

Abschlussbericht\*

# Geochemische Radionuklidrückhaltung an Zementalterationsphasen (Teilprojekt 6, FZK 02E11415F)

Laufzeit 09/2015 bis 9/2020

S. Eidner, T. Haubitz, M.U. Kumke, S.M. McGee

Universität Potsdam  
Institut für Chemie (Physikalische Chemie)  
Karl-Liebknecht-Str. 24-25  
14476 Potsdam



Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie unter dem Förderkennzeichen 02E11415F gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

\*ohne Personen-bezogene Daten

## Inhalt

I. Kurze Darstellung zu .....	3
1. Aufgabenstellung.....	3
2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde .....	3
3. Planung und Ablauf des Vorhabens .....	4
4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde.....	5
Zementalterationsphasen .....	5
Organische Zementzuschlagstoffe .....	7
Bentonit.....	9
Methodenentwicklung – Uranyl(VI)-Spektroskopie.....	11
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	12
II. Eingehende Darstellung .....	13
1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse im Einzelnen .....	13
AP1 Radionuklid-Rückhaltung an Zementalterationsphasen.....	13
AP2 Radionuklid-Rückhaltung an Tongestein.....	36
AP4 Methodenentwicklung.....	46
2. Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises .....	66
Personal.....	66
Sach- und Reisekosten.....	67
3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit, .....	67
4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans.....	68
5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen.....	69
6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse.....	69
Literatur:.....	71

## I. Kurze Darstellung zu

### 1. Aufgabenstellung

Die strategischen Forschungsziele des BMWi im Bereich der Forschungsförderung von FuE-Vorhaben auf dem Gebiet der Entsorgung Wärme-entwickelnder radioaktiver Abfälle umfassen i) die Schaffung der wissenschaftlich-technischen Grundlagen, ii) die Entwicklung der erforderlichen Methoden und Techniken und iii) die Bereitstellung von Expertise und Wissen mit dem Ziel des Aufbaus, der Weiterentwicklung und dem Erhalt der wissenschaftlich-technischen Kompetenz sowie der Nachwuchsförderung. In diesem Kontext hat die Universität Potsdam (Physikalische Chemie, UPPC) Laser-basierte optische Verfahren eingesetzt bzw. (weiter)entwickelt, um so mittels analytisch-optischer Methoden zur Verbesserung des molekularen Prozessverständnisses der Wechselwirkung von Actinoid-Ionen (bzw. Lanthanoid-Ionen als Analoga) mit Mineralphasen, wie Bentonit, Tongestein und Zementalterationsphasen beizutragen und Wissenslücken zu schließen. In den im Verbundprojekt definierten Arbeitspaketen (AP) waren:

AP 1: Radionuklid-Rückhaltung an Zementalterationsphasen (mittlere bis hohe Ionenstärken)

AP 2: Radionuklid-Rückhaltung an Tongestein (hyperalkaline, mittlere bis hohe Ionenstärke)

AP 3: Thermodynamische Daten / geochemische Modellierung

AP 4: Methodenentwicklung

Die UPPC-Arbeiten waren in den AP 1,2 und 4 verortet und hatten den Schwerpunkt auf TRLFS<sup>1</sup>-basierter Speziation von Eu(III) in Anwesenheit von Zementalterationsphasen (besonders CSH<sup>2</sup>-Phasen) bzw. von Tongestein (besonders Bentonit). Die betrachteten Milieubedingungen behandelten besonders den (hyper)alkalinen Bereich bei mittleren bis hohen Ionenstärken. Des Weiteren wurde die zeitaufgelöste Absorptionsmessung zur Untersuchung von Transienten im Kontext der optischen Speziation von U(VI)-Komplexen genutzt. Flankiert wurden diese optischen Laser-basierten Untersuchungen durch weitere analytische Verfahren zur Charakterisierung der Fest- und Flüssigphasen (z. B. XRD, SEM, ICP-OES). Damit wurden dann die Sorption und Einlagerung von Eu(III) an den Festphasen zeitlich untersucht (u.a. im Zusammenhang mit der Auswirkung von organischen Liganden, wie diese im Zusammenhang der Zementherstellung eingesetzt werden), die Photophysik (als Basis der Speziation) in Halogenid-Uranyl(VI)-Komplexen bzgl. unbekanntem strahlungslosen Deaktivierungsprozessen beschrieben und die Nutzung von alternativen Lumineszenzsonden im Falle von eisenhaltigen Tonmineralphasen getestet.

### 2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

*Förderkonzept des Bundes* Die Forschungsarbeiten der UPPC wurden als Teil des Verbundvorhabens „Geochemische Radionuklidrückhaltung an Zementalterationsphasen“ (GRaZ) im Rahmen des BMWi-Förderkonzeptes „Forschung zur Entsorgung radioaktiver Abfälle“ (Stand Februar 2015) durchgeführt. Die im Forschungsvorhaben ausgeführten Arbeiten waren dem FuE-Bereich 4 „Sicherheitsnachweis“ zugeordnet. Mit Schwerpunkt der Arbeiten im FuE-Feld 4.1 „Phänomene, Prozesse und Modelle“ wurden mit den

---

<sup>1</sup> TRLFS: time-resolved laser fluorescence spectroscopy

<sup>2</sup> CSH: Calcium-Silikat-Hydrat

wissenschaftlichen Untersuchungen Beiträge zum molekularen Prozessverständnis im Endlagersystem und der Biosphäre geleistet. Dazu wurden vor allem Laser-basierte optische Methoden (weiter)entwickelt. Mittelbar ergänzen die gewonnenen Erkenntnisse auch den FuE-Bereich 3 „Endlagerkonzepte und Endlagertechnik“ (u.a. das FuE-Feld 3.3 „Geotechnische Barrieren – Material und Komponenten“) um weitere Detailinformationen. Mit dem Forschungsvorhaben sollten für die ersten Phasen der Endlager-Entwicklung, in denen u. a. generische Untersuchungen und die Auswahl von Wirtsgesteinen erfolgt, die verfügbaren wissenschaftlichen und technischen Grundlagen durch ein erweitertes Prozessverständnis ergänzt werden. Diese standortunabhängige Grundlagenforschung zielte auf die Schließung von Wissensdefiziten für das Wirtsgestein Tongestein.

*Infrastruktur* Die wissenschaftlichen Arbeiten im GRaZ (Teilprojekt 6) wurden in den Laser-Laboren der UPPC durchgeführt. Es konnte auf eine hochspezialisierte Labor- und Geräteinfrastruktur zurückgegriffen werden, die sowohl Probenvorbehandlungen und -präparationen unter definierten Milieubedingungen (z. B. Inertgas-Bedingungen in Handschuh-Box), wie auch zeitaufgelöste Absorptions- und Emissionsexperimente auf Zeitskalen vom Piko- bis Millisekunden und spektral vom UV/Vis bis in den NIR-Bereich ermöglichten. Begleitend wurden darüber hinaus weitere analytische, an der UPPC verfügbare Verfahren, wie z. B. Schwingungsspektroskopie oder XRD-Messungen, eingesetzt, um so eine möglichst detailreiche Charakterisierung der untersuchten Systeme zu erhalten.

### 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Arbeiten der UPPC fanden als Teil eines Verbundprojektes aus insgesamt acht Forschungspartnern statt und behandelten die geochemische Radionuklidrückhaltung an Zementalterationsphasen und Bentonit. Im Verbund wurden wissenschaftlich fundierte Daten hinsichtlich der Rückhaltung von Radionukliden im Nahfeld eines tiefeingeologischen Endlagers für wärmeentwickelnden, hochradioaktiven Abfall inklusive des zu Grunde liegenden mechanistischen Verständnisses der molekularen Prozesse erhoben. Damit wurde das Schließen von Wissenslücken für das Wirtsgestein Tongestein erreicht. In den Untersuchungen der UPPC ging es um die Wechselwirkung von Lanthanoiden (als redoxstabile Analoga für die dreiwertigen Actinoide Am(III) und Cm(III)), mit CSH-Phasen (bzw. weiteren Zementalterationsphasen, wie z. B. AFm-Phasen usw.) sowie mit organischen und anorganischen Zementzusätzen. Betrachtet wurden wässrige, Carbonat-freie Lösungen bei mittleren und hohen Ionenstärken, wie sie in den Poren- und Formationswässern der norddeutschen Tongesteinvorkommen vorhanden sind. Als zweites Untersuchungssystem wurde Bentonit (eingesetzt als geotechnische Barriere) unter (hyper)alkalinen Bedingungen, wie sie bei der Korrosion von Zement durch den Kontakt mit Porenwasser des Tongesteins auftreten können, gewählt. Beide Systeme waren in den AP 1 und 2 verankert und wurden durch die Verbundpartner gemeinsam untersucht, wobei z. B. die Art der Experimente (neben TRIFS auch Diffusionsexperimente oder Chromatographie-Untersuchungen zur Speziationsanalyse, je nach den Kernkompetenzen des Forschungspartners) und der eingesetzten Actinoide (bzw. Lanthanoide) unterschiedlich waren.

Innerhalb des Verbundes erfolgte ein regelmäßiger, intensiver wissenschaftlicher Austausch. Im Gesamtverbund wurden zweimal jährlich Workshops durchgeführt, auf denen der Fortgang der wissenschaftlichen Arbeiten in Form von Vorträgen vorgestellt und diskutiert wurde. Basierend auf diesen Diskussionen erfolgte auch eine fortlaufende Aktualisierung von Details (z. B. chemische Zusammensetzungen der flüssigen Phasen in Sorptionsexperimenten,

Stichworte hier „Zementporenwasser“ oder „Gipshut-Lösung“ seien als Beispiele genannt). Stimuliert wurden entsprechende „on-the-fly“-Weiterentwicklungen des Arbeitsprogramms auch durch externe Vorträge von ausgewiesenen Experten im Forschungsfeld, die zu den Workshops eingeladen wurden (Anmerkung: es wurde einmal im Jahr ein Workshop mit Beteiligung von externen Rednern bzw. Gästen, z. B. von der GRS, dem BfS oder vom PSI veranstaltet).

Neben dem Austausch und der Abstimmung von Arbeiten im Gesamtverbund wurden auch bi- bzw. trilaterale Kooperationen durchgeführt, die z. B. hinsichtlich von thematischen Detailaspekten und durch komplementäre experimentelle Techniken stimuliert wurden. UPPC hat in seinen Arbeiten mit der TU München (TUM) bei der Beschreibung der Sorption von Eu(III) an CSH-Phasen kooperiert, wobei die TUM Strukturen der Phasen modelliert und UPPC die beobachteten Spezies (als Funktion der Sorptionszeit) den potentiellen Plätzen in der Phase zugeordnet hat. Hier wurden also komplementären methodische Ansätze genutzt. Als weiteres Beispiel sei an dieser Stelle die Untersuchung der Hydrolyse des Eu(III) genannt, die unter (hyper)alkalinen Bedingungen eine wichtige (Konkurrenz)Reaktion darstellt. Das HZDR, die TU Dresden (TUD) und UPPC haben hier gemeinsam TRLFS-Untersuchungen zum Lumineszenzverhalten von Eu(III)-Hydrolyse-Spezies durchgeführt. Gemeinsam mit dem HZDR hat die UPPC außerdem mechanistische Untersuchungen zur Lumineszenzlöschung bei Halogenid-Uranyl(VI)-Verbindungen durchgeführt.

Die Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses und des Kompetenzerhalts im Forschungsfeld der Endlagersicherheit wurden durch die Einbindung von jungen Nachwuchswissenschaftlern in die Projekt-bezogenen Arbeiten erreicht. In drei Doktorarbeiten wurden Themen, die an Fragestellungen zur Sorption an CSH-Phasen, zur Interaktion mit Bentonit unter (hyper)alkalinen Bedingungen sowie zur Methodenentwicklung im Bereich der Transienten-Absorptionsspektroskopie zur Speziation von Uranyl(VI) anknüpften, behandelt. Des Weiteren wurde im Rahmen von Lehrveranstaltungen (z. B. im Wahlmodul „Physikalische Umweltchemie“) die Thematik der Endlagersicherheit Studierenden nahegebracht, wodurch auch eine Reihe von Bachelor- und Masterarbeiten zu speziellen Themenkomplexen erfolgreich initiiert wurden. Damit konnte durch die Arbeiten und Inhalte des Verbundvorhabens GRaZ auf den verschiedenen akademischen Ausbildungsebenen der wissenschaftliche Nachwuchs auf das Forschungsfeld aufmerksam gemacht und motiviert werden, sich weiter in diese Forschungsrichtung zu orientieren.

#### 4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Im Folgenden gibt es einen kurzen Überblick zum Stand der Forschung zu spezifischen Punkten des Arbeitsprogramms. Die zu Grunde liegende Recherche wurde mit Hilfe von Datenbanken wie z. B. Web of Science oder SciFinder durchgeführt.

##### Zementalterationsphasen

Der Mechanismus der Sorption von An(III-VI)- bzw. Ln(III)-Ionen an hydratisierten Zement bzw. CSH-Phasen ist trotz der vielen Untersuchungen mit u. a. TRLFS ([Stumpf2004a], [Tits2003], [Tits2015], [Mandaliev2011]), Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS) ([Schlegel2004], [Macé2013], [Gaona2011], [Mandaliev2010a], [Sylwester1999], [Wieland2010], [Mandaliev2009], [Mandaliev2010b]), Sorptionsuntersuchungen (Batch-Experimente, Bestimmung von Sorptionsisothermen) ([Pointeau2004], [Tits2018], [Tits2011], [Gaona2012],

[Evans2008], [Tits2014a], [Tits2014b], [Zhao2000], [Sutton2003]) sowie Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ([Pointeau2001]) noch nicht vollständig verstanden. Die möglichen Sorptionsprozesse sind Adsorption und physikalische bzw. chemische Adsorption. Bei der Adsorption werden die Radionuklide in die Struktur der CSH-Phase durch Rekristallisation oder Diffusion und anschließendem Ca(II)-Austausch eingebaut. Bei der physikalischen Adsorption können sich i) durch chemische bzw. elektrostatische Wechselwirkungen Oberflächenkomplexe bilden, ii) aufgrund von Coulomb-Kräften zwischen den Radionuklid-Ionen und der Oberfläche ein Ionenaustausch erfolgen, iii) Mischkristalle bilden oder iv) gleichzeitig verschiedene Komponenten aus der Lösung als Niederschlag ausfallen (Co-Präzipitation). [Evans2008]

I. Pointeau et al. untersuchten die Sorption von Eu(III) an CSH und nahmen eine ziehende Kraft der CSH-Phase an, welche Ausfällung von Eu(III) aufgrund der geringen Löslichkeit verhinderte. Sie beobachteten den Einbau von Eu(III) in die CSH-Struktur (Austausch gegen Ca(II) aufgrund ähnlicher Ionenradien) als auch die Bildung eines Eu(III)-Oberflächenkomplexes oder Oberflächenpräzipitats. [Pointeau2001] J. Tits et al. bzw. P. Mandaliev et al. zeigten ebenfalls, dass der Einbau von Cm(III) und Eu(III) bzw. Nd(III) in die CSH-Struktur durch einen Austausch von Ca(II) gegen Eu(III) erfolgt. [Tits2003], [Mandaliev2009] P. Mandaliev et al. postulieren, dass dabei  $H^+$  bzw.  $OH^-$  als Ladungsausgleich dienen könnten. Die EXAFS-Untersuchung von M. L. Schlegel et al. zeigten, dass sich sorbiertes oder Co-ausgefallenes Eu(III) an den Ca(II)-Stellen einer CSH-Umgebung befindet. [Schlegel2004] Den Einbau des Eu(III) führten sie auf Diffusion und Ca(II)-Austausch innerhalb der CSH-Struktur oder auf gemeinsame Ausfällung mit Ca(II) bzw. Si(IV) und der folgenden Bildung einer CSH-artigen Festphase (Rekristallisation) zurück. Bei der Sorption von hohen Eu(III)-Beladungen ( $7 \mu\text{mol Eu(III)/g}$  Feststoff) an 11 Å Tobermorit und Xonotlit wurde neben zwei in die Kristallstruktur eingebauten Eu(III)-Spezies ein Eu(III)-Oberflächenkomplex (inner-sphere) beobachtet, welcher nach kurzer Reaktionszeit (1 d) dominierte und nach längerer Reaktionszeit (90 d, 570 d) nicht mehr vorhanden war. [Mandaliev2011] Im Fall von niedriger Eu(III)-Beladung ( $0,4 \mu\text{mol Eu(III)/g}$  Feststoff) wurden zu jeder Reaktionszeit (1 d bzw. 310 d) ausschließlich zwei eingelagerte Eu(III)-Spezies gefunden. P. Mandaliev et al. schlossen daraus, dass der Einbau (Eu(III)/Ca(II)-Austausch) in die Ca-Schichten (in der Nähe von OH-Gruppen oder Defektstellen) der CSH-Strukturen der thermodynamisch favorisierte Prozess ist und durch Rekristallisation erfolgt, wie es P. Mandaliev et al. bereits zuvor beschrieben haben. [Mandaliev2010b], [Mandaliev2011] Übereinstimmende Beobachtungen wurden bei der Sorption von Nd(III) an 11 Å Tobermorit und Xonotlit gemacht. [Mandaliev2010b] Auch hier erfolgte der Einbau durch Rekristallisation der CSH-Phase, bei der  $H_2O$ -Moleküle der Zwischenschichten und Brücken zwischen den Si-Tetraedern gelöst wurden und dadurch ungeordnetere CSH-Strukturen entstanden. In den ersten 90 d könnte der Einbau über einen Ladungsausgleichmechanismus abgelaufen sein, bei dem ein Ca(II) und ein  $H_2O$ -Molekül gegen ein Nd(III) und ein  $OH^-$  ausgetauscht wurden. Nach längerer Reaktionszeit steigt die Si(IV)-Konzentration in der überstehenden Lösung an. Der Verlust von Si(IV) aus der CSH-Struktur und die daraus entstehenden Defekte in den Si(IV)-Tetraederketten wurden durch den Einbau von Nd(III) bedingt. Dieser Einbau erfolgte über einen Austausch von einem Ca(II) und einem Si(IV) gegen ein Nd(III) und drei  $H^+$ . Ausgeschlossen wurde ein Einbau durch den Austausch von zwei Ca(II) gegen ein Na(I) und ein Nd(III). J. Tits et al. postulierten aufgrund des schnellen Ablaufs des Sorptionsprozesses, dass dieser durch Adsorption kontrolliert wird. [Tits2000] Bei der Sorption von  $UO_2^{2+}$  an CSH bzw.

hydratisierender Zementpaste wurde, neben der Bildung eines Oberflächenpräzipitats und eines Oberflächenkomplexes, ein Einbau von  $\text{UO}_2^{2+}$  in die CSH-Struktur beobachtet, welcher durch Auflösung oder Rekristallisation der CSH-Phase erfolgte. [Tits2015]

Ähnliche Sorptionsmechanismen wurden bei Untersuchungen von Eu(III) an Calcit beobachtet. E. Curti et al. zeigten, dass die Bildung von Eu(III)-Calcit-Mischkristallen bei niedrigen pH-Werten und hohen  $p_{\text{CO}_2}$  durch die Substitution von  $\text{H}^+$  und Eu(III) gegen zwei Ca(II) abläuft, während dessen bei hohem pH-Wert und niedrigen  $p_{\text{CO}_2}$  eine  $\text{EuO}(\text{OH})$ -Gruppe für ein Ca(II) in Calcit eingebaut wird. [Curti2005] Im Gegensatz dazu beschreiben M. M. Fernandes et al., neben einem an der Calcit-Oberfläche adsorbierten Eu(III), zwei Eu(III)-Spezies verschiedener Symmetrie, welche durch die Substitution von einem Na(I) und einem Eu(III) gegen zwei Ca(II) im Calcit-Gitter eingebaut wurden. [Marques2008] M. M. Fernandes et al. fanden bei  $\text{pH} = 12.5$  ebenfalls drei Cm(III)-Spezies in Calcit (ein an der Oberfläche adsorbiertes Cm(III), ein in das Calcit-Gitter eingebautes Cm(III) (ohne gebundenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül) und eingebautes  $[\text{Cm}(\text{OH})]^{2+}$ ). [Fernandes2008] Auch hier wird der Einbau mit einem Ca(II)/Cm(III)-Austausch begründet. B. Piriou et al. beobachteten hingegen zwei verschiedene Bindungsstellen für Eu(III) an der Calcit-Oberflächenschicht neben einer in das Calcit-Gitter eingebauten Eu(III)-Spezies (geringster Anteil). [Piriou1997]

Der Sorptionsmechanismus von Radionukliden an Zementphasen ist trotz der vielfältigen Experimente noch nicht vollständig verstanden, weshalb weitere Untersuchungen zwingend erforderlich sind.

Der Sulfat-Einfluss auf den Hydratationsprozess des Zements und die Sorption an CSH (nimmt mit steigendem C/S-Verhältnis, pH-Wert und steigender Temperatur zu) wurde bereits untersucht, jedoch fehlen Untersuchungen zu den Auswirkungen auf den Sorptionsprozess von An(III-IV) bzw. Ln(III). [Lothenbach2010], [Divet1998], [Nachbaur1997], [Lerch1946], [Lerch1929]

### Organische Zementzuschlagstoffe

*Tabelle I.1.1:* Typische Vertreter für Zementzuschlagstoffe, die die Eigenschaften und Verarbeitbarkeit von Zementen beeinflussen.

Zusatzstoff	typische Vertreter
Plasticizer	Lignosulphonate, hydroxylierte Carbonsäuren, Kohlenhydrate, Salze von Kohlenwasserstoffen, Polyglycolester
Superplasticizers	sulfonierte Melamin- bzw. Naphthalen-Formaldehyd-Kondensate, modifizierte Lignosulfonate, Polycarboxylate Neue Generation: Polycarboxylate, Polycarboxylatether
Beschleuniger	Alkanolamine, Carbonsäuren (C1-C4), Di- und Mono-Hydroxycarbonsäuren
Verzögerer	Salze von Lignosulphonsäuren, Hydrocarbonsäuren, Phosphonate, Natrium-Borat/-Citrat, Zucker und Kohlenhydrate
Abbauprodukte	Coniferylalkohole, ...

Die Eigenschaften von Zementen, vor allem auch für die Verarbeitung, können durch Zementzuschlagstoffe beeinflusst werden. So sollen zum Beispiel Verzögerer und Superplasticiser den Wassergehalt herabsetzen oder die Absetzrate des Zementes verlangsamen, so dass die Fließeigenschaften eines Zementes länger erhalten bleiben. [Hakanen2006] Langzeitverzögerer hemmen sehr stark die Hydratation des Zementes. An reinen Klinkerphasen wurde festgestellt, dass die Langzeitverzögerung im Wesentlichen auf die Blockierung der Calciumsilikat-Hydratation zurückgeht. [Rickert2007]

Tabelle I.1.1 gibt einen Überblick über einige Arten von Zusatzstoffen und ihre typischen Vertreter. In Abbildung I.1.1 sind einige Strukturformeln für die Gruppe der Superplasticiser angegeben. In den dargestellten Gruppen von Superplasticisern finden sich jeweils Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen, Stickstofffunktionalitäten, Ether oder auch OH-Gruppen, über die Metallionen wie Actinoide oder Lanthanoide koordiniert werden können. Der Einfluss von Zementzuschlagstoffen wie Superplasticisern ist Gegenstand verschiedener Untersuchungen, wie unter anderem die von [Young2013], [Wieland2014] und [Isaacs2018]. Hierbei wird der Effekt der Superplasticiser auf die Rückhaltungen von Metallionen, wie Nickel(II), Europium(III), aber auch Thorium(IV) und Uran(VI), in zum Teil ausgehärteten Zementen untersucht.

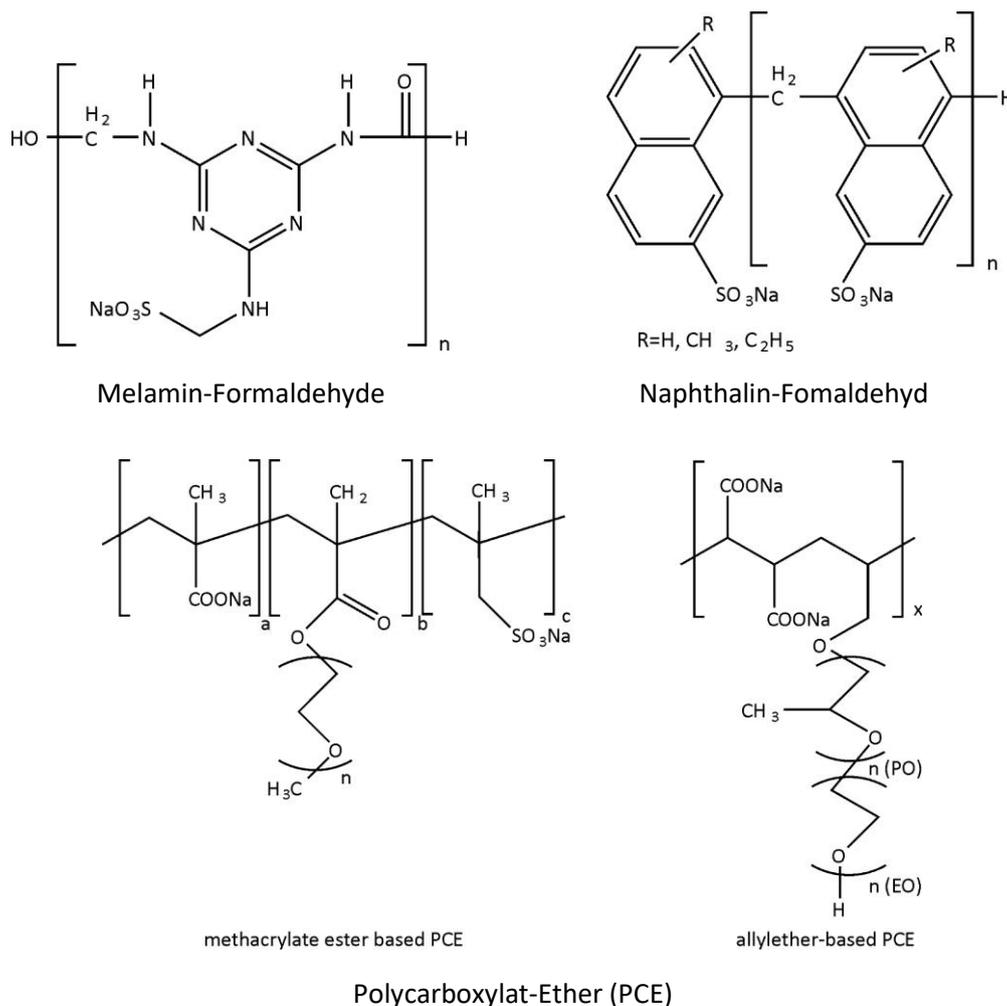


Abbildung I.1.1: Strukturformeln einiger typischer Superplasticizer

## Bentonit

Neben Zement wird häufig auch das natürlich vorkommende Ton-Material Bentonit als Puffermaterial in geotechnischen Barrierekonzepten diskutiert. Es zeichnet sich durch seine hohe Sorptionsfähigkeit für potentiell austretende Radionuklide aus. Weiterhin kann es durch seine Quellfähigkeit die bei der Konstruktion entstandenen Risse und Spalten im Laufe der Zeit ausfüllen und so für einen möglichst dichten Verschluss sorgen. Im Laufe geologischer Zeiträume sowie unter endlagerrelevanten Bedingungen, ist jedoch davon auszugehen, dass das ursprünglich eingesetzte Material Alterationsprozessen unterworfen sein wird. So konnten Milodowski et al. in einem natürlichen Bentonit-Vorkommen, welches mutmaßlich die letzten 1 Millionen Jahren einem alkalischen Grundwasser ( $pH$  9 – 11) ausgesetzt war, im Kontaktbereich die Bildung von Mg-reichem Palygorskit feststellen, welcher jedoch nur wenige Millimeter umfasste. [Milodowski2016] Eine deutliche Steigerung der Alteration unter endlagerrelevanten Bedingungen konnte im FEBEX-Projekt festgestellt werden. Hier zeigten Fernández et al., dass es bereits nach 18 Jahren zur Bildung relevanter Mengen Saponit, Brucit und Chlorit im Kontaktbereich mit den Containern kam. [Fernández2018] Die Bildung dieser Phasen in den Container-Kontaktzonen konnte auch in auf 100.000 Jahre ausgelegten Modellrechnungen gezeigt werden. [Marty2010] Durch eindringende Zementporenwässer kann es in den nach außen gerichteten Kontaktzonen ebenso zur Bildung von CSH-Phasen kommen. [Savage2002] Diese Alterationsprozesse scheinen weitestgehend auf die Kontaktzonen beschränkt zu sein, da die Sekundärphasenbildung die Porosität des Systems und damit die Größe der reaktiven Oberfläche immer weiter reduziert. [Terada2018], [Xu2017] Dass es gleichzeitig in den ersten Tagen der Reaktion zu einem Zuwachs der Porosität und Oberfläche durch das Auflösen von Montmorillonit kommt, konnte in Laborversuchen gezeigt werden. [Bao2016], [Jozefaciuk2002] Die Geschwindigkeit und Art der Alterationsprozesse sind hierbei abhängig von der Zusammensetzung des Bentonits ([Fernández2014], [Nguyen-Thanh2014]) und verlaufen schneller durch erhöhte Temperatur ([Ramírez2002]) und  $pH$ -Wert ([Sawaguchi2016]). So konnten Ye et al. zeigen, dass sich GMZ-Bentonit unter basischen Bedingungen ab einer Temperatur von 35°C aufzulösen beginnt. Die Bildung von Kaolinit als Sekundärphase war jedoch erst ab 80°C nachweisbar. [Ye2016] Die in Laborexperimenten abgebildeten Zeiträume scheinen in der Regel zu kurz, damit nennenswerte Alterationen auftreten. So konnten Heikola et al. auch nach 554 Tagen bei  $pH$  12 nur minimale Veränderungen in der Mineralogie zweier verschiedener Bentonite feststellen. [Heikola2013] Sowohl Fernández et al. als auch Dolder et al. konnten in ihren Untersuchungen über die Wechselwirkung von Bentonit mit basischen Zementporenwässern zwar im Verlauf von einem bzw. zwei Jahren Alterationen feststellen, diese beschränkten sich aber auf wenige Millimeter. [Fernández2009], [Dolder2017]

Untersuchungen über die Sorption von Ln(III) und An(III) an nicht gealtertem Bentonit zeigen meist eine deutliche  $pH$ -Wert-Abhängigkeit in den beobachteten Spezies. So konnten Stumpf et al. in einer TRLFS Studie zeigen, dass Cm(III) für  $pH < 5$  hauptsächlich als außersphärischer Komplex in den Ton-Zwischenschichten vorliegt. Für höhere  $pH$ -Werte kam es jedoch über einen innersphärischen Komplex zu einer Kantensorption an den Aluminolgruppen. [Stumpf2001] Analoge Ergebnisse wurden für Am(III) erhalten. [Stumpf2004b] Für Eu(III) kann für  $pH$ -Werte größer 5 eine nahezu quantitative Sorption an MX-80 Bentonit beobachtet werden. [Sheng2009], [Wang2015] Modellierungen von Tertre et al. zur Eu(III)-Sorption an Na-

Montmorillonit und Kaolinit wiesen hierbei auf eine vergleichbare Speziation für das Lanthanoid hin. [Tertre2006] Rabung et al. konnten diese an Ca-Montmorillonit experimentell bestätigen, wiesen jedoch auch auf die Möglichkeit der Bildung einer sekundären CSH-Phase hin. [Rabung2005] Auch Huittinen et al. konnten neben den bereits beschriebenen Spezies bei hohen  $pH$ -Werten ein Cm(III)-bindendes Oberflächenpräzipitat auf Ca-Montmorillonit feststellen. [Huittinen2010] Fan et al. differenzierten die an Bentonit auftretenden Eu(III)-Spezies weiter in einen Ionenaustausch in den Zwischenlagen bei niedrigen  $pH$ -Werten, eine Kantensorption an Aluminol- sowie Silanolgruppen bei neutralen  $pH$ -Werten (Sorptionsskante) sowie eine an die Oberflächensilanolgruppen gebundene Hydroxidspezies bei hohen  $pH$ -Werten. Sie konnten jedoch auch zeigen, dass sich die Sorptionskante mit steigender Eu(III)-Konzentration zu höheren  $pH$ -Werten verschiebt. [Fan2014] Die Vergleichbarkeit dieser Ergebnisse wurde durch Bradbury et al. unterstrichen, welche zeigten, dass die Sorptionseigenschaften des komplexen Systems Bentonit verlässlich durch die Eigenschaften seiner Hauptkomponente Montmorillonit beschrieben werden können. [Bradbury2010] Eine Untersuchung der Eu(III)-Sorption an Fe-Montmorillonit zeigte, dass dieser scheinbar sogar eine bessere Retardationsfähigkeit besitzt als der vergleichbare Na-Montmorillonit. [Chikkamath2018] Dies hat besondere Relevanz, da ein Ionenaustausch im Montmorillonit durch korrodierende Eisenbestandteile im Endlager stattfinden kann. Der Einfluss von parallel vorliegenden Sulfat-Ionen auf die Eu(III)-Sorption an Na-Montmorillonit wurde von Patel et al. untersucht. Sie zeigten, dass bei Sulfat-Konzentrationen von über 0.1 mM Eu(III) durch Sulfat komplexiert wird und es zu einer Verschiebung der Sorptionskante zu höheren  $pH$ -Werten kommt. Die Oberflächenkomplexierung bei hohen  $pH$ -Werten ( $pH > 7$ ) wird hierdurch jedoch nicht beeinflusst. [Patel2019] Sun et al. simulierten die Alterung von GMZ-Bentonit, indem sie diesen über 2 Monate sowohl in jungem ([Sun2018]) als auch gealtertem ([Sun2020]) Zementporenwasser korrodieren ließen. Anschließende Batch-Experimente zeigten, dass der Bentonit nach dieser Zeit in beiden Fällen weiterhin eine Sorptionsfähigkeit von über 99 % bezogen auf die eingesetzte Menge Eu(III) aufwies.

#### Methodenentwicklung – Uranyl(VI)-Spektroskopie

Zur Untersuchung von Uranverbindungen ist die zeitaufgelöste Lumineszenzspektroskopie eine der sensitivsten und informationsreichsten (Lebenszeit- und Spektralinformation) Methoden zur Untersuchung verschiedenster Uranyl(VI)-Komplexe und Ligandsysteme im Bereich der Endlagerforschung, sowohl für Uranyl(VI) als auch Uran(IV). [Wang2004], [Götz2011], [Arnold2010] Es konnte jedoch bisher nicht eindeutig belegt werden, aus welchem elektronisch angeregten Zustand des Uranyl(VI) seine Emission erfolgt. Je nach verwendeter quantenchemischer Methode und Funktional ist der niedrigste angeregte Zustand des Uranyl(VI) entweder der  $^3\Phi$  oder der  $^3\Delta$  Zustand. [Real2007]

Die normalerweise langlebige Uranyl(VI)-Lumineszenz ( $\tau = 1 \mu\text{s} - 4 \mu\text{s}$  [Drobot2015]) wird oft durch bestimmte weitere Liganden gelöscht und macht die entsprechenden Uranylspezies schwer oder gar nicht detektierbar. Typische Uranyl(VI)-Lumineszenzlöcher bei Raumtemperatur sind neben Hydroxid [Drobot2016] und Carbonat [Saini1989] auch Halogenide [Yokoyama1976] und Metallionen [Burrows1976], wobei in der Regel die zu Grunde liegenden Lösmechanismen dieser Liganden nur unzureichend verstanden oder gar nicht aufgeklärt wurden und nur auf phänomenologische Betrachtungen eingegangen wird (statische vs. dynamische Löschung). Da jedoch all diese Liganden in endlagerrelevanten

Systemen in großen Mengen präsent sind (teilweise mehrere Molar in Gipschlösung), sind fundamentale Untersuchungen dieser Mechanismen und der grundlegenden Uranyl(VI)-Photophysik, zur weiteren erfolgreichen Nutzung der Lumineszenzspektroskopie als Untersuchungsmethode, von entscheidender Bedeutung.

Im Falle der Lumineszenzlöschung durch Halogenide wird oft dynamische Löschung ( $k_q$ , [Yokoyama1976]) als Grund angesehen. Allerdings fehlt in dieser Betrachtung ein wirklicher Lösmechanismus und es wird nur auf eine phänomenologische Beschreibung dieser Löschung eingegangen. Im Falle der Lumineszenzlöschung durch Chlorid wurde bereits durch Burrows [Burrows1990] mit Hilfe von Flashphotolyse-Experimenten ein Mechanismus vorgeschlagen, der die Bildung des Dichloridradikals  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  durch einen Ligand-to-Metal-Charge-Transfer (LMCT) als kompetitiven Mechanismus zur Fluoreszenz sieht. Marcantonatos et al. haben herausgefunden, dass angeregtes Uranyl(VI) ein elektrochemisches Potential von +2.61 V besitzt und damit ein ähnlich gutes Oxidationsmittel ist wie elementares Fluor. [Marcantonatos1979] Damit ist Uranyl(VI) in der Lage, viele in Lösung befindliche Ionen und Liganden zu oxidieren.

Eine weitere wichtige Klasse der Lumineszenzlöcher von Uranyl(VI) sind oxidierbare Metallionen. Darunter fallen  $\text{Fe}^{2+}$  ( $E_{\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}} = +0.77 \text{ V}$ ),  $\text{Co}^{2+}$  ( $E_{\text{Co(II)}/\text{Co(III)}} = +1.92 \text{ V}$ ) oder  $\text{Ag}^+$  ( $E_{\text{Ag(I)}/\text{Ag(II)}} = +1.98 \text{ V}$ ) (angegebene Standardredoxpotentiale aus [CRCHandbook2004]), welche alle von angeregtem Uranyl(VI) oxidiert werden können. Dementsprechend haben Burrows et al. entsprechende Untersuchung mittels Flashphotolyse durchgeführt [Burrows1976] und einen Zusammenhang zwischen der Lumineszenzlöschrates  $k_q$  und dem Ionisationspotential der Löscher gefunden.

## 5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Vorhaben wurde als Teil eines Verbundprojektes gemeinsam mit der Universität Mainz, dem Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR), dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT), der Universität des Saarlandes (UdS), der TU München (TUM), der TU Dresden (TUD) sowie der Universität Heidelberg durchgeführt. Mit den Kolleg\*innen des HZDR wurde die TAS-Methodik für die Untersuchung von Halogenid-Uranyl(VI)-Komplexen gemeinsam verfolgt. HZDR, TUD und UPPC haben die Hydrolyse des Eu(III) und die einhergehende Lumineszenzlöschung fundamental untersucht. Komplementär zu den experimentellen Untersuchungen zur Sorption an CSH-Phasen wurde durch TUM die Modellierung der verschiedenen Sorptionspezies durchgeführt. Außerdem wurde mit Frau Dr. Julia Stroh (Bundesanstalt für Materialwissenschaften) die Hydratation von Portlandzement in An- und Abwesenheit von verschiedenen organischen Additiven untersucht. Mit Dr. G. Deissmann (Forschungszentrum Jülich GmbH) wurden zusätzlichen, in ihrem Ca-zu-Si-Verhältnis variierte, CSH-Phasen bzgl. der Sorption und des Einbaus von Eu(III) untersucht bzw. flankierend durch Modellierungen charakterisiert.

## II. Eingehende Darstellung

### 1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse im Einzelnen

#### AP1 Radionuklid-Rückhaltung an Zementalterationsphasen

##### *Calcium-Silikat-Hydratphasen (CSH-Phasen)*

CSH-Phasen stellen ein Hauptbestandteil von Zementalterationsphasen dar und sind maßgeblich an Sorptionsprozessen von Metallionen beteiligt (*vide supra*). In diesem Kontext wurde die Sorption von Eu(III) an CSH-Phasen unter (hyper)alkalinen Bedingungen untersucht, wobei das Calcium-zu-Silicium-Verhältnis<sup>3</sup> als Parameter variiert wurde, um verschiedene Stadien der Alterung nachzustellen. Für die einzelnen C/S-Verhältnisse wurden drei pH-Werte (11, 12 und 12.6) untersucht. Der Sorptionsprozess wurde dann über einen Sorptionszeitraum von 210 Tagen mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) verfolgt. Flankierend wurden die CSH-Phasen durch verschiedene komplementäre Analysemethoden charakterisiert (s. u.)

Die Herstellung der CSH-Phasen erfolgte unter Inertgas-Atmosphäre durch die entsprechende Einwaage der Ausgangsverbindungen CaO bzw. SiO<sub>2</sub> und folgte der Vorschrift von Atkins et al. [Atkins1992] Die Proben wurden für einen Monat regelmäßig geschüttelt und der pH-Wert wurde kontrolliert (und ggfs. durch die Zugabe von NaOH/HCl nachgestellt). In dieser Zeit erfolgte die Bildung der CSH-Phasen. Es wurden so CSH-Phasen mit C/S-Verhältnissen von 0.7, 0.9, 1.3 und 1.4 hergestellt und untersucht. Zusätzlich zu diesen CSH-Phasen wurden im weiteren Verlauf des Forschungsvorhabens auch noch Ettringite, AFm-CO<sub>3</sub>, Hydrogranate und AFm-SO<sub>4</sub>-Phasen bzgl. der Eu(III)-Sorption für die o. g. drei pH-Werte charakterisiert.

Die CSH-Phasen wurden vor und nach Abschluss der Sorptionsexperimente mittels XRD, Raman-Spektroskopie, SEM, BET, ICP-OES/MS und (DSC)-TGA umfassend charakterisiert<sup>4</sup>. In Tabelle II.1.1 ist eine zusammenfassende Übersicht der Proben und der durchgeführten Charakterisierungen zu finden.

##### *TRLFS-Messungen der CSH-Proben*

Für die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) wurden die verschiedenen CSH-Proben (s. o.) mit Eu(III) (aus Stammlösung 0.01 M EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O in Ar-gespültem MilliQ-Wasser) versetzt. Die Endkonzentration an Eu(III) betrug 0.9 mmol/L. Nach der Eu(III)-Zugabe erfolgte die pH-Werteinstellung (pH 11, 12 und 12.6). Die Herstellung und Kontrolle der mit Eu(III) versetzten CSH-Phase erfolgte unter Inertgas-Bedingungen in einer Handschuhbox. Die einzelnen Proben (0.3 g CSH-Phase, 3 mL fl. Phase) wurden direkt in Quarzküvetten hergestellt. Es wurden darüber hinaus Referenzproben (z. B. für Eu(OH)<sub>x</sub>, bei pH 11 bzw. pH 12) hergestellt, um in der Auswertung der CSH-Phasen-Daten diese Eu(III)-Spezies zuordnen zu können. Eu(III) wurde als natürliches Analogon für die drei-wertigen Actinoide Cm(III) und

---

<sup>3</sup> C/S-Verhältnis

<sup>4</sup> XRD – Röntgenpulverdiffraktometrie, SEM – Rasterelektronenmikroskopie, BET – BET-Messungen (Brunauer, Emmett, Teller), ICP-OES/MS – optische Emissionsspektroskopie (OES) bzw. Massenspektrometrie (MS) mit induktiv gekoppeltem Plasma, (DSC)-TGA – (Dynamische Differenzkalorimetrie)-Thermogravimetrie

**Tabelle II.1.1:** Übersicht der untersuchten CSH- und Zementalterationsphasen sowie der mit diesen durchgeführten Arbeiten zur physikochemischen Charakterisierung.

