

*Mechanische und strukturelle Eigenschaften
strahlengeschädigter Minerale und der Effekt thermisch
induzierter Rekrystallisation am Beispiel von Allanit-
(Ce), Åskagenit-(Nd) und Pyrochlor*

Dissertation

zur Erlangung des

Doktorgrades der Naturwissenschaft (Dr. rer. nat.)

der Naturwissenschaftlichen Fakultät III
Agrar- und Ernährungswissenschaften,
Geowissenschaften und Informatik

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Frau Claudia E. Reissner


Geb. am 23.11.1990 in Wien

Gutachter:

1. Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann

2. Prof. Ronald Miletich

Tag der Verteidigung: 13.10.2021



Danksagung

Ich möchte mich bei Dr. Tobias Beirau und Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann für die Möglichkeit bedanken an diesem spannenden Thema zu forschen, sowie die fortwährende Unterstützung während dieser Arbeit.

Für die erfolgreiche Kooperation möchte ich mich bei Dr. Škoda und Dr. Roddatis bedanken. Bei Prof. Dr. Schweizer und Prof. Giester möchte ich mich dafür bedanken, dass sie mir ihre Geräte zur Verfügung stellten und mir bei den Messungen halfen. Dieses Forschungsprojekt wurde durch die Deutsche Forschungsgesellschaft unter dem Projekt BE 5456/2-1 finanziert, wofür ich meinen Dank ausspreche.

Egal um welche Sorgen oder Probleme es ging, sachlich oder persönlich, ich hatte immer Ansprechpartner, die mir halfen, diese zu überwinden. Das war zunächst die Arbeitsgruppe mit Dr. Stefan Stöber, Dr. Kristoff Svensson, Dr. Sabrina Galluccio, Sophie Kretschmer, Chimednorov Otgonbayar, Leonardo Negrao, Tiago Cortinhas-Alves, Gabriele Kummer und Diana Becher. Darüber hinaus habe ich mich immer auf Input meiner ehemaligen KollegInnen und jetzigen Freunde Dr. Christoph Lenz, Dr. Katharina Scheidl, Astrid Wittwer, Tamina Kreuzhuber und Dr. Gregor Hofer verlassen können.

Die Zeit während der Corona-Pandemie hat dazu geführt, dass persönliche Kontakte mit meiner Familie nur ausgesprochen selten, wenn überhaupt, möglich waren, dennoch haben sich alle immer Zeit genommen für diverse Videogespräche. Dafür danke ich meinen Eltern, Eva und Michael, meinen Brüdern, Alexander und Richard, meinen Schwägerinnen Julia und Nanni, meinen Nichten Emilia und Nika, sowie meinen Neffen Simon und Benjamin.

Ich möchte meinen Eltern im Speziellen danken, dafür, dass sie mir bereits mein ganzes Leben lang gezeigt haben, wie spannend die Welt sein kann, wenn man seiner wissenschaftlichen Neugier folgt.

Diese Arbeit hätte nicht entstehen können ohne die fortwährende Unterstützung, Geduld und das Verständnis meines Verlobten Aaron Goldammer.



Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

I declare under penalty of perjury that this thesis is my own work entirely and has been written without any help from other people. I used inly the sources mentioned and included all the citations correctly both in word or content.

Datum/Date

Unterschrift des Antragstellers/Signature of the applicant

Abstract

Investigating the behavior of crystalline structures during long-lasting radiation damage is of the utmost interest to evaluate possibilities for long-term storage of radioactive waste. In this work, three different minerals, allanite-(Ce), åskagenite-(Nd) and pyrochlore were investigated. Allanite-(Ce) and åskagenite-(Nd) both belong to the epidote supergroup but only allanite-(Ce) contains structural OH-groups. An investigation on the influence of structural OH groups was therefore possible. Pyrochlore was chosen additionally, as the pyrochlore structure is often seen as a potential matrix for radioactive waste. All samples were of natural origin and contained thorium and/or uranium, thus having experienced self-irradiation over long time spans.

To investigate the behavior of structural and mechanical properties in dependence of the degree of structural disorder, all samples were step-wise thermally annealed, thus reordering their structure. To observe changes in the mechanical properties (i.e. hardness and Youngscher Modul) all samples were investigated with nanoindentation. Additionally, three different samples of allanite-(Ce) were examined using DSC–TG–MS, powder X-ray diffraction, infrared spectroscopy and Mössbauer spectroscopy. DSC–TG–MS measurements allowed to follow endothermal and exothermal processes in-situ during thermal annealing. Powder X-ray diffraction and infrared spectroscopy gave clues about the crystallinity of the samples. Mössbauer spectroscopy showed the behavior of iron during thermal annealing.

One åskagenite-(Nd) sample was investigated using DSC–TG–MS, powder X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy for the same reasons.

The crystallinity of three different pyrochlore samples was followed using Raman spectroscopy and photoluminescence spectroscopy.

It could be seen that all samples showed increasing hardness and elastic moduli, with increasing structural order. In allanite-(Ce) and åskagenite-(Nd) this is a continuous process, whereas pyrochlore shows an abrupt rise in crystallinity. By investigating different allanite-(Ce) samples with varying chemistry, as well as comparing these to the åskagenite-(Nd) sample, it was shown that structural water (OH-groups) accelerates the process of recrystallisation.

Mössbauer measurements showed that the distribution of iron on their two positions changes through radiation damage, a process which is reversible through thermal annealing.



Finally, it could be shown that hardness and elastic modulus are sensible parameters for the structural (dis-)order of a sample.

Zusammenfassung

Das Verhalten von kristallinen Strukturen bei andauernder Strahlenschädigung ist von aktuellem Interesse, um die Lagerung von radioaktiven Abfällen verbessern zu können. In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Minerale untersucht, Allanit-(Ce), Åskagenit-(Nd) und Pyrochlor. Allanit-(Ce) und Åskagenit-(Nd) gehören beide der Epidot-Gruppe an, allerdings enthält nur Allanit-(Ce) strukturelle OH-Gruppen. Diese Minerale wurden daher ausgewählt um den Einfluss struktureller OH Gruppen auf den Rekristallisationsprozess zu beobachten. Zusätzlich wurde Pyrochlor untersucht, da die Prochlorstruktur oftmals als potentiell Matrixmaterial für radioaktive Abfälle gesehen wird.

Alle Proben waren natürlicher Herkunft und hatten Thorium und/oder Uran eingebaut, weshalb sie über lange Zeiträume bereits einer Eigenbestrahlung ausgesetzt waren. Um das Verhalten der strukturellen und mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Stärke der strukturellen Unordnung zu untersuchen wurden die Proben schrittweise thermisch behandelt und somit ihre strukturelle Ordnung nach und nach wieder hergestellt. Zur Beobachtung der mechanischen Eigenschaften wurden an allen Proben Nanoindentationsmessungen durchgeführt. Zusätzlich wurden an drei verschiedenen Allanit-(Ce) Proben DSC–TG–MS Messungen, Röntgenpulverdiffraktometrie, Infrarotspektroskopie und Mössbauer Spektroskopie durchgeführt. Dies erlaubte ein zusammenhängendes Bild der Vorgänge bei thermischer Behandlung zu erlangen. Die DSC–TG–MS Messungen gaben Aufschluss über endotherme und exotherme Prozesse. Mittels Röntgendiffraktometrie und Infrarotspektroskopie konnten Rückschlüsse auf die Kristallinität der Probe gezogen werden. Die Mössbauer Spektroskopie zeigt das Verhalten von Eisen bei thermischer Behandlung.

An einer Åskagenit-(Nd) Probe wurden ebenfalls DSC–TG–MS, Röntgenpulverdiffraktometrie und Mössbauer Spektroskopie aus oben genannten Gründen durchgeführt.

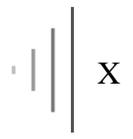
An drei verschiedenen Pyrochlor Proben wurde die Kristallinität mit Hilfe von Raman und Photolumineszenzspektroskopie verfolgt.

Es zeigte sich, dass alle Proben mit steigender struktureller Ordnung auch steigende Härte und E-Module (Youngscher Modul) aufweisen. Bei Allanit-(Ce) und Åskagenit-(Nd) ist dies ein stetiger Übergang, während Pyrochlor eine sprunghafte Rekristallisation vorweist. Durch die Untersuchung verschiedener Allanit-(Ce) Proben mit unterschiedlicher chemischer

Zusammensetzung, sowie dem Vergleich dieser mit der Åskagenit-(Nd) Probe wurde erkannt, dass strukturelles Wasser (OH-Gruppen) den Rekristallisationsprozess beschleunigt.

Die Mössbauer Messungen ergaben ein interessantes Bild bei welchem sich in Allanit-(Ce) die Verteilung des Eisens auf die zwei möglichen Positionen durch die Strahlenschädigung ändert, was bei thermischer Ausheilung umkehrbar ist.

Schlussendlich konnte auch erkannt werden, dass die mechanischen Parameter Härte und E-Modul sensible Parameter für die strukturelle (Un-)Ordnung der Proben ist.



Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Lagerung radioaktiven Abfalls	1
1.2	Strahlenschädigung von Mineralen	3
1.3	Ziele dieser Arbeit	5
1.4	Allanit-(Ce)	7
1.5	Åskagenit-(Nd)	9
1.6	Pyrochlor	10
2.	Methoden	12
2.1	Dynamische Differenzkalorimetrie–Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektrometrie (DSC–TG–MS)	12
2.2	Röntgen Pulverdiffraktometrie (PXRD)	14
2.3	Spektroskopie	17
2.3.1	Raman Spektroskopie	17
2.3.2	Transmissions-Infrarotspektroskopie (IR)	21
2.3.3	Photolumineszenz Spektroskopie (PL)	23
2.3.4	Mössbauer Spektroskopie	26
2.4	Nanoindentation	31
3.	Proben	34
3.1	Allanit-(Ce)	34
3.2	Åskagenit-(Nd)	38
3.3	Pyrochlor	39

4.	Ergebnisse	41
4.1	Allanit-(Ce)	41
4.1.1	Heizzeit.....	41
4.1.2	DSC-TG-MS	41
4.1.3	Röntgenpulverdiffraktometrie	47
4.1.4	Infrarot-Spektroskopie	53
4.1.5	Mössbauer Spektroskopie	55
4.1.6	Nanoindentation	61
4.2	Åskagenit-(Nd).....	65
4.2.1	Heizzeit.....	65
4.2.2	DSC-TG-MS	65
4.2.3	Röntgenpulverdiffraktometrie	67
4.2.4	Mössbauer Spektroskopie	70
4.2.5	Nanoindentation	73
4.3	Pyrochlor	74
4.3.1	Ermittlung der Heizzeit	74
4.3.2	Raman Spektroskopie.....	78
4.3.3	Photolumineszenz Spektroskopie.....	82
4.3.4	Nanoindentation	87
5.	Diskussion	90
5.1	Allanit-(Ce)	90
5.1.1	Unbehandelte Proben	90

5.1.2	Auswirkung der thermischen Behandlung	92
5.2	Åskagenit-(Nd).....	96
5.2.1	Unbehandelte Proben	96
5.2.2	Auswirkung der thermischen Behandlung	96
5.3	Pyrochlor	98
5.3.1	Unbehandelte Proben	98
5.3.2	Auswirkung der thermischen Behandlung	100
6.	Schlussfolgerungen	104
7.	Literaturverzeichnis.....	108
Anhang A: Daten.....		121
Indenter.....		121
Allanit-(Ce)		121
Åskagenit-(Nd).....		127
Pyrochlor		128
Mössbauer Spektroskopie		130
Allanit-(Ce)		130
Åskagenit-(Nd).....		137
Anhang B: Abbildungsverzeichnis.....		139
Anhang C: Tabellenverzeichnis		149
Anhang D: Lebenslauf		152
Anhang E: Publikationsliste		153

1. Einleitung

1.1 Lagerung radioaktiven Abfalls

Die Anzahl der Kernkraftwerke ist global betrachtet im Steigen begriffen (Joskow & Parsons 2012). Es ist davon auszugehen, dass dieser Trend sich nicht ändert, auch, da es Vorschläge gibt, dass die Einhaltung des Klimaabkommens von Paris nur durch Ausbau der nuklearen Energie möglich ist (Akaev & Davydova 2020). Zusätzlich fallen durch die Erneuerung der Atomwaffenarsenale weltweit ebenfalls radioaktive Stoffe an. Eine Erforschung der möglichen Lagerungsbedingungen von solchem radioaktiven Abfall ist daher von hohem Interesse. Der Eintrag von radioaktivem Material in die Natur, was bei fehlerhafter Lagerung eine hohe Wahrscheinlichkeit hat, wurde in größerem Maßstab nach den Kernschmelzen in Fukushima ausführlich untersucht in Bezug auf die Mobilität und Verteilung von Cs-reichen Mikropartikeln, sowie Plutonium (Ikehara et al. 2020, Kurihara et al. 2020, Reinoso-Maset et al. 2020).

In Frankreich, dem Land mit dem höchsten Kernenergieanteil in der Energieversorgung, kommen 72.28 % der erzeugten Energie aus Kernkraftwerken (Velasquez et al. 2020). Weltweit sind bereits im Jahr 2011 über 2000 Tonnen an Plutonium, Neptunium, Americium und Curium an radioaktivem Abfall aus Kernkraftwerken angefallen, etwa 70–80 Tonnen Plutonium pro Jahr (Ewing 2011).

In Kernkraftwerken wird vor allem ^{235}U eingesetzt, ein Isotop mit einer Halbwertszeit von 7.04×10^8 Jahren, sowie ^{239}Pu mit einer Halbwertszeit von 2.4×10^5 Jahren (Ewing 2011). Der verbrauchte Kernbrennstoff besteht hauptsächlich aus UO_2 , aber auch aus ^{239}Pu und ^{237}Np welches eine Halbwertszeit von 2.1×10^6 Jahren hat. Diese beiden Isotope bilden gemeinsam mit Uran den Hauptanteil an strahlendem Material nach 1000 Jahren (Ewing 2008, 2011). Bei der Kernspaltung werden unter anderem ^{137}Cs und ^{90}Sr mit vergleichsweise kurzlebigen Halbwertszeiten von etwa 30 Jahren, aber auch langlebigere Isotope wie ^{99}Tc (Halbwertszeit: 213 Tausend Jahre) und ^{129}I (Halbwertszeit: 16 Millionen Jahre) gebildet (Ewing 2008).

Zur Lagerung dieses hoch-radioaktiven Abfalls wird zurzeit vor allem auf die Suche nach geeigneten geologischen Lagerstätten gesetzt (Ewing 2007a, 2008, 2011). Es wird allerdings auch vorgeschlagen die Strahlung des Materials zuvor mittels sogenannter Brutreaktoren zu verringern indem hier durch Neutronenbestrahlung gemischte Oxide (mixed oxides=MOX) gebildet werden. Eine weitere Möglichkeit ist der Einbau der Actinide in inerte

Matrixbrennstoffe (inert matrix fuel=IMF) (Ewing 2007a, 2008, 2011). Diese MOX und IMF würden anschließend ebenfalls in geologische Lagerstätten eingebracht (Ewing 2007a). Die Suche nach solchen geologischen Lagerstätten ist immer noch eine große Herausforderung der sich in Deutschland momentan die Bundesgesellschaft für Endlagersuche in einem mehrphasigen Programm stellt.

