

Ladungsausgleich in festen Lösungen**

Moritz Schmidt, Thorsten Stumpf,* Maria Marques Fernandes, Clemens Walther und Thomas Fanghänel

Die Bildung von Mischkristallen ist ein in der Natur sehr häufig auftretender Prozess, der bei der Entstehung vieler geologischer Mineralphasen, aber auch bei der Herstellung technischer Produkte, von Zement bis hin zu Halbleitern, eine Rolle spielt. Mischkristalle können als eine Art feste Lösung angesehen werden,^[1] in der ein gelöster Stoff (z. B. ein Metallion) in ein Solvens eingebettet ist, bei dem es sich allerdings nicht um eine Flüssigkeit, sondern um einen Festkörper handelt (im gegebenen Fall die Mineralphase Calcit). In den vergangenen Jahren ist ein steigendes Interesse an Mischkristallphasen zu beobachten,^[2–4] dennoch sind einige grundlegende Prinzipien ihrer Bildung noch nicht verstanden.^[5–7] Eines dieser Prinzipien ist der Ladungsausgleichsmechanismus: Werden Ionen der Matrix durch Fremdionen mit anderer Ladung ersetzt (hier Substitution von Ca^{2+} durch Cm^{3+} oder Eu^{3+}), muss die entstehende Überschussladung kompensiert werden. Verschiedene Reaktionsmechanismen wurden vorgeschlagen,^[8–10] doch bis zum heutigen Zeitpunkt konnte keiner der Mechanismen eindeutig belegt oder widerlegt werden.

Hier zeigen wir am Beispiel von $\text{Cm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ -dotiertem Calcit, dass der Ladungsausgleich durch einen gekoppelten Substitutionsmechanismus^[10] beschrieben werden kann. Dabei werden zwei Ca^{2+} - durch ein Cm^{3+} - und ein Na^{+} -Ion ersetzt. Wird statt Na^{+} das um 30 % größere K^{+} verwendet, wird der Einbau dreiwertiger Ionen stark vermindert oder findet überhaupt nicht statt. Die hier vorgestellten Resultate bezüglich des häufig diskutierten gekoppelten Substitutionsmechanismus helfen, die Bildung von festen Lösungen auf molekularer Ebene zu verstehen.

Sowohl in der Geosphäre als auch in vielen technischen Produkten sind Mischkristalle weit verbreitet. So existieren in der Natur nur die wenigsten Minerale als reine Phasen (vgl. das System Calcit, Dolomit, magnesiumhaltiger Calcit z. B. in Lit. [11,12]). Zudem können viele technische Produkte als Mischkristalle betrachtet werden, unter anderem (dotierte) Halb- und Supraleiter,^[13–15] aber auch scheinbar einfacher Zement.^[16,17]