	CSH 0,7 & 1,3	CSH 0,7 & 1,3	CSH 0,9 & 1,4	AFm-SO <sub>4</sub> AFm-CO <sub>3</sub>	Etringit/ Hydrogranat	Zement
<b>Parameter</b>	pH, sorption time	Background electrolyte	pH, sorption time	pH, sorption time	pH, sorption time	Hydratations- zeit, Additive
<b>Allgemeine Charakterisierung</b>	ICP-OES, IR, XRD, TGA, SEM Elementaranalyse	ICP-OES, IR, XRD, TGA, SEM Elementaranalyse	XRD, SEM, BET, DSC-TGA	XRD, SEM, BET, DSC- TGA	XRD, SEM, BET, DSC-TGA	SEM, XRD
<b>Raman</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>RT-TRLFS</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>RT-TRANES</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>Asymmetrieverhältnis R</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>4K Spektren(nach Sorption)</b>	✓	✓	✓	-	-	-
<b>4K Kinetik (nach Sorption)</b>	✓	✓	✓	-	-	-
<b>Allgemeine Charakterisierung im Anschluss an die Sorptionsexperimente</b>	✓	✓	✓	✓	✓	

Am(III) eingesetzt, da es in seinen chemischen Eigenschaften diesen gleicht, aber nicht radiotoxisch ist.

Die TRLFS-Messungen wurden mit einem Nd:YAG-OPO-Lasersystem und einer gekoppelten iCCD-Kamera im sogenannten Boxcar-Betrieb durchgeführt. In den RT<sup>5</sup>-Messungen wurden die Proben bei  $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$  (<sup>5</sup>L<sub>6</sub>-<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Übergang) angeregt. Die Emission wurde in der Regel für den Spektralbereich  $575 \text{ nm} < \lambda_{\text{em}} < 640 \text{ nm}$  gemessen, so dass die erhaltenen Spektren den <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-, <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>1</sub>- und <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Übergang umfassten. Die typische Serie einer Lumineszenzkinetik-Messung bestand aus 150 Spektren (jeweils 100 Laserpulse pro Spektrum), wobei die Zeitverzögerung zwischen Laserpuls und Messung des Spektrums schrittweise erhöht wurde (s. Abbildung II.1.1). Die Schrittweite wurde dabei der jeweiligen Kinetik angepasst (über die Schrittweite  $t_d$ ). Typischerweise wurde ein Zeitfenster von einigen Millisekunden abgebildet. Das erste Spektrum der Serie wurde mit einer Startverzögerung von 10  $\mu\text{s}$  gemessen, um eventuelle Beiträge der Lumineszenz, die dem <sup>5</sup>D<sub>1</sub>-Zustand des Eu(III) entspringt, zu eliminieren.

Zur Auswertung der Kinetik wurden die Lumineszenzbanden <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> und <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> genutzt und es wurde eine multiexponentielle Funktion an die Daten angepasst. Hierbei wurde die zur Messung verwendete Torbreite  $\Delta t$  berücksichtigt, um die intensitätsgewichteten durchschnittlichen Abklingzeiten zu bestimmen:

$$I(t_d) = I_0 + \int_{t_d}^{t_d+\Delta t} \sum_{i=1}^N A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) dt$$

<sup>5</sup> RT – Raumtemperatur

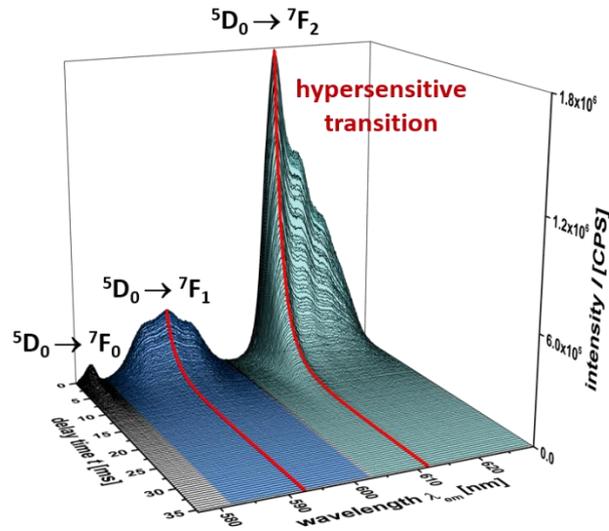


Abbildung II.1.1: TRLFS von Eu(III) sorbiert an einer CSH-Phase. Gezeigt sind drei der (max.) sieben beobachtbaren Lumineszenzbanden des  $^5D_0$ -Zustands von Eu(III). Gezeigt sind 150 Einzelspektren, die bei  $\lambda_{ex} = 394$  nm mit steigender Verzögerungszeit  $t_d$  gemessen wurden. Die rote Zeitspur visualisiert die beobachtete Lumineszenzkinetik, die „blauen“ und „grünen“ Flächen zeigen die Spektralbereiche, die für die Bestimmung der Kinetik genutzt wurden.

Neben den Zeitkonstanten der Lumineszenzkinetik wurden aus den TRLFS-Daten auch Flächen-normierte Emissionsspektren bei verschiedenen Verzögerungszeiten (TRANES) und das Verzögerungszeit-abhängige Asymmetrieverhältnis  $R(t_d)$  bestimmt:

$$R(t_d) = \frac{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)}{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)}$$

Durch die komplementäre Analyse von TRANES und  $R(t_d)$  wurde versucht, die Anzahl bzw. Zuordnung der aus den Analysen erhaltenen Ratenkonstanten abzusichern.

#### Tiefemperatur-TRLFS ausgewählter CSH-Proben

Für eine verfeinerte Speziation wurden von ausgewählten CSH-Proben auch TRLFS-Messungen bei tiefen Temperaturen ( $T \sim 4$  K) durchgeführt. Bei dieser TRLFS-Methode wird durch eine Kombination einer hochauflösenden Anregung des  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergangs im Spektralbereich  $578 \text{ nm} < \lambda_{ex} < 582 \text{ nm}$  und der durch die Temperaturerniedrigung erhebliche Reduktion der homogenen Linienverbreiterung eine weitere, starke Steigerung der Selektivität der Lumineszenzmessungen erhalten. Neben der Analyse des Anregungsspektrums im Bereich des  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergangs, der für Eu(III) keine weitere (Stark)Aufspaltung durch das Ligandenfeld erfährt, wurde auch der  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergang oder besser gesagt dessen Aufspaltungsmusters bzgl. des Kristallfeldstärke-Parameters  $N_V$  analysiert. Die spektrale Intensitätsverteilung des  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergangs wurde durch eine Summe von Gauß-Funktionen angepasst und zur Ermittlung der vorhandenen Eu(III)-Spezies herangezogen (komplementär zu den RT-Daten).

$$I(\lambda_{ex}) = I_0 + \sum_{n=1}^N \frac{A_n}{w_n \cdot \sqrt{\pi/2}} \cdot \exp\left(-2 \cdot \frac{(\lambda_{ex} - \lambda_{cn})^2}{w_n^2}\right)$$

Der Kristallfeldstärke-Parameter  $N_v$  wurde aus den Stark-Banden des  $^5D_0-^7F_1$ -Übergangs bestimmt:

$$N_v(B_{2q}) = \sqrt{\frac{\pi \cdot (2 + \alpha^2)}{0.3}} \cdot \Delta E$$

$$\alpha = \frac{E_b - E_{7F_{1-2}}}{\Delta E / 2}$$

$$E_b = \frac{E_{7F_{1-1}} + E_{7F_{1-2}} + E_{7F_{1-3}}}{3}$$

$$\Delta E = E_{7F_{1-1}} - E_{7F_{1-3}}$$

### Sorption von Eu(III) an CSH-Phasen

#### Basisdaten der hergestellten CSH-Phasen

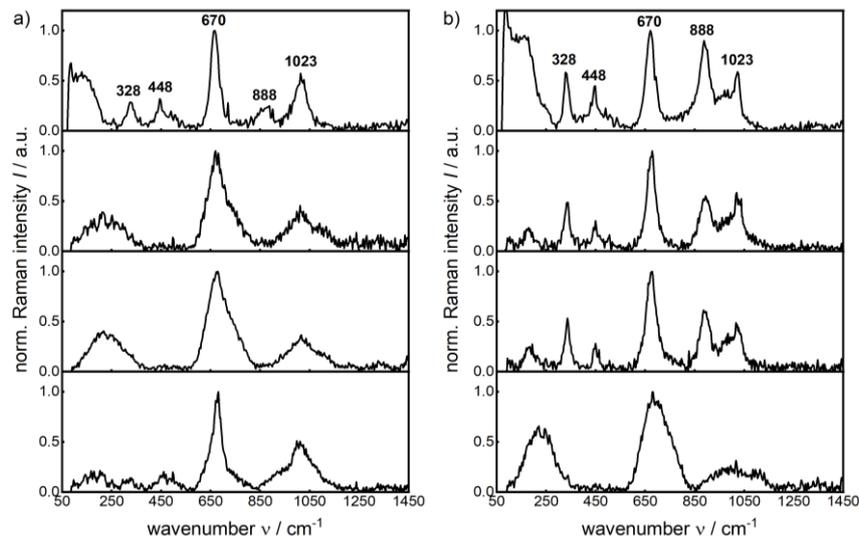


Abbildung II.1.2: Raman-Spektren für CSH-Phasen (von oben nach unten) direkt nach der Synthese, pH 11, pH 12 und pH 12.6. Gezeigt sind links (a)  $C/S = 0.9$  und rechts die Daten für  $C/S = 1.4$  (b).

In Abbildung II.1.2 sind exemplarisch die Raman-Spektren von zwei CSH-Phasen direkt nach der Synthese und nach der Einstellung der verschiedenen  $pH$ -Werte (11, 12, 12.6) gezeigt. In den Raman-Spektren der frischen CSH-Phasen sind die Deformationsschwingungen des  $SiO$  ( $448\text{ cm}^{-1}$ ), verschiedene symmetrische Streckschwingungen von  $SiO$  ( $670\text{ cm}^{-1}$ ,  $888\text{ cm}^{-1}$ ,  $1023\text{ cm}^{-1}$ ), und außerdem eine  $CaO$ -Schwingung ( $328\text{ cm}^{-1}$ , z. B. aus Portlandit) zu sehen (s. a) bzw. b) oben). Die symmetrische Streckschwingung Q2 bei  $888\text{ cm}^{-1}$  kann als Indikator für die Verbrückung der  $SiO$ -Einheiten herangezogen werden. Der Vergleich von CSH1.4 und CSH0.9 (als die beiden Extreme der untersuchten Phasen) zeigt, dass im Falle von CSH1.4 die relative Intensität deutlich stärker ist, was auf den geringeren Grad der Polymerisation der Silikat-Kette und die höhere Anzahl an terminalen  $SiO$ -Gruppen hinweist. Das Fehlen einer symmetrischen C-O-Streckschwingung bei ca.  $1077\text{ cm}^{-1}$  zeigt außerdem, dass die CSH-Phasen Carbonat-frei hergestellt wurden. Die Variation des  $pH$ -Wertes zeigt deutliche Unterschiede in den Effekten für die beiden  $C/S$ -Verhältnisse. Während für CSH0.9 bereits die  $pH$ -Wert-

Einstellung auf  $pH = 11$  zu deutlichen Veränderungen im Raman-Spektrum führt, ist dies zunächst für CSH1.4 nicht zu beobachten, dort ist nur für  $pH = 12.6$  eine drastische Veränderung gefunden worden. Weitere Informationen zu Raman-Spektroskopie an CSH-Phasen sind im Abschnitt zu AP 4 zu finden.

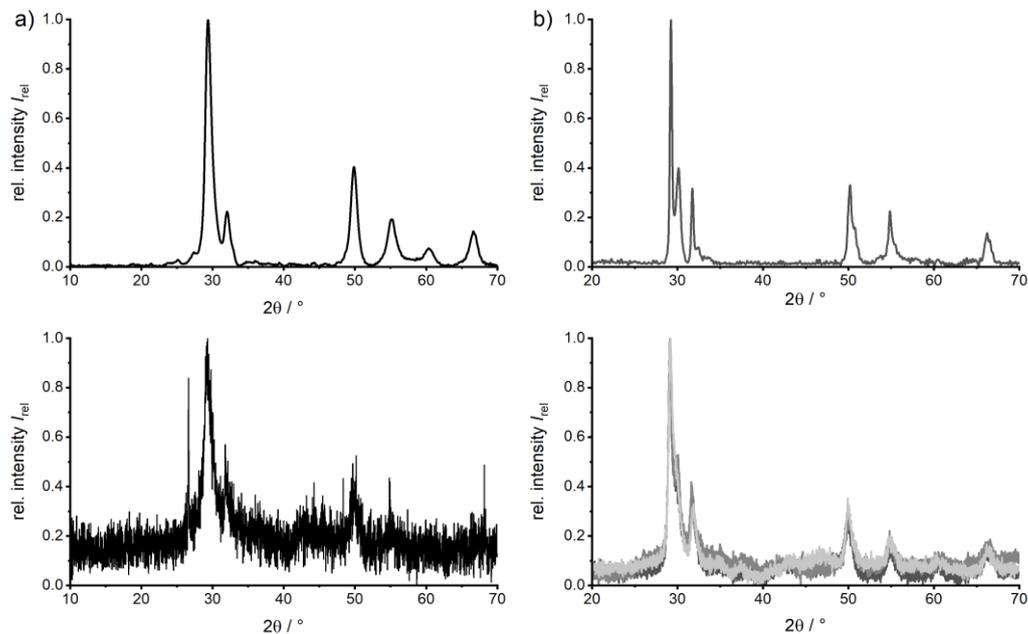


Abbildung II.1.3: XRD-Diffraktogramme von CSH0.9 (a, links) und CSH1.4 (b, rechts) vor der Eu(III)-Zugabe (oben) und danach für die verschiedenen  $pH$ -Werte (unten)

Die erhaltenen XRD-Diffraktogramme der CSH-Phasen vor bzw. nach Eu(III)-Zugabe bei den unterschiedlichen  $pH$ -Werten entsprechen den aus der Literatur bekannten. Die Empfindlichkeit der Methode scheint nicht ausreichend, um geringe Veränderungen (ca. 5 % Volumenanteil) anzuzeigen. In Abbildung II.1.3 sind exemplarisch die XRD-Daten für CSH0.9 und CSH1.4 gezeigt.

#### Raumtemperatur TRIFS

Die Kernuntersuchungen zur Sorption (bzw. Einbau) von Eu(III) an CSH-Phasen wurden mittels TRIFS durchgeführt. Die erhaltenen multidimensionalen Daten (spektrale, zeitliche und intensitätsbasierte Dimension) wurden für die Speziationsuntersuchungen herangezogen (s. Abbildung II.1.4).

In Abbildung II.1.4 sind die Lumineszenzkinetiken von Eu(III) in Gegenwart der CSH-Phase CSH1.3 ( $pH 12$ ) für den Sorptionszeitraum von 222 Tagen gezeigt. Die in der Auswertung der Kinetiken bestimmten Lumineszenzabklingzeiten sind ebenfalls in Abbildung II.1.4 (Mitte) gezeigt. In der Abbildung rechts sind exemplarisch die TRANES zu Beginn der Sorption und zum Ende der Untersuchungen gegenübergestellt. Die hier gezeigten Daten sind repräsentativ für die erhaltenen Lumineszenzdaten von Eu(III) und den verschiedenen CSH-Phasen. Der generelle Trend zeigt, dass i) die Intensitätsabnahme der Lumineszenz mit steigender Sorptionszeit langsamer wird (d. h. die Abklingzeiten größer werden) und ii) die spektrale Intensitätsverteilung sich verändert. Letzteres gilt für das Asymmetrieverhältnis, aber

besonders für den  ${}^5D_0-{}^7F_2$ -Übergang. In diesem „hypersensitiven“ Übergang (s. Abbildung II.1.1) sind die Veränderungen im Verlaufe der Sorption besonders ausgeprägt. Das kann auch

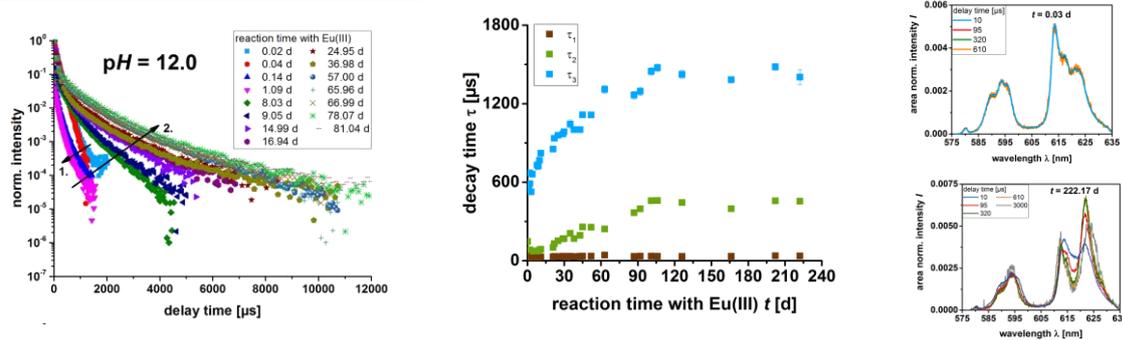


Abbildung II.1.4: TRLFS-Daten von Eu(III) in Kontakt mit CSH1.3. Gezeigt sind die Lumineszenzabklingkinetiken (links) der bei pH 12 untersuchten Proben nach unterschiedlichen Sorptionszeiten für einen Gesamtzeitraum von 222 Tagen. In der mittleren Abbildung sind die aus der Analyse der Kinetiken bestimmten Lumineszenzabklingzeiten dargestellt. In der rechten Abbildung sind die TRANES für den Beginn und das Ende der Sorptionszeit gezeigt.

gut in den TRANES gezeigt werden (s. z. B. Abbildung II.1.4, rechts). Die komplementären Veränderungen in der Kinetik und der spektralen Intensitätsverteilung sind mit der Speziation des Eu(III) in den CSH-Phasen korreliert. Basierend auf der Analyse der spektralen Intensitätsverteilung (z. B. Asymmetrieverhältnis  $R(t_d)$ , TRANES – *vide infra*) wurde ein tri-exponentielles Modell an die TRLFS-Kinetiken angepasst. In Abbildung II.1.5 sind für CSH1.3 (pH 12) die aus den TRLFS-Daten erhaltenen Parameter als Funktion der Sorptionszeit dargestellt. Auf der linken Seite sind die Lumineszenzabklingzeiten  $\tau_i$  (oben) und die entsprechenden relativen Anteile (unten) gezeigt. Auf der rechten Seite sind das Asymmetrieverhältnis  $R(t_d)$  (unten) und ein TRANES (Sorptionszeit 106 Tage) zu sehen. Die TRANES zeigen, dass sich die spektrale Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit  $t_d$  verändert, was mit der Anwesenheit von unterscheidbaren Eu(III)-Spezies zusammenhängt. „Unterscheidbar“ bezeichnet dabei die Unterschiede in den jeweiligen chemischen/koordinativen Umgebungen des Eu(III) in der CSH-Phase, durch die sich die Lumineszenzkinetik und dann auch die spektrale Intensitätsverteilung verändert. Während bei kurzen  $t_d$  alle Eu(III)-Spezies zum beobachteten Lumineszenzsignal beitragen, tun dies bei langen  $t_d$  nur noch Eu(III)-Spezies mit hinreichend langer Abklingkinetik. Komplementär dazu variiert auch  $R(t_d)$ , das zunächst zunimmt, um dann bei längeren Verzögerungszeiten wieder auf einen kleineren Wert abzusinken. Dieses Zeitverhalten kann sehr gut durch das Vorhandensein von (mindestens) drei Eu(III)-Spezies mit hinreichend unterschiedlichen Lumineszenzabklingzeiten interpretiert werden und ist somit in gutem Einklang mit der durchgeführten tri-exponentiellen Analyse der Lumineszenzkinetiken. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass es sich bei den Eu(III)-Spezies nicht um wohl-definierte Komplexe (bzgl. Bindungslängen und -winkeln usw.) handeln wird, sondern es wird sich um Verteilungen handeln, die in den o. g. Parametern mehr oder weniger um einen mittleren Wert variieren. Der Grund dafür ist in der Natur der CSH-Phasen zu finden, die keine wohlgeordneten kristallinen Strukturen bilden, sondern aus kristallinen und amorphen Bereichen (vermutlich auf der Nanometerskala) bestehen werden

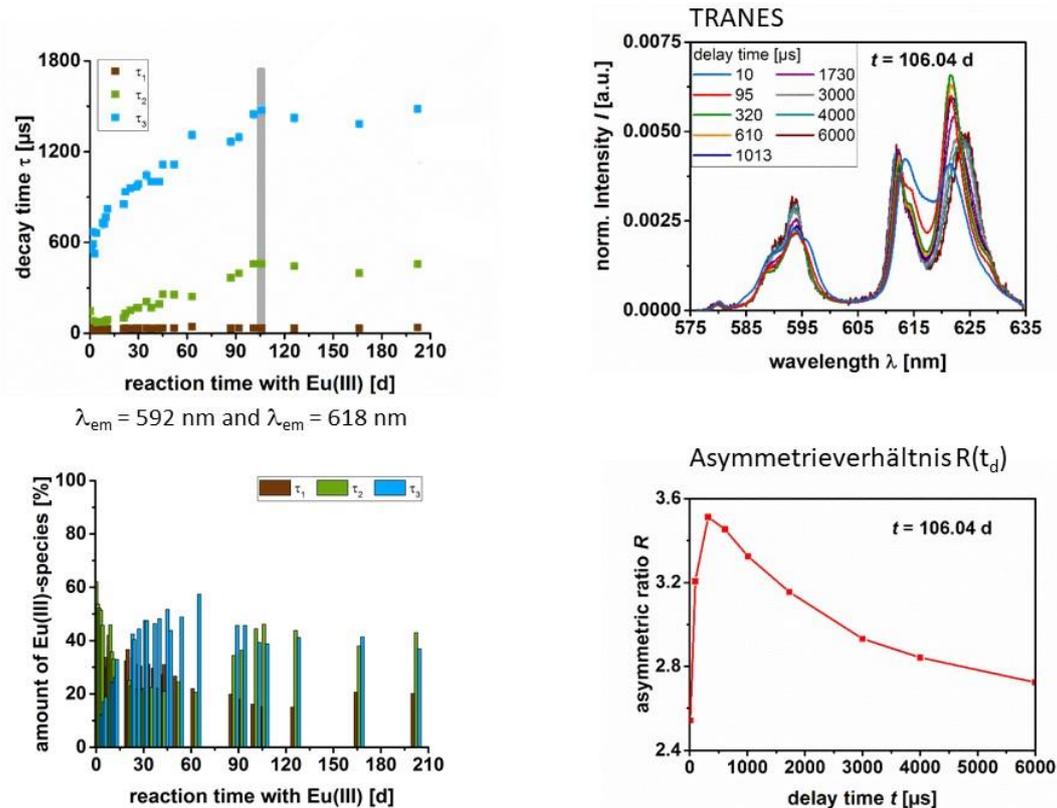


Abbildung II.1.5: Auswertung der RT-TRLFS-Daten (CSH1.3, pH = 12,  $\lambda_{\text{ex}}$  394 nm),  $R(t_d)$  und TRANES wurden für die Sorptionszeit von 106 Tagen erhalten.

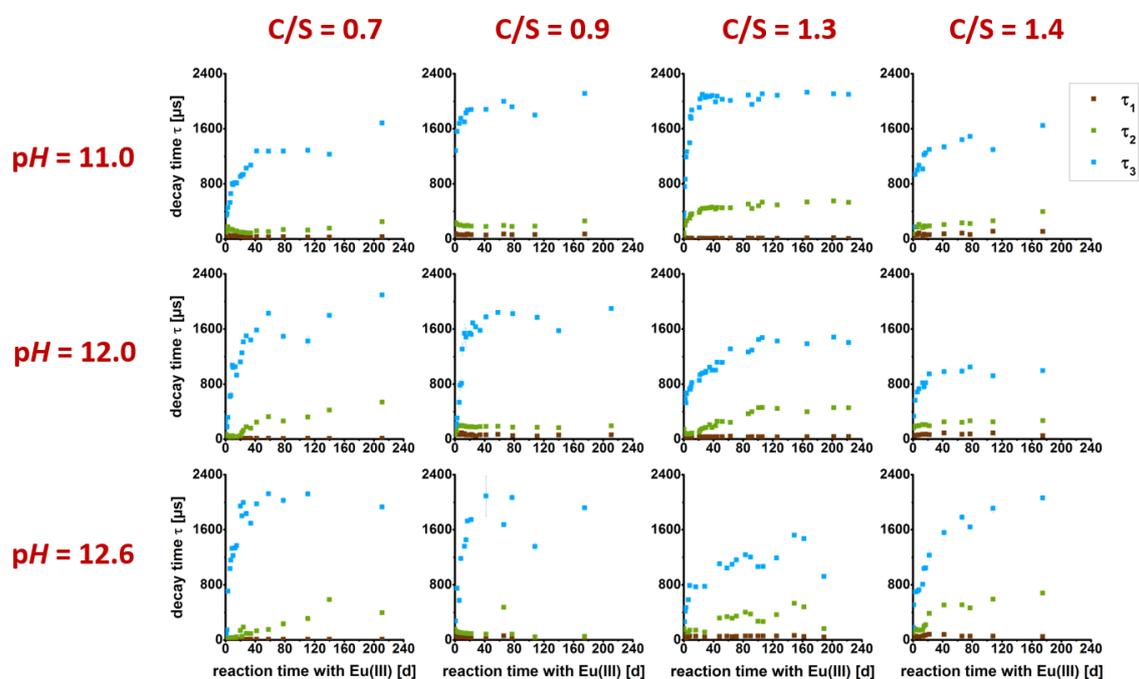


Abbildung II.1.6: Entwicklung der Werte der Lumineszenzabklingzeiten mit steigender Sorptionszeit.

Eine Übersicht der erhaltenen Kinetik-Daten für die untersuchten CSH-Phasen bei den verschiedenen pH-Werten ist in Abbildung II.1.6 zu sehen. Gemeinsam ist allen Probenreihen,

dass jeweils Lebenszeit( $\tau$ )-Daten in drei ähnlichen Zeitregimen gefunden wurden:  $\tau_3 > 1$  ms,  $\tau_2$  einige hundert Mikrosekunden und  $\tau_1$  als eine vergleichsweise kurze Abklingzeit. Besonders für  $\tau_3$  ist mit steigender Sorptionszeit vor allem in den ersten ca. 80 Tagen eine stetige Zunahme zu beobachten, dann pendelt sich der Wert auf einen konstanten ein. Ein ähnliches, oftmals allerdings nur schwach ausgeprägtes Verhalten ist für  $\tau_2$  zu beobachten. Die kurze Abklingzeit bleibt für alle Proben nahezu unverändert. Parallel zur Veränderung der absoluten Werte der dritten Abklingzeit steigt auch der Anteil der  $\tau_3$ -Komponente an der Gesamtintensität (s. z. B. Abbildung II.1.5).

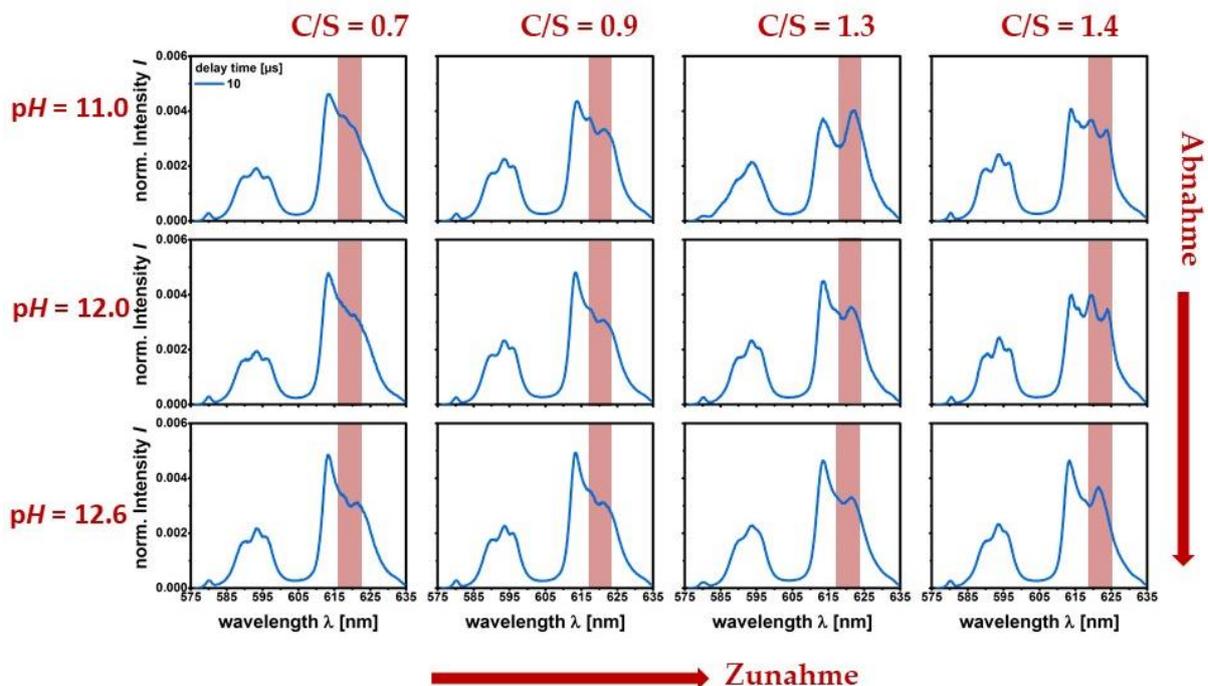


Abbildung II.1.7: Emissionsspektren der untersuchten CSH-Phasen bei unterschiedlichen  $pH$ -Werten. Gezeigt sind die Spektren bei einer Verzögerungszeit  $t_d = 10 \mu s$  ( $\lambda_{ex} = 395$  nm). Die Sorptionszeit für Eu(III) betrug 42 Tage.

In Abbildung II.1.7 sind Emissionsspektren der untersuchten CSH-Phasen bei den verschiedenen  $pH$ -Werten gegenübergestellt (für  $t_d = 10 \mu s$ ). Die beobachteten Variationen sind besonders im  ${}^5D_0-{}^7F_2$ -Übergang, der als induzierter elektrischer Übergang empfindlich auf Veränderungen im Ligandenfeld des Eu(III)-Ions reagiert, sichtbar. Es sind zwei grundlegende Tendenzen, komplementär zu den kinetischen Daten (*vide supra*) zu erkennen: i) für einen  $pH$ -Wert nimmt die Veränderung in der spektralen Signatur (in diesem Fall auch gleichbedeutend mit der Sorption) mit zunehmenden C/S-Verhältnis zu und ii) jeweils innerhalb eines C/S-Verhältnisses ist eine deutliche  $pH$ -Abhängigkeit der Sorption zu beobachten.

Werden die Emissionsspektren bei  $t_d = 320 \mu s$  verglichen (siehe Abbildung II.1.8), so wird der  $pH$ -Wert-Einfluss noch deutlicher. Außerdem ist für diese Spektren, die wesentlich durch die Sorptionsspezies mit der längsten Lumineszenzabklingzeit geprägt sind, zu erkennen, dass die spektrale Signatur im  ${}^5D_0-{}^7F_2$ -Übergang besonders für die beiden hohen  $pH$ -Werte sehr ähnlich ist.

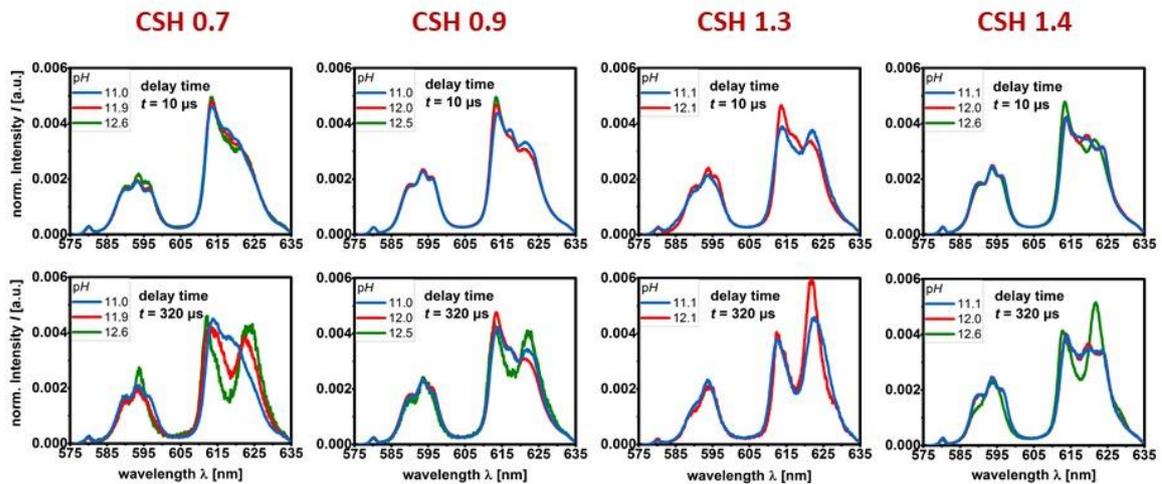


Abbildung II.1.8: Vergleich der spektralen Intensitätsverteilungen der untersuchten CSH-Phasen bei kürzeren  $t_d = 10 \mu\text{s}$  (oben) und längeren  $t_d = 320 \mu\text{s}$  für die verschiedenen pH-Werte.

### Tieftemperatur-TRLFS

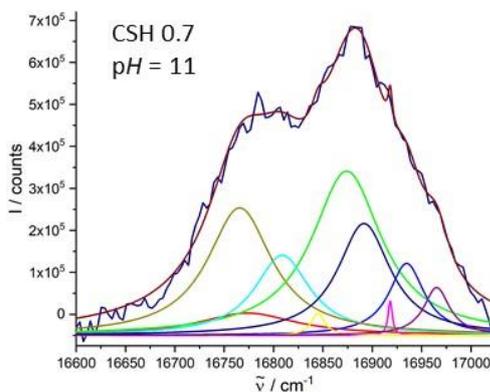
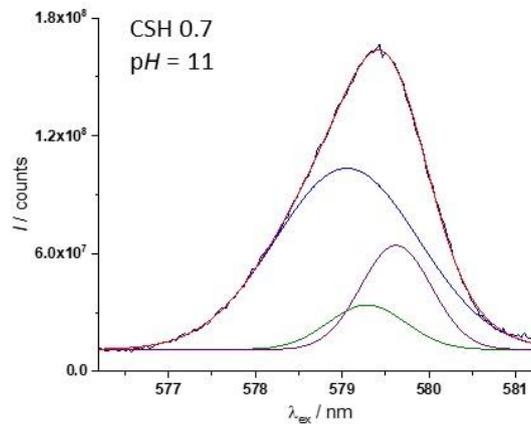
Komplementär zu den TRLFS-Untersuchungen bei Raumtemperatur (RT) wurden für ausgewählte CSH-Proben auch TRLFS-Messungen bei tiefen Temperaturen ( $T \sim 4 \text{ K}$ ; Einsatz eines He-Kryostats) ausgeführt. Wie aus den vorhergehenden Abschnitten bereits deutlich geworden ist, führt die Beschaffenheit der CSH-Phasen zu einer gewissen Variabilität in den chemischen Umgebungen, in denen Eu(III)-Ionen vorliegen können (z. B. als Resultat von amorphen und kristallinen Bereichen). Um diese Heterogenität besser zu erfassen bzw. die einzelnen Spezies besser voneinander unterscheiden zu können, kann die Selektivität von TRLFS-Messungen weiter gesteigert werden, indem bei den Untersuchungen die Proben sehr stark abgekühlt werden und für die Anregung ein spektral sehr schmalbandiger Laser genutzt wird, der die Lumineszenz über die direkte Anregung in den  $^5\text{D}_0$ -Zustand induziert. Durch das Abkühlen der Proben auf ca.  $T \sim 4 \text{ K}$  wird erreicht, dass Prozesse, die zu einer spektralen Verbreiterung der Emissionsbanden führen, minimiert werden. Zusätzlich kann hier die spezifische Eigenschaft des  $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_0$ -Übergangs, der nicht-entartet ist und damit in seiner Energie spezifisch für eine Eu(III)-Spezies ist, genutzt werden.

Obwohl die spektrale Bandbreite der genutzten Laserquelle mit  $\Delta\nu < 1 \text{ cm}^{-1}$  außerordentlich gering ist, wurden in den Anregungsspektren keine gut aufgelösten (Basislinien-getrennten) Banden erhalten. In Abbildung II.1.9 (oben) ist das Ergebnis eines typischen Anregungsspektrums für CSH-Phasen gezeigt. Die erhaltene asymmetrische Bandenform ist allerdings ein weiteres, deutliches Indiz für das Vorliegen von mehreren Eu(III)-Spezies in den CSH-Proben. An die experimentellen Daten wurden eine Summe von Gaußfunktionen angepasst. Es zeigte sich, dass für eine hinreichend gute (basierend auf dem Vergleich von Anpassungs- und experimentellen Daten sowie statistischen Güteparametern) Anpassung drei Gaußfunktionen notwendig sind. In der Tabelle (s. Abbildung II.1.9) sind die gefundenen Maxima der Gaußfunktionen für die untersuchten CSH-Phasen gegenübergestellt. Gut zu erkennen ist, dass für die drei untersuchten CSH-Phasen die erhaltenen (mittleren) Wellenlängen der  $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_0$ -Übergänge sehr ähnlich sind (im Übrigen auch unabhängig vom pH-Wert), was auf das grundsätzliche Vorhandensein von drei ähnlichen Eu(III)-Spezies hinweist und in guter Übereinstimmung mit den RT-Daten ist. Das C/S-Verhältnis wie auch der pH-Wert

zeigten allerdings einen Einfluss auf die relativen Anteile der Komponenten, ganz analog zu den RT-TRLFS Daten (*vide supra*).

### Analyse des ${}^5D_0-{}^7F_0$ Übergang

CSH 0.7	$(579.0 \pm 0.1)$ nm
	$(579.4 \pm 0.1)$ nm
	$(579.7 \pm 0.1)$ nm
CSH 1.3	$(578.8 \pm 0.1)$ nm
	$(579.4 \pm 0.1)$ nm
	$(579.9 \pm 0.1)$ nm
CSH 1.4	$(579.0 \pm 0.1)$ nm
	$(579.6 \pm 0.1)$ nm
	$(580.0 \pm 0.1)$ nm



### Analyse des ${}^5D_0-{}^7F_1$ Übergang

Kristallfeldstärke-Parameters in  $\text{cm}^{-1}$ :

	CSH 0.7			CSH 1.3			CSH 1.4		
pH	11.0	12.0	12.6	11.0	12.0	12.6	11.0	12.0	12.6
$N_{577.8-578.2 \text{ nm}}$	744	701	692	641	704	676	774	793	645
$N_{578.8-579.3 \text{ nm}}$	920	1158	1038	631	648	377	676	888	977
$N_{579.8-580.3 \text{ nm}}$	506	876	637	535	1443	558	946	547	515

Abbildung II.1.9: Übersicht der aus Tieftemperatur-TRLFS-Messungen erhaltenen Daten ausgewählter CSH-Proben. Es sind die Wellenlängen des nicht-entarteten  ${}^5D_0-{}^7F_0$ -Übergangs (oben) und die Kristallfeldstärkeparameter  $N_v$  (in  $\text{cm}^{-1}$ , jeweils bestimmt für einen  ${}^5D_0-{}^7F_0$ -Übergang) gezeigt.

Im unteren Teil der Abbildung II.1.9 sind die Ergebnisse der Bestimmung von  $N_v$  gegenübergestellt. Bedingt durch die bei tiefen Temperaturen vorhandene „Rest“linienverbreiterung (Ursache liegt in der Strukturheterogenität bedingt durch amorphe Bereiche, die sich auch durch Temperaturerniedrigung nicht beheben lässt) musste auch für die Bestimmung von  $N_v$  eine Multigaußkurven-Anpassung durchgeführt werden und diese dann zur Berechnung genutzt werden. Für die Analyse der  ${}^5D_0-{}^7F_1$ -Übergänge wurden die Emissionsspektren verwendet, die sich aus der Anregung bei der jeweiligen mittleren Wellenlängen (s. Abbildung II.1.9 oben) als Ergebnis der Analyse des Anregungsspektrums ergaben. Auch hier zeigte sich ähnlich wie bei den anderen TRLFS-Daten, dass die Analyse mit drei verschiedenen Komponenten ausgeführt werden kann und dass die erhaltenen Kristallfeldstärkeparameter grob in drei Gruppen eingeteilt werden können, die vom C/S-Verhältnis und auch dem pH-Wert der Proben unabhängig sind.

### PARAFAC-Analyse und Sorptionskinetik

Wie in den vorhergehenden Abschnitten ausführlich gezeigt, bilden sich unter (hyper)alkalinen Bedingungen in Gegenwart von CSH-Phasen verschiedene, spektroskopisch

unterscheidbare Gruppen (Verteilungen) von Eu(III)-Spezies aus. Direkt nach der Zugabe von Eu(III)-Ionen bilden sich zunächst schwerlösliche Hydroxide, die dann im Verlauf der ersten Tage in die an CSH-Phasen sorbierte Spezies umgewandelt werden. Aus der Literatur bzw. theoretischen Strukturberechnungen (s. z. B. Teilprojekt der TU München) wurden drei prinzipiell mögliche Sorptionsplätze in CSH-Phasen identifiziert. Durch parallel durchgeführte Referenz-TRLFS-Untersuchung, z. B. von  $\text{Eu}(\text{OH})_x$ -Phasen, die eigens dafür hergestellt wurden, und Einsatz von etablierten empirischen Korrelationen (z. B. zur Abschätzung der Anzahl von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen in der ersten Koordinationssphäre des Eu(III)-Ions) (s. Abbildung II.1.10) wurden die aus der Analyse der TRLFS-Daten erhaltenen Spezies den möglichen Sorptionsplätzen zugeordnet. Da in den TRLFS-Experimenten in der Regel Spektren beobachtet wurden, die der Summe von verschiedenen Spezies entspringen, wurden u. a. die Einzelspektren der Eu(III)-Spezies in einer Parallelen Faktoranalyse (PARAFAC) ermittelt (s. Abbildung II.1.10).