Wenn die Actinide einmal separiert wurden ist eine viel-untersuchte Möglichkeit der Einbau in physikalisch und chemisch langlebige mineralische Keramiken (zB Weber et al. 1997, 1998, Muller & Weber 2001, Farlan et al. 2007). Voraussetzungen für so ein Material wäre die Möglichkeit des Einbaus hoher Konzentrationen an Neutronenabsorbern wie Gd und Hf, sowie eine geringe, oder im Optimalfall keine Lösung von Actiniden und Neutronenabsorbern aus dem Material (Vance et al. 2000). Hierzu werden bereits unterschiedlichste Materialien untersucht, wie zum Beispiel Zirkon, Titanit und Pyrochlor (Ewing 2007a, 2008).

1.2 Strahlenschädigung von Mineralen

Minerale die Actinide (z.B. Thorium oder Uran) in ihrer Struktur eingebaut haben werden durch α -, und β -Zerfälle einer Selbstbestrahlung ausgesetzt. Wenn diese über längere Zeit anhält, wird dadurch die Nah-, und Fernordnung der Kristallstruktur zerstört, was schlussendlich zu einer Metamiktisierung des Minerals führt (Ewing et al. 1988, Hawthorne et al. 1991, Weber et al. 1997, 1998, 2009, Muller & Weber 2001, Farnan et al. 2007, Ewing 2007b, 2011).

Bei einem α -Zerfall können mehrere tausend Defekte in einer Struktur auftreten, während es bei einem β -Zerfall meist nur 0.1 Defekte gibt (Ewing 2011).

Während eines α -Zerfalls wird ein α -Partikel (ein ${}^4_2\text{He}^{2+}$ Kern) generiert, und der gesplattene Atomkern wird in die entgegengesetzte Richtung zurückgestoßen, der sogenannte Rückstoßkern (Hawthorne et al. 1991, Ewing et al. 2000, Ewing 2007b, 2011). Das α -Partikel hat eine Energie von etwa 4.5–5.8 MeV und legt 15–22 μm zurück. Auf dieser Strecke, mit steigender Wahrscheinlichkeit gegen Ende des zurückgelegten Weges, stößt es mit einigen hundert Atomen elastisch zusammen. Durch diese Prozesse werden unter anderem Frenckel-Defekte in die Struktur eingebracht (Hawthorne et al. 1991, Ewing 2007b, 2011). Der Rückstoßkern hat eine geringere Energie von nur 70–100 keV und legt nur bis zu 30–40 nm zurück. Auf dieser Strecke finden auf Grund seiner Größe dennoch mehrere tausend Dislokationen anderer Atome statt (Ewing 2007b, 2011).

Beim Zirkon wurden etwa 5000 Dislokationen festgestellt (Salje et al. 2012) was in weiterer Folge zu Kollisionskaskaden führt. Die Überlappung dieser führt zur Bildung aperiodischer Regionen (Hawthorne et al. 1991, Trachenko et al. 2001, Ewing 2007b). Ein fortgeschrittener Strahlenschädigungsprozess führt zu einer Metamiktisierung des Minerals (Hawthorne et al. 1991, Ewing 1994) was einen hohen Grad struktureller Unordnung bedeutet. Ein metamiktischer Zustand beschreibt eine vormals kristalline Struktur welche, z.B. durch Strahlenschädigung, amorphisiert wurde (Pabst 1952). Bevor ein Kristall metamikt wird herrscht eine Koexistenz von defektreichen, kristallinen Regionen neben amorphen Bereichen (Salje et al. 2011). Der Übergang von einem kristallinen zu einem amorphen Material durch Selbstbestrahlung durch in der Struktur vorhandene Actinide kann mittels Nukleation amorpher Keime, welche anwachsen und sich schließlich verbinden, beschrieben werden (Tolédano & Bismayer 2005). Dieser Prozess kann als Phasenübergang beschrieben werden und zeigt in Allanit und Pyrochlor sogenannte „Avalanches“ was ein sprunghaftes Verhalten der Materialeigenschaften darstellt (Beirau et al. 2019).

Der Zustand struktureller Unordnung ist metastabil, weswegen eine Neuordnung der kristallinen Struktur durch thermische Behandlung möglich ist (Vance & Metson 1985, Hawthorne et al. 1991, Paulmann et al. 2000a, Zhang et al. 2002a). Bei solch einer thermischen Behandlung werden die amorphen Regionen rekristallisiert, während in den kristallinen Bereichen, so diese noch vorhanden sind, Strukturdefekte ausgeheilt werden (Janeczek & Eby 1993, Ewing 1994, Paulmann et al. 2000a, Zhang et al. 2002, Bismayer et al. 2010, Salje et al. 2011, 2012).

Minerale welche auf natürliche Weise bei ihrer Entstehung Actinide wie Uran oder Thorium in ihrer Struktur eingebaut haben, sind diesen Strahlenschädigungsprozessen über geologische Zeiträume (mehrere Millionen Jahre, abhängig von dem Alter der Minerale) ausgesetzt. Eine Neuordnung der Struktur durch thermische Behandlung lässt eine Beobachtung des Rekristallisationsprozesses und somit Rückschlüsse auf den Strahlenschädigungsprozess bei lange andauernder Selbstbestrahlung zu. Solche Minerale dienen daher als Modellmaterialien für Langzeitschäden der kristallinen Struktur durch Strahlenschädigung, was zur Erforschung der Immobilisierung radioaktiven Abfalls wichtig ist (Ewing et al. 1988, 2000, Ewing 2007a).

1.3 Ziele dieser Arbeit

In der vorliegenden Arbeit sind die Ergebnisse einer Studie zusammengefasst, welche die Vorgänge in mineralischen Strukturen bei Strahlenschädigung untersucht hat. Dazu wurden natürlich intrinsisch strahlengeschädigte Mineralien ausgewählt, um die Langzeitfolgen radioaktiver Strahlung auf strukturelle und mechanische Eigenschaften betrachten zu können. Die ausgewählten Proben wurden durch thermische Behandlung schrittweise strukturell reorganisiert, um einen Vergleich zwischen stark geschädigten und schwach geschädigten Mineralen herstellen zu können. Es wurden Proben von Allanit-(Ce), Åskagenit-(Nd) und Pyrochlor untersucht.

Es wurde bisher angenommen, dass Wasser den Rekristallisierungsprozess beschleunigt (Zhang et al. 2010, Salje 2010). Um diese Annahme zu überprüfen, wurden drei Allanit-(Ce) Proben untersucht, welche strukturelle OH-Gruppen enthalten. Das natürliche Vorkommen von Thorium in den Proben und die daraus resultierende strukturelle Schädigung erlauben es, das Verhalten einer OH-reichen Phase während der Rekristallisation zu beobachten. Åskagenit-(Nd) gehört ebenso wie Allanit-(Ce) der Epidot-Gruppe an und hat somit eine sehr ähnliche Struktur. Allerdings enthält Åskagenit-(Nd) keine strukturellen OH-Gruppen. Ein Vergleich zweier strukturell und chemisch ähnlicher Phasen im Hinblick auf den Einfluss von vorhandenem OH in der Struktur wurde dadurch ermöglicht.

Als drittes Mineral wurde Pyrochlor ausgewählt, da dieser bis zu ~35 Gew% Pu, sowie Np einbauen kann und als eine vielversprechende Möglichkeit zur Langzeitlagerung radioaktiver Abfälle angesehen wird (Chakoumakos & Ewing 1985, Ewing 1999, Lumpkin et al. 2001, Zhang et al. 2001, Ewing et al. 2004, Hu et al. 2004, Weber et al. 2009, Zhang et al. 2013, Lumpkin et al. 2014, Tang et al. 2020, Wu et al. 2020). Es wurden auch bereits erste Versuche mit auf einer Pyrochlor-Struktur basierten Synroc („Synthetic Rock“) Phase zur Lagerung radioaktiver Stoffe unternommen (Meng et al. 2016, McMaster et al. 2018)

Um die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen wurden mittels Nanoindentation Härte und E-Modul (Youngscher Modul) bestimmt. Bisher gibt es wenig Informationen über das Verhalten der mechanischen Eigenschaften strahlengeschädigter Minerale bei thermischer Behandlung. Chakoumakos et al (1991) und Beirau et al (2016a, 2018) haben in Zirkon eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften bei steigender Strahlenschädigung beobachtet. Passend dazu hat Ewing (1973) in strahlengeschädigten Ti–Nb–Ta Oxiden eine Steigung der Härte und des E-Moduls bei thermischer Behandlung festgestellt.

Strahlengeschädigter Titanit hingegen zeigt bei thermischer Behandlung zunächst eine Verringerung von Härte und E-Modul bevor diese zunehmen (Salje et al. 2011, Beirau et al. 2016b).

Das Verhalten von Eisen (Änderung der Oxidationszustände und Positionen durch thermische Behandlung) wurde mittels Mössbauer Spektroskopie an Allanit-(Ce) und Åskagenit-(Nd) verfolgt. Zur Beobachtung des strukturellen Schädigungsgrades wurden Raman Spektroskopie, Photolumineszenz Spektroskopie, Infrarot Spektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt. Um einen Einblick in die temperaturabhängigen Prozesse zu bekommen wurde zusätzlich Dynamische Differenzkalorimetrie-Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektrometrie eingesetzt. Nicht alle Methoden waren bei allen Proben möglich, Einschränkungen gab es durch das vorhandene Probenmaterial, sowie die erreichbare Signalstärke für die jeweiligen Minerale.

Die Untersuchung der strukturellen und mechanischen Eigenschaften strahlengeschädigter Minerale bei thermisch induzierter Rekristallisation soll Aufschluss über das Verhalten kristalliner Materialien welche über lange Zeiträume (Selbst-)bestrahlung ausgesetzt sind geben.

1.4 Allanit-(Ce)

Der Begriff Allanit umschreibt Minerale der Epidot-Gruppe mit der idealen Zusammensetzung $A^1(Ca)A^2(REE)^{M1,M2}(Al)_2M^3(Fe^{2+})[SiO_4][Si_2O_7]O(OH)$ (Bonazzi et al. 2009). Im Fall von Cer als vorherrschendem Seltenerdelement auf der A2 Position wird dieser als Allanit-(Ce) mit der idealen Zusammensetzung $(Ce,Ca,Y)_2(Al,Fe^{2+},Fe^{3+})_3(SiO_4)_3(OH)$ (Ercit 2002, Armbruster et al. 2006) bezeichnet. Weitere bekannte Variationen sind Allanit-(La), Allanit-(Y) und Allanit-(Nd). Diese sind jeweils nach dem vorherrschenden Seltenerdelement bzw. Yttrium benannt (Ercit 2002).

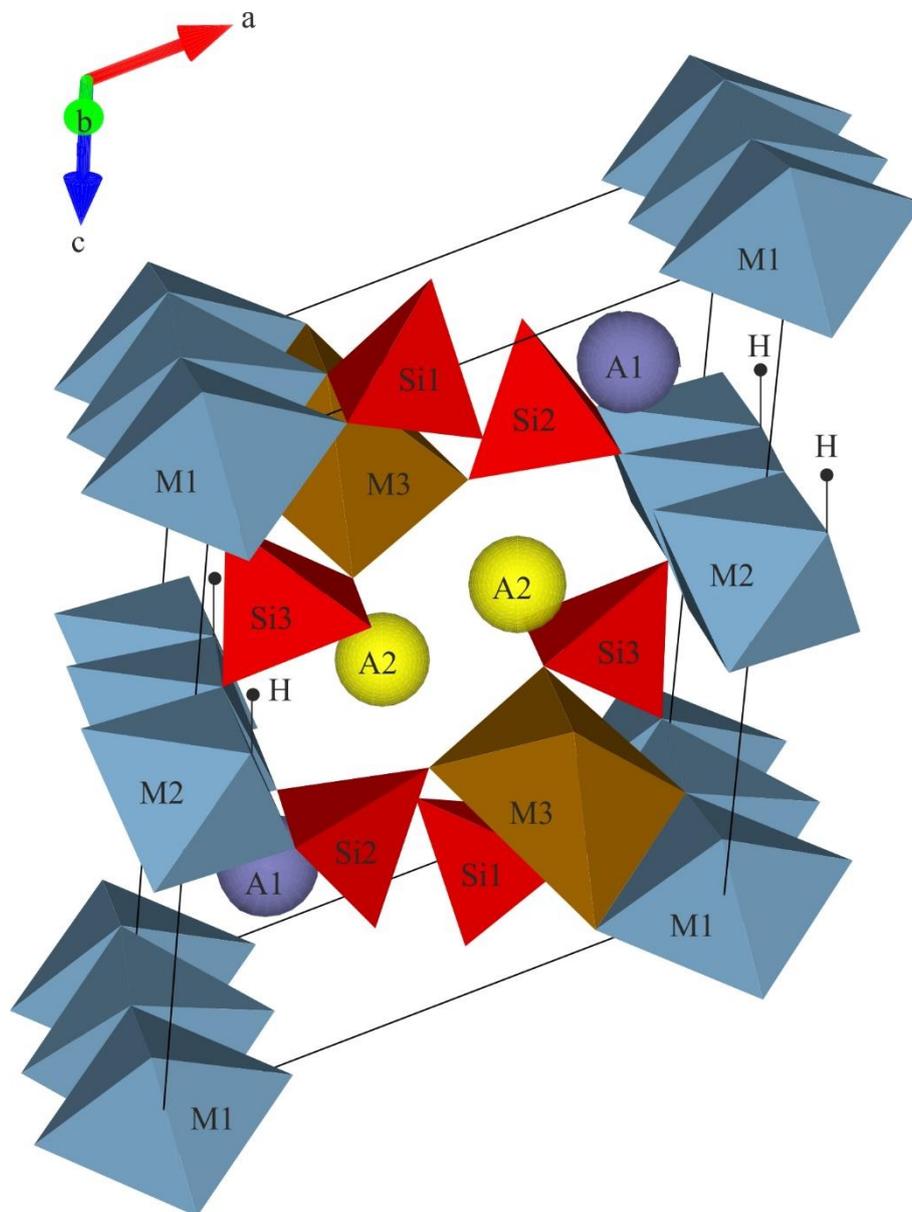


Abbildung 1 Allanit-Struktur mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$ (Das Bild wurde mit Hilfe der VESTA Software (Momma & Izumi 2011) erstellt, Daten aus Dollase 1971). Die Position der H Atome wurden nach Kartashov et al. (2002) anschließend hinzugefügt.

Die Struktur besteht aus zwei Kanten-teilenden Oktaeder-Ketten, sowie angekoppelten SiO_4 und Si_2O_7 Gruppen und einer zusätzlichen Oktaeder-Position. Das Mineral kristallisiert in einer monoklinen ($P2_1/m$) Struktur (Dollase 1971) (Abbildung 1). Auf der M1, und der M2 Position (den Zentralpositionen der Oktaeder-Ketten) können Fe^{3+} , Al^{3+} , und Mn^{3+} eingebaut werden, wohingegen auf der M3 Position (ebenfalls eine oktaedrische Position) hauptsächlich Fe^{2+} , Fe^{3+} und Ti vorkommen. Durch die Verbindung mit den Si-Plätzen bilden sich polyedrische A(1 und 2) Positionen welche meistens Ca, Sr, Mn, Ce, La, Y und andere Lanthanide, sowie U und Th enthalten. Es kann hier aber auch eine Vielzahl an anderen Kationen eingebaut werden (Dollase 1971, Hawthorne 1987, Janeczek & Eby 1993). An das O10 Atom (Teil des M2 Oktaeders) ist ein Wasserstoffatom durch eine kovalente Bindung angedockt (Dollase 1973).