Calcit ist die thermodynamisch stabile CaCO_3 -Modifikation und kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}c$. Ca^{2+} ist hierbei von sechs Carbonatgruppen oktaedrisch umgeben, die Ca^{2+} über je ein Sauerstoffatom koordinieren. Somit ist die Punktgruppe des Ca^{2+} -Gitterplatzes C_{3v} .^[18] Natürlicher Calcit enthält eine Vielzahl von Verunreinigungen, insbesondere sind Seltene Erden (SEs) häufig in Spurenkonzentrationen zu finden. Es ist bekannt, dass die Verteilung der Verunreinigungen, insbesondere der SEs, Rückschlüsse auf die Umgebung und die Bedingungen bei der Entstehung und Alterung des Calcits zulassen.^[10] Zur Aufklärung des Einbaumechanismus und des damit verbundenen Ladungsausgleichs wurden synthetische Calcite mit Eu^{3+} und Cm^{3+} dotiert. Als SE-Element wurde Eu^{3+} wegen seiner günstigen Fluoreszenzeigenschaften ausgesucht. Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) an Eu^{3+} ist eine häufig angewendete Methode zur Strukturaufklärung von kristallinen und nichtkristallinen Festkörpern.^[19–24] Sowohl der emittierende als auch der Grundzustand des Eu^{3+} sind nicht entartet ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$), daher verursacht jede im System vorhandene Spezies genau eine Emissionslinie. Somit kann die Zahl der nicht-äquivalenten Eu^{3+} -Spezies durch einfaches Abzählen der Emissionslinien ermittelt werden. Sind die entsprechenden Anregungsenergien (d. h. die Peakmaxima) der einzelnen Spezies aus dem Anregungsspektrum bekannt, kann jede Spezies einzeln angeregt werden, um Emissionsspektren aufzunehmen. Dies erfolgt hochselektiv und ohne störende Einflüsse einer anderen Eu^{3+} -Spezies. So kann insbesondere die lokale Koordinationsgeometrie genau bestimmt werden, da die Aufspaltung der 7F_2 -Bande sehr empfindlich auf Veränderungen im Ligandenfeld reagiert („Hypersensitivität“).^[25] Zudem kann die Zahl der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre des Metallions bestimmt werden, indem Spezies-selektiv die Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von der Zeit gemessen wird. Alle hier vorgestellten Messungen zeigen eine zeitlich monoexponentielle Abhängigkeit der Abklingkonstante k ,^[26] die über die Horrocks-Gleichung mit der Zahl der Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre zusammenhängt: $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1.07k - 0.62$.^[27] Die Fluoreszenz des Eu^{3+} ist allerdings eher schwach und somit ungeeignet, Dotierungen im Spurenbereich zu untersuchen. Die Verwendung des homologen

[*] M. Schmidt, Dr. T. Stumpf, Dr. C. Walther
Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 7247-82-3927
E-Mail: thorsten.stumpf@ine.fzk.de

Dr. M. Marques Fernandes
Laboratory for Waste Management, Paul Scherrer Institut
5232 Villigen (Schweiz)

Prof. Dr. T. Fanghänel
European Commission, Joint Research Centre, Institute for Transuranium Elements, Postfach 2340, 76125 Karlsruhe (Deutschland)

Dr. T. Stumpf, Prof. Dr. T. Fanghänel
Physikalisch-Chemisches Institut, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 253, 69120 Heidelberg (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren (HGF) im Rahmen der Helmholtz-Hochschul-Nachwuchsgruppe „Aufklärung geochemischer Reaktionsmechanismen an der Wasser/Mineralphasen-Grenzfläche“ cofinanziert.

5f-Actinoids Curium verringert die Nachweisgrenze der TRLFS auf 10^7 Atomem $^{-2}$, sodass selbst bei Cm^{3+} -Gehalten unter 1 ppm noch unterschiedliche Curiumspezies spektroskopisch unterschieden werden können.^[28–30] Änderungen im Ligandenfeld lassen sich anhand spektraler Verschiebung des ($^6\text{D}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$)-Übergangs beobachten und eine Bestimmung der Zahl der Wasserliganden ist analog zum Eu^{3+} unter Verwendung der Kimura-Gleichung ($n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.65k - 0.88$)^[31] möglich.

Homogen mit Eu^{3+} oder $\text{Cm}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ dotierte Calcitpulver wurden in einem Durchflussreaktor unter stationären Bedingungen (bei konstantem pH-Wert, konstanter Ionenstärke und Temperatur) hergestellt. Zur Synthese der Calcite wurden je drei Lösungen durch den Reaktor gepumpt, in dem die Calcitkeimkristalle vorgelegt wurden: eine Ca^{2+} -Lösung, eine $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ -Lösung und eine $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung. Zur Untersuchung eines möglichen Einflusses des Elektrolyten auf den Ladungsausgleich wurden sowohl die $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ -Lösung als auch die Hintergrundelektrolyten jeweils mit Na^+ oder K^+ angesetzt. Den Cm^{3+} -dotierten Calciten wurde Gd^{3+} zugesetzt, um den Gesamtanteil dreiwertiger Kationen über den Na^+ -Gehalt aus Verunreinigungen der K^+ -Reagentien und Keimkristalle hinaus zu erhöhen. Der ausschließliche Einsatz von Cm^{3+} würde zu optischer Fluoreszenzlöschung führen.