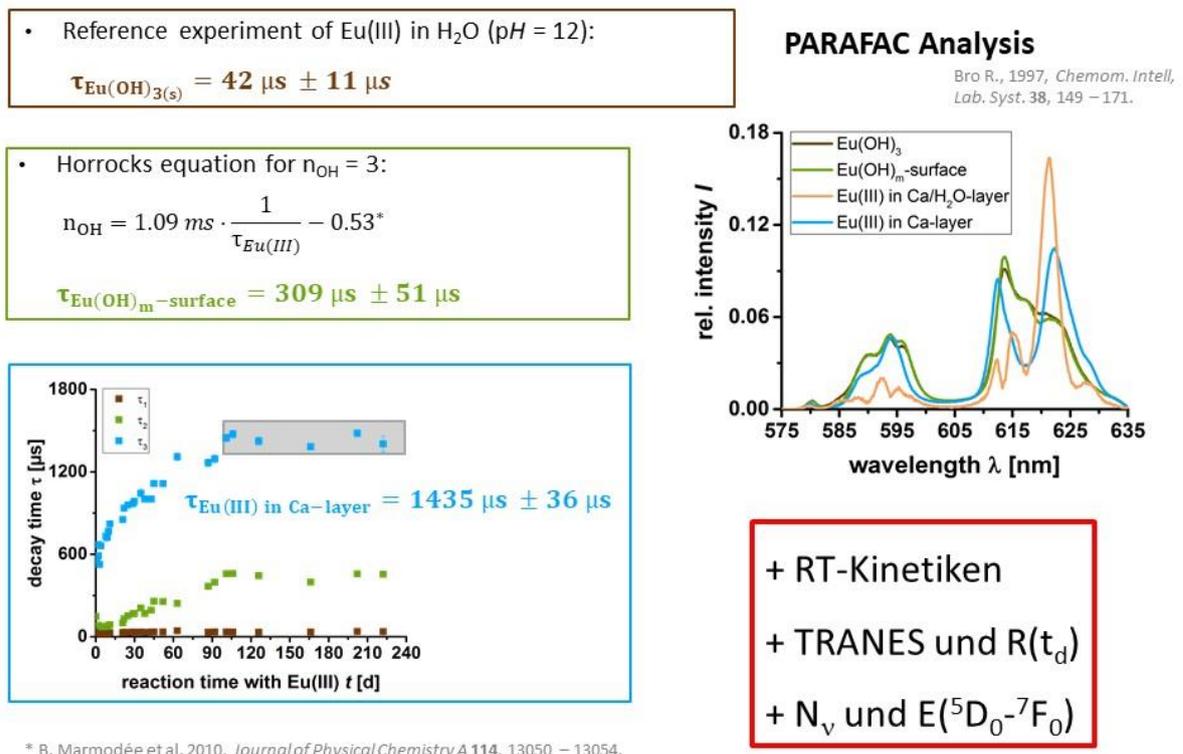
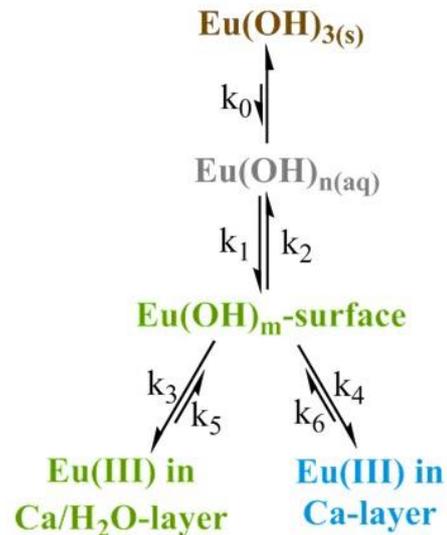
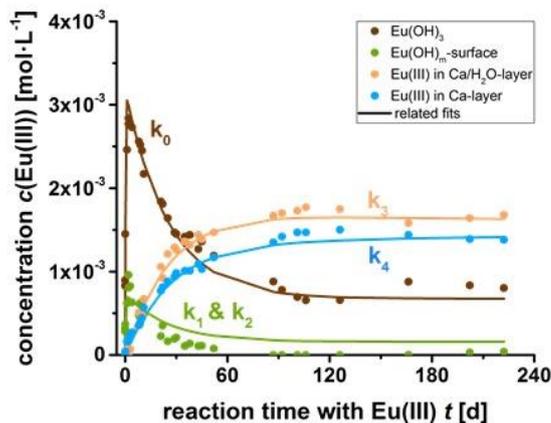


Abbildung II.1.10: Zusammenstellung der verwendeten TRLFS-Daten und der PARAFAC-Ergebnisse der der RT-TRLFS Daten.

Aus den oben dargestellten experimentellen Daten in Kombination mit den Informationen zur Struktur von CSH-Phasen lassen sich drei bis vier Sorptionsphasen erwarten: i) Oberflächen-sorbierte Eu(III)-Spezies (outer- und inner-sphere Komplexe) und ii) Eu(III)-Ionen, die in die CSH-Phase eingebaut wurden (in die  $\text{Ca}/\text{H}_2\text{O}$ -Schicht bzw. in die  $\text{CaO}$ -Schicht). Basierend auf den erwarteten Veränderungen, z. B. in der Lumineszenzabklingkinetik, lassen sich die experimentell gefundenen Daten diesen Spezies zuordnen (s. Abbildung II.1.10). Demnach wird die Eu(III)-Spezies mit Abklingzeiten über 1 ms dem Einbau in die  $\text{CaO}$ -Schicht

zugeordnet, die Spezies mit einer Abklingzeit von einigen hundert Mikrosekunden wird der Einbau in die Ca/H<sub>2</sub>O-Schicht (bzw. eventuell einer über inner-sphere Komplexierung gebundenen Oberflächen-Eu(III)-Spezies) zugeordnet. Die Hydroxide zeichnen sich dagegen durch Abklingzeiten deutlich unter 100 µs aus.

### Kinetisches Modell (CSH1.3, pH 12)



i =	0	1	2	3	4	5	6
$k_i$ [d <sup>-1</sup> ]	4.300	2.000	8.400	0.095	0.072	0.009	0.008
$k_i^{-1}$ [d]	0.2	0.5	0.1	10.5	13.9	111.1	126.6

$\Delta k = \pm 10 \%$

Abbildung II.1.11: Kinetisches Modell der Sorptionsreaktionen von Eu(III) an CSH-Phasen. In der Tabelle sind die Ratenkonstanten der verschiedenen Hin- und Rückreaktionen der Teilschritte für die Sorption an CSH1.3 bei pH 12 gezeigt.

Mit diesen Informationen wurde ein erstes kinetisches Modell erstellt (s. Abbildung II.1.11, rechts), in dem die verschiedenen Eu(III)-Sorptionspezies miteinander in Beziehung gesetzt wurden. Als Startpunkt wurde dabei Eu(OH)<sub>x</sub>(s) gewählt, das unter den gewählten pH-Bedingungen zunächst die dominierende Eu(III)-Spezies sein sollte. Diese wandelt sich dann in einen Oberflächen-Komplex um (es wurde hier zunächst keine Unterscheidung zwischen inner- und outer-sphere-Komplexen getroffen, dies könnte noch mit entsprechenden Details zur Unterscheidung der beiden in Zukunft implementiert werden). Der Eu(III)-Oberflächenkomplex geht dann in zwei inkorporierte Sorptionspezies über, die entweder in der Ca/H<sub>2</sub>O-Schicht oder in der CaO-Schicht verortet sind. Mit diesem Modell und den daraus resultierenden gekoppelten Geschwindigkeitsgesetzen wurden die ersten experimentellen Daten (s. Abbildung II.1.11, links) ausgewertet und die Ratenkonstanten für die Teilreaktionen bestimmt (s. Abbildung II.1.11, Tabelle). Wie in den Rohdaten bereits angedeutet, entstehen die beiden Eu(III)-Einbauspezies bereits innerhalb der ersten Tage und nehmen dann in ihrem relativen Anteil stetig zu. Wie die ermittelten Ratenkonstanten  $k_3$  und  $k_4$  zeigen, ist die Einlagerung in die CaO-Schicht dabei nur unwesentlich langsamer als der Einbau in die Ca/H<sub>2</sub>O-Schicht. Dies ist erstaunlich, denn für letzteren Prozess kann sich ein Ionentausch mit Ca(II)-

Ionen auf dieser Zeitskala noch gut vorgestellt werden (unter Beachtung der Elektroneutralität usw.), aber für die CaO-Schicht ist diese recht große Einbaurrate bemerkenswert. Diese hohe Rate kann eigentlich nur über ein, sich mit merklicher Geschwindigkeit, ständig wiederholendes Auflösen und wieder Bilden (Ausfällen) der Phase erklärt werden. An dieser Stelle sei auch darauf hingewiesen, dass in der Modellierung der experimentellen Daten auch die Ratenkonstanten für die jeweiligen Rückreaktionen erhalten wurden (obwohl keine Desorptionsexperimente durchgeführt worden sind). Die so gefundenen Ratenkonstanten der Rückreaktionen sind jeweils um ca. den Faktor 10 kleiner. Allerdings sollte dies nochmal in echten Desorptionsexperimenten überprüft werden.

#### Weitere Zementalterationsphasen

In Tab. II.1.2 ist eine Übersicht der weiteren untersuchten Zementalterationsphase (ZAP) zu finden. Analog zu den oben beschriebenen CSH-Phasen wurden auch verschiedene AFt- und AFm-Phasen mittels TRLFS hinsichtlich der Sorption von Eu(III) untersucht. Basierend auf der Analyse der multidimensionalen TRLFS-Daten (*vide supra*) wurden auch für die ZAP Sorptions- und Einbauspezies gefunden, neben den unter den (hyper)alkalinen Bedingungen zu erwartenden Hydroxid-Spezies.

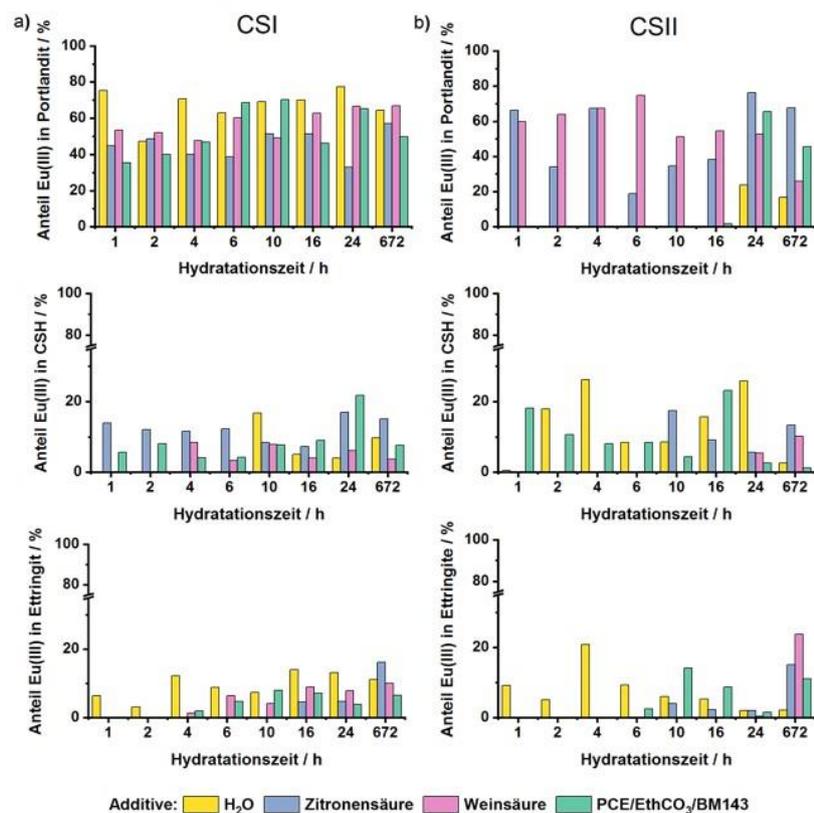
Tabelle II.1.2: Übersicht der weiteren untersuchten Zementalterationsphasen

Eu(III) species	Ettringite (AFt)			AFm-CO <sub>3</sub>			AFm-SO <sub>4</sub> & Hydrogranate		
	11.0	12.0	12.6	11.0	12.0	12.6	11.0	12.0	12.6
Hydroxide	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Surface complex	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Incorporated	✓	✓	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✓

#### Einfluss von Additiven auf die Zementhydratation

In weiteren Experimenten wurde Eu(III) als Lumineszenzsonde eingesetzt, um die Bildung von Hydratationsphasen in den ersten 24 h des Zementabbindens zu untersuchen und den Einfluss von organischen Zementadditiven qualitativ und quantitativ zu beschreiben. Als Modellverbindungen für organische Zementadditive wurden zum einen Zitronen- und Weinsäure eingesetzt und zum anderen eine technische Verbindung. In Abbildung II.1.12 sind drei wichtige Hydratationsphasen, die innerhalb der ersten 24 h des Abbindens die Chemie im Zementssystem maßgeblich bestimmten, mit ihrem relativen Anteil zu verschiedenen Zeitpunkten gezeigt. In der linken Kolonne sind die Werte für CSI, in dem Calciumsulfat-Hemihydrat als Sulfatquelle genutzt wurde, und in der rechten die Daten für CSII (mit Calciumsulfat) gezeigt. Die Analyse der experimentellen Daten (neben TRLFS, auch ICP-OES/MS, XRD, SEM) zeigte, dass durch die Beimengung der Additive sich das prinzipielle Auftreten der o. g. Hydratationsphasen nicht veränderte. Allerdings unterschieden sich der relative Anteil und z. T. auch der Zeitpunkt des Auftretens der Phasen, wenn Additive beigemischt wurden. Durch die Nutzung von Eu(III) als Lumineszenzsonde konnten dabei besonders zwei neue (komplementäre) Aspekte erfasst werden: Es wurden besonders die zunächst nur in kleinen Anteilen vorhandenen Hydratationsphasen (z. B. Portlandit) erfasst, weil Eu(III) an diesen besonders gut sorbierte. Dank der guten Affinität gegenüber CSH-Phasen

konnte anhand der Lumineszenzparameter auch die Strukturänderung (von geringer zu hoher Dichte) in CSH-Phasen während der Hydratation in den ersten 24 h detektiert werden.



K. Burek et al, Chemistry Open 8 (11) (2019) 1441.

**Abbildung II.1.12:** Einfluss von organischen Additiven auf die Bildung verschiedener Hydratationsphasen von Zement im Laufe der ersten 24 h. Gezeigt sind die Bildung von Portlandit (oben), CSH (Mitte) und Ettringit (unten) für zwei Zementssysteme (84 % Portland Zement + 9 % Ca-Al-Zement) mit unterschiedlichen Sulfatquellen: CSI enthält ca. 4 %  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$  (Hemihydrat) und CSII enthält ca. 4%  $\text{CaSO}_4$ .

### Organische Zementzuschlagstoffe

Weiterhin wurden Untersuchungen zur Wechselwirkung von Eu(III) mit Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure) (PAMPS) als Modell eines Zementadditives durchgeführt. Die Strukturformel ist in Abbildung II.1.13 (links) gezeigt. Diese Verbindung verfügt über ähnliche Bindungsmotive wie sie auch in Melamin-Formaldehyden (vgl. Abbildung I.1.1) zu finden sind. Weiterhin werden Ergebnisse erster Untersuchungen zur Komplexbildung von Eu(III) durch 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) gezeigt. Hierbei handelt es sich um eine Verbindung, die als Langzeitverzögerer eingesetzt werden kann. In Deutschland ist dieser Langzeitverzögerer (Strukturformel in Abbildung II.1.13 (rechts)) als Recyclinghilfe zugelassen. [Rickert2007]

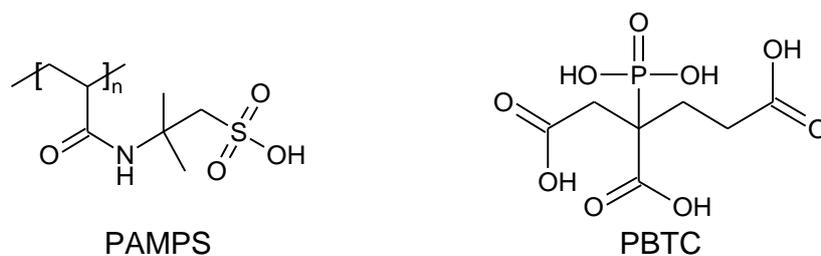


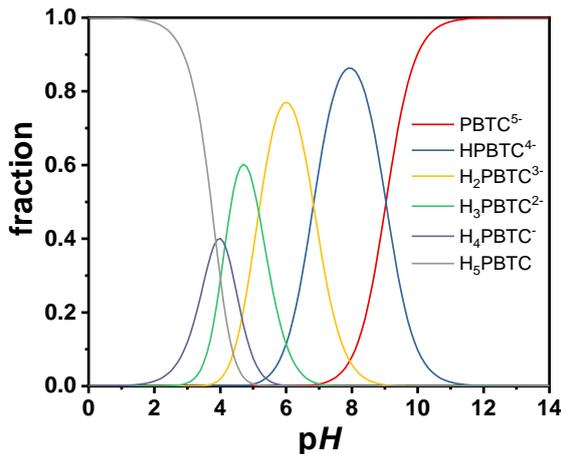
Abbildung II.1.13: Strukturformeln von (links) Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure) (PAMPS) und (rechts) 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC).

#### Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure) (PAMPS)

Aus einer wässrigen Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure)-Lösung (PAMPS, ACROS Organics, 10 Gew.-%,  $M_w = 800\,000\text{ g mol}^{-1}$ ) wurden  $10^{-4}$  molare Stammlösungen in Wasser beziehungsweise 2.5 molarer Natriumchlorid-Lösung hergestellt, indem 8 g der Ausgangslösung eingewogen und auf 10 mL mit dem entsprechenden Lösungsmittel aufgefüllt wurden. Ausgehend von dieser Stammlösung wurden Verdünnungen ( $10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ ,  $10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$  und  $10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$ ) hergestellt, zu denen dann entsprechende Aliquote einer  $1.1 \cdot 10^{-3}$  molaren Eu(III)-Stammlösung (aus  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ ) hinzugegeben wurden, um eine Eu(III)-Konzentration in den Lösungen von  $10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$  zu erhalten. Der *pH*-Wert dieser Proben wurde auf  $7.2 \pm 0.1$  eingestellt. Alle Arbeiten zur Herstellung dieser Proben erfolgten in einer Handschuhbox in einer Stickstoffatmosphäre. Die *pH*-Werte wurden mit Natriumhydroxid- beziehungsweise Salzsäurelösungen geeigneter Konzentrationen eingestellt. Das Monomer aus dem PAMPS hergestellt wird, hat eine molare Masse von  $207.2\text{ g mol}^{-1}$ . Mit einer mittleren molaren Masse von  $800\,000\text{ g mol}^{-1}$  für PAMPS ergibt sich daraus eine mittlere Anzahl von 3861 Monomereinheiten pro Polymerkette. Es wird die Annahme getroffen, dass jede Monomereinheit eine potentielle Bindungsstelle für Eu(III) darstellt. Damit ergibt sich für die Konzentration der Bindungsstellen  $3.9 \cdot 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ ,  $3.9 \cdot 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$  beziehungsweise  $3.9 \cdot 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$  ausgehend von den Polymerkonzentrationen  $10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$ ,  $10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$  beziehungsweise  $10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ . Selbst unter Berücksichtigung, dass drei Ladungen am Eu(III) durch drei Ladungen am Liganden kompensiert werden müssen, wäre die tatsächliche Anzahl an Bindungsplätzen um den Faktor drei kleiner. Das hieße immer noch, dass  $1.3 \cdot 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ ,  $1.3 \cdot 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$  beziehungsweise  $1.3 \cdot 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$  Bindungsplätze für Eu(III) zur Verfügung stehen.

#### 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsäure (PBTC)

2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsäure (PBTC) ist eine fünf-basige Säure und weist daher fünf Dissoziationsgleichgewichte auf. Details hierzu finden sich in Abbildung II.1.14. Ausgehend von einer 50 Masse-prozentigen Lösung von 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsäure (PBTC, TCI Chemicals) wurde eine 0.1 molare Stammlösung in Wasser hergestellt, indem 0.135 g PBTC-Ausgangslösung in 25 mL Wasser gelöst wurden. Eu(III) wurde in einer  $10^{-3}$  molaren Stammlösung vorgelegt, indem 6.48 mg wasserfreies  $\text{EuCl}_3$  (Sigma Aldrich Chemie GmbH) in 25 mL Wasser gelöst wurden. Zusätzlich wurden zwei Natriumchlorid-Lösungen – mit Konzentrationen von  $1\text{ mol L}^{-1}$  beziehungsweise  $4\text{ mol L}^{-1}$  – hergestellt.



Dissoziationsschritt		pK <sub>a</sub> -Wert
H <sub>5</sub> PBTC	⇌ H <sup>+</sup> + H <sub>4</sub> PBTC <sup>-</sup>	3.87 ± 0.39
H <sub>4</sub> PBTC <sup>-</sup>	⇌ H <sup>+</sup> + H <sub>3</sub> PBTC <sup>2-</sup>	4.15 ± 0.38
H <sub>3</sub> PBTC <sup>2-</sup>	⇌ H <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> PBTC <sup>3-</sup>	5.17 ± 0.38
H <sub>2</sub> PBTC <sup>3-</sup>	⇌ H <sup>+</sup> + HPBTC <sup>4-</sup>	6.83 ± 0.30
HPBTC <sup>4-</sup>	⇌ H <sup>+</sup> + PBTC <sup>5-</sup>	9.04 ± 0.11

Abbildung II.1.14: Dissoziationsverhalten von PBTC. Die Dissoziation in 0.5 molarer Natriumnitrat-Lösung wurde von Salvadó et al. untersucht. Es wurden die Hydrolysekonstanten mit Hilfe von zwei Computeralgorithmen aus potentiometrischen Messungen bei 25 °C bestimmt. [Salvado1999] Die in der Tabelle (rechts) angegebenen Werte sind die auf zwei Nachkommastellen gerundeten Mittelwerte der aus den beiden Algorithmen resultierenden Hydrolysekonstanten (vgl. [Salvado1999]).

Aus diesen Stammlösungen wurden drei Probenreihen hergestellt. Je eine in Wasser, eine in der einmolaren und eine in der viermolaren Natriumchlorid-Lösung. Jede Probenreihe bestand aus fünfzehn Einzelmischungen, die jeweils  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  Eu(III) und PBTC in verschiedenen Konzentrationen (in  $\text{mmol L}^{-1}$ : 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8, 1, 2, 4, 8, 9, 10, 15, 20) enthielten. Von jeder Probe wurden bei Raumtemperatur zeitaufgelöste Lumineszenzspektren mit einer Anregungswellenlänge von  $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$  aufgenommen. Von der Probenreihe in Wasser wurden außer bei Raumtemperatur noch zusätzlich Lumineszenzspektren bei Proben Temperaturen von 39.7 °C beziehungsweise 60.0 °C unter ansonsten gleichen Messbedingungen aufgenommen.

#### *Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure) (PAMPS)*

Das Komplexierungsvermögen von Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure) (PAMPS) gegenüber Eu(III) ( $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) wurde für vier verschiedene PAMPS-Konzentrationen ( $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  bis  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) mittels zeitaufgelöster Lumineszenzspektroskopie untersucht. In Abbildung II.1.15 sind die aufgenommenen Lumineszenzemissionsspektren und Lumineszenzabklingkinetiken gezeigt. Hierfür wurden die Lösungen bei  $\text{pH} = 7.2$  in destilliertem Wasser hergestellt. Durch die Anwesenheit von PAMPS ändern sich sowohl das Lumineszenzspektrum als auch die Lumineszenzabklingzeit.

Diese Messungen wurden weiterführend mit dem PARAFAC-Algorithmus ausgewertet, um die Anteile der einzelnen lumineszierenden Spezies zu erhalten. Für diese Analyse wurde angenommen, dass sich die gemessenen zeitaufgelösten Lumineszenzspektren mit Hilfe von zwei Spezies beschreiben lassen. Zusätzlich wurde festgelegt, dass alle Intensitäten und Anteile größer als Null sein müssen.

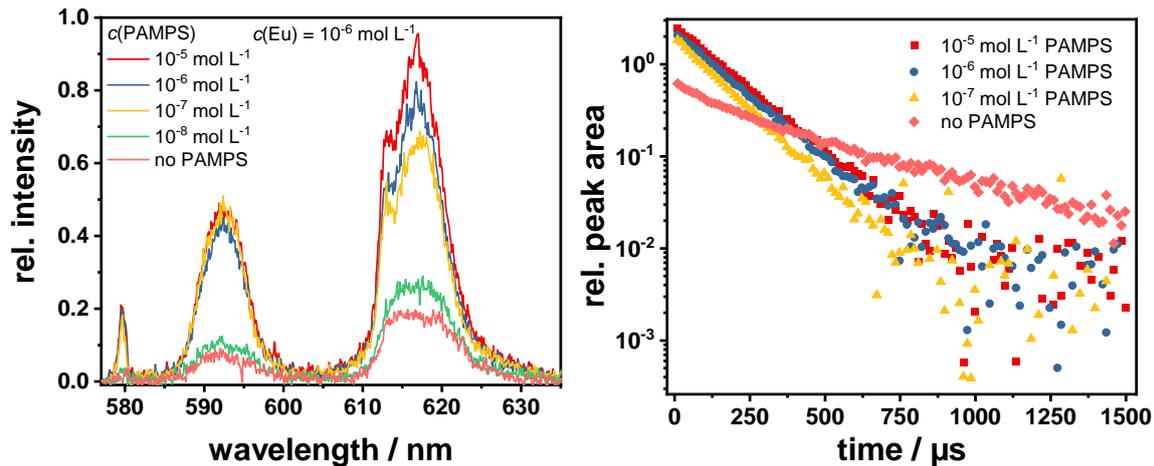


Abbildung II.1.15: Nach Anregung der Eu(III)-Lumineszenz ( $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ ) wurden die links abgebildeten Eu(III)-Lumineszenzspektren erhalten. Im Diagramm rechts ist das Abklingen der Lumineszenz des  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Überganges ( $610 \text{ nm} < \lambda_{\text{em}} < 625 \text{ nm}$ ) gezeigt. Der pH-Wert der Lösungen lag bei  $7.2 \pm 0.1$ .

Wie sich in Abbildung II.1.15 bereits andeutet, sind die Lumineszenzspektren und das Lumineszenzabklingverhalten für Eu(III) in An- beziehungsweise Abwesenheit von PAMPS unterschiedlich. Die PARAFAC-Analyse mit zwei Spezies ergab, dass es sich in beiden Fällen um klar unterscheidbare Fälle handelt. „Freies“ Eu(III) bei  $\text{pH} = 7.2$  zeigte ein relativ wenig intensives Lumineszenzspektrum mit einer Lumineszenzabklingzeit von  $(376 \pm 6) \mu\text{s}$ . Bei Anwesenheit von PAMPS änderte sich das Lumineszenzspektrum (vgl. Abbildung II.1.16). Die Lumineszenzabklingzeit nimmt auf  $(144 \pm 2) \mu\text{s}$  ab. Allerdings zeigten sich aus den zeitaufgelösten Messungen kaum Unterschiede in der Spezies-Verteilung für die einzelnen PAMPS-Konzentrationen.

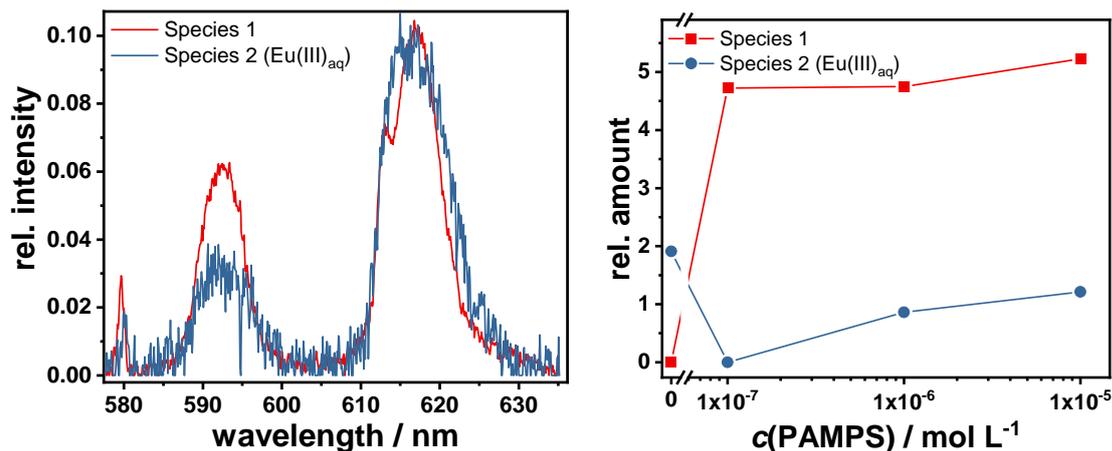


Abbildung II.1.16: Resultate der PARAFAC-Analyse der Abbildung II.1.15 zugrundeliegenden Daten. Links: Erhaltene Lumineszenzspektren für das aquatisierte Eu (III) (Spezies 2, blau) und eine weitere Spezies 1. Zur besseren Übersicht ist der Wert für  $c(\text{PAMPS}) = 0$  künstlich mit eingefügt. Rechts: Relative Anteile der beiden Spezies. Die Lumineszenzabklingzeiten sind  $(144 \pm 2) \mu\text{s}$  (Spezies 1) und  $(376 \pm 6) \mu\text{s}$  für Spezies 2 (aquatisiertes Eu (III)).

Ausgehend von diesen Untersuchungen wurde ein vergleichbarer Probensatz hergestellt, bei dem jetzt allerdings anstatt Wasser eine 2.5 molare Natriumchlorid-Lösung als Lösungsmittel verwendet wurde. Mit dem höheren Salzgehalt sollten die natürlichen Bedingungen in Porenwässern der norddeutschen Tonvorkommen besser Rechnung getragen werden. In der folgenden Abbildung II.1.17 sind die Lumineszenzspektren und das Lumineszenzabklingverhalten des  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs für den Probensatz dargestellt. Das Lumineszenzabklingverhalten konnte für alle Elemente der Probenserie mit einem biexponentiellen Geschwindigkeitsgesetz beschrieben werden. Es ergaben sich Lumineszenzabklingzeiten von  $(204 \pm 5) \mu\text{s}$  und  $(719 \pm 163) \mu\text{s}$ . Dabei zeigte sich bei den Präexponentialfaktoren kein Trend, der auf der PAMPS-Konzentration basieren könnte.

Der Vergleich der Abbildungen II.1.15 und II.1.17 zeigen den Effekt der geänderten Hintergrundelektrolytkonzentration. Es änderten sich sowohl die Struktur der Lumineszenzspektren als auch das Abklingverhalten. Während bei MilliQ-Wasser ein Effekt durch die PAMPS-Zugabe erkennbar war, ist das bei einer 2.5 molaren Natriumchloridlösung als Lösungsmittel nicht mehr so klar zu erkennen. Zwar ändert sich die absolute Lumineszenzintensität, der Effekt auf die Form des Spektrums ist jedoch nicht besonders ausgeprägt. Auch die Lumineszenzabklingkurven zeigten sich sowohl für Eu(III) in Abwesenheit von PAMPS als auch bei Anwesenheit sehr ähnlich.

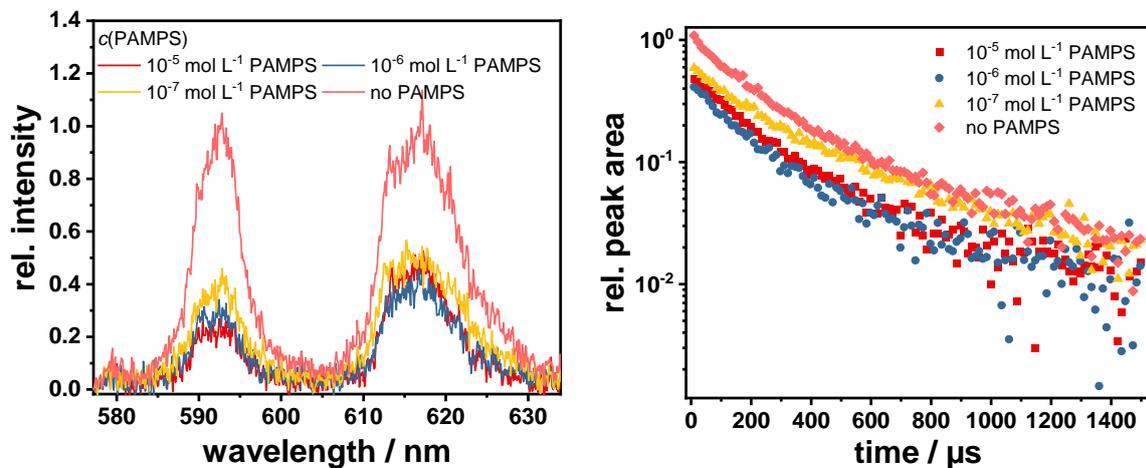


Abbildung II.1.17: Lumineszenzspektren (links) und Lumineszenzabklingverhalten (rechts) des  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Überganges ( $610 \text{ nm} < \lambda_{em} < 625 \text{ nm}$ ) der Eu(III)-PAMPS-Proben mit 2.5 molarer Natriumchlorid-Lösung als Hintergrundelektrolyt. Der pH-Wert der Lösungen betrug  $7.2 \pm 0,1$  und die Eu(III)-Konzentration  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Anregungswellenlänge:  $\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$ .

Die Untersuchungen am System Eu(III)-PAMPS wurden auch bei höherem pH-Wert Sondierungsmessungen durchgeführt. So zeigten allerdings an Laboratmosphäre hergestellte Mischungen von  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  Eu(III) mit  $2.6 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  keine messbare Lumineszenz. Eine Erhöhung der Konzentration auf  $2.6 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  und Sondierung bei pH 9 und pH 10 führten jedoch zum selben Ergebnis. Das Ausbleiben einer Lumineszenz könnte bedeuten, dass das Eu(III) bei diesen pH-Werten nicht durch PAMPS komplexiert wird und daher in Form eines Hydroxides vorliegt, das nicht luminesziert.

### 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsäure (PBTC)

Die hier vorgestellten Untersuchungen zu den Wechselwirkungen zwischen Eu(III) und PBTC wurden maßgeblich in der Bachelorarbeit von Isabel Sontowski durchgeführt. [Sontowski2020] Die Erhöhung der PBTC-Konzentration in Lösungen mit  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  Eu(III) führt zu einer deutlichen Veränderung des Eu(III)-Lumineszenzspektrums, wie sie in Abbildung II.1.18 (links) dargestellt sind. Das Lumineszenzabklingverhalten – hier beispielhaft für den  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergang gezeigt – ist scheinbar monoexponentiell.

Die starke Veränderung in den Spektren und auch die Veränderung des Lumineszenzabklingverhaltens zeigen sehr deutlich den Einfluss durch das PBTC. Diese spektralen und zeitlichen Informationen konnten genutzt werden, um aus den Messungen die Lumineszenzspektren und das Lumineszenzabklingverhalten der zugrundeliegenden Eu(III)-Spezies zu extrahieren. Hierfür wurde der PARAFAC-Algorithmus genutzt.

Das Resultat des angewandten PARAFAC-Algorithmus auf die in Abbildung II.1.18 Daten ist in Abbildung II.1.19 gezeigt. Die zeitaufgelösten Lumineszenzmessungen lassen sich unter der Annahme von zwei lumineszierenden Spektren beschreiben. Es ist daher naheliegend von der Ausbildung eines 1:1-Komplexes auszugehen.

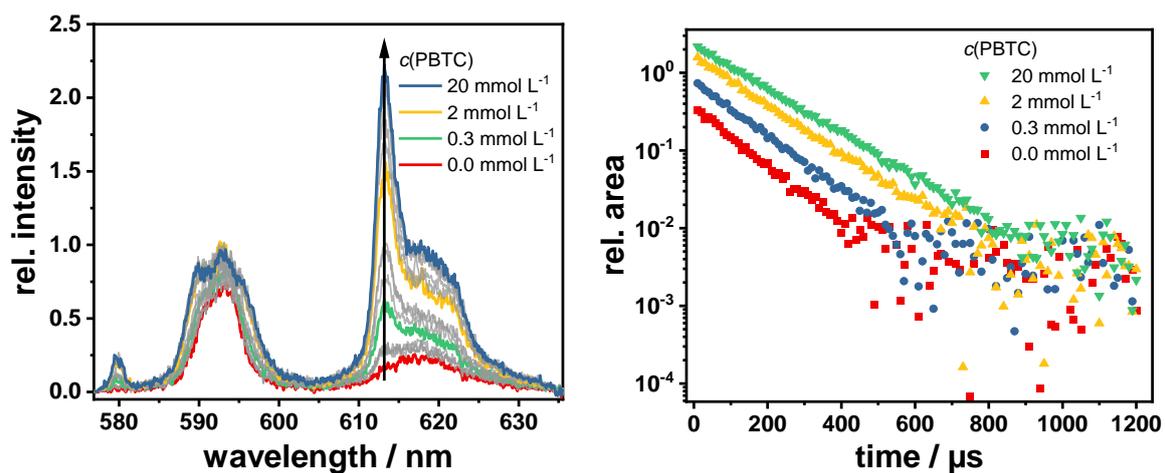
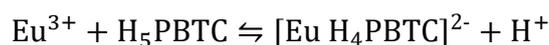


Abbildung II.1.18: Lumineszenzspektren (links) von Eu(III) ( $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) in Gegenwart von PBTC ( $0 < c(\text{PBTC}) < 20 \text{ mmol L}^{-1}$ ) in wässriger Lösung ohne zusätzlichen Elektrolyten. Die Lösungen hatten einen pH-Wert von 2.5. Für die vier besonders hervorgehobenen PBTC-Konzentrationen ist rechts das Lumineszenzabklingverhalten des  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergangs ( $610 \text{ nm} < \lambda_{\text{em}} < 625 \text{ nm}$ ) dargestellt.

Aus der Reaktionsgleichung



Lässt sich das Massenwirkungsgesetz

$$K' = \frac{c([\text{Eu H}_4\text{PBTC}]^{2-}) c(\text{H}^+)}{c(\text{Eu}^{3+}) c(\text{H}_5\text{PBTC})} \quad \text{mit} \quad K = \frac{K'}{c(\text{H}^+)}$$

$$K = \frac{c([\text{Eu H}_4\text{PBTC}]^{2-})}{c(\text{Eu}^{3+}) c(\text{H}_5\text{PBTC})}$$

aufstellen. Die Gleichgewichtskonzentration  $c(\text{Eu}^{3+})$  und  $c(\text{H}_5\text{PBTC})$  lassen sich aus den jeweiligen Ausgangskonzentrationen  $c_0(i)$  und der Konzentration des Komplexes  $c([\text{Eu H}_4\text{PBTC}]^{2-})$  ausdrücken.

$$c(\text{Eu}^{3+}) = c_0(\text{Eu}^{3+}) - c([\text{Eu H}_4\text{PBTC}]^{2-})$$

$$c(\text{H}_4\text{PBTC}^-) = c_0(\text{H}_5\text{PBTC}) - c([\text{Eu H}_4\text{PBTC}]^{2-})$$

Nach Einsetzen in das Massenwirkungsgesetz ergibt sich eine quadratische Gleichung für die Konzentration des Komplexes. Die Lösung dieser quadratischen Gleichung ergibt folgenden Ausdruck für die Berechnung der Konzentration des Komplexes.

$$c([\text{Eu H}_4\text{PBTC}]^{2-}) = \frac{c_0(\text{Eu}^{3+}) + c_0(\text{H}_5\text{PBTC}) + \frac{1}{K}}{2} - \sqrt{\left(\frac{c_0(\text{Eu}^{3+}) + c_0(\text{H}_5\text{PBTC}) + \frac{1}{K}}{2}\right)^2 - c_0(\text{Eu}^{3+}) c_0(\text{H}_5\text{PBTC})}$$

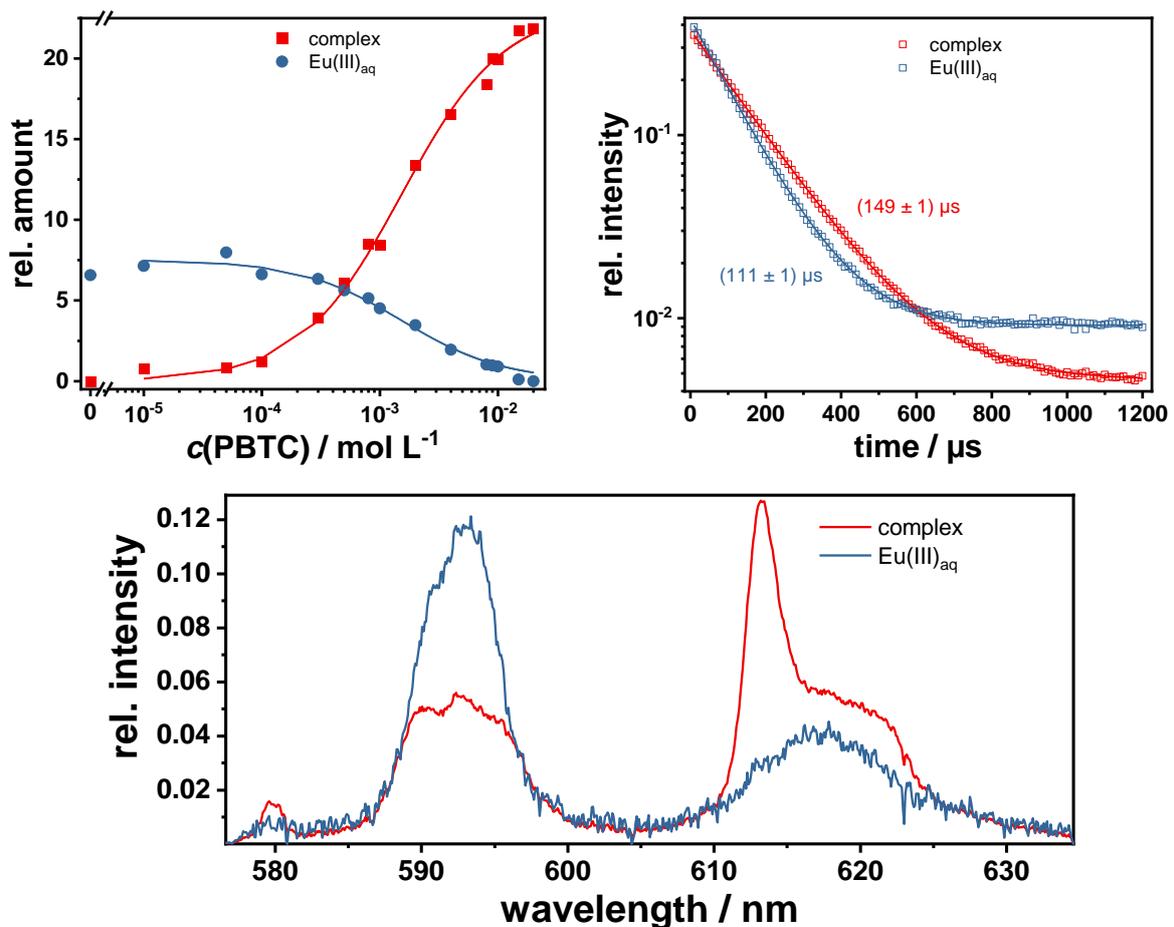


Abbildung II.1.19: Ergebnisse der PARAFAC-Analyse für die Eu(III)-PBTC-Proben bei pH 2,5. Oben links: Relative Anteile der beiden Spezies (Komplex beziehungsweise Eu(III)-Aquaspezies), Oben rechts: Lumineszenzabklingverhalten. Unten: Lumineszenzspektren der beiden Eu(III)-Spezies.

