen kann hierfür eine unterschiedliche Wasserstruktur an der Oberfläche verantwortlich sein. Diese kann beispielsweise dadurch zustande kommen, dass sich das gelöste Calcitmateriale in Form einer amorphen Phase noch nahe der Stelle befindet, aus der es herausgelöst wurde. Durch die Komplexierung mit Sulfationen und den lokalen Verbleib an der Oberfläche können Dichteschwankungen und Veränderungen der Struktur des umgebenden Wassers ausgelöst werden, die sich in einer Verschiebung der Phase äußern. Hierfür spricht vor allem die Tatsache, dass die hellgelben Strukturen, die nicht planar und damit ungeordnet erscheinen, nur an den Kanten und oberhalb von Vertiefungen anzutreffen sind.

Laserspektroskopische Untersuchungen einer Probe unter Bedingungen nahe des Gleichgewichts zeichnen ein anderes Bild als die Experimente unter Wachstumsbedingungen im Durchflussreaktor. Die Reaktionszeit von zehn Tagen reicht aus, um auftretende Effekte sichtbar werden zu lassen. In Abbildung 5.13 sind das Excitations- sowie Emissionsspektrum dieser Sulfatprobe (rot) im Vergleich mit der ältesten Probe des  $\text{NaClO}_4$ -Systems (grau) zu sehen. Die im Vergleich zum Wachstumsexperiment simple Speziation des Eu-



**Abb. 5.12:** Zweidimensionale, topografische und Phasen-Darstellung der Calcit(104)-Spaltfläche nach Kontakt mit einer sulfathaltigen Lösung (1 mM), Bildausschnitt  $2,75 \times 2,75 \mu\text{m}$



**Abb. 5.13:** Links: Excitationsspektrum der Calcit-Batchprobe in Anwesenheit von 5 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Rechts: Emissionsspektrum nach Anregung im Maximum des Excitationsspektrums bei 579,38 nm. Zum Vergleich wurden die Spektren der 1150 Tage alten  $\text{NaClO}_4$ -Batch-Probe eingefügt.

ropiums in dieser Probe mit einem einzelnen, breiten Peak im Excitationsspektrum bei 579,38 nm zeigt bereits, dass der oben beschriebene Einfluss des Sulfations bis auf eine Schulter bei  $\approx 578,5 \text{ nm}$  hier keine starke Auswirkung zeigt. Die Emission der Hauptspezies ist in sehr guter Übereinstimmung mit derjenigen, die bereits als Sorptionspezies an Calcit identifiziert wurde. Jedoch unterscheidet sie sich in ihrer Asymmetrie, bestimmt durch das  $\text{F}_2/\text{F}_1$ -Verhältnis, das mit einem Wert von 3,9 deutlich höher ausfällt als das der Referenz mit nur 2,6. Die geringe Auflösung zusammen mit der Form und vermutlich maximalen Aufspaltung der  ${}^7\text{F}_J$ -Banden sind ein starkes Indiz für eine schlecht definierte Spezies mit niedriger Symmetrie, bei der eine Vielzahl äußerst ähnlicher Spezies mit nur geringen Unterschieden des Ligandenfeldes zu einer Verbreiterung des Excitationspeaks führen. Die Fluoreszenzlebensdauer wurde durch monoexponentielle Anpassung dreier

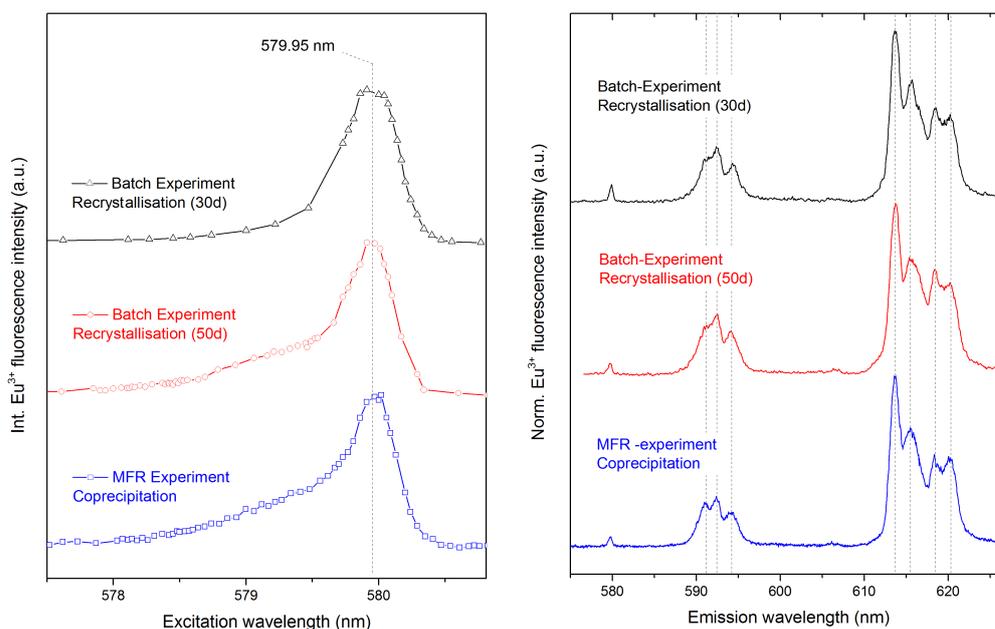
Wiederholungsmessungen (bei derselben Wellenlänge und Einstellungen) und anschließender Mittelung mit  $690 \mu\text{s}$  bestimmt, was einer Hydratisierung von  $0,6 \pm 0,5$  Wassermolekülen entspricht – einem innersphärischen Oberflächenkomplex, einem Oberflächeneinbau oder einer Sorptionsspezies mit zusätzlicher Komplexierung durch  $\text{SO}_4^{2-}/\text{CO}_3^{2-}$ . Europiumsulfato-Komplexe spielen in Lösung bei diesen Bedingungen zwar nur eine untergeordnete Rolle, jedoch eine lokale Aufkonzentration an der Grenzfläche das Komplexierungsgleichgewicht verschieben.

## 5.4 Das Nitratsystem

### Einfluss auf die Eu(III)/Calcit-Wechselwirkung

Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse belegen einen Effekt auf die Calcitoberfläche und -reaktivität durch die Anwesenheit von  $\text{NO}_3^-$  bereits im Spurenkonzentrationsbereich. Nitrat kommt vor allem in oberflächennahen Böden und Grundwässern vor, wobei Konzentrationen mit zunehmender Tiefe abnehmen. Außerdem kann es zu einer Kontamination des Nahfelds eines Endlagers durch die Einbringung technischer Materialien und aus der Verwendung von  $\text{HNO}_3$  bei der Wiederaufarbeitung kommen.

Die Wechselwirkung dreiwertigen Europiums mit Calcit wird durch die Anwesenheit von  $\text{NaNO}_3$  in Lösung erheblich beeinflusst. Site-selektive TRLFS zeigte eine unterschiedliche Speziation im Vergleich zum  $\text{NaClO}_4$ -System. In Abbildung 5.14 sind die Excitationsspektren sowie deren zugehörige Emissionsspektren nach Anregung in der stärksten Bande gezeigt. Eine einzige, relativ breite Spezies bei  $\lambda_{exc} = 579,95 \text{ nm}$  wurde für beide experimentellen Ansätze gefunden. Diese Spezies tritt in keinem der anderen betrachteten Systeme auf. Mit einer Halbwertsbreite von  $\approx 0,5 \text{ nm}$  ist diese nur halb so breit verteilt wie die für Calcit übliche Sorptionsspezies mit  $1,0 - 1,2 \text{ nm}$ , jedoch deutlich weniger definiert als die Einbauspezies auf einem  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz mit nur  $0,20 \text{ nm}$  Halbwertsbreite. Hervorzuheben ist hierbei, dass diese Spezies sowohl unter Rekristallisationsbedingungen nahe dem Gleichgewicht als auch bei Übersättigung von Calcit während des Wachstums der Calcitkristalle auftritt und die bekannten Einbau- und Sorptionsspezies komplett unterdrückt werden. Die Emissionsspektren in Abbildung 5.14 wurden nach Anregung dieser Spezies bei  $579,95 \text{ nm}$  mit hochauflösenden Gittern ( $1200 \text{ l/mm}$ ) aufgenommen. Die Aufspaltung der  ${}^7\text{F}_1$ -Bande ist dreifach und somit maximal, während die  ${}^7\text{F}_2$ -Bande nur vier klar zu identifizierende Peaks aufweist. Es kann aber auch hier wieder eine maximale Aufspaltung angenommen werden, da die dreifache Aufspaltung der  ${}^7\text{F}_1$ -Bande dies bedingt. Die Eigenschaften der Emissionsspektren sind in guter Übereinstimmung mit den Halbwertsbreiten der Excitationsspektren, die nahe legen, dass die vorliegende Spezies zwar wohldefiniert ist, jedoch nicht auf einem



**Abb. 5.14:** Links: Excitationsspektren der Rekristallisationsexperimente ( $SI = 0$ ) bei zwei Kontaktzeiten und des Mitfällungsexperiments ( $SI = 1,1$ ; jeweils  $[\text{NaNO}_3] = 10^{-6}$  mol/l). Rechts: Entsprechende Emissionsspektren nach Direktanregung; Aufspaltung der  ${}^7F_1$ - und  ${}^7F_2$ -Banden sind durch vertikale Linien verdeutlicht.

Kristallgitterplatz eingebaut wurde.

Die Spektren zeigen keine Änderung über einen Zeitraum von zwei Monaten. Die Schulter an der linken Flanke des Peaks in den Excitationsspektren spricht für zusätzliche Spezies, die allerdings durch die spektrale Dominanz der nitratinduzierten Spezies nicht aufzulösen waren. Durch deren Lage um 579,4 nm kann angenommen werden, dass geringe Anteile des Europiums in Form verschiedener Calcitspezies vorliegen.

Die Fluoreszenzlebensdauern aller Proben sind im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu identisch und konnten sämtlich monoexponentiell angepasst werden. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

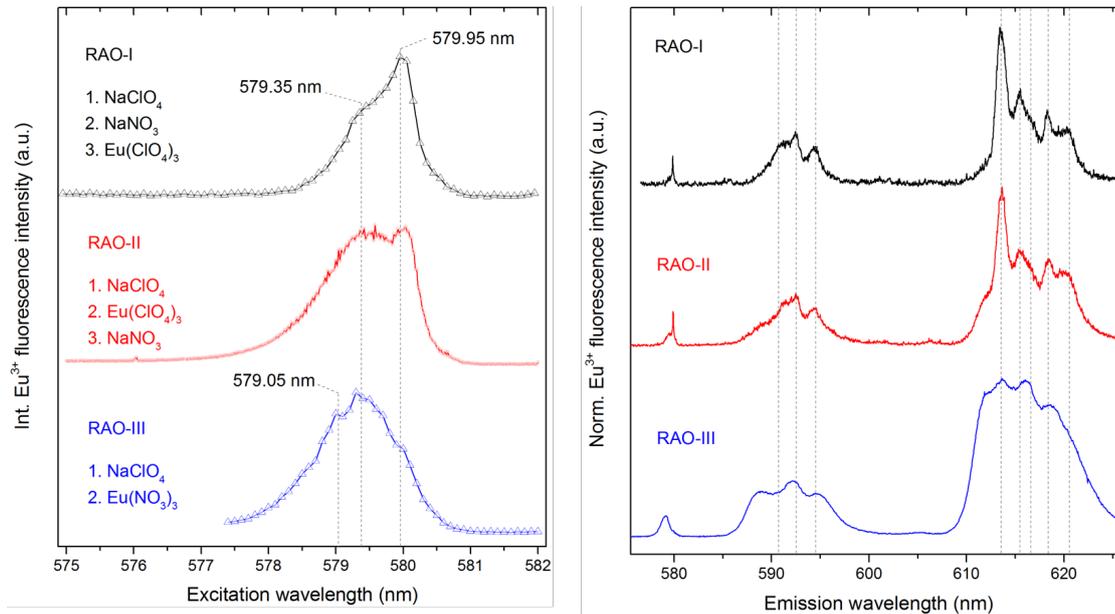
**Tabelle 5.4:** Ermittelte Lebensdauern und Zahl der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle der  $\text{NaNO}_3$ -Proben

Anregungswellenlänge (nm)	$\tau_1(\mu\text{s})$	$n_1(\text{H}_2\text{O})$
579,95	$580 \pm 50$	$1,2 \pm 0,5$
579,90	$540 \pm 60$	$1,4 \pm 0,5$
579,93	$670 \pm 70$	$1,0 \pm 0,5$

Die Tatsache, dass noch ein Wassermolekül in der ersten Koordinationssphäre der Eu-

Spezies gebunden ist, spricht für eine innersphärische Komplexierung des Eu(III)-Ions an der Oberfläche. Im Gegensatz zur bekannten Sorptionspezies an Calcit weist der  $^5D_0$ - $^7F_0$ -Übergang dieser Spezies jedoch eine weit höhere bathochrome Verschiebung und somit ein stärkeres Ligandenfeld auf. Da bei beiden Reaktionsführungen dieselbe Spezies dominiert, muss sich die Reaktivität der Calcitoberfläche nachhaltig verändert haben und die Wechselwirkung von Europium(III) mit selbiger auf diese Weise beeinflussen. Um zu verifizieren, dass der Elektrolyt  $\text{NaNO}_3$  für das veränderte Sorptions- und Einbauverhalten verantwortlich ist und eine Modifikation der Oberfläche stattfindet, die die Wechselwirkung bestimmt, wurden weitere fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Hierfür wurden Calcitpulver in calcitgesättigten Lösungen mit  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$  für eine kurze Reaktionszeit in Kontakt gebracht [113]. Die Konzentration an  $\text{NaNO}_3$  wurde dabei mit  $10 \mu\text{mol/l}$  gering gewählt und die Reihenfolge der Zugabe der Reaktanden variiert. Während beim ersten Ansatz zuerst  $\text{NaNO}_3$  sechs Tage mit dem Calcit equilibriert und anschließend Eu(III) zugegeben wurde (RAO-I), wurde die Reihenfolge beim zweiten Ansatz umgekehrt und zuerst Eu(III) sechs Tage mit Calcitpulver equilibriert und anschließend  $\text{NaNO}_3$  hinzugegeben (RAO-II). Beim dritten Experiment wurde  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  direkt zur Lösung gegeben (RAO-III). Allen Versuchen gemein ist die Einstellung der Ionenstärke über eine Zugabe von  $10^{-2} \text{ mol/l}$   $\text{NaClO}_4$ . Hiernach verblieben die Calcitpulver zur Gleichgewichtseinstellung für eine weitere Woche in Lösung und wurden danach mittels TRLFS untersucht. Abbildung 5.15 zeigt die Excitations- und Emissionsspektren der drei Proben.

Die Excitationsspektren zeigen dieselben Maxima bei 579,35 und 579,95 nm. Deren jeweilige relative Intensität, unterscheidet sich jedoch in den drei Systemen. Trotz der starken Überlappung der Excitationspeaks ist ersichtlich, dass die relativen Anteile der Spezies variiert. So ist die nitratinduzierte Spezies bei 579,95 nm beim ersten Experiment dominant, was darauf hindeutet, dass die vermutete Oberflächenmodifikation durch  $\text{NaNO}_3$  den Großteil der Calcitoberfläche verändert hat, sodass die Eu(III)-Ionen mit dieser wechselwirken. Durch die geringen Konzentrationen des Elektrolyts konnte jedoch auch eine gewisse Zahl an Eu(III)-Ionen mit der unveränderten Oberfläche reagieren und die bekannte Sorptionspezies ausbilden. Der Anteil dieser sorbierten Spezies ist beim zweiten Ansatz deutlich höher, was darauf schließen lässt, dass Eu(III) hier zuerst sorbierte und der anschließende oberflächenverändernde Effekt zumindest teilweise auch die bereits sorbierten Ionen betrifft. Durch die gleichzeitige Zugabe und die geringe Konzentration an  $\text{NaNO}_3$  dominiert im dritten System die bekannte Calcit-Sorptionspezies. In Form einer Schulter an der rechten Flanke des Hauptpeaks, die mit der Position der Nitratspezies übereinstimmt, ist diese auch hier anzutreffen – wenn auch in geringerem Anteil. Eine Abschätzung der relativen Anteile beider Spezies für alle drei Proben sowie



**Abb. 5.15:** Links: Excitationspektren der reihenfolgenabhängigen Batchexperimente mit Markierung beider Peaks durch vertikale, gestrichelte Linien. Rechts: Emissionsspektren nach direkter Anregung bei 579,95 nm.  $[\text{Eu}^{3+}] = 5 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ ,  $[\text{NaNO}_3] = 10^{-5} \text{ mol/l}$ ,  $[\text{NaClO}_4] = 10^{-2}$ ,  $\text{SI} = 0$

ermittelte Lebensdauern sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

**Tabelle 5.5:** Speziationsabschätzung für die Calcit-Sorptionsspezies und die durch Nitrat induzierte Spezies und Lebensdauern der reihenfolgenabhängigen Experimente mit  $\text{NaNO}_3$

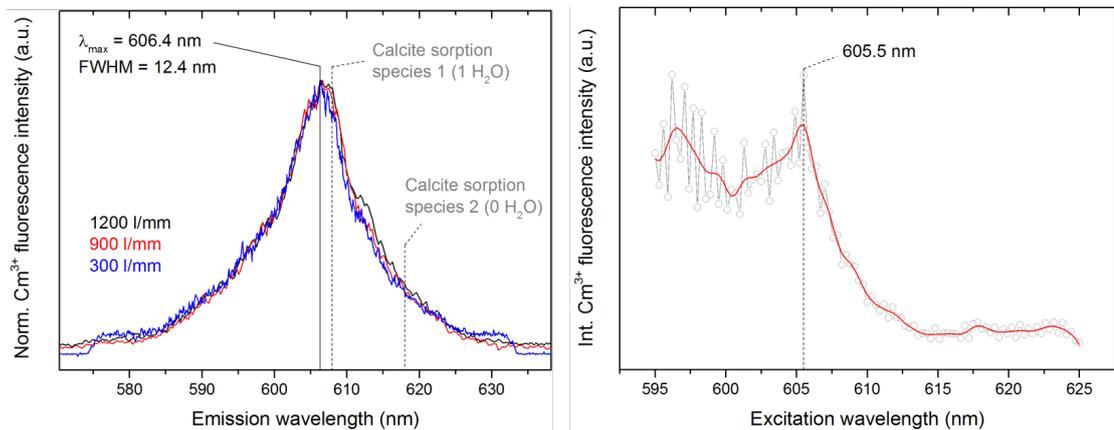
	Nitratspezies (579,95 nm)	Cc-Sorptionsspezies (579,35 nm)	$\tau_1$ ( $\mu\text{s}$ )	$n_1(\text{H}_2\text{O})$
RAO-I	21 %	79 %	$660 \pm 50$	$1,0 \pm 0,5$
RAO-II	36 %	64 %	$940 \pm 40$	$0,5 \pm 0,5$
RAO-III	$\approx 0\%$	97 %	$680 \pm 50$	$1,0 \pm 0,5$

Dieses Bild bestätigt sich auch bei Betrachtung der Emissionsspektren, von denen hier diejenigen nach Anregung bei 579,95 nm gezeigt sind. Die spektralen Charakteristika der Nitratspezies sind eindeutig zu erkennen und beim ersten Experiment nahezu als reines Spektrum dieser Spezies sichtbar. Beim zweiten Ansatz hingegen macht sich der höhere Anteil der Sorptionsspezies an der unveränderten Calcitoberfläche bemerkbar und führt zu einer Verbreiterung der Emission, die durch die spektrale Überlappung beider Spezies zu Stande kommt. Die Calcit-Sorptionsspezies dominiert in Probe 3 auch die Emission und die Überlappung mit der entsprechend weniger stark vertretenen Nitratspezies fällt entsprechend gering aus. Diese Beobachtungen machten eine nähere Untersuchung der

Oberfläche von Calcitkristallen in Gegenwart von  $\text{NaNO}_3$  nötig, um den vermuteten Effekt zu belegen.

### Einfluss auf die Cm(III)/Calcit-Wechselwirkung

Analog zu den Eu(III)-Experimenten wurden Untersuchungen mit Cm(III) als atomarer Sonde durchgeführt, um die Speziation an Calcit in Gegenwart von  $\text{NaNO}_3$  näher zu untersuchen. Diese wurden mittels TRLFS sowohl durch unselektive Anregung im UV als auch durch Direktanregung vorgenommen. Die Spektren eines Batch-Experiments mit 90 Tagen Reaktionszeit mit  $10^{-9}\text{mol/l}$   $\text{Cm}(\text{ClO}_4)_3$  und  $10^{-3}\text{mol/l}$   $\text{NaNO}_3$  sind in Abbildung 5.16 gezeigt. Die im linken Teil dargestellte Emission nach Anregung durch ultraviolette Laserstrahlung zeigt einen einzelnen Peak, dessen Position minimal abweicht von dem der ersten Sorptionsspezies an Calcit [75]. Eine site-selektive Untersuchung dieser Probe offenbart einen Excitationspeak (rechter Teil der Abbildung), der bei einer Anregungswellenlänge von 605,5 nm zu erkennen ist. Ein weiterer Peak bei geringeren Wellenlängen kann durch die identische Form der Emissionsspektren bei Anregung dieser Spezies als heiße Bande identifiziert werden, was bedeutet, dass auch hier nur eine einzelne Spezies dominiert.

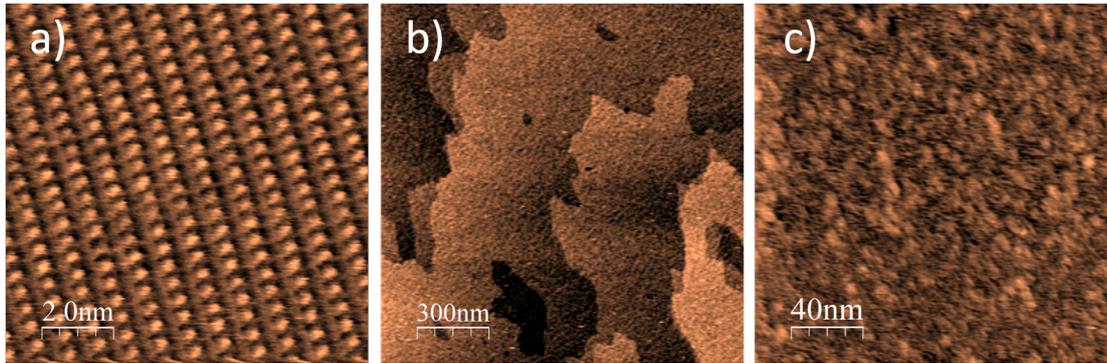


**Abb. 5.16:** Links: Emissionsspektren der Calcit-Rekristallisationsprobe in Anwesenheit von Cm(III) und  $\text{NaNO}_3$  bei verschiedenen Gitterauflösungen. Rechts: Excitationspektrum derselben Probe unter Direktanregung (schwankende Intensitäten wurden ausgeglichen).  $[\text{Cm}^{3+}] = 10^{-9}$ ,  $[\text{NaNO}_3] = 10^{-5}$  mol/l

### Untersuchung der Oberflächenmorphologie

Um die Oberflächenmorphologie in Kontakt mit  $\text{NaNO}_3$  gezielt zu untersuchen, wurden mikroskopische Untersuchungen mittels AFM durchgeführt. Hierfür wurden Calcitkristalle parallel zur (104)-Spaltfläche frisch gespalten und die Kristalle in zuvor mit  $\text{CaCO}_3$

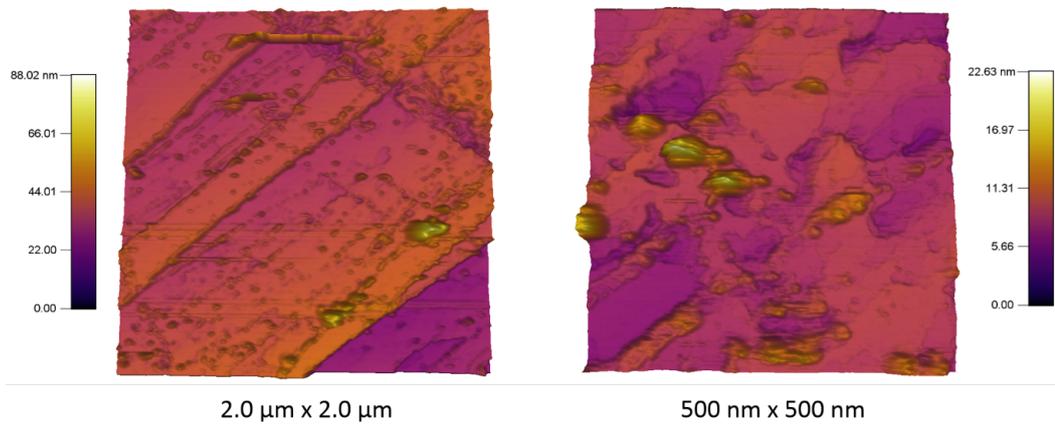
und Luft gesättigte Lösungen gegeben. Diese Lösungen enthielten  $\text{NaNO}_3$  in Konzentrationen von  $10^{-8}$  bis  $10^{-2}$  mol/l. Nach einer Kontaktzeit von 24 Stunden wurden die Kristalloberflächen hochaufgelöst *in situ* untersucht. Einen Überblick über die Topographie einer solchen Oberfläche bei  $10^{-3}$  mol/l  $\text{NaNO}_3$  gibt Abbildung 5.17.