Abhängig von der realen chemischen Zusammensetzung können die Gitterparameter zwischen $a=8.9\text{--}9.0 \text{ \AA}$, $b=5.7\text{--}5.8 \text{ \AA}$, $c=10.1\text{--}10.2 \text{ \AA}$, $\beta=114.8\text{--}116.0^\circ$ variieren (Paulmann & Bismayer 2001).

Allanit kann bis zu 26 Gew% Seltenerdelemente einbauen (Harlov et al. 2002) weswegen er historisch auch abgebaut wurde (z.B. Ehlmann et al. 1964, Maas et al. 1987). Da Allanit auch bis zu 5 Gew% ThO_2 einbauen kann (Exley 1980, Gieré & Sorensen 2004) wurde er auch für geochronologische Datierungen verwendet (z.B. Catlos et al. 2000, Romer & Siegesmund 2003, Gregory et al. 2007, McFarlane 2016, Fu et al. 2017).

Auf Grund von Defekten und dem Einbau von Spurenelementen zeigt Allanit häufig Thermolumineszenzeigenschaften (Mitchell 1973). Das Verhalten bei thermisch induzierter Rekristallisation hängt stark von der Atmosphäre, unter welcher die thermische Behandlung stattfindet, sowie vom Grad der ursprünglichen Strahlenschädigung ab (Janeczek & Eby 1993). Bei einer Temperatur von 1273 K wird die Allanit-Struktur vollständig zerstört (Čobić et al. 2010).

1.5 Åskagenit-(Nd)

Åskagenit-(Nd) wurde 2009 von der IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification als eigenständiges Mineral anerkannt. Es ist ein Mitglied der Epidot-Supergruppe mit der Idealformel $A1^{2+}A2^{3+}M1^{3+}M2^{3+}M3^{3+}(Si_2O_7)(SiO_4)O_2$. Es ist damit der Allanit-Struktur sehr ähnlich, enthält allerdings keine strukturellen OH-Gruppen (vgl. Abbildung 1). Die ideale chemische Formel wurde von Chukanov et al. (2010) mit $Mn^{2+}NdAl_2Fe^{3+}(Si_2O_7)(SiO_4)O_2$ beschrieben. Die Struktur besteht wie beim Allanit aus zwei Kanten-teilenden Oktaeder-Ketten, sowie angekoppelten SiO_4 und Si_2O_7 Gruppen und einer zusätzlichen Oktaeder-Position (vgl. Abbildung 1). Chukanov et al. (2010) stellten fest, dass die A Positionen beim Åskagenit hauptsächlich von Mn besetzt wird, im Gegensatz zu Allanit wo diese vor allem Ca enthält. Außerdem wurde ein höherer Anteil an Fe^{3+} im Verhältnis zu Fe^{2+} entdeckt. Das Mineral kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit den Gitterparametern: $a=8.78 \text{ \AA}$, $b=5.71 \text{ \AA}$, $c=10.02 \text{ \AA}$, $\gamma=114.6^\circ$ (Chukanov et al. 2010). Da dieses Mineral erst 2009 als eigenständiges Mineral anerkannt und bisher nur in der Typlokalität in Schweden gefunden wurde, gibt es bisher kaum publizierte Forschung an Åskagenit.

1.6 Pyrochlor

Die allgemeine Pyrochlorstruktur (ideale Formel: $^{\text{VIII}}\text{A}_2^{\text{VI}}\text{B}_2^{\text{IV}}\text{X}_6^{\text{IV}}\text{Y}$) mit der kubischen Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ ist eine Abwandlung der Fluoritstruktur (AX_2) (Chakoumakos 1984, Hogarth et al. 2000, Glerup et al. 2001, Atencio et al. 2010). Die hexaedrisch koordinierten A Kationen sind in A_2Y Ketten angeordnet, die oktaedrisch koordinierten B Kationen sind in Eckverbundenen BX_6 -Oktaedern angeordnet (Atencio et al. 2010, Ewing et al. 2000, Ewing 2011, Lumpkin et al. 1988) (Abbildung 2).

Die Pyrochlorstruktur ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) kann in unterschiedlichster chemischer Zusammensetzung vorliegen, zurzeit sind etwa 450 chemisch verschiedene Varianten bekannt. Diese Phasen können unter Anderem Lumineszenz, Piezoelektrizität, Ferromagnetismus oder GMR (*Giant Magneto Resistance*) aufweisen, außerdem können sie teilweise als Katalysator wirken (z.B. Yasui et al. 2003, Ewing et al. 2004, Cheng et al. 2009, Matsushira et al. 2013, Öztürk & Sarlalmaz 2019). Synthetische Pyrochlorphasen mit unterschiedlichster chemischer Zusammensetzung wurden bereits in verschiedensten Studien untersucht (z.B. Digeos et al. 2003, Jafar et al. 2014). Die in der Natur vorkommenden Varianten werden nach ihrer Besetzung der B-Kationen Position unterschieden. Bei $\text{Nb} + \text{Ta} > 2\text{Ti}$ und $\text{Nb} > \text{Ta}$ werden sie als Pyrochlore bezeichnet. Ist Tantal vorherrschend spricht man von Mikrolith und bei Titan Dominanz von Betafit (Atencio et al. 2010).

Auch natürlicher Pyrochlor kann unterschiedlichste Kationen einbauen. Auf der A Position sind dies üblicherweise vor Allem Na, Ca, U, Th, Y, SEE (Seltenerdelemente), Fe^{2+} , Mn, Sn^{2+} , Sb, Bi, Sr, Ba, Pb, K und Cs, auf der B Position vor allem Nb, Ta, Ti, Fe^{3+} , Zr, und Sn^{4+} (Lumpkin & Ewing 1988). Auf der Y Position können sich zusätzlich zum Sauerstoff auch Fluor und OH-Gruppen befinden, auf der X Position ist üblicherweise nur Sauerstoff (Lumpkin & Ewing 1988). Der UO_2 Gehalt in natürlichen Pyrochloren kann bis zu 30 Gew% betragen, der ThO_2 Gehalt bis zu 9 Gew% (Lumpkin 2001).

Untersuchungen von Strahlenschäden an natürlichen Pyrochloren zeigten eine schrittweise verstärkte Unordnung in HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) und SAED (*Selected Area Electron Diffraction*) Aufnahmen (Lumpkin & Ewing 1988, Lian et al. 2003). Sie unterschieden fünf Schritte der Schädigung: 1.) Ein fleckiges Diffraktionsbild, 2.) Isolierte Regionen struktureller Unordnung in einer Größenordnung von 1–5 nm, 3.) Eine Koexistenz von aperiodischen und kristallinen Regionen, 4.) vorherrschende Amorphizität mit kristallinen Inseln und 5.) komplette Amorphisierung (Lumpkin & Ewing 1988, Lian et al.

2003). Es konnte auch mittels EXAFS/XANES (Extended X-ray Absorption Fine Structure / X-ray Absorption Near Edge Structure) eine Änderung der Koordinationszahl sowie der Bindungslängen für die nächsten Nachbarn der B Position beobachtet werden (Gregor et al. 1985, Gregor et al. 1989, Aluri & Grosvenor 2014). Urusov et al. (2014) und Gunn et al. (2012) berechneten die molekulare Dynamik von Pyrochlorstrukturen. Simulationen an ungeordneten Pyrochlorstrukturen zeigten auch, dass diese Struktur sich bei Amorphisierung zwischenzeitlich in eine defektreiche Fluoritstruktur umwandelt (Archer et al. 2014).

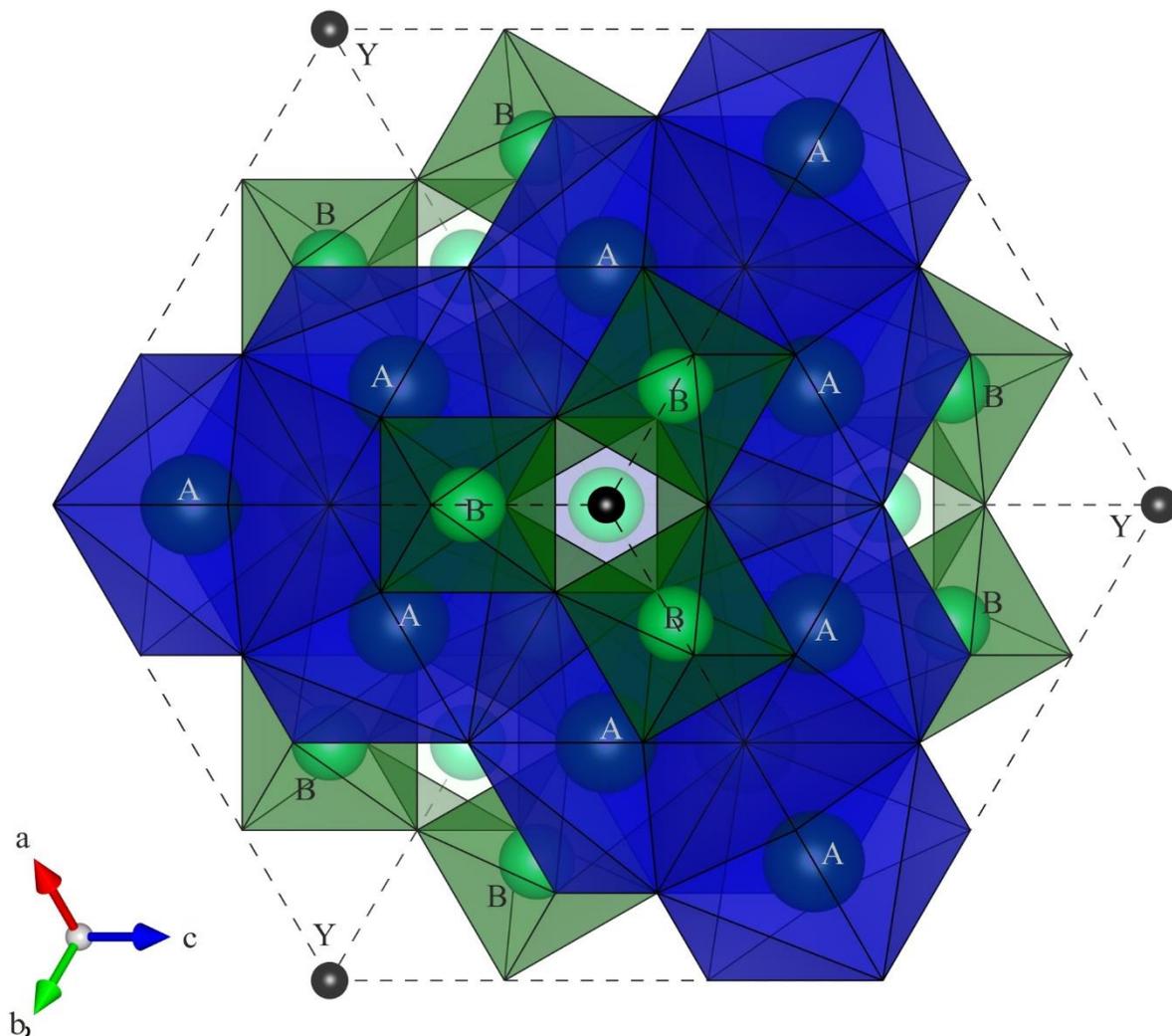


Abbildung 2 Pyrochlor-Struktur mit Blickrichtung entlang $[111]$ (Das Bild wurde mit Hilfe der VESTA Software (Momma & Izumi 2011) erstellt, Daten aus Perrault 1968). Die X Position liegt an den Ecken der Polyeder.

2. Methoden

2.1 Dynamische Differenzkalorimetrie–Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektrometrie (DSC–TG–MS)

Messprinzip

Bei der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) wird die fein gemahlene Probe in einem geeigneten Tiegel geheizt. Gleichzeitig wird ein äquivalenter Referenztiegel ebenfalls geheizt. Durch Messung der Wärmestromdifferenz kann so auf exotherme wie endotherme Prozesse rückgeschlossen werden.

Die Thermogravimetrie (TG) misst währenddessen das Gewicht der Probe, um so einen etwaigen Masseverlust (oder eine Massezunahme z.B. durch chemische Reaktionen) zu detektieren.

Durch Analyse des Gasstromes mittels Massenspektrometrie (MS) können entweichende Moleküle nach ihrem Gewicht getrennt werden und somit die flüchtigen Produkte der in der Probe stattfindenden Prozesse identifiziert werden.

Für eine detaillierte Betrachtung der Thermoanalyse empfiehlt sich eine Lektüre von z.B. Hemminger & Cammenga (1989) und Höhne et al. (1996).

Messinstrument und -parameter

Die Messungen zur Dynamischen Differenzkalorimetrie mit parallel messender Thermogravimetrie wurden an einem Netzsch STA 449 F3 Gerät durchgeführt an welches ein Massenspektrometer (QMS 403D Aeolos Netzsch) gekoppelt ist, um den entweichenden Gasstrom zu messen. Alle Messungen wurden mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt, nachdem das Probenmaterial in einem Achat-Mörser zu einem feinen Pulver gerieben und in einen Al₂O₃ Tiegel eingebracht wurde.



Abbildung 3 Netzsch STA 449 F3 Gerät an welchem die Dynamische Differenzkalorimetrie mit gekoppelter Thermogravimetrie (linkes Gerät) durchgeführt wurde, sowie QMS 403D Aeolos Netzsch Massenspektrometer (rechtes Gerät).

2.2 Röntgen Pulverdiffraktometrie (PXRD)

Messprinzip

Bei der Röntgendiffraktometrie (PXRD) an Pulverproben wird ein Röntgenstrahl auf die Probe und anschließend zum Detektor geleitet. Bei Erfüllung der Bragg'schen Gleichung (vgl. Abbildung 4)

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Gleichung 1})$$

mit n =Beugungsordnung, λ =Wellenlänge des Röntgenstrahls, d =Netzebenenabstand und Θ =Beugungswinkel, wird der Röntgenstrahl an der Probe gebeugt und somit ein Signal am Detektor gemessen. Zur Veränderung des Winkels Θ gibt es zwei gängige Methoden. In der Bragg-Bretano Theta-2Theta Geometrie wird die Probe in vorgegebenen Schrittgrößen verekippt, um so den Winkel der Probenoberfläche zum Röntgenstrahl zu ändern. Hierbei wird der Detektor mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit ebenfalls bewegt. Bei der Bragg-Bretano Theta-Theta Geometrie hingegen wird die Probe selbst nicht bewegt, die Röntgenröhre und der Detektor bewegen sich mit gleicher Geschwindigkeit um die Probe. Durch die statische Probe in dieser Geometrie ist hier auch eine Messung von losen Proben möglich.