Das Anregungsspektrum des ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$)-Übergangs der Eu^{3+} -dotierten Calcite zeigt drei Signale (Abbildung 1), ent-

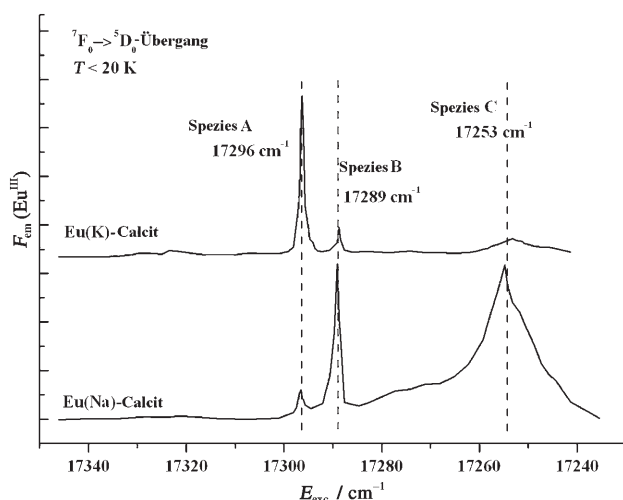


Abbildung 1. Anregungsspektrum des ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$)-Übergangs in $\text{Eu}(\text{K})$ -Calcit und $\text{Eu}(\text{Na})$ -Calcit. Beide Spektren wurden bei Temperaturen < 20 K aufgenommen. $F_{\text{em}}(\text{Eu}^{\text{III}})$: normalisierte Eu^{III} -Fluoreszenzemissionsintensität, E_{exc} : Anregungsenergie.

sprechend drei nichtäquivalenten Spezies A, B und C. Zur Bestimmung des Hydratationsgrads der einzelnen Spezies wurden nach selektiver Anregung bei 17296 cm^{-1} (A), 17289 cm^{-1} (B) und 17253 cm^{-1} (C) Fluoreszenzlebensdauern bestimmt. Die für Spezies A bestimmte, relativ kurze Lebensdauer $\tau_{\text{A}} = 400 \text{ } \mu\text{s}$ ($k_{\text{A}} = 2500 \text{ s}^{-1}$) belegt, dass das Metallion von 1 bis 2 Wassermolekülen koordiniert ist (Horrocks-Gleichung). Demgegenüber sind die Abkling-

konstanten k_{B} und k_{C} zehnmal kleiner, was deutlich zeigt, dass kein Wasser in der ersten Koordinationssphäre der Eu^{3+} -Spezies B und C mehr vorhanden ist (Tabelle 1). Dies deutet darauf hin, dass es sich bei Spezies A um auf der Calcitoberfläche sorbiertes teilhydratisiertes Eu^{3+} handelt, wohingegen Spezies B und C eingebaute Spezies sind, bei denen das Eu^{3+} seine komplette Hydrathülle verloren hat.

Tabelle 1: Eu^{3+} - und Cm^{3+} -Spezies in Calcit.

Wechselwirkung	Symmetrie	$k(\text{Cm-Calcit}) [\text{s}^{-1}]$, $n(\text{H}_2\text{O})^{[a]}$	$k(\text{Eu-Calcit}) [\text{s}^{-1}]$, $n(\text{H}_2\text{O})^{[a]}$
A Sorption	niedrig	1220 ± 165 , 0.5	2174 ± 378 , 1.5
B Einbau	niedrig	688 ± 55 , 0	277 ± 34 , 0
C Einbau	trigonal	217 ± 18 , 0	273 ± 16 , 0

[a] k : Abklingkonstante der $\text{Eu}^{3+}/\text{Cm}^{3+}$ -Fluoreszenz (invers zur Fluoreszenzlebensdauer: $k = \tau^{-1}$).