**Abb. 5.17:** a) Zweidimensionale, topografische Darstellung der Calcit(104)-Spaltfläche nach Kontakt mit einer calcitgesättigten Lösung und einer calcitgesättigten  $\text{NaNO}_3$ -Lösung (1 mM) über 24 h [b) und c)]. a) 10 nm x 10 nm, b)  $1,5 \mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$ , c) 200 nm x 200 nm

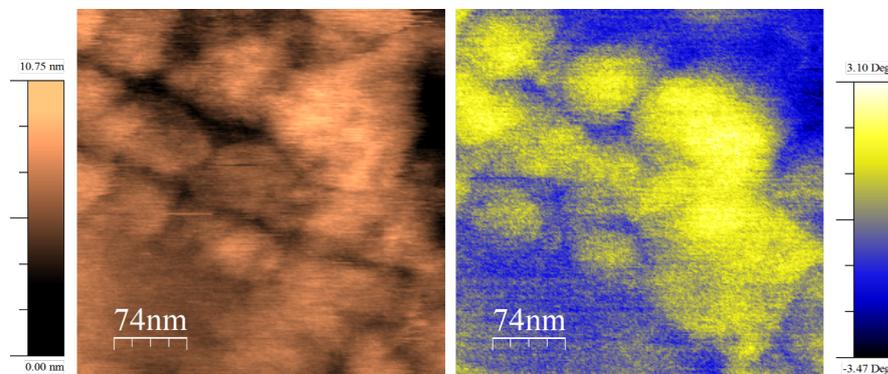
Deutlich zu erkennen ist die veränderte Kantenform des Calcits im Vergleich zu ungestörtem Calcit, (vgl. auch Abbildung 2.2) im linken Teil der Abbildung. Die rhomboedrischen Kanten sind einer unregelmäßigen, nicht mehr der kristallographischen Struktur folgenden Form gewichen. Zusätzlich sind Vertiefungen zu erkennen, die jedoch ebenfalls keine regelmäßige Struktur erkennen lassen. Hierbei handelt es sich offensichtlich um einen partiellen Auflösungseffekt an den Kanten, der sich zum Teil auch auf den ebenen Flächen zeigt. Bereits bei geringer Vergrößerung ist eine Erhöhung der Rauigkeit auf den Ebenen zu sehen, die bei höherer Auflösung noch besser sichtbar wird. Auf den Kristallflächen bilden sich Agglomerate von geringer Kristallinität, die mit der Spitze des Cantilevers bei entsprechender Druckausübung verschoben und von der darunter liegenden, harten Oberfläche entfernt werden können. Die Ausbildung dieser weichen, gelartigen Oberflächenschicht konnte bei Konzentrationen bis zu  $10^{-7}$  mol/l nachgewiesen werden [113]. Die teilweise Auflösung an den Kanten des Kristalls dagegen waren erst ab  $10^{-5}$  mol/l  $\text{NaNO}_3$  erkennbar. Eine dreidimensionale Darstellung der Oberfläche ist in Abbildung 5.18 gezeigt. Auf großen Skalen sind noch gerade Kanten erkennbar, jedoch sind auch hier bereits Vertiefungen auf den ebenen Flächen zusammen mit erhöhten Strukturen auf der Oberfläche erkennbar. Die rechte Abbildung zeigt deutlich den vielschichtigen Angriff des  $\text{NaNO}_3$ , der in einer Auflösung der Kantenstrukturen bis hin zu tiefen Ätzlöchern reicht.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Änderungen der Europium-Calcit-Wechselwirkung auf



**Abb. 5.18:** Dreidimensionale, topografische Darstellung der Calcit(104)-Spaltfläche nach Kontakt mit einer millimolaren  $\text{NaNO}_3$ , calcitgesättigten Lösung über vier Tage. Bildausschnitt links:  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ , rechts:  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$

eine Veränderung der kristallinen (104)-Oberfläche zurückzuführen ist. Eine weitere Unterscheidung der weichen, amorphen Schicht von der Kristalloberfläche ist durch die Verschiebung der Phase der Schwingung des Cantilevers oberhalb des Calcits in Abbildung 5.19 ersichtlich. Es lässt sich außerdem eine Orientierung der einzelnen Agglomerate

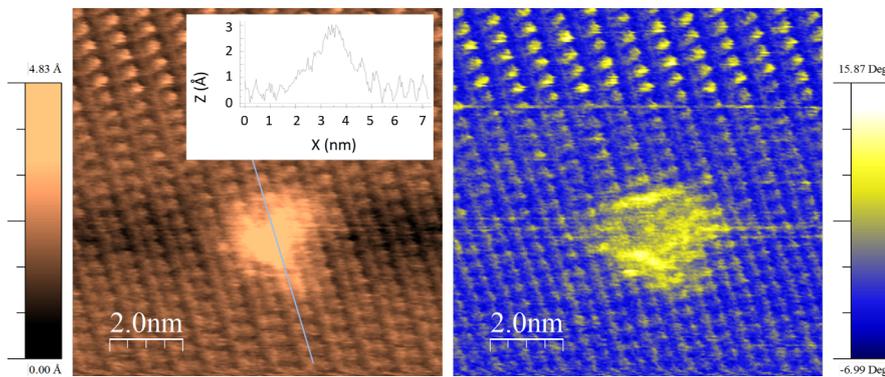


**Abb. 5.19:** Links: Zweidimensionale, topografische Darstellung der Calcit(104)-Spaltfläche nach Kontakt mit einer calcitgesättigten  $\text{NaNO}_3$ -Lösung (1 mM) über 24 h. Rechts: Phasenkontrastbild desselben Ausschnitts. Bildauflösung  $370 \text{ nm} \times 370 \text{ nm}$

entlang der Gitterstruktur des darunterliegenden Calcits erkennen. Dieser durch  $\text{NaNO}_3$  ausgelöste oberflächenmodifizierende Effekt ist ohne Weiteres nicht erklärbar, da im Gegensatz zu Sulfationen, die stabile Komplexe mit Calciumionen eingehen und damit die Löslichkeit von Calcit als Ganzes erhöhen, keine nennenswerte Komplexierung von  $\text{Ca}^{2+}$  durch  $\text{NO}_3^-$  bekannt ist.

### Mechanistische Einblicke

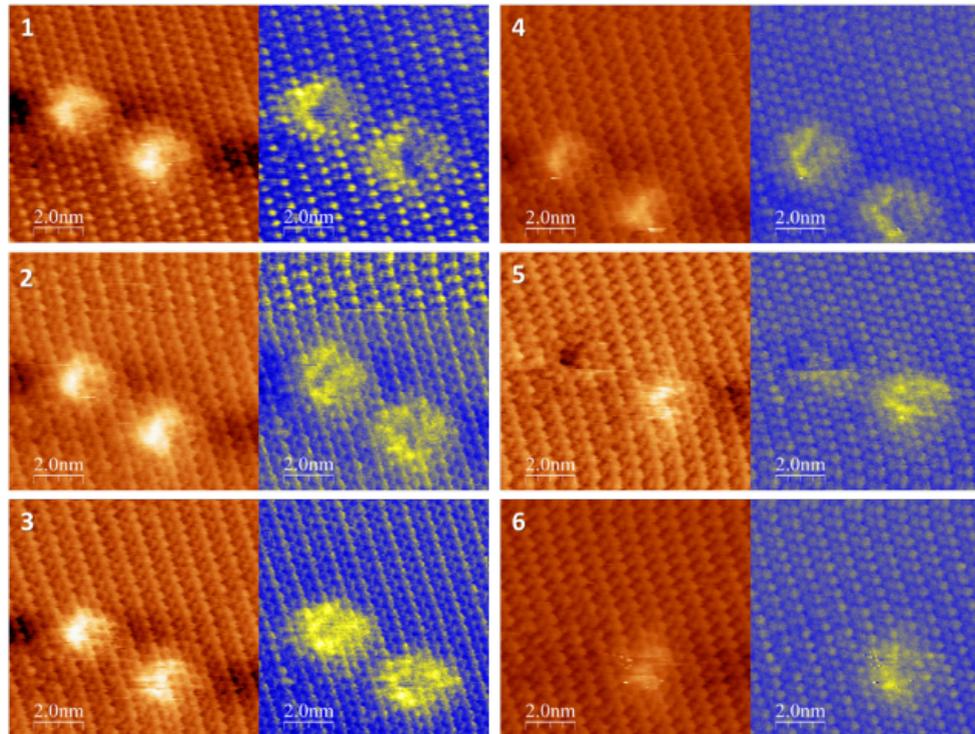
Zusätzliche AFM-Messungen der Wasserstruktur an der Oberfläche eines durch  $\text{NaNO}_3$  oberflächenveränderten Calcits wurden durchgeführt, um genauere Erkenntnisse über den Mechanismus der teilweisen Auflösung der Oberfläche und der Oberflächenbeschaffenheit zu erlangen. Hierzu wurden Aufnahmen bei atomarer Auflösung über mehrere Minuten angefertigt, die einerseits die Veränderung der Wasserstruktur, andererseits die Wechselwirkung von Nitrationen mit der kristallinen Oberfläche untersuchen. In Abbildung 5.20 ist ein solcher Bildausschnitt gezeigt. Bei entsprechend geringer Amplituden-



**Abb. 5.20:** Links: Zweidimensionale, topografische Darstellung der Calcit(104)-Spaltfläche nach Kontakt mit einer millimolaren, calcitgesättigten Lösung über 24 h. Rechts: Phasenkontrastbild desselben Ausschnitts. Bildauflösung 10 nm x 10 nm

einstellung der Cantileverschwingung ist es möglich, die Wasserstruktur oberhalb einer Oberfläche darzustellen. Diese gibt auf Grund ihrer Strukturierung die darunterliegenden Kristallstruktur wieder, das heißt im Falle des Calcits die tieferliegenden Ca-Ionen und die aus der Ebene hervorragenden Sauerstoffatome der Carbonatgruppen. Dies ist in Abbildung 5.20 gut ersichtlich. Die in der Mitte des Bildausschnitts zu sehende Struktur ragt um bis zu drei Ångström über das adsorbierte Wasser hinaus (siehe Profilmessung links im Bild). Der klare Phasenkontrast spricht für eine unterschiedliche Resonanz der Cantileverschwingung mit den beiden Bereichen der Oberfläche. Diese Struktur blieb über die gesamte Messdauer von einer Stunde hinweg stabil, was für eine stark ausgeprägte Lokalisierung an dieser Stelle der Oberfläche spricht, da durch die Schwingung des Cantilevers nicht unerhebliche Turbulenzen erzeugt werden. Bei größerer Kraftausübung verschwand die Struktur langsam und hinterließ eine Vertiefung in Form eines Punktdefekts im Gitter. Nach Verringerung der aufgewendeten Kraft wurde die Struktur wieder sichtbar, was bei diesen Einstellungen des Mikroskops für eine Störung der Wasserstruktur oberhalb der Calcitoberfläche spricht, die an einem Punktdefekt lokalisiert ist. Dieses Vorgehen wurde zur statistischen Absicherung der Beobachtung mit demselben Ergebnis

an verschiedenen, vergleichbaren Stellen der Oberfläche durchgeführt. Der Vorgang ist in Abbildung 5.21 in sechs Einzelaufnahmen gezeigt.

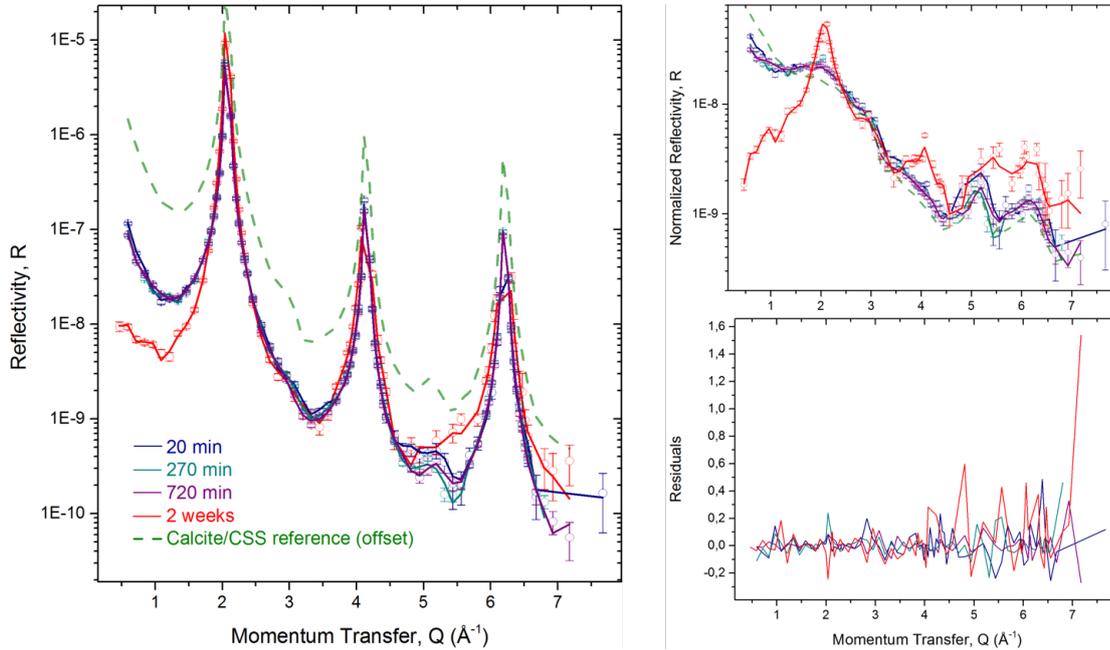


**Abb. 5.21:** Topografische und Phasenkontrastdarstellung einer Störung der Wasserstruktur oberhalb der Calcitoberfläche (Bildauflösung 10 nm x 10 nm). Bilder 1 bis 5: Erhöhung der Kraft, die bei der Messung auf die Oberfläche ausgeübt wird. Bild 6: Geringe Verringerung der Kraftausübung.

### Die Destabilisierung der Calcit-Oberfläche durch $\text{NaNO}_3$

Um weitere strukturelle Einsichten und eine bessere Sicht auf den zu Grunde liegenden Mechanismus der beobachteten Effekte zu erhalten, wurden Reflektivitätsmessungen an Calcit in Kontakt mit  $\text{NaNO}_3$  durchgeführt. Hierfür wurden Calcitkristalle auf identische Weise präpariert wie für die AFM-Untersuchungen. Die erste Messung wurde nach einer Kontaktzeit von 20 min vorgenommen. Weitere Messungen folgten nach 270 und 720 min. Diese Proben enthielten geringe Mengen an  $\text{YCl}_3$  ( $7,7 \mu\text{M}$ ), um dessen Wechselwirkung mit der veränderten Oberfläche beobachten zu können, allerdings konnte durch Röntgenfluoreszenz- und RAXR-Messungen belegt werden, dass keine  $\text{Y}^{3+}$ -Ionen nahe der Oberfläche anzutreffen waren. Diese Proben werden daher im Folgenden nur hinsichtlich der Beeinflussung der Oberfläche durch  $\text{NaNO}_3$  betrachtet. Eine weitere Probe wurde zwei Wochen vor der eigentlichen Messung in calcitgesättigter Lösung ( $1 \text{ mmol/l NaNO}_3$ ) vorbereitet und bietet somit Einblick in das System bei längerer Kontaktzeit.

Die Reflektivität des (00L)-CTR ( $\hat{=}$  der Oberflächennormalen der 104-Spaltfläche) der vier Proben in spiegelnder Geometrie ist in Abbildung 5.22 dargestellt. Die Reflektivität



**Abb. 5.22:** Links: CTR's der mit 1 mM  $\text{NaNO}_3$  in Kontakt stehenden Calcitoberflächen nach 20, 270, 720 min und 2 Wochen Reaktionszeit. Rechts oben: Normalisierte Darstellung der CTR's inklusive des bestpassenden Modells (durchgezogenen Linien). Rechts unten: Abstand Fit-Messpunkt als Maß der Fitqualität. Calcit/CSS-Referenz zum Vergleich eingefügt.

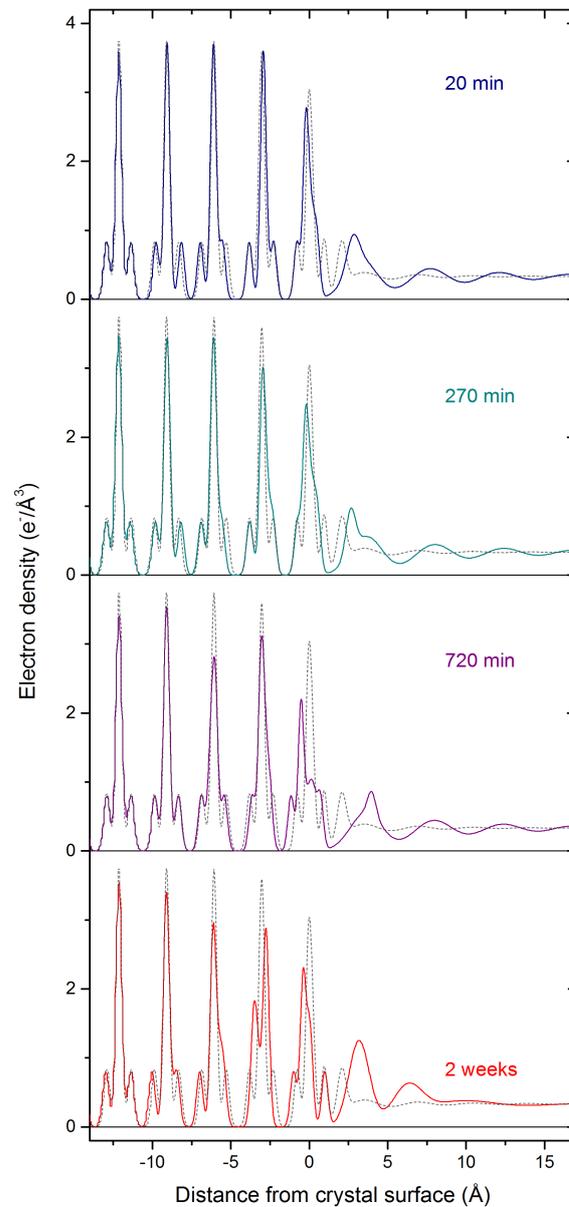
bei den ersten drei Kontaktzeiten zeigt im Vergleich zum reinen Calcit/CSS-System geringe Unterschiede. Der Verlauf mit den typischen Merkmalen bei den Anti-Bragg-Bedingungen bei  $Q = 3,1$  und  $5,2 \text{ \AA}^{-1}$  (vergleiche Relaxationssuperstruktur in [81]) ist ähnlich zur Calcitreferenz. Bei der ersten mittleren Zone vor dem ersten Bragg-Peak ist eine Verringerung des Reflektivitätssignals erkennbar, ebenso an den Flanken des ersten Bragg-Peaks, was für eine erhöhte Rauigkeit der Oberfläche spricht. In der normierten Darstellung (Abbildung 5.22 rechts oben), die Unterschiede hervorhebt, ist zu erkennen, dass das Reflektivitätssignal nach zwei Wochen Kontaktzeit für  $Q < 4,5 \text{ \AA}^{-1}$  eine veränderte Form zeigt. Dies deutet auf eine verschlechterte Oberflächenqualität und damit eine steigende Gesamtrauigkeit hin. Nach einer Kontaktzeit von zwei Wochen verstärken sich diese Auswirkungen dem Trend entsprechend. So kann einerseits eine starke Verringerung der Intensität an den Flanken des ersten Bragg-Peaks festgestellt werden, was für noch weiter erhöhte Rauigkeit und ein vermehrtes Auftreten von Punktdefekten in der Oberfläche spricht. So steigt der Fitparameter  $\beta$  für die Rauigkeit von  $\approx 20 \%$  auf  $\approx 50 \%$  nach zwei Wochen (siehe Anhang). Die Reflektivität in der ersten und dritten mittleren Zone weicht um eine Größenordnung von der Referenz

ab. Die Oberfläche muss sich dementsprechend stark verändert haben. Die Qualität des Signals und damit der Oberfläche ist bei dieser letzten Probe erheblich eingeschränkt, was an erhöhten Fehlerbereichen der Datenpunkte bei hohen Q-Werten ersichtlich ist. Die normierte Darstellung verdeutlicht diese Unterschiede.

Um ein Profil der Elektronendichte vertikal zur Oberfläche zu erhalten, wird ein Strukturmodell an die Daten angepasst (bestpassendes Modell). Aus den so veränderten Strukturen wird ein Reflektivitätssignal berechnet, das als Linien in Abbildung 5.22 dargestellt ist. Die Residuen sind in der Abbildung unten rechts gezeigt und geben ein Maß für die Fitqualität. Die Auflösung für Strukturen an oder auf der Oberfläche wird über  $Res. = \pi / (Q_{max} - Q_{min})$  berechnet und lag für alle Messungen bei  $Res. = 0,5 \text{ \AA}$ .