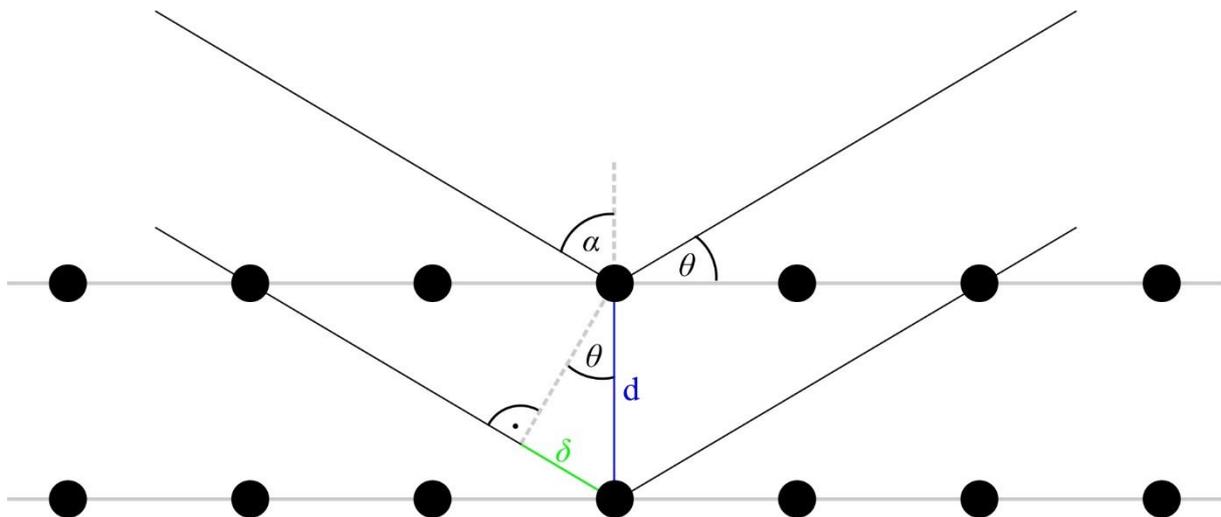


Abbildung 4 Schematische Darstellung der Röntgenbeugung wo ankommende Röntgenstrahlung an den Gitterebenen nach Braggs Gleichung: $n\lambda=2d\sin\theta$ gebrochen werden (nach Massa 2011).

Der Detektor registriert die Intensität gebeugter Röntgenstrahlen in Abhängigkeit des Einfallwinkels Θ . Dieses Diffraktogramm ist Phasen-charakteristisch und erlaubt daher eine Phasenidentifikation.

Für eine detaillierte Betrachtung der Röntgendiffraktometrie an Pulverproben und ihrer Anwendung empfiehlt sich eine Lektüre von z.B. Allmann (2003), Spieß et al. (2005) und Massa (2011).

Messinstrument und -parameter



Abbildung 5 Panalytical X'PERT³ Powder Röntgendiffraktometer an welchem die Messungen an Allanit-(Ce) durchgeführt wurden.

Die PXRD Messungen an Allanit-(Ce) wurden an einem Panalytical X'PERT³ Powder Diffraktometer mit einem Pixcel 1D Detektor und einer Röntgenröhre mit Kupfer-Anode bei einer Spannung von 45 kV und einer Stromstärke von 40 mA durchgeführt. Es wurden eine 0.04 Rad Soller-Blende, sowie feste Divergenzblenden (0.25° und 0.5°) verwendet. Die Schrittweite betrug $0.013^\circ 2\Theta$ und die Messzeit 148.920 s/Schritt.

Die PXRD Messungen an Åskagenit-(Nd) wurden an einem Panalytical AERIS Research Edition mit einem PIXcel_{3D} Detektor und einer Röntgenröhre mit Kupfer-Anode durchgeführt. Es wurden eine 0.04 Rad Soller-Blende, sowie eine feste Divergenzblende (0.5°) verwendet. Die Schrittweite betrug $0.011^\circ 2\Theta$ und die Messzeit 150.45 s/Schritt.

Beide Geräte arbeiten mit einer Bragg-Bretano Theta-Theta Geometrie.

Das Probenmaterial wurde zunächst in einem Achat Mörser fein gemahlen und anschließend, auf Grund der geringen Menge an Probenmaterial, auf einen Si-Probenträger aufgebracht. Die thermische Behandlung fand auf diesem Träger statt ebenso wie die, bei Raumtemperatur stattfindenden, Messungen, so dass kein Materialverlust durch erneute Präparation nach den Heizschritten stattfand.

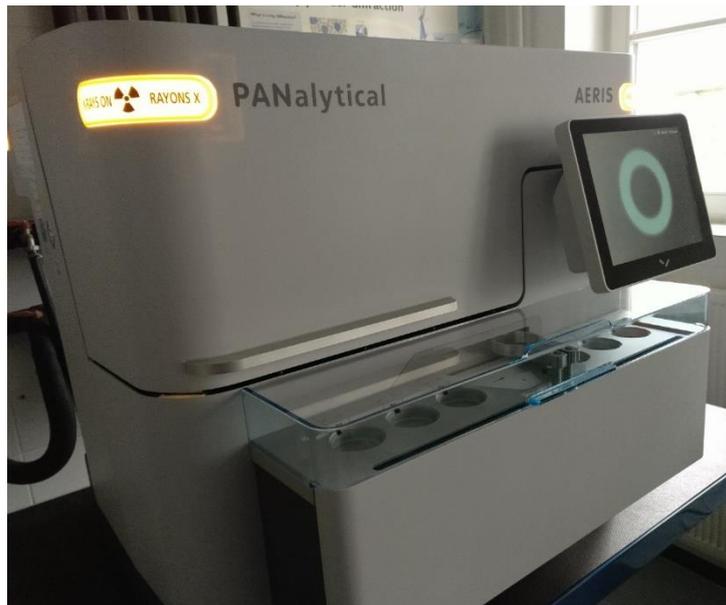


Abbildung 6 Panalytical AERIS Research Edition Röntgendiffraktometer an welchem die Messungen an Åskagenit-(Nd) durchgeführt wurden.

2.3 Spektroskopie

2.3.1 Raman Spektroskopie

Messprinzip

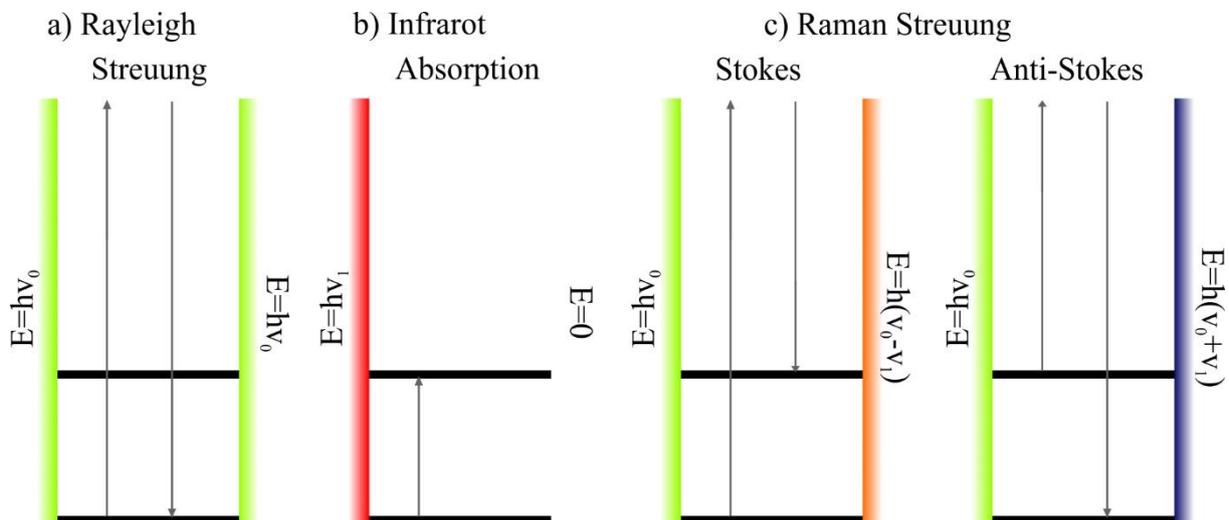


Abbildung 7 Schematische Darstellung von a) elastischer Rayleigh Streuung (ankommendes Licht gleicher Energie wie ausgehendes Licht), b) Infrarotabsorption (ankommendes Licht gleicher Energie wie die Differenz des Grund-, und angeregten Zustandes, durch Absorption wird das Phonon angeregt und das ausgehende Licht hat eine Energie von 0), c) elastische Raman Streuung: links: Stokes-Typ (ausgehendes Licht gleich der Differenz zwischen der Energie des ankommenden Lichtes und der Differenz zwischen Grund-, und angeregtem Zustand), rechts: Anti-Stokes-Typ (ausgehendes Licht gleich der Summe zwischen der Energie des ankommenden Lichtes und der Differenz zwischen Grund-, und angeregtem Zustand. (nach Nasdala et al. 2004b)

Der Raman Effekt wurde 1928 erstmals von Raman & Krishnan (1928) beschrieben. Dabei handelt es sich um einen inelastischen Streueffekt welcher zunächst im UV Bereich beschrieben wurde. Ein Teil des Lichts führt hierbei zur Anregung von Gitterschwingungen (sogenannten Phononen). Grundsätzlich können hier drei verschiedene Prozesse stattfinden. Die Rayleigh-Streuung, wo eine elastische Streuung stattfindet (Abbildung 7a). Hierbei wird das von der Probe ausgehende Licht die gleiche Energie haben wie das einfallende Licht, die gemessene Energiedifferenz (die Raman Verschiebung) beträgt also null. Der zweite Prozess ist die Raman Streuung des Stokes-Typs bei dem ein Teil der Photonenenergie zur Anregung von Phononen führt. Das von der Probe ausgehende Licht wird also um die Energiedifferenz zwischen Grund-, und angeregtem Zustand des Phonons reduziert (Abbildung 7c, links). Der dritte mögliche

Prozess ist die Raman Streuung des Anti-Stokes-Typs bei welchem während der Streuung ein Phonon vernichtet wird und die Vibrationsenergie zur Erhöhung der Photonenenergie führt. Das hierbei ausgehende Licht wird also um die Energiedifferenz zwischen Grund-, und angeregtem Zustand des Phonons erhöht (Abbildung 7c, rechts).

In der klassischen Beschreibung verformt eine elektromagnetische Welle aus einstrahlendem Licht die Elektronenwolke eines Moleküls wodurch sich eine Änderung der Polarisierung ergibt und dadurch eine Induzierung eines Dipolmoments in dem Molekül auftreten kann. Dies kann beschrieben werden durch:

$$\mu = \alpha E \quad (\text{Gleichung 2})$$

mit μ = dem elektrischen Dipolmoment, α = der Polarisierbarkeit des Moleküls und E = dem elektrischen Feld. Für den zeitabhängigen Teil des elektrischen Feldes kann

$$E = E_0 \cos(\nu_0 t) \quad (\text{Gleichung 3})$$

geschrieben werden mit der Amplitude (E_0) und der Kreisfrequenz (ν_0), wobei t = die Zeit ist. Der ortsabhängige Teil kx kann ignoriert werden, da auf Grund der viel größeren Wellenlänge des Lichts im Vergleich zu den Gitterabständen nur Phononen bis $k=0$ untersucht werden können. Die Kombination aus Gleichungen 2 und 3 ergibt ein sich über die Zeit veränderndes Dipolmoment nach

$$\mu = \alpha E_0 \cos(\nu_0 t) \quad (\text{Gleichung 4})$$

Daraus ergibt sich, dass das Dipolmoment mit der gleichen Frequenz oszilliert, die das einstrahlende Licht hatte. Auch die Polarisierbarkeit des Moleküls ist zeitabhängig, da die Möglichkeit die Elektronenwolke zu verformen stark von der Position der Elektronen im Abstand zum Atomkern abhängig ist. Die Polarisierbarkeit hängt daher von den atomaren Schwingungen in der Probe ab.

Während diese Streuprozesses wird das meiste Licht, ohne Änderung der Energie, elastisch gestreut. Dies ist die Rayleigh Streuung (Abbildung 7a). Ein geringer Anteil der einstrahlenden Photonen wird allerdings inelastisch gestreut, durch Interaktion mit den optischen Vibrationsmoden des Moleküls, bzw. optischen Phononen in kristallinen Festkörpern. Dies führt zu einer periodischen Änderung der Polarisierbarkeit im Gesamtsystem. Dies bedeutet, dass die Oszillation des induzierten Dipolmoments durch Eigenschwingungen des Streumediums beeinflusst wird. Diese zusätzlichen inelastischen Streuungen sind die Raman

Streuungen vom Stokes-, und Anti-Stokes-Typ. Die Polarisierbarkeit eines Systems kann beschrieben werden mit

$$\alpha = \alpha(q) = \alpha_0 + \left(\frac{\delta\alpha}{\delta q}\right)_0 q + \alpha_1 + \left(\frac{\delta\alpha}{\delta q}\right)_1 q + \dots \quad (\text{Gleichung 5})$$

wobei q die Auslenkung eines Moleküls oder Kristallgitters ist welche als harmonischer Oszillator beschrieben werden kann mit der

$$q = q_0 \cos(\nu_R t) \quad (\text{Gleichung 6})$$

Hierbei ist ν_R die Kreisfrequenz des Oszillators.

Durch Verbindung der Gleichungen 5 und 6 kann man so die Streuung des Lichtes berechnen durch

$$\begin{aligned} \mu &= \alpha_0 E_0 \cos(\nu_0 t) \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\delta\alpha}{\delta q}\right)_0 q_0 E_0 \cos((\nu_0 - \nu_R)t) \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\delta\alpha}{\delta q}\right)_0 q_0 E_0 \cos((\nu_0 + \nu_R)t) \end{aligned} \quad (\text{Gleichung 7})$$

wobei der Term der ersten Zeile die elastische Rayleigh Streuung beschreibt, die zweite Zeile die inelastische Raman Streuung nach dem Stokes Typ und die dritte Zeile die inelastische Ramanstreuung nach dem Anti-Stokes-Typ.

Die inelastische Streuung nach dem Stokes Typ führt zur Anregung der Phononen in der Probe. Sobald das Phonon allerdings wieder in den Grundzustand fällt wird ein Photon mit schwächerer Energie emittiert. Beim Anti-Stokes Typ führt die inelastische Streuung dazu, dass ein bereits angeregtes Phonon in den Grundzustand fällt. Es wird also hier das Photon des eingehenden Lichtes etwas Energie gewinnen.

Für eine detaillierte Betrachtung der Raman Spektroskopie und ihrer Anwendung empfiehlt sich eine Lektüre von zB Bismayer (1990), Putnis (1992), Kiefer (1995) und Nasdala et al. (2004b)

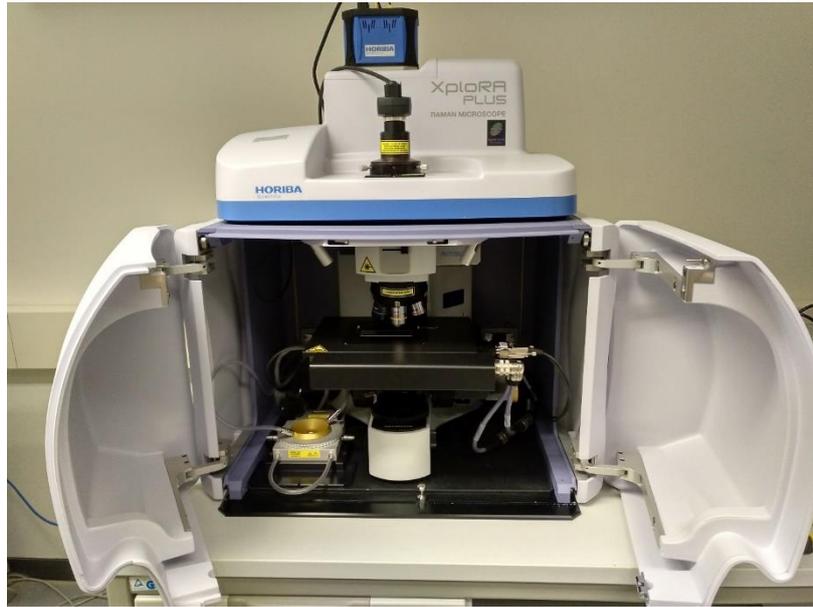
Messinstrument und -parameter

Abbildung 8 Horiba XPlora™ PLUS Spektrometer an welchem die Raman Messungen durchgeführt wurden.