Weitere Informationen liefert die Feinstruktur der ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)-Emission: Je niedriger die Symmetrie einer Eu^{3+} -Spezies ist, desto stärker ist die Aufspaltung der beobachtbaren Banden. Dadurch können viele Punktsymmetrien eindeutig anhand des Aufspaltungsmusters identifiziert werden.^[19–22, 24–26] Sowohl das Emissionsspektrum der Oberflächenspezies A als auch das der ersten Einbauspezies B sind stark strukturiert und zeigen die Maximalaufspaltung aller Banden (F_1 : dreifach, F_2 : fünffach), was auf eine niedrige Punktsymmetrie der Koordinationssphäre des Eu^{3+} hinweist (Abbildung 2a). Demgegenüber zeigt das Emissionsspektrum der Einbauspezies C nur eine zweifache Aufspaltung des ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$)-Übergangs und eine dreifache Aufspaltung des ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$)-Übergangs. Dies ist das typische Aufspaltungsmuster bei Vorliegen einer C_3 -Symmetrie, die nur geringfügig von der C_{3v} -Symmetrie des Ca^{2+} -Gitterplatzes im Calcit abweicht.^[26] Zusammenfassend konnten eine Oberflächenspezies A und zwei Einbauspezies identifiziert werden. Die Einbauspezies B kann als eine Eu^{3+} -Einbauspezies beschrieben werden, die einen stark verzerrten Gitterplatz besetzt. Die Einbauspezies C hingegen befindet sich auf einem nahezu unbeeinflussten Ca^{2+} -Gitterplatz.

Im Fall der Cm^{3+} -dotierten Calcite werden analoge Spezies wie bei der Eu^{3+} -Dotierung beobachtet. Aufgrund der stärkeren Spin-Bahn-Kopplung der 5f-Elemente gegenüber den 4f-Elementen führt ein stärkeres Ligandenfeld (zunehmende Koordinationsstärke) zu einer signifikanten bathochromen Verschiebung („Rotverschiebung“) des ($^6\text{D}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$)-Übergangs. Da Cm^{III} mit CO_3^{2-} eine stärkere Koordination eingeht als mit H_2O , treten die Einbauspezies B und C bei niedrigeren Energien (16213 bzw. 16015 cm^{-1}) im Anregungsspektrum auf als die Oberflächenspezies A (16526 cm^{-1}) (Abbildung 3). Die Zuordnung der einzelnen Spezies wird durch die beobachteten Lebensdauern gestützt. Alle Ergebnisse bezüglich der Speziesidentifizierung und -charakterisierung sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Zur Aufklärung des Ladungsausgleichsmechanismus wurden weitere Experimente unternommen. Zwei Szenarien sind denkbar: 1) Ladungsausgleich durch Bildung von Leerstellen oder Einbau von Anionen (z. B. OH^-) – in diesem Fall