Die Elektronendichteprofile der bestpassenden Modelle sind in Abbildung 5.23 dargestellt. Es zeigt sich, dass schon nach 20 min Kontaktzeit mit der Lösung eine verstärkte Relaxation der ersten Calcitonolage stattfindet. Die zweite und dritte Kristallschicht ist ebenso von einer verstärkten Relaxation betroffen, was sich vor allem in einem Abweichen der Kippwinkel  $\theta$  der Carbonatgruppen um  $1 - 2^\circ$  vom idealen Wert der Kristallstruktur ( $\theta = 44,675^\circ$ ) bemerkbar macht. Einige relevante Merkmale (bzw. deren angepasste Parameter) wie Winkel  $\theta$  und  $\phi$  sowie die atomaren Positionen und die Gesamttraugigkeit der Oberfläche sind in Tabelle 8.1 im Anhang zusammengefasst. Die Destabilisierung der Calcitstruktur setzt sich auch bei längeren Kontaktzeiten fort und wird weiter verstärkt. Gerade die ersten beiden Schichten weichen vom kristallinen Profil ab. Dies wird vor allem durch eine Destabilisierung der Carbonatgruppe deutlich, deren Kipp- und Drehwinkel sich stark vom idealen Verhalten unterscheiden.

Oberhalb der Festphase ist eine Veränderung in der Lokalisation und der Elektronendichte der adsorbierten Wasserschichten zu erkennen. Die Strukturierung des Lösungsmittels reicht weiter von der Oberfläche weg (bis zu  $15 \text{ \AA}$ ), als für andere Elektrolyte bekannt [103]. Zudem hat  $\text{NaNO}_3$  einen starken Einfluss auf die ersten adsorbierten Wasserlagen. Die Elektronendichte direkt oberhalb des Kristalls nimmt im Vergleich zur Calcit/CSS-Referenz in beträchtlichem Maße zu, sodass diese nach zwei Wochen Kontaktzeit einen ähnlichen Wert erreicht wie eine Monolage des Calcitkristalls. Die geringere Datenqualität führt zu größeren Fehlerbereichen für dieses Modell. Die generelle Zusammensetzung des Oberflächen-Strukturmodells ist jedoch robust. Die Ergebnisse der AFM-Untersuchungen, die eine teilweise Auflösung des Calcits in Oberflächennähe in Verbindung mit dem Auftreten einer amorphen Schicht auf den Kristallflächen gezeigt haben, konnten somit bestätigt und auf atomarer Ebene aufgeklärt werden.

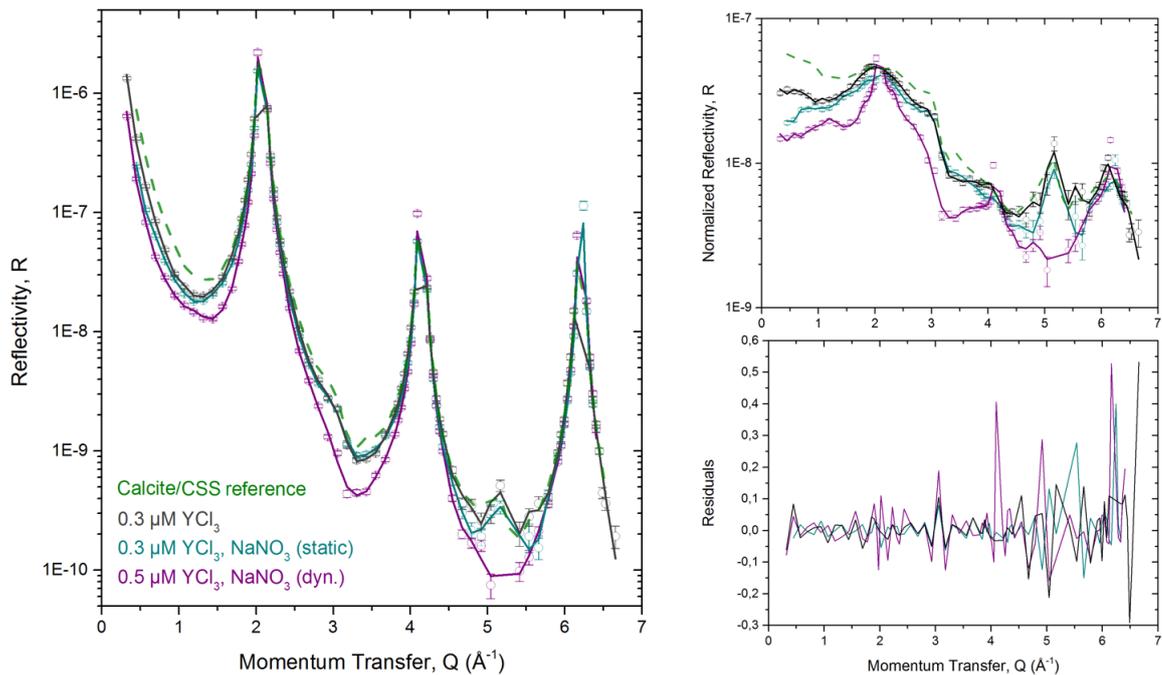


**Abb. 5.23:** Elektronendichteprofile vertikal zur (104)-Oberfläche ermittelt über das bestpassende Modell zu den CTR's der Calcite in Kontakt mit 1 mM  $\text{NaNO}_3$ .

## 5.5 Die Sorption und Desorption von $Y^{3+}$

Die fluoreszenzspektroskopisch eingehend untersuchte Sorption von  $\text{Eu(III)}$  an Calcit wurde mit Hilfe der oberflächensensitiven Röntgenbeugung auf molekularer Ebene eingehender erforscht. Zusätzlich wird der Einfluss des Elektrolyten  $\text{NaNO}_3$  auf die Sorption und Speziation an der Oberfläche im Folgenden beschrieben. Die Sorption erfolgte an

Calciteinkristallen, die in einem Durchflussexperiment eine Woche lang calcitgesättigter (calcite saturated solution, CSS),  $3 \times 10^{-7}$  mol/l  $YCl_3$ -Lösung ausgesetzt wurden. Nach Entnahme wurden die Kristalle in einer identischen Lösung gelagert. Hierbei wurde einer der Lösungen 10 mmol/l  $NaNO_3$  hinzugefügt, um den Einfluss der Oberflächenmodifizierung durch den Elektrolyten auf das bereits sorbierte Yttrium zu untersuchen. Die Messungen wurden analog, wie in Abschnitt 5.4 beschrieben, durchgeführt. Die erhaltenen CTR's sind in Abbildung 5.24 dargestellt. Die Reflektivität eines reinen Calcit/CSS-



**Abb. 5.24:** Links: CTR's der Sorptionsexperimente von Calcitoberflächen in Kontakt mit  $YCl_3$  und  $NaNO_3$ . Rechts oben: Normierte Darstellung der CTR's inklusive des Best-Fit-Modells (durchgezogenen Linien). Rechts unten: Abstand Fit-Messpunkt als Maß der Fitqualität.

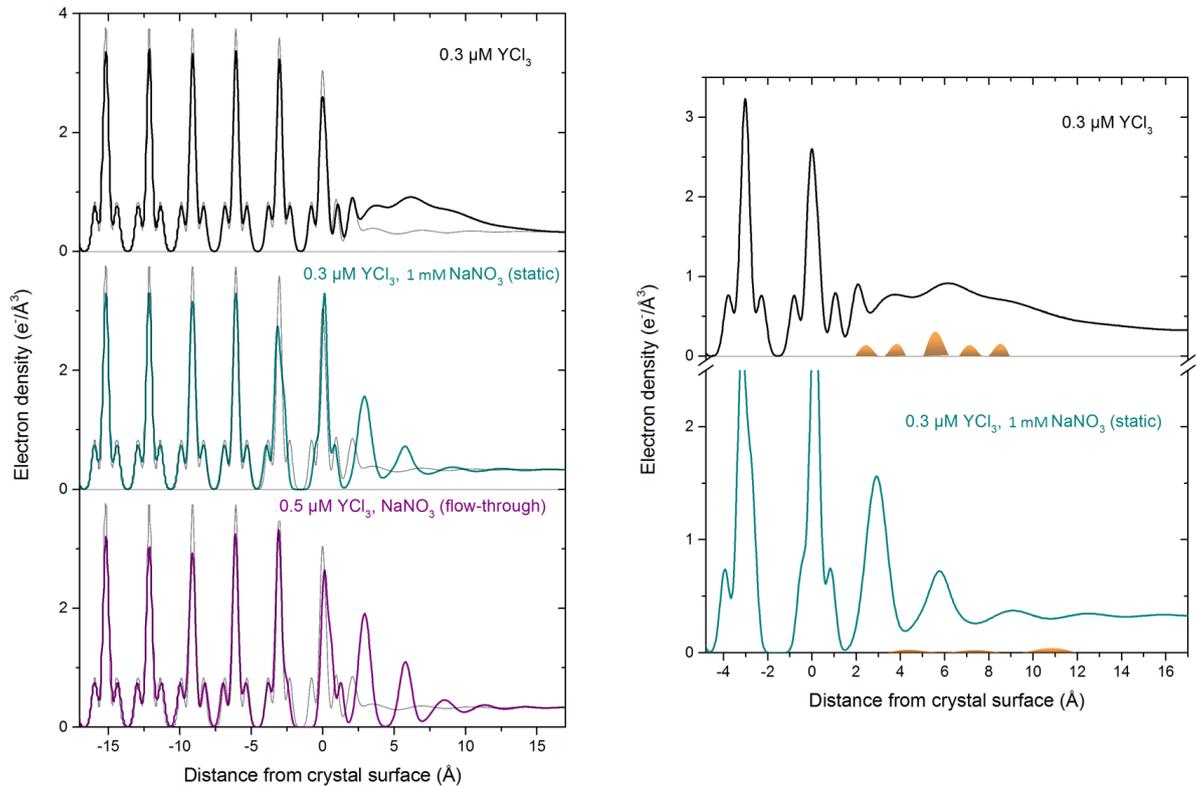
Systems (berechnet aus [81]) ist als Vergleichgrundlage zu den CTR's der untersuchten Proben hinzugefügt. Durch die Sorption von Y(III)-Ionen an die (104)-Spaltfläche des Calcits ändert sich der Strukturfaktor der Oberfläche und damit die Form des CTR geringfügig. Ein signifikanter Unterschied des Verlaufs im Vergleich zur Referenz bei  $Q < 2 \text{ \AA}^{-1}$  ist zu erkennen. So sinkt die Reflektivität in der ersten mittleren Zone um  $Q = 1 \text{ \AA}^{-1}$  verglichen mit der Calcit/CSS-Referenz um einen Faktor von bis zu 1,5. Geringe Formveränderungen in der zweiten mittleren Zone bei  $Q = 3,5 \text{ \AA}^{-1}$  wiederum verdeutlichen eine Veränderung in der Lösungsstruktur direkt an der Oberfläche.

Eine zusätzliche Erniedrigung der Reflektivität wird bei der zweiten Probe nach vier Tagen in Kontakt mit  $NaNO_3$  sichtbar. Dies deutet zusätzlich auf eine erhöhte Rauigkeit der Probenoberfläche hin, was in Übereinstimmung mit den zeitabhängigen Messungen

in Abschnitt 5.4 steht. Diese zweite Probe wurde nach den CTR-Messungen in eine Durchflusszelle gebracht, durch die für eine Stunde eine Lösung, die  $YCl_3$  und  $NaNO_3$  enthielt, gepumpt wurde, um die durch  $NaNO_3$  verursachten Effekte weiter zu beschleunigen. Der CTR dieser Probe weist eine erheblich reduzierte Reflektivität an den Flanken der Bragg-Peaks und in den dazwischen liegenden Bereichen auf. Um  $Q = 1 \text{ \AA}^{-1}$  ist eine Reduzierung der Signalintensität um einen Faktor von mehr als zwei festzustellen. Eine weitere Auswirkung durch das Umspülen mit Reaktionslösung zeigt sich im Verlust des typischen Anti-Bragg-Peaks einer ungestörten Calcitoberfläche bei  $Q \approx 5 \text{ \AA}^{-1}$ . Die entsprechenden normierten CTR-Scans sind auf der rechten Seite der Abbildung zu ersehen und lassen die besprochenen Änderungen der CTR-Form noch deutlicher zum Vorschein treten.

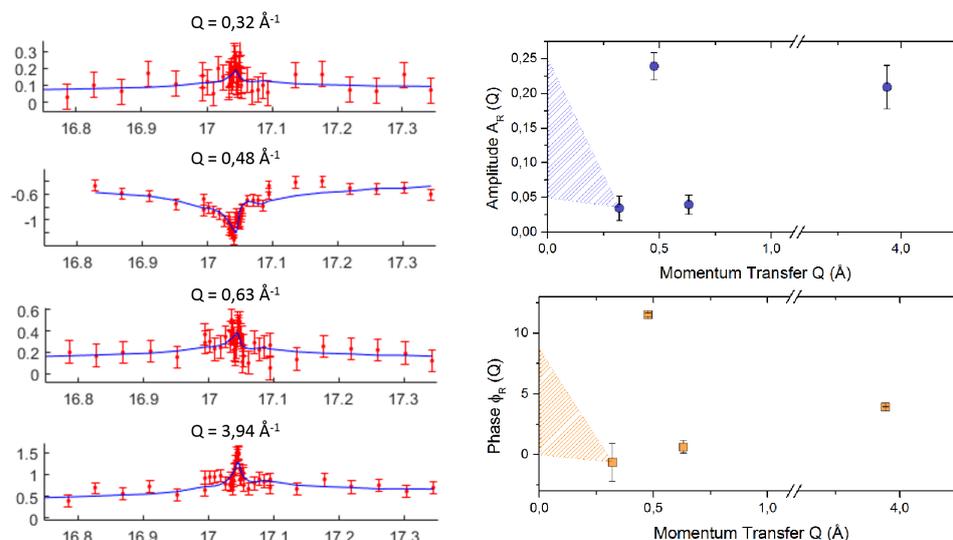
Durch eine Berechnung des Strukturfaktors und die Anpassung oberflächenspezifischer Parameter wurden für alle Proben Elektronendichteprofile senkrecht zur Oberfläche gefittet, die die Daten bestmöglich wiedergeben. Diese sind in Abbildung 5.25 gezeigt. Nach der Sorption von Yttrium ist die Calcitstruktur weitestgehend erhalten, nur die erste Monolage zeigt geringe Relaxationen der atomaren Positionen und Winkel der Carbonatgruppe, allerdings in ähnlichem Ausmaß wie im reinen Calcit/CSS-System. Die Sorption von Y(III)-Ionen an der Calcitoberfläche resultiert dagegen in einer stark veränderten Lösungsstruktur oberhalb der ersten sorbierten Wasserlage. Deren stark ausgeprägter, definierter Peak bei  $2,1 \text{ \AA}$  ist deutlich erkennbar. Der in der Literatur berichtete erste Wasserpeak bei  $2,0 \text{ \AA}$  stimmt mit diesem überein, wenn auch mit geringer Verschiebung von der Oberfläche weg. Diese erste  $H_2O$ -Schicht, die sich über den  $Ca^{2+}$ -Ionen bildet, bleibt somit unbeeinflusst von der Sorption. Diejenige über den Carbonationen hingegen zeigt deutliche Veränderungen: Die zweite Wasserschicht, die bei  $2,9 \text{ \AA}$  anzutreffen wäre, ist nach der Sorption von Y(III) nicht mehr als solche auszumachen. Die erhöhte Elektronendichte oberhalb der ersten Wasserschicht deutet auf die Anwesenheit von Yttrium innerhalb dieser Schichtstruktur hin.

Elementspezifische Untersuchungen mittels RAXR wurden für Yttrium an diesen Oberflächen durchgeführt. Modulationen der energieabhängigen Reflektivitätsscans konnten jedoch nur für vier Werte des Impulsübertrags  $Q$  festgestellt werden. Dies, zusammen mit den relativ geringen Amplituden der Modulationen, zeigt bereits, dass nur wenig Y(III) an der Oberfläche sorbiert ist und in einer komplexen Sorptionsstruktur vorliegt, die viel Interferenz verursacht. Durch die eingeschränkte Datenlage war eine vollständige Aufklärung der Yttrium-Sorptionsstruktur nicht möglich. Es ist jedoch möglich, eine Abschätzung der Position und der maximalen Belegungsdichte von Y(III) unabhängig von einem strukturellen Modell vorzunehmen [103]. Die auf diesem Wege gewonnenen Modelle sind durch die Randbedingungen der Daten limitiert (Fehlen von Daten bei  $Q =$



**Abb. 5.25:** Links: Berechnete Elektronendichteprofile der Probe mit sorbierten Yttrium, in Kontakt mit 1 mM NaNO<sub>3</sub> und nach Umspülen mit nitrathaltiger Reaktionslösung (1 mM). Calcit/CSS-Referenz in grau eingefügt (berechnet aus [81]). Rechts: Elementspezifische Informationen über Lokalisation und Besetzung der Y(III)-Ionen. Orange gefärbte Bereiche geben den abgeschätzten Aufenthaltsort der Y(III)-Ionen wieder.

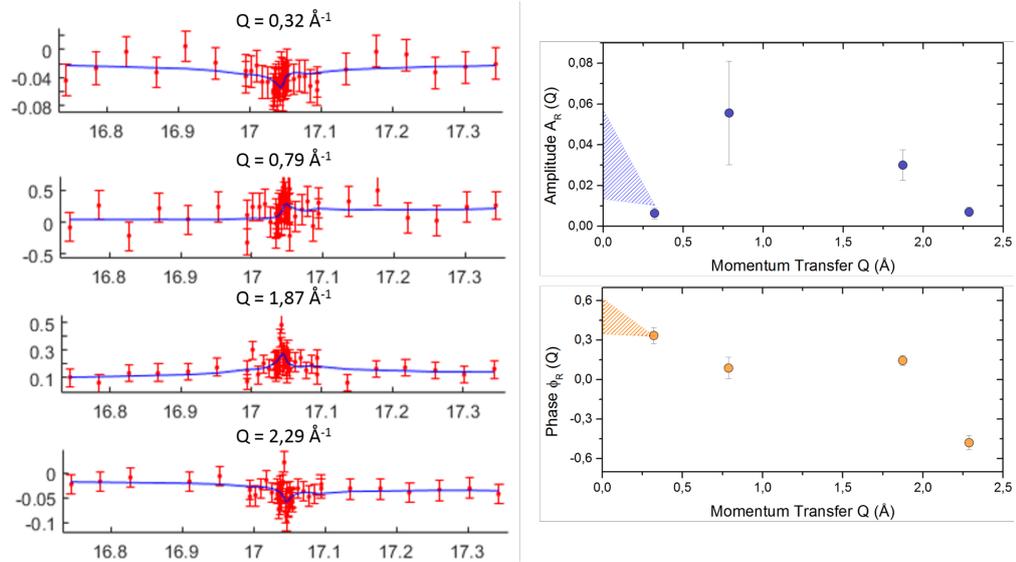
$0 \text{ \AA}^{-1}$ , geringe Anzahl der RAXR-Spektren sowie unregelmäßige Abstände), können aber zur qualitativen Betrachtung der Y(III)-Sorption herangezogen werden. Die entsprechenden Elektronendichteprofile sind der Abbildung 5.25 zu entnehmen. Über die Anpassung der Amplitude und Phase des partiellen Strukturformfaktors ist eindeutig festzustellen, dass mindestens zwei unterschiedliche Spezies des Metallions an der Oberfläche vorliegen. Dessen gesamte, maximale Belegung bewegt sich zwischen 0,05 und 0,3 Atomen pro Einheitszellenfläche. Die RAXR-Spektren sowie die Fits der Phase und Amplitude sind in Abbildung 5.26 dargestellt. Eine lineare Abschätzung der maximalen Belegungsdichte ist in der Darstellung der Amplitude eingefügt.



**Abb. 5.26:** Links: RAXR-Spektren sorbierten Yttriums an der Calcitoberfläche inklusive berechneter Fits. Rechts: Amplituden- und Phasenplots des partiellen Strukturfaktors, maximale Oberflächenbelegung ist mit blauen Linien im Amplitudenplot angedeutet.

Die Sorptionsstruktur entspricht den Erwartungen für die Sorption dreiwertiger Ionen an Calcit. So liegt eine Spezies mit hoher Wahrscheinlichkeit direkt oberhalb der ersten Wasserlage und somit eher über den Carbonationen, ist also direkt oberflächengebunden–ein innersphärischer Komplex. Weitere Spezies finden sich bei 3,8; 5,6; 7,1 und 8,5  $\text{\AA}$  und stellen damit außersphärische Komplexe dar. Deren vollständige Hydratationssphäre wiederum gibt eine Erklärung für die erhöhte Elektronendichte oberhalb der ersten Wasserschicht. Beide Arten von Oberflächenkomplexen sind relativ breit verteilt und tragen damit zur gefundenen Erhöhung der Oberflächenrauigkeit bei.

Nach Kontakt mit  $\text{NaNO}_3$  zeigt sich eine stark veränderte Gesamtelektronendichte an der Oberfläche. Zum einen tritt eine starke Strukturierung oberhalb der Kristallfläche zum Vorschein und resultiert in zwei deutlich zu erkennenden Schichten bei 3,0 und 5,8  $\text{\AA}$ . Eine in die Lösung hinaus ausgedehnte zusätzlich verstärkte Strukturierung, die auch in Abschnitt 5.4 gefunden wurde, ist vermutlich der erhöhten Ionenstärke der Lösung geschuldet. Die Calcitstruktur selbst wird von der Anwesenheit des Elektrolyts stark beeinflusst und durchläuft Relaxationen, die denen der zeitabhängigen Messungen analog sind. RAXR-Spektren dieser Oberfläche ergaben ebenfalls nur Scans mit eindeutig auszumachenden Modulationen bei vier Werten des Impulsübertrags. Die Amplitude dieser Modulationen ist im Vergleich mit der Sorptionsprobe ohne Nitrat nochmals deutlich schwächer ausgeprägt, was eine verringerte Konzentration an Y(III) an der Oberfläche impliziert. Die RAXR-Scans sowie die dazugehörigen Amplituden- und Phasenplots sind Abbildung 5.27 zu entnehmen.



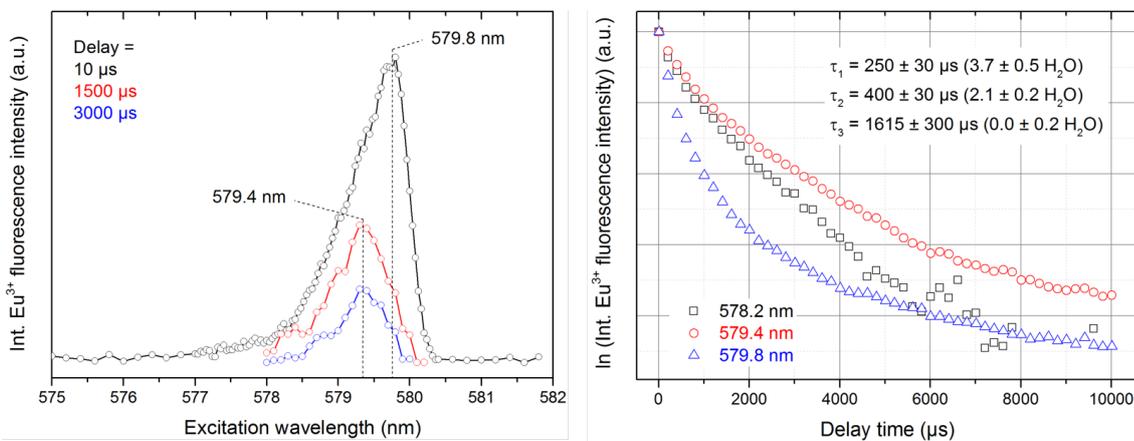
**Abb. 5.27:** Links: RAXR-Spektren sorbierten Yttriums an der Calcitoberfläche in Gegenwart von 1 mM  $\text{NaNO}_3$  inklusive berechneter Fits. Rechts: Amplituden- und Phasenplots des partiellen Strukturfaktors.