Alle Messungen wurden an einem Horiba XPlora™ PLUS konfokalen Spektrometer durchgeführt. Es wurde in einer quasi-Rückstreugeometrie gearbeitet und die Probe wurde mit einem 638 nm, sowie einem 532 nm Laser angeregt. Ein Objektiv mit 50facher Vergrößerung und einem großen Arbeitsabstand wurde verwendet, um den Laser auf die Probenoberfläche zu fokussieren. Durch die Messung mit zwei verschiedenen Lasern konnte überprüft werden welche Signale Raman Streuung, und welche Photolumineszenzemissionen sind. Es wurde optisch überprüft, dass die Probe nicht durch Hitzeerzeugung der Lasereinwirkung verändert wurde. Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen sind immer als repräsentative Messungen zu sehen, tatsächlich wurden an mehreren, über die Probenoberfläche verteilte, Stellen Messungen aufgenommen.

2.3.2 Transmissions-Infrarotspektroskopie (IR)

Messprinzip

Bei der Transmissions-Infrarotspektroskopie werden ähnlich der Raman Spektroskopie Schwingungen der Molekülbindungen angeregt. Allerdings wird hier mit Infrarotlicht gearbeitet, so dass die Energie des eingehenden Lichtes gleich der Energiedifferenz des Grund-, und angeregten Zustandes des Phonons ist. Dadurch wird ein Phonon von seinem Grundzustand in den angeregten Zustand gehoben und das Licht absorbiert (Abbildung 7b). Dies passiert genau dann, wenn die Frequenzbedingung nach Bohr erfüllt ist:

$$\Delta E = \hbar \nu \quad (\text{Gleichung 8})$$

Wobei ΔE die Energiedifferenz der beiden Energielevel, \hbar die Plank'sche Konstante ($6.6262 \cdot 10^{-34}$ Js) und ν die Lichtfrequenz ist. Wenn $E_2 - E_1 = \Delta E$, wobei E_1 das niedriger energetische Niveau und E_2 das höherenergetische Niveau sind, so wird das Licht absorbiert und das Phonon wird auf das höhere Energieniveau E_2 angehoben. Bei Rückfall auf das niedrigere Niveau E_1 wird ein Photon der gleichen Energie wie das absorbierte emittiert.

Um dies zu detektieren wird das Probenmaterial in eine sehr dünne Tablette gepresst (üblicherweise durch Zumischung von KBr oder es wird eine Schmelztablette hergestellt) und in Transmissionsgeometrie gemessen. Danach wird das ausgehende Licht nach Wellenlänge aufgespalten. In den Energiebereichen, in welchen die Lichtintensität verringert ist, muss eine Phononenanregung stattgefunden haben, da dieses Licht absorbiert wurde.

Für eine detaillierte Betrachtung der Transmissions-Infrarotspektroskopie und ihrer Anwendung empfiehlt sich eine Lektüre von zB Dove (2003) und Beran et al. (2004)

Messinstrument und -parameter

Abbildung 9 Bruker Tensor II TGA-IR Spektrometer an welchem Transmissions-Infrarotspektroskopie durchgeführt wurde.

Die IR Messungen wurden an einem Bruker Tensor II TGA-IR Spektrometer durchgeführt. Das Probenmaterial wurde in einem Achat-Mörser zu einem feinen Pulver gerieben und anschließend mit KBr gemischt und zu einer Tablette gepresst. Als Referenz wurde eine weitere KBr Tablette ohne Probenmaterial gepresst und gemessen und dieses Spektrum wurde von der Probenmessung abgezogen, um Einflüsse durch das KBr zu minimieren.

2.3.3 Photolumineszenz Spektroskopie (PL)

Messprinzip

Im Allgemeinen bedeutet Lumineszenz, dass ein Material nach vorheriger Anregung Licht emittieren kann. Man unterscheidet hier zwischen Fluoreszenz, wo die Emittierung unmittelbar nach Anregung erfolgt, und Phosphoreszenz, wo diese über einen vergleichsweise längeren Zeitraum andauert (mindestens 1/1000 Sekunden nach Anregung). Die Anregung des Materials kann durch unterschiedliche Quellen erfolgen, zum Beispiel wird bei der Kathodolumineszenz ein Beschuss durch Elektronen durchgeführt. Die Photolumineszenz beschreibt eine Anregung durch Photonen bei der nicht zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterschieden wird.

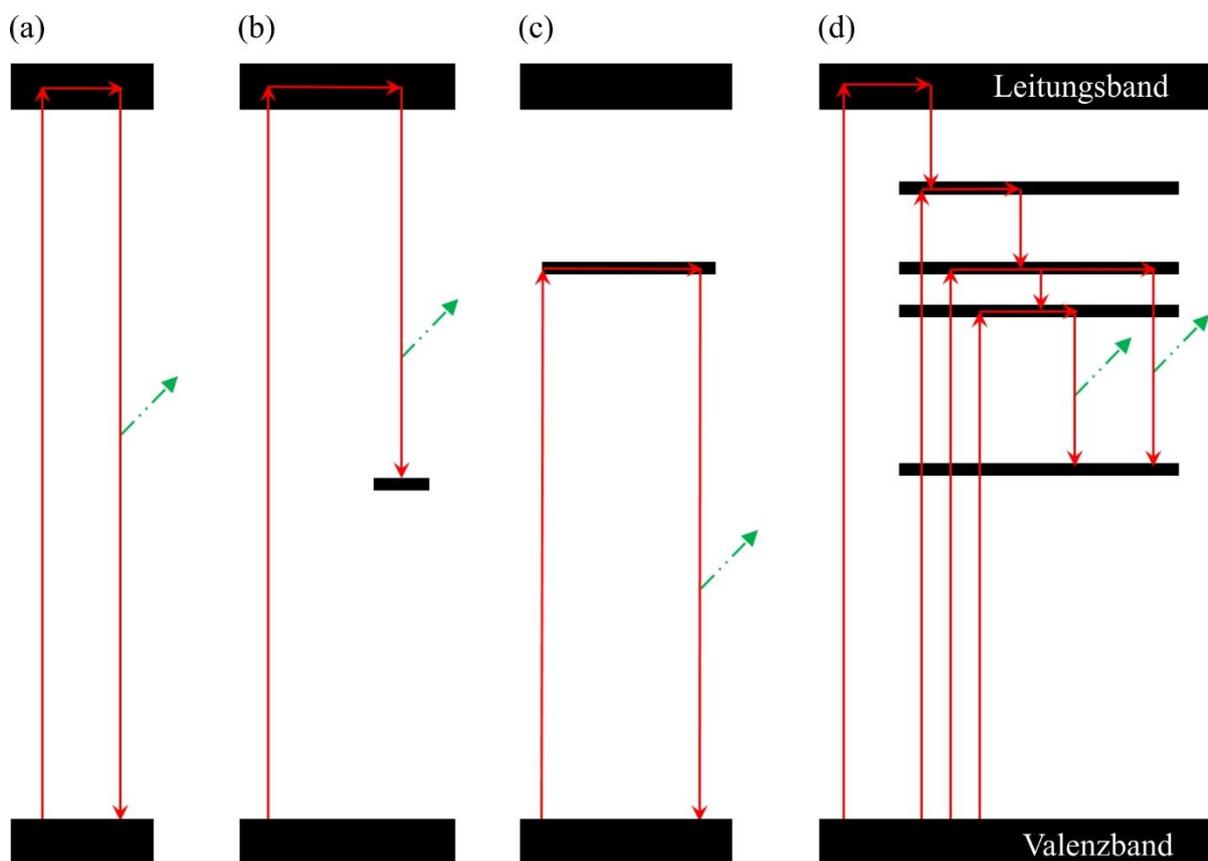


Abbildung 10 Schematische Darstellung möglicher Anregungs-, und Emissionsprozesse durch Photolumineszenz. (a) Direkte Anregung des Elektrons in das Leitungsband und Emission durch Zurückfallen des Elektrons in das Valenzband. (b) Direkte Anregung des Elektrons in das Leitungsband, mit „verkürzter“ Emission durch Zurückfallen des Elektrons auf ein Zwischenniveaus. (c) Anregung des Elektrons in ein Zwischenniveau, mit Emission durch Zurückfallen des Elektrons in das Valenzband. (d) Beispiel eines komplexeren Elektronenüberganges durch wiederholte Anregung und Emission auf verschiedene Zwischenniveaus (nach Nasdala et al. 2004a).

Die Photolumineszenz besteht aus zwei verschiedenen Prozessen. Der Anregung durch die Lichtquelle, bei welcher ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband gehoben wird, sowie der Emission, bei welcher dieses Elektron wieder in das Valenzband fällt und dadurch Energie freisetzt. Finden diese zwei Prozesse direkt nacheinander und ohne Zwischenschritte (siehe nachfolgende Beschreibung) statt, so wird die Energie des emittierten Lichtes gleich der Energie des anregenden Lichtes sein (Abbildung 10a). In Abhängigkeit des lumineszierenden Elementes, sowie dessen unmittelbarer Umgebung (Liganden, Bindungsarten, etc.) können zwischen dem Valenz-, und Leitungsband noch Zwischenniveaus existieren auf welchen das Elektron ebenfalls zumindest für einen kurzen Zeitraum verweilen kann. Ist dies der Fall kann die Energie des emittierten Lichtes eine andere Energie als das anregende Licht haben.

Zum Beispiel ist es möglich, dass das Elektron bei Emission nicht in das Valenzband fällt, sondern auf einem Zwischenniveau bleibt (Abbildung 10b). Die hierbei emittierte Energie entspricht der Energiedifferenz zwischen Leitungsband und Zwischenniveau. Es ist auch möglich, dass das angeregte Elektron gar nicht das Leitungsband erreicht, sondern vorher in einem Zwischenniveau bleibt (Abbildung 10c). Das so emittierte Licht wird dann die Energiedifferenz zwischen Zwischenniveau und Valenzband haben. In vielen Fällen kommt es vor, dass nicht nur ein, sondern mehrere Zwischenniveaus existieren und eine Kombination aus den zuvor beschriebenen Effekten stattfindet (Abbildung 10d) durch genaue Analyse kann so Aufschluss über die Lagen der Zwischenniveaus gegeben werden.

Für eine detaillierte Betrachtung der Lumineszenzspektroskopie und ihrer Anwendung empfiehlt sich eine Lektüre von zB Marfunin (1979), Waychunas (1988), Nasdala et al. (2004a) und Gaft et al. (2015)

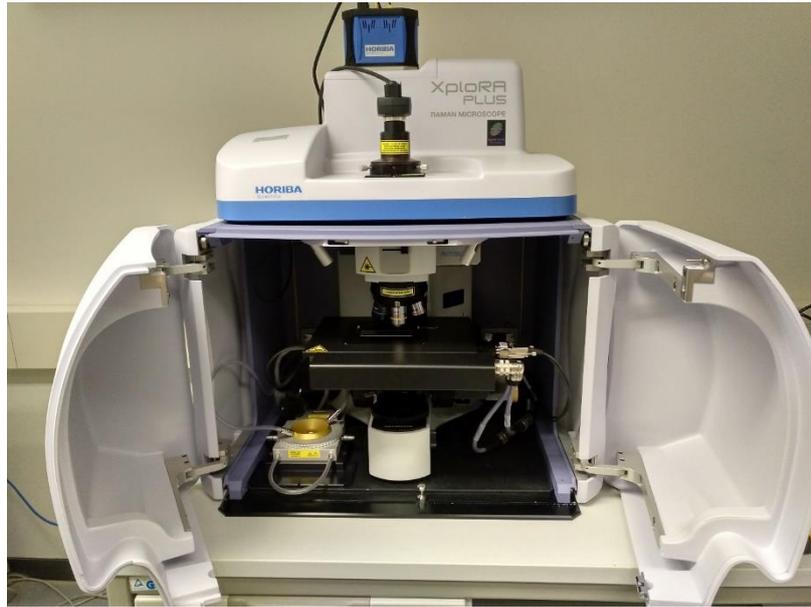
Messinstrument und -parameter

Abbildung 11 Horiba XPlora™ PLUS Spektrometer an welchem die Photolumineszenz Messungen durchgeführt wurden.

Alle Messungen wurden an einem Horiba XPlora™ PLUS konfokalen Spektrometer durchgeführt. Es wurde in einer quasi-Rückstreugeometrie gearbeitet und die Probe wurde mit einem 638 nm, sowie einem 532 nm Laser angeregt. Ein Objektiv mit 50facher Vergrößerung und einem großen Arbeitsabstand wurde verwendet, um den Laser auf die Probenoberfläche zu fokussieren. Durch die Messung mit zwei verschiedenen Lasern unterschiedlicher Wellenlänge konnte überprüft werden welche Signale Raman Streuung, und welche Photolumineszenzemissionen sind. Es wurde optisch überprüft, dass die Probe nicht durch Hitzeerzeugung der Lasereinwirkung verändert wurde. Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen sind immer als repräsentative Messungen zu sehen, tatsächlich wurden an mehrere über die Probenoberfläche verteilten Stellen Messungen durchgeführt.

2.3.4 Mössbauer Spektroskopie

Messprinzip

Der Mössbauer Effekt beschreibt die rückstoßfreie Kernresonanzfluoreszenz durch Absorption und Emission eines γ -Photons in einem Festkörper. Wenn ein Atom von einem γ -Photon getroffen wird, dessen Energie exakt der Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand des Atomkernes (E_0) entspricht, so kann das Photon absorbiert werden, indem der Atomkern angeregt wird. Fällt er dann wieder in den Grundzustand zurück, so wird ein weiteres γ -Photon emittiert, welches ebenfalls die Energie E_0 hat. Die Energiedifferenz E_0 ist Isotopenspezifisch. E_0 ist allerdings auf Grund der Heissenberg'schen Unschärferelation keine scharfe Energie. Sie variiert gemäß einer Lorentz-Verteilung. Diese hat die Halbwertsbreite

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad (\text{Gleichung 9})$$

wobei \hbar das Plank'sches Wirkungsquantum und τ die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes ist. Für ^{57}Fe (das am häufigsten verwendete Isotop) beträgt $\tau = 10^{-7}$ Sekunden.

Da während der Absorption und Emission eines γ -Photons der Atomkern einen Rückstoß erleidet, wird die Energie der Photonen auf Grund der Impulserhaltung verändert. So muss ein Photon, um absorbiert werden zu können, die Energie $E_0 + E_R$ ($E_R = \text{Rückstoßenergie}$) haben, und ein emittiertes Photon hat nur die Energie $E_0 - E_R$ wobei gilt

$$E_R = \frac{1}{2} \frac{E_\gamma^2}{Mc^2} \quad (\text{Gleichung 10})$$

mit $E_\gamma = \text{Energie des emittierten Photons}$, $M = \text{Masse des Atomkernes}$ und $c = \text{Lichtgeschwindigkeit}$. Anregung ist also nur möglich, wenn der Rückstoß verhindert oder kompensiert wird. Letzteres funktioniert, wenn sich Atomkerne (Quelle und Absorber) mit einer Geschwindigkeit aufeinander zubewegen, sodass die aus dem Doppler-Effekt gewonnene Energie $2 \cdot E_R$ entspricht. Dies erreicht man in Gasen bei höherer Temperatur. Die Energieverteilung, der aus der Quelle entsandten γ -Photonen wird breiter. Da die Fläche unterhalb der Kurve allerdings gleich bleibt wird dies die Intensität stark verringern, dies führt zu einer Linienverbreiterung von

$$\bar{D} = 2 \frac{v_0}{c} E_0 \quad (\text{Gleichung 11})$$

mit v_0 = mittlere Geschwindigkeitskomponente in Strahlrichtung. Dies kann den Rückstoß kompensieren und wird genutzt, um Kernresonanzfluoreszenz in Gasen zu messen.