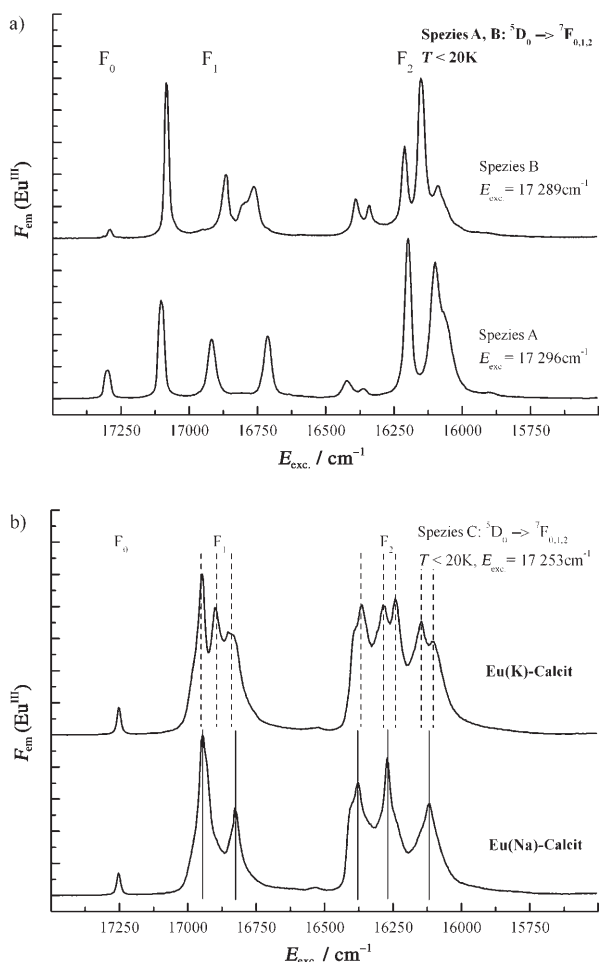


Abbildung 2. a) Fluoreszenzemissionsspektren der Spezies A und B in Eu(Na)-Calcit. Beide Spektren sind stark strukturiert mit der jeweiligen maximalen Aufspaltung aller Banden. b) Fluoreszenzemissionsspektren der Spezies C in beiden Eu-Calcitproben. Die stärkere Aufspaltung der Signale für Eu(K)-Calcit ist auf das Fehlen von Na^+ zurückzuführen.

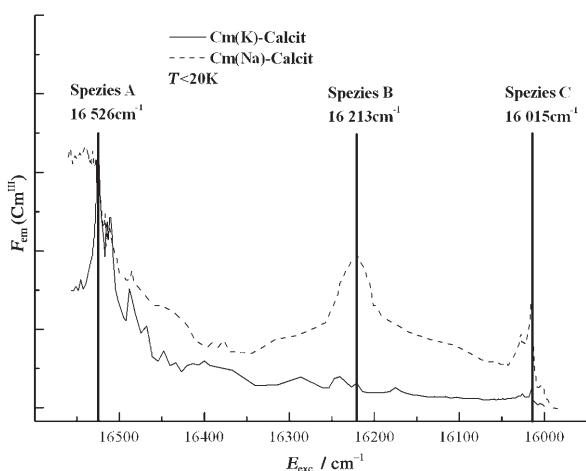


Abbildung 3. Anregungsspektren von Cm(K)-Calcit und Cm(Na)-Calcit im Bereich $15\,980\text{--}16\,550\text{ cm}^{-1}$ bei Temperaturen unter 20 K .

sollte ein Wechsel des Elektrolyten keinerlei Auswirkungen haben. 2) Ladungsausgleich durch Einbau von Na^+ – in diesem Fall muss eine Substitution des Na^+ durch das wesentlich größere K^+ einen erheblichen Effekt auf die beiden eingebauten Spezies B und C haben. Das K^+ -Ion ist etwa 30 % größer als die in etwa gleich großen Ionen Ca^{2+} , Na^+ , Eu^{3+} , Cm^{3+} und Gd^{3+} (Ionenradien bei sechsfacher Koordination (in pm):^[32] Ca^{2+} 114, Eu^{3+} 109, Cm^{3+} 111, Gd^{3+} 108, Na^+ 116, K^+ 152) und passt somit schlecht in die Calcitstruktur.

Der Vergleich der Anregungsspektren der mit Na^+ (Cm(Na)-Calcit) und K^+ (Cm(K)-Calcit) hergestellten Proben belegt den Effekt dieser Substitution am deutlichsten (Abbildung 3). Während für Cm(Na)-Calcit ein Signal für jede der drei Spezies A, B und C beobachtet wird, zeigt das Spektrum des Cm(K)-Calcit nur einen Peak. Das Signal der Sorptionsspezies A ist weiterhin vorhanden, jedoch ist kein Signal einer der Einbauspezies detektierbar. Offensichtlich ist in Abwesenheit von Na^+ ein Ausgleich der Überschussladung des Cm^{3+} nicht länger möglich, wodurch der Einbau in das Calcitgitter verhindert wird. Die Sorption auf der Kristalloberfläche (A) dagegen flexibler und wird durch die Änderung des Elektrolyten nicht beeinträchtigt.