Die Ergebnisse des modellunabhängigen RAXR-Fits sind in Abbildung 5.25 rechts unten dargestellt. Es sind drei einzelne Spezies zu erkennen, deren gesamte Oberflächenbelegung von maximal 0,06 Atomen pro Einheitszellenfläche deutlich niedriger ausfällt als beim zuvor diskutierten System. Deren Positionen (bei 4,4; 7,5 und 10,9 Å) haben sich in die Minima der adsorbierten Schichten verschoben, beziehungsweise sie sind jetzt an den Rändern dieser Schichten lokalisiert. Das heißt, dass die Sorption an der Calcitoberfläche gleichsam abgeschirmt wird, und Y(III) nur an dem rauen Oberflächenfilm sorbiert. Die dritte Messung, die nach dem Spülen des Kristalls aus Messung 2 mit nitrat- und yttriumhaltiger Lösung vorgenommen wurde, zeigt eine leicht veränderte Elektronendichte oberhalb des Kristalls. Näherungsweise sind die Schichten an der Probenoberfläche im Vergleich zur Messung vor dem Spülen erhalten, jedoch mit einer verringerten Elektronendichte zwischen den einzelnen Peaks. Da weder Röntgenfluoreszenzmessungen noch RAXR-Scans ein Signal zeigen, muss das zuvor sorbierte Y(III) quantitativ desorbiert worden sein.

## 5.6 Simuliertes Grundwasser

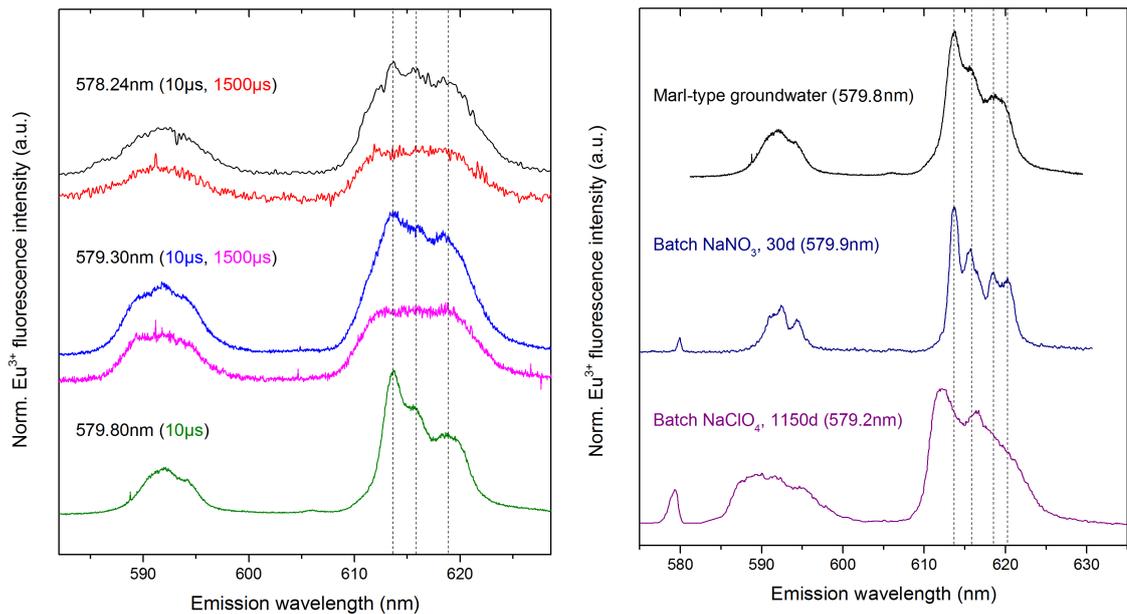
Die Kenntnis der Einzelsysteme der verschiedenen Elektrolyte ermöglicht die Studie und das Verständnis eines komplexeren, umweltrelevanteren Systems. Hierfür wurde eine Kombination der einzeln untersuchten Elektrolyte zu einem System, das die relevanten Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  enthält, untersucht. Somit sollten

die zusammenwirkenden ionenspezifischen Effekte auf die Wechselwirkung von Eu(III)-Ionen mit Calcit näher untersucht werden. Die eingesetzten Konzentrationen der genannten Ionen wurden der Arbeit von *Berner et al.* entnommen, in der ein simuliertes für Mergelgestein typisches Grundwasser verwendet wurde (siehe Tabelle 1.1, [30]). Die Auswirkungen auf den Einbau von Eu(III) wurden unter Wachstumsbedingungen in einem Durchflussreaktor-Experiment untersucht. Excitationsspektren wurden zusätzlich zur üblichen Delayzeit von  $10 \mu\text{s}$  auch nach 1,5 und 3 ms Delay aufgenommen. Zusammen mit den gemessenen Abklingprofilen der Fluoreszenz sind diese in Abbildung 5.28 dargestellt. Es wurde ein einzelner, breiter Excitationspeak für dieses System ge-



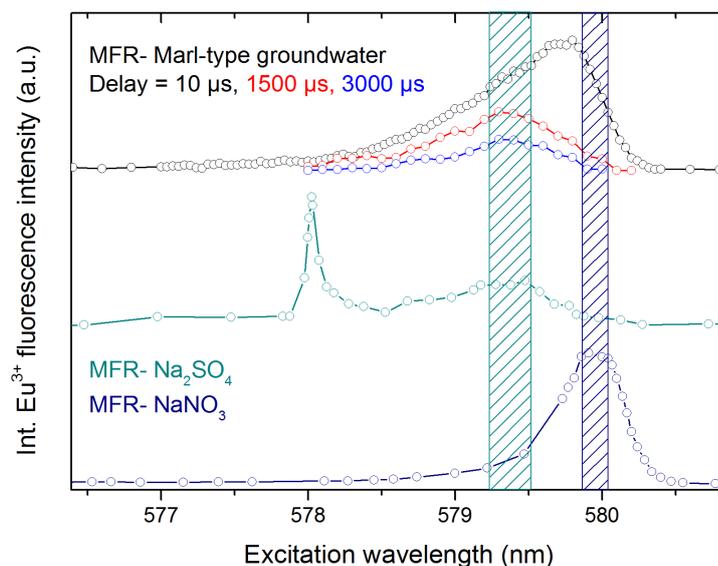
**Abb. 5.28:** Links: Excitationsspektren der MFR-Probe in simuliertem Grundwasser des Marltyps bei verschiedenen Delayzeiten. Rechts: Abklingprofile der Fluoreszenz bei gezeigten Anregungswellenlängen und gemittelte Lebensdauern.  $[\text{Eu}^{3+}] = 10^{-6} \text{ mol/l}$

funden, der zu kleineren Wellenlängen hin flach abfällt und eine gesamte Halbwertsbreite von  $\approx 1 \text{ nm}$  aufweist. Das Intensitätsmaximum findet sich bei  $\approx 579,8 \text{ nm}$  und verschiebt sich bei höheren Verzögerungszeiten der Kamera in den kurzwelligeren Bereich um  $579,4 \text{ nm}$ . Dies lässt bereits erkennen, dass in diesem System mindestens zwei, eher aber mehr unterschiedliche Spezies gleichzeitig vorliegen, deren  ${}^7\text{F}_0$ -Übergänge nahe beieinander liegen und miteinander überlappen. Die exponentielle Anpassung an die Fluoreszenzabklingprofile geschah dementsprechend multiexponentiell und macht eine direkte Zuordnung der Lebensdauern zu einzelnen Spezies schwierig. Aus den Daten konnten drei Lebensdauern erhalten werden, die auch bei Anregung bei unterschiedlichen Wellenlängen reproduzierbar waren. Es wurden dabei eine längerlebige, wasserfreie und zwei teilhydratisierte Komponenten gefunden. Die erstere scheint dabei dominant bei  $579,4 \text{ nm}$  aufzutreten, was in Übereinstimmung mit der Dominanz dieser Spezies in den Excitationsspektren bei hohen Delays steht. Die gemessenen Emissionsspektren nach Direktanregung und verschiedenen Verzögerungszeiten zeigt die Komplexität die-



**Abb. 5.29:** Links: Emissionsspektren bei verschiedenen Anregungswellenlängen und Delayzeiten. Rechts: Vergleich der Emissionsbanden bei Anregung im Peakmaximum von 579,7 nm mit der Nitratspezies und der Sorptionsspezies in  $\text{NaClO}_4$ -haltiger Lösung

ses Systems (Abbildung 5.29). Die einzige, eindeutig zuzuordnende Spezies ist diejenige bei 579,8 nm, die als nitratinduzierte Spezies identifiziert wurde. Ein genauer Vergleich sowohl mit der Nitratspezies als auch mit der Calcit-Sorptionsspezies ist im rechten Teil der Abbildung zu sehen. Das Aufspaltungsmuster beider dargestellten Banden und deren Peakbreite sind in guter Übereinstimmung mit der für das  $\text{NaNO}_3$ -System charakterisierten Spezies. Alle anderen Emissionsspektren sind schlecht aufgelöst und generell verbreitert, was durch die Überlappung der ähnlichen und sehr wahrscheinlich sorbierten Spezies miteinander zu Stande kommt. Auch bei längeren Auslöseverzögerungen der Kamera zeigte sich kein identifizierbares Aufspaltungsmuster, weswegen eine Zuordnung zu bereits bekannten Spezies nicht möglich ist. Ein direkter Vergleich zwischen den Excitationsspektren dieses Systems mit denen des Nitrat- und Sulfatsystems ist in Abbildung 5.30 dargestellt. Hierbei zeigt sich vor allem, dass der Bereich des Intensitätsmaximums der Nitratspezies mit dem Excitationsspektrum dieses komplexen Systems deckt. Eine Verschiebung des Maximums hin zu kürzeren Wellenlängen hin kann durch die starke Überlappung der einzelnen Spezies und die chemische Vielschichtigkeit der Oberflächenwechselwirkungen erklärt werden. Das Excitationsmaximum des Sulfatsystems bei 579,4 nm findet sich zwar im Spektrum der hier betrachteten Probe wieder, steht aber im Widerspruch zur hohen Lebensdauer der gefundenen Spezies bei 579,4 nm mit  $1615 \pm 300 \mu\text{s}$ , was einer wasserfreien, möglicherweise eingebauten Spezies entspricht.



**Abb. 5.30:** Die Excitationsspektren der Mergel-Grundwasser-Probe im direkten Vergleich mit denen der Proben unter Wachstumsbedingungen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaNO}_3$  als Elektrolyt. Relevante Bereiche sind durch schraffierte Flächen gekennzeichnet.

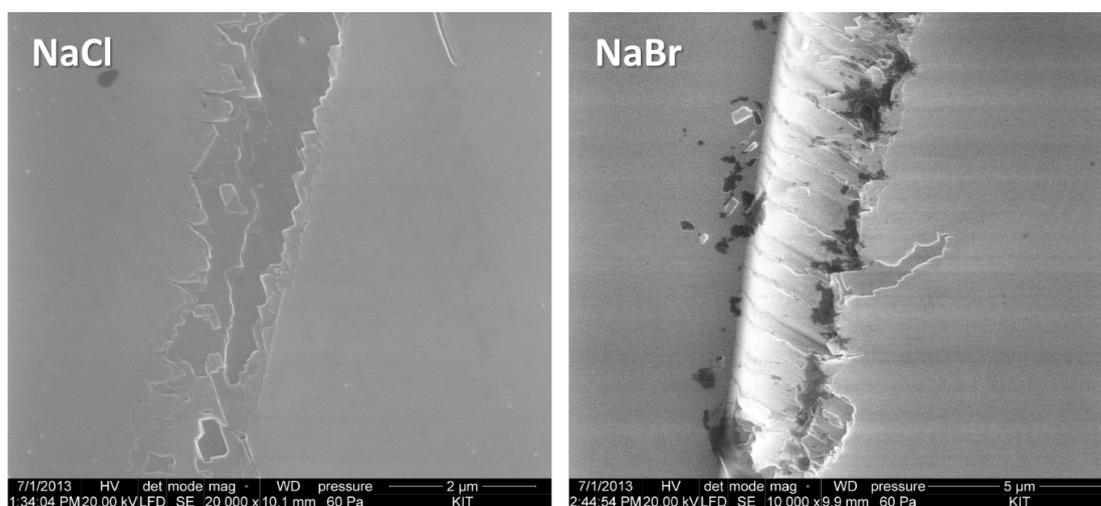
Die Sulfatspezies bei dieser Wellenlänge wurde, wie oben beschrieben, mit nur  $230 \pm 15 \mu\text{s}$  als teilhydratisiert identifiziert.

## 5.7 Halogenidsysteme

Halogenide, allen voran Chlorid, spielen in geochemischen Systemen eine wichtige Rolle als Elektrolyte in Poren- und Grundwässern. Im Kontext der nuklearen Endlagerung in Salzgestein werden hochsalinare Lösungen untersucht, die erhebliche Einflüsse auf die Speziation gelöster Radionuklide haben können. Um innerhalb dieser Arbeit vergleichbare Ergebnisse erhalten zu können, wurden die Konzentrationen von  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$  jedoch weiterhin im Bereich von 10 mmol/l beibehalten. Im Folgenden werden fluoreszenzspektroskopische und mikroskopische Untersuchungen zum Einfluss dieser Ionen auf die Sorption von  $\text{Eu}(\text{III})$  und die Calcitoberfläche als solche vorgestellt.

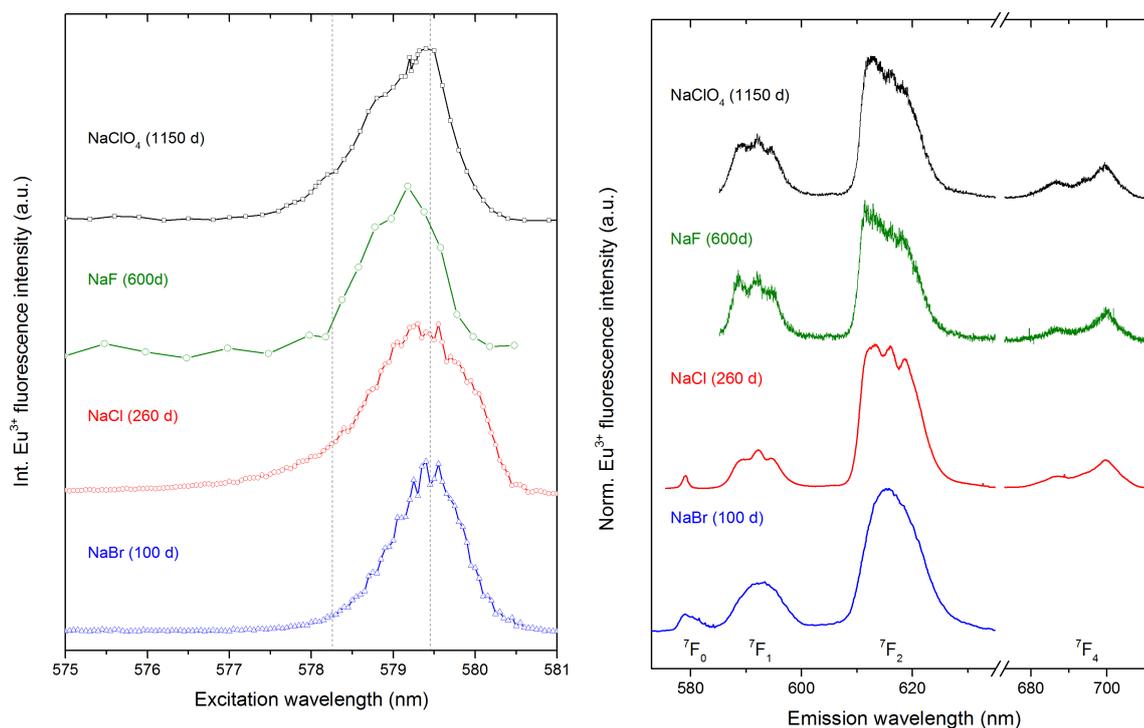
### 5.7.1 $\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , und $\text{Br}^-$ unter Gleichgewichtsbedingungen

Der Einfluss der Halogenide auf die Calcitoberfläche und ihre Reaktivität wurde mittels Elektronenmikroskopie und TRLFS von  $\text{Eu}(\text{III})$  untersucht. Calcitkristalle in Kontakt mit  $\text{NaCl}$  und  $\text{NaBr}$  sind in Abbildung 5.31 dargestellt. Bei den eingesetzten Konzentrationen von 10 mmol/l sind keine Veränderungen der Oberfläche festzustellen. Fluorit,



**Abb. 5.31:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer Calcitkristalloberfläche nach Kontakt mit 10 mmol/l NaCl (links) und NaBr (rechts).

$\text{CaF}_2$ , ist bei diesen Konzentrationen an NaF in einer calcitgesättigten Lösung bereits stark übersättigt. Die Ausfällung von Fluorit wird deshalb im nächsten Abschnitt gesondert besprochen. Eine Reihe von Batch-Experimenten unter Bedingungen nahe des Gleichgewichts wurde mit 10  $\mu\text{mol/l}$  NaF, 10 mmol/l NaCl und 10 mmol/l NaBr durchgeführt. Die Entnahme der Calcitpulver und deren spektroskopische Untersuchung erfolgten nach 100 (NaBr), 260 (NaCl) und 600 Tagen (NaF). Die Excitations- und Emissionsspektren sind in Abbildung 5.32 gezeigt. Alle Proben zeigen einen einzelnen, breiten Excitationspeak, dessen Maximum mit Ausnahme der NaF-Probe bei  $\approx 579,45$  nm liegt. Das Maximum des NaF-Systems liegt, zu geringeren Wellenlängen hin verschoben, bei 579,25 nm. Die breiten  ${}^7\text{F}_0$ -Übergänge deuten, wie bereits im  $\text{NaClO}_4$ -System, auf eine breite Verteilung sehr ähnlicher Eu(III)-Spezies hin, die sich nur unwesentlich durch Unterschiede in ihrer Koordinationssphäre voneinander unterscheiden und daher zu einer Überlagerung der Spektren führen. Die Emissionsspektren, die nach Direktanregung in den jeweiligen Maxima der Excitationsspektren mittels hochauflösender Gitter (Ausnahme NaBr) aufgenommen wurden, bestätigen dies. Trotz geringer Unterschiede in der spektralen Form der Emissionsbanden handelt es sich um schlecht auflösbare, aber dennoch mit hoher Wahrscheinlichkeit maximal aufgespaltene Übergänge, die für eine geringe Symmetrie sprechen. Im Allgemeinen ist deren Form und Intensität gut vergleichbar mit der für das  $\text{NaClO}_4$ -System gefundenen an der Calcitoberfläche sorbierten, ungeordneten Eu(III)-Spezies (siehe Abbildung). Gerade die hypersensitive  ${}^7\text{F}_4$ -Bande spiegelt deren Form wieder. Soweit erkennbar, zeigt die NaF-Probe geringe Unterschiede zu den anderen Systemen. Die ermittelten Lebensdauern, die durch monoexponentielles Anfitzen an die Daten erhalten wurden, sind in Tabelle 5.6 gezeigt.



**Abb. 5.32:** Links: Excitationsspektren der Batch-Versuche in Anwesenheit von Halogeniden. Rechts: Entsprechende Emissionsspektren nach Direktanregung in den jeweiligen Excitationsmaxima. Als Vergleichsbasis sind die Spektren der ältesten  $\text{NaClO}_4$ -Batchprobe eingefügt.  $[\text{Eu}^{3+}] = 10^{-6} \text{ mol/l}$

**Tabelle 5.6:** Ermittelte Lebensdauern und Zahl der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle der Halogenid-Proben

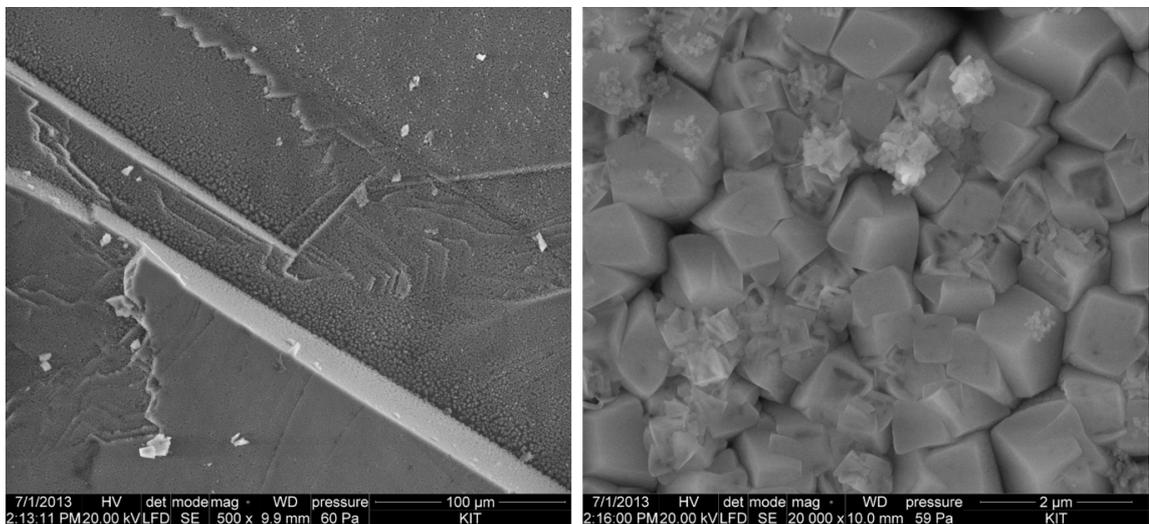
	$\tau_1 (\mu\text{s})$	$n_1 (\text{H}_2\text{O})$
NaF	$1068 \pm 30$	$0,4 \pm 0,5$
NaCl	$960 \pm 10$	$0,5 \pm 0,5$
NaBr	—	—
$\text{NaClO}_4$	$640 \pm 20$	$1,1 \pm 0,5$

Im Gegensatz zum Perchloratsystem scheinen Fluorid und Chlorid eine Verdrängung von  $\text{H}_2\text{O}$  aus der ersten Koordinationssphäre und verstärkte Carbonatkomplexierung an der Oberfläche zu begünstigen.