Die Lumineszenzintensität ist direkt proportional zur Konzentration der jeweiligen Spezies-Konzentration. Der Proportionalitätsfaktor setzt sich aus einem gerätespezifischen Wert  $f$  und der relativen Quantenausbeute  $\phi_i$  zusammen. Die relative Quantenausbeute für das freie Eu(III) wird auf Eins gesetzt:  $\phi_{\text{Eu(III)}} = 1$ .

$$I([\text{Eu H}_4\text{PBTC}]^{2-}) = f\phi_{\text{Komplex}}c([\text{Eu H}_4\text{PBTC}]^{2-})$$

und

$$I(\text{Eu(III)}) = f\phi_{\text{Eu(III)}}c(\text{Eu}^{3+}) = fc(\text{Eu}^{3+})$$

Damit lassen sich jetzt aus den Anteilsverläufen der Spezies/quasi-Speziationsdiagrammen wie in Abbildung II.1.19 (oben links) die (konditionellen) Komplexbildungskonstanten  $K$  ableiten. Das Ergebnis der Kurvenanpassung nach den oben stehenden Gleichungen ergibt für die dargestellten Ergebnisse eine Komplexbildungskonstante von  $K = (655 \pm 98) \text{ L mol}^{-1}$ . Die relative Quantenausbeute im Vergleich zum freien Eu(III) für den Komplex ist  $\phi_{\text{Komplex}} = 3.1 \pm 0.4$ .

Diese Untersuchungen wurden jedoch nicht nur bei Raumtemperatur (22 °C) sondern auch bei erhöhten Temperaturen (39.7 °C und 60 °C) durchgeführt. Für diese Temperaturen wurde derselbe Probensatz verwendet und ebenso die zeitaufgelösten Lumineszenzspektren aufgenommen. Die darauffolgende Datenevaluation verlief exakt wie für die Messungen der Proben bei Raumtemperatur. Für die Messungen bei den höheren Temperaturen konnten ebenso die konditionellen Komplexbildungskonstanten bestimmt werden. Eine Auflistung der konditionellen Komplexbildungskonstanten findet sich in Tabelle II.1.3 und die graphische Darstellung zu ihrer Bestimmung in Abbildung II.1.20 (links).

*Tabelle II.1.3:* Konditionelle Komplexbildungskonstanten  $K$ , relative Lumineszenzquantenausbeute  $\phi_{\text{Komplex}}$  und die Lumineszenzabklingzeiten der Komplexspezies  $\tau_{\text{Komplex}}$  sowie des Eu (III)-Aquoions  $\tau_{\text{Eu(III)aq}}$  für PBTC bei pH = 2.5 bei den verschiedenen Temperaturen.

Temperatur / °C	$K / \text{L mol}^{-1}$	$\phi_{\text{Komplex}}$	$\tau_{\text{Komplex}} / \mu\text{s}$	$\tau_{\text{Eu(III)aq}} / \mu\text{s}$
22.0	$655 \pm 98$	$3,1 \pm 0,4$	$148,7 \pm 0,4$	$111,2 \pm 0,3$
39.7	$1021 \pm 135$	$3,5 \pm 0,4$	$147,0 \pm 0,6$	$104,8 \pm 0,4$
60.0	$1390 \pm 204$	$2,8 \pm 0,3$	$149,0 \pm 0,8$	$106,6 \pm 0,7$

Aus den Daten in Tabelle II.1.3 zeigt sich, dass die Lumineszenzparameter nur eine schwache Abhängigkeit von der Temperatur zeigen. So zeigt der Komplex ( $\phi_{\text{Komplex}} = 3.1 \pm 0.4$ ) aus der Spektrenintensität eine etwa dreifach höhere Lumineszenzquantenausbeute als die Eu(III)-Aquospezies (auf Eins gesetzt). Die Lumineszenzabklingzeiten für das Eu(III)-Aquoion liegen zwischen  $\tau_{\text{Eu(III)aq}} = (104.8 \pm 0.4) \mu\text{s}$  und  $\tau_{\text{Eu(III)aq}} = (111.2 \pm 0.3) \mu\text{s}$ , was gut im Einklang mit Literaturwerten (vgl.  $\tau_{\text{Eu(III)aq}} = 104 \mu\text{s}$  [Horrocks1979] beziehungsweise  $\tau_{\text{Eu(III)aq}} = 110 \mu\text{s}$  [Horrocks1983]) ist. Für die Komplexspezies findet sich eine gemittelte Lumineszenzabklingzeit von  $(148 \pm 1) \mu\text{s}$ . Mit der ursprünglich von Horrocks et al. und dann später für viele Fälle vereinfachten Gleichungen von Kimura et al.,

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,05 \text{ ms}}{\tau_{\text{Eu(III)}}} - 0,44$$

lässt sich aus der Eu(III)-Lumineszenzabklingzeit  $\tau_{\text{Eu(III)}}$  auf die Zahl der koordinierten Wassermoleküle  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  schließen. [Horrocks1979, Kimura1998] Der Fehler hierbei beträgt etwa 0.5 Wassermoleküle. Im Aquokomplex ist Eu(III) im Wesentlichen von neun Wassermolekülen koordiniert. Unter Anwendung der oben genannten Gleichung ergibt sich für die Komplexspezies eine Anzahl koordinierter Wassermoleküle von  $6.7 \pm 0.5$ . Damit sind durch die Komplexbildung durch PBTC zwei Wassermoleküle aus der ersten Hydratationsphäre verdrängt worden. Das spricht für die Ausbildung eines 1:1-Komplexes.

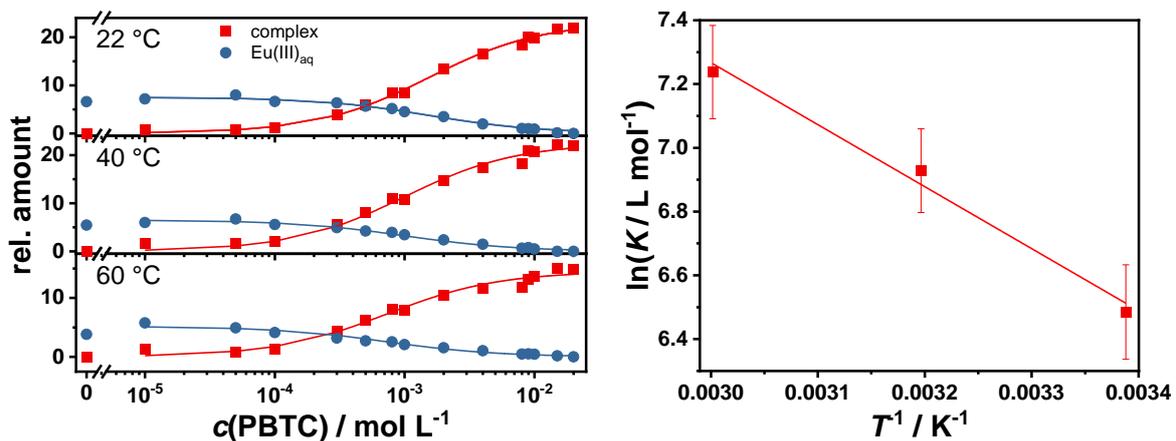


Abbildung II.1.20: (links) Bestimmung der Komplexbildungskonstanten aus den Verläufen der Speziesanteile aus der PARAFAC-Analyse für PBTC bei  $\text{pH} = 2.5$  bei den untersuchten Temperaturen. Für die Messungen mit einer Proben temperatur von  $60\text{ °C}$  wurde die Faktoranalyse mit drei Spezies durchgeführt werden, da eine „Spezies“ auf ein Untergrundrauschen zurückging. Für die Auswertung wurden nur die beiden Spezies berücksichtigt, die tatsächlich auf eine Eu(III)-Emission zurückzuführen sind. (rechts) Van't-Hoff-Auftragung (Details im Text): Aus der van't-Hoff-Auftragung ergeben sich für die Komplexbildung eine Enthalpie von  $\Delta H = (16 \pm 2)\text{ kJ mol}^{-1}$  und eine Entropie von  $\Delta S = (109 \pm 7)\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ .

Aus den temperaturabhängigen Messungen konnten darüber hinaus die konditionellen Komplexbildungskonstanten  $K$  bei den erhöhten Temperaturen bestimmt werden. Damit lassen sich über eine van't-Hoff-Auftragung

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

die Enthalpie  $\Delta H$  und die Entropie  $\Delta S$  der Komplexbildung bestimmen. Die zugehörige Auftragung ist in Abbildung II.1.20 (rechts) gezeigt und ergibt für die Komplexbildung eine Enthalpie  $\Delta H = (16 \pm 2)\text{ kJ mol}^{-1}$  und eine Entropie  $\Delta S = (109 \pm 7)\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ . Die Komplexbildung ist also schwach endotherm, wird allerdings durch die Zunahme der Entropie begünstigt.

Neben der Temperaturabhängigkeit der Komplexbildung von Eu(III) durch PBTC bei  $\text{pH} = 2.5$  wurde auch die Ionenstärkeabhängigkeit untersucht. Hierfür wurden zusätzlich die Gemische in Natriumchlorid-Lösung mit  $1\text{ mol L}^{-1}$  beziehungsweise  $4\text{ mol L}^{-1}$  hergestellt. Anschließend wurden ebenfalls die zeitaufgelösten Lumineszenzspektren dieser Proben bei Raumtemperatur aufgezeichnet. Mit der standardisierten Auswertung inklusive Parallelfaktoranalyse (PARAFAC) konnten wieder unter der Annahme, dass sich die erhaltenen

zeitaufgelösten Lumineszenzspektren aus einer Überlagerung von zwei verschiedenen, lumineszierenden Spezies zusammensetzen, die Lumineszenzspektren, Lumineszenzabklingverhalten und relative Anteile der jeweiligen Spezies in Abhängigkeit der PBTC-Konzentration und Ionenstärke erhalten werden. Für diese Auswertung wurden alle Messungen bei den verschiedenen Ionenstärken bei Raumtemperatur in einer gemeinsamen PARAFAC-Analyse ausgewertet.

In Abbildung II.1.21 sind die Ergebnisse der Datenevaluation dargestellt. Die erhaltenen Lumineszenzspektren der beiden Spezies sind denen in Abbildung II.1.19 (unten) sehr ähnlich. Unabhängig der Ionenstärke bildeten sich offensichtlich die gleichen, lumineszierenden Spezies. Aus den relativen Anteilen der Spezies an der Lumineszenz ließen sich die quasi-Speziationsdiagramme (Abbildung II.1.21) erstellen. Mit diesen konnten auch hier die konditionellen Komplexbildungskonstanten  $K$  bestimmt werden. Die Lumineszenzabklingzeit für das Eu(III)-Aquoion wurde mit  $(110.4 \pm 0.2) \mu\text{s}$  bestimmt. Dieser Wert passt sehr gut für die Messungen bei den sehr geringen Ionenstärken zusammengefasst in Tabelle II.1.3. Für den Komplex wurde eine etwas kürzere Lumineszenzabklingzeit von  $(132.2 \pm 0.2) \mu\text{s}$  bestimmt. Das liegt wahrscheinlich daran, dass für die höheren Ionenstärken noch einige Messungen bei hohen PBTC-Konzentrationen nötig sind, um tatsächlich das Plateau der Lumineszenz der Komplexspezies zu erreichen. So ist in den Lumineszenzspektren und dem Lumineszenzabklingverhalten der Komplexspezies noch zu einem geringen Anteil der Beitrag des Eu(III)-Aquoions enthalten, was die Lumineszenzabklingzeit scheinbar verkürzt.

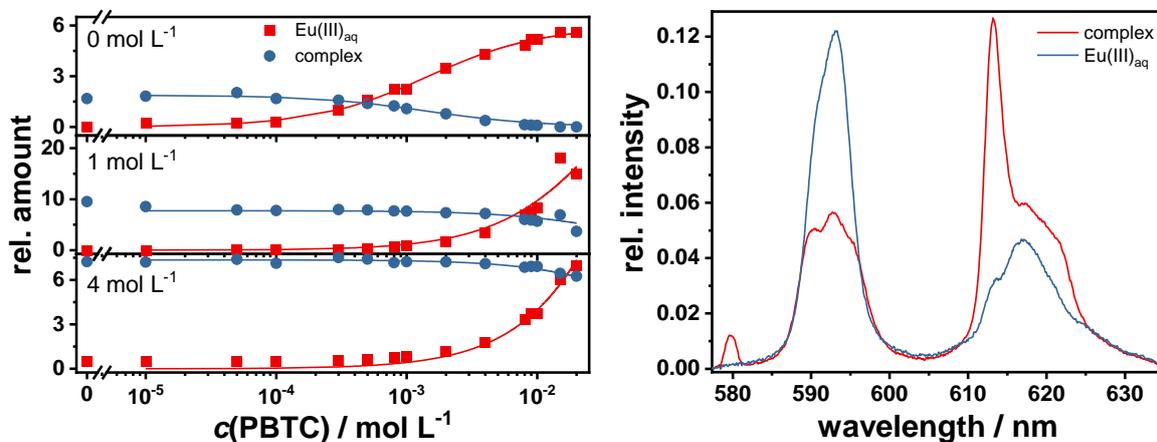
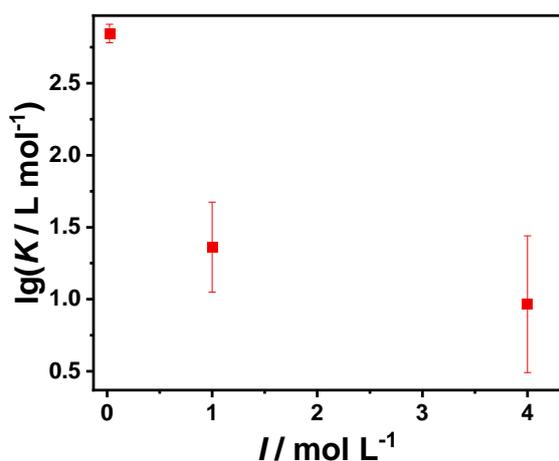


Abbildung II.1.21: Lumineszenzspektren (rechts) und relative Speziesanteile (links) (quasi-Speziationsdiagramme) für die beiden Eu(III)-Spezies, die sich aus der Wechselwirkung von PBTC und Eu(III) bei  $\text{pH} = 2.5$  bei verschiedenen Ionenstärken ergeben. Das Lumineszenzabklingverhalten der beiden Spezies war jeweils streng monoexponentiell. Es ergaben sich Lumineszenzabklingzeiten von  $(110.4 \pm 0.2) \mu\text{s}$  ( $\text{Eu(III)}_{\text{aq}}$ ) beziehungsweise  $(132.2 \pm 0.2) \mu\text{s}$  (Komplex).

Die konditionellen Komplexbildungskonstanten zeigen eine starke Abhängigkeit von der Ionenstärke. Für die Messung, bei der Natriumchlorid nicht zusätzlich als Hintergrundelektrolyt hinzugefügt wurde, ergibt sich die Ionenstärke aus dem  $\text{pH}$ -Wert und

der PBTC-Konzentration. Die Ionenstärke<sup>6</sup> ist in jedem Fall kleiner als  $I = 0.024 \text{ mol L}^{-1}$ . PBTC liegt bei einem  $pH$ -Wert von 2.5 nahezu ausschließlich protoniert vor (vgl. Abbildung II.1.14). Leider lässt sich aus den hier vorgestellten Messungen nicht die Komplexbildungskonstante auf eine Ionenstärke von Null extrapolieren, wie Abbildung II.1.22 zeigt. In weiteren Arbeiten wären gerade bei kleineren Ionenstärken durch gezielte Einstellung des Hintergrundelektrolyten mehr Datenpunkte zu generieren. Auch müssen die Untersuchungen bei den hohen Ionenstärken bis zu höheren PBTC-Konzentrationen durchgeführt werden, um die Bildung des Komplexes spektroskopisch besser verfolgen zu können.



Ionenstärke / mol L <sup>-1</sup>	lg(K / L mol <sup>-1</sup> )
<0.024	2.85 ± 0.07
1	1.4 ± 0.4
4	1.0 ± 0.5

Abbildung II.1.22: Auftragung der erhaltenen konditionellen Komplexbildungskonstanten zur Extrapolation für  $I = 0$ . In der Tabelle rechts sind Werte für die Komplexbildungskonstanten gegeben.

## AP2 Radionuklid-Rückhaltung an Tongestein

### Allgemeine Anmerkungen

Alle Präparationsarbeiten fanden unter Stickstoff-Atmosphäre in einer Handschuhbox (GP(concept) mit P(SYS) Reinigungsmodul von Jacomex, Frankreich) statt. Für Arbeiten mit Wasser wurde mit Argon gespültes MilliQ-Wasser (Milli-Q Advantage A10 von Merk Millipore, Deutschland) verwendet. Spektroskopische Messungen wurden in gasdichten Gefäßen (Raumtemperatur) oder unter Vakuum ( $\sim 4 \text{ K}$ ) durchgeführt.

### Herstellung der Hintergrundelektrolyt Lösungen:

Für die  $pH$ -Wert Einstellung der Montmorillonit-Proben wurden saure und basische Stammlösungen der verschiedenen Hintergrundelektrolyt-Lösungen hergestellt. Als Referenzsysteme dienten zunächst, ohne zusätzlichen Hintergrundelektrolyten, eine 0.1 M HCl- sowie eine 0.1 M NaOH-Lösung. Als einfacher Hintergrundelektrolyt wurde NaCl gewählt. Hierfür wurden zusätzlich 15 g NaCl in 100 mL der beschriebenen HCl- bzw. NaOH-Lösungen

<sup>6</sup> Unter der Annahme, dass PBTC einfach deprotoniert ist, wäre das eine Konzentration von  $0.02 \text{ mol L}^{-1}$ . Hinzu kommen Hydroniumionen mit einer Konzentration von  $10^{-2.5} \text{ mol L}^{-1} = 0.0032 \text{ mol L}^{-1}$ .

gelöst. Für ein komplexes Hintergrundelektrolyt-System wurde das künstliche Porenwasser verdünnte Gipshut-Lösung genutzt. Für dieses wurden 14743 mg NaCl, 107 mg CaCl<sub>2</sub>, 119 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 38 mg KCl in jeweils 100 mL gelöst.

#### *Präparation der Montmorillonit Proben:*

Als Ausgangsmaterial wurde ein Ca-Montmorillonit (SAz-2 von The Clay Minerals Society, USA) gewählt. Für jede Probe wurden zunächst 100 mg Feststoff pro 1 mL Lösung in Reagenzgläsern eingewogen. Im Anschluss wurde das entsprechende Volumen einer vorab auf den passenden pH-Wert eingestellten Hintergrundelektrolyt Lösung (s. o.) hinzugefügt. Als pH-Werte wurden hierbei 10, 11 und 12 gewählt. Da sich die pH-Werte durch die Reaktion mit dem Montmorillonit kontinuierlich verändern, wurden diese in regelmäßigen Abständen, mit der passenden Hintergrundelektrolyt-Stammlösung (um eine Veränderung der Zusammensetzung des Überstandes zu minimieren), wieder auf den Zielwert eingestellt. Nach Stabilisierung des pH-Wertes (zwischen 1 und 5 Monaten) wurde durch Zugabe einer 0.1 M EuCl<sub>3</sub>-Lösung in den Reagenzgläsern eine Eu(III)-Gesamtkonzentration von 1 mM eingestellt.

In einem ersten Ansatz wurde für 9 Proben (3 Hintergrundelektrolyt-Lösungen á 3 pH-Werte) die Interaktion von Eu(III) mit den Ton-Phasen kontinuierlich verfolgt, indem im Abstand von einigen Tagen spektroskopische Messungen (s. u.) am Feststoff durchgeführt wurden während dieser noch mit dem Überstand in Kontakt war. Nach Abschluss dieser Messungen wurden die Proben filtriert und der Feststoff getrocknet.

Für eine tagesgenaue Vergleichbarkeit wurden im Anschluss weitere 45 Proben analog dem oben beschriebenen Prozess präpariert. Diese wurden jedoch nach festen Kontaktzeiten von 1, 3, 7, 30 und 90 Tagen filtriert, getrocknet und in ihrer getrockneten Form vermessen.

#### *Testsystem zur räumlichen Trennung des Eu(III)-Reservoirs und des Tonminerals*

In einem Dreihalsrundkolben wurden zunächst 5 g des Ca-Montmorillonits mit 50 mL Natronlauge (pH = 11.7) versetzt. Nach ca. 3 Wochen stabilisierte sich der pH-Wert auf 10.95. Anschließend wurde ein Dialyseschlauch (Spectra/Por 6 1kDa von SpectrumLabs.com, USA) durch zwei der Rundkolben-Hälse geführt und mit Stopfen fixiert. Etwa die Hälfte des Flüssigkeitsvolumens wurde so in den Dialyseschlauch überführt, dass dieser weiterhin von allen Seiten von Flüssigkeit umschlossen war. Anschließend wurde ein entsprechendes Volumen einer 0.01 M EuCl<sub>3</sub>-Lösung in den Dialyseschlauch pipettiert, so dass die Eu(III)-Konzentration, bezogen auf das gesamte Flüssigkeitsvolumen im Rundkolben, 1 mM betrug. Für die spektroskopischen Messungen (s. u.) wurde ein Teil des Feststoffes und des Überstandes in eine Küvette überführt. Nach Abschluss der Messungen wurde die entnommene Probe wieder in das Gesamtsystem zurück pipettiert.

#### *Spektroskopische Messungen bei Raumtemperatur*

Alle bei Raumtemperatur durchgeführten spektroskopischen Messungen fanden bei einer Anregungswellenlänge von 394 nm statt. Hierfür wurde ein optisch parametrischer Oszillator mit Summenfrequenzmischung (versaScan mit SFM-UPGuvScan Einheit von GWU Lasertechnik, Deutschland) genutzt, welcher von einem 20 Hz Nd:YAG-Laser (Quanta-Ray LAB 170 von Spectra-Physics, USA) gepumpt wurde. Für alle Proben wurde die Emission der festen Phase aufgenommen, indem diese je nach Anwendungsfall (s. o.) in einem Feststoffprobenhalter, einem Reagenzglas oder einer Küvette in einem 90°-Reflektionsaufbau

in den Strahlengang eingebracht wurde. Zur Detektion der Emission wurde ein Spektrograph (MS257 (Gitter: 1200 Linien/mm, 500 nm Blaze-Wellenlänge), LOT Oriel Instruments, USA) mit gekoppelter iCCD-Kamera (DH720-18H-13, Andor Technology, UK) genutzt. Das Detektionsfenster wurde so gewählt, dass in allen Fällen die drei Übergänge  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  und  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  vollständig aufgenommen werden konnten. Für die 45 Proben mit definierter Kontaktzeit wurden zusätzliche Messfenster bei höheren Wellenlängen genutzt, um vollständige Spektren der  ${}^5D_0$ -Emission zu erhalten. Für jedes Messfenster wurden sowohl stationäre als auch zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen durchgeführt.

#### *Speziessensitive Spektroskopie bei $\sim 4$ K*

Die gealterten und getrockneten Montmorillonit-Proben wurden bei einer Temperatur von  $\sim 4$  K mittels totaler Lumineszenzspektroskopie (TLS) untersucht. Als Anregungslichtquelle diente hierbei ein optisch-parametrischer Oszillator (premiScan, GWU-Lasertechnik, Deutschland), welcher von einem 10 Hz Nd:YAG-Laser (Quanta-Ray LAB 170 von Spectra-Physics, USA) gepumpt wurde. Die Proben wurden in einer auf  $10^{-5}$  mbar (Turbolab 80 von Oerlikon, Schweiz) evakuierten Messkammer mit Hilfe eines He-Kompressors (CKW-21 von Sumitomo, Japan) auf  $\sim 4$  K gekühlt und mittels Y-Faser in einem Reflektionsaufbau vermessen. Die Detektion der Lumineszenz fand durch einen Spektrographen (SR-303i-B (Gitter: 600 Linien/mm, 500 nm Blaze Wellenlänge) von Andor Technology, UK) mit gekoppelter iCCD-Kamera (DH720-18U-73, Andor Technology, UK) statt.

#### *Ergebnisse und Diskussion:*

In einem Bottom-Up-Ansatz wurde als Modellsystem für das komplexe Ton-Mischmaterial Ca-Bentonit ein Ca-Montmorillonit gewählt. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass die Sorptionseigenschaften natürlich vorkommender Tongemische nahezu vollständig durch die Sorptionseigenschaften ihrer Hauptkomponente beschrieben werden können. [Fernandes2015], [Bradbury2010] Für das in diesem Projekt genutzte Calcigel<sup>®</sup> ist dies mit ca. 70 % das Dreischichtsilikat Montmorillonit.

Zur spektroskopischen Untersuchung der Wechselwirkung von Eu(III) mit dem Tonmineral wurde in einer ersten Versuchsreihe zunächst ein Raster aus 9 Proben hergestellt, in welchem der pH-Wert zwischen 10 und 12 sowie der verwendete Hintergrundelektrolyt (NaOH, 2.6 M NaCl-Lösung, verd. Gipshut-Lösung) variiert wurden. Eu(III) fungiert hierbei als nicht radioaktives, natürliches Analogon zu Cm(III) und Am(III), welches gleichzeitig als herausragende spektroskopische Sonde für die lokale chemische Umgebung nutzbar ist. [Binnemans2015] Für dieses erste Probenraster wurden in regelmäßigen Abständen, über einen Zeitraum von bis zu 12 Monaten, zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen ( $\lambda_{\text{ex}} = 394$  nm) der festen Ton-Phase durchgeführt, während diese weiterhin mit dem wässrigen Überstand in Kontakt stand. An die Messdaten wurde, in Abhängigkeit davon welches Modell die Daten besser repräsentierte, eine mono- oder biexponentiellen Abklingfunktion angepasst. Die erhaltenen Abklingkonstanten  $\tau_1$  bzw.  $\tau_2$  sind in Abhängigkeit von der Kontaktzeit, dem pH-Wert und dem verwendeten Hintergrundelektrolyten in Abbildung II.2.1 zusammengefasst.

Für die pH-Werte 10 und 11 war eine kurze Abklingkonstante  $\tau_1$  zu erkennen, welche unabhängig vom verwendeten Hintergrundelektrolyten in einem Bereich zwischen 250  $\mu\text{s}$  und

500  $\mu\text{s}$  liegt. Der Wert ist damit in einem Bereich, welcher für die Kantensorption von Eu(III) an einem Tonmineral zu erwarten ist. [Tertre2006] Weiterhin veränderte sich der Wert über den beobachteten Zeitraum nicht. Die Bildung der kantensorbierten Eu(III)-Spezies fand somit unmittelbar nach der Eu(III)-Zugabe statt und verändert sich über Monate hinweg nicht. Interessanterweise ist diese Spezies für einen pH-Wert von 12 im Rahmen der hier gezeigten Messungen nicht nachweisbar.

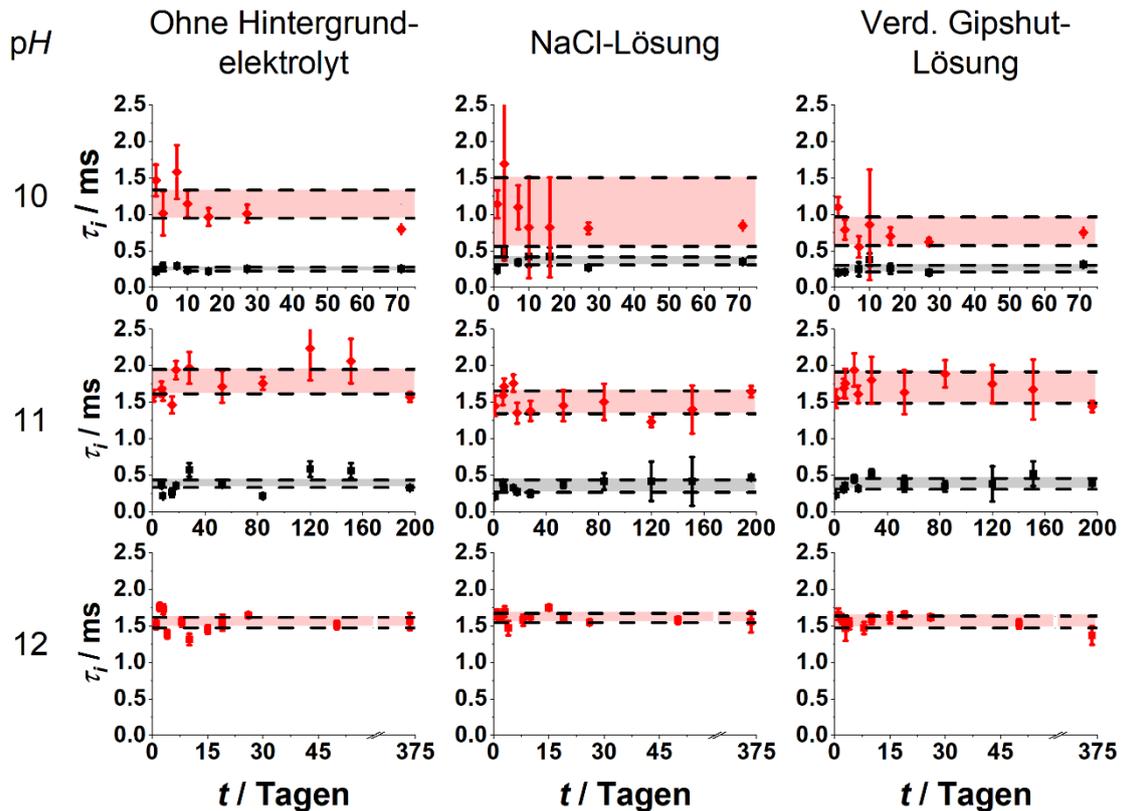


Abbildung II.2.1: Lumineszenzabklingkonstanten der  $^5D_0$ -Emission von Eu(III) in Wechselwirkung mit Ca-Montmorillonit in Abhängigkeit von der Kontaktzeit zwischen einer  $\text{EuCl}_3$ -Lösung und dem Tonmineral, dem pH-Wert und dem verwendeten Hintergrundelektrolyten.  $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ .

Für die pH-Werte 11 und 12 ist eine lange Abklingkonstante mit einem Wert zwischen 1.5 ms und 2 ms nachweisbar. Auch dieser Wert bleibt unabhängig von der Kontaktzeit und dem verwendeten Hintergrundelektrolyten in einem stabilen Bereich, was ebenso für eine direkte Bildung der Spezies in der Zeit unmittelbar nach der Eu(III) Zugabe spricht. Auf Grund der langen Abklingkonstanten ist nicht davon auszugehen, dass sich noch Wasser-Moleküle in der ersten Koordinationssphäre des Eu(III) befinden, da diese die Lumineszenz löschen würden. [Binnemans2015] Es handelt sich hierbei folglich um eine Einbauspezies. Da die Ionenradien von Eu(III) und der wesentlichen Kationen des Montmorillonit-Gitters Si(IV), Al(III) und Mg(II) sehr unterschiedlich sind und die Bildung der Spezies sehr schnell stattfindet, ist ein Einbau in die Ton-Phase unwahrscheinlich. Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich daher um eine Sekundärphase, möglicherweise in Form eines Oberflächenpräzipitates. Diese kann entstehen, da bei den vorliegenden hohen pH-Werten von einer teilweisen Auflösung des Montmorillonits auszugehen ist. Die sich folglich in Lösung befindlichen Si(IV)-und Al(III)-Ionen

können beispielsweise mit ebenso vorhandenem Ca(II) CSH- bzw. CASH<sup>7</sup>-Phasen ausbilden. [Rabung2005] Dies wird weiterhin dadurch unterstützt, dass bei pH = 12 ausschließlich die lange Abklingkonstante nachweisbar ist. Je höher der pH-Wert ist, umso stärker wird die partielle Auflösung des Tonminerals ausgeprägt sein und folglich die Einbauspezies an Relevanz gewinnen. Für die Messungen bei einem pH-Wert von 10 konnte die lange Abklingkonstante ebenso ermittelt werden. Sie hat tendenziell jedoch einen geringeren Wert als für pH = 11 oder pH = 12 und weist eine größere Ungenauigkeit in der Anpassung auf. Allgemein zeigt sich, dass die Unsicherheiten in der exponentiellen Anpassung für die lange Abklingkonstante mit sinkendem pH-Wert steigen. Dies spricht dafür, dass die Eu(III)-Spezies bei höheren pH-Werten in einer definierteren chemischen Umgebung vorliegt.

Für eine genauere spektroskopische Charakterisierung wurde aufbauend auf den zuvor beschriebenen Experimenten ein weiterer Probensatz aus 45 Proben hergestellt. Dieser umfasste die gleichen pH-Werte und Hintergrundelektrolyten. Die Kontaktzeiten wurden jedoch auf 1, 3, 7, 30 und 90 Tage festgesetzt. Nach Abschluss dieser Zeiträume wurden die Proben filtriert und getrocknet. Durch diese „tagesgenauen“ Proben konnten untereinander besser vergleichbare Datensätze für die unterschiedlichen chemischen Ansätze generiert und chemometrische Methoden wie PARAFAC zur erweiterten Datenanalyse eingesetzt werden. Nach der Filtration wurden zunächst die pH-Werte der Überstände bestimmt. Es zeigte sich, dass diese, unabhängig vom Hintergrundelektrolyten, bereits nach einem Tag abgenommen hatten. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei den vorliegenden pH-Werten Eu(III) im Moment der Zugabe zunächst als festes Hydroxid ausfällt. Insgesamt fiel der pH-Wert über 90 Tage für alle Proben bei pH = 12 nur minimal weiter ab, während für alle Proben bei pH = 11 ein deutlicherer Abfall zu verzeichnen war. Dieser scheinbar stärkere Effekt bei pH = 11 ist jedoch durch die logarithmische Natur der pH-Wert Skala zu erklären. Für alle pH-Werte von 10 konnte nach anfänglichem Abfall ein anschließender Anstieg der pH-Werte ermittelt werden.

Nach Trocknung der Montmorillonit-Proben wurden diese sowohl mittels stationärer als auch zeitaufgelöster Lumineszenzspektroskopie ( $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ ) untersucht. Für eine Maximierung der verfügbaren Daten mit Blick auf eine anschließende PARAFAC-Analyse, wurde der vollständige Wellenlängenbereich der <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-Emission aufgenommen. Da dies in der notwendigen spektralen Auflösung nicht in einem einzelnen spektralen Messfenster realisierbar war, wurden mathematische Methoden zur Hintergrundkorrektur, Quantenkorrektur und Zusammenführung der Teilspektren entwickelt und angewendet. Im Anschluss wurden alle Datensätze in einer globalen PARAFAC-Analyse verarbeitet. Hierbei zeigte sich, dass eine Anzahl von 3 Eu(III)-Komponenten das Ergebnis mit der größten Konsistenz ergab.

Die erhaltenen Emissionsspektren der drei Komponenten sind zusammen mit der jeweils ermittelten Abklingkonstanten in Abbildung II.2.2 dargestellt. Komponente 3 liegt mit einer Abklingkonstanten von 1.8 ms im Bereich der für den ersten Probensatz ermittelten Abklingkonstanten der Sekundärphase. Das Emissionsspektrum der Sekundärphase weist somit, in Form eines Doppelpeaks, insbesondere für den <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Übergang einen charakteristischen Unterschied zu den anderen beiden Komponenten auf. Auch im Bereich des <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>-Übergangs ist eine andere Spektrenstruktur erkennbar.

---

<sup>7</sup> Calcium-Aluminium-Silicium-Hydrat

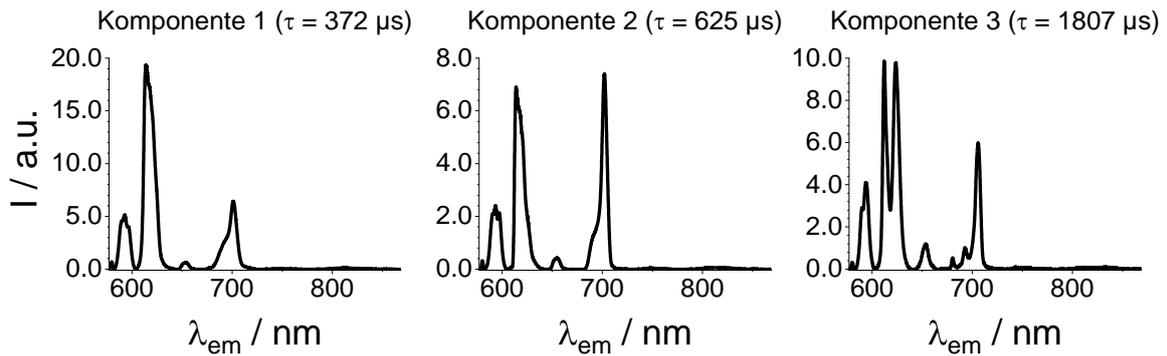


Abbildung II.2.2: Emissionsspektren der Einzelkomponenten aus der PARAFAC Analyse der Zeit-, pH- und Hintergrundelektrolytabhängigen Interaktion einer 1 mM Eu(III)-Lösung mit Ca-Montmorillonit.

Die Emissionsspektren der Komponenten 1 und 2 ähneln sich in ihrer spektralen Form, unterscheiden sich jedoch deutlich im Intensitätsverhältnis zwischen dem  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ - und  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang. Dies hebt noch einmal hervor, wie wichtig die Detektion der vollständigen  ${}^5D_0$ -Emission ist. Zwar unterscheiden sich beide Komponenten ebenso in ihrem Lumineszenzabklingverhalten, die zusätzliche Variation in einer zweiten Dimension unterstützt den Algorithmus jedoch und bekräftigt die so erhaltenen Ergebnisse. Werden die Lumineszenzabklingkonstanten der Komponenten 1 und 2 betrachtet, so sind die Werte im Bereich einer kantensorbierten Spezies. Im Vergleich zu den Ergebnissen des ersten Probensatzes ist jedoch insbesondere der Wert für Komponente 2 etwas größer als der zuvor bestimmte Wert. Auch ergab sich für den ersten Probensatz nur eine sorbierte Spezies, während die PARAFAC-Analyse auf zwei schließen lässt. Eine gemittelte Abklingkonstante der Komponenten 1 und 2 würde jedoch gut mit den Ergebnissen der ersten Messreihe übereinstimmen. Es ist daher davon auszugehen, dass es in der Tat zwei kantensorbierte Spezies gibt. Während eine alleinige Auswertung der Lumineszenzkinetik, insbesondere bei Anwesenheit einer sehr langen Komponente, die beiden kurzen Komponenten nicht voneinander separieren konnte, gelingt dies durch den multidimensionalen Ansatz der PARAFAC-Analyse. Die Existenz zweier sorbierter Spezies lässt sich durch die alternierenden  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Schichten in Tonmineralien erklären. So existieren an den Kanten sowohl Aluminol- als auch Silanol-Gruppen, welche zur Sorption zur Verfügung stehen. Bei niedrigen Eu(III)-Konzentrationen werden zunächst die Aluminol-Plätze gesättigt. [Tertre2006] Durch die hier verwendete Konzentration von 1 mM ist jedoch davon auszugehen, dass ebenso an die Silanol-Gruppen sorbiert wird. Tertre et al. bestimmten für sorbiertes Eu(III) Lumineszenzabklingkonstanten von  $(220 \pm 30) \mu\text{s}$  an Gibbsit und von  $(335 \pm 40) \mu\text{s}$  an amorphem Silikat. [Tertre2006] Die Messungen fanden ebenso bei Raumtemperatur jedoch bei einem pH-Wert von 6.9 statt. Kar et al. untersuchten ebenso die Sorption von Eu(III) an amorphem Silikat. [Kar2011] Bei einem pH-Wert von 8.06 betrug die Lumineszenz-Abklingkonstante  $455 \mu\text{s}$ . Die Autoren erklären diesen erhöhten Wert durch das zusätzliche Koordinieren von Kieselsäure an Eu(III), welche sich durch teilweises Auflösen des Silikats in Lösung befindet. Von einem vergleichbaren Effekt ist durch die hohen pH-Werte, wie bereits zuvor beschrieben, auch im vorliegenden Fall auszugehen. Weiterhin werden die hohen pH-Werte zu einer erhöhten Deprotonierung der Ton-Oberfläche führen, welche zu bi- an Stelle von monodentaten Sorptionsszenarien führt. Hierdurch wird die Anzahl der koordinierten

Wassermoleküle weiter reduziert und folglich die Werte der Lumineszenzabklingkonstanten erhöht. Diese beiden Effekte erklären, weshalb die in dieser Studie bestimmten Abklingkonstanten einen höheren Wert aufweisen. Unter der Annahme, dass an Silanol-Gruppen sorbiertes Eu(III) auch unter den gegebenen Bedingungen die höhere Abklingkonstante aufweist, lässt sich somit das Emissionsspektrum der Komponente 1 einer Eu(III)-Spezies zuordnen, welche an die Aluminol-Kanten des Montmorillonits sorbiert. Das Emissionsspektrum von Komponente 2 repräsentiert hingegen die Sorption an die Silanol-Kanten.

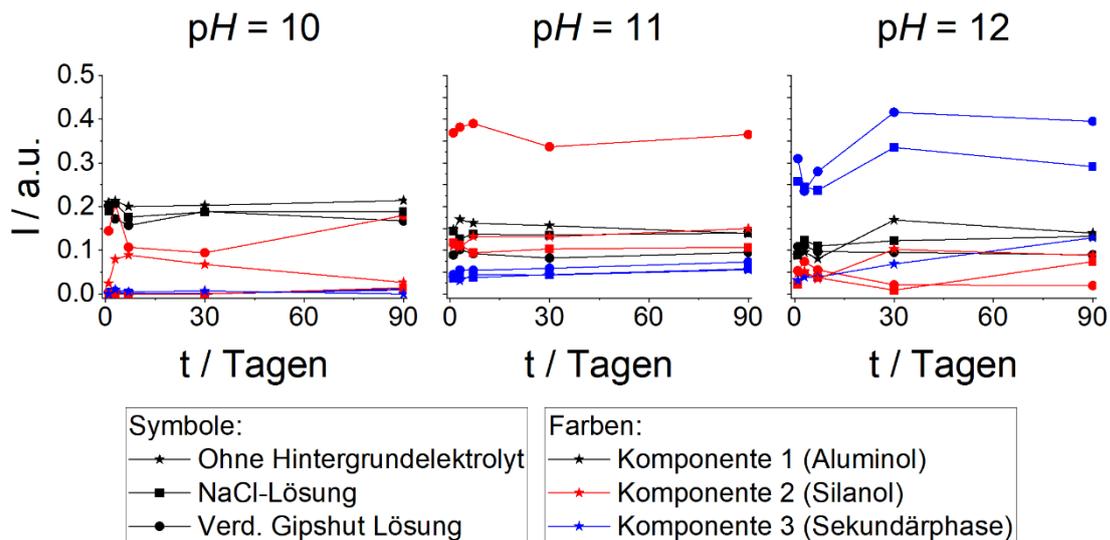


Abbildung II.2.3: Speziation der Einzelkomponenten aus der PARAFAC-Analyse der Zeit-, pH- und Hintergrundelektrolyt-abhängigen Interaktion einer 1 mM Eu(III)-Lösung mit Ca-Montmorillonit.