Im Jahre 1958 entdeckte Rudolf Mössbauer (Mössbauer 1962), dass in Festkörpern die Intensitäten der Kernresonanzfluoreszenzmessungen ungewöhnlich hoch waren. In einem Festkörper wäre zu erwarten, dass der Rückstoß des Atomkerns zu Gitterschwingungen führt wodurch die Energie der emittierten Photonen wiederum $E_0 - E_R$ beträgt. Allerdings ist zu beachten, dass auch bei Gitterschwingungen nur diskrete Energien möglich sind, es gibt also eine minimale Energie um Gitterschwingungen auszulösen. Ist E_R nun kleiner als die Minimalenergie, welche notwendig ist, um eine Gitterschwingung auszulösen, wird der Rückstoß auf den kompletten Festkörper übertragen, welcher absolut steif reagiert. Das emittierte Photon wird daher eine Energie von E_0 aufweisen. Da diese rückstoßfreie Kernresonanzfluoreszenz nur funktioniert, wenn E_0 kleiner der Minimalenergie einer Gitterschwingung ist, kann sie nur bei ausgewählten Isotopen durchgeführt werden.

Für ^{57}Fe Messungen wird ^{57}Co in einer Rh oder Pd Matrix als Quelle verwendet, wobei das ^{57}Co zu ^{57}Fe in einen angeregtem Zustand, und anschließend in zwei Schritten in den Grundzustand zerfällt. Theoretisch sollten die Quelle und das Isotop in der Probe das gleiche E_0 haben, sodass eine Anregung in der Probe stattfinden kann. Allerdings werden die exakten Werte von Grund-, und angeregtem Zustand, und damit E_0 durch die direkte Umgebung des Atomkerns und die Hyperfeinwechselwirkungen verändert. Da in der Probe nicht unbedingt die gleiche Eisen Umgebung vorherrscht wie in der Quelle, muss die Energie der von der Quelle emittierten Atome variiert werden, um die Differenz in E_0 kompensieren zu können. Hierzu wird die Quelle mittels eines Lautsprechersystems zwischen $-v_{\max}$ und $+v_{\max}$ bewegt. Dadurch wird kinetische Energie zu der Energie des γ -Photons hinzugefügt oder abgezogen (je nachdem ob v gerade positiv oder negativ ist, die Quelle sich also auf die Probe zu oder von der Probe wegbewegt). Wenn das nun auf die Probe treffende γ -Photon genau die Energie E_0 des Atomkerns in der Probe hat, so wird es absorbiert. Wird nun hinter der Probe ein Detektor plaziert, so kann ein Absorptionsspektrum aufgenommen werden in welchem die E_0 Werte der Probe abzulesen sind und somit die Hyperfeinwechselwirkungen bestimmt werden können.

Diese Hyperfeinwechselwirkungen geben Aufschluss über die magnetischen und elektrostatischen Eigenschaften der Matrix, in welche das gemessene Mössbauer-Isotop eingebettet ist. Wäre keinerlei Umgebung vorhanden so würde dieses Spektrum eine einzelne Absorptionslinie um E_0 anzeigen. Durch die Hyperfeinwechselwirkungen kann dieses

Spektrum verschoben und/oder aufgespalten werden. Diese werden im Folgenden kurz beschrieben.

Isomerieverschiebung

Die Isomerieverschiebung beschreibt eine Verschiebung des Spektrums weg von E_0 durch Interaktion der Kernladung mit der Elektronenladungsdichte am Kernort nach dem Coulombschen Gesetz. Es ist zu beachten, dass Isomerieverschiebung auch in der Quelle stattfindet, die aufgenommene Verschiebung des Spektrums ist also eine Kombination aus Isomerieverschiebung (δ) in Quelle und Probe. Sie kann beschrieben werden durch die Formel

$$\delta \left[\frac{mm}{s} \right] = \frac{c}{E_0} \frac{2\pi}{3} Z e^2 \Delta \langle r^2 \rangle \Delta |\Psi(0)|^2 \quad (\text{Gleichung 12})$$

mit Z = Ordnungszahl, e = Elektronenladung, r = Radius des Atomkernes, $\Psi(0)$ = totale Elektronendichte am Kernort.

Die Isomerieverschiebung wird beeinflusst durch Oxidationsstatus des Atomes ($^{57}\text{Fe}^{3+}$ hat zum Beispiel eine größere Isomerieverschiebung als $^{57}\text{Fe}^{2+}$), den Spin, (high-spin oder low-spin Koordination), den Bindungstyp mit Liganden und deren Elektronegativität.

Quadrupolaufspaltung

Hat ein Atomkern eine Kernquantenzahl $I < \frac{1}{2}$ so ist seine Ladungsverteilung asymmetrisch, was im einfachsten Fall durch einen elektrischen Quadrupol beschrieben werden kann. Diese Asymmetrie führt in Wechselwirkung mit einem am Kernort vorhandenen elektrischen Feldgradienten zu einer Aufspaltung (E_a) des angeregten Zustandes in zwei mögliche Energielevels nach

$$E_a = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Gleichung 13})$$

mit eQ dem Kernquadrupolmoment, V_{zz} der Hauptkomponente des Feldgradienten, $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$, dem Asymmetrieparameter, und m_I der magnetischen Quantenzahl.

Da nun zwei Übergänge möglich sind, Grundzustand zu je einem der zwei angeregten Zustände, welche andere Energiedifferenzen haben, wird im Spektrum ein Doppelpeak, ein sogenanntes

Dublett sichtbar. Diese Quadrupol-Aufspaltung gibt Aufschluss über den Spinzustand, sowie über die Koordinationssymmetrie des untersuchten Atoms.

Kern-Zeeman-Effekt

Hat ein Atomkern ein magnetisches Dipolmoment und gibt es am Kernort ein magnetisches Feld, so wird, durch Interaktion des Dipolmoments mit dem magnetischen Feld der Grundzustand in zwei, und der angeregte Zustand in vier Energielevel aufgespalten. Dies führt zu einem Spektrum mit 6 Peaks. Die Intensitäten der Peaks können Aufschluss über die Orientierung des magnetischen Feldes in Bezug auf die Strahlrichtung der γ -Photonen geben.

Für eine detaillierte Betrachtung der Mössbauer Spektroskopie und ihrer Anwendung empfiehlt sich eine Lektüre von z.B. Klingelhöfer et al. (2002), Amthauer et al. (2004), McCammon (2004) und Gütlich et al. (2011).

Messinstrument und -parameter

Abbildung 12 Das für die Messungen in dieser Arbeit verwendete Mössbauer Spektrometer.

^{57}Fe Mössbauer Experimente wurden in Transmissionsgeometrie mit konstanter Beschleunigung durchgeführt. Es wurden Pulverproben und eine $19\text{mCi } ^{57}\text{CoRh}$ Quelle verwendet. Die Probendicke wurde durch die Näherungsformeln von Mørup & Both (1975) berücksichtigt. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

2.4 Nanoindentation

Messprinzip

Bei der Nanoindentation wird eine Indenterspitze (üblicherweise Diamant) mit vorgegebener Geometrie und Kraft in die Probenoberfläche gedrückt. Durch Messung der Oberflächenverschiebung bei Be-, und Entlastung des Materials können E-Modul (Youngscher Modul), Härte und Steifigkeit der Probe ermittelt werden (vgl. Abbildung 13).

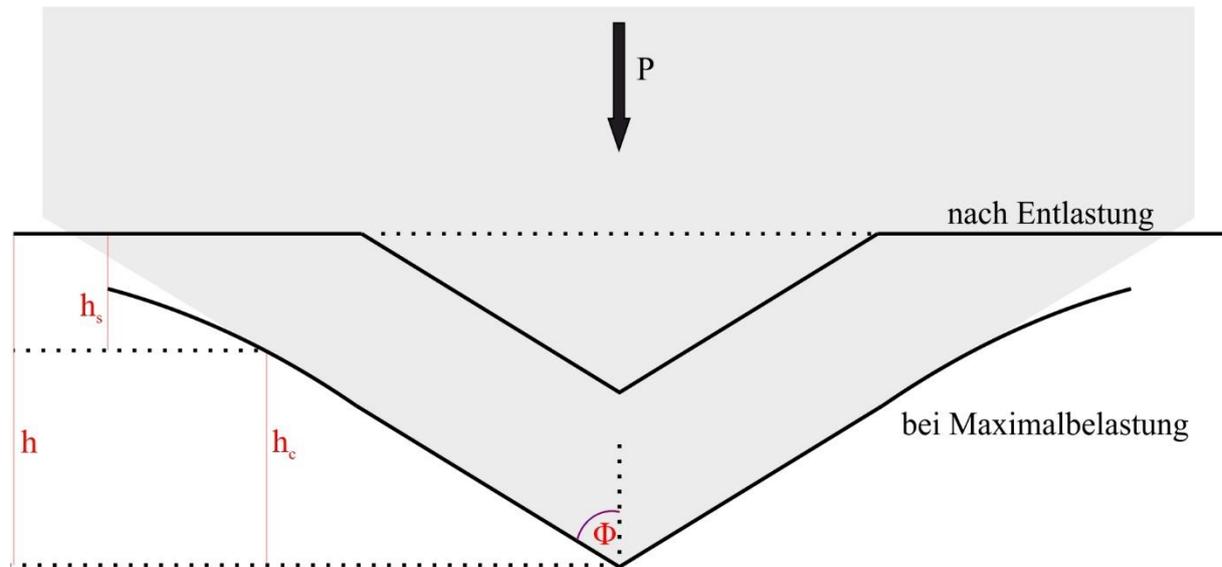


Abbildung 13 Schematische Darstellung des Be-, und Entlastungsprozesses eines Nanoindenters. P = Last, h_c = vertikal Kontaktlänge, h_s = Verdrängung der Oberfläche am Kontakt, h = Gesamtverdrängung, Φ = Winkel der Indenterspitze (nach Oliver & Pharr 2004).

Während des Belastungsvorganges findet in der Probe sowohl eine elastische als auch eine plastische Verformung der Probe statt, wobei sich während der Entlastung die elastische Verformung wieder rückbildet, während die plastische Verformung bleibt.

Aus den gemessenen Daten wird die Härte (H) der Probe durch

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (\text{Gleichung 14})$$

bestimmt, wobei P_{max} die maximale Kraft, die auf die Probe eingewirkt hat, und A die Fläche des Kontaktes zwischen Indenterspitze und Probe ist (Joslin & Oliver 1990, Oliver & Pharr 1992). Die Steifigkeit (S) der Probe wird durch

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (\text{Gleichung 15})$$

ermittelt, wobei β eine Konstante, welche von der Geometrie der Indenterspitze abhängt, und E_r das reduzierte E-Modul sind (Sneddon 1965). In diesem Parameter sind die elastischen Eigenschaften von Probe und Indenterspitze durch die Formel

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1 - \nu^2)}{E} \quad (\text{Gleichung 16})$$

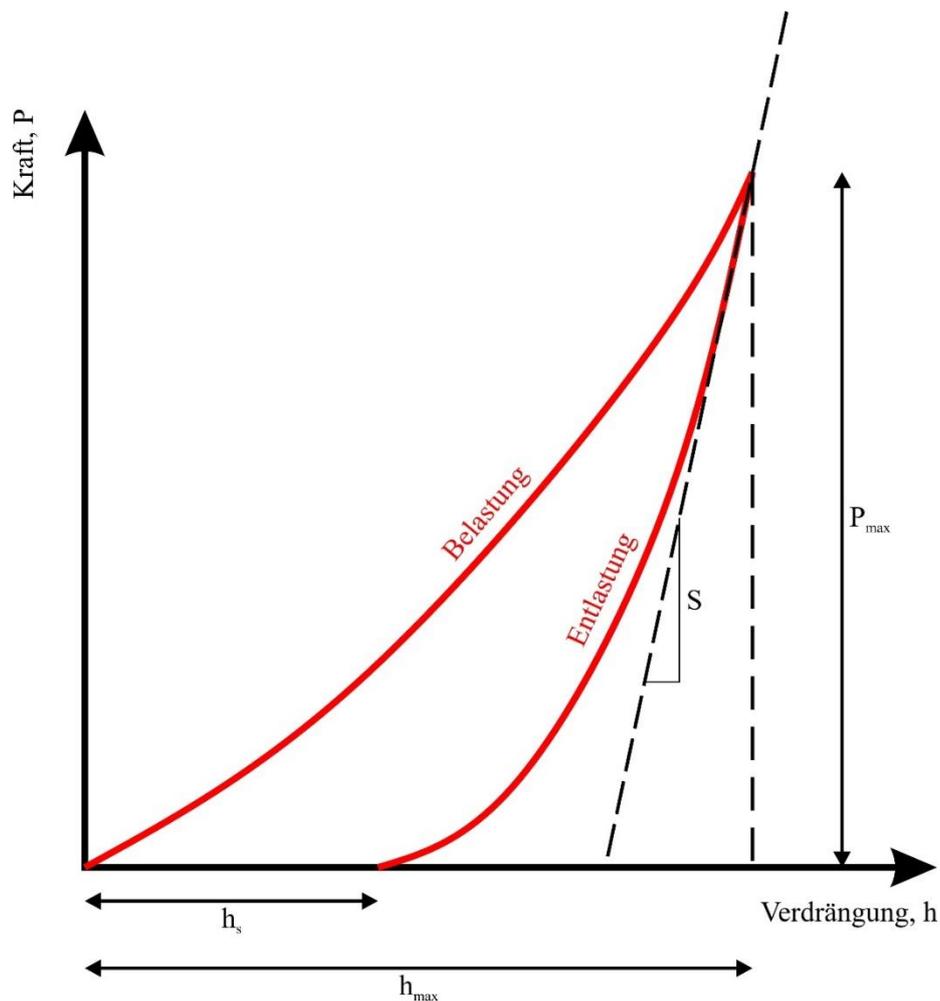


Abbildung 14 Schematische Darstellung des Be-, und Entlastungsprozesses im Bezug auf die einwirkende Kraft und die damit einhergehende Verdrängung der Oberfläche im Material. P_{\max} = maximal einwirkende Kraft, S = initiale Steifigkeit bei Entlastung, h_s = Oberflächenverdrängung nach Beendigung des Entlastungsprozesses, h_{\max} = maximale Verdrängung der Oberfläche.

verknüpft, wobei E_i und E das E-Modul der Indenterspitze beziehungsweise der Probe und ν_i und ν die Poissonsahl der Indenterspitze beziehungsweise der Probe sind (Oliver & Pharr

2004). Eine schematische Darstellung des Be-, und Entlastungsprozesses ist in Abbildung 14 zu finden.