### 5.7.2 Natriumfluorid

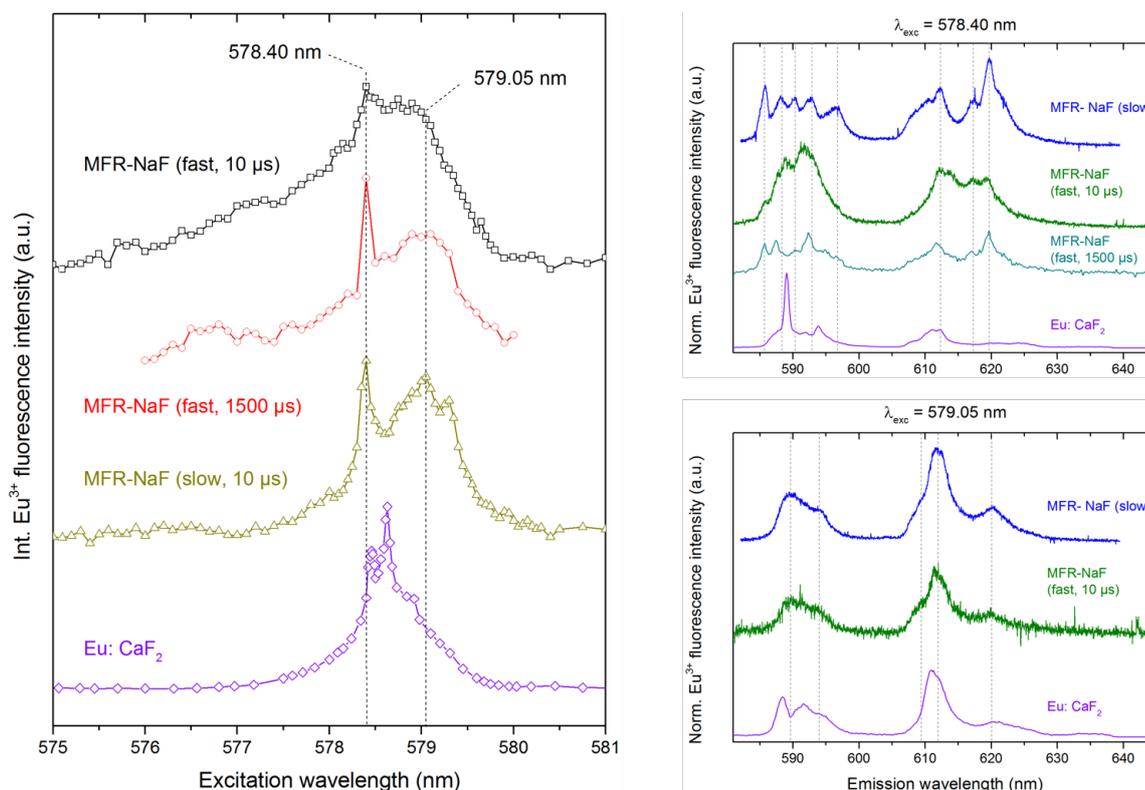
Die Anwesenheit eines Elektrolyts in Lösung kann zur Übersättigung einer Festphase führen. Im Falle von Fluorid ist die schwerlösliche Mineralphase Fluorit,  $\text{CaF}_2$ , bereits oberhalb von Konzentrationen von  $0,2 \text{ mmol/l}$  (unter Calcitwachstumsbedingungen,

[Ca<sup>2+</sup>] = 2,3 mmol/l) übersättigt. Dies hat zur Folge, dass zusätzlich zum Calcitwachstum auch Fluoritkristalle entstehen und das in Lösung vorliegende Eu(III) mit beiden Festphasen wechselwirkt. Um ein solches System zu untersuchen, wurden Synthesen im Durchflussreaktor bei zwei unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten durchgeführt. Bei gleichen Volumina an Reaktionslösung dauerte der erste Versuch 8 Tage ( $\hat{=}$  0,43 ml/min), der zweite 14 Tage ( $\hat{=}$  0,25 ml/min). Beide Reaktionsführungen beinhalteten dieselben Konzentrationen an Reaktanden, was zu einer Calcitübersättigung von 1,05 und einer Fluoritübersättigung von 1,62 führte (bei 1 mmol/l NaF). Die elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche eines Calcitkristalls, der diesen Bedingungen ausgesetzt wurde, ist in Abbildung 5.33 dargestellt. Eine vollständige Be-



**Abb. 5.33:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer Calcitkristalloberfläche nach Kontakt mit 1 mmol/l NaF.

deckung der Calcitoberfläche mit nano- bis mikroskaligen kubischen Kristallen spricht für die Ausfällung von CaF<sub>2</sub> auf der Calcitoberfläche. Die Morphologie der Kristallite ist in guter Übereinstimmung mit der kubischen Struktur des Fluorits und in keinem erkennbaren Maße von der Anwesenheit der Eu(III)-Ionen in Lösung beeinflusst. Die Untersuchung der mit Europium dotierten Calcite erfolgte mittels site-selektiver TRLFS. Die Excitations- und Emissionsspektren sind in Abbildung 5.34 abgebildet. Es ist direkt ersichtlich, dass die Excitationsspektren keinerlei Übereinstimmung mit denen des Calcitreferenzsystems oder der Eu(III)-Sorptionspezies aufweisen. Von der Probe mit höherer Durchflussrate wurde zusätzlich zum üblichen Excitationsspektrum bei 10 µs Auslöseverzögerung der Kamera eines bei 1500 µs aufgenommen, um die längerlebigen Spezies deutlicher hervortreten zu lassen. Dieses Spektrum zeigt starke Ähnlichkeiten zu dem der Probe mit geringerer Durchflussrate mit gemeinsamen Maxima bei



**Abb. 5.34:** Links: Excitationsspektren der MFR-Versuche in Anwesenheit von Fluoridionen (hohe und niedrige Durchflussrate,  $[\text{Eu}^{3+}] = 10^{-6}$ , Eu-dotierter Fluorit aus [64]). Rechts: Entsprechende Emissionsspektren nach Direktanregung bei 578,40 und 589,05 nm. Vergleichend gegenübergestellt sind Emissionsspektren des Fluorit-Referenzsystems aus [64] eingefügt.

$\lambda_{exc} = 578,40$  und  $579,05$  nm. Zum direkten Vergleich mit einem in [64] untersuchten Europium(III)-dotierten Fluorit ist dessen Excitationsspektrum ebenfalls abgebildet. Die durch vertikale Linien angedeuteten Peakpositionen zeigen, dass mit dem reinen Fluoritsystem teilweise Übereinstimmung herrscht. So ist die zweite Hauptspezies bei 579,05 nm in allen Systemen anzutreffen, was auch durch den Vergleich der Emissionsbanden deutlich wird.

Die großen Unterschiede der Spektren beider MFR-Experimente bei  $10 \mu\text{s}$  Delay zeigen, dass die Fließgeschwindigkeit im Reaktor einen signifikanten Einfluss auf die Speziation haben kann. So zeigt der Peak der Probe mit hoher Flussrate eine deutlich höhere Halbwertsbreite als bei einem längeren Verweilen der Reaktionslösung. Dieser Unterschied in der Speziation zeigt sich auch in den Emissionsspektren. Es wurden in Abbildung 5.34 jeweils die Spektren bei zwei Anregungswellenlängen einander gegenüber gestellt zusammen mit Emissionsspektren aus [64], die bei ähnlichen Wellenlängen aufgenommen wurden.

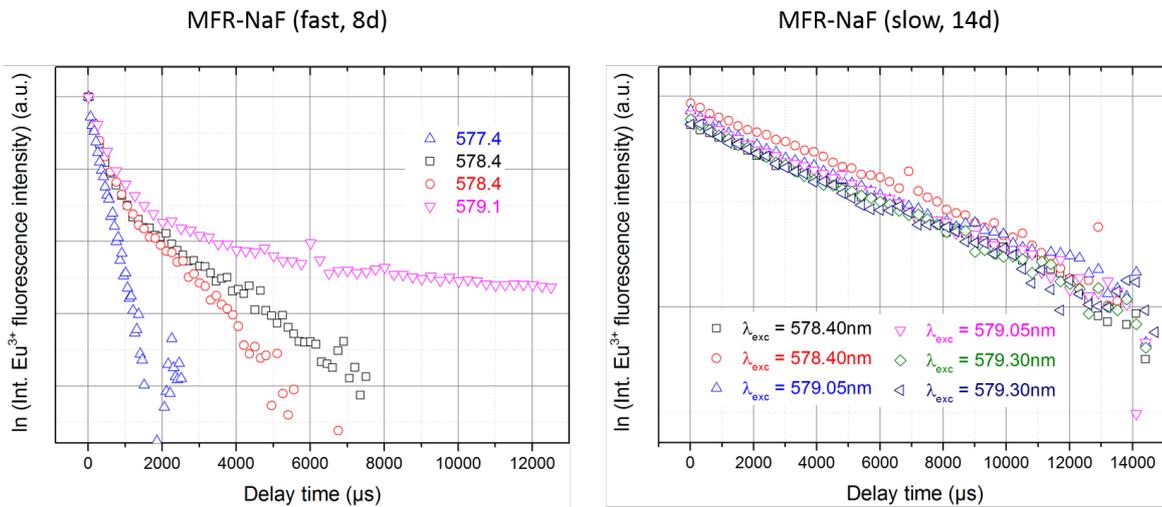
Die Emissionsbanden nach Anregung bei 578,40 nm sind sehr komplex und, wie an der fünffachen Aufspaltung der  ${}^7F_1$ -Bande (maximal erlaubt dreifach) beider Proben zu erkennen ist, überlappen die Signale mehrerer Spezies. Deren Peakpositionen sind durch vertikale Linien kenntlich gemacht und zeigen nur bedingt Übereinstimmung bei beiden Proben. Die bei kurzen Delayzeiten dominierende (also kurzlebige) Spezies der Probe mit höherer Flussrate ist schlecht aufgelöst und ihre Aufspaltung nicht eindeutig bestimmbar. Deren Fluoreszenzlebensdauer, die durch die breite Speziesverteilung bei allen Wellenlängen mit angeregt wird, ist mit  $320 \pm 60 \mu s$  recht kurz und korreliert nach Horrocks mit einer Anzahl von zwei bis drei koordinierenden Wassermolekülen. Beides zusammen spricht für eine innersphärische Sorptionspezies, die jedoch nicht an der Calcitoberfläche selbst sorbiert ist, beziehungsweise an der Calcit-Fluorit-Grenzfläche. Eine Spezies mit einer hohen Lebensdauer von  $2200 \pm 550 \mu s$  ist ebenfalls in dieser Probe anzutreffen. Diese offenbar eingebaute Spezies, die einen sehr schmalen Peak bei einer Anregungswellenlänge von 578,40 nm aufweist, wurde vermutlich bei beiden Proben gebildet. Zwar stimmen nicht alle aufgespaltenen Niveaus der Emissionsbanden in beiden Systemen überein, jedoch gilt zu bedenken, dass eine starke Überlappung mit anderen Spezies die Auswertung der Aufspaltungsmuster erschwert.

Die innersphärische Sorptionspezies fehlt bemerkenswerterweise in der Probe mit geringeren Durchflussraten vollständig. Der Vergleich mit den Emissionsspektren aus [64] bei  $\lambda_{exc} = 579,05$  nm zeigt einige Gemeinsamkeiten, sodass hier von derselben Spezies ausgegangen werden kann, wobei der reine Fluorit kristalliner ist. Ein weiterer Effekt, der schon im reinen Fluoritsystem beschrieben wurde, ist das extrem langsame Abklingen der Fluoreszenz. Auch in den hier untersuchten Systemen konnte ein solcher Effekt nachgewiesen werden ( $\tau_x$ ). Alle ermittelten Lebensdauern sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst.

**Tabelle 5.7:** Ermittelte Lebensdauern und Zahl der  $H_2O$ -Moleküle der MFR-NaF-Proben

	Rate (ml/min)	$\tau_1(\mu s)$	$n_1(H_2O)$	$\tau_2(\mu s)$	$n_2(H_2O)$	$\tau_x(\mu s)$
MFR	0,43	$320 \pm 60$	$2,7 \pm 0,8$	$2200 \pm 550$	$0,0 \pm 0,5$	$> 5000$
MFR	0,25	-	-	-	-	$> 5000$
Eu:CaF <sub>2</sub>	0,29	$1550 \pm 310$	$0,1 \pm 0,5$	-	-	$> 7700$

Eine grafische Darstellung der Fluoreszenzabklingprofile beider untersuchter Proben ist in Abbildung 5.35 gezeigt. Es fällt hier vor allem auf, dass die bei der Probe mit geringeren Flussraten immer mit angeregte, kurzlebige Sorptionspezies bei der zweiten Probe nicht anzutreffen ist. Die ungewöhnlich hohen Lebensdauern der Fluoreszenz sind in beiden Proben erkennbar. Die Wechselwirkung von Eu(III)-Ionen mit der Calcitoberfläche

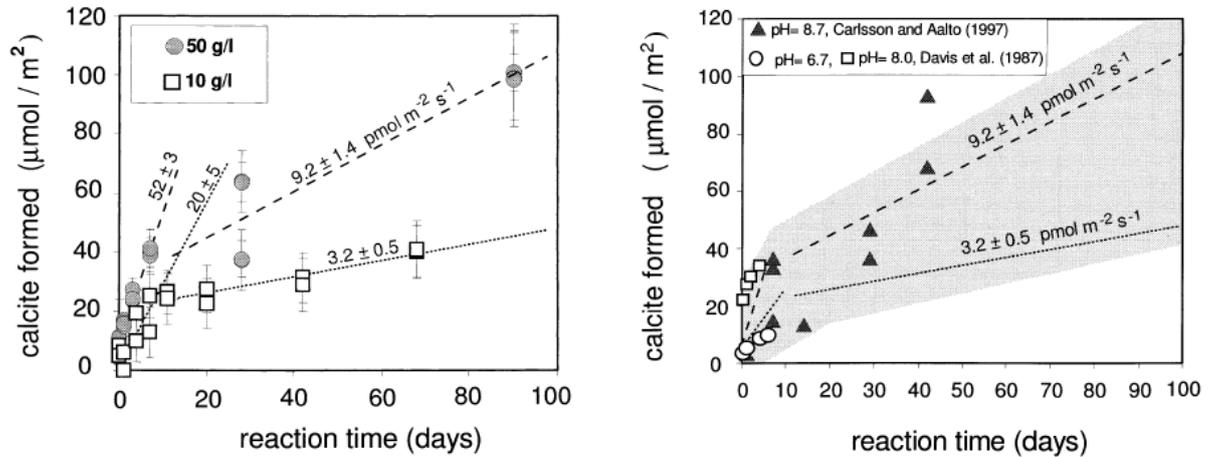


**Abb. 5.35:** Links: Fluoreszenzabklingprofil der Probe mit 8 Tagen Verweildauer im Durchflussreaktor. Rechts: Probe mit 14 Tagen Reaktionszeit.

weicht zusammengefasst stark vom bekannten Verhalten ab, was eine reine Wechselwirkung mit der neu gebildeten kubischen  $\text{CaF}_2$ -Phase auf der Calcitoberfläche nahe legt. Die Übereinstimmungen mit dem zuvor untersuchten Fluoritsystem sind jedoch gering.

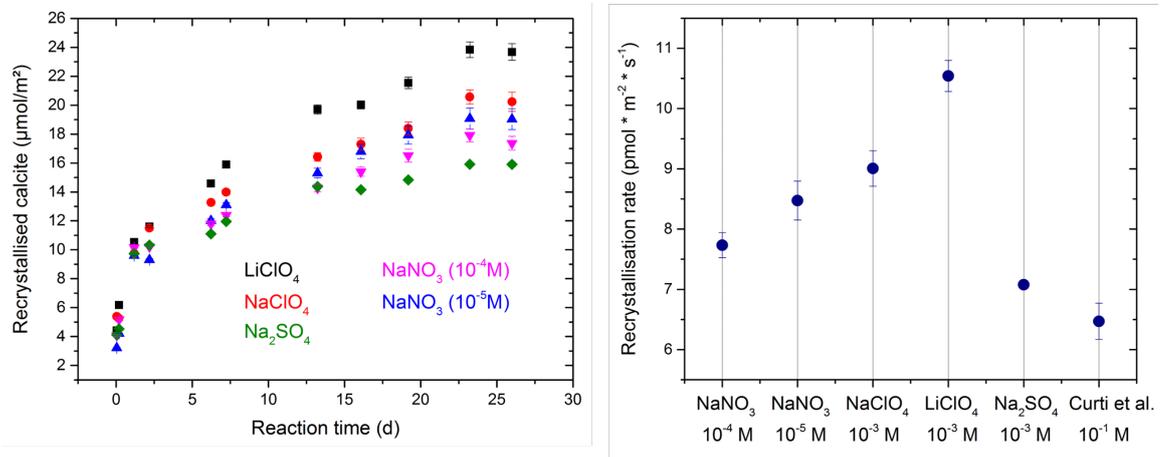
## 5.8 Rekristallisationsraten

Zur Quantifizierung ionenspezifischer Einflüsse auf die Reaktivität von Calcit wurden Rekristallisationsexperimente mit Hilfe des radioaktiven Tracers Ca-45 durchgeführt. Durch die Zugabe einer definierten Aktivität des Nuklids zu Calcitpulver in einer equilibrierten Lösung kann die Austauschreaktion von Calciumionen der Calcitmatrix gegen die in Lösung befindlichen Ionen quantitativ nachvollzogen werden. Die Experimente wurden in Abhängigkeit des zugegebenen Elektrolyten durchgeführt. Um eine bessere Einordnung der Ergebnisse vornehmen zu können, ist die Stoffmenge rekristallisierten Calcits in einem ähnlichen System aus [89] in Abbildung 5.36 gezeigt. Die Experimente von *Curti et al.* wurden bei pH 13 und einer Ionenstärke von  $\approx 0,3$  mol/l durchgeführt, während die Rekristallisation in dieser Arbeit bei pH 8,3 und einer Ionenstärke von 1 mmol/l (bzw. 10 und 100  $\mu\text{mol/l}$  für  $\text{NaNO}_3$ ) untersucht wurde.



**Abb. 5.36:** Links: Stoffmenge rekristallisierten Calcits über Gleichung 4.1 mit abgeleiteten Raten bei 10 und 50 g/l. Rechts: Vergleich mit Werten aus der Literatur (beide [89]).

Die Berechnung der Stoffmengen neu gebildeten Calcits erfolgte analog dem Verfahren in der Literatur. Zur Bestimmung der Rekristallisationsraten wurde die gesamte Stoffmenge zu Ende des Experiments als Grundlage einer linearen Anpassung verwendet. Die Ergebnisse in Anwesenheit der Elektrolyte  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaNO}_3$  (in zwei Konzentrationen) sind in Abbildung 5.37 dargestellt. Die Rate aus [89] wurde aus den Daten der Veröffentlichung abgeschätzt.



**Abb. 5.37:** Links: Aus der  $^{45}\text{Ca}$ -Aktivität in Lösung berechnete Stoffmenge des rekristallisierten Calcits in  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Rechts: Rekristallisationsraten nach jeweiliger linearer Anpassung des letzten Datenpunkts in  $\text{pmol}/(\text{m}^2\text{s})$ .

Aus den ermittelten Rekristallisationsraten lassen sich Aussagen über die Reaktivität der Calcitoberfläche treffen. So ist die geringste Rate bei Anwesenheit von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

zu erkennen. Dies bestätigt die zuvor mit AFM gemachten Beobachtungen einer sich auflösenden Calcitoberfläche, getrieben durch die Komplexbildung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen durch  $\text{SO}_4^{2-}$  (Abschnitt 5.3). Zum Vergleich eines kationischen Effekts wurden sowohl  $\text{LiClO}_4$  als auch  $\text{NaClO}_4$  untersucht. Eine deutlich höhere Rate für das Lithiumsalz kann festgestellt werden. Das oberflächenverändernde  $\text{NaNO}_3$  wurde bei zwei Konzentrationen untersucht ( $10^{-4}$  und  $10^{-5}$  mol/l), da auch die Ergebnisse der AFM-Untersuchungen eine Konzentrationsabhängigkeit zeigten. Beide Raten für  $\text{NaNO}_3$  sind geringer als die der Perchloratsysteme und zeigen eine sinkende Tendenz mit zunehmender  $\text{NaNO}_3$ -Konzentration, der Trend liegt jedoch im Fehlerbereich. Die durch  $\text{NaNO}_3$  bedingte Bildung einer amorphen, gelartigen Oberflächenschicht scheint dabei einen geringfügigen passivierenden Effekt auf Calcit zu haben, dessen Neubildungsrate dadurch geringer ausfällt.

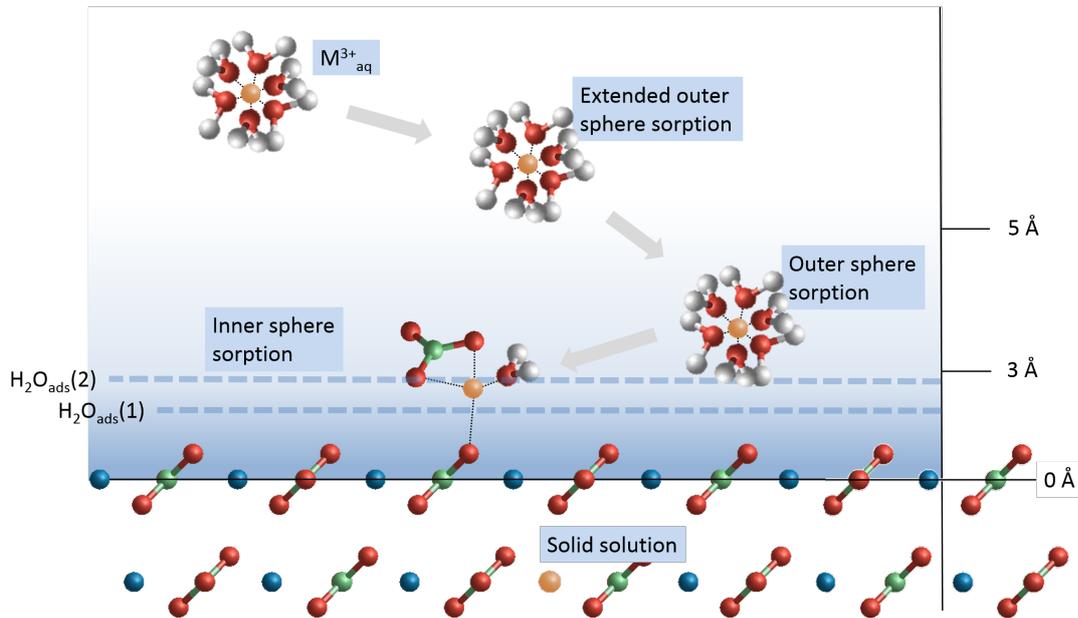
**Tabelle 5.8:** Experimentelle Parameter zur Ca-45-Aufnahme aus der Lösung

Elektrolyt	Konzentration (mol/l)	pH	Rate pmol/(m <sup>2</sup> s)
$\text{NaNO}_3$	$1 \times 10^{-4}$	8,3	$7,73 \pm 0,21$
$\text{NaNO}_3$	$1 \times 10^{-5}$	8,3	$8,47 \pm 0,32$
$\text{NaClO}_4$	$1 \times 10^{-3}$	8,3	$9,01 \pm 0,30$
$\text{LiClO}_4$	$1 \times 10^{-3}$	8,3	$10,54 \pm 0,26$
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$1 \times 10^{-3}$	8,3	$7,08 \pm 0,07$
$\text{NaOH/KOH/Mg(OH)}_2$ [89]	$\approx 3 \times 10^{-1}$	13	$6,47 \pm 0,30$

## 6 Diskussion

### 6.1 Sorption und Einbau von $Y^{3+}$ , $Ln^{3+}$ und $An^{3+}$

In dieser Arbeit wurden die Wechselwirkungen dreiwertiger Ionen der Seltenerdmetalle und Actinide mit dem Mineral Calcit untersucht. Zu diesen Wechselwirkungen gehört zum einen die Sorption an der Fest/Flüssig-Grenzfläche– also die reversible Bindung eines Ions durch elektrostatische Kräfte. Hierbei unterscheidet man in wässrigen Lösungen generell drei Arten von Sorptionskomplexen, die in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt sind. Das gelöste Ion liegt in der Bulklösung entweder als Aquoion mit vollständiger Hydrathülle vor oder in Form eines Komplexes (z.B.  $[Y(H_2O)_7CO_3]^+$ ). Diese mobilen Spezies können durch den Kontakt mit einer Oberfläche immobilisiert werden. Bei der außersphärischen (outer sphere) Komplexierung bleibt die Hydrathülle im Vergleich zum ungebundenen Ion erhalten, jedoch wirkt eine schwache Bindung zwischen der Oberfläche und dem Ion. Außersphärische Spezies sind entsprechend weit von der Oberfläche entfernt und werden weiterhin unterteilt in erweiterte (extended, ab  $\approx 5 \text{ \AA}$ ) und adsorbierte ( $\approx 3–5 \text{ \AA}$ ) outer sphere-Komplexe. Bei geringerem Abstand zur Oberfläche findet eine (teilweise) Verdrängung der koordinierten Wassermoleküle zu Gunsten einer Komplexierung durch Oberflächengruppen (hier:  $CO_3^{2-}$ ) statt. Man spricht dabei von einem innersphärischen Sorptionskomplex. Sorbierte Spezies sind entsprechend schwach an eine Oberfläche gebunden und können durch geringe Veränderungen der Lösungszusammensetzung remobilisiert werden. Der Kontakt einer Calcitoberfläche mit einer wässrigen Lösung führt zu einem Gleichgewicht aus Auflösung und Ausfällung. Das heißt, dass sich  $Ca^{2+}$  und  $CO_3^{2-}$ -Ionen aus dem Kristallverbund lösen und hydratisiert werden, andererseits aber auch, dass gelöste Ionen an der Oberfläche sorbiert werden und wieder in die Kristallstruktur aufgenommen werden. Während dieses Rekristallisationsprozesses ist es möglich, dass Fremdionen an Stelle von  $Ca^{2+}$  oder  $CO_3^{2-}$  eingebaut und feste Lösungen (solid solutions) gebildet werden.