Die aus der PARAFAC-Analyse erhaltene Speziation ist in Abbildung II.2.3 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass für  $pH = 10$  keinerlei Eu(III)-Emission aus der Sekundärphase stammt. Ein gleichbleibender, dominierender Anteil der Emission entspringt von an Aluminol-Gruppen sorbiertem Eu(III). Für die Probe mit verd. Gipshut-Lösung gibt es weiterhin auch nach 90 Tagen noch einen relevanten Anteil an Emission der Silanol-Spezies. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der ersten Messreihe: Hier hat die lange Komponente einen Wert zwischen  $500 \mu s$  und  $1000 \mu s$ , welcher durch die hier gezeigten Ergebnisse nun nicht als Sekundärphase, sondern vielmehr als zweite Kantensorptionsspezies zu interpretieren ist. Gleichzeitig erklären die Ergebnisse auch, weshalb die langen Komponenten für die NaOH- und NaCl-Proben niedrigere Werte und vergleichsweise ungenaue Anpassungsergebnisse ergaben. Für die Proben bei  $pH = 11$  zeigt sich, dass die vorrangige Lumineszenzemission zwar weiterhin von kantensorbiertem Eu(III) stammt, die Emission aus der Sekundärphase jedoch bereits einen relevanten Anteil aufweist. Auch dies deckt sich mit der deutlich auftretenden Sekundärphase des ersten Probensatzes. Für  $pH = 12$  zeigt sich schlussendlich, dass nach 90 Tagen die Eu(III)-Emission aus der Sekundärphase dominiert. Einzig für die Hintergrundelektrolyt-freie Probe ist zusätzlich ein vergleichbarer Anteil der Emission der Aluminol-sorbierten Spezies feststellbar. Insgesamt scheinen für die meisten Proben nach ca. 30 Tagen die wesentlichen Sorptions- und Einbauprozesse in dem beobachteten Zeitbereich abgeschlossen zu sein.

Um zu überprüfen, inwieweit die spektroskopischen Untersuchungen von der, bei hohen  $pH$ -Werten zu erwartenden, Ausfällung festen Eu-Hydroxids beeinflusst werden, wurde in einem Testansatz die  $\text{EuCl}_3$ -Lösung in ein, durch einen Dialyseschlauch räumlich vom Montmorillonit getrenntes, Volumen pipettiert. Hierdurch fand die Ausfällung innerhalb des Dialyseschlauches statt. Interaktion zwischen Eu(III) und dem Tonmineral konnte somit ausschließlich durch partielles Lösen des Hydroxids und anschließendem Passieren der Membran stattfinden.

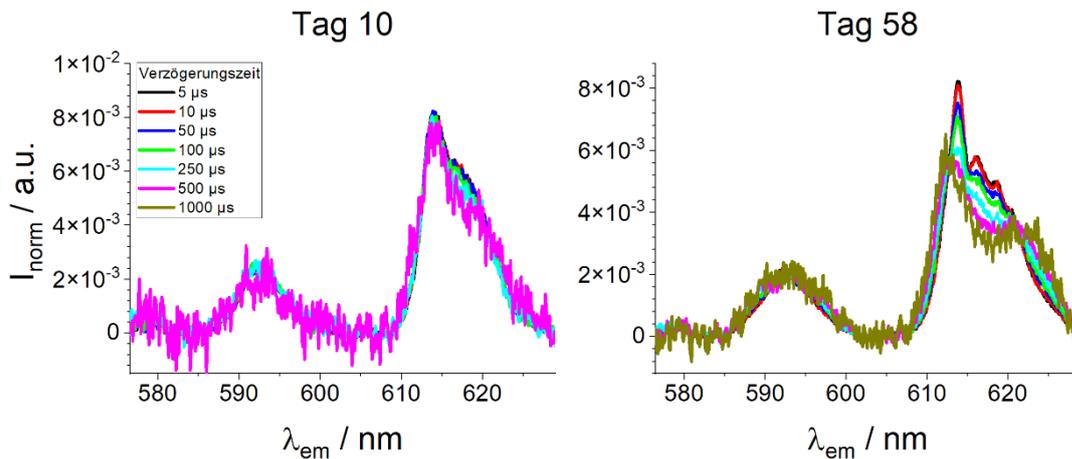


Abbildung II.2.4: TRANES von Eu(III) in Wechselwirkung mit Ca-Montmorillonit nach 10 bzw. 58 Tagen Kontaktzeit bei  $pH = 10.95$ . Das Tonmineral und das Eu(III) enthaltende Volumen wurden hierbei räumlich mittels Dialyseschlauch voneinander getrennt, um ausfallendes Eu-Hydroxid vom Tonmineral zu separieren.

Die von der Festphase nach 10 bzw. 58 Tagen aufgenommenen TRANES sind in Abbildung II.2.4 dargestellt. Diese zeigen eindeutig bereits nach 10 Tagen die spektrale Signatur der kantensorbierten Spezies. Nach 58 Tagen kann bei großen Verzögerungszeiten der Doppelpeak der Emission aus der Sekundärphase erkannt werden. Dieser überlappt im dargestellten Spektrum noch deutlich mit der Emission der kantensorbierten Spezies, nimmt durch die längere Lumineszenzabklingkonstante jedoch anteilig am Gesamtspektrum zu. Diese Ergebnisse unterstreichen zwei wesentliche Aspekte. Zum einen werden die spektroskopischen Ergebnisse bei der beschriebenen Durchführung nicht durch die Hydroxidspezies beeinflusst. Vielmehr dient Eu-Hydroxid als eine Art Reservoir aus dem Eu(III) zunächst in Lösung geht, um dann mit der Ton-Phase zu interagieren. Zum anderen konnten durch die räumliche Separierung die Kontaktzeiten verlangsamt werden und so verdeutlicht werden, dass die kantensorbierte Spezies sichtlich vor der Einbauspezies auftritt.

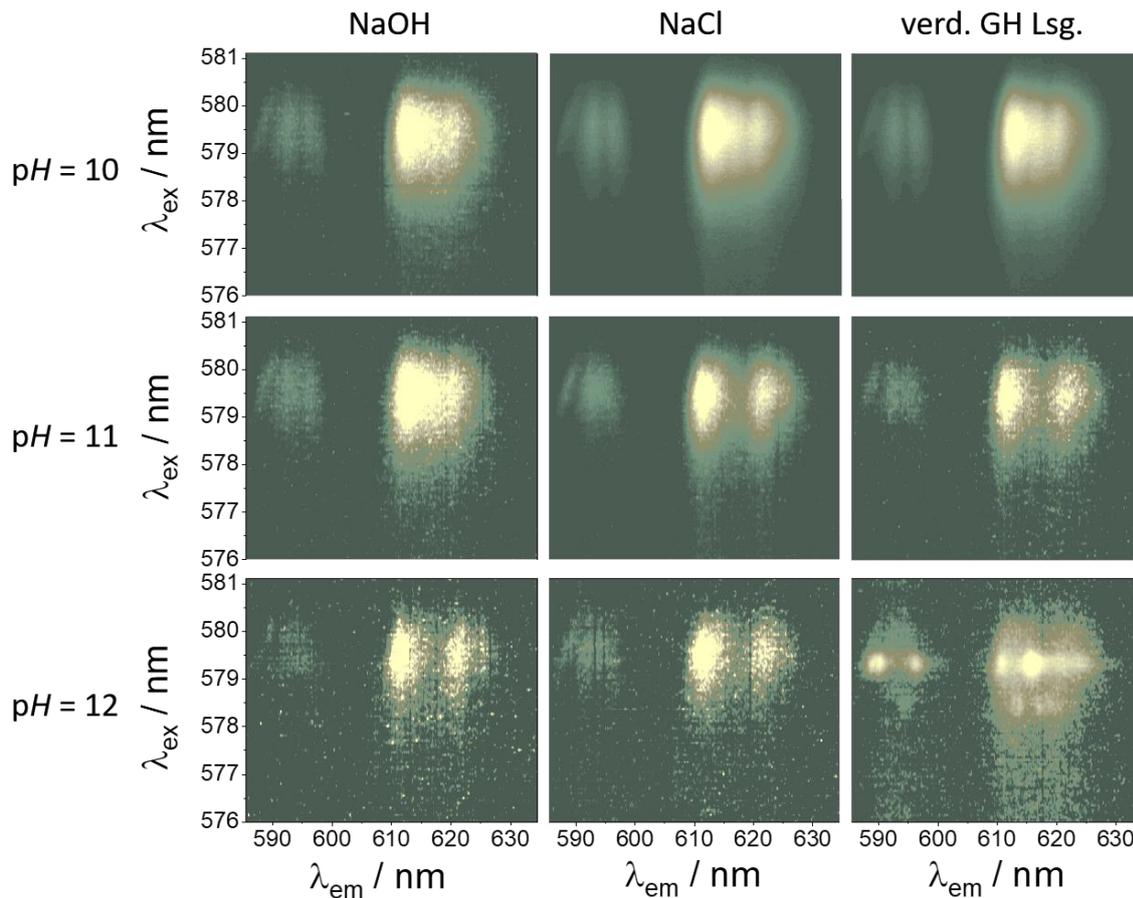


Abbildung II.2.5: Bei  $\sim 4\text{K}$  aufgenommene TLS der gealterten und getrockneten, mit  $\text{Eu(III)}$  in Kontakt gewesenen  $\text{Ca-Montmorillonit}$ -Proben in Abhängigkeit vom  $\text{pH}$ -Wert und dem verwendeten Hintergrundelektrolyten.

Da in jedem Emissionsspektrum der drei Spezies ein  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergang zu erkennen ist, besteht die Möglichkeit, diesen Übergang ebenso für die Anregung zu nutzen. Der Vorteil einer  ${}^5\text{D}_0 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ -Anregung liegt darin, dass bei beiden beteiligten Energieniveaus keine Entartung der Zustände vorliegt, und es somit auch zu keiner Stark-Aufspaltung kommen kann. Jede  $\text{Eu(III)}$ -Spezies sollte folglich bei einer bestimmten Wellenlänge anregbar sein. Um diese Wellenlängen zu ermitteln, wurden Totale Lumineszenzspektren (TLS) der gealterten und getrockneten Proben der ersten Messreihe bei einer Temperatur von  $\sim 4\text{ K}$  aufgenommen. Die erhaltenen TLS sind in Abbildung II.2.5 dargestellt. Hier zeigt sich zunächst, dass auch bei direkter Anregung des  ${}^5\text{D}_0 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ -Überganges eine Mehrzahl möglicher Anregungswellenlängen vorliegt. Dies ist nicht zuletzt darin begründet, dass die bisher beschriebenen  $\text{Eu(III)}$ -Spezies vielmehr als eine Verteilung an  $\text{Eu(III)}$ -Spezies in sehr ähnlichem Bindungszustand zu verstehen sind. Diese Bindungsstellen können beispielsweise minimal in Bindungslängen variieren, wodurch der Kristallfeldstärkeparameter  $N_V$  und folglich auch die Position des Überganges minimal variiert. Dies ist in den TLS gut an dem leicht schräg verlaufenden Signal der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Emission (linker Bereich bei niedrigeren Emissionswellenlängen) zu sehen. Der Abstand der (bis zu) drei Peaks dieses Überganges kann als Maß für den Kristallfeldstärkeparameter betrachtet werden. Wie in Abbildung II.2.5 zu erkennen ist,

variiert dieser Abstand jedoch in einem gewissen Bereich. Insgesamt spiegeln sich in den TLS die bereits in der PARAFAC-Analyse gezeigten spektralen Signaturen wieder. Für einen  $pH$ -Wert von 10 zeigt sich ausschließlich die Signatur der Sorptionsspezies. Gut zu erkennen ist dies in der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Emission (rechter Bereich) welche einen breiten Peak mit zwei Schultern beschreibt. Für einen  $pH$ -Wert von 11 ist zu erkennen, dass im Falle der Hintergrundelektrolyt-freien Probe weiterhin die spektrale Signatur der Sorptionsspezies dominiert, während für Proben mit NaCl und verd. Gipshut-Lösung deutlich der Doppelpeak der Sekundärphase zu erkennen ist. Auch wenn diese Unterschiede in der Speziation basierend auf der PARAFAC-Analyse nicht zu erkennen waren, deuten die hier vorliegenden Ergebnisse an, dass es bei erhöhten Ionenstärken zu einer bevorzugten Bildung der Sekundärphase kommt. Bei einem  $pH$ -Wert von 12 zeigt sich schlussendlich, in Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen, für alle Hintergrundelektrolyten der Doppelpeak der Sekundärphase.

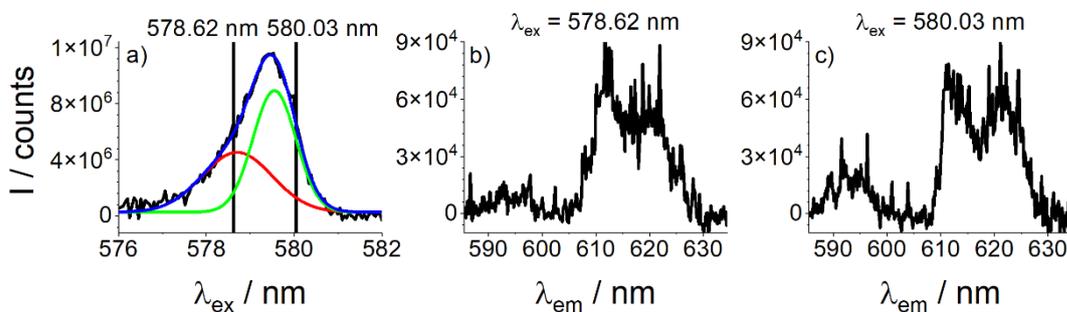


Abbildung II.2.6: a): Anregungsspektrum der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Emission sowie b) und c): Emissionsspektren extrahiert aus den TLS bei  $\sim 4$  K der gealterten und getrockneten, mit Eu(III) in Kontakt gewesenen, Ca-Montmorillonit-Probe bei  $pH = 11$  und verd. Gipshut-Lösung als Hintergrundelektrolyt.

Für eine genauere Bestimmung der Wellenlängenbereiche, in denen die verschiedenen Spezies anregbar sind, können aus den TLS weiterhin Anregungsspektren extrahiert werden. Dies ist exemplarisch in Abbildung II.2.6 a) für die Probe in verd. Gipshut-Lösung bei einem  $pH$ -Wert von 11 gezeigt. Hierbei wurde die integrierte Intensität des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Überganges gegen die Anregungswellenlänge aufgetragen und Gaußfunktionen an die Daten angepasst. Es ist zu erkennen, dass die Daten gut mit einer Summe aus zwei Gaußkurven repräsentiert werden können, welche jedoch in großen Bereichen überlappen. Die Breite der Gaußkurven ist dabei nicht als Ungenauigkeit zu interpretieren, sondern als direkte Folge der bereits beschriebenen Verteilung der Bindungsplätze. In den Abbildungen II.2.6 b) und c) sind aus dem TLS extrahierte Emissionsspektren dargestellt, in welchen, beurteilt an ihrer Anregungswellenlänge, nach Abbildung II.2.6 a) jeweils eine Spezies spektral dominieren sollte. In der Tat zeigt sich, dass bei einer Anregung bei  $578.62$  nm ein einzelner Peak in der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Emission dominiert, wohingegen bei einer Anregung bei  $580.03$  nm ein Doppelpeak sichtbar ist. Es kann somit gefolgert werden, dass beide kantensorbierten Spezies im niedrigeren Wellenlängenbereich angeregt werden können, währenddessen die Einbauspezies der Sekundärphase ein rotverschobenes Anregungsspektrum aufweist. Ein solcher nephelauxetischer Effekt lässt sich dadurch begründen, dass Eu(III) in einer Sekundärphase vermutlich von mehr negativen Ladungen umgeben ist, während es als sorbierte Spezies noch neutrale Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre aufweist.

So konnten Albin et al. in einer empirischen Formel zeigen, dass es einen Zusammenhang zwischen Ligandenladung und der Rotverschiebung des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  Überganges gibt. [Albin1985] Da die Sorptionsplätze an den Aluminol- und Silanol-Gruppen, nicht zuletzt in Bezug auf ihre Ladung, jedoch sehr ähnlich sind, lassen sich diese auf Basis der Anregungsspektren nicht unterscheiden und sind folglich in einem ähnlichen Bereich anregbar.

#### AP4 Methodenentwicklung

Zur genaueren Untersuchung der Lösmechanismen, die in Uranyl-Halogenid-Komplexen stattfinden, eignet sich die Transienten-Absorptionsspektroskopie als Methode hervorragend, da auch in stark Lumineszenz-gelöschten Lösungen die Absorption der angeregten Zustände (Transiente) präsent ist. Auch sind die sehr kurzen Lebenszeiten durch die hohe Zeitauflösung im Pikosekundenbereich ohne Probleme messbar. In den folgenden Abschnitten wird der Fortschritt im Verständnis der photophysikalischen Elementarprozesse von Uranyl-Komplexen, der im Verlauf des Forschungsvorhabens erreicht wurde, zusammenfassend dargestellt.

#### Probenvorbereitung und Methode

Für die Proben wurde zunächst eine 0.1 M Uranyl(VI)-Stammlösung aus festem  $UO_3$  und 1 M  $HClO_4$  hergestellt. Aus dieser wurden die Proben durch Verdünnung zu 0.01 M  $UO_2^{2+}$  und einer Ionenstärke von 1 M verdünnt. Dabei wurden für die Halogenidkonzentrationsreihen die entsprechenden 1 M Halogenidsäuren mit der Stammlösung im entsprechenden Verhältnis gemischt. Für die Proben in Acetonitril wurde eine 1 M Uranyl(VI) durch Lösen von  $UO_3$  in  $HClO_4$  erzeugt und mit Acetonitril auf 0.01 M verdünnt. Die Herstellung der Fe(II)-Proben erfolgte durch Mischen einer 1 M  $Fe(ClO_4)_2$ -Lösung (hergestellt in Handschuhbox unter  $N_2$ -Atmosphäre und entgastem  $H_2O$ ) mit der 0.01 M  $UO_2(ClO_4)_2$ -Lösung im Volumenverhältnis von 1 zu 1.

Zur Messung zeitaufgelöster Absorptionsspektren wurde die Transienten-Absorptionsspektroskopie (TAS) verwendet, eine Zweistrahl-laserspektroskopische Methode, bei der eine Probe zunächst mit einem Pumpstrahl angeregt und anschließend zeitverzögert mit einem Abfragepuls vermessen wird. Durch den zeitlichen Versatz der beiden Laserpulse kann die zeitliche Entwicklung des Systems und der angeregten Zustände nach der Anregung mit sehr hoher zeitlicher Auflösung (sub-ps-Bereich) untersucht werden. Das Transienten-Absorptionsspektrometer (Newport) nutzt als Lichtquelle einen Moden-gekoppelten Ti:Sapphir-Laser mit einer Emissionswellenlänge von 800 nm bei 100 fs Pulsdauer und 2–10  $\mu J$  Pulsenergie. Der Laserstrahl wird in zwei Teilstrahlen unterschiedlicher Leistung aufgeteilt. Der Teilstrahl höherer Leistung wird für die Pumplichterzeugung durch einen optischparametrischen Verstärker (TOPAS, Light-Conversion) gesendet um UV-Licht bei 310 nm für die Anregung des Uranyl(VI) zu erzeugen. Der Teilstrahl mit niedrigerer Leistung wird über eine Verzögerungsstrecke mit einer Zeitauflösung von 27 fs und einer maximalen Verzögerungszeit von mehreren Nanosekunden geführt. Anschließend erfolgt die Fokussierung dieses Strahls in einen  $CaF_2$ -Kristall für die Erzeugung eines breitbandigen Weißlichtspektrums mit einem möglichen Detektionsfenster von 350 nm bis 750 nm.

#### Photophysik von Uranyl(VI) in Wasser

Zur grundlegenden Untersuchung der angeregten Zustände des Uranyl(VI)-Systems wurden zuerst Messungen des „freien“, einfach solvatisierten Uranyls in Wasser mittels Transienten-Absorptionsspektroskopie (TAS) vorgenommen.

Eine 0.01 M Uranyl(VI)-Lösung mit 1 M HClO<sub>4</sub> (pH = 0) als Hintergrundelektrolyt wurde zur grundlegenden Charakterisierung genutzt. Bei diesem pH-Wert und Hintergrundelektrolyt kann davon ausgegangen werden, dass noch keine Hydrolyse des Uranyl(VI) eingesetzt hat [Drobot2015], keine anderen Komplexe gebildet werden und nur das solvatisierte Uranyl(VI) vorliegt. Dieses ist durch Lumineszenz- ( $\tau = 4.5 \mu\text{s}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 487 \text{ nm}$ ,  $510 \text{ nm}$ ,  $534 \text{ nm}$ ) und

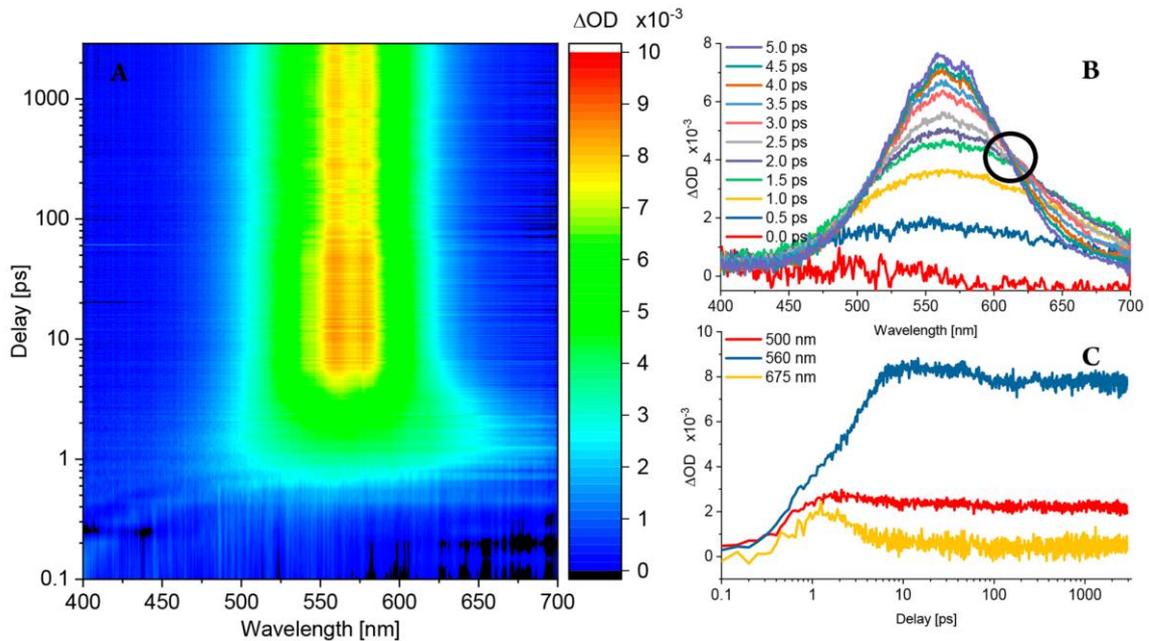
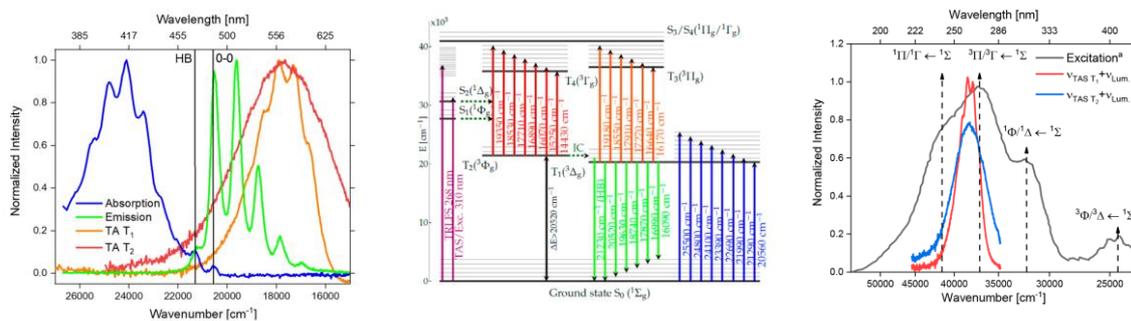


Abbildung II.4.1: (A) Vollständiges 2D-TAS-Spektrum des Uranyl(VI)-Aquoions. (B) TAS-Spektren zu unterschiedlichen Verzögerungszeiten, (C) Zeitspuren bei unterschiedlichen Wellenlängen.  $c_{\text{Uranyl}} = 0.01 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 0$ ,  $I = 1 \text{ M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$

Absorptionsspektroskopie ( $\lambda_{\text{max}} = 415 \text{ nm}$ ) charakterisiert worden. Die Probe wurde im TAS-Spektrometer bei 310 nm angeregt und mit einer zeitlichen Verzögerung bis 3 ns vermessen. Wie in Abbildung II.4.1 erkennbar, bilden sich wenige Femtosekunden nach Anregung positive Absorptionsbanden aus (zusätzliche Absorptionsbande durch Anregung entstanden). Dies kann als Bildung von angeregten Zuständen interpretiert werden, da diese ebenfalls Absorptionsbanden in höhere angeregte Zustände aufzeigen. Nicht messbar hingegen ist die Ausbildung eines sogenannten Grundzustand-Bleichens (GSB)-Signals, das negative Spiegelbild der „normalen“ linearen Absorptionsbande (415 nm). Das GSB beschreibt die Entvölkerung des Grundzustandes (bei Anregung) und die Rückkehr in denselben. Das Fehlen des GSB bedeutet, dass die Menge angeregter Moleküle unter der Detektionsgrenze des Spektrometers liegt. Der Fakt, dass selbst diese geringe Menge angeregter Moleküle eine starke Transienten-Absorption erzeugen, zeigt, dass die angeregten Zustände einen deutlich höheren Extinktionskoeffizienten aufweisen (Abschätzung aus Detektionsgrenze:  $\epsilon_{\text{TA}} > 90 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) als der Grundzustand ( $\epsilon = 9 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , *vide infra*). Es sind zwei Transienten-Absorptionssignale erkennbar: 1) Ein anfängliches breites, kurzlebige und eher unstrukturiertes Signal ( $T_2 \rightarrow T_4$ ) und 2) ein sich später ausbildendes Signal mit höherer Intensität und einer vibronischen Struktur ( $T_1 \rightarrow T_3$ ). Darüber hinaus besitzt dieses zweite Signal eine deutlich längere Lebenszeit, da das Signal über den gesamten verfügbaren Beobachtungsbereich ( $\tau \gg 3 \text{ ns}$ ) bestehen bleibt und nicht verschwindet. Damit kann dieses Signal dem lumineszenten Zustand zugeordnet werden. Aus der Abbildung ist weiterhin ein isosbestischer Punkt bei 614.5 nm zu erkennen, der darauf hinweist, dass beide Zustände nicht

parallel gebildet werden und vorliegen, sondern dass der erste angeregte Zustand  $T_2$  in den längerlebigen zweiten Zustand  $T_1$  innerhalb von fünf Pikosekunden umgewandelt wird. Für eine bessere Analyse wurde auf die Daten der PARAFAC-Algorithmus [Bro1997, Drobot2015] angewendet. Dieser ist in der Lage, mehrdimensionale Daten in einzelne Komponenten (z. B. Komplexe, angeregte Zustände) spektral und zeitlich zu zerlegen. Damit ist es möglich, die Reinspektren und -kinetiken jedes einzelnen Übergangs zwischen Transienten zu erhalten und zu analysieren.



**Abbildung II.4.2:** Links: Vergleich der Absorptions-, Lumineszenz- und Transienten-Absorptionsspektren. Mitte: Vollständiges Energiediagramm des Uranyl(VI)-Aquoions. Rechts: Vergleich von Lumineszenzanregungsspektren mit TAS-Daten. TAS-Spektren wurden energetisch um die 0-0-Energie des  $^1\Sigma \rightarrow ^3\Delta$ -Übergangs verschoben, um die Energien der  $^1\Sigma \rightarrow ^3\Pi$ - und  $^1\Sigma \rightarrow ^3\Gamma$ -Übergänge zu repräsentieren.

Der PARAFAC-Algorithmus war in der Lage die Daten in zwei Komponenten zu zerlegen, in diesem Fall in die Absorptionsspektren (TA) zweier angeregter Zustände ( $T_2$  und  $T_1$ ) und deren zeitliche Entwicklung. Beide Signale sind deutlich rotverschoben (Maxima bei etwa  $\lambda = 575$  nm, siehe Abbildung II.4.2, Abbildung links) im Vergleich zur Grundzustandsabsorption und Lumineszenz. Außerdem ist nach der Zerlegung erkennbar, dass auch der erste, breite Zustand  $T_2$  eine gewisse vibronische Struktur aufweist. Die energetischen Abstände von vibronischen Peaks entsprechen im Uranyl(VI) den Streck- und Biegeschwingungen des Moleküls in unterschiedlichen Zuständen.

Durch Peakadjustierungen konnten die Energien der einzelnen Übergänge bestimmt werden (siehe Abbildung II.4.2, Mitte). Es wurde festgestellt, dass die Energie des 0-0-Übergangs aus dem ersten angeregten Zustand kleiner ist ( $T_2 \rightarrow T_4$ ,  $14430$  cm<sup>-1</sup>) als die aus dem langlebigen zweiten Zustand ( $T_1 \rightarrow T_3$ ,  $16170$  cm<sup>-1</sup>). Aufgrund dieser Feststellung und den Lebenszeiten der Zustände konnten die Spektren elektronisch angeregter Zustände zugeordnet werden. Die beiden energetisch niedrigsten angeregten Zustände des Uranyl(VI) sind der  $^3\Phi$ - und der  $^3\Delta$ -Zustand. Theoretische Rechnungen [Real2007] kamen bisher je nach Funktional und Basissatz zu unterschiedlichen Ergebnissen, welcher von beiden der energetisch niedrigere im Vergleich zum  $^1\Sigma$ -Grundzustand ist. Daher wurde lange Zeit kontrovers diskutiert, welcher von beiden der lumineszente Zustand ist. Trotz dieser starken Diskrepanz im Energieabstand zum Grundzustand in Abhängigkeit der Methode zeigen alle Methoden eindeutig, dass der Übergang eines Elektrons vom  $^3\Delta$ -Zustand in den nächsthöheren  $^3\Pi$ -Zustand immer bei höherer Energie stattfindet als der Übergang vom  $^3\Phi$ -Zustand in den  $^3\Gamma$ -Zustand. Aufgrund der im TAS gefundenen Absorptionsenergien dieser Übergänge kann eindeutig der höherenergetischen  $T_1 \rightarrow T_3$ -Übergang dem  $^3\Delta \rightarrow ^3\Pi$ -Übergang und der niederenergetische  $T_2 \rightarrow T_4$ -Übergang dem  $^3\Phi \rightarrow ^3\Gamma$ -Übergang zugeordnet werden. Damit lässt sich auf Grund der vorliegenden Ergebnisse eindeutig belegen, dass der  $^3\Delta$ -Zustand der energetisch niedrigste und damit lumineszente Zustand ist. Der Fakt, dass diese beiden Transienten-Absorptionen

Triplett-Triplett- und damit erlaubte Übergänge sind, erklärt außerdem den deutlich größeren Absorptionskoeffizienten im Vergleich zur Absorption aus dem Grundzustand (verbotener Singulett-Triplett-Übergang). Durch die Zerlegung war es außerdem möglich, die Zeitkonstante für die innere Umwandlung (inner conversion, IC) der beiden Zustände zu bestimmen. Diese beträgt  $k_{IC} = (0.354 \pm 0.003) \text{ ps}^{-1}$ . Leider konnte aus den ermittelten Daten kein Energieabstand zwischen  $^3\Phi$ - und  $^3\Delta$ -Zustand ermittelt werden. Aufgrund der Tatsache, dass alle Moleküle vom  $^3\Phi$ - zum  $^3\Delta$ -Zustand übergehen und sich kein thermisches Gleichgewicht bei Raumtemperatur zwischen beiden einstellt, kann, basierend auf der Detektionsgrenze des Spektrometers, davon ausgegangen werden, dass dieser Energieabstand größer als  $1000 \text{ cm}^{-1}$  sein muss (Boltzmann-Verteilung). Der exakte Energieabstand könnte über Transienten-IR-Messungen der  $^3\Delta \rightarrow ^3\Phi$ -Absorption zugänglich sein.

Der Vergleich der gefundenen TAS-Spektren mit Lumineszenz-Anregungsspektren (Abbildung II.4.2, Abbildung rechts) ermöglicht die weitere Zuordnung von Zuständen und Energien dieser. Durch die Verschiebung der TAS-Spektren um die Energie des 0-0-Übergangs können die Energien der  $^1\Sigma \rightarrow ^3\Pi$ - und  $^1\Sigma \rightarrow ^3\Gamma$ -Übergänge simuliert werden. Es zeigt sich, dass die Lumineszenzanregungsbande bei etwa 275 nm den  $^1\Sigma \rightarrow ^3\Pi$ - und  $^1\Sigma \rightarrow ^3\Gamma$ -Übergängen entspricht. Aus theoretischen Rechnungen [Real2007] ist bekannt, dass die Energien der ersten Singulett-Übergänge zwischen den  $^1\Sigma \rightarrow ^3\Pi/^3\Gamma$ - und  $^1\Sigma \rightarrow ^3\Delta/^3\Phi$ -Übergängen liegen und die Anregungsbande bei 310 nm damit den  $^1\Sigma \rightarrow ^1\Delta/^1\Phi$  Übergängen zugeordnet werden kann. Die Bande bei 240 nm ist dann den noch höheren Singulett-Singulett-Übergängen  $^1\Sigma \rightarrow ^1\Pi/^1\Gamma$  zuordenbar.

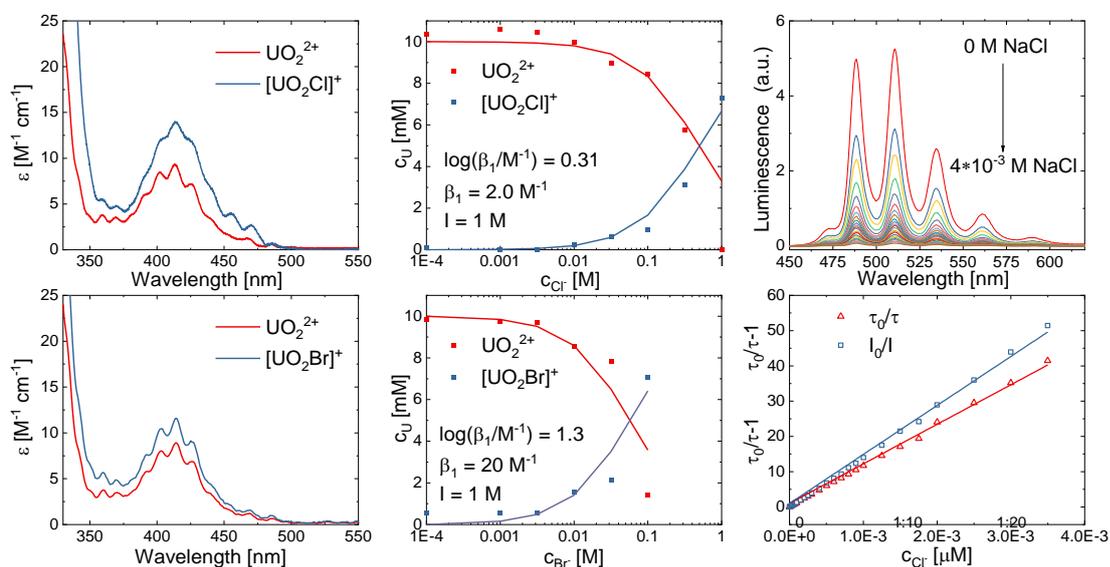
Aus den Abständen der vibronischen Übergänge konnten zusätzlich die Schwingungsenergien der einzelnen Zustände bestimmt werden. Aus der Fluoreszenz kann die Schwingung des Grundzustandes mit  $(890 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden und stimmt gut mit Literaturwerten überein [Drobot2015]. Für den  $^3\Delta$ -Zustand wurden mit  $(700 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$  deutlich geringere Schwingungsfrequenzen gemessen. Dies ist mit der zunehmenden Länge der Uran-Sauerstoff-Bindungen bei der Bildung des Triplettzustands (*vide infra*) zu erklären, was zu einer Reduzierung der Schwingungsenergie führt. Zusätzlich zu diesen literaturbekannten Schwingungen konnten aus den Transienten-Absorptionsspektren die Schwingungen der höheren angeregten Zustände  $^3\Pi$  und  $^3\Gamma$  mit  $(633 \pm 9) \text{ cm}^{-1}$  und  $(759 \pm 8) \text{ cm}^{-1}$  ermittelt werden. Theoretische Rechnungen zeigen [Real2007], dass für beide Zustände die Uran-Sauerstoff-Bindungslänge noch weiter zunimmt und dies die geringere Schwingungsenergie des  $^3\Pi$ -Zustands erklärt. Jedoch besitzt der  $^3\Gamma$ -Zustand trotz der weiteren Erhöhung der Uran-Sauerstoff-Bindungslänge eine höhere Schwingungsenergie, was nur bedeuten kann, dass zeitgleich die Bindungsstärke in diesem Zustand zunimmt.

#### Löschung der Uranyl(VI)-Lumineszenz durch Halogenide

Durch schrittweises Ersetzen des Hintergrundelektrolyten der vorherigen Probe ( $\text{pH} = 0$ ,  $I = 1 \text{ M}$ ), wurde eine Konzentrationsreihe mit  $\text{Cl}^-$  (bis 1 M) und eine mit  $\text{Br}^-$  (bis 0.1 M) hergestellt und mittels TAS, UV/Vis- und Lumineszenzspektroskopie vermessen.

Zur grundlegenden Speziation der Proben wurden zunächst die gemessenen UV/Vis-Daten für beide Liganden mit PARAFAC zerlegt, um die Reinspektren der enthaltenen Uranylspezies und deren Konzentrationsverteilungskurven zu erhalten (s. Abbildung II.4.3 Abbildung II.4.3:). Es ist erkennbar, dass sich mit PARAFAC zwei Spezies in den Daten identifizieren ließen. Aufgrund der Verteilung der ersten auftretenden Spezies (rot, präsent bei Abwesenheit von Halogenid) kann davon ausgegangen werden, dass diese dem freien Uranyl(VI)-Aquoion entspricht [Migdisov2018]. Die zweite auftretende Spezies kann dem entsprechenden 1:1-Komplex

$[\text{UO}_2\text{X}]^+$  zugeordnet werden (blau). Es ist erkennbar, dass in dem beobachtbaren Konzentrationsintervall die Komplexbildung nicht vollständig abgeschlossen wird und immer noch beträchtliche Mengen freien Uranyl(VI) in der Probe mit höchster Halogenidkonzentration vorliegen. Zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten  $\beta$  erfolgte eine Anpassung der Speziationsdaten mittels einer Minimierung (Methode der kleinsten Quadrate, `fmincon`, Matlab) des symbolisch gelösten Massenwirkungsgesetzes für eine 1:1-Komplex-Bildungsreaktion (`symbolic toolbox`, Matlab). Da die unterschiedlichen Komplexe auch unterschiedliche Extinktionskoeffizienten (und damit unterschiedliche „PARAFAC Intensitäten“) besitzen, wurden diese als weiterer Anpassungsparameter für jede Spezies eingeführt. Es wurde bei  $I = 1 \text{ M}$  für Chlorid  $\beta_1 = 2 \text{ M}^{-1}$  und für Bromid  $\beta_1 = 20 \text{ M}^{-1}$  bestimmt, welche gut mit Literaturwerten ( $1.5 \text{ m}^{-1}$  bei  $I = 5.3 \text{ m}^{-1}$  [Soderholm2011] und  $65 \text{ m}^{-1}$  bei  $I = 0.05 \text{ M}$  [Razik1989], respektive) übereinstimmen. Damit bildet Bromid im Grundzustand den deutlich stärkeren Komplex aus. Die Extinktionskoeffizienten wurden im Maximum zu  $\epsilon(\text{UO}_2^{2+}) = 9 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon([\text{UO}_2\text{Cl}]^+) = 14 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , und  $\epsilon([\text{UO}_2\text{Br}]^+) = 12 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bestimmt.



**Abbildung II.4.3:** Links: Durch PARAFAC entfaltete UV/Vis-Daten der Chlorid- und Bromidproben mit Reinspektren der 1:1-Chloridspezies (oben) und der 1:1-Bromidspezies (unten); Mitte: An die PARAFAC-generierte Konzentrationsverteilung wurden ein Speziations- und Komplexierungsmodell angepasst.  $C_{\text{Uranyl}} = 0.01 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 0$ ,  $I = 1 \text{ M}$ ; Rechts: Lumineszenzdaten der Chloridreihe.  $C_{\text{Uranyl}} = 10^{-6} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 2$

Das nicht-lineare Verhalten in den Lumineszenzdaten beider Liganden zeigt wie erwartet ein größtenteils dynamisches Lösungsverhalten, aufgrund des geringeren Anstiegs der Lebenszeitdaten aber auch einen Teil statisches Lösungsverhalten durch die Bildung von  $[\text{UO}_2\text{X}]^+$ . In Abbildung II.4.4 ist zu erkennen, dass für diesen neuen Probensatz mehrere Verbesserungen am TAS durchgeführt wurden. Der beobachtbare Zeitbereich wurde durch bessere Strahlführung auf 7 ns erweitert, während insgesamt das Signal-Rausch-Verhältnis durch höhere Laserleistung verbessert wurde. Es ist ersichtlich, dass für hochkonzentrierte Halogenidlösungen die Transienten-Absorptionsspektroskopie eine deutlich bessere Untersuchungsmethode für Uranyl(VI) darstellt als die Lumineszenzspektroskopie. Während die Lumineszenz bei  $10^{-3} \text{ M}$  Lösungen bereits zu fast 99 % gelöscht wurde (siehe Abbildung II.4.3, rechts), kann bei der Transienten-Absorptionsspektroskopie trotz

Halogenidkonzentration von 1 M noch genauso viel Signalintensität detektiert werden wie in der Lösung ohne Halogenidzusatz.

Zusätzlich zu den bereits diskutierten Phänomenen (Absorption aus  $^3\Delta$  und  $^3\Phi$ ) treten in halogenidhaltigen Lösungen neue Effekte auf: 1) Auch mit TAS ist das Löschen des  $^3\Delta$ -Zustandes durch monoexponentielles Abklingen eindeutig nachweisbar (Lebenszeit wird zunehmend kürzer). 2) Bei hohen Konzentrationen ist eine spektrale Verbreiterung und ein verlangsamer Abbau der Besetzung der  $^3\Phi$ -Zustände sichtbar. 3) Bei hohen Konzentrationen bildet sich eine vollkommen neue Spezies im niedrigen Wellenlängenbereich und mit einer Verzögerung von etwa 10 ps aus.