In dieser Arbeit wurde die CSM (Continuous Stiffness Mode) Methode eingesetzt. Mit dieser Methode wird die Steifigkeit während des Be-, und Entlastungsprozesses kontinuierlich gemessen, indem eine dynamische Schwingung in Form eines harmonischen Oszillators auf den Belastungsvorgang gelegt wird. Dies erlaubt eine Auflösung des Tiefenprofils da kontinuierlich während des Beprobens gemessen wird und nicht nur an der Stelle höchster Belastung wie in der klassischen Methode (Hay et al. 2010). Die Amplitude und Phase der daraus resultierenden Oberflächenverschiebung werden mittels eines Frequenz-spezifischen Verstärkers gemessen (Li & Bhushan 2002, Oliver & Pharr 2004).

Messinstrument und -parameter

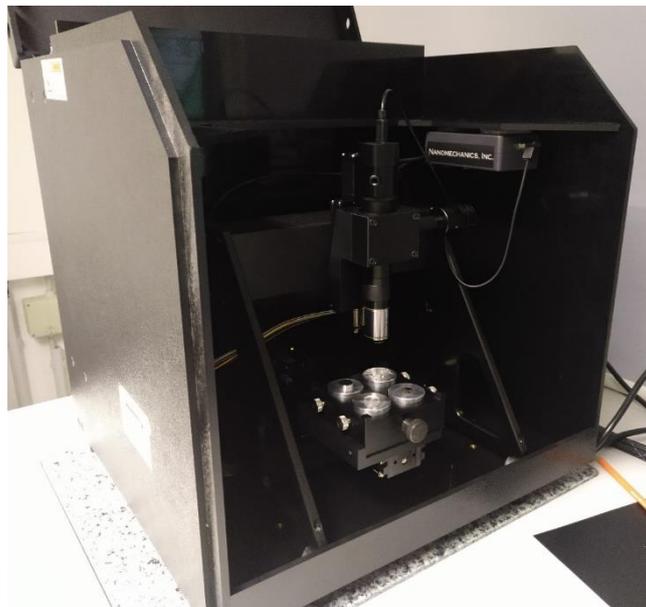


Abbildung 15 Nanomechanics iNano Nanoindenter an welchem die mechanischen Untersuchungen durchgeführt wurden.

Alle Messungen wurden an einem Nanomechanics iNano nanoindenter durchgeführt. Es wurde eine Diamantspitze ($E_i = 1141 \text{ GPa}$, $\nu_i = 0.07$) mit Berkovich Geometrie verwendet ($\beta = 1.05$). Eine Berkovich Spitze ist eine dreiseitige Pyramide, bei welcher die Winkel zwischen der Verbindung der Spitze mit dem Mittelpunkt der Grundfläche und den Seiten 65.3° beträgt. Eine konstante Verformungsgeschwindigkeit von 0.2 s^{-1} wurde eingesetzt. Als Referenzmaterial und zur Kalibrierung des Gerätes wurden Messungen an Quarzglas durchgeführt.

3. Proben

3.1 Allanit-(Ce)

3.1.1 S74 20414

Die Allanit-Probe S74 20414 kommt von der Hitterö Lokalität in Norwegen. Die annähernd opaken, dunkelbraun bis schwarzen Kristalle weisen in unbehandeltem Zustand einen Glasglanz sowie einen muscheligen Bruch auf. Analysen mittels Elektronenmikrosonde zeigen eine Actinid-Konzentration von 0.55 Gew% ThO₂ (Reissner et al. 2019) (Tabelle 1). Mittels Th-U-Pb Isotopen haben Hetherington et al. (2008) Xenotime des umgebenden Gesteins auf 923 ± 8 Ma datiert. Unter der Annahme, dass die Allanite gleich alt sind, kann eine maximale Bestrahlungsdosis von $0.5 \times 10^{18} \pm 4.5 \times 10^{15}$ α-Zerfälle/g berechnet werden mit Hilfe von

$$D_{\alpha} = 6 \frac{c_{Th} \times N_A}{M_{232} \times 10^6} (e^{\lambda_{232}t} - 1) \quad (\text{Gleichung 17})$$

wobei c_{Th} die Thorium Konzentration (in ppm), N_A die Avogadro-Konstante, M_{232} die Atommasse von ²³²Th, λ_{232} die Zerfallskonstante von ²³²Th (aus Firestone & Shirley 1996) und t das Alter ist (nach Nasdala et al. 2001).

Tabelle 1 Elektronenstrahlmikrosondenergebnisse der Allanit-(Ce) Probe S74 20414. Durchschnittswerte nach Messung an 5 Stellen. (Reissner et al. 2019)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Ce ₂ O ₃	CaO	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	MgO
[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]
31.78	14.30	12.79	11.47	10.94	7.00	2.88	1.87
TiO ₂	Pr ₂ O ₃	ThO ₂	MnO	Cl	Gesamt		
[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]		
0.94	0.70	0.55	0.31	0.08	95.66		

Nanoindentationsmessungen wurden an einem nicht orientierten, anpolierten Kristall von ca 2×1×0.5 cm Größe durchgeführt. Für die Auswertung wurde eine Poissonsahl von 0.18

angenommen, wie in anderenstrahlengeschädigten Mineralen (Zirkon, Titanit: Beirau et al. 2016a,b). Mössbauer Spektroskopie, Infrarotspektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie wurden an, in einem Achat-Mörser händisch aufgeriebenem Pulver, durchgeführt. Die Proben wurden bei den spezifizierten Temperaturen für eine Stunde an Luft geheizt (40 Minuten Aufheizzeit) und rasch abgekühlt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die DSC–TG–MS Messungen wurden ebenfalls an einem in einem Achat-Mörser händisch aufgeriebenen Pulver durchgeführt, mit einer Heizrate von 10 K/min.

3.1.2 LB-1

Die Allanit-Probe LB-1 stammt von der Holmtjärn Lokalität in Schweden. Die annähernd opaken, dunkelbraun bis schwarzen Kristalle weisen in unbehandeltem Zustand einen Glasglanz sowie einen muscheligen Bruch auf. Analysen mittels Elektronenmikrosonde zeigen eine Actinid-Konzentration von 1.18 Gew% ThO₂ (Reissner et al. 2019) (Tabelle 2). Mittels Th-U-Pb Isotopen haben Welin & Blomqvist (1964) Allanite dieses Gesteins auf 1354 Ma (²⁰⁸Pb/²³⁵Th), 1493 Ma (²⁰⁶Pb/²³⁸U), 1567 Ma (²⁰⁷Pb/²³⁵U), sowie 1665 Ma (²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb) datiert (Durchschnittswert: 1520 Ma). Dadurch kann mit Hilfe von Gleichung (17) eine maximale Bestrahlungsdosis von 2.0×10^{19} α -Zerfälle/g berechnet werden.

Tabelle 2 Elektronenstrahlmikrosondenergebnisse der Probe LB-1. Durchschnittswerte nach Messung an 10 verschiedenen Stellen. (Reissner et al. 2019)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]
31.70	15.16	12.12	11.15	7.06	4.97	2.63	1.73
Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	ThO ₂	Pr ₂ O ₃	MnO	Sc ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	MgO
[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]
1.29	1.19	1.18	1.09	0.39	0.30	0.29	0.27
TiO ₂	Na ₂ O	Cl	Tb ₂ O ₃	PbO			Gesamt
[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]			[wt%]
0.27	0.14	0.13	0.11	0.07			93.30

Nanoindentationsmessungen wurden an einem anpolierten Kristall von ca $2 \times 1 \times 0.5$ cm Größe auf der (1 $\bar{1}2$) Fläche durchgeführt. Für die Auswertung wurde eine Poissonsahl von 0.18 angenommen, wie in anderenstrahlengeschädigten Mineralen (Zirkon, Titanit: Beirau et al. 2016a,b). Mössbauer Spektroskopie, Infrarotspektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie wurden an, in einem Achat-Mörser händisch aufgeriebenem Pulver, durchgeführt. Die Proben wurden bei den spezifizierten Temperaturen für eine Stunde an Luft geheizt (40 Minuten Aufheizzeit) und rasch abgekühlt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die DSC–TG–MS Messungen wurden ebenfalls an einem in einem Achat-Mörser händisch aufgeriebenen Pulver durchgeführt, mit einer Heizrate von 10 K/min.

3.1.3 R1

Die Allanit-Probe R1 kommt aus der Sammlung des Fersman Mineralogical Museum of the Russian Academy of Science in Moskau, Russland. Sie stammt ursprünglich von der Savvushka Lokalität im Altai Massiv, Russland. Die annähernd opaken, dunkelbraun bis schwarzen Kristalle weisen in unbehandeltem Zustand einen Glasglanz sowie einen muscheligen Bruch auf. Analysen mittels Elektronenmikrosonde zeigen eine Actinid-Konzentration von 1.59 Gew% ThO₂ (Reissner et al. 2019) (Tabelle 3). Mittels U-Pb und Rb-Sr Isochronen Messungen haben Vladimirov et al. (1997) Zirkone des umgebenden Gesteins auf 243.5 ± 2.1 Ma datiert. Gavryushkina et al. (2017) haben an Biotiten desselben Gesteins mittels ⁴⁰Ar/³⁹Ar Datierung ein Alter von 244 ± 1.1 Ma bestätigt. Dadurch kann mit Hilfe von Gleichung (17) eine maximale Bestrahlungsdosis von $2.6 \times 10^{18} \pm 1.7 \times 10^{15}$ α -Zerfälle/g berechnet werden.

Tabelle 3 Elektronenstrahlmikrosondenergebnisse der Probe R1. Durchschnittswerte von Messungen an 9 verschiedenen Stellen. (Reissner et al. 2019)

SiO ₂ [wt%]	FeO [wt%]	Al ₂ O ₃ [wt%]	CaO [wt%]	Ce ₂ O ₃ [wt%]	La ₂ O ₃ [wt%]	MnO [wt%]	Nd ₂ O ₃ [wt%]
31.73	16.39	13.43	10.96	10.38	5.73	2.71	2.20
ThO ₂ [wt%]	Pr ₂ O ₃ [wt%]	TiO ₂ [wt%]	MgO [wt%]	Sc ₂ O ₃ [wt%]	Y ₂ O ₃ [wt%]	Gesamt [wt%]	
1.59	0.87	0.81	0.58	0.19	0.15	97.92	

Nanoindentationsmessungen wurden an einem anpolierten Kristall von ca $2 \times 1 \times 0.5$ cm Größe auf den $(00\bar{1})$ und $(0\bar{1}0)$ Flächen durchgeführt. Für die Auswertung wurde eine Poissonsanzahl von 0.18 angenommen, wie in anderenstrahlengeschädigten Mineralen (Zirkon, Titanit: Beirau et al. 2016a,b). Mössbauer Spektroskopie, Infrarotspektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie wurden an, in einem Achat-Mörser händisch aufgeriebenem Pulver, durchgeführt. Die Proben wurden bei den spezifizierten Temperaturen für eine Stunde an Luft geheizt (40 Minuten Aufheizzeit) und rasch abgekühlt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die DSC–TG–MS Messungen wurden ebenfalls an einem in einem Achat-Mörser händisch aufgeriebenen Pulver durchgeführt, mit einer Heizrate von 10 K/min.

3.2 Åskagenit-(Nd)

Die Åskagenit-(Nd) Probe wurde von Dr. Radek Škoda von der Masaryk Universität in Brno, Tschechische Republik zur Verfügung gestellt. Sie stammt ursprünglich von der Typlokalität Åskagen, Persberg, Värmland in Schweden. Die opaken, dunkelgrau bis schwarzen Kristalle weisen in unbehandeltem Zustand einen glasigen Glanz auf. Analysen mittels Elektronenmikrosonde zeigen eine Actinid-Konzentration von 0.86 Gew% ThO₂ (Tabelle 4).

Tabelle 4 Elektronenmikrosondenergebnisse der Åskagenit-(Nd) Probe. Durchschnittswerte von Messungen an 12 verschiedenen Stellen.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Nd ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	MnO	Sm ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]
29.11	15.78	14.05	10.10	6.70	6.49	2.86	2.75
Pr ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	CaO	ThO ₂	Dy ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Na ₂ O	Er ₂ O ₃
[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]
1.96	1.45	1.06	0.86	0.51	0.47	0.32	0.09
Yb ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃	F	TiO ₂	Gesamt			
[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]			
0.08	0.07	0.07	0.01	94.79			

Nanoindentationsmessungen wurden an einem nicht orientierten, anpolierten Kristall von ca 5×5×3 mm Größe durchgeführt. Für die Auswertung wurde eine Poissons Zahl von 0.18 angenommen, wie in anderenstrahlengeschädigten Mineralen (Zirkon, Titanit: Beirau et al. 2016a,b). Mössbauer Spektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie wurden an, in einem Achat-Mörser händisch aufgeriebenem Pulver, durchgeführt. Die Proben wurden bei den spezifizierten Temperaturen für eine Stunde an Luft geheizt (40 Minuten Aufheizzeit) und rasch abgekühlt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die DSC–TG–MS Messungen wurden ebenfalls an einem in einem Achat-Mörser händisch aufgeriebenen Pulver durchgeführt, mit einer Heizrate von 10 K/min.

3.3 Pyrochlor

3.3.1 Panda Hill

Die Pyrochlor-Probe Panda Hill kommt aus der Sammlung des Pacific Museum of the Earth der University British Columbia, Kanada. Sie stammt ursprünglich aus Karbonatiten des Mbeya Gebirges, Tanzania. Die annähernd opaken, mittelbraunen Kristalle weisen in unbehandeltem Zustand einen Glasglanz auf. Analysen mittels Elektronenmikrosonde zeigen eine Actinid-Konzentration von 1.8 Gew% ThO₂ (Zietlow et al. 2017, Reissner et al. 2020b). Mittels Sr Isotopen Messungen haben Bell & Blenkinsop (1987) Karbonatite der Panda Hills auf 116 Ma datiert. Dadurch kann mit Hilfe von Gleichung (17) eine maximale Bestrahlungsdosis von 1.6×10^{18} α -Zerfälle/g berechnet werden.

Raman Spektroskopie, Photolumineszenzspektroskopie und Nanoindentationsmessungen wurden an einem anpolierten Kristall von ca 2.5×2.5×1 mm Größe auf der (111) Fläche durchgeführt. Für die Auswertung wurde eine Poissonsanzahl von 0.27 angenommen (Feng et al. 2011). Röntgenpulverdiffraktometrie wurde an in einem Achat-Mörser händisch aufgeriebenem Pulver betrieben. Die Proben wurden bei den spezifizierten Temperaturen für 16 Stunden an Luft geheizt (40 Minuten Aufheizzeit) und rasch abgekühlt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die DSC–TG–MS Messungen wurden ebenfalls an einem in einem Achat-Mörser händsch aufgeriebenen Pulver durchgeführt, mit einer Heizrate von 10 K/min.

3.3.2 Blue River

Die Pyrochlor-Probe Blue River kommt aus der Sammlung von Dr. Thomas Chudy von der University British Columbia, Kanada. Sie stammt ursprünglich aus dem Upper Fir Karbonatitkomplex in den Monashee Bergen, Kanada. Die annähernd opaken, mittelbraunen Kristalle weisen in unbehandeltem Zustand einen Glasglanz auf. Analysen mittels Elektronenstrahlmikrosonde zeigen eine Actinid-Konzentration von 11.9 Gew% UO₂ (Zietlow et al. 2017, Reissner et al. 2020b). Mittels U-Pb Datierung haben Berger et al. (2009) Zirkone dieses Komplexes auf 328 Ma datiert. Dadurch kann mit Hilfe von Gleichung (17) eine maximale Bestrahlungsdosis von 115.4×10^{18} α -Zerfälle/g berechnet werden.