**Abb. 6.1:** Schema zum Verlauf der Inkorporation über verschiedene Sorptionsmechanismen

Die Sorption wurde durch elementspezifische Röntgenbeugung an einer Calcitoberfläche mit Hilfe von Y(III) als Vertreter der dreiwertigen Seltenerdionen und Homologes für die minoren Actiniden durchgeführt. Es war möglich, die Elektronendichteverteilung der Calcit/Lösungs- Grenzfläche zu ermitteln und die Positionen von Y(III) innerhalb dieser Grenzflächenstruktur abzuschätzen. Es wurde außerdem gezeigt, dass die Sorption an einer nahezu idealen (104)-Spaltfläche nur in geringem Ausmaße erfolgte (schwache Modulationsamplituden der RAXR-Spektren) und in einer gesamten Oberflächenbelegung von circa 0,05 bis 0,5 Ionen pro Einheitszellenfläche resultiert. Die Adsorption des Metallions erfolgt erwartungsgemäß in zwei Arten von Sorptionsspezies: Einer innersphärischen Spezies innerhalb der ersten adsorbierten Wasserlage und mehreren, ähnlichen, außersphärischen. Im Gegensatz zu TRLFS-Untersuchungen von Eu(III) und Cm(III) an Calcitpulvern (diese Arbeit und [75]) konnte an der Einkristalloberfläche innerhalb des mit zwei Wochen recht kurzen Zeitraums der Experimente keine Inkorporation des Y(III)-Ions nachgewiesen werden.

In diesem Kontext wurde die Sorption und der anschließende Einbau von Eu(III) mittels der site-selektiven TRLFS über einen Gesamtzeitraum von mehr als drei Jahren nachvollzogen. Eine breite Verteilung der Speziation mit sehr ähnlichen, oberflächen-sorbierten, innersphärischen Spezies konnte hier festgestellt werden. Die Form der  ${}^7F_0$ -Excitationsspektren veränderte sich mit zunehmender Reaktionszeit und eine beginnenden Separation in einzelne Spezies, die auch zunehmend spektroskopische Unterschiede

aufwiesen, wurde beobachtet. Allgemein sind die Wechselwirkungen eines Metallions mit einer mineralischen Oberfläche vielfältig und bei Verwendung von Calcitpulver ist die Oberfläche schlecht definiert. So ist die (104)-Spaltfläche zwar die stabilste, andere Spaltebenen, Kanten, Knicke und Stufen sind jedoch ebenfalls an der Wechselwirkung mit Eu(III) beteiligt. Somit sind die Eu(III)-Ionen bei der Ausbildung innersphärischer Komplexe zwar immer koordinativ an Carbonatgruppen der Oberfläche gebunden, doch ist die Symmetrie der einzelnen Spezies je nach Sorptionsstelle leicht unterschiedlich. Die Trends, die spektroskopisch nachgewiesen wurden, zeigen, dass mit zunehmender Kontaktzeit eine Verdrängung von Wasserliganden stattfindet und die Asymmetrie des Ligandenfeldes durch Carbonatkomplexierung bis zu einer Reaktionszeit von 450 Tagen zunimmt. Bei der ältesten Probe (1150 Tage) zeigte sich dagegen eine Verringerung der Asymmetrie des Ligandenfeldes zusammen mit einer zunehmenden Definierung einzelner Spezies. Es kann angenommen werden, dass nicht alle Sorptionsplätze energetisch gleichwertig sind und innerhalb des Gleichgewichts aus Adsorption und Desorption der Eu(III)-Ionen energetisch günstigere Plätze favorisiert werden. Die langsame Kinetik dieses Vorgangs deutet darauf hin, dass die Unterschiede der Sorptionsstellen gering sind. Ein weiterer Prozess, der die Ergebnisse erklärt und parallel abläuft, ist die strukturelle Inkorporation von Europium im Verlaufe der Rekristallisation der Oberfläche. Die durch Mitfällungsexperimente bekannten Spezies A (Sorption an wohldefinierter Site), B (interstitieller Einbau) und C (struktureller Einbau auf einem  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz, [29]) kommen dabei als Endpunkte des Prozesses in Betracht. Die Experimente mit Calcitpulver der Firma MERCK, das nur eine geringe spezifische Oberfläche aufweist, konnten diese Vermutung nicht bestätigen, da die Kinetik in diesem System zu langsam war. Die zunehmenden Fluoreszenzlebensdauern deuten dennoch auf einen oberflächennahen Einbau unter komplettem Verlust der Hydratationssphäre hin.

Die Verwendung eines labortechnisch aufgemahlene Calcitpulvers aus Einkristallen mit nahezu doppelt so hoher spezifischer Oberfläche zeigte dagegen ein anderes Bild. Obwohl die Speziation hier nicht minder komplex war, konnte eindeutig gezeigt werden, dass schon nach wenigen Tagen Kontaktzeit ein Einbau auf der kristallographischen  $\text{Ca}^{2+}$ -Site zusammen mit einem interstitiellem Einbau erfolgt.

Beide hier eingesetzte Methoden waren in der Lage, die Sorption selbst und den Inkorporationsprozess dreiwertiger Ionen an Calcit näher zu beleuchten. Die Größe und Art der Oberfläche sowie die Rekristallisationsrate scheinen dabei einen erheblichen Einfluss auf die Kinetik der Einbaureaktion zu haben. Es konnte im Verlauf der Röntgenreflektivitätsmessungen gezeigt werden, dass die Sorption an der (104)-Spaltfläche von Calciteinkristallen nur mit angepassten experimentellen Methoden (Durchflusszellen) in ausreichendem Maße erfolgte. Die langsame Kinetik der Einbaureaktion bei Pulvern niedriger Oberfläche im Gegensatz zu Pulvern mit größeren Oberflächen sowie die erhöhte

Konzentration an weiteren Oberflächen neben der (104)-Ebene unterstützen diese Vermutung.

## 6.2 Beeinflussung der Oberflächenreaktivität von Calcit

Sorptions- und Desorptionsreaktionen sowie Kristallwachstum und Inkorporationsprozesse spielen sich innerhalb der Fest/Flüssig-Grenzfläche der Calcitoberfläche ab. Die Struktur und die Reaktivität der Grenzfläche sind dabei von herausragender Bedeutung, da Veränderungen hier zu einem veränderten Aufnahmeverhalten von Fremdionen führen kann. So wird beispielsweise die Oberflächenladung bei hohen Ionenstärken von der stark ausgeprägten elektrischen Doppelschicht effektiver abgeschirmt, was zu einer verminderten Sorption der hochgeladenen Lanthanid- und Actinidionen, die in Spurenkonzentrationen vorkommen, führt. In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Elektrolyte auf ihren Einfluss auf Calcit und seine Reaktivität in Bezug auf die Aufnahme von Fremdionen hin untersucht. Im Folgenden werden die dabei beobachteten Effekte eingehender diskutiert.

### 6.2.1 Perchlorat und die Halogenide

Der Einsatz von  $\text{NaClO}_4$  als Hintergrundelektrolyt, der die Speziation in Lösung vernachlässigbar beeinflusst, ist ein gängiges Mittel zur Einstellung der Ionenstärke. Bei Experimenten zur Ermittlung thermodynamischer Werte konnte oft gezeigt werden, dass Perchlorationen kaum Komplexierungsreaktionen mit  $\text{Eu(III)}$  oder  $\text{Cm(III)}$  eingehen. Auch in dieser Arbeit wurde keinerlei Beeinflussung der Reaktivität der Calcitoberfläche oder der Speziation der Ionen in Lösung festgestellt. Somit können alle durchgeführten Experimente gleichsam als Referenz und Vergleichsbasis für die anderen untersuchten Elektrolytsysteme herhalten.

Ein ähnliches Verhalten findet sich bei den Halogeniden Chlorid und Bromid. Beide weisen nur geringe Komplexierungsstärken mit den dreiwertigen Seltenerd- und Actinidionen auf und verändern deren Speziation, die durch Carbonat dominiert wird, nicht merklich. Mikroskopische Untersuchungen von Calcitoberflächen haben gezeigt, dass Chlorid und Bromid auch auf die Morphologie und generelle Oberflächenbeschaffenheit keinen Einfluss zeigen. Fluoridionen dagegen, die eine nicht unerhebliche Komplexierung sowohl mit  $\text{Ca}^{2+}$  als auch mit  $\text{Am}^{3+}$  und  $\text{Cm}^{3+}$  zeigen und die Speziation von  $\text{Eu}^{3+}$  in Lösung zum Teil verändern, konnte ein gewisser Einfluss auf die Sorption und den Einbau von Europium nachgewiesen werden. Dies gilt allerdings nur für ausreichend geringe Konzentrationen, bei denen kein Fluorit ausfällt. TRLFS-Ergebnisse zur Sorption und dem

durch die Rekristallisation der Oberfläche folgenden Einbau lassen keine systematischen Veränderungen der Reaktivität des Systems erkennen. Die Sorption resultiert in ungeordneten, teilhydratisierten Spezies mit geringer Symmetrie, die sich durch spektrale Charakteristika geringfügig voneinander unterscheiden. So ist die Breite des Excitationspeaks recht unterschiedlich und am stärksten verbreitert in Anwesenheit von NaCl. Die Aufspaltung der Emissionsbanden stimmt bei den Halogenidsystemen miteinander überein, jedoch variiert deren Form etwas. Dies deutet auf eine leicht unterschiedliche Speziation von Eu(III) an der Calcitoberfläche hin, bei der einzelne Sorptionsplätze unterschiedlich bevorzugt beziehungsweise benachteiligt werden. Durch die starke Affinität von  $F^-$  zu  $Ca^{2+}$  ist es denkbar, dass die Fluoridionen die Grenzfläche so verändern, dass davon auch die Sorption von Europium betroffen ist. Hierdurch ließe sich die geringere Breite des Excitationspeaks im Vergleich zu  $NaClO_4$  oder  $NaBr$  erklären. Die niedrige Emissionsintensität, die vermutlich durch eine verringerte Eu(III)-Konzentration an der Oberfläche hervorgerufen wird, unterstützt diese Annahme. Im Falle von  $Br^-$ , das weder signifikante Komplexbildung mit Eu(III) zeigt, noch die Calcitoberfläche sichtbar beeinflusst, ist die geringe Halbwertsbreite des Excitationspeaks nur schwer zu erklären.

Schon geringe Konzentrationen an Fluorid (0,1 mmol/l in einer calcitgesättigten Lösung) führen zur Übersättigung fluoridhaltiger Festphasen. Hierzu gehört vor allem schwer lösliches  $CaF_2$ , Fluorit oder auch Flussspat, aber auch beispielsweise Bastnäsit (SEE)  $[(F,OH)CO_3]$ . Die geochemischen Modellierungen, die jedem experimentellen Ansatz in dieser Arbeit voraus gingen, zeigen eine genügend hohe Übersättigung von Fluorit in den untersuchten Systemen, die zu einer Ausfällung der Festphase führt. Durch elektronenmikroskopische Aufnahmen von Calcitoberflächen in Kontakt mit NaF konnte eine solche Ausfällung direkt auf der Calcitoberfläche nachgewiesen werden und durch die Morphologie der Kristallite eine Charakterisierung als kubischer Fluorit vorgenommen werden. Hierdurch ergibt sich ein passivierender Effekt, der die Calcitoberfläche nahezu vollständig von der Lösung abschirmt. Somit wird die Sorption von Eu(III) allein von der neu gebildeten Mineralphase bestimmt. Hieran sorbieren Eu(III)-Ionen nahezu quantitativ und werden beim Wachstum der Fluoritkristalle in diese eingebaut. Deren Wachstumskinetik ist jedoch hinreichend langsam, sodass bei hohen Flussraten der Wachstumsexperimente auch an Calcit sorbiertes Europium nachgewiesen werden konnte. Der Einbau in Fluorit erfolgt strukturell und führt zu wasserfreien, kristallinen Spezies. Diese stimmen teilweise mit früheren Ergebnissen [64] überein und zeigen eine ähnlich stark erhöhte Fluoreszenzlebensdauer, deren Ursprung umstritten ist. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Anregung freier Elektronen auf kristallinen Fehlstellen des Fluoritgitters, sogenannte Farbzentren, in Kombination mit der Fluoreszenz der eingebauten Eu(III)-Ionen.

### 6.2.2 Sulfat

Durch das weit verbreitete Vorkommen von Sulfationen in der Natur kommt diesem System besondere Relevanz zu. Die Komplexierung von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen mit  $\text{SO}_4^{2-}$  führt zu einer erhöhten Löslichkeit von Calcit. Die Auflösung der Calcitoberfläche und die daraus resultierenden Ätzlöcher und Unregelmäßigkeiten der (104)-Spaltfläche wurden durch AFM direkt beobachtet. Die durch  $^{45}\text{Ca}$ -Tracerexperimente ermittelte Rekristallisationsrate von Calcitpulver in Anwesenheit von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , welche die geringste der untersuchten Systeme war, bestätigt dieses Bild. Dies hat direkten Einfluss auf das Calcitwachstum und den dabei erfolgenden Einbau von Europium. Mittels TRLFS konnte gezeigt werden, dass der strukturelle Einbau, wie er für das Perchlorat-Referenzsystem bekannt ist, unterdrückt wird. Die wohlgeordnete Sorptionspezies A bei 578,03 nm jedoch konnte auch in diesem System aufgefunden werden. Von einem Einbau der Eu(III)-Ionen in das Calcitgitter ist bei der zweiten Spezies bei 579,53 nm auszugehen, doch weist diese keinerlei Übereinstimmung mit den Einbauspezies des Referenzsystems auf. Aus Symmetriebetrachtungen folgt, dass diese Spezies ungeordnet in die Kristallmatrix inkorporiert wurde – eine Komplexierung mit  $\text{SO}_4^{2-}$  und ein entsprechend gekoppelter Einbau lässt sich nicht ausschließen. Eine weitere, minore Spezies, deren Excitationsmaximum zwischen den beiden dominierenden Spezies liegt, wurde als sorbierte, ebenfalls möglicherweise mit  $\text{SO}_4^{2-}$  komplexierte Spezies charakterisiert. Es zeigt sich, dass Sulfationen unter Calcit-Wachstumsbedingungen einen signifikanten Einfluss auf die Speziation und den Inkorporationsmechanismus aufweisen. Man kann hier von einem negativen Effekt auf den Rückhalt von Metallionen sprechen, da die eingebaute Spezies im Vergleich zum Referenzsystem einen geringeren relativen Anteil an der Gesamtspeziation hält.

Vergleichbare Effekte konnten unter Gleichgewichtsbedingungen nicht festgestellt werden. Die Sorption von Eu(III) erfolgte in Form einer ungeordneten, schlecht definierten Spezies mit einer Hydratisierung von ungefähr einem Wassermolekül. Die hohe Asymmetrie des Ligandenfeldes, die aus der hohen Intensität der  $^7\text{F}_2$ -Bande im Vergleich zur  $^7\text{F}_1$ -Bande folgt, kann wiederum durch Komplexierung mit Sulfationen erklärt werden. Die Vermutung, dass Sulfationen beim Einbau und der Sorption von Europium eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen, wird deutlich bei einem Blick auf die Speziation der Calciumionen in Lösung. Die geochemische Modellierung mittels PHREEQC eines Systems, das mit Calcit im Gleichgewicht steht, ergibt bei einer Gesamtkonzentration an  $\text{Ca}^{2+}$  von  $5,7 \times 10^{-4}$  mol/l eine um eine Größenordnung höhere Konzentration des  $[\text{Ca}(\text{SO}_4)]$ -Komplexes ( $5,4 \times 10^{-5}$  mol/l) gegenüber dem  $[\text{Ca}(\text{CO}_3)]$ -Komplex ( $5,5 \times 10^{-6}$  mol/l) (siehe auch Speziation im Anhang). Dies bedeutet, dass bei der Rekristallisation des Calcits mehr sulfatgebundene Calciumionen zur Verfügung stehen als carbonatgebundene. Somit ist ein gekoppelter Einbau mit Sulfat wahrscheinlich, wodurch Eu(III)-Ionen,

die oberflächennah eingebaut werden, ebenfalls Sulfationen in ihrer Koordinationssphäre aufweisen können.

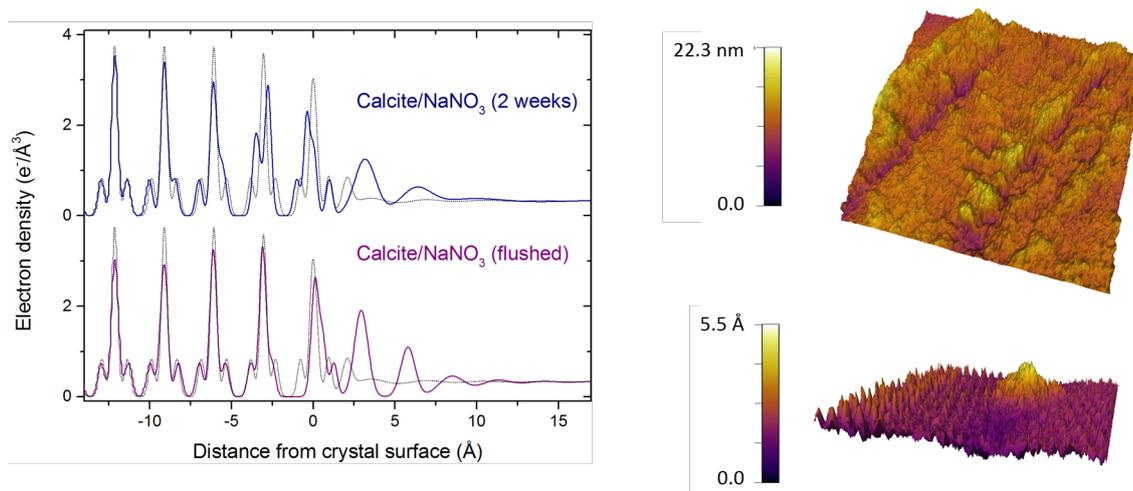
### 6.2.3 Nitrat

Nitrationen haben schon in geringsten, das heißt mikromolaren Konzentrationen, einen erheblichen Einfluss auf die Calcitoberfläche und deren Reaktivität. Ein oberflächenverändernder Effekt wurde durchweg mittels AFM und REM gefunden, bei dem sich die Kantenform und die Oberflächenstruktur der Kristalle verändern. Diese teilweise Auflösung zusammen mit der Ausbildung einer an der Oberfläche haftenden, weichen und amorphen Schicht führen zu einem völlig veränderten Sorptions- und Einbauverhalten der dreiwertigen Lanthanide, Actinide und Yttrium. Die drei Spezies des Referenzsystems unter Calcit-Wachstumsbedingungen konnten in Anwesenheit von  $\text{NaNO}_3$  nicht erhalten werden. Stattdessen findet sich eine einzelne Spezies, die als teilhydratisiert (1  $\text{H}_2\text{O}$ ) und mit niedriger Symmetrie charakterisiert wurde. Dieselbe Spezies wurde unter Gleichgewichtsbedingungen gefunden, was die Vermutung bestätigt, dass Eu(III) sowie Cm(III) allein mit der veränderten Calcitoberfläche beziehungsweise mit der gelartigen Schicht auf der Oberfläche wechselwirken. Zeitabhängige röntgenreflektometrische Messungen (CTR) von Calcitflächen in Kontakt mit  $\text{NaNO}_3$  beleuchtete den Vorgang auf molekularer Ebene und machte die Destabilisierung des Calcitkristalls im Bereich der Grenzfläche sichtbar. Elementspezifische Untersuchungen (RAXR) zeigten deutlich eine verringerte Konzentration von Yttrium(III) an der Oberfläche im Vergleich zur Sorption im ungestörten Calcitsystem. Durch Spülen der Kristalloberfläche mit  $\text{NaNO}_3$ -haltiger CSS fand eine quantitative Desorption von Yttrium statt.

Alle Ergebnisse deuten auf einen Effekt des Elektrolyts hin, bei dem Calcit-Kristalloberflächen destabilisiert werden. Dies geschieht mit hinreichend langsamer, aber fortschreitender Kinetik, sodass die Destabilisierung in die Kristallmatrix hinein zeitaufgelöst beobachtet werden konnte. Dieser Effekt führt zur teilweisen Auflösung des Calcits in Oberflächennähe und resultiert in der Bildung einer amorphen Schicht auf der Oberfläche. Diese wurde nicht nur mit mikroskopischen Methoden sichtbar gemacht, sondern auch in Form von Elektronendichteprofilen beschrieben. Eine Charakterisierung der elementaren Bestandteile war jedoch nicht möglich, da die in dieser Arbeit angewandten Methoden keine Bestimmung der Zusammensetzung erlauben und eine Unterscheidung der dünnen (wenige Ångström) Schicht von dem darunter liegenden Kristall beziehungsweise der Lösung darüber nicht möglich ist. Die Sorption dreiwertiger Ionen erfolgt in geringerer Ausbeute an genau dieser Grenzschicht und führt zu der mit TRLFS beobachteten Speziation.

Im Unterschied zum Sulfatsystem, bei dem die Anionen  $\text{Ca}^{2+}$  komplexieren und die

Löslichkeit von Calcit erhöhen, kann ein solcher Mechanismus für Nitrat ausgeschlossen werden. Nitrationen sind schwache Komplexbildner und Mononitratokomplexe gewinnen erst bei sehr hohen Nitratkonzentrationen an Gewicht. Die Komplexbildungskonstante des  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)]^+$ -Komplexes fällt entsprechend gering aus:  $\log K^0 = 0,145$  [102]. Es ist daher eher anzunehmen, dass die identische trigonal planare Geometrie des Nitrations im Vergleich zu Carbonat hier den Ausschlag gibt. Eine Austauschreaktion an der Oberfläche, bei dem Nitrat eingebaut wird, ist trotz der schwach negativen Ladung der Calcitoberfläche auf Grund der schnellen Rekristallisation statistisch möglich. Der Einbau des einwertigen Anions würde die punktuell gefundene, gestörte Wasserstruktur direkt oberhalb der Kristallfläche, die bei hochauflösenden AFM-Aufnahmen bei geringer Amplitude gefunden wurde, erklären. Von einem solchen „Punktdefekt“ aus wäre eine teilweise Auflösung der Calcitoberfläche möglich, bei der die herausgelösten  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen in Form einer amorphen, hydratisierten  $\text{CaCO}_3$ -Phase nahe der Oberfläche verbleiben. Eine Gegenüberstellung der methodischen Herangehensweisen an die Untersuchung dieser amorphen Schicht ist in Abbildung 6.2 gezeigt.