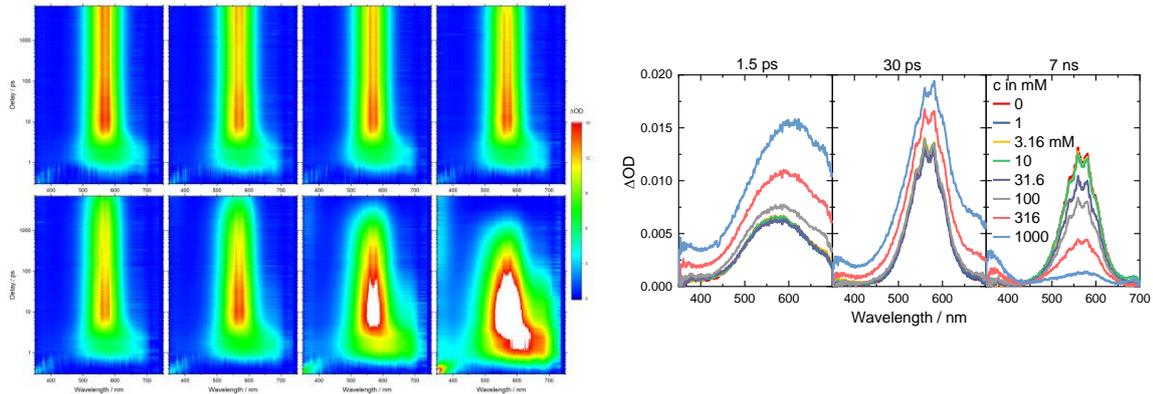


Abbildung 11.4.4: TAS-Daten von Uranyl(VI)-Lösungen mit steigendem Anteil an  $\text{Cl}^-$  (0 M bis 1 M). Links: 2D-Spektren der Proben, Ligandkonzentration nimmt von oben links nach unten rechts zu. Rechts: TAS-Spektren-Vergleich nach unterschiedlichen Verzögerungszeiten.  $c_{\text{Uranyl}} = 0.01 \text{ M}$ ,  $c_{\text{Cl}} = 0 \text{ M} - 1 \text{ M}$ ,  $\text{pH } 0$ ,  $I = 1 \text{ M}$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$ ,  $E_{\text{pulse}} = 4 \mu\text{J}$ ,  $\tau_{\text{IRF}} = 100 \text{ fs}$

Auch hier wurde eine PARAFAC-Zerlegung durchgeführt, um die einzelnen Spezies und deren Zeitspuren zu extrahieren. In Chlorid-haltiger Lösung konnten erneut der  $^3\Phi$ - und der  $^3\Delta$ -Zustand des freien Uranyl(VI) identifiziert werden, aber auch zwei ähnliche und neue Signale, die den entsprechenden Zuständen des sich bildenden 1:1-Komplexes zugeordnet wurden. Zusätzlich zu diesen bekannten Zuständen wurde auch eine neue Absorption im Bereich unter 400 nm identifiziert. Durch den Vergleich dieses Spektrums mit denen literaturbekannter transientser Spezies [HUG1981] kann diese Spezies dem Dichloridradikal  $\text{Cl}_2^-$  zugeordnet werden, mit einem Maximum bei 340 nm.

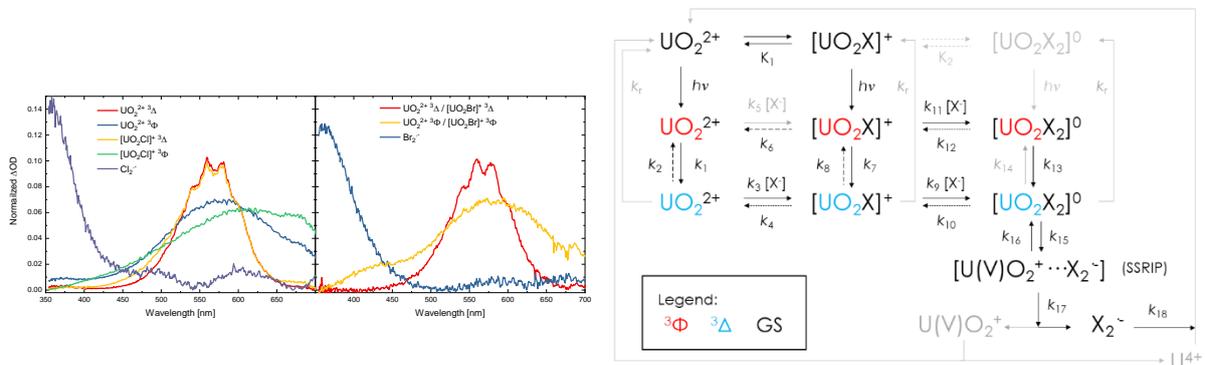


Abbildung 11.4.5: Links: PARAFAC-entfaltete Transienten-Absorptionsspektren der Uranyl(VI)-Halogenid-Proben. Rechts: Kinetisches Modell zum Löschemechanismus der Uranyl(VI)-Lumineszenz.

Während für Chlorid-haltige Lösungen der Algorithmus 5 Spezies gefunden hat, wurden für Bromid-haltige nur 3 Spezies ermittelt. Dies spricht dafür, dass gewisse Spezies in den jeweiligen Bromidproben kinetisch stark miteinander gekoppelt sind (sehr ähnliche Zeitspuren) und sehr ähnliche Spektren besitzen (zwei unterschiedliche Spezies werden dann durch PARAFAC als eine Spezies modelliert). Damit konnten durch PARAFAC die beiden  $^3\Delta$ -Zustände (freies Uranyl und 1:1-Komplex) und die beiden  $^3\Phi$ -Zustände nicht aufgetrennt werden. Da bereits die Absorptionsspektren der Grundzustandskomplexe im Bromidsystem sehr ähnlich waren, ist eine Ähnlichkeit dieser im angeregten Zustand nicht verwunderlich. Auch die starke kinetische Kopplung beider Formen ist durch das gegebene Komplexgleichgewicht nicht überraschend. Das TA<sup>8</sup>-Spektrum des 1:1-Bromidkomplexes ist nur leicht rotverschoben ( $(0.7 \pm 0.2)$  nm) im Vergleich zu seinem Chlorid-Äquivalent. Auch im Bromidsystem wurde eine zusätzliche Absorption im niedrigen Wellenlängenbereich bei 360 nm gefunden und kann eindeutig dem Dibromid-Radikal  $\text{Br}_2^-$  zugeordnet werden.

Die Bildung und Nachweis der beiden Halogenidradikale spricht für eine photochemische Oxidation des Halogenids durch das angeregte Uranyl(VI), welches selbst zu Uranyl(V) reduziert wird [Tsushima2010]. Das sich bildende Uranyl(V) ist nur wenig stabil in wässrigen Lösungen und disproportioniert in Uranyl(VI) und Uran(IV). Jedoch wurden keine weiteren zu erwartenden transienten Spezies gefunden, die dem Uranyl(V) oder Uran(IV) hätte zugeordnet werden können. Das Fehlen dieser Signale kann unterschiedliche Ursachen haben: 1) Licht einer Anregungswellenlänge von 310 nm kann nicht von diesen Spezies absorbiert werden, 2) die Konzentration bzw. der Extinktionskoeffizient der jeweiligen Spezies ist nicht groß genug um detektierbar zu sein, 3) es gibt von vornherein keine Absorptionsübergänge in dem beobachteten Wellenlängenbereich des Probe-Strahls, oder 4) die Bildung der Spezies liegt außerhalb der beobachtbaren Zeit (im Falle von Uran(IV)).

Zur Bildung des Dihalogenidradikals ist es jedoch nötig, dass nicht nur der 1:1-Komplex präsent ist, sondern dass dieser nach seiner Bildung entweder mit einem weiteren Halogenidmolekül kollidiert oder den 1:2-Komplex bilden muss. Auf Basis dieser Beobachtungen wurde folgendes kinetisches Modell (Abbildung II.4.5, rechts) aufgestellt. Die Konzentrationen der möglichen Grundzustandskomplexe 1:0 und 1:1 ( $^1\Sigma$ -Zustand) sind über die aus den UV/Vis-Daten ermittelten Komplexbildungskonstanten ( $\beta_1 = K_1$ ) miteinander gekoppelt und vor jeder Anregung durch den Pump-Strahl wieder im Gleichgewicht. Die Anregung erfolgt schnell in die jeweiligen  $^3\Phi$ -Zustände, die ihrerseits untereinander über Komplexbildung und -dissoziation kinetisch gekoppelt sind. Dabei sind die Komplexbildungsraten abhängig von der Halogenidkonzentration  $[\text{X}^-]$  in der jeweiligen Probe. Über eine komplexspezifische ISC-Rate wird dann der entsprechende  $^3\Delta$ -Zustand erreicht. Die entsprechenden  $^3\Delta$ -Zustände sind wiederum untereinander kinetisch über ein weiteres Komplexgleichgewicht gekoppelt. Für den 1:2- $^3\Delta$ -Komplex gibt es jedoch die Möglichkeit des LMCT und der Bildung des U(V)- $\text{X}_2^-$ -Radikationenpaares (RIP). Dieses kann dann weiter in seine vollständig solvatisierten einzelnen Radikationen zerfallen ( $k_{17}$ ). Nicht alle Teilreaktionen des Modells sind für die Beschreibung der Daten notwendig (als transparent markiert), z. B. die Raten für die Emission und der Komplexbildung des 1:2-Grundzustandkomplexes, während andere nur bei einem der Ligandsysteme notwendig sind. Außerdem können einige Reaktionen, wie die Disproportionierung, deutlich langsamer als die Zeitauflösung des TAS (7 ns,  $k < 0.01 \text{ ns}^{-1}$ ) sein. Die Raten  $k$  der nicht in Frage kommenden Teilreaktionen werden beim Anpassen des Modells (Gleichungssystems) an die Messdaten gleich 0 gesetzt.

---

<sup>8</sup> TA – Transienten-Absorption

Zum Anpassen der zeitlichen Daten (Abbildung II.4.6) wird erneut eine Parameteranpassung zwischen Daten und Modell durchgeführt (Methode der kleinsten Quadrate, `fmincon`, Matlab). Die aus dem Modell resultierenden gewöhnlichen Differentialgleichungen (ordinary differential equations, ODE) werden in jeder Parameteriteration durch die Matlab-ODE-Routine numerisch gelöst bzw. integriert (ODE45, Matlab). Zusätzlich wurden relative Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  der einzelnen angeregten Komplexe aus der Anpassung erhalten.

Die wichtigsten sich aus der Anpassung ergebenden Raten sind in Tabelle II.4.1 zu finden. Aus den ermittelten Raten konnten nun die Komplexbildungskonstanten der energetisch niedrigsten angeregten Zustände ( ${}^3\Delta$ ) aus den Verhältnissen der Komplexbildungsraten und Komplexdissoziationsraten ( $K_{ex1} = k_3/k_4$ ,  $K_{ex2} = k_9/k_{10}$ ) berechnet werden. Für Chlorid betragen

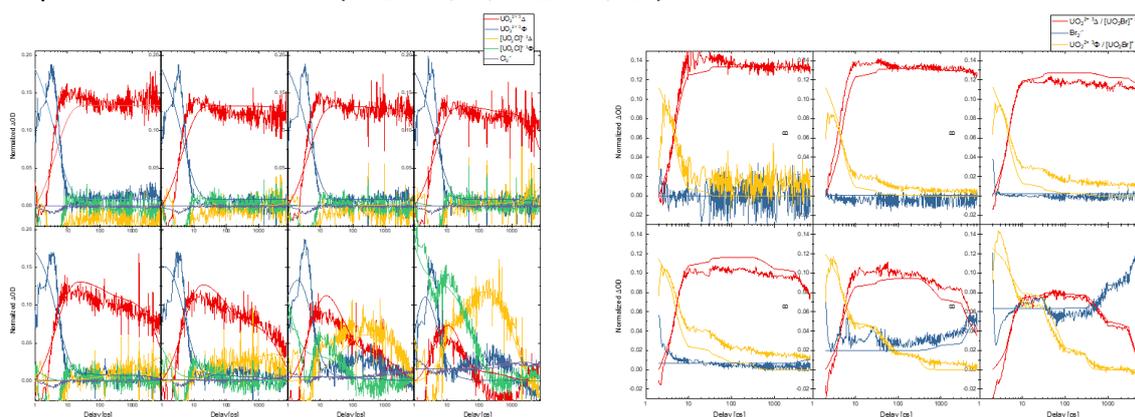


Abbildung II.4.6: PARAFAC-zerlegte Zeitspuren und mit dem Modell angepasste Zeitkurven der Chlorid- und Bromidproben.

diese  $K_{ex1}(\text{Cl}^-) = 7.5 \text{ M}^{-1}$  und  $K_{ex2}(\text{Cl}^-) > 120 \text{ M}^{-1}$  ( $\log_{10}(\beta_{ex1}(\text{Cl}^-)/\text{M}^{-1}) = 0.88$  und  $\log_{10}(\beta_{ex2}(\text{Cl}^-)/\text{M}^{-1}) = 3.0$ ) und für Bromid  $K_{ex1}(\text{Br}^-) > 6000 \text{ M}^{-1}$  und  $K_{ex2}(\text{Br}^-) = 0.056 \text{ M}^{-1}$  ( $\log_{10}(\beta_{ex1}(\text{Br}^-)/\text{M}^{-1}) > 3.7$  und  $\log_{10}(\beta_{ex2}(\text{Br}^-)/\text{M}^{-1}) = 2.5$ ). Es ist ersichtlich, dass für beide Liganden die beiden Bildungskonstanten der angeregten Komplexe (für manche sogar mehrere Größenordnungen) größer sind als deren Grundzustandsäquivalent. Dies kann durch die Vergrößerung der Bindungslänge im angeregten Zustand zwischen dem Uran und den  $\gamma$ -Sauerstoffen erklärt werden (*vide infra*), wodurch die äquatorial liegenden Liganden mehr Platz haben und es zu einem stärkeren Orbitalüberlapp zwischen Uran und Ligand kommt.

Tabelle II.4.1: Wichtigste aus dem kinetischen Modell erhaltene Raten.

	$\beta_1$	$k_1$	$k_3$	$k_4$	$k_9$	$k_{10}$	$k_7$	$k_{13}$	$k_{15}$	$k_{16}$	$k_{17}$	$k_{18}$
in	$\text{M}^{-1}$	$\text{ns}^{-1}$	$\text{ns}^{-1} \text{M}^{-1}$	$\text{ns}^{-1}$	$\text{ns}^{-1} \text{M}^{-1}$	$\text{ns}^{-1}$						
$\text{Cl}^-$	2.0	210	45	6.0	12	<0.01	1	14	110	15	2.2	0.07
$\text{Br}^-$	20	390	60	<0.01	23	410	12	410	580	5.4	2.9	0.08

Während es große Unterschiede in den Komplexbildungskonstanten der beiden Halogenidkomplexe gibt, ist deren photochemisches und Lumineszenz-löschendes Verhalten sehr ähnlich ( $k_{15} - k_{18}$ ). Aus den Raten ist ersichtlich, dass der eigentliche Redoxschritt zum Radikationenpaar deutlich schneller ist als die Bildung des 1:2- ${}^3\Delta$ -Komplexes ( $k_{15} \gg k_9$ ) und dass damit der Komplex sehr schnell umgesetzt wird, sobald der 1:1- ${}^3\Delta$ -Komplex mit einem

weiteren Halogenidion zusammentrifft. Allerdings bildet sich zwischen 1:2-Komplex und Radikationenpaar schnell ein Gleichgewicht aus, das jedoch deutlich auf der Seite der reduzierten Form liegt ( $k_{15} > k_{16}$ ). Nach der Einstellung dieses Gleichgewichts beginnt nach einiger Zeit das Radikationenpaar  $U(V)O_2^+ \cdot X_2^-$  in einzelne solvatisierte Ionen zu zerfallen, und der lumineszente  $^3\Delta$ -Zustand ist nicht mehr zugänglich ( $k_r \ll k_{17} = 2.2 \text{ ns}^{-1}$  bzw.  $2.9 \text{ ns}^{-1}$  für  $Cl^-$  bzw.  $Br^-$ ). Da dieser Dissoziationsschritt der langsamste und ein nicht-reversibler Schritt des gesamten Mechanismus ist, kann dieser Schritt als der dominante und kompetitive Schritt zur Lumineszenz angesehen werden und ist damit vergleichbar zur makroskopisch beobachteten Löschrage  $k_q$  der Lumineszenz. Beim Vergleich von  $k_{17}$  mit Literaturwerten von  $k_q(Cl^-) = 1.9 \text{ ns}^{-1}$  und  $k_q(Br^-) = 4.8 \text{ ns}^{-1}$  [Yokoyama1976] ist eine gute Übereinstimmung festzustellen. Über den Redox- und Dissoziationsschritt werden nicht nur die Lumineszenz des 1:2-Komplex gelöscht, sondern außerdem, durch ständiges Nachliefern über die Komplexgleichgewichte, auch die anderen beiden Komplexe deaktiviert.

Die makroskopischen Beobachtungen der Lumineszenzspektroskopie können über diesen Mechanismus abgeleitet werden. Dabei ist die Bildung des 1:1- $^3\Delta$ -Komplexes die beobachtete statische Löschung, während die Kollision/Assoziation mit einem zweiten Halogenidion den dynamischen Anteil der Lumineszenzlöschung darstellt. Außerdem erklärt der Mechanismus das Vorhandensein von Lumineszenz aller Uranylspezies in hochkonzentrierten Halogenidlösungen unter cryogenen Temperaturen [Osman2012], da in einer gefrorenen Probenmatrix die diffusionsabhängige Dissoziation des Radikationenpaares unterdrückt wird ( $k_{17} = 0 \text{ ns}^{-1}$ ). Über das Gleichgewicht zwischen Radikationenpaar und  $^3\Delta$ -Zustand ist dann die Lumineszenz des 1:2-Komplexes über  $k_r$  wieder zugänglich, während das freie Uranyl und der 1:1-Komplex in einer gefrorenen Matrix nie in Kontakt mit genügend Halogenidionen zur Redoxreaktion kommen ( $k_3 = k_9 = 0 \text{ ns}^{-1}$ ).

Um die Hypothese des Löschens der Lumineszenz durch Redoxprozesse zu untermauern wurden in Kooperation mit dem HZDR theoretische Rechnungen durchgeführt [Haubitz2018]. Dabei wurden DFT- und TD-DFT-Rechnungen durchgeführt um optimierte Geometrien und die Energien des Grundzustands  $^1\Sigma$  und des ersten angeregten Zustands  $^3\Delta$  des Aquoions sowie Einblicke in die Interaktion dieser mit freiem Chlorid zu erhalten (Abbildung II.4.7).

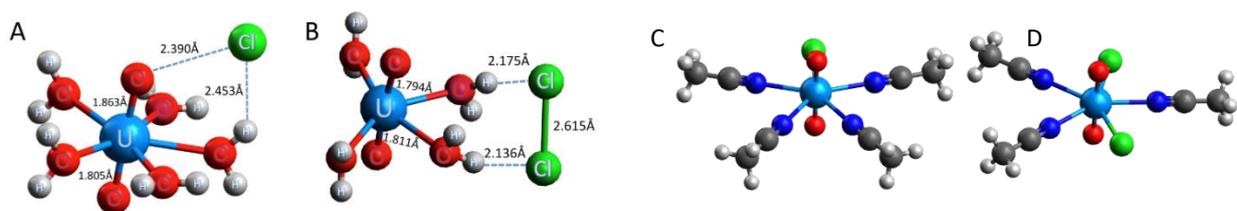


Abbildung II.4.7: Strukturen und wichtigste Bindungslängen des niedrigsten angeregten Zustands  $^3\Delta$  des outer-sphere-Komplexes zwischen A)  $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$  und  $Cl^-$ , und B)  $[UO_2Cl(H_2O)_4]^+$  und  $Cl^-$ . Strukturen des C) 1:1- und D) 1:2-Komplexes in ACN.

Während im Grundzustand das Chloridion nur H-gebunden ist, kommt es im angeregten Zustand zu zusätzlichen Interaktionen mit einem der  $yl$ -Sauerstoffe. Es wurden asymmetrische und gestreckte U-O-Bindungslängen im  $^3\Delta$ -Zustand ( $1.805 \text{ \AA}$  bzw.  $1.863 \text{ \AA}$  im Vergleich zu  $1.753 \text{ \AA}$  im Grundzustand, Tabelle II.4.2) gefunden. Laut TD-DFT-Rechnungen erfolgt die Anregung im  $[UO_2(H_2O)_5(Cl^-)]^+$ -Addukt durch einen Übergang vom HOMO in das LUMO der  $^1\Sigma$ -Molekülorbitale. Das HOMO besteht hauptsächlich aus  $Cl$ -2p-Atomorbitalen (AO) und das LUMO aus  $U$ -5f-AO. Die vertikale Desaktivierungsenergie ist in diesem Addukt deutlich reduziert von  $0.724 \text{ eV}$  im Vergleich zum Aquoion von  $2.421 \text{ eV}$ . Photoemission ist durch die entsprechende Zunahme an nicht-strahlenden Prozessen deutlich reduziert. Außerdem

konnte in dieser Konfiguration ein LMCT als Ursache der Lumineszenzlöschung identifiziert werden.

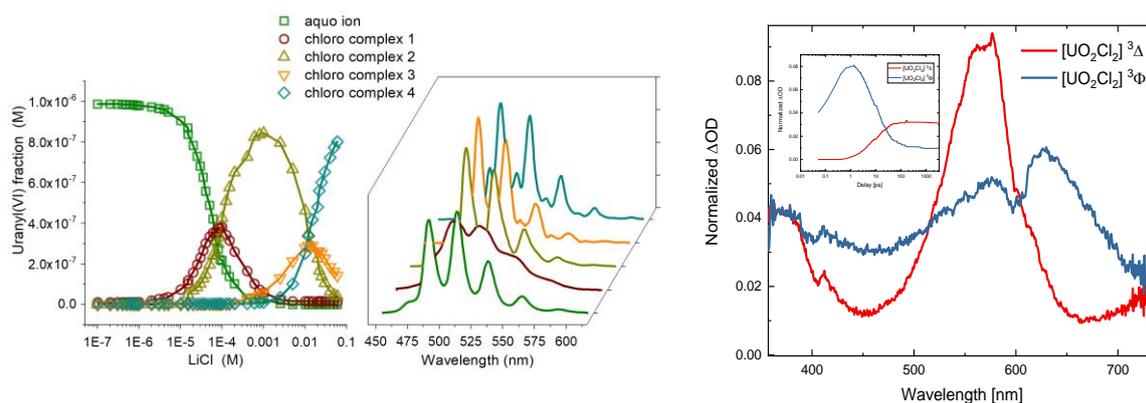
In ähnlichen Rechnungen für das  $[\text{UO}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_4 (\text{Cl}^-)]$ -Addukt wurde während der Geometrieoptimierung das koordinierende und oxidierte Chloridion aus der inneren Sphäre in die äußere Sphäre gedrückt. Dort interagiert es mit dem dort vorliegenden freien zweiten Chloridion zu  $\text{Cl}_2^-$  (Abbildung II.4.7 B). Die finale Struktur hat damit die Stöchiometrie  $[\text{UO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Cl}_2^-)]$ . Ein genauerer Blick auf die Mulliken-Ladungen und Spin-Dichte des Komplexes zeigte weiterhin, dass die zwei ungepaarten Elektronen gleichmäßig auf  $\text{UO}_2$  (1.01) und  $\text{Cl}_2$  (1.00) verteilt sind, während die Nettoladung des  $\text{Cl}_2$  bei  $-0.87$  eV lag. Damit kann auch aus quantenchemischen Rechnungen belegt werden, dass der gefundene Komplex als Addukt (RIP) von  $[\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  und  $\text{Cl}_2^-$  vorliegt.

*Tabelle II.4.2:* Aus DFT- und TD-DFT-Rechnungen erhaltene Bindungslängen der optimierten Grundzustands- und  $^3\Delta$ -Geometrien (Bindungslängen in Å, Energie der Emission in eV).

Komplex	sym.	Grundzustand			Niedrigster Triplett					
		U-O <sub>ax</sub>	U-O <sub>w</sub>	U-Cl	U-O <sub>ax</sub>	U-O <sub>w</sub>	U-Cl	Emiss.		
$[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$D_{5h}$	1.750	2.462	—	1.796	2.469	—	2.421		
$[\text{UO}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	$C_{2v}$	$^1A_1$	1.758	2.505	2.674	$^3B_2$	1.798	2.560	4.488	0.759
$[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^0$	$C_{2v}$	$^1A_1$	1.763	2.524	2.731	$^3B_2$	1.794	2.553	3.107	1.385
$[\text{UO}_2\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$	$C_{2v}$	$^1A_1$	1.758	—	2.656	$^3A_1$	1.791	—	2.717	2.320
$[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_3]^0$	$C_{2v}$	$^1A_1$	1.764	—	2.711	$^3A''$	1.797	—	2.745	2.360

#### Löschen der Uranyl(VI) Lumineszenz durch Chlorid in nicht-wässrigen Medien

Obwohl der bisher beschriebene Mechanismus keinen Einfluss des Lösemittels beschreibt, ist bekannt, dass Reaktionswege von RIP stark vom umgebenen Lösemittel abhängen [Werner1978]. Deswegen wurden weitere TAS-Messungen in ACN durchgeführt, um Änderungen des Mechanismus aufgrund von Lösemittelinfluss zu untersuchen. Neben seiner guten Mischbarkeit mit Wasser wurde ACN ausgewählt, da das U(VI)-ACN-System bereits gut sowohl spektroskopisch als auch theoretisch untersucht wurde. [Hennig2008, Servaes2005, Bühl2011, Gaillard2007].



*Abbildung II.4.8:* Links: Uranyl-Chlorid-Speziation in ACN basierend auf Lumineszenzmessungen; Rechts: PARAFAC-entfaltete TAS-Spektren von Uranyl-Chlorid in ACN.

Lumineszenzmessungen der chloridfreien sowie chloridhaltigen Lösungen in ACN zeigen kein Löschen der, sondern eine ausgezeichnete Lumineszenz mit erstaunlich langen Lebenszeiten von  $30 \mu\text{s}$  im Vergleich zu wässrigen Lösungen ( $1 \mu\text{s} - 4 \mu\text{s}$  in Abhängigkeit der Messbedingungen [Drobot2015]). Durch PARAFAC-Entfaltung konnten mehrere Chloro-

Komplexe (bis 0.1 M Cl<sup>-</sup>) identifiziert werden (Abbildung II.4.8, links), da diese im Gegensatz zum wässrigen System lumineszieren. Diese Spezies repräsentieren vermutlich die schrittweise Ersetzung von Lösemittelmolekülen durch Cl<sup>-</sup>-Ionen. DFT-Rechnungen des [UO<sub>2</sub>Cl<sub>n</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>5-n</sub>]<sup>2-n</sup> Systems (*n* = 1 bzw. 2, Abbildung II.4.7 C und D) bestätigen, dass die Desaktivierungsenergien dieser Komplexe mit 2.320 eV und 2.360 eV denen des wässrigen Uranyl(VI) entsprechen und es damit zu keinem statischen Löschen der Lumineszenz in ACN kommt. Der Grund dafür findet sich bei Betrachtung der MO von Uranyl(VI): In den U-ACN-Cl-Komplexen sind die HOMOs mit den 2p-Atomorbitalen der Kohlenstoffe verschmolzen und damit wurde der Anteil an 2p-Cl-Atomorbital an diesem drastisch gesenkt. Dies spricht dafür, dass andere kohlenstoffhaltige Lösemittel ebenfalls statische Löschung unterdrücken.

TAS-Messungen in Gegenwart von Chlorid in ACN (Abbildung II.4.8, rechts) zeigen wieder typische Signale für den <sup>3</sup>Δ- und <sup>3</sup>Φ-Zustand von Uranyl(VI), jedoch mit langen Lebenszeiten >> 7 ns trotz 1 M Chlorid in der Lösung. Eine weitere bemerkenswerte Beobachtung ist, dass der <sup>3</sup>Φ-Zustand ein Gleichgewicht mit dem <sup>3</sup>Δ-Zustand ausbildet. Aus den nach Anpassung mit dem Modell erhaltenen Ratenkonstanten von *k*<sub>13</sub> = 650 ns<sup>-1</sup> und *k*<sub>14</sub> = 97 ns<sup>-1</sup> kann ein Besetzungsverhältnis von *N*<sub>1</sub>/*N*<sub>0</sub> = 0.15 der beiden Zustände ermittelt und über einen Boltzmann-Ansatz bei Raumtemperatur ein Energieabstand von 407 cm<sup>-1</sup> zwischen beiden Zuständen bestimmt werden. Dieser ist deutlich kleiner als im wässrigen System (*vide supra*). Interessant ist außerdem die offensichtliche Bildung von Cl<sub>2</sub><sup>-•</sup>, die in diesem Fall jedoch nicht zur Löschung der Uranyl-Lumineszenz führt. Der Fakt, dass es mit PARAFAC nicht möglich ist, das Signal des Dichloridradikals von dem des Uranyl(VI) zu separieren, spricht erneut dafür, dass beide Spezies kinetisch miteinander gekoppelt sind und über die gesamte Beobachtungszeit als Komplex vorliegen (RIP). Aus dem bisher zu Grunde gelegten Mechanismus und den TAS-Untersuchungen im ACN-System kann daher geschlossen werden, dass es nach der Ausbildung des Gleichgewichts zwischen dem 1:2-Uranyl-Chlorid-ACN-<sup>3</sup>Δ-Komplex und des RIP [U<sup>VO</sup><sub>2</sub>...Cl<sub>2</sub><sup>-•</sup>] zu keiner Dissoziation des RIP in ACN kommt (*k*<sub>17</sub> = 0 ns<sup>-1</sup>). Daher zeigen alle Komplexe über die gekoppelten Gleichgewichte Lumineszenz. Die erhöhte Stabilität von RIP-Komplexen in nicht-wässrigen Medien wird in der Literatur über die Dielektrizitätskonstante ε der Lösemittel erklärt [Gould1996]. Die Dielektrizitätskonstante ist ein Maß dafür, wie gut ein dielektrisches Kontinuum (in diesem Fall das Lösemittel) elektrische Felder abschwächt und damit wie gut es elektrische Ladungen voneinander abschirmt. Die geringere Dielektrizitätskonstante von ACN (ε<sub>ACN</sub> = 36.64 [CRCHandbook2004]) im Vergleich zu Wasser (ε<sub>Wasser</sub> = 80.1 [CRCHandbook2004]) sagt aus, dass ACN die Ladungen der beiden Radikale deutlich weniger stark abschirmt und die attraktive Coulombwechselwirkung zwischen beiden erhöht, sprich der Komplex stabiler ist. RIP werden in zwei Klassen unterteilt: Die Kontakt-Ionenpaare (CRIP), bei dem ein direkter Kontakt zwischen beiden Ionen besteht, und die Lösemittel-getrennten RIP (SSRIP), bei denen sich Lösemittelmoleküle zwischen den Ionen befinden jedoch trotzdem noch in einem großen Solvenskäfig gebunden bleiben. Die gute spektrale Trennung der beiden Ionen in den TAS-Spektren spricht dafür, dass beide Ionen in gewisser Weise ihre eigene Solvathülle besitzen. Außerdem ist die Dielektrizitätskonstante von ACN zwar niedriger als die von Wasser, jedoch immer noch sehr hoch im Vergleich zu vielen anderen Lösemitteln, was die Coulombwechselwirkung stark genug reduziert, so dass Lösemittelmoleküle zwischen die Ionen wandern können [Gould1996]. Diese beiden Argumente sprechen dafür, dass das hier vorliegende RIP einem SSRIP entspricht.

Im Vergleich zum Chlorid-System zeigt Uranyl(VI) wieder keine Lumineszenz, wenn Bromid als Ligand in einem Uranyl-ACN-System vorliegt. Dies spricht dafür, dass ACN den [U<sup>VO</sup><sub>2</sub>...Br<sub>2</sub><sup>-•</sup>] Komplex nicht stabilisieren kann (ε von ACN immer noch zu groß) und der Komplex

unwiderruflich dissoziiert (Uranyl(VI) wird reduziert bevor es zur Lumineszenz kommt). Eine Erklärung wäre, dass das größere Bromid-Ion aufgrund seines größeren Ionenradius eine weichere Base als das Chlorid-Ion ist. Die geringere Ladungsdichte führt dadurch zu geringerer Coulombanziehung und damit zu einem schwächeren Komplex, der bereits von ACN aufgebrochen werden kann. Andere Lösemittel mit noch niedriger Dielektrizitätskonstante (z. B. Aceton) könnten jedoch wieder lumineszierende Uranyl-Spezies in Gegenwart von Bromid ermöglichen.

#### Löschen von Uranyl(VI) durch $Fe^{2+}$

Es wurden weitere TAS-Untersuchungen mit Eisen(II)-Ionen als Löscher durchgeführt. Im Vergleich zu Eisen(III) ist Eisen(II) ein deutlich stärkerer Löscher der Uranyl(VI)-Lumineszenz [Burrows1976].

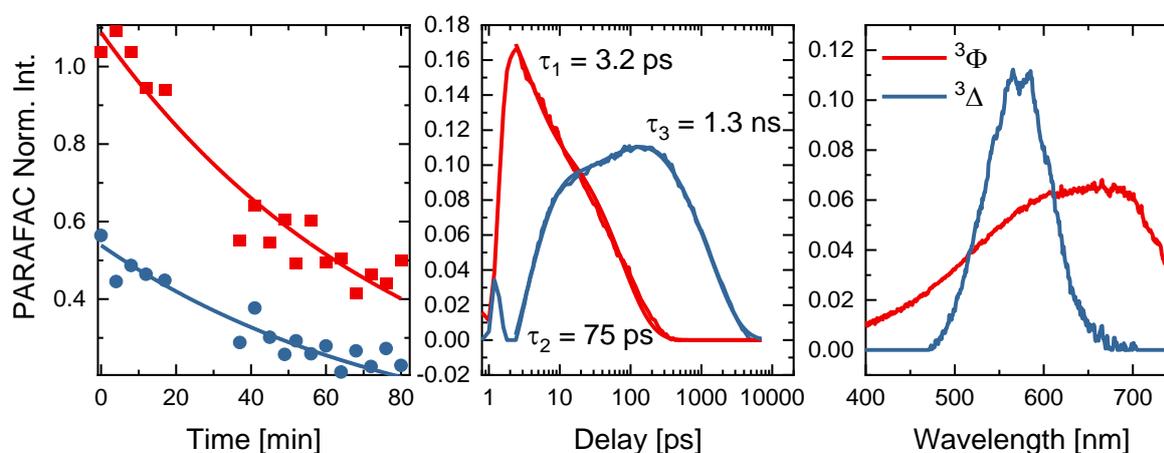


Abbildung 11.4.9: PARAFAC-zerlegte Transienten-Absorptionsspektren. Links: Änderung der Konzentration angeregter Uranylspezies mit zunehmender Standzeit im Laser (Photoreduktion); Mitte: Zeitverlauf der Absorption transienter Spezies auf der Mikrosekunden-Zeitskala; Rechts: Spektren der beiden Uranyl(VI)-Spezies.  $c_{\text{Uranyl}} = 0.005 \text{ M}$ ,  $c_{\text{Fe(II)}} = 0.5 \text{ M}$ ,  $I = 1 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 0.3$ ,  $\lambda = 280 \text{ nm}$ .

Auf der Basis des Chlorid-Redoxmechanismus als Mechanismus der Lumineszenzlöschung wird im Falle des Uranyl(VI)-Fe(II)-Systems die Arbeitshypothese formuliert, dass wieder ein Redoxprozess stattfindet, bei dem das angeregte Uranyl(VI) das Eisen(II) zu Eisen(III) oxidiert und selbst zu Uranyl(V) reduziert wird. Dieser Mechanismus wurde von Burrows auch für andere Metallionen vorgeschlagen [Burrows1976].

Im Grundzustand ist Uranyl(VI) bei dem gegebenenem pH-Wert ( $E_h \sim 0.3 \text{ V}$ , [Morss2006]) nicht in der Lage, Fe(II) ( $E_h \sim 0.5 \text{ V}$ , [Hem1961]) zu oxidieren. Durch Überführen des Uranyl(VI)-Ions in den elektronisch angeregten Zustand ändert sich die Situation aber grundlegend (*vide supra*).

Aus Abbildung 11.4.9 ist ersichtlich, dass mit dem PARAFAC-Algorithmus aus den TAS-Daten erneut die spektroskopischen Eigenschaften der beiden angeregten Zustände des Uranyl(VI) erkannt und isoliert werden können. Außerdem zeigte sich über das Signal der Transienten-Absorption, wie über die Zeit, die die Probe im Laserstrahlengang verbrachte, die Konzentration dieser beiden Zustände (und damit Uranyl(VI)) monoexponentiell ( $k_{\text{red.}} = (80 \pm 4) \text{ min}^{-1}$ ) abnimmt bzw. es photochemisch umgesetzt wird. Zudem ist der  ${}^3\Delta$ -Zustand wie erwartet beträchtlich gelöscht ( $\tau_3 = (1350 \pm 20) \text{ ps}$ ) und es ist keine Lumineszenz (Lumineszenzquantenausbeute  $\ll 0.001$ ) zu erwarten.

Das Zeitverhalten auf der Pikosekundenskala ist deutlich anders von der des reinen Aquoions. Es ist eine biexponentielle Abklingkinetik des  ${}^3\Phi$ -Zustandes zu erkennen, die mit einer

gleichzeitigen biexponentiellen Aufbaukinetik des  $^3\Delta$ -Zustandes gekoppelt ist. Die erste Abklingzeit von  $\tau_1 = (3.20 \pm 0.08)$  ps kann demnach wieder als der IC vom  $^3\Phi^-$  in den  $^3\Delta$ -Zustand gedeutet werden. Die zweite Abklingzeit von  $\tau_2 = (75 \pm 1)$  ps ist jedoch schwieriger zuzuordnen. Da durch die Herstellung der Probe keine neuen Anionen eingeführt wurden ( $\text{ClO}_4^-$  sowohl Hintergrundelektrolyt als auch Eisen(II)-Gegenion), können alle Veränderungen der Probe auf die Zugabe von Fe(II) zurückgeführt werden. Der Fakt, dass sich diese Zeitspuren über die Standzeit im Laserstrahl nicht verändern (identisch zu Beginn und nach 50 % Umsatz)

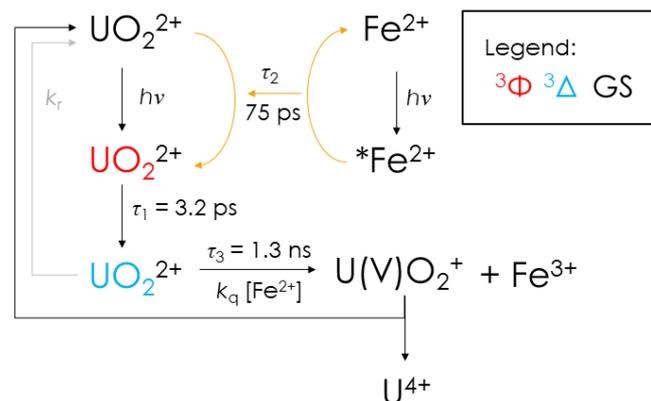


Abbildung II.4.10: Energie- und Reaktionsschema des Uranyl(VI)-Eisen(II)-Systems. beweist, dass gebildetes Fe(III) nicht für den Verlauf verantwortlich sein kann. Außerdem

sollten sich in diesem pH-Bereich ohne komplexierendes und verbrückendes Gegenion (wie z. B.  $\text{OH}^-$  oder  $\text{CO}_3^{2-}$ ) aufgrund der Coulomb-Abstoßung von Fe(II)-Ionen und Uranyl(VI)-Ionen keine Komplexe zwischen diesen ausbilden (keine neue Spezies möglich). Fe(II) kann jedoch bei 280 nm ähnlich gut wie Uranyl(VI) angeregt werden [ZHAO2001]. Das legt die Vermutung nahe, dass durch die zeitgleiche direkte Anregung von Fe(II) dieses seine Anregungsenergie in Form eines Energietransfers auf ein Uranyl-Molekül im Grundzustand übertragen kann (siehe Abbildung II.4.10). Dadurch entsteht verzögert (diffusionslimitiert, FRET- oder Dexter-Typ) mehr angeregtes Uranyl(VI) und infolge dessen mehr  $^3\Delta$ -Uranyl (Aufbaukinetik,  $\tau_2$ ). Das finale Abklingen der Transienten-Absorption aller  $^3\Delta$ -Uranyl-Moleküle ( $\tau_3$ ) erfolgt anschließend durch dynamische Löschung, bei dem durch Kollision von diesen mit Fe(II) es zur Redoxreaktion und zur Bildung von  $\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2^+$  und Fe(III) kommt. Das sich akkumulierende Uranyl(V) zerfällt mit der Zeit über eine Disproportionierung in U(IV) und in  $\text{UO}_2^{2+}$ , wodurch sich langfristig U(IV) akkumuliert und  $\text{UO}_2^{2+}$  verbraucht wird ( $k_{\text{red}}$ ). Das bestimmte  $\tau_3$  entspricht damit indirekt der Fe(II)-konzentrationsabhängigen Löschrates  $1/k_q$ . Das sich ebenfalls akkumulierende  $\text{Fe}^{3+}$  ist langfristig nicht in der Lage das U(IV) wieder zu oxidieren, wodurch, solange die Probe unter anaeroben Bedingungen gehalten wird, Uranyl(VI) nicht regeneriert wird.

### Eisenphasen

Die optische Spektroskopie ist ein etabliertes Verfahren für Speziationsuntersuchungen geeigneter, lumineszierender Actinoide (z. B. Cm(III), Uranyl(VI) und auch Lanthanoide wie Eu(III)), deren Lumineszenzeigenschaften von der chemischen Umgebung des Metallions abhängen. Das Potential der Lumineszenzspektroskopie zur Speziationsanalyse wird in zahlreichen Arbeiten im Rahmen dieses Verbundes aber auch der Verbundpartner darüber hinaus deutlich. Bei der Anwesenheit von Eisen(ionen) kommt es jedoch mitunter zur Löschung der Lumineszenz dieser Actinoidionen (auch Lanthanoidionen), was dann jedoch die

Speziationsanalyse erschwert oder gar unmöglich macht (*vide supra*, TAS-Untersuchungen in Gegenwart von Eisenionen).

Eisenphasen finden sich in natürlichen Tongesteinen, können aber auch durch das Endlager (Inventar, Ausbau, verwendeter Zement) selbst in das System eingebracht werden. Daher sind das Verhalten des Eisens und sein Einfluss auf das Lumineszenzverhalten der Actinoidionen (Lanthanoidionen) von Interesse. Da die Lumineszenz selbst aus den chemischen Eigenschaften des Actinoids bzw. Lanthanoids resultiert, deutet jede Beeinflussung dieser Lumineszenz auch auf eine Beeinflussung der Speziation des Actinoidions hin.