Die Untersuchungen zum Ladungsausgleichsmechanismus mit Europium zeigen ein ähnliches Ergebnis. In die K^+ -Proben wird deutlich weniger Eu^{3+} eingebaut als in die Na^+ -Proben, wie die Anregungsspektren der Eu(K)- und Eu(Na)-Calcite belegen (Abbildung 1). Wiederum wurde die Aufspaltung der ($^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$)-Emissionsbanden nach selektiver Anregung genutzt, um Symmetrieinformationen über Spezies C zu erhalten (Abbildung 2b). Im Unterschied zu dem typischen Aufspaltungsmuster einer C_3 -Symmetrie (ähnlich der C_3 -Symmetrie des Ca^{2+} -Gitterplatzes),^[26] das für Spezies C in Eu(Na)-Calcit beobachtet wurde, zeigt das entsprechende Spektrum des Eu(K)-Calcits die maximale Aufspaltung der F_1 - und F_2 -Banden. Dies bedeutet, dass die Punktsymmetrie in der direkten Umgebung des Eu^{3+} aufgrund der Substitution von Na^+ durch K^+ abnimmt. Mögliche Gründe dafür sind, dass entweder das für die Calcitstruktur zu große K^+ -Ion in direkter Nähe des Eu^{3+} -Zentrums eingebaut wird oder dass von der gekoppelten Substitution auf einen anderen Ladungsausgleichsmechanismus ausgewichen wird, z.B. die Bildung von Leerstellen. Beide Vorgänge führen zu einer Verringerung der Punktsymmetrie. Die andere Einbauspezies B zeigt keinen vergleichbaren Effekt, was auf die generell niedrigere Symmetrie dieser Spezies zurückzuführen ist.

Beim Ersatz von Na^+ durch K^+ in den Syntheselösungen werden mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie folgende Effekte beobachtet:

1. Eine starke Abnahme der Signalintensität beider eingebauter Cm^{3+} -Spezies beim Übergang vom Cm(K)- zum Cm(Na)-Calcit.
2. Bei den Eu-Calciten zeigt sich eine deutliche Änderung der relativen Speziesverteilung zwischen Sorptions- und Einbauspezies. Während das Anregungsspektrum des Eu(K)-Calcits von der Sorptionsspezies A dominiert wird, gehören die beiden intensivsten Peaks im Spektrum des Eu(Na)-Calcits zu den Einbauspezies B und C. Spezies A spielt lediglich eine untergeordnete Rolle.

3. Der Vergleich der Emissionsspektren der Spezies C in Eu(Na)- und Eu(K)-Calcit zeigt eine deutliche Änderung der lokalen Symmetrie des eingebauten Eu^{3+} . Im Na^+ -System findet sich eine trigonale Symmetrie, die verwandt ist mit der C_{3v} -Symmetrie des Ca^{2+} -Gitterplatzes im Calcit. Diese Symmetrie ist im K^+ -System eindeutig niedriger, wie anhand der zusätzlichen Aufspaltung der F1- und F2-Banden zu erkennen ist.

Da diese Effekte ausschließlich mit dem Austausch des Elektrolyten Na^+ gegen K^+ einhergingen, während alle anderen experimentellen Parameter unverändert blieben, ist offensichtlich, dass die Anwesenheit von Na^+ für einen effektiven Einbau dreiwertiger Kationen in die Calcitstruktur erforderlich ist. In Anbetracht dieser Abhängigkeit ist es sinnvoll anzunehmen, dass Na^+ zum Ladungsausgleich herangezogen wird, also je ein Na^+ -Ion für jedes eingebaute dreiwertige Metallion auf einem benachbarten Ca^{2+} -Gitterplatz eingebaut wird (Abbildung 4).