**Abb. 6.2:** Gegenüberstellung der Elektronendichteprofile beider  $\text{NaNO}_3$ -Systeme (Probe nach 2 Wochen Kontaktzeit und nach Spülung mit  $\text{NaNO}_3$ -Lösung) mit dreidimensionalen AFM-Darstellungen der amorphen Schicht auf der Kristalloberfläche

Da  $\text{Na}^+$ -Ionen einen nahezu identischen Ionenradius wie  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen aufweisen, ist hier eine ähnliche Austauschreaktion denkbar, die denselben Effekt zur Folge haben kann. Beide Prozesse in Kombination könnten für die Destabilisierung von Calcit in Anwesenheit von  $\text{NaNO}_3$  verantwortlich sein. Dass diese bereits bei sehr geringen Konzentrationen auftritt, spricht zudem dafür, dass es sich nicht um die Ausfällung einer  $\text{NaNO}_3$ -haltigen Phase handelt, da  $\text{NaNO}_3$  sehr gut löslich im wässrigen Medium ist.

$^{45}\text{Ca}$ -Tracerexperimente zeigten dagegen keine nennenswerte Unterschiede in den ermittelten Rekristallisationsraten im Vergleich zu beispielsweise  $\text{NaClO}_4$ . Dies deutet wiederum darauf hin, dass weiterhin  $\text{Ca}^{2+}$  aus der Lösung aufgenommen wird. Ob dies jedoch strukturell in Calcit eingebaut wird und zur Rekristallisation beiträgt oder aber in die amorphe Phase an der Oberfläche aufgenommen wird, kann durch diese Methode nicht abschließend geklärt werden.

### 6.2.4 Simuliertes Mergel-Grundwasser

Über die Untersuchung verschiedener Elektrolyte und deren Einfluss auf die Sorption und den Einbau dreiwertiger Lanthanide und Actinide in Einzelsystemen war es möglich, die unterschiedlich gearteten Effekte zu charakterisieren. Eine Kombination der Elektrolyte hin zu einem komplexeren sowie umweltrelevanteren System erfolgte durch den Einsatz einer Reaktionslösung, die einem für Mergelgestein typischen Grundwasser weitestgehend entspricht. Die TRLFS-Ergebnisse unter Calcit-Wachstumsbedingungen ergaben ein entsprechend vielschichtiges Bild der Speziation von  $\text{Eu(III)}$ -Ionen. Es konnten mehrere Spezies identifiziert werden. Die dominierende Europiumspezies stellte dabei diejenige des  $\text{NaNO}_3$ -Systems dar. Zusätzlich wurden mehrere teilhydratisierte Spezies mit zwei bis vier Wassermolekülen sowie eine wasserfreie Spezies ausgemacht. Die starke spektrale Überlappung erschwerte jedoch eine nähere Charakterisierung dieser Spezies. Die Dominanz der „Nitratspezies“ zeigt allerdings, dass der oberflächenverändernde Effekt von  $\text{NaNO}_3$  andere Effekte überlagert und den geordneten Einbau von  $\text{Eu(III)}$  sowohl interstitiell als auch auf einem  $\text{Ca}^{2+}$ -Gitterplatz unterdrückt. Dieses kombinierte System aus endlagerrelevanten Elektrolyten beweist die hohe Relevanz von  $\text{NaNO}_3$  für die Rückhalteprozesse an Calcit.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die Einflüsse verschiedener endlagerrelevanter Elektrolyte auf die Sorptions- und Einbauprozesse dreiwertiger Lanthanide, Actinide und Yttrium zu untersuchen und die zu Grunde liegenden Mechanismen aufzuklären. Hierfür wurden Experimente unter Calcit-Wachstumsbedingungen und nahe dem Gleichgewicht sowohl an Calcitpulvern als auch Einkristalloberflächen durchgeführt. Um die Speziation der eingesetzten Ionen Eu(III) und Cm(III) verfolgen zu können, wurde die site-selektive zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) eingesetzt, die eine Charakterisierung der Symmetrie, der Art und Stärke des Ligandenfelds sowie des Hydratationsgrads ermöglicht. Die Beobachtung von Veränderungen der Oberflächenmorphologie von Calcit wurde mikroskopisch mittels Atomic Force Microscopy (AFM) und elektronenmikroskopisch (REM) durchgeführt. Weiterhin konnte die Calcitoberfläche *in situ* durch den Einsatz oberflächensensitiver Röntgenbeugungsmethoden (CTR) bei Auflösungen  $< 1 \text{ \AA}$  aufgelöst werden. Elementspezifische Informationen über die Sorptionsstruktur von Y(III) wurden in Kombination mit CTR mittels Resonant Anomalous X-ray Reflectivity (RAXR) Messungen erhalten. Der Einsatz und die Kombination dieser Methoden machte eine sehr detaillierte Sicht auf Systeme möglich und führte letztlich zur Aufklärung derjenigen Mechanismen, die Veränderungen der Reaktivität hervorrufen.

Es wurde im Verlauf der Arbeit bestätigt, dass Perchlorationen keinen sichtbaren Einfluss auf die  $M^{3+}$ -Speziation in Lösung und an der Oberfläche haben und auch keine Veränderung der Oberflächenreaktivität des Calcits nach sich ziehen. Somit ist das allgemeine Vorgehen, bei dem  $\text{NaClO}_4$  als Hintergrundelektrolyt eingesetzt wird, auch für Reaktionen an Calcitoberflächen gerechtfertigt. Somit können Systeme untersucht werden, die als Vergleichsbasis für komplexere Systeme fungieren können. Ähnlich geringe Einflüsse zeigten Chlorid und Bromid, die sehr hohe Relevanz in natürlichen Systemen haben. Dagegen konnten für zwei Elektrolyte erhebliche Einflüsse auf die Oberflächenpeziation und die Calcitkristalle an sich festgestellt werden:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaNO}_3$ .

Sulfationen erhöhen die Löslichkeit von Calcit in signifikantem Ausmaß, was zu einer Auflösung der Oberfläche führt. Zudem ist die Komplexierung mit den untersuchten dreiwertigen Ionen nicht zu vernachlässigen und spielt eine Rolle bei Einbau und Sorption. Der Einbau in die Kristallmatrix wird nicht vollständig unterdrückt, jedoch gehemmt

und führt zu einer Speziation, die sich vom Referenzsystems unterscheidet.

$\text{NaNO}_3$  zeigt wiederum einen völlig anderen Effekt, der zu einer Speziation mit nur einer teilhydratisierten  $\text{M}^{3+}$ -Spezies niedriger Symmetrie an der Oberfläche führt. Diese resultiert aus der Veränderung der Oberflächenmorphologie und deren teilweisen Auflösung, die in einer stark erhöhten Rauigkeit und der Bildung einer amorphen Schicht in der Grenzfläche mündet. Die Struktur dieser Schicht sowie die Destabilisierung der Calcitoberfläche konnte auf atomarer Ebene zeitabhängig aufgeklärt werden und gab Aufschluss über die Speziation sorbierter Metallionen an der Oberfläche. So wurde auch gezeigt, dass Sulfat einen erheblichen Einfluss auf die Kationen  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  (an der Grenzfläche) hat und dadurch Einbaureaktionen beeinflusst, während Nitrat einen direkten Einfluss auf die Calcitoberfläche hat.

Die Kenntnis dieser Einzelsysteme ermöglicht das Verständnis eines kombinierten, umweltrelevanteren Elektrolytsystems und wurde experimentell mit einem simulierten Grundwasser angegangen. Dominierend war hierbei der nitratinduzierte Effekt, der andere Einflüsse auf die Calcitoberfläche nahezu vollständig überdeckte. Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass zur Abschätzung der Reaktivität eines Mineral-/Lösungssystems eine rein quantitative Bestimmung von zum Beispiel Verteilungskoeffizienten bei weitem nicht ausreicht. Die für ein Endlager relevanten geochemischen Systeme können durch Wechselwirkung mit der Lösung und gelöster Elektrolyte deutlich komplexer werden und ihre Eigenschaften derart verändern, dass für einfache Modellbeispiele bekannte Sorptions- oder Einbaumechanismen nicht mehr oder verändert greifen.

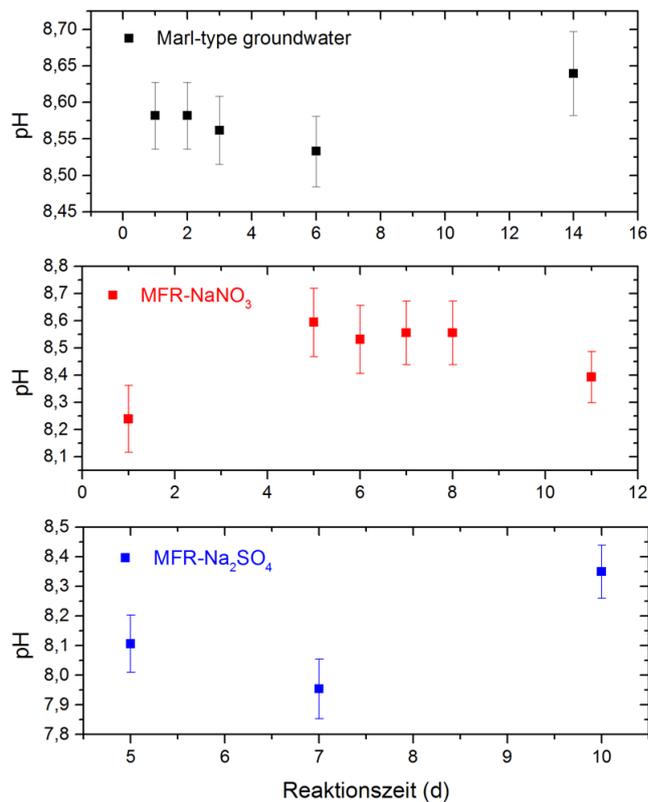
Die unerwartet starke Wechselwirkung von  $\text{NaNO}_3$ , einem in natürlichen Gewässersystemen häufig vorkommenden Elektrolyten, mit Calcit beweist, dass ein grundlegendes Prozessverständnis als ein wichtiger Baustein zu einer realistischen Abschätzung der Rückhaltefähigkeit eines Mineralsystems notwendig ist. Die relevanten Prozesse können nur über die Kenntnis von Reaktionen an einer Oberfläche auf atomarer Ebene verstanden werden.

Eine Fülle an relevanten primären Mineralen muss für die Abschätzung der Langzeitsicherheit eines nuklearen Endlagers in Betracht gezogen werden. Hiervon wurden bereits viele charakterisiert und auf ihre Rückhaltefähigkeiten hin untersucht. Dazu gehören verschiedene Tonminerale wie Goethit  $\alpha\text{-FeO(OH)}$ , Gibbsite  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$  oder Schichtsilikate wie Kaolinit oder Muskovit. Relevante sekundäre Phasen umfassen vor allem eisenhaltige und silikatische Mineralphasen. Unterschiedlich beschaffene Lösungen, die im Falle eines Wasserzutritts in Kontakt mit nuklearem Brennstoff kommen, erzeugen zusammen mit diesen Mineralen hinreichend komplexe Systeme. Dieses Zusammenspiel gilt es, in Zukunft noch genauer zu untersuchen und den Schritt vom Modellsystem zu realistischeren Systemen hin zu vollziehen.

# 8 Anhänge

## MFR-Experimente und Phasencharakterisierung

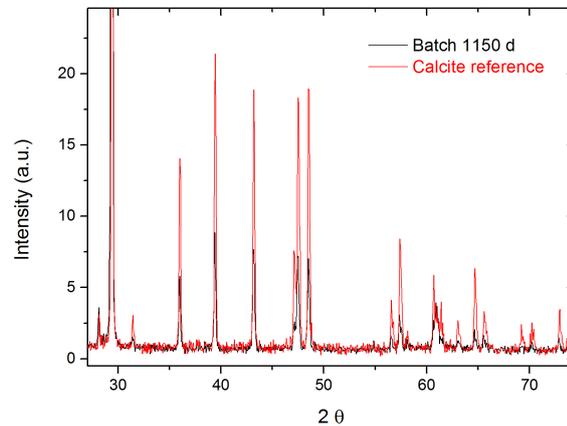
Die in dieser Arbeit durchgeführten Durchflussexperimente unter Wachstumsbedingungen zielten darauf ab, Calcitkristalle wachsen zu lassen und während dieses Vorgangs Fremdionen einzubauen und den Einfluss verschiedener Elektrolyte zu ermitteln. Um die Stabilität der eingestellten Lösungsparameter während der Reaktionsführung zu überwachen, wurden kontinuierliche pH-Messungen der Ausflusslösungen vorgenommen. Beispielhaft sind in Abbildung 8.1 drei Messreihen gezeigt, die den Verlauf des pH-Werts während der Experimente darstellt.



**Abb. 8.1:** Gemessene pH-Werte der Ausflusslösung dreier Durchflussreaktorexperimente

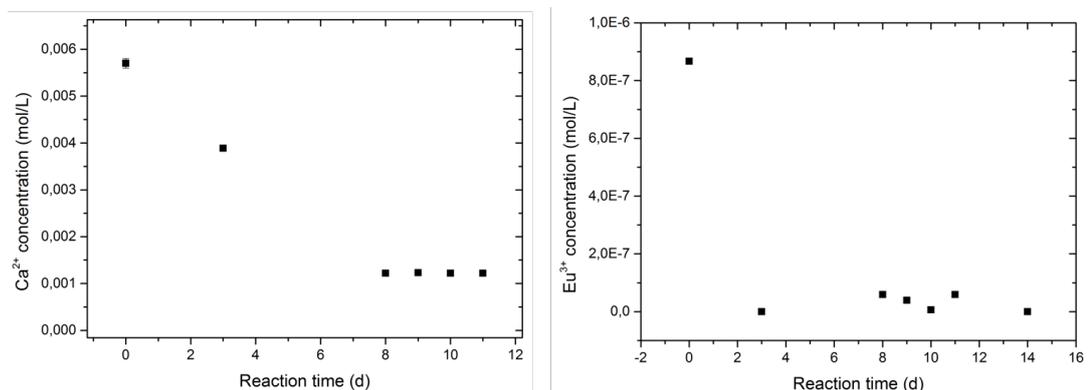
Um die Phasenreinheit der erhaltenen Calcite zu bestätigen, wurden Pulverdiffraktro-

gramme der erhaltenen Pulver aufgenommen, von denen eines in Abbildung 8.2 gezeigt ist. Da die Röntgenbeugung an Pulvern für geringe Verunreinigungen relativ unempfindlich ist, sind Oberflächenfällungen (wie Fluorit) nicht mit dieser Methode erkennbar.



**Abb. 8.2:** Exemplarisches Pulverdiffraktrogramm zur Bestätigung der Phasenreinheit der untersuchten Probe

Die Konzentrationen an  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen in den Ausflusslösungen der Durchflussreaktorexperimente wurden mittels ICP-OES-Messungen überwacht. Ein starker Rückgang bis hin zu einem Wert, der die restliche Reaktionszeit stabil blieb, war bei allen durchgeführten Experimenten zu sehen. Im Falle von  $\text{Eu}^{3+}$  ging die Konzentration oft bis unterhalb des Detektionslimits von  $\approx 10^{-7}$  mol/l. Somit zeigt sich, dass nach einer anfänglichen Durchmischungsphase die Reaktion über fast den gesamten Reaktionszeitraum stabil verläuft. Ein beispielhafter Datensatz ist in Abbildung 8.3 dargestellt.

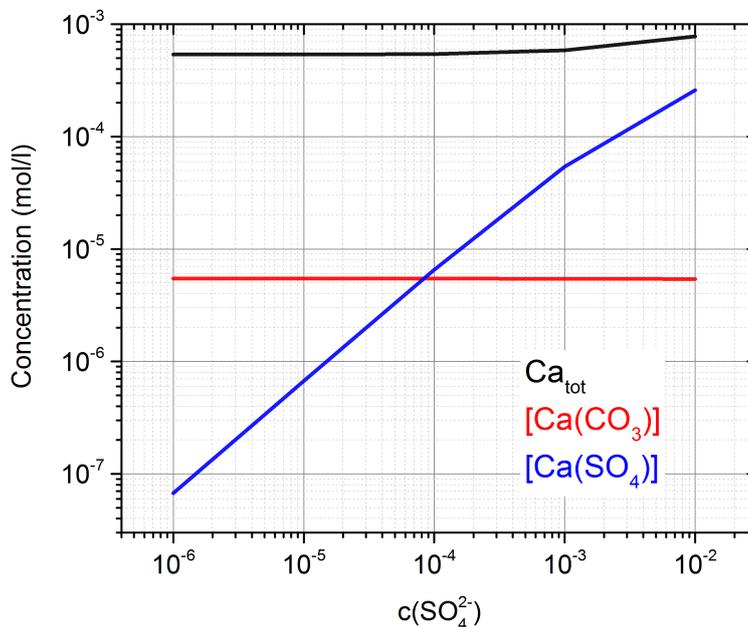


**Abb. 8.3:** Konzentrationsverlauf für  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen in der Ausflusslösung des  $\text{NaNO}_3$ -Durchflussexperiments

---

## Calciumspeziation im Sulfatsystem

Der Einfluss von Sulfationen auf die Speziation in Lösung in einem calcitgesättigtem System wurde mittels thermodynamischer Modellierung zusätzlich belegt. Durch eine Erhöhung der Konzentration an Sulfat wird einerseits mehr Calcit gelöst und andererseits erhöht sich die Konzentration des Monosulfatokomplexes des Calciums in Lösung. Die Carbonatkomplexierung wird durch die Anwesenheit von Sulfat nicht gestört, jedoch überwiegt der Sulfatokomplex ab einer  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Konzentration von  $\approx 10^{-4}$  mol/l. Die Speziation dieser Komplexe ist in Abbildung 8.4 dargestellt.



**Abb. 8.4:** Konzentrationsverlauf der Calcium-Gesamtkonzentration und der Sulfato-/ bzw. Carbonatkomplexe des Calciums in Abhängigkeit von der Sulfatkonzentration. Lösung im Gleichgewicht mit Calcit und atmosphärischem  $\text{CO}_2$ .

## Fit-Parameter der CTR-Messungen

Um Elektronendichteprofile von Calcitoberflächen mittels Röntgenreflektivitätsmessungen zu erhalten, wurden Oberflächenstrukturmodelle der Calcit/Wasser-Grenzfläche angepasst. Die relevanten Parameter der Fits sind den folgenden Tabellen zu entnehmen. Die Werte für  $\chi^2$  und den R-Faktor geben dabei die Qualität des jeweiligen Fits wieder.

**Tabelle 8.1:** CTR-Fit-Parameter der zeitabhängigen  $\text{NaNO}_3$ -Experimente, feste, nicht gefittete Parameter sind mit \* gekennzeichnet-  
net

	Schicht	Calcit/ $\text{H}_2\text{O}$ [105]	20 min	270 min	720 min	2 Wochen
$\Delta_z Ca$ (Å)	1	0,929 ± 0,007	0,756 ± 0,015	0,759 ± 0,009	0,476 ± 0,014	0,604 ± 0,028
	2	1,042 ± 0,004	1,088 ± 0,020	1,042 ± 0,008	0,951 ± 0,024	1,252 ± 0,153
	3	1,010 ± 0,004	0,964 ± 0,061	0,965 ± 0,057	1,072 ± 0,010	0,921 ± 0,049
	4	0,992 ± 0,007	0,028 ± 0,005	1,021 ± 0,023	0,035 ± 0,012	0,971 ± 0,067
$\Delta_z CO_3$ (Å)	1	1,129 ± 0,005	0,958 ± 0,021	1,011 ± 0,013	0,923 ± 0,015	1,004 ± 0,067
	2	0,953 ± 0,006	0,063 ± 0,017	1,094 ± 0,011	1,048 ± 0,010	0,784 ± 0,126
	3	0,981 ± 0,004	0,880 ± 0,042	0,882 ± 0,043	0,858 ± 0,014	0,989 ± 0,048
	4	1,014 ± 0,006	1,102 ± 0,044	1,091 ± 0,023	0,985 ± 0,014	0,956 ± 0,038
$\Theta_{CO_3}$ (°)	1	50,3 ± 1,3	36,3 ± 1,1	36,7 ± 0,9	60,0 ± 5,8	62,4 ± 9,8
	2	42,4 ± 0,5	44,9 ± 1,5	42,9 ± 1,1	31,4 ± 1,6	25,7 ± 14,3
	3	43,6 ± 0,2	39,4 ± 1,1	36,2 ± 0,6	41,5 ± 0,7	45,2 ± 4,3
	4	43,7 ± 0,2	46,6 ± 1,1	46,7 ± 0,8	42,2 ± 0,7	45,7 ± 4,9
$\phi_{CO_3}$ (°)	1	-4,0 ± 0,6	-15,4*	-16,0 ± 2,2	-15,6 ± 1,8	-0,3 ± 7,0
	2	3,9 ± 0,4	-8,8 ± 2,7	-15,1 ± 1,9	-16,6 ± 5,9	-209,1 ± 2761,7
	3	3,0 ± 0,4	6,7 ± 7,3	-7,0 ± 7,3	9,0 ± 0,9	-39,2 ± 11,4
	4	-0,8 ± 0,5	5,7 ± 5,5	3,0 ± 2,6	3,5 ± 1,4	-10,3 ± 10,9
$\beta$	-	0,23*	0,23*	0,30 ± 0,02	0,53 ± 0,11	
$\chi^2$	1,70	1,35	1,51	0,80	2,06	
R-Faktor	0,033	0,075	0,046	0,041	0,100	

**Tabelle 8.2:** CTR-Fit-Parameter zur Sorption und Desorption von Y(III) (mit und ohne  $\text{NaNO}_3$ )

	Schicht	Probe I	Probe II	Probe II (nach Spülung)
$\Delta_z Ca$ (Å)	1	0,911 ± 0,109	1,098 ± 0,038	1,144 ± 0,083
	2	1,062 ± 0,028	0,829 ± 0,025	0,935 ± 0,177
	3	1,026 ± 0,017	1,011 ± 0,055	0,992 ± 0,090
	4	1,039 ± 0,016	0,944 ± 0,015	1,052 ± 0,023
$\Delta_z CO_3$ (Å)	1	1,185 ± 0,128	1,175 ± 0,121	1,589 ± 0,132
	2	0,972 ± 0,089	0,893 ± 0,026	0,907 ± 0,141
	3	0,970 ± 0,044	0,967 ± 0,098	0,901 ± 0,062
	4	0,972 ± 0,030	1,021 ± 0,017	0,921 ± 0,036
$\Theta_{CO_3}$ (°)	1	58,0 ± 31,1	144,6 ± 1,8	143,9 ± 11,7
	2	137,7 ± 5,3	142,0 ± 4,0	144,9 ± 6,5
	3	136,9 ± 1,7	134,5 ± 2,6	134,8 ± 5,1
	4	135,6 ± 1,5	134,6 ± 1,1	128,5 ± 3,2
$\phi_{CO_3}$ (°)	1	-4,8 ± 9,4	3,4 ± 4,9	3,6 ± 6,6
	2	5,5 ± 5,0	-29,0 ± 4888,1	-5,5 ± 30,4
	3	3,3 ± 2,0	2,2 ± 5,9	0,9 ± 9,4
	4	3,8 ± 1,6	-4,1 ± 1,8	8,7 ± 2,3
Belegung-ads	1	1,02 ± 0,57	4,66 ± 0,47	5,048 ± 0,30
	2	3,67 ± 18,76	0,71 ± 0,31	0,76 ± 0,46
	3	5,05 ± 32,00		
Position-ads	1	2,02 ± 0,20	2,91 ± 0,11	2,93 ± 0,17
	2	5,77 ± 1,48	5,78*	5,78*
	3	8,69 ± 6,96		
Verteilungsbreite	1	0,20*	0,44 ± 0,04	0,38 ± 0,04
	2	1,08 ± 1,57	0,35 ± 0,20	0,42 ± 3,76
	3	2,55 ± 7,98		
$\beta$		$-3 \times 10^{-5} \pm 0,27$	0,05 ± 0,14	0,48 ± 0,05
$\chi^2$		1,15	0,65	4,07
R-Faktor		0,054	0,035	0,059