#### Herstellung von Eisen(III)-dotierten Nanopartikeln

Polyethylenimin (PEI) wurde so mit MilliQ-Wasser gemischt, dass eine 5 masseprozentige PEI-Stammlösung erhalten wurde. Weiterhin wurden Stammlösungen ( $0.2 \text{ mol L}^{-1}$ ) von Scandium(III)-chlorid, Neodym(III)-chlorid, Ytterbium(III)-chlorid, Eisen(III)-chlorid und Natriumchlorid in MilliQ-Wasser hergestellt. Hierfür wurden – bis auf Natriumchlorid – jeweils die Hexahydrate der Chloride verwendet. Für die Dotierung mit Yb(III), Nd(III) und Fe(III) wurde Sc(III) entsprechend weniger zu der Mischung hinzugefügt. Ein typischer Ansatz wurde folgendermaßen gestaltet: Für Nanopartikel der Zusammensetzung NaSc:Nd<sub>2</sub>:Yb<sub>2</sub>:Fe<sub>10</sub> wurden je 2 mL NaCl-, 1.72 mL ScCl<sub>3</sub>-, 0.04 mL YbCl<sub>3</sub>-, 0.04 mL NdCl<sub>3</sub>- und 0.2 mL FeCl<sub>3</sub>-Stammlösungen zu 12 mL Ethanol gegeben und anschließend mit 4 mL der PEI-Stammlösungen gemischt. Nachdem für 10 Minuten gerührt wurde, wurden 2.5 mmol Ammoniumfluorid (NH<sub>4</sub>F) hinzugegeben. Die Mischung wurde daraufhin in ein Reaktionsgefäß für einen Mikrowellenofen gegeben. Im Mikrowellenofen wurde die Mischung anschließend für 4 Stunden bei 200 °C gerührt. Die erhaltenen Nanopartikel wurden für 15 Minuten mit 8 000 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert und dabei von der Reaktionslösung getrennt. Daraufhin wurde der Überstand dekantiert und die verbleibenden Nanopartikel je zweimal mit Ethanol und zweimal mit Wasser gewaschen. Ein Teil der Nanopartikel wurde in MilliQ-Wasser gelöst und bei 4 °C im Kühlschrank aufbewahrt. Der verbleibende Teil wurde getrocknet und bei Raumtemperatur gelagert. Die Oberfläche der Nanopartikel liegt nach der Synthese mit PEI bedeckt vor. [Nacak2021]

Tabelle II.4.3: Probenzusammensetzungen der Fe(III)-haltigen Modellnanopartikel

<b>Probe: PEI@NaScF<sub>4</sub>: Nd<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup>:Fe<sup>3+</sup></b>	<b>Bezeichnung</b>
PEI@NaScF <sub>4</sub> : 2%Nd <sup>3+</sup> :2%Yb <sup>3+</sup>	NaSc:Nd <sub>2</sub> :Yb <sub>2</sub>
PEI@NaScF <sub>4</sub> : 2%Nd <sup>3+</sup> :4.5%Yb <sup>3+</sup>	NaSc:Nd <sub>2</sub> :Yb <sub>4.5</sub>
PEI@NaScF <sub>4</sub> : 2%Nd <sup>3+</sup> :9%Yb <sup>3+</sup>	NaSc:Nd <sub>2</sub> :Yb <sub>9</sub>
PEI@NaScF <sub>4</sub> : 2%Nd <sup>3+</sup> :18%Yb <sup>3+</sup>	NaSc:Nd <sub>2</sub> :Yb <sub>18</sub>
PEI@NaScF <sub>4</sub> : 2%Nd <sup>3+</sup> :2%Yb <sup>3+</sup> :5%Fe <sup>3+</sup>	NaSc:Nd <sub>2</sub> :Yb <sub>2</sub> :Fe <sub>5</sub>
PEI@NaScF <sub>4</sub> : 2%Nd <sup>3+</sup> :2%Yb <sup>3+</sup> :10%Fe <sup>3+</sup>	NaSc:Nd <sub>2</sub> :Yb <sub>2</sub> :Fe <sub>10</sub>
PEI@NaScF <sub>4</sub> : 2%Nd <sup>3+</sup> :2%Yb <sup>3+</sup> :20%Fe <sup>3+</sup>	NaSc:Nd <sub>2</sub> :Yb <sub>2</sub> :Fe <sub>20</sub>
PEI@NaScF <sub>4</sub> : 2%Nd <sup>3+</sup> :2%Yb <sup>3+</sup> :30%Fe <sup>3+</sup>	NaSc:Nd <sub>2</sub> :Yb <sub>2</sub> :Fe <sub>30</sub>
PEI@NaScF <sub>4</sub> : 2%Nd <sup>3+</sup> :2%Yb <sup>3+</sup> :40%Fe <sup>3+</sup>	NaSc:Nd <sub>2</sub> :Yb <sub>2</sub> :Fe <sub>40</sub>

Aus mechanistischer Sicht kommen verschiedene Möglichkeiten des Einflusses von Eisen auf die Lumineszenz der Actinoidionen in Frage. Vorstellbar ist, dass die Lumineszenz infolge eines äußeren Schweratomeffektes vermindert (oder gar gelöscht) wird. Ebenso können aber auch Redoxvorgänge, die durch Eisen induziert werden, für diese Lumineszenzlöschung verantwortlich sein. Es kann aber auch ein viel einfacherer Mechanismus zugrunde liegen, bei dem die Eisen-Ionen die Funktion eines optischen Filters (Innere-Filter-Effekte) einnehmen. Eisenlösungen sind häufig (gelb bis bräunlich) gefärbt. Vorstellbar ist daher, dass dadurch ein Teil des Anregungs- oder/und emittierten Lichtes durch das Eisen absorbiert wird und daher verantwortlich für die Lumineszenzabnahme ist.

Ist der Mechanismus der Lumineszenzlöschung durch Eisen bekannt, können daraus Schlüsse für die Speziationsanalyse gezogen werden. Besteht keine direkte Beeinflussung der Chemie des Actinoids durch einen Redoxprozess oder auf die Physik desselben durch einen äußeren Schweratomeffekt, lassen sich eventuell geänderte Anregungs-Detektions-Schemata finden, die weiterhin optisch-spektroskopische Verfahren zur Speziationsanalyse ermöglichen. Sollten chemische oder auch physikalische Prozesse eine Rolle spielen, die direkt das Actinoidion beeinflussen, bedeutet das auch wichtige Erkenntnisse für die Speziationsanalyse. So setzt zum Beispiel die Beeinflussung der Lumineszenz durch einen äußeren Schweratomeffekt eine räumliche Nähe zwischen dem schweren Atom (z. B. Eisen) und dem Actinoidion voraus.

Erste Experimente zu dieser Fragestellung wurden in Lösung durchgeführt. Hierbei wurden Eu(III)-Lösungen mit verschiedenen Gehalten an Eisen(III)-Ionen (Fe(III)) hergestellt. Um etwaige Effekte aus der Hydrolyse von Fe(III) und auch von Eu(III) auszuschließen, wurden diese Untersuchungen bei einem pH-Wert von Eins durchgeführt. Von diesen Lösungen wurden zeitaufgelöste Lumineszenzspektren aufgenommen. In Abbildung II.4.11 (links) sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen gezeigt. Verglichen wird hier einerseits das Verhältnis der Lumineszenzintensitäten  $I$  als auch der Lumineszenzabklingzeiten  $\tau$  des Eu(III) in Ab- (Index „0“) und Anwesenheit von Eisen(III) (kein Index). Diese Verhältnisse sind als Funktion gemäß einer Stern-Volmer-Auftragung [Stern1919] der Eisenkonzentration aufgetragen. Dabei zeigt sich, dass das Verhältnis der Lumineszenzabklingkonstanten  $\tau_0/\tau$  konstant bei Eins liegt. Die gemessene Lumineszenzintensität hingegen nimmt um circa den Faktor 2.2 ab ( $I_0/I$ ). Dieses Verhalten lässt sich damit erklären, dass die Eu(III)-Lumineszenz nicht durch Fe(III)-Ionen als solche beeinflusst wird; jedoch führt die Anwesenheit von Fe(III) zu einem Inneren-Filter-Effekt, bei dem Teile des Anregungs- und/oder emittierten Lichtes (re)absorbiert werden.

Weitergehend wurden nun Systeme untersucht, die neben Eu(III) und Fe(III) noch organische Liganden (Salicylsäure oder Glycolsäure) enthielten. In Abbildung II.4.11 (rechts) sind die sich ergebenden Lumineszenzintensitäts- als auch Lumineszenzabklingverhältnisse gezeigt. Durch die organischen Liganden kommt es zur Komplexbildung des Eu(III). Bei Anwesenheit von Glycolsäure findet sich eine vergleichbare Abhängigkeit der beiden Verhältnisse.

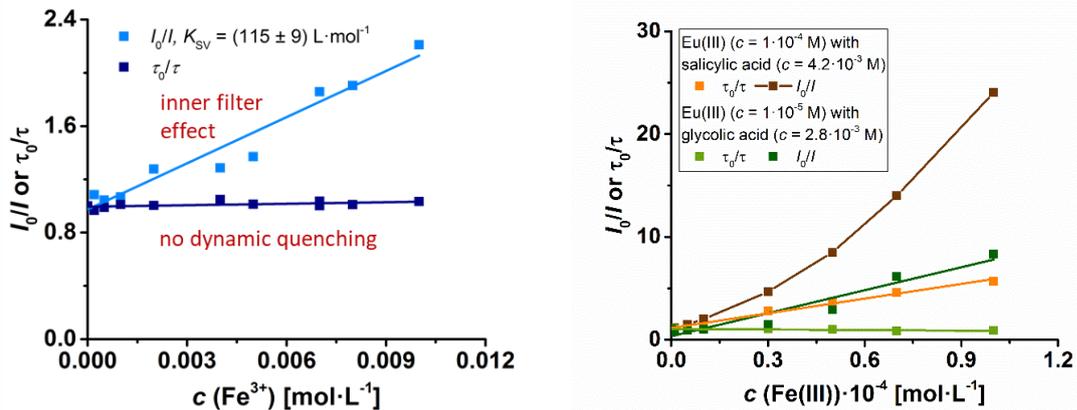


Abbildung II.4.11: Einfluss der Gegenwart von Eisen(III)-Ionen ( $Fe^{3+}$ ) auf die Lumineszenz von Eu(III). Links: Eu(III) in Gegenwart von  $Fe(III)$  ( $pH = 1$ ). Rechts: Eu(III) in Komplexen mit Salicylsäure und Glykolsäure in Anwesenheit von  $Fe(III)$  in verschiedenen Konzentrationen.

Auch hier zeigt sich keine Abhängigkeit der Lumineszenzabklingzeit des Eu(III) von der  $Fe(III)$ -Konzentration. Damit liegt der gleiche Schluss nahe, dass lediglich eine (Re)Absorption Ursache für die Abnahme der Eu(III)-Lumineszenz ist. Bei Anwesenheit von Salicylsäure hingegen kommt es zu einer Beeinflussung sowohl des Lumineszenzintensitäts- als auch des Lumineszenzabklingzeit-Verhältnisses durch die Gegenwart der  $Fe(III)$ -Ionen. Hier scheint es noch einen weiteren Effekt – möglicherweise einen Schweratomeffekt – zu geben, der zusätzlich für eine Lumineszenzlöschung sorgt. Hierbei handelt es sich jedoch um eine spezifische Wechselwirkung, die Aussagen zum chemischen Verhalten und damit zur Speziation der in Lösung befindlichen Teilchen erlaubt.

(Re)Absorptionseffekte können vermieden werden, indem für die Untersuchungen Actinoide bzw. Lanthanoide verwendet werden, deren Absorptions- und/oder Lumineszenzemissionsbereich spektralen Bereichen liegen, in denen vorhandene  $Fe(III)$ -Ionen nicht die Intensität des Lumineszenzsignals beeinflussen können.

Ein anderer Spektralbereich für die Untersuchung lässt sich durch die Wahl des Lanthanoid-Ions einstellen. Hierzu wurden Nanopartikel (vgl. Tabelle II.4.3) bestehend aus einem  $NaScF_4$ -Gitter hergestellt, die gezielt mit  $Nd(III)$ - und  $Yb(III)$ -Ionen dotiert wurden. [Nacak2021] Diese beiden Lanthanoide wurden gewählt, um auch mögliche Energietransferprozesse zwischen diesen Lanthanoiden zu untersuchen. Der Einfluss von  $Fe(III)$ -Ionen wurde untersucht, indem verschiedene Proben mit unterschiedlichen Anteilen von  $Fe(III)$ -Ionen dotiert wurden.

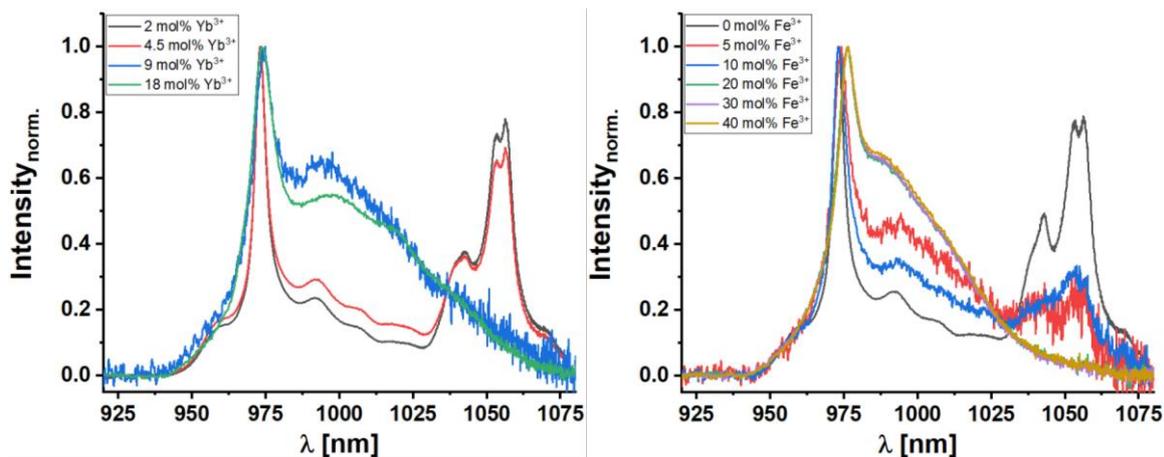


Abbildung II.4.12: Normierte Lumineszenzspektren von (links) den hergestellten Nanopartikel mit verschiedenen Anteilen an Yb(III) und (rechts) der mit zwei Molprozent Yb(III)-dotierten Nanopartikel, bei denen zusätzlich Fe(III) hinzudotiert wurde. Alle Spektren wurden von pulverförmigen Proben aufgenommen. Die Lumineszenz wurde bei 800 nm angeregt.

In Abbildung II.4.12 sind die Lumineszenzspektren nach Anregung dieser Nanopartikel mit Licht der Wellenlänge 800 nm gezeigt. Dieses Licht wird von Nd(III) absorbiert, das darauffolgend einen Teil der Anregungsenergie auf das Yb(III) durch einen Interlanthanoid-Energietransfer (ILET) überträgt. Damit sind im Lumineszenzspektrum sowohl eine Yb(III)-zentrierte Lumineszenz bei hauptsächlich 976 nm als auch eine Nd(III)-zentrierte Emission um 1050 nm zu erkennen. Unabhängig vom Fe(III)-Anteil in diesen Proben, ist die Yb(III)-Lumineszenz deutlich zu erkennen. Die Fe(III)-Ionen führten hier nicht zu einer Löschung der Yb(III)-Lumineszenz. Die Intensität der Lumineszenzemission des Nd(III) zeigte eine Abhängigkeit von der Fe(III)-Ionenkonzentration. Die Ursache hierfür könnte eine Erhöhung der Effizienz des Energietransfers von Nd(III) auf Yb(III) sein. Für NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er-Nanopartikel, die mit Fe(III)-Ionen dotiert waren, konnte aus XRD-Messungen abgeleitet werden, dass sich durch die Erhöhung des Dotierungsanteils der Fe(III)-Ionen das Zellvolumen durch den kleineren Ionenradius des Fe(III) verringert. [Ramasamy2013] Wenn sich das Zellvolumen verringert, nehmen die mittleren Abstände zwischen den Lanthanoid-Ionen ab und damit nimmt die Effizienz des Energietransfers zu. Das zeigt sich in einer Abnahme der Lumineszenzintensität des Nd(III), das in diesem ILET als Donor fungiert.

### Schwingungsspektroskopie an Calicum-Bentonit

#### Probenvorbereitung

Jeweils 0.5 g Calcium-Bentonit wurden in zehn 50-mL-Zentrifugenröhrchen eingewogen. Daraufhin wurden diese in die Handschuhbox eingeschleust, in der die weitere Probenvorbereitung stattfand. Die zehn Proben wurden in zwei Probenserien á fünf Proben aufgeteilt. In jede Probe jeder Probenserie wurden 5 mL Natriumchlorid-Lösung ( $c_{\text{NaCl}} = 2.5 \text{ mol L}^{-1}$ ) gegeben, die jeweils Eu(III)-chlorid in verschiedenen Konzentrationen ( $c_{\text{Eu(III)}} / \text{mol L}^{-1}$ :  $10^{-6}$ ,  $5 \cdot 10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ) enthielt. Diese Verdünnungen wurden aus einer Eu(III)-chlorid-Stammlösung ( $c_{\text{Eu(III),Stamm}} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , aus  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) in  $2.5 \text{ mol L}^{-1}$  Natriumchlorid als Hintergrundelektrolyt hergestellt. Das Wasser (MilliQ) für die Herstellung der 2.5 molaren Natriumchlorid-Lösungen wurde zuvor über Nacht mit Argon begast und anschließend in die Handschuhbox eingeschleust. Die fünf Proben der einen Serie wurden mit

Salzsäure und/oder Natriumhydroxid-Lösung entsprechender Konzentration auf  $pH = 10 \pm 0.1$ , die fünf Proben der anderen Serie auf  $pH = 12 \pm 0.1$  eingestellt. Die  $pH$ -Werte wurden daraufhin etwa täglich kontrolliert und gegebenenfalls nachgestellt. Nach 14 Tagen waren die  $pH$ -Werte konstant. Daraufhin wurden die verschlossenen Zentrifugenröhrchen ausgeschleust, um flüssige und feste Phase durch Zentrifugation (für 30 Minuten bei 7000 Umdrehungen pro Minute) zu trennen. Anschließend wurden die Zentrifugenröhrchen zurück in die Handschuhbox gebracht. Der Überstand wurde dekantiert. Der Feststoff verblieb in den Zentrifugenröhrchen, die in der Handschuhbox in einen Exsikkator überführt wurden. Schließlich wurde dieser ausgeschleust und für zwei Tage bei etwa 6 mbar evakuiert. Die jetzt trockenen Proben wurden für die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zu Tabletten gepresst.

### Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung II.4.13 sind Infrarotspektren der getrockneten Calciumbentonit-Proben dargestellt. Es zeigt sich, dass die Schwingungsspektren nahezu unabhängig vom  $pH$ -Wert und  $\text{Eu(III)}$ -Konzentration der ursprünglichen flüssigen Phase sind.

Zusätzlich zur Infrarotspektroskopie wurden Ramanspektren dieser Proben aufgenommen. Hierzu wurde das getrocknete Calciumbentonit zu Tabletten gepresst. An einem Raman-Mikroskop wurden Ramanspektren an verschiedenen Positionen auf der Tablette gemessen. Diese wurden gemittelt um ein mittleres Ramanspektrum für die Darstellung zu erhalten.

In Abbildung II.4.14 sind diese Ramanspektren (inklusive Standardabweichung) gezeigt, die für Calciumbentonit erhalten wurden, der mit einer Natriumchlorid-Lösung ( $pH = 12$ ,  $2.5 \text{ mol L}^{-1}$ ) in Kontakt stand. Aus den Messungen ergaben sich zwei charakteristische Ramanspektren.

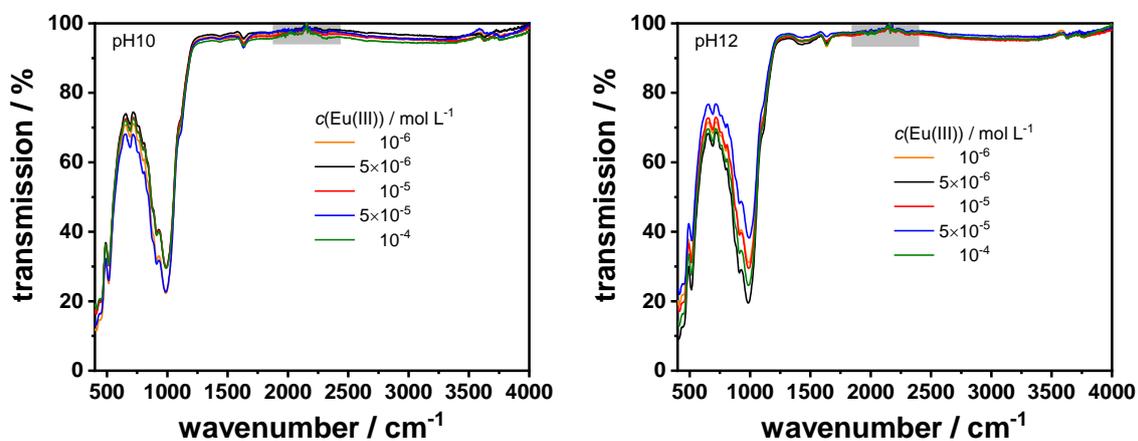


Abbildung II.4.13: FTIR-ATR-Spektren von gepressten Calciumbentonit-Proben bei  $pH = 10$  (links) bzw.  $pH = 12$  (rechts). Der Calciumbentonit stand in Kontakt mit 2.5 molaren Natriumchlorid-Lösungen, die  $\text{Eu(III)}$  in verschiedenen Konzentrationen enthielten. Der graue Bereich markiert eine Signatur auf den Infrarotspektren, die auf den ATR-Kristall zurückzuführen ist.

Aus der RRUFF-Datenbank [RRUFF] wurden die verfügbaren Ramanspektren für die relevanten Minerale herausgesucht und die verschiedenen Ramanspektren zu einem gemittelten Vergleichsspektrum zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die erhaltenen Ramanspektren des Bentonits die größte Ähnlichkeit mit der Quarz- beziehungsweise Muskovit-Gruppe haben. Auch die Unterschiede zwischen den Ramanspektren der Bentonit-Proben, die mit den verschieden konzentrierten  $\text{Eu(III)}$ -Lösungen in Kontakt standen, sind sehr gering. Es ergaben

sich keine Trends, die auf Unterschiede in der Eu(III)-Calciumbentonit-Wechselwirkung zurückgeführt werden konnten. In dem dargestellten Wellenzahlenbereich sind im Wesentlichen die Gerüstschwingungen zu finden. Dass sich diese Schwingungssignatur nicht stark mit dem pH-Wert oder der Anwesenheit von Eu(III)-Ionen ändert, resultiert wahrscheinlich daraus, dass der Großteil der Bentonit-Struktur intakt bleibt. Allerdings zeigten sich im Bereich der OH-Schwingungen zwischen  $3550\text{ cm}^{-1}$  und  $3750\text{ cm}^{-1}$  auch keine Unterschiede, die auf eine pH-Wert-Änderung oder eine Anwesenheit von Eu(III)-Ionen zurückzuführen wären.

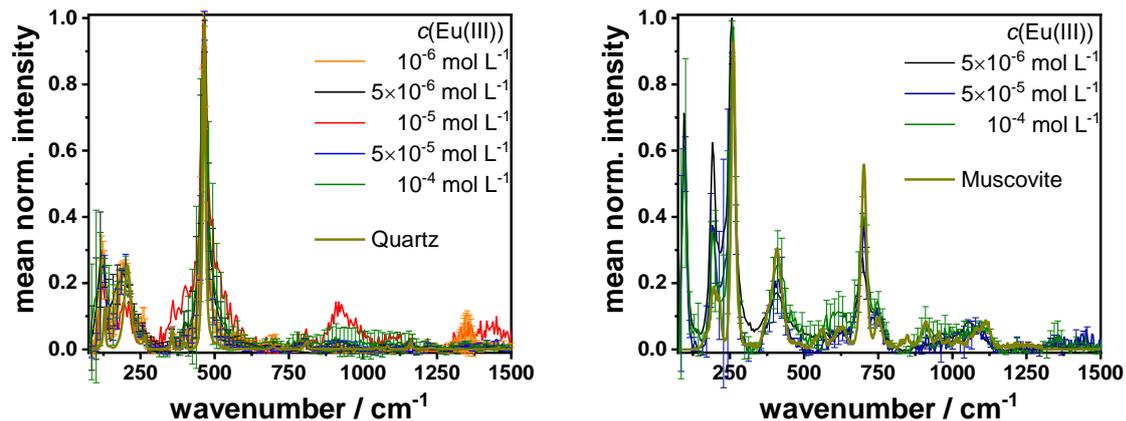


Abbildung II.4.14: Typische Ramanspektren von verschiedenen Punkten der kompaktierten Calciumbentonit-Proben, die in Kontakt mit 2.5 molaren Natriumchlorid-Lösungen ( $\text{pH} = 12$ ) standen, die verschiedene Konzentrationen an Eu(III) enthielten. Zum Vergleich sind gemittelte Spektren aus der RRUFF-Datenbank [RRUFF] für Quarz (links) und Muskovit (rechts) gezeigt.

#### Raman-Spektroskopie an CSH-Phasen

Die Raman-Mikroskopie konnte sehr erfolgreich für die Untersuchung der synthetisierten CSH-Phasen eingesetzt werden. Abbildung II.4.15 zeigt die erhaltenen Raman-Spektren für zwei CSH-Phasen mit unterschiedlichem C/S-Verhältnis. Die Raman-Banden lassen sich nach Black und Garbev et al. verschiedenen Schwingungsmoden zuordnen. [Black2007] Hier zeigen sich je nach C/S-Verhältnis Unterschiede in den Raman-Spektren. Für ein C/S-Verhältnis von 1.3 findet sich bei  $672\text{ cm}^{-1}$  eine Bande, die auf eine symmetrische Biegeschwingung der Silikat-Einheit zurückzuführen. Die symmetrische Streckschwingung der Silikat-Einheiten erscheint bei  $890\text{ cm}^{-1}$  (Q1-Einheiten) beziehungsweise  $1025\text{ cm}^{-1}$  (Q2-Einheiten). Hierbei gibt der Q-Term die Anzahl der  $\text{SiO}_4$ -Nachbarn an. So haben Q1-Silikateinheiten eine  $\text{SiO}_4$ -Gruppe als Nachbar – es kann sich hierbei also um ein Dimer oder eine endständige Silikateinheit handeln – Q2-Einheiten sind entsprechend von zwei Silikateinheiten benachbart. [Jansson2015] Weiterhin kann die Bande bei  $450\text{ cm}^{-1}$  auf eine  $\nu_2$ -Biegeschwingung einer Silikateinheit zurückgeführt werden. Eine Calcium-Sauerstoff(Ca-O)-Gerüstschwingung findet sich bei  $339\text{ cm}^{-1}$ . Für das C/S-Verhältnis von 0.7 lag die Ca-O-Gerüstschwingung bei  $317\text{ cm}^{-1}$ . Die Silikatschwingungen fanden sich bei  $447\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ -Biegeschwingung),  $670\text{ cm}^{-1}$  (symmetrische Biegeschwingung),  $874\text{ cm}^{-1}$  (symmetrische Streckschwingung Q1) und  $1013\text{ cm}^{-1}$  (symmetrische Streckschwingung Q2). Der Vergleich mit der Literatur [Black2007] zeigt eine gute Übereinstimmung. In den Raman-Spektren beider CSH-Phasen ist eine kleine Schulter bei ca.  $1065\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Diese ist wahrscheinlich auf die Ausbildung von

Calciumcarbonat zurückzuführen, da die Proben für die Raman-Messungen aus der Stickstoffatmosphäre der Handschuhbox an die Laborluft gebracht werden mussten.

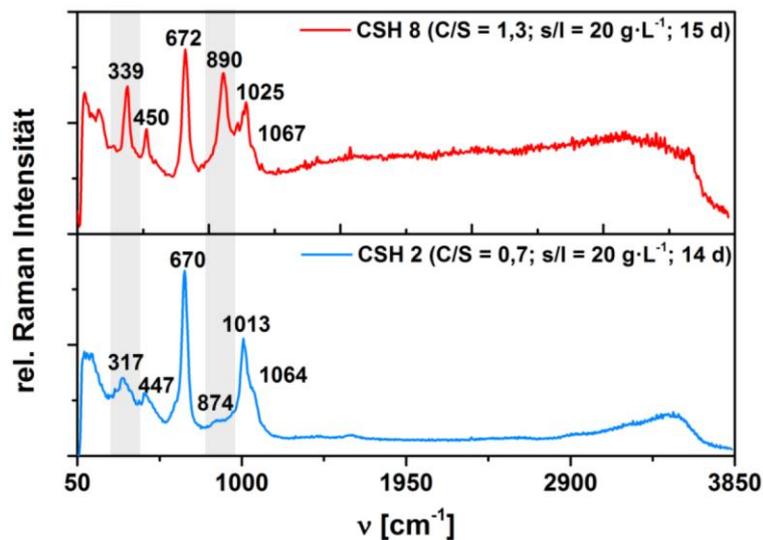
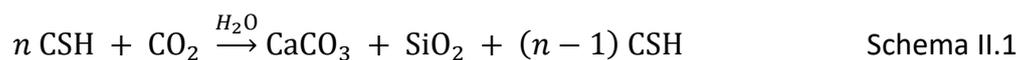


Abbildung II.4.15: Ramanspektren zweier CSH-Phasen. C/S-Verhältnis von 1.3 (oben) und C/S-Verhältnis von 0.7 (unten). Die Proben waren circa zwei Wochen alt.

Dem Einfluss des Kohlendioxids in der Laborluft wurde in einer gesonderten Untersuchung nachgegangen. Hierzu wurden Proben der CSH-Phasen längere Zeit mit Laborluft in Kontakt gebracht. Zu verschiedenen Zeiten wurden Raman-Spektren der Proben aufgenommen. Grundsätzlich kann folgende Reaktion ablaufen, wenn CSH-Phasen mit Labor- oder anderer CO<sub>2</sub>-haltiger Atmosphäre in Kontakt kommen.



Aus dem in den CSH-Phasen enthaltenen Calcium entsteht Calciumcarbonat. Die Bildung des Calciumcarbonats lässt sich sehr gut mittels Raman-Mikroskopie verfolgen. Das Ausbleiben eines Calciumcarbonat-Signals in den Raman-Spektren der CSH-Phasen zeigt, dass die in einer kohlendioxidfreien Atmosphäre synthetisierte CSH-Phase den Anforderungen entspricht und somit für weitere Untersuchungen geeignet ist.

In Abbildung II.4.16 sind Raman-Spektren einer CSH-Phase (CSH7, C/S-Verhältnis 1.3) gezeigt, die bewusst längere Zeit der Laborluft ausgesetzt wurde. Die Intensität der Bande bei 890 cm<sup>-1</sup> nimmt in Folge der Carbonatisierung der CSH-Phase ab. Black und Garbev beobachteten bei CSH-Phasen mit C/S-Verhältnissen von 1.5 und 1.33 zusätzlich eine Verschiebung dieser Bande zu 875 cm<sup>-1</sup> und postulieren hieraus, dass es zur Polymerisation der Q1- Einheiten kommt. [Black2007]

Die gut ausgebildete Schwingungsbande bei 1067 cm<sup>-1</sup> kann dem Carbonat zugeordnet werden. Tlili et al. fanden für das Hexahydrat des Calciumcarbonats eine symmetrische Streckschwingung ν<sub>1</sub> bei 1070 cm<sup>-1</sup>, die sich beim Trocknen zu 1066 cm<sup>-1</sup> (Calciumcarbonat-Monohydrat) verschob. [Tlili2002] Die hier dargestellten Werte sind in guter Übereinstimmung mit dieser Literatur.

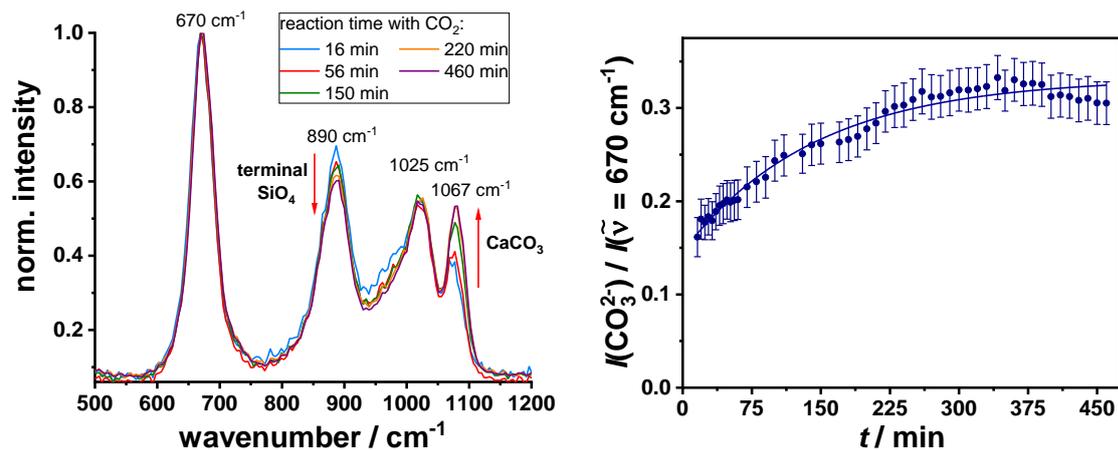


Abbildung II.4.16: Links: Ramanspektren einer CSH(I)-Phase ( $C/S = 1.3$ ) mit unterschiedlichen Kontaktzeiten zu Laborluft. Es ist sehr deutlich die Ausbildung einer neuen Ramanbande bei  $1067 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Aus der Abnahme der Intensität der Ramanbande bei  $890 \text{ cm}^{-1}$  kann die Kinetik der Carbonatisierung untersucht werden. Rechts: Aufgetragen ist das Verhältnis der Ramanintensitäten bei  $1067 \text{ cm}^{-1}$  und  $670 \text{ cm}^{-1}$  (blaue Punkte). Die Fehlerbalken resultieren aus Mehrfachmessungen. An diesen Verlauf wurde eine Exponentialfunktion (durchgezogene blaue Linie) angepasst.

Da die Intensität der Biegeschwingung bei  $670 \text{ cm}^{-1}$  durch die Carbonatisierung nicht beeinflusst wird, kann diese als Referenz genutzt werden, auf die alle Intensitäten normiert werden. Aus der relativen Abnahme der Intensität der Silikat-Schwingung bei  $890 \text{ cm}^{-1}$  konnte somit die Geschwindigkeit der Carbonatisierung verfolgt und hieraus eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für den Prozess nach Schema II.1 abgeleitet werden. Wird davon ausgegangen, dass die  $\text{CO}_2$ -Konzentration konstant ist – was in gut durchlüfteten Laboren wohl gegeben sein dürfte – lässt sich die in Schema II.1 gegebene Reaktion nach einer Reaktion pseudo-erster Ordnung beschreiben. Die Konzentration des Calciumcarbonats und auch die Intensität der Bande bei  $1067 \text{ cm}^{-1}$  ist damit proportional zu  $\exp(-k_{\text{Carb}} \cdot t)$ . Hierbei ist  $k_{\text{Carb}}$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Carbonatisierung unter den gegebenen experimentellen Bedingungen. Die Anpassung einer Exponentialfunktion an die Intensitätsdaten zeigt Abbildung II.4.16 (rechts). Es ließ sich ein Wert von  $k_{\text{Carb}} = (7.0 \pm 0.6) 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  bestimmen. Die Halbwertszeit dieser Reaktion liegt also bei  $(99 \pm 9) \text{ min}$ . Wird davon ausgegangen, dass die CSH-Probe etwa 10 min für eine Raman-Messung der Laborluft ausgesetzt ist (und danach verworfen wird) bleibt die CSH-Phase zu etwa 93 Prozent unverändert. Eine kurzzeitige Gegenwart an Laborluft führte zwar zur Carbonatisierung der CSH-Phasen, trotz allem ließen sich repräsentative Raman-Spektren aufnehmen.

## 2. Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

### Personal

Im Forschungsvorhaben waren 2 Doktorand\*innen und eine technische Mitarbeiterin beschäftigt.

## Sach- und Reisekosten

Im Folgenden werden beispielhaft einige Positionen der im Forschungsvorhaben angefallenen Sachkosten kurz erläutert (weitere Details gern auf Nachfrage):

**Küvetten und Pipetten** wurden in den Laser-basierten Untersuchungen als Probenbehältnisse eingesetzt. Die optischen Eigenschaften des Küvettenmaterials mussten besonders im UV- und sichtbaren Spektralbereich für die geplanten TRLFS-Messungen geeignet sein. Da die Sorptionsexperimente i) unter Inertgas-Atmosphäre und ii) über einen Zeitraum von vielen Wochen/Monaten durchgeführt wurden, mussten die Küvetten auch dementsprechend verschleißbar sein. Die Pipetten wurden für die Herstellung von Maß- und Probenlösungen gebraucht. Da deren Herstellung bedingt durch die hyperalkalinen Bedingungen unbedingt in der Handschuhbox durchgeführt werden mussten, war die Anschaffung eines dafür alleinig genutzten Sets notwendig.

**Optische Komponenten** wie z. B. Spiegel oder optische Filter, Lasertreiber und -module wurden für die Anpassung der Strahlführung und die Abgrenzung von Streulichteinflüssen benötigt. Andere Komponenten wie z. B. Linienstrahler wurden für die Kalibrierung der Spektrographen benötigt, die besonders bei den spektral-hochauflösenden Tieftemperatur-Experimenten notwendig war. Da mit hochintensiver Laserstrahlung gearbeitet wurde, unterliegen die optischen Komponenten einem Verschleiß. Es wurden zunächst vorhandene Bauteile verwendet und wenn diese Alterungserscheinungen zeigten ausgetauscht.

**Filter und Blitzlampen** wurden für den Betrieb der Pump Laserquellen gebraucht. Die Filter werden für die Anpassung/Reinigung des Wassers im Kühlkreislauf verwendet und müssen regelmäßig getauscht werden. Die Blitzlampen sind die Pumpquelle für die eingesetzten Nd:YAG-Laser und unterliegen einem Alterungsprozess, durch den die Leistung der Blitzlampen stetig fällt und schließlich kein Laserbetrieb mehr möglich ist, so dass ein regelmäßiger Austausch notwendig ist, um eine gleichbleibende Laserperformance zu haben.

**Laserschutzbrillen** sind bei den Justierarbeiten z. B. zur Anpassung der Strahlführung unbedingt notwendig, um die Augensicherheit bei diesen Tätigkeiten zu gewährleisten. Die Brillen unterliegen einem Alterungsprozess (z. B. durch Staub-bedingte Kratzer beim Putzen) und verlieren dadurch im Verlauf der Zeit ihre Schutzfunktion, so dass sie ersetzt werden müssen (zu Beginn des Projektes wurden vorhandene genutzt und dann in Abhängigkeit von der Schutzfunktion im Projekt entsprechend ersetzt).

**Chemikalien/Verbrauchsmaterial** wie Lanthanoid-Salze (Ausgangsverbindungen zur Herstellung von CSH-Phasen, Modellverbindungen im Zusammenhang mit Zementzusatzstoffen usw.) wurden u. a. als Lumineszenzsonden oder für die Probenherstellung gebraucht. Andere Posten beinhalten Verbrauchsmaterial wie NMR-Röhrchen, die in den 4-K-TRLFS-Experimenten genutzt wurden oder Quarz-Reagenzgläser für die Langzeit-Untersuchungen an Bentonit-Proben. Ebenso sind dort die Kosten für die Ausrichtung des Verbundtreffens gelistet.

Kosten für die **Dienstreisen** sind für die Teilnahme an den halbjährlichen Verbundtreffen und den Besuch von Fachtagungen entstanden.

## 3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit,

Für den Sicherheitsnachweis eines tiefeingeologischen Endlagers für wärmeentwickelnde hochradioaktive Abfälle werden wissenschaftlich fundierte Daten hinsichtlich der Rückhaltung von Radionukliden im Nahfeld des Endlagers sowie ein mechanistisches Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse benötigt. Das im Rahmen des AnSichT-Vorhabens für ein fiktives Endlager in Norddeutschland mit Unterkreideton als Wirtsgestein entwickelte Standortmodell

NORD beinhaltet u. a., Beton und Bentonit als Teile der geotechnischen Barriere einzusetzen. Die Poren- und Formationswässer der norddeutschen Tonsteinvorkommen besitzen mittlere bis hohe Ionenstärken. Bei Kontakt mit diesen Formationswässern wird der Beton korrodieren und damit das geochemische Milieu im Nahfeld des Endlagers beträchtlich beeinflussen. Sekundärphasen verändern einerseits die Porosität der technischen Barriere und andererseits die Rückhaltung von Radionukliden. Die bei der Betonkorrosion entstehenden hyperalkalinen Lösungen können ihrerseits mit dem Bentonitpuffer sowie mit dem umgebenden Wirtsgestein reagieren und deren Rückhaltevermögen gegenüber Radionukliden stark modifizieren. Neue Betonarten, die ein spezifiziertes Abbindeverhalten sowie z. T. geringe Porositäten aufweisen, enthalten als Zusätze sogenannte „Superplasticizer“, die möglicherweise Radionuklide mobilisieren. Studien, insbesondere aus der Schweiz und Frankreich, betrachten die Rückhaltung von Radionukliden an Zementalterationsphasen bei niedrigen Ionenstärken. Auch bei den Arbeiten im Rahmen von EURATOM bzw. HORIZON 2020 lag/liegt der Fokus auf vergleichsweise niedrigen Ionenstärken. Es war nicht bekannt, ob und wie diese Ergebnisse auf die für das norddeutsche Tongestein charakteristischen Ionenstärken übertragen werden können.

Vor diesem Hintergrund wurden die durchgeführten Arbeiten als Teil des Verbundprojektes geplant und durchgeführt. Da die Untersuchungen besonders der Zementalterationsphasen einen im Verbund zunächst neuen Themenkomplex darstellten, mussten zunächst auch grundlegende Bedingungen hinsichtlich der Herstellung und Alterung der Zementphasen etabliert werden. Im Anschluss daran erfolgte die (fortlaufende) Optimierung der experimentellen Messmethoden. Um die damit in Verbindung stehenden experimentellen Arbeiten dem Anspruch entsprechend durchführen zu können, war der gemachte Personal- und Materialeinsatz (s. o. Punkt 2) notwendig und angemessen.

#### 4. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Durch die Möglichkeit einer, auf der Grundlage von molekularen Prozessen, erstellten mechanistischen Beschreibung der Gesamtheit der physiko-chemischen Wechselwirkungen im Nah- und Fernfeld eines Endlagers wird es möglich sein, die, entsprechend dem Stand der Forschung und Technik, bestmögliche Standortwahl zu treffen. Entscheidungsträger werden damit in die Lage versetzt, innerhalb der Gruppen der verschiedenen Akteure das Vertrauen in die Entscheidungsfindung aufzubauen. Ausführende Institutionen für die Planung und den Bau des Endlagers können bei der Wahl von Materialien und Bemessungen von Barrieren ebenfalls auf einer fundierten Basis handeln. Insgesamt ist so eine verbesserte, wissenschaftlich valide Analyse von Risiken der Endlagerung in den unterschiedlichen potentiellen Wirtsformationen und einer daraus abzuleitenden, auch politisch-gesellschaftlich akzeptierten, Entscheidung möglich.

Mit den im Forschungsvorhaben gemachten wissenschaftlich-technischen Entwicklungen können naturgemäß auch weitere für Endlager relevante Systeme (Tongesteine, techn. Festphasen usw.) des Nah- und Fernfeldes eines potentiellen Endlagers untersucht und bestehende Lücken im (molekularen) Prozessverständnis geschlossen werden. Die methodischen Ansätze sind damit Bestandteil eines „Methoden-Werkzeugkastens“ für die Charakterisierung und Beschreibung endlagerrelevanter Prozessgrößen.