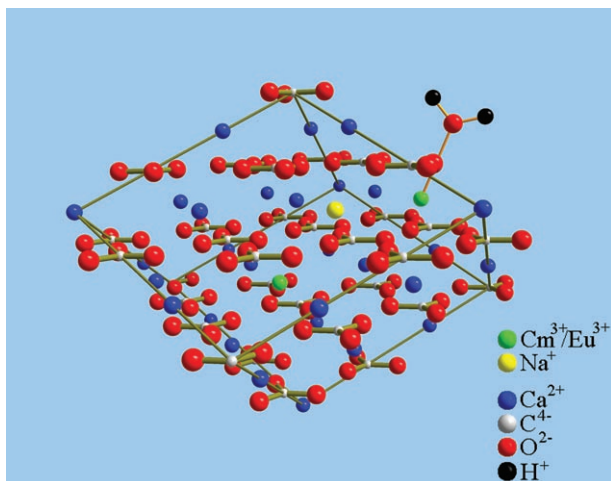


Abbildung 4. Struktur des dotierten Calcits. Ein dreiwertiges Kation (grün, Cm^{3+} oder Eu^{3+}) ist in die Struktur eingebaut, und die hierdurch verursachte Überschussladung wird durch Na^+ (gelb) auf einem benachbarten Gitterplatz kompensiert. Ein weiteres dreiwertiges Kation ist an der Oberfläche sorbiert und wird durch ein Wassermolekül koordiniert.

Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden ausschließlich aus spektroskopischen Messungen, d.h. ohne Hinzuziehung prozessabhängiger makroskopischer Parameter erhalten. Calcit kann als Modellsubstanz einfacher Kristallsysteme betrachtet werden. Es weist ein einfaches Kristallgitter auf, in dem nur ein einziger wohldefinierter Kationenplatz zur Verfügung steht und das keinerlei redoxaktive Bestandteile enthält. Derartige Systeme bieten nur sehr eingeschränkte Optionen zum Ladungsausgleich, sodass unsere Ergebnisse für Calcit als grundlegend gelten dürfen. Da der gefundene Ladungsausgleichsmechanismus auch für andere kristalline Systeme diskutiert worden ist, so etwa für Powellite, Apatit oder komplexere Systeme wie $(\text{Na}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Nb}_{1-(2x/3)}\text{Mg}_{2x/3})\text{O}_3$,^[33–35] sollten diese Ergebnisse auf breiteres Interesse stoßen. Der Beitrag zum molekularen Verständnis der

Mischkristallbildung sollte auf vielen Gebieten – von der Geochemie bis hin zur Halb- und Supraleiterforschung oder auch zur Entwicklung eines „intelligenten Barriersystems“ für die geologische Langzeitlagerung nuklearer Abfälle – von Nutzen sein.

Experimentelles

Um die benötigte spektrale Auflösung zu erreichen, wurden die Proben in einem Helium-gekühlten Kryostaten auf Temperaturen $< 20\text{ K}$ abgekühlt. Die Fluoreszenzanregung erfolgte mit einem XeCl-Excimer-gepumpten Farbstofflaser (direkte Anregung des Eu^{3+} - $^5\text{D}_0$ - und Cm^{3+} - $^6\text{D}_{7/2}$ -Niveaus). Das Fluoreszenzemissionssignal wurde von einem glasfasergekoppelten Multikanalanalysator bestehend aus einem Polychromator mit Gittern von 300, 600 und 1200 Linien mm^{-1} sowie einem Diodenarray zeitaufgelöst detektiert. Das Isotop ^{248}Cm mit einer Halbwertszeit $T_{1/2} = 3.4 \times 10^5$ Jahre wurde verwendet.

Bezüglich weiterer Anwendungen der Tieftemperatur-TRLFS mit Eu^{3+} und Cm^{3+} in kristallinen Wirtssystemen siehe z.B. Lit.^[24,36]

Eingegangen am 19. Dezember 2007,
veränderte Fassung am 11. März 2008
Online veröffentlicht am 9. Juli 2008

Stichwörter: Actinoide · Fluoreszenzsonden · Laserfluoreszenzspektroskopie · Mischkristalle · Seltene Erden