## 8.1 Veröffentlichungen

### Publikationen (Peer Reviewed)

- S. Hofmann, K. Voitchovsky, P. Spijker, M. Schmidt, T. Stumpf, „Visualising the molecular alteration of the calcite (104) - water interface by sodium nitrate“, Sci. Rep., (2015) *eingereicht*
- S. E. Hellebrandt, S. Hofmann, M. Schmidt, J.E. Stubbs, P.J. Eng, T. Stumpf, „Surface destabilization: The influence of  $\text{NO}_3^-$  on the calcite (104) - water interface and Yttrium(III) sorption thereon“, Nat. Chem. (2015), *eingereicht*
- S. Hofmann, K. Voitchovsky, M. Schmidt, T. Stumpf, “Trace concentration – Huge impact: Nitrate in the calcite/Eu(III) system”, Geochim. Cosmochim. Acta **125**, 528-538 (2014)

### Vorträge

- S. Hofmann, T. Stumpf. “Influence of nitrate on the Eu(III) uptake by calcite: A TRLFS study”, Goldschmidt Conference, 2012, Montreal/CAN
- S. Hofmann, M. Schmidt, T. Stumpf, “Surface interaction studies of Ln(III)/An(III) with site-selective time resolved laser fluorescence spectroscopy”, Internationaler Workshop Advanced Techniques in Actinide Spectroscopy, 2012, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf/D
- S. Hofmann, T. Stumpf. “Interaction of Eu(III) with calcite surfaces in presence of  $\text{NaNO}_3$ ”, Goldschmidt conference, 2013, Florenz/IT

# Literaturverzeichnis

- [1] CHOPPIN, G., RYDBERG, J., LILJENZIN, J.O., Radiochemistry and Nuclear Chemistry, 3rd Edition, Elsevier, Amsterdam (2002)
- [2] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), Gemeinsames Übereinkommen über die Sicherheit der Behandlung abgebrannter Brennelemente und über die Sicherheit der Behandlung radioaktiver Abfälle (2006)
- [3] Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung: [http://www.tes.bam.de/de/umschliessungen/behaelter\\_radioaktive\\_stoffe/behaelterpruefungen/index.htm#pollux](http://www.tes.bam.de/de/umschliessungen/behaelter_radioaktive_stoffe/behaelterpruefungen/index.htm#pollux)
- [4] BISSCHOP, J., DYSTHE, D.K., PUTNIS, C.V., Geochim. Cosmochim. Acta, 70(7), 1728-1738 (2006)
- [5] HEBERLING, F., TRAINOR, T. P., LÜTZENKIRCHEN, J., ENG, P., DENECKE, M. A., BOSBACH, D., J. Colloid Interface Sci., 354, 849 (2011)
- [6] KIRBY, B., Micro- and Nanoscale Fluid Mechanics: Transport in Microfluidic Devices, Cambridge University Press (2010)
- [7] OONK, C., CALVET, M.T., Equilibrium Between Phases of Matter - Phenomenology and Thermodynamics (2008)
- [8] XIE, Y.L., LUDWIG, K.F., MORALES, G., HARE, D.E., SORENSEN, C.M., Phys. Rev. Lett, 71, 2150 (1993)
- [9] STUMPF T., BAUER A., COPPIN F., Radiochim. Acta, 90-6 (2002)
- [10] LEE, S.S., FENTER, P., PARK, C., STURCHIO, N.C., NAGY, K.L., Langmuir, 26(22), 16647-16651 (2010)
- [11] Asylum Research, Oxford Instruments, 6310 Hollister Ave Santa Barbara, CA 93117 [www.AsylumResearch.com](http://www.AsylumResearch.com)
- [12] LEWIS, G., RANDALL, M., J. Am. Chem. Soc., 43, 1112 (1921)
- [13] BRUNDAGE, R., POWELL, R., BEITZ, J., LIU, G., J. Lumin., 69(3), 121-129 (1996)
- [14] CARNALL, W.T., J. Chem. Phys., 96(12), 8713-8762 (1992)
- [15] CARNALL, W.T., WYBOURNE, B., J. Chem. Phys., 40(11), 3428-3433 (1964)
- [16] THOUVENOT, P., HUBERT, S., EDELSTEIN, N., Phys. Rev. B, 50(14), 9715 (1994)
- [17] PONIZOVSKY, A. A., TSADILAS, C. D, Commun. Soil Sci. Plan., 35, 649-664 (2004)
- [18] CHENG, L., FENTER, P., STURCHIO, N.C., ZHONG, Z., BEDZYK, M.J., Geochim. Cosmochim. Acta, 63, 3153-3157 (1999)
- [19] RENARD, F., MONTES-HERNANDEZ, G., RUIZ-AGUDO, E., PUTNIS, C.V., Chem. Geol., 340, 151-161 (2013)

- [20] ZHANG, S., XU, C., CREELEY, D., HO, Y.F., LI, H.P., GRANDBOIS, R., SCHWEHR, K.A., KAPLAN, D.I., YEAGER, C.M., WELLMAN, D., SCHTSCHI, P.H., *Environ. Sci. Technol.*, 47, 9635-9642 (2013)
- [21] ALEXANDRATOS, V.G., ELZINGA, E.J., REEDER, R.J., *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4172-4187(2010)
- [22] HEBERLING, F., VINOGRAD, V., POLLY, R., GALE, J.D., HECK, S., ROTHE, J. *Geochim. Cosmochim. Acta* 134, 16-38 (2014)
- [23] PEARSON, R.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 85(22), 3533-3539 (1963)
- [24] GONZÁLEZ-LÓPEZ, J., RUIZ-HERNÁNDEZ, S.E., FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, A., JIMÉNEZ, A., DE LEEUW, N.H., GRAU-CRESPO, R., *Geochim. Cosmochim. Acta* 142, 205-216 (2014)
- [25] RICCI, M., SPIJKER, P., STELLACCI, F., MOLINARI, J.F., VOÏTCHOVSKY, K., *Langmuir*, 29, 2207-2216 (2013)
- [26] HEBERLING, F., ENG, P.J., DENECKE, M.A., LÜTZENKIRCHEN, J., GECKEIS, H., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 12782 (2014)
- [27] RICCI, M., SPIJKER, P., VOÏTCHOVSKY, K., *Nat. Commun.*, 5:4400 (2014)
- [28] The Nobel Prize in Physics 1915, [Nobelprize.org](http://Nobelprize.org). Nobel Media AB (2013)
- [29] SCHMIDT, M., STUMPF, T., FERNANDES, M., WALTHER, C., FANGHÄNEL, T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 5846-5850 (2008)
- [30] BERNER, U.R., *Waste Management*, 12, 201-219 1992
- [31] NECK, V., FANGHÄNEL, T., KIM, J. I., *Wissenschaftlicher Bericht FZKA 6110*, Forschungszentrum Karlsruhe, Germany, (1998)
- [32] HOLLEMANN A. F., WIBERG E., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin (2007)
- [33] CLARK, D.L., HECKER, S.S., JARVINEN, G.D., NEU, M.P., *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer (2008)
- [34] NUCLEAR ENERGY AGENCY, ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT, *State-of-the-Art Report*, S. 18 (2011)
- [35] MARQUES FERNANDES, M., STUMPF, T., RABUNG, T., BOSBACH, D., FANGHÄNEL, T., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 464-474 (2008)
- [36] MARQUES FERNANDES, M., SCHMIDT, M., STUMPF, T., WALTHER, C., BOSBACH, D., KLENZE, R., FANGHÄNEL, T., *J. Colloid Interface Sci.*, 321, 323-331 (2008)
- [37] SCHEFFER, F., SCHACHTSCHABEL, P., *Lehrbuch Der Bodenkunde*, Spektrum Verlag, 16. Auflage (2010)
- [38] ERIKSSON, R., MERTA, J., ROSENHOLM, J.B., *J. Colloid Interface Sci.*, 313, 184-193 (2007)
- [39] SONDI, I., BISCAN, J., VDOVIC, N., SKAPIN, S., *J. Colloid Surface*, 342, 84-91 (2009)
- [40] GISPERT, J., *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH, 483 (2008)
- [41] MCQUARRIE, D., SIMON, J., *Physical Chemistry, A Molecular Approach*, University Science Books (1997)
- [42] WEDLER, G., *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, VCH, (1997)

- [43] LAKOWICZ, J., Principles of Fluorescence Spectroscopy, Kluwer Academic, Plenum Publishers (1999)
- [44] ATKINS, P., DE PAULA, J., FROEDMAN, R., Quanta, Matter, and Change- A molecular approach to physical chemistry, W.H. Freeman, New York (2009)
- [45] DOBBS, J., SUSETYO, F., CASTLES, M., CARREIRA, L., ZARRAGA, L., Anal. Chem., 61, 483-488 (1989)
- [46] CHOPPIN, G., THAKUR, P., MATHUR, J., Coord. Chem. Rev., 250, 936-947 (2006)
- [47] BÜNZLI, J.C.G., Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences, Elsevier, Amsterdam, (1989)
- [48] DIEKE, G.H., Wiley Interscience, New York 1968
- [49] BINNIG, G., QUATE C., Phys. Rev. Lett., 56, 9 (1986)
- [50] EDELSTEIN, N., KLENZE, R., FANGHÄNEL, T., HUBERT, S., Coord. Chem. Rev., 250, 948-973 (2006)
- [51] SILVA, R., NITZSCHE, H., Radiochim. Acta, 70/71, 377 (1995)
- [52] GALLAGHER, P.K., J. Chem. Phys., 41, 3061 (1964)
- [53] RUIZ-AGUDO, E., PUTNIS, C.V., RODRIGUEZ-NAVARRO, C., PUTNIS, A., Geochim. Cosmochim. Acta, 75, 284-296 (2011)
- [54] PUTNIS, C.V., RUIZ-AGUDO, E., Mineral Mag., 76(1), 227-253 (2012)
- [55] WASYLENKI, L.E., DOVE, P.M., WILSON, D.S., DE YOREO, J.J., Geochim. Cosmochim. Acta, 69, 3017-3027 (2005)
- [56] DAVIS, K.J., DOVE, P.M., DE YOREO, J.J., Science, 290, 1134 (2000)
- [57] VAVOURAKI, A.I., PUTNIS, C.V., PUTNIS, A., KOUTSOUKOS, P.G., Chem. Geol., 253, 243-251 (2008)
- [58] VAVOURAKI, A.I., PUTNIS, C.V., PUTNIS, A., KOUTSOUKOS, P.G., Cryst. Growth Des., 10, 60-69 (2010)
- [59] WANG, L., RUIZ-AGUDO, E., PUTNIS, C.V., MENNEKEN, M., PUTNIS, A., Environ. Sci. Technol., 46, 834-842 (2012)
- [60] [http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_coupled/phreeqc/](http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/)
- [61] YACOBY, Y., PINDAK, R., MACHARRIE, R., PFEIFFER, L., BERMAN, L., CLARKE, R., J. Phys. Condens. Matter, 12, 3929-2938 (2000)
- [62] ALS-NIELSEN, J., MCMORROW, D., Wiley, Elements of Modern X-ray Physics, (2011)
- [63] MARQUES FERNANDES, M., Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2006)
- [64] SCHMIDT, M., Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2009)
- [65] CROSS, J.O., NEWVILLE, M., REHR, J.J., SORENSEN, L.B., BOULDIN, C.E., WATSON, G., GOUDER, T., LANDER, G.H., BELL, M.I., Phys. Rev. B, 58(17), 11215-11225 (1998)
- [66] KIMURA, T., J. Alloys. Compd., 213, 313-317 (1994)
- [67] CARNALL, W., CROSSWHITE, H., Techn. Ber., Argonne National Laboratory, (1985)
- [68] CARNALL, W., GOODMAN, G., RAJNAK, K., RANA, R., Techn. Ber., Argonne National Laboratory, (1988)

- [69] HORROCKS, W.D., *Inorg. Chem.*, 22, 536-540 (**1983**)
- [70] HORROCKS, W.D., SUDNICK, D., *J. Am. Soc.*, 101, 334-340 (**1979**)
- [71] BÜNZLI, J.C. G., *Inorg. Chem.*, 18, 605-607 (**1979**)
- [72] ANDOLINA, C.M., *Helv. Chim. Acta*, 92, 2330-2348 (**2009**)
- [73] GECKEIS, H., LÜTZENKIRCHEN, J., POLLY, R., RABUNG, T., SCHMIDT, M., *Chem. Rev.*, 113, 1016-1062 (**2013**)
- [74] PIRIOU, B., *J. Colloid Interface Sci.*, 194, 440-447 (**1997**)
- [75] STUMPF, T., *J. Colloid Interface Sci.*, 249, 119-122 (**2002**)
- [76] HOLLIDAY, K., FINKELDEI, S., NEUMEIER, S., WALTHER, C., BOSBACH, D., STUMPF, T., *J. Nucl. Mat.*, 433, 479-485 (**2013**)
- [77] HOLLIDAY, K., CHAGNEAU, A., SCHMIDT, M., CLARET, F., SCHÄFER, T., STUMPF, T., *Dalton Trans.*, 41, 3642 (**2012**)
- [78] SCHMIDT, M., STUMPF, T., WALTHER C., GECKEIS, H., FANGHÄNEL, T., *Dalton Trans.* 33, 6645-6650 (**2009**)
- [79] SCHMIDT, M., HECK, S., BOSBACH, D., GANSCHOW, S., WALTHER, C., STUMPF, T., *Dalton Trans.*, 42(23), 8387-8393 (**2013**)
- [80] SCHMIDT, M., STUMPF, T., WALTHER C., GECKEIS, H., FANGHÄNEL, T., *J. Colloid Interface Sci.* 351(1), 50-56 (**2010**)
- [81] FENTER, P., LEE, S.S., *MRS Bulletin*, 39, 1056-1061 (**2014**)
- [82] ROBINSON, I.K., *Phys. Rev. B*, 33(6), 3830-3836 (**1986**)
- [83] MARCUS, Y., *Chem. Rev.*, 109, 1346-1370 (**2009**)
- [84] BÖTTCHER, M., *Geoch. et Cosmoch. Acta* (**1997**), 61, 661-662
- [85] MUCCI, A., MORSE, J.W., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 217-233 (**1983**)
- [86] DROMGOOLE, E., WALTER, L.M., *Chemical Geology*, 81(4), 311-336 (**1990**)
- [87] SAWADA, K., ABDEL-AAL, K., TAN, K., SATOH, K., *Dalton Trans.*, 3291-3296 (**2005**)
- [88] GALUNIN, E., ALBA, M.D., SANTOS, M.J., ABRAO, T., VIDAL, M., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74, 862-875 (**2010**)
- [89] CURTI, E., KULIK, D., TITS, J., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 1721-1737 (**2004**)
- [90] CURTI, E., *Appl. Geochem.*, 14, 433-445 (**1999**)
- [91] REEDER, R.J., NUGENT, M., LAMBLE, G.M., TAIT, C.D., MORRIS, D.E., *Environ. Sci. Technol.* 34, 638-644 (**2000**)
- [92] REEDER, R.J., ELZINGA, E.J., TAIT, C.D., RECTOR, K.D., DONOHOE, R.J., MORRIS, D.E., *Geochim. Cosmochim. Acta* 68(23), 4799-4808 (**2004**)
- [93] ISHIKAWA, M., ICHIKUNI, M., *Chem. Geol.*, 42, 137-146 (**1984**)
- [94] HEBERLING, F., TRAINOR, T.P., LÜTZENKIRCHEN, J., ENG, P.J., DENECKE, M.A., BOSBACH, D., *J. Colloid Interface Sci.* 354, 843-857 (**2011**)
- [95] KELLY, S.D., NEWVILLE, M.G., CHENG, L., KEMNER, K. M., SUTTON, S.R., FENTER, P.A., STURCHIO, N.C., SPÖTL, C., *Environ. Sci. Technol.* 37, 1284-1287 (**2003**)

- 
- [96] TEMMAM, M., PAQUETTE, J., VALI, H., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 2417-2430 (**2000**)
- [97] FUKUMA, T., UEDA, Y., YOSHIOKA, S., ASAKAWA, H., *Phys. Rev. Lett.*, 104, 016101 (**2010**)
- [98] SHEIKH, K., JARVIS, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 18296-18303 (**2011**)
- [99] ROOBOTTOM, H.K., JENKINS, H.D.B., PASSMORE, J., GLASSER, L., *J. Chem. Educ.*, 76(11), 1570 (**1999**)
- [100] JENKINS, H.D.B., THAKUR, K.P., *J. Chem. Educ.*, 56, 576-577 (**1979**)
- [101] PARKHURST, D.L., APPELO, C.A.J., *U.S. Geological Survey Techniques and Methods*, book 6, A43, 497 **2013**, erhältlich über <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>
- [102] HUMMEL, W., BERNER, U., CURTI, E., PEARSON, F.J., THOENEN, T., *Radiochim. Acta*, 90, 805 **2002**, <http://les.web.psi.ch/TDBbook/index.htm>
- [103] PARK, C., FENTER, P.A., *J. Appl. Cryst.*, 40, 290-301 (**2007**)
- [104] FENTER, P.A., *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 49, 149-221 (**2004**)
- [105] FENTER, P.A., STURCHIO, N.C., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 97, 58-69 (**2012**)
- [106] FENTER, P.A., KERISIT, S., RATERI, P., GALE, J., *J. Phys. Chem. C*, 117, 5028-5042 (**2013**)
- [107] <http://de.wikipedia.org/wiki/Bragg-Gleichung>, Stand vom 12.05.2015
- [108] <http://www.marspages.eu/index.php?page=704>, Stand vom 12.05. 2015
- [109] *The chemistry of the actinide and transactinide elements*, 3rd edition, Vol. 1, Springer (**2008**), 1324-1325
- [110] VOÏTCHOVSKY, K., KUNA, J., ANTORANZ CONTER, S., TOSATTI, E., STELLACCI, F., *Nat. Nanotechnol.*, 5, 401-405 (**2010**)
- [111] VOÏTCHOVSKY, K., *Phys. Rev.*, E 88, 022407 (**2013**)
- [112] ELBOURNE, A., VOÏTCHOVSKY, K., WARR, G.G., ATKIN, R., *Chem. Sci.*, 6, 527 (**2015**)
- [113] HOFMANN, S., VOÏTCHOVSKY, K., SCHMIDT, M., STUMPF, T., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 125, 528-538 (**2014**)
- [114] SHANNON, R. D., *Acta Cryst.*, A32, 751 (**1976**)
- [115] KLUNGNESS, G.D., BYRNE, R.H., *Polyhedron*, 19, 99-107 (**2000**)
- [116] LUO, Y.R., BYRNE, R.H., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 691-699 (**2004**)
- [117] DE CRAEN, M., VAN GEET, M., WANG, L., PUT, M., *Phys. Chem. Earth*, 29, 91-103 (**2004**)
- [118] JOUART, J.P., BOUFFARD, M., KLEIN, G., MARY, G., *J. Lumin.*, 50, 273-277 (**1991**)
- [119] RODNYI, P.A., KHADRO, A.K., VOLOSHINOVSKII, A.S., STRYGANYUK, G.B., *Optics and Spectroscopy*, 103(4), 568-572 (**2007**)

# Sascha Hofmann - Curriculum Vitae

Radiochemist

Helmholtz-Zentrum Dresden - Rossendorf e. V.  
Institute of Resource Ecology  
Bautzner Landstraße 400, 01328 Dresden  
Building/Room: 801/P205

Phone: +49 351 260-2438

E-Mail: sascha.hofmann@hzdr.de; shofmann86@live.de

---

## Professional Profile

- |                   |  |
|-------------------|--|
| 11/2015 - present | Post-Doctoral Fellow, Helmholtz Zentrum Dresden-Rossendorf, Institute of Resource Ecology          |
| 06/2012 - 07/2015 | Ph.D. Student, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute for Nuclear Waste Disposal (INE) |
| 10/2006 - 04/2012 | Studies of chemistry, Karlsruhe Institute of Technology  |

---

## Education

Ph.D. (Chemistry), KIT (2015)  
Diploma /Master Degree (Chemistry), KIT (2012)

---

## Research Activities

**Molecular level studies of reactions at solid/liquid interfaces:** Reactivity of surfaces, interfacial structures, sorption and incorporation processes

**Lanthanide and actinide (environmental) chemistry:** Oxidation states, mobility, speciation and retention reactions

**Spectroscopic and microscopic methods:** Time-resolved luminescence spectroscopy ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Cm}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ), X-ray reflectivity and atomic force microscopy.

---

## Scientific Publications / Talks

Peer Reviewed

S. Hofmann, K. Voitchovsky, M. Schmidt, T. Stumpf.  
"Trace concentration – Huge impact: Nitrate in the calcite/Eu(III) system" *Geochim. Cosmochim. Acta* **125**, 528-538 (2014)

A. Skerencak, S. Höhne, S. Hofmann, C. Marquardt, P. Panak.  
“Spectroscopic Studies on the Thermodynamics of the Complexation of Trivalent Curium with Propionate in the Temperature Range from 20 to 90 °C” J. of Sol. Chem. **42**, 1-14 (2013)

Talks

S. Hofmann, T. Stumpf. “Interaction of Eu(III) with calcite surfaces in presence of NaNO<sub>3</sub>”, Goldschmidt conference, 2013, Florence/IT

S. Hofmann, T. Stumpf. “Influence of nitrate on the Eu(III) uptake by calcite: A TRLFS study”, Goldschmidt Conference, 2012, Montreal/CAN

S. Hofmann, M. Schmidt, T. Stumpf, “Surface interaction studies of Ln(III)/ An(III) with site-selective time resolved laser fluorescence spectroscopy”, International Workshop “Advanced Techniques in Actinide Spectroscopy”, 2012, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf/GER

Posters

S. Hofmann, M. Schmidt, T. Stumpf. „Site-selective time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS)“, Workshop Adsorption of Ions at Solid-Electrolyte Interfaces, Lorentz Center, Leiden/NL

---

**Competence**

Language skills

Highly proficient in spoken and written English

I.T. skills

MS Office, Unix-based operating systems, LaTeX, Origin (Originlabs)

Research activities and stays in Chicago/USA, Lausanne/CH, Durham/UK. Analytic methods (Laser spectroscopy, atomic force & electron microscopy, X-ray scattering techniques)

---

**Teaching Activities**

03/2008 – 03/2012

Tutor at Schülerhilfe Baden-Baden (mathematics, English, Latin, physics and chemistry)

09/2009 – 10/2013

Lecturer, radiation protection course, KIT

04/2014 – 05/2015

Tutor at Schülerhilfe Dresden (chemistry, Latin and mathematics)