Basierend auf den gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnissen wurden weitere Fragestellungen im Zusammenhang mit Zementalterationsphasen identifiziert, wie z. B. Einbauraten und -wege von Ionen (Actinoiden oder Lanthanoiden) in die CaO-Schicht, Hysterese-Effekte für Sorption vs. Desorption oder die Rolle von erhöhten Kieselsäure-Konzentrationen im Porenwasser im Zuge der Zementalterung. Für die weitere Entschlüsselung von molekularen Prozessen müssen u. a. methodisch-apparative Ansätze optimiert oder gar neu entwickelt werden. Schritte in diese Richtung werden im aktuell anlaufenden Verbundvorhaben „Geochemische Radionuklidrückhaltung an Zementalterationsphasen – Phase II (GRaZ II)“ unternommen.

## 5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Die im Forschungsvorhaben durchgeführten Arbeiten waren der Grundlagenforschung zugeordnet und hatten die Verbesserung des molekularen Prozessverständnisses bzgl. der Wechselwirkungen von (geo)technischen Bestandteilen von Barrieren (Zementalterationsphasen, Bentonit) mit Actinoiden in einem Endlager zum Ziel. Während der Durchführung der experimentellen Arbeiten erfolgte fortlaufend eine Aktualisierung der Literatur- und Datenbankrecherchen zu den thematischen Schwerpunkten des Forschungsvorhabens. In Ergänzung dazu gab es auf den Workshops und (inter)nationalen Konferenzen einen intensiven fachlichen Austausch mit den Kolleg\*innen. Den wissenschaftlichen Gepflogenheiten folgend wurden neue Erkenntnisse in den experimentellen Arbeiten, der Datenauswertung und -analyse entsprechend berücksichtigt.

## 6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

### *Veröffentlichungen*

T. Haubitz, S. Tsushima, R. Steudtner, B. Drobot, G. Geipel, T. Stumpf, M.U. Kumke; J. Phys. Chem. A 122 (2018) 6970 - 6977. "Ultrafast transient absorption spectroscopy of  $\text{UO}_2^{2+}$  and  $[\text{UO}_2\text{Cl}]^+$ ."

K. Burek, F. Krause, M. Schwotzer, A. Nefedov, J. Süssmuth, T. Haubitz, M.U. Kumke, P. Thissen; ACS Sustainable Chem. Eng. 6 (2018) 14669 - 14678. "Hydrophobic properties of calcium-silicate hydrates doped with rare-earth elements."

K. Mueller, H. Foerstendorf, R. Steudtner, et al.; ACS Omega 4 (2019) 8167 - 8177. "Interdisciplinary round-robin test on molecular spectroscopy of the U(VI) acetate system."

K. Burek, J. Dengler, F. Emmerling, I. Feldmann, M.U. Kumke, J. Stroh; ChemistryOpen 8 (2019) 1441 - 1452. "Lanthanide luminescence revealing the phase composition in hydrating cementitious systems."

### *Veröffentlichungen in Vorbereitung*

T. Haubitz, B. Drobot, S. Tsushima, R. Steudtner, T. Stumpf, M.U. Kumke, „Quenching Mechanism of Uranyl(VI) by Chloride and Bromide in Aqueous and Non-Aqueous Solution“

S.M. McGee, M.U. Kumke, „Eu(III) as Spectro-Structural Probe for Time-, pH and Background Electrolyte Dependent Sorption and Phase Alteration on/of Ca-Montmorillonite“

K. Burek, S.M. McGee, S. Lange, G. Deissmann, M.U. Kumke „TRLFS and DFT study on the time dependent sorption of Eu(III) in CSH phases at alkaline conditions“

#### *Bachelor- und Master-Arbeiten*

T. Haubitz, „Transient absorption spectroscopy measurements on organic and inorganic model systems“, 2018

M.M. Weber „Lanthanide(III)-Ions as Sensor for Optical Characterising of Calcium Silicate Hydrate Phases“, Universität Potsdam 2019

S. Dettmann, „Zeitaufgelöste Laserspektroskopie von Europium(III) in Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen“, Universität Potsdam, 2019

I. Sontowksi, „Komplexierung von Europium(III) durch organische Zementzusatzstoffe“, Bachelorarbeit, Universität Potsdam, 2020.

E. Ertürk, „Komplexierung von Europium (III) durch einen organischen Zementzuschlagsstoff unter Berücksichtigung der Alkalität und Salinität“, Masterarbeit, Universität Potsdam, 2021.

#### *Doktorarbeiten*

Katja Burek, „Sorption von Eu(III) an CSH-Phasen“ (Arbeitstitel)

S.M. McGee, „Anwendung der spektro-strukturellen Sonde Eu(III) als physiko-chemisches Analogon: Beispiele aus Litho- und Biosphäre“

T. Haubitz, „Transient Absorption Spectroscopy: An Outstanding Tool for the Investigation of Excited States in Organic and Inorganic Molecules“

## Literatur:

- [Albin1985] Albin, M.; Horrocks, W. D. Europium(III) Luminescence Excitation Spectroscopy. Quantitative Correlation between the Total Charge on the Ligands and the  $7F_0 \rightarrow 5D_0$  Transition Frequency in Europium(III) Complexes. *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (6), 895–900. <https://doi.org/10.1021/ic00200a020>.
- [Arnold2010] Arnold, T.; Großmann, K.; Baumann, N. Uranium Speciation in Biofilms Studied by Laser Fluorescence Techniques. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *396* (5), 1641–1653. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3296-5>.
- [Atkins1992] Atkins, M.; Glasser, F. P.; Kindness, A. Cement Hydrate Phase: Solubility at 25°C. *Cem. Concr. Res.* **1992**, *22* (2–3), 241–246. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(92\)90062-Z](https://doi.org/10.1016/0008-8846(92)90062-Z).
- [Bao2016] Bao, C.; Jiaying, G.; Huixin, Z. Alteration of Compacted GMZ Bentonite by Infiltration of Alkaline Solution. *Clay Miner.* **2016**, *51* (2), 237–247. <https://doi.org/10.1180/claymin.2016.051.2.10>.
- [Binnemans2015] Binnemans, K. Interpretation of Europium(III) Spectra. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *295*, 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
- [Black2007] Black, L.; Breen, C.; Yarwood, J.; Garbev, K.; Stemmermann, P.; Gasharova, B. Structural Features of C-S-H(I) and Its Carbonation in Air - A Raman Spectroscopic Study. Part II: Carbonated Phases. *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, *90* (3), 908–917. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01429.x>.
- [Bradbury2010] Bradbury, M.H.; Baeyens, B. Comparison of the reference Opalinus Clay and MX-80 bentonite sorption data bases used in the Entsorgungsnachweis with sorption data bases predicted from sorption measurements on illite and montmorillonite. *Nagra Technical Report 09-07* **2010**
- [Bro1997] Bro, R. PARAFAC. Tutorial and Applications. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1997**, *38* (2), 149–171. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(97\)00032-4](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(97)00032-4).
- [Bühl2011] Bühl, M.; Sieffert, N.; Chaumont, A.; Wipff, G. Water versus Acetonitrile Coordination to Uranyl. Density Functional Study of Cooperative Polarization Effects in Solution. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (1), 299–308. <https://doi.org/10.1021/ic101950d>.
- [Burek2018] Burek, K.; Krause, F.; Schwotzer, M.; Nefedov, A.; Süßmuth, J.; Haubitz, T.; Kumke, M. U.; Thissen, P. Hydrophobic Properties of Calcium-Silicate Hydrates Doped with Rare-Earth Elements. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (11), 14669–14678. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03244>.
- [Burrows1976] Burrows, H. D.; Formosinho, S. J.; Miguel, M. D. G.; Coelho, F. P. Quenching of the Luminescent State of the Uranyl Ion ( $UO_2^{2+}$ ) by Metal Ions. Evidence for an Electron Transfer Mechanism. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1976**, *72* (7), 163. <https://doi.org/10.1039/f19767200163>.

- [Burrows1990] Burrows, H. D. Electron Transfer from Halide Ions to Uranyl(2+) Excited-State Ions in Aqueous Solution: Formation and Decay of Dihalide Radical Anions. *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (8), 1549–1554. <https://doi.org/10.1021/ic00333a021>.
- [Chikkamath2018] Chikkamath, S.; Patel, M. A.; Kar, A. S.; Raut, V.; Tomar, B. S.; Manjanna, J. Sorption of Eu(III) on Fe–Montmorillonite Relevant to Geological Disposal of HLW. *Radiochim. Acta* **2018**, *106* (12), 971–983. <https://doi.org/10.1515/ract-2018-2947>.
- [CRCHandbook2004] Lide, D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics (84th ed.). *J. Mol. Struct.* **2004**. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(92\)85083-5](https://doi.org/10.1016/0022-2860(92)85083-5).
- [Curti2005] Curti, E.; Kulik, D. A.; Tits, J. Solid Solutions of Trace Eu(III) in Calcite: Thermodynamic Evaluation of Experimental Data over a Wide Range of PH and pCO<sub>2</sub>. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, *69* (7), 1721–1737. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.06.027>.
- [Divet1998] Divet, L.; Randriambololona, R. Delayed Ettringite Formation: The Effect of Temperature and Basicity on the Interaction of Sulphate and C-S-H Phase. *Cem. Concr. Res.* **1998**, *28* (3), 357–363. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00006-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00006-4).
- [Dolder2017] Dolder, F.; Mäder, U.; Jenni, A.; Münch, B. Alteration of MX-80 Bentonite Backfill Material by High-PH Cementitious Fluids under Lithostatic Conditions – an Experimental Approach Using Core Infiltration Techniques. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* **2017**, *443* (1), 281–305. <https://doi.org/10.1144/SP443.10>.
- [Drobot2015] Drobot, B.; Steudtner, R.; Raff, J.; Geipel, G.; Brendler, V.; Tsushima, S. Combining Luminescence Spectroscopy, Parallel Factor Analysis and Quantum Chemistry to Reveal Metal Speciation – a Case Study of Uranyl(VI) Hydrolysis. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (2), 964–972. <https://doi.org/10.1039/C4SC02022G>.
- [Drobot2016] Drobot, B.; Bauer, A.; Steudtner, R.; Tsushima, S.; Bok, F.; Patzschke, M.; Raff, J.; Brendler, V. Speciation Studies of Metals in Trace Concentrations: The Mononuclear Uranyl(VI) Hydroxo Complexes. *Anal. Chem.* **2016**, *88* (7), 3548–3555. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03958>.
- [Evans2008] Evans, N. D. M. Binding Mechanisms of Radionuclides to Cement. *Cem. Concr. Res.* **2008**, *38* (4), 543–553. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.004>.
- [Fan2014] Fan, Q.; Li, P.; Zheng, Z.; Wu, W.; Liu, C. Insights into Sorption Species of Eu(III) on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Bentonite under Different PH: Studies at Macro- and Micro-Scales. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2014**, *299* (3), 1767–1775. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2819-x>.
- [Fernandes2008] Fernandes, M. M.; Stumpf, T.; Rabung, T.; Bosbach, D.; Fanghänel, T. Incorporation of Trivalent Actinides into Calcite: A Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (TRLFS) Study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2008**, *72* (2), 464–474. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.10.015>.

- [Fernandes2015] Fernandes, M. M.; Vér, N.; Baeyens, B. Predicting the Uptake of Cs, Co, Ni, Eu, Th and U on Argillaceous Rocks Using Sorption Models for Illite. *Appl. Geochemistry* **2015**, *59* (1), 189–199. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.05.006>.
- [Fernández2009] Fernández, R. M.; Rodríguez, M.; Virgildela Villa, R.; Cuevas, J. Alteration of Compacted Bentonite by Diffusion of Highly Alkaline Solutions. *Eur. J. Mineral.* **2009**, *21* (4), 725–735. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2009/0021-1947>.
- [Fernández2014] Fernández, R.; Ruiz, A. I.; Cuevas, J. The Role of Smectite Composition on the Hyperalkaline Alteration of Bentonite. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *95* (6), 83–94. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.03.015>.
- [Fernández2018] Fernández, A. M.; Kaufhold, S.; Sánchez-Ledesma, D. M.; Rey, J. J.; Melón, A.; Robredo, L. M.; Fernández, S.; Labajo, M. A.; Clavero, M. A. Evolution of the THC Conditions in the FEBEX in Situ Test after 18 Years of Experiment: Smectite Crystallochemical Modifications after Interactions of the Bentonite with a C-Steel Heater at 100 °C. *Appl. Geochemistry* **2018**, *98* (3), 152–171. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.09.008>.
- [Gaillard2007] Gaillard, C.; Chaumont, A.; Billard, I.; Hennig, C.; Ouadi, A.; Wipff, G. Uranyl Coordination in Ionic Liquids: The Competition between Ionic Liquid Anions, Uranyl Counterions, and Cl<sup>-</sup> Anions Investigated by Extended X-ray Absorption Fine Structure and UV–Visible Spectroscopies and Molecular Dynamics Simulations. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*(12), 4815–4826. <https://doi.org/10.1021/ic061864+>
- [Gaona2011] Gaona, X.; Dähn, R.; Tits, J.; Scheinost, A. C.; Wieland, E. Uptake of Np(IV) by C–S–H Phases and Cement Paste: An EXAFS Study. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (20), 8765–8771. <https://doi.org/10.1021/es2012897>.
- [Gaona2012] Gaona, X.; Kulik, D. A.; Macé, N.; Wieland, E. Aqueous–Solid Solution Thermodynamic Model of U(VI) Uptake in C–S–H Phases. *Appl. Geochemistry* **2012**, *27* (1), 81–95. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.09.005>.
- [Götz2011] Götz, C.; Geipel, G.; Bernhard, G. The Influence of the Temperature on the Carbonate Complexation of Uranium(VI): A Spectroscopic Study. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2011**, *287* (3), 961–969. <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0854-4>.
- [Gould1996] Gould, I. R.; Farid, S. Dynamics of Bimolecular Photoinduced Electron-Transfer Reactions. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29* (11), 522–528. <https://doi.org/10.1021/ar950053z>.
- [Hakanen2006] Hakanen, M.; Ervanne, H. The Influence of Organic Cement Additives on Radionuclide Mobility – A Literature Survey. *POSIVA Working Report 2006-06* **2006**
- [Haubitz2018] Haubitz, T.; Tsushima, S.; Steudtner, R.; Drobot, B.; Geipel, G.; Stumpf, T.; Kumke, M. U. Ultrafast Transient Absorption Spectroscopy of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> and [UO<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122* (35), 6970–6977. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b05567>.

- [Heikola2013] Heikola, T.; Kumpulainen, S.; Vuorinen, U.; Kiviranta, L.; Korkeakoski, P. Influence of Alkaline (PH 8.3–12.0) and Saline Solutions on Chemical, Mineralogical and Physical Properties of Two Different Bentonites. *Clay Miner.* **2013**, *48* (2), 309–329. <https://doi.org/10.1180/claymin.2013.048.2.12>.
- [Hem1961] Hem, J. D. Stability Field Diagrams as Aids in Iron Chemistry Studies. *J. Am. Water Works Assoc.* **1961**, *53* (2), 211–232. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1961.tb00653.x>.
- [Hennig2008] Hennig, C.; Servaes, K.; Nockemann, P.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Wouters, J.; Fluyt, L.; Görrler-Walrand, C.; Van Deun, R. Species Distribution and Coordination of Uranyl Chloro Complexes in Acetonitrile. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (8), 2987–2993. <https://doi.org/10.1021/ic7014435>.
- [Horrocks1979] Horrocks, W.; Sudnick, D. Time-Resolved Europium(III) Excitation Spectroscopy: A Luminescence Probe of Metal Ion Binding Sites. *Science* **1979**, *206* (4423), 1194–1196. <https://doi.org/10.1126/science.505007>.
- [Horrocks1983] Breen, P. J.; Horrocks, W. D. Europium(III) Luminescence Excitation Spectroscopy. Inner-Sphere Complexation of Europium(III) by Chloride, Thiocyanate, and Nitrate Ions. *Inorg. Chem.* **1983**, *22* (3), 536–540. <https://doi.org/10.1021/ic00145a034>.
- [Hug1981] Hug, G. C. Optical Spectra of Nonmetallic Transient Species in Aqueous Solutions. *National Standard Reference Data Series NSRDS-NBS69* **1981**
- [Huittinen2010] Huittinen, N.; Rabung, T.; Andrieux, P.; Lehto, J.; Geckeis, H. A Comparative Batch Sorption and Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Study on the Sorption of Eu(III) and Cm(III) on Synthetic and Natural Kaolinite. *Radiochim. Acta* **2010**, *98* (9–11), 613–620. <https://doi.org/10.1524/ract.2010.1761>.
- [Isaacs2018] Isaacs, M.; Hinchliff, J.; Felipe-Sotelo, M.; Read, D. Factors Affecting the Suitability of Superplasticiser-Amended Cement for the Encapsulation of Radioactive Waste. *Adv. Cem. Res.* **2018**, *30* (5), 216–230. <https://doi.org/10.1680/jadcr.17.00099>.
- [Jansson2015] Jansson, H.; Bernin, D.; Ramser, K. Silicate Species of Water Glass and Insights for Alkali-Activated Green Cement. *AIP Adv.* **2015**, *5* (6), 67167. <https://doi.org/10.1063/1.4923371>.
- [Jozefaciuk2002] Jozefaciuk, G.; Bowanko, G. EFFECT OF ACID AND ALKALI TREATMENTS ON SURFACE AREAS AND ADSORPTION ENERGIES OF SELECTED MINERALS. *Clays Clay Miner.* **2002**, *50* (6), 771–783. <https://doi.org/10.1346/000986002762090308>.
- [Kar2011] Kar, A. S.; Tomar, B. S.; Godbole, S. V.; Manchanda, V. K. Time Resolved Fluorescence Spectroscopy and Modeling of Eu(III) Sorption by Silica in Presence and Absence of Alpha Hydroxy Isobutyric Acid. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2011**, *378* (1–3), 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.01.039>.

- [Kimura1998] Kimura, T.; Kato, Y. Luminescence Study on Hydration States of Lanthanide(III)–Polyaminopolycarboxylate Complexes in Aqueous Solution. *J. Alloys Compd.* **1998**, 275–277 (5), 806–810. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00446-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00446-0).
- [Lerch1929] Lerch, W.; Ashton, F. W.; Bogue, R.-H. The sulfoaluminates of calcium. *J Nat Bur. Stand* **2** **1929**, 715–731.
- [Lerch1946] Lerch, W. The influence of gypsum on the hydration and properties of Portland cement pastes. *Res Lab Portl. Cem Ass Bull RX012* **1946**, 1–41.
- [Lothenbach2010] Lothenbach, B.; Bary, B.; Le Bescop, P.; Schmidt, T.; Leterrier, N. Sulfate Ingress in Portland Cement. *Cem. Concr. Res.* **2010**, 40 (8), 1211–1225. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.04.004>.
- [Macé2013] Macé, N.; Wieland, E.; Dähn, R.; Tits, J.; Scheinost, A. C. EXAFS Investigation on U(VI) Immobilization in Hardened Cement Paste: Influence of Experimental Conditions on Speciation. *Radiochim. Acta* **2013**, 101 (6), 379–389. <https://doi.org/10.1524/ract.2013.2024>.
- [Mandaliev2009] Mandaliev, P.; Dähn, R.; Wehrli, B.; Wieland, E. Macro- and Microspectroscopic Study of Nd (III) Uptake Mechanisms in Hardened Cement Paste. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43 (21), 8462–8468. <https://doi.org/10.1021/es902016q>.
- [Mandaliev2010a] Mandaliev, P.; Dähn, R.; Tits, J.; Wehrli, B.; Wieland, E. EXAFS Study of Nd(III) Uptake by Amorphous Calcium Silicate Hydrates (C–S–H). *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 342 (1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.011>.
- [Mandaliev2010b] Mandaliev, P.; Wieland, E.; Dähn, R.; Tits, J.; Churakov, S. V.; Zaharko, O. Mechanisms of Nd(III) Uptake by 11Å Tobermorite and Xonotlite. *Appl. Geochemistry* **2010**, 25 (6), 763–777. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.01.002>.
- [Mandaliev2011] Mandaliev, P.; Stumpf, T.; Tits, J.; Dähn, R.; Walther, C.; Wieland, E. Uptake of Eu(III) by 11Å Tobermorite and Xonotlite: A TRFES and EXAFS Study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, 75 (8), 2017–2029. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.10.028>.
- [Marcantonatos1979] Marcantonatos, M. D. Mechanism of Interactions between Aquo-Metallic Complexes and the Photoexcited Aquo-Uranyl(VI) Ion. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1979**, 75 (8), 2252. <https://doi.org/10.1039/f19797502252>.
- [Marques2008] Marques Fernandes, M.; Schmidt, M.; Stumpf, T.; Walther, C.; Bosbach, D.; Klenze, R.; Fanghänel, T. Site-Selective Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy of Eu<sup>3+</sup> in Calcite. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 321 (2), 323–331. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.01.017>.
- [Marty2010] Marty, N. C. M.; Fritz, B.; Clément, A.; Michau, N. Modelling the Long Term Alteration of the Engineered Bentonite Barrier in an Underground Radioactive Waste Repository. *Appl. Clay Sci.* **2010**, 47 (1–2), 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.10.002>.

- [Migdisov2018] Migdisov, A. A.; Boukhalfa, H.; Timofeev, A.; Runde, W.; Roback, R.; Williams-Jones, A. E. A Spectroscopic Study of Uranyl Speciation in Chloride-Bearing Solutions at Temperatures up to 250 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2018**, *222* (2), 130–145. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.10.016>.
- [Milodowski2016] Milodowski, A. E.; Norris, S.; Alexander, W. R. Minimal Alteration of Montmorillonite Following Long-Term Interaction with Natural Alkaline Groundwater: Implications for Geological Disposal of Radioactive Waste. *Appl. Geochemistry* **2016**, *66* (3), 184–197. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.12.016>.
- [Morss2006] Morss, L. R.; Edelstein, N.; Fuger, J.; Katz, J. J. The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements (3rd ed.). *Springer Netherlands* **2006** <https://doi.org/10.1007/1-4020-3598-5>
- [Nacak2021] Nacak, S. Synthesis and Characterization of Upconversion Nanoparticles for applications in life sciences. *Dissertation, Potsdam* **2021**
- [Nachbaur1997] Nachbaur, L. Etude de l'influence d'électrolytes sur l'hydratation et la prise du silicate tricalcique, composant principal du ciment Portland. Caractérisation des interactions à l'origine de la prise. *Ph.D. Thesis, Univ. Bourgogne, Dijon, Fr.* **1997**, 1–141.
- [Nguyen-Thanh2014] Nguyen-Thanh, L.; Herbert, H.-J.; Kasbohm, J.; Hoang-Minh, T.; Mählmann, R. F. Effects of Chemical Structure on the Stability of Smectites in Short-Term Alteration Experiments. *Clays Clay Miner.* **2014**, *62* (5), 425–446. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2014.0620506>.
- [Osman2012] Osman, A.; Geipel, G. Luminescence properties of uranyl ions in chloride media in frozen samples. *HZDR Annual Report* **2012**.
- [Patel2019] Patel, M. A.; Kar, A. S.; Kumar, S.; Das, M. K.; Raut, V. V.; Tomar, B. S. Effect of Sulfate on Sorption of Eu(III) by Na-Montmorillonite. *Radiochim. Acta* **2019**, *107* (2), 115–128. <https://doi.org/10.1515/ract-2018-2964>.
- [Piriou1997] Piriou, B.; Fedoroff, M.; Jeanjean, J.; Bercis, L. Characterization of the Sorption of Europium(III) on Calcite by Site-Selective and Time-Resolved Luminescence Spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *194* (2), 440–447. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.5115>.
- [Pointeau2001] Pointeau, I.; Piriou, B.; Fedoroff, M.; Barthes, M.-G.; Marmier, N.; Fromage, F. Sorption Mechanisms of Eu<sup>3+</sup> on CSH Phases of Hydrated Cements. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *236* (2), 252–259. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7411>.
- [Pointeau2004] Pointeau, I.; Landesman, C.; Giffaut, E.; Reiller, P. Reproducibility of the Uptake of U(VI) onto Degraded Cement Pastes and Calcium Silicate Hydrate Phases. *Radiochim. Acta* **2004**, *92* (9–11), 645–650. <https://doi.org/10.1524/ract.92.9.645.55008>.

- [Rabung2005] Rabung, T.; Pierret, M. C.; Bauer, A.; Geckeis, H.; Bradbury, M. H.; Baeyens, B. Sorption of Eu(III)/Cm(III) on Ca-Montmorillonite and Na-Illite. Part 1: Batch Sorption and Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, *69* (23), 5393–5402. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.06.030>.
- [Ramasamy2013] Ramasamy, P.; Chandra, P.; Rhee, S. W.; Kim, J. Enhanced Upconversion Luminescence in NaGdF<sub>4</sub>:Yb,Er Nanocrystals by Fe<sup>3+</sup> Doping and Their Application in Bioimaging. *Nanoscale* **2013**, *5* (18), 8711. <https://doi.org/10.1039/c3nr01608k>.
- [Ramírez2002] Ramírez, S.; Cuevas, J.; Vigil, R.; Leguey, S. Hydrothermal Alteration of “La Serrata” Bentonite (Almeria, Spain) by Alkaline Solutions. *Appl. Clay Sci.* **2002**, *21* (5–6), 257–269. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(02\)00087-X](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(02)00087-X).
- [Razik1989] Razik, A. A.; Ali, F. A.; Attia, F. A. Evaluation of the Stability Constants of Uranyl Association Complexes with Chloride, Fluoride, Bromide, and Sulfate Anions in Solutions of Constant Ionic Strength. *Microchem. J.* **1989**, *39* (3), 258–264. [https://doi.org/10.1016/0026-265X\(89\)90043-X](https://doi.org/10.1016/0026-265X(89)90043-X).
- [Real2007] Réal, F.; Vallet, V.; Marian, C.; Wahlgren, U. Theoretical Investigation of the Energies and Geometries of Photoexcited Uranyl(VI) Ion: A Comparison between Wave-Function Theory and Density Functional Theory. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127* (21), 214302. <https://doi.org/10.1063/1.2814157>.
- [Rickert2007] Rickert, J.; Thielen, G. Einfluss von Langzeitverzögerern auf der Basis von Phosphonsäure auf die Hydratation von Klinker und Zement. *Betontechnische Berichte 2004-2006, Verein Deutscher Zementwerke e.V. (Hrsg.)* **2007**.
- [RRUFF] Lafuente, B.; Downs, R. T.; Yang H.; Stone N. The power of databases: the RRUFF project. *Highlights in Mineralogical Crystallography, T. Armbruster und R.M. Danisi (Hrg.), Berlin, Deutschland, W. De Gruyter* **2015**, 1-30.
- [Saini1989] Saini, R. D.; Bhattacharyya, P. K.; Iyer, R. M. Photoluminescence Studies of the Uranyl Carbonate System. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1989**, *47* (1), 65–81. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(89\)85006-3](https://doi.org/10.1016/1010-6030(89)85006-3).
- [Salvado1999] Salvadó, V.; Escoda, M. L.; de la Torre, F. A Study of the Complex Formation between Trivalent Ions (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) and 2-Phosphonobutane-1,2,4-Tricarboxylic Acid and Their Industrial Applications. *Polyhedron* **1999**, *18* (25), 3275–3280. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(99\)00264-8](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(99)00264-8).
- [Savage2002] Savage, D.; Noy, D.; Mihara, M. Modelling the Interaction of Bentonite with Hyperalkaline Fluids. *Appl. Geochemistry* **2002**, *17* (3), 207–223. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00078-6](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00078-6).
- [Sawaguchi2016] Sawaguchi, T.; Tsukada, M.; Yamaguchi, T.; Mukai, M. Effects of OH<sup>-</sup> Activity and Temperature on the Dissolution Rate of Compacted Montmorillonite under Highly Alkaline Conditions. *Clay Miner.* **2016**, *51* (2), 267–278. <https://doi.org/10.1180/claymin.2016.051.2.12>.

- [Schlegel2004] Schlegel, M. L.; Pointeau, I.; Coreau, N.; Reiller, P. Mechanism of Europium Retention by Calcium Silicate Hydrates: An EXAFS Study. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38* (16), 4423–4431. <https://doi.org/10.1021/es0498989>.
- [Servaes2005] Servaes, K.; Hennig, C.; Van Deun, R.; Görrler-Walrand, C. Structure of [UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> in Acetonitrile. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (22), 7705–7707. <https://doi.org/10.1021/ic051098r>.
- [Sheng2009] Sheng, G. D.; Shao, D. D.; Fan, Q. H.; Xu, D.; Chen, Y. X.; Wang, X. K. Effect of PH and Ionic Strength on Sorption of Eu(III) to MX-80 Bentonite: Batch and XAFS Study. *Radiochim. Acta* **2009**, *97* (11), 621-630. <https://doi.org/10.1524/ract.2009.1656>.
- [Soderholm2011] Soderholm, L.; Skanthakumar, S.; Wilson, R. E. Structural Correspondence between Uranyl Chloride Complexes in Solution and Their Stability Constants. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (19), 4959–4967. <https://doi.org/10.1021/jp111551t>.
- [Sontowski2020] Sontowski, I. Komplexierung von Europium(III) durch organische Zementzusatzstoffe. *Bachelorarbeit, Potsdam* **2020**
- [Stern1919] Stern, O.; Volmer, M. Über die Abklingzeit der Fluoreszenz. *Zeitschrift für Physik* **1919**, *20*, 183-188.
- [Stumpf2001] Stumpf, T.; Bauer, A.; Coppin, F.; Kim, J. II. Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Study of the Sorption of Cm(III) onto Smectite and Kaolinite. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35* (18), 3691–3694. <https://doi.org/10.1021/es001995o>.
- [Stumpf2002] Stumpf, T.; Fanghänel, T. A Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (TRLFS) Study of the Interaction of Trivalent Actinides (Cm(III)) with Calcite. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *249* (1), 119–122. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8251>.
- [Stumpf2004a] Stumpf, T.; Tits, J.; Walther, C.; Wieland, E.; Fanghänel, T. Uptake of Trivalent Actinides (Curium(III)) by Hardened Cement Paste: A Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Study. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *276* (1), 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.014>.
- [Stumpf2004b] Stumpf, T.; Hennig, C.; Bauer, A.; Denecke, M. A.; Fanghänel, T. An EXAFS and TRLFS Study of the Sorption of Trivalent Actinides onto Smectite and Kaolinite. *Radiochim. Acta* **2004**, *92* (3), 133-138. <https://doi.org/10.1524/ract.92.3.133.30487>.
- [Sun2018] Sun, Z.; Chen, Y.; Cui, Y.; Ye, W.; Wu, D. Removal of Europium on GMZ Bentonite Corroded by Young Cement Water at Different Temperatures. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2018**, *318* (2), 1297–1305. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6175-8>.
- [Sun2020] Sun, Z.; Chen, Y.; Shang, Y.; Cui, Y.; Ye, W.; Wu, D. The Sorption Performance of Corroded Gaomiaozi Bentonite by Evolved Cement Water at Different Temperatures: The Case of Europium Removal. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27* (20), 25057–25068. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08895-x>.

- [Sutton2003] Sutton, M.; Warwick, P.; Hall, A. Uranium(VI) Interactions with OPC/PFA Grout. *J. Environ. Monit.* **2003**, 5 (6), 922. <https://doi.org/10.1039/b308554f>.
- [Sylwester1999] Sylwester, E. R.; Allen, P. G.; Zhao, P.; Viani, B. E. Interactions of Uranium and Neptunium With Cementitious Materials Studied by XAFS. *MRS Proc.* **1999**, 608 (5), 307. <https://doi.org/10.1557/PROC-608-307>.
- [Terada2018] Terada, K.; Tani, A.; Harada, S.; Satoh, H.; Hayashi, D. Monte Carlo Analysis of Montmorillonite Particle Structures and Modeling of Dissolution Rate Reduction. *Mater. Res. Express* **2018**, 6 (3), 035514. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf829>.
- [Tertre2006] Tertre, E.; Berger, G.; Simoni, E.; Castet, S.; Giffaut, E.; Loubet, M.; Catalette, H. Europium Retention onto Clay Minerals from 25 to 150°C: Experimental Measurements, Spectroscopic Features and Sorption Modelling. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, 70 (18), 4563–4578. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1568>.
- [Tits2000] Tits, J.; Wieland, E.; Bradbury, M. H.; Dobler, J. P. The uptake of Eu(III) and Th(IV) by cement-type minerals in the alkaline disturbed zone of a nuclear waste repository. *Proc 6th Int Cong Appl Mineral. Göttingen, Ger.* **2000**, 691–694.
- [Tits2003] Tits, J.; Stumpf, T.; Rabung, T.; Wieland, E.; Fanghänel, T. Uptake of Cm(III) and Eu(III) by Calcium Silicate Hydrates: A Solution Chemistry and Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Study. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37 (16), 3568–3573. <https://doi.org/10.1021/es030020b>.
- [Tits2011] Tits, J.; Geipel, G.; Macé, N.; Eilzer, M.; Wieland, E. Determination of Uranium(VI) Sorbed Species in Calcium Silicate Hydrate Phases: A Laser-Induced Luminescence Spectroscopy and Batch Sorption Study. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 359 (1), 248–256. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.03.046>.
- [Tits2014a] Tits, J.; Gaona, X.; Laube, A.; Wieland, E. Influence of the Redox State on the Neptunium Sorption under Alkaline Conditions: Batch Sorption Studies on Titanium Dioxide and Calcium Silicate Hydrates. *Radiochim. Acta* **2014**, 102 (5), 543–553. <https://doi.org/10.1515/ract-2013-2151>.
- [Tits2014b] Tits, J.; Fujita, T.; Harfouche, M.; Dähn, R.; Tsukamoto, M.; Wieland, E. Radionuclide uptake by calcium silicate hydrates: case studies with Th(IV) and U(VI). *PSI report Nr. 14-03*, **2014**.
- [Tits2015] Tits, J.; Walther, C.; Stumpf, T.; Macé, N.; Wieland, E. A Luminescence Line-Narrowing Spectroscopic Study of the Uranium(VI) Interaction with Cementitious Materials and Titanium Dioxide. *Dalt. Trans.* **2015**, 44 (3), 966–976. <https://doi.org/10.1039/C4DT02172J>.
- [Tits2018] Tits, J.; Wieland, E. Actinide Sorption by Cementitious Materials. *PSI report Nr. 18-02*, **2018**.

- [Tlili2002] Tlili, M. M.; Amor, M. Ben; Gabrielli, C.; Joiret, S.; Maurin, G.; Rousseau, P. Characterization of CaCO<sub>3</sub> Hydrates by Micro-Raman Spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33* (1), 10–16. <https://doi.org/10.1002/jrs.806>.
- [Tsushima2010] Tsushima, S.; Götz, C.; Fahmy, K. Photoluminescence of Uranium(VI): Quenching Mechanism and Role of Uranium(V). *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (27), 8029–8033. <https://doi.org/10.1002/chem.201000408>.
- [Wang2004] Wang, Z.; Zachara, J. M.; Yantasee, W.; Gassman, P. L.; Liu, C.; Joly, A. G. Cryogenic Laser Induced Fluorescence Characterization of U(VI) in Hanford Vadose Zone Pore Waters. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38* (21), 5591–5597. <https://doi.org/10.1021/es049512u>.
- [Wang2015] Wang, X.; Sun, Y.; Alsaedi, A.; Hayat, T.; Wang, X. Interaction Mechanism of Eu(III) with MX-80 Bentonite Studied by Batch, TRLFS and Kinetic Desorption Techniques. *Chem. Eng. J.* **2015**, *264* (11), 570–576. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.136>.
- [Werner1978] Werner, H.; Staerk, H.; Weller, A. Solvent, Isotope, and Magnetic Field Effects in the Geminate Recombination of Radical Ion Pairs. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68* (5), 2419–2426. <https://doi.org/10.1063/1.436013>.
- [Wieland2010] Wieland, E.; Macé, N.; Dähn, R.; Kunz, D.; Tits, J. Macro- and Micro-Scale Studies on U(VI) Immobilization in Hardened Cement Paste. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2010**, *286* (3), 793–800. <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0742-y>.
- [Wieland2014] Wieland, E.; Lothenbach, B.; Glaus, M. A.; Thoenen, T.; Schwyn, B. Influence of Superplasticizers on the Long-Term Properties of Cement Pastes and Possible Impact on Radionuclide Uptake in a Cement-Based Repository for Radioactive Waste. *Appl. Geochemistry* **2014**, *49* (25), 126–142. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.002>.
- [Xu2017] Xu, T.; Senger, R.; Finsterle, S. Bentonite Alteration Due to Thermal-Hydro-Chemical Processes During the Early Thermal Period in a Nuclear Waste Repository. *Nucl. Technol.* **2017**, *174* (3), 438–451. <https://doi.org/10.13182/NT11-A11751>.
- [Ye2016] Ye, W. M.; He, Y.; Chen, Y. G.; Chen, B.; Cui, Y. J. Thermochemical Effects on the Smectite Alteration of GMZ Bentonite for Deep Geological Repository. *Environ. Earth Sci.* **2016**, *75* (10), 906. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5716-0>.
- [Yokoyama1976] Yokoyama, Y.; Moriyasu, M.; Ikeda, S. Electron Transfer Mechanism in Quenching of Uranyl Luminescence by Halide Ions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38* (7), 1329–1333. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(76\)80145-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(76)80145-5).
- [Young2013] Young, A. J.; Warwick, P.; Milodowski, A. E.; Read, D. Behaviour of Radionuclides in the Presence of Superplasticiser. *Adv. Cem. Res.* **2013**, *25* (1), 32–43. <https://doi.org/10.1680/adcr.12.00032>.
- [Zement2002] Verein Deutscher Zementwerke e.V. Zement-Taschenbuch 2002. *Verlag Bau+Technik GmbH, Düsseldorf*, **2002**, 50.

- [Zhao2000] Zhao, P.; Allen, P. G.; Sylwester, E. R.; Viani, B. E. The Partitioning of Uranium and Neptunium onto Hydrothermally Altered Concrete. *Radiochim. Acta* **2000**, *88* (9–11), 763–777. <https://doi.org/10.1524/ract.2000.88.9-11.729>.
- [ZHAO2001] Zhao, R.; Pan, P. A Spectrophotometric Study of Fe(II)-Chloride Complexes in Aqueous Solutions from 10 to 100°C. *Can. J. Chem.* **2001**, *79* (2), 131–144. <https://doi.org/10.1139/v01-001>.

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN Noch nicht bekannt	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Abschlussbericht
3. Titel  Geochemische Radionuklidrückhaltung an Zementalterationsphasen (Teilprojekt 6)	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)]  S. Eidner, T. Haubitz, M.U. Kumke, S.M. McGee	5. Abschlussdatum des Vorhabens 30.9.2020
	6. Veröffentlichungsdatum Eingereicht bei PTKA am 30.3.21
	7. Form der Publikation Forschungsbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)  Universität Potsdam, Institut für Chemie (Physikalische Chemie) Karl-Liebknecht-Str. 24-25 14476 Potsdam-Golm	9. Ber. Nr. Durchführende Institution nicht bekannt
	10. Förderkennzeichen <sup>*)</sup> 02E11415F
	11. Seitenzahl  81
13. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi)  11019 Berlin	12. Literaturangaben 115
	14. Tabellen 7
	15. Abbildungen 45
16. Zusätzliche Angaben -	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) -	
18. Kurzfassung In AP1 wurde die Sorption von Eu(III) an CSH-Phasen (Variation des Ca:Si-Verhältnisses, des pH-Wertes, der Ionenstärke) mittels zeitaufgelöster Laserspektroskopie untersucht und die Sorptions- bzw. die Einbaukinetik des Eu(III) als Analogon für Cm(III) und Am(III) untersucht. Durch die Verwendung von chemometrischer Datenanalyse wurden die Spezies-selektiven kinetischen Parameter erhalten und konnten in einem Modell zur Beschreibung des Gesamtprozesses implementiert werden. Im AP2 konnten durch die Kombination verschiedener spektroskopischer und chemometrischer Methoden für ein Ca-Montmorillonit-Eu(III)-System zwei Sorptionsspezies sowie eine Sekundärphasen-Einbauspezies spektroskopisch charakterisiert und ihre Existenz in Abhängig vom pH-Wert und verschiedener Hintergrundelektrolyten nachgewiesen werden. Im AP4 konnte durch die Verwendung der Transienten-Absorptionsspektroskopie ein detailliertes Energieschema des Uranyl(VI)-Ions erstellt werden sowie der <sup>3</sup> Δ-Zustand als lumineszenter Zustand identifiziert werden. Außerdem wurde der Löschmechanismus der Lumineszenz durch Halogenide und Fe(II) als Redoxprozess unter Bildung von Uranyl(V) und der entsprechenden Dihalogenidradikale X <sub>2</sub> <sup>-</sup> aufgeklärt.	
Schlagwörter Zeit- und spektral hochaufgelöste Laserspektroskopie, Lumineszenz, Lanthanoide, CSH-Phasen, Bentonit, Modelliganden, Prozessverständnis, Ionenstärke, Methodenentwicklung	
20. Verlag --	21. Preis --

<sup>\*)</sup> Auf das Förderkennzeichen des BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN not known	2. type of document (e.g. report, publication) Report
3.  Geochemical radio nuclide retardation on cement alteration phases (GRaZ) - Project F	
4. author(s) (family name, first name(s)) S. Eidner, T. Haubitz, M.U. Kumke, S.M. McGee	5. end of project 30.9.2020
	6. publication date submitted for PTKA 30.3.21
	7. form of publication scientific report
8. performing organization(s) (name, address) University of Potsdam, Institute of Chemistry (Physical Chemistry) Karl-Liebknecht-Str. 24-25 14476 Potsdam-Golm	9. originator's report no. ---
	10. reference no. 02E11415F
	11. no. of pages 81
13. sponsoring agency (name, address)  Federal Ministry for Economic Affairs and Energy (BMWi)  11019 Berlin	12. no. of references 115
	14. no. of tables 7
	15. no. of figures 45
16. supplementary notes -	
17. presented at (title, place, date) -	
18. abstract As part of the national collaborative project GRaZ the University of Potsdam carried out laser-based spectroscopic experiments within the overall work packages 1,2 ,and 4. The overall goal was to improved process understanding on a molecular level for the interactions of actinide ions with clay minerals, bentonite as well as cement surfaces using advanced optical methods. In WP1 the sorption of Eu(III) to CSH phases of different composition and at different solvent conditions war investigated. The CSH phases were characterized by complementary analytical methods such as XRD and Raman spectroscopy. Based on the TRLFS data and a chemometric analysis a kinetic model was developed to obtain the rate constants for the different sorption and incorporation processes. In WP2 the interaction of Eu(III) and Ca-montmorillonit was investigated by TRLFS. Here, the incorporation as well as the formation of secondary phases were observed depending on the pH of the medium. In WP4 transient absorptions spectroscopy was implemented as an advanced analytical tool to understand the quenching of uranyl luminescence by halide ions. It could be shown that the formation of a dihalide radical ion is the origin for the observed luminescence reduction.	
19. keywords Time and spectral highly resolved laser spectroscopy, luminescence, lanthanides, CSH phases, bentonite, model ligands, process understanding, ionic strength, development of analytical tools	
20. publisher ---	21. price not known