Raman Spektroskopie, Photolumineszenzspektroskopie und Nanoindentationsmessungen wurden an einem anpolierten Kristall von ca 2×3×1 mm Größe auf der (111) Fläche

durchgeführt. Für die Auswertung wurde eine Poissonsanzahl von 0.27 angenommen (Feng et al. 2011). Röntgenpulverdiffraktometrie wurde an in einem Achat-Mörser händisch aufgeriebenem Pulver gemessen. Die Proben wurden bei den spezifizierten Temperaturen für 16 Stunden an Luft geheizt (40 Minuten Aufheizzeit) und rasch abgekühlt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die DSC–TG–MS Messungen wurden ebenfalls an einem in einem Achat-Mörser händisch aufgeriebenen Pulver durchgeführt, mit einer Heizrate von 10 K/min.

3.3.3 Miass

Die Pyrochlor-Probe Miass kommt aus der Sammlung des Centrum für Naturkunde des Mineralogischen Museums Hamburg. Sie stammt ursprünglich aus Karbonatiten des Ilmen Gebirges des südlichen Urals, Russland. Die leicht durchscheinenden, mittelbraunen Kristalle weisen in unbehandeltem Zustand einen Glasglanz auf. Analysen mittels Elektronenmikrosonde zeigen eine Actinid-Konzentration von 7.2 Gew% ThO₂ (Reissner et al. 2020b, Zietlow et al. 2017). Mittels Th–U–Pb Datierung haben Krasnobaev et al. (2010) Zirkone der Karbonatite dieses Massivs auf 432 Ma datiert. Dadurch kann mit Hilfe von Gleichung (17) eine maximale Bestrahlungsdosis von 23.1×10^{18} α -Zerfälle/g berechnet werden.

Raman Spektroskopie, Photolumineszenzspektroskopie und Nanoindentationsmessungen wurden an einem anpolierten Kristall von ca 4×2×1 mm Größe auf der (111) Fläche durchgeführt. Für die Auswertung wurde eine Poissonsanzahl von 0.27 angenommen (Feng et al. 2011). Röntgenpulverdiffraktometrie wurde an in einem Achat-Mörser händisch aufgeriebenem Pulver betrieben. Die Proben wurden bei den spezifizierten Temperaturen (siehe Kapitel 4.3 Pyrochlor) für 16 Stunden an Luft geheizt (40 Minuten Aufheizzeit) und rasch abgekühlt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die DSC–TG–MS Messungen wurden ebenfalls an einem in einem Achat-Mörser händisch aufgeriebenen Pulver durchgeführt, mit einer Heizrate von 10 K/min.

4. Ergebnisse

4.1 Allanit-(Ce)

Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse wurden zu einem Großteil bereits in den peer-reviewed Fachjournalen *Physics and Chemistry of Minerals* (Reissner et al. 2019), sowie *Hyperfine Interactions* (Reissner et al. 2020a) publiziert.

4.1.1 Heizzeit

Die Allanit-(Ce) Proben wurden innerhalb von 40 Minuten auf die gewünschte Temperatur geheizt, welche dann für eine Stunde gehalten wurde. Isothermale Einkristalldiffraktometrie mittels Synchrotronstrahlung hat ergeben, dass bereits nach 15 Minuten Haltezeit keine Änderung in den Parametern zu sehen war (Paulmann et al. 2000b). Daher wurde eine Haltezeit von einer Stunde gewählt, um sicherzugehen, dass die Rekristallisation bei der jeweiligen Temperatur komplett durchgeführt wurde.

4.1.2 DSC-TG-MS

Es wurde von allen Proben eine DSC-TG-MS Messung unter synthetischer Luft gemacht (Abbildungen 16,18,19). Von der Probe S74 20414 wurde zusätzlich eine Messung unter Argon-Schutzatmosphäre (Abbildung 17) durchgeführt.

Die Probe S74 20414 zeigt in Luft-Atmosphäre ab etwa 500 K einen exothermen Prozess bei dem parallel ein kleiner Teil CO_2 im Gasstrom detektiert wird (Abbildung 16). Ab etwa 700 K sinkt das DSC Signal ab, was entweder den Abschluss des exothermen Prozesses oder eine Überlagerung durch einen zweiten, endothermen Prozess bedeutet. Im gleichen Temperaturbereich von 700 K bis etwa 1000 K findet auch der größte Masseverlust von etwa 2 Gew% statt (Abbildung 16). Im MS-Signal des Gasstromes wird hier eine erhöhte Konzentration der Massen 17 und 18 (OH und H_2O) gemessen. Im Bereich 900-1000 K wird zusätzlich eine erhöhte CO_2 Konzentration (Masse 44) gemessen parallel zu einer schwachen Erhöhung im DSC Signal. Kurz vor 1000 K steigt das Signal wieder an (Abbildung 16), bei dieser Temperatur beginnt die Ausbildung neuer Phasen bei Allanit (Janeczek & Eby 1993, Čobić et al. 2010). Um 1200 K sieht man noch einen scharfen Peak, dieser ist durch die Ausbildung neuer Phasen sowie ein Voranschreiten der Rekristallisation der Probe bei diesen Temperaturen zu erklären. Hier wird auch ein zweiter erhöhter Masseverlust detektiert (Abbildung 16).

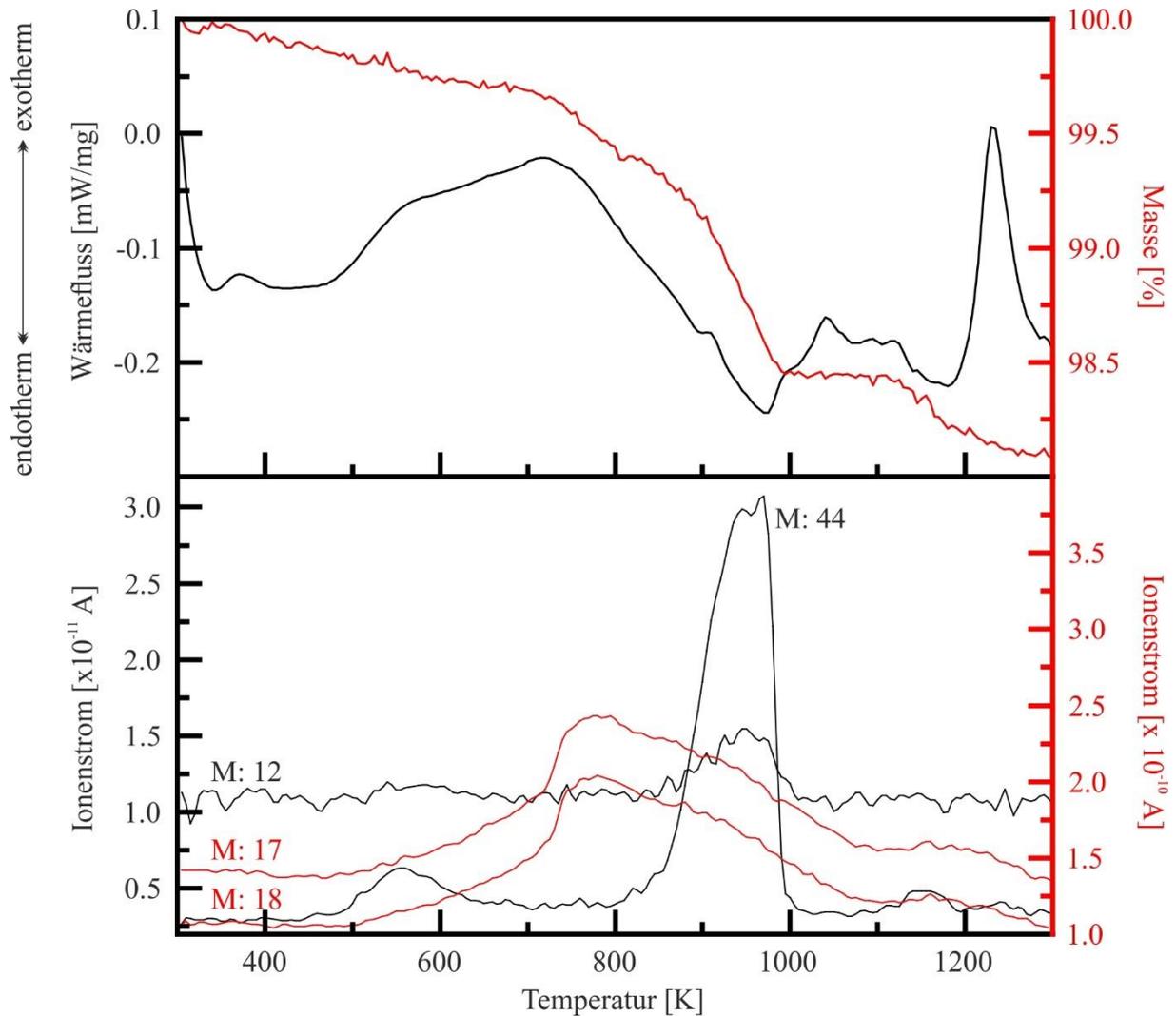


Abbildung 16 DSC–TG–MS Messung an der Probe S74 20414 bei einer Heizrate von 10K/Minute unter synthetischer Luft (80/20) -Atmosphäre. Im oberen Diagramm zeigt die schwarze Linie das DSC Signal (linke Achse) und die rote Linie den relativen Masseverlust (rechte Achse). Im unteren Diagramm ist die Massenspektroskopische Analyse des Gasstromes zu sehen. Detektiert wurden in schwarz: Masse 12 (C) und Masse 44 (CO₂) (linke Achse), sowie in rot: Masse 17 (OH) und Masse 18 (H₂O) (rechte Achse).

Bei Erhitzung unter Argon-Schutzatmosphäre zeigt sich ein grundsätzlich ähnliches Bild (Abbildung 17). Auch hier ist der Beginn eines exothermen Prozesses bei etwa 500 K zu beobachten. Das Signal sinkt bei etwa 700 K ebenfalls ab, allerdings deutlich weniger stark als bei Erhitzung unter Luft-Atmosphäre. Der stärkere Massenverlust und die erhöhte Konzentration der Massen 17 und 18 (OH, H₂O) sind allerdings auch hier zu entdecken (Abbildung 17). Der Peak im DSC Signal bei etwa 900 K ist schärfer ausgebildet, die detektierte Menge an CO₂ im Gasstrom allerdings geringer. Da bereits ab etwa 800 K das DSC Signal wieder eine leichte positive Steigung aufweist ist im Bereich 1000 K keine Änderung zu

sehen (Abbildung 17). Im Temperaturbereich um 1200 K wird wieder ein scharfer Peak sowie ein leicht erhöhter Masseverlust im TG Signal detektiert welcher auf die Ausbildung neuer Phasen sowie die voranschreitende Rekristallisation der Probe zurückzuführen ist (Abbildung 17).

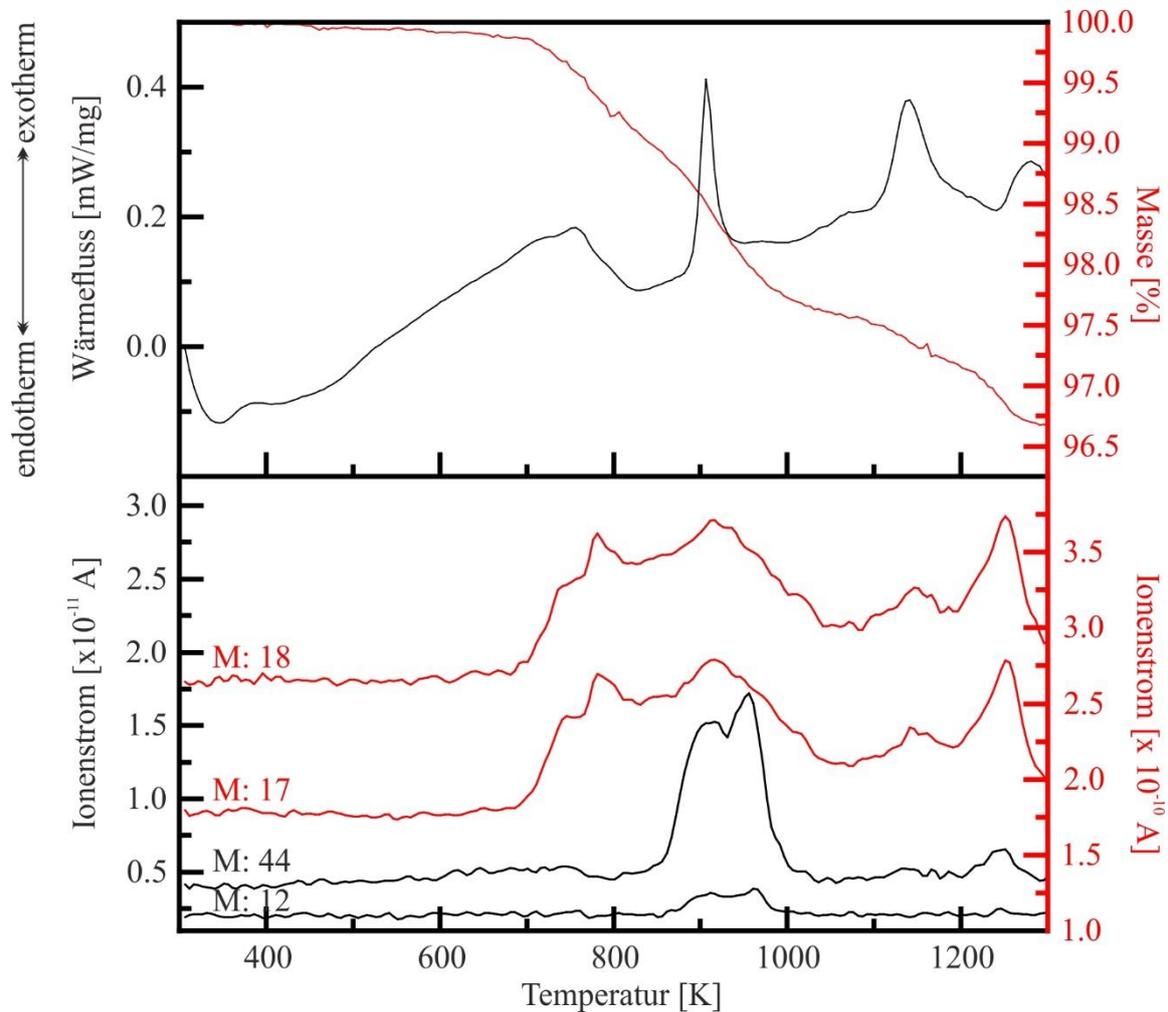


Abbildung 17 DSC–TG–MS Messung an der Probe S74 20414 bei einer Heizrate von 10K/Minute unter Argon-Atmosphäre. Im oberen Diagramm zeigt die schwarze Linie das DSC Signal (linke Achse) und die rote Linie den relativen Masseverlust (rechte Achse). Im unteren Diagramm ist die Massenspektroskopische Analyse des Gasstromes zu sehen. Detektiert wurden in schwarz: Masse 12 (C) und Masse 44 (CO₂) (linke Achse), sowie in rot: Masse 17 (OH) und Masse 18 (H₂O) (rechte Achse).