- [1] A. J. Tesoriero, J. F. Pankow, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, 60, 1053.
- [2] J. Bruno, D. Bosbach, D. A. Kulik, A. Navrotsky, *Chemical Thermodynamics of Solid Solutions of Interest in Nuclear Waste Management*, Vol. 10, OECD Publishing, London, **2007**.
- [3] N. Mironova-Ulman, V. Skvortsova, A. Kuzmin, U. Ulmanis, I. Sildos, E. Cazzanelli, G. Mariotto, *Phys. Solid State* **2005**, 47, 1516.
- [4] D. I. Woodward, J. Knudsen, I. M. Reaney, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 104110.
- [5] K. J. Davis, P. M. Dove, J. J. D. Yoreo, *Science* **2000**, 290, 1134.
- [6] A. G. Shtukenberg, Y. O. Punin, P. Azimov, *Am. J. Sci.* **2006**, 306, 553.
- [7] S. L. S. Stipp, J. Konnerup-Madsen, K. Franzreb, D. A. Kulik, H. J. Mathieu, *Nature* **1998**, 396, 356.
- [8] E. Curti, D. A. Kulik, J. Tits, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, 69, 1721.
- [9] L. Z. Lakshtanov, S. L. S. Stipp, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, 68, 819.
- [10] S. J. Zhong, A. Mucci, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, 59, 443.
- [11] R. S. Arvidson, F. T. Mackenzie, *Aquat. Geochem.* **2000**, 6, 249.
- [12] A. Mucci, *Aquat. Geochem.* **2004**, 10, 139.
- [13] C. L. Jia, M. Lentzen, K. Urban, *Science* **2003**, 299, 870.
- [14] S. Kang, A. Goyal, J. Li, A. A. Gapud, P. M. Martin, L. Heatherly, J. R. Thompson, D. K. Christen, F. A. List, M. Paranthaman, D. F. Lee, *Science* **2006**, 311, 1911.
- [15] D. H. Son, S. M. Hughes, Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Science* **2004**, 306, 1009.
- [16] T. Matschei, B. Lothenbach, F. P. Glasser, *Cem. Concr. Res.* **2007**, 37, 118.
- [17] C. S. Walker, D. Savage, M. Tyrer, K. V. Ragnarsdottir, *Cem. Concr. Res.* **2007**, 37, 502.
- [18] R. Warrchow, *Z. Kristallogr.* **1989**, 186, 300.
- [19] K. Binmams, C. Görller-Walrand, *J. Alloys Compd.* **1997**, 250, 326.

- [20] J. A. Capobianco, P. P. Proulx, N. Raspa, D. J. Simkin, D. Krashekovich, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 2856.
- [21] H. Eilers, B. M. Tissue, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 251, 74.
- [22] V. Lavín, P. Babu, C. K. Jayasankar, I. R. Martin, V. D. Rodriguez, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 10935.
- [23] V. Lavín, U. R. Rodriguez-Mendoza, I. R. Martin, V. D. Rodriguez, *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, 319, 200.
- [24] B. Piriou, M. Fedoroff, J. Jeanjean, L. Bercis, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 194, 440.
- [25] D. E. Henrie, R. L. Fellows, G. R. Choppin, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 18, 199.
- [26] C. Görller-Walrand, K. Binnemans in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Hrsg.: K. A. Gschneider, L. Eyring), Elsevier, Amsterdam, **1996**, S. 121.
- [27] W. D. Horrocks, Jr., D. R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 334.
- [28] N. M. Edelstein, R. Klenze, T. Fanghänel, S. Hubert, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 948.
- [29] P. Lindqvist-Reis, C. Apostolidis, J. Rebizant, A. Morgenstern, R. Klenze, O. Walter, T. Fanghänel, R. G. Haire, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 919.
- [30] T. Stumpf, T. Fanghänel, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 249, 119.
- [31] T. Kimura, Y. Kato, H. Takeishi, G. R. Choppin, *J. Alloys Compd.* **1998**, 271–273, 719.
- [32] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751.
- [33] D. Bosbach, T. Rabung, F. Brandt, T. Fanghänel, *Radiochim. Acta* **2004**, 92, 639.
- [34] M. Karbowiak, S. Hubert, *J. Alloys Compd.* **2000**, 302, 87.
- [35] A. Sahu, O. M. Parkash, D. Kumar, *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, 16, 971.
- [36] M. Illemassene, K. M. Murdoch, N. M. Edelstein, J. C. Krupa, *J. Lumin.* **1997**, 75, 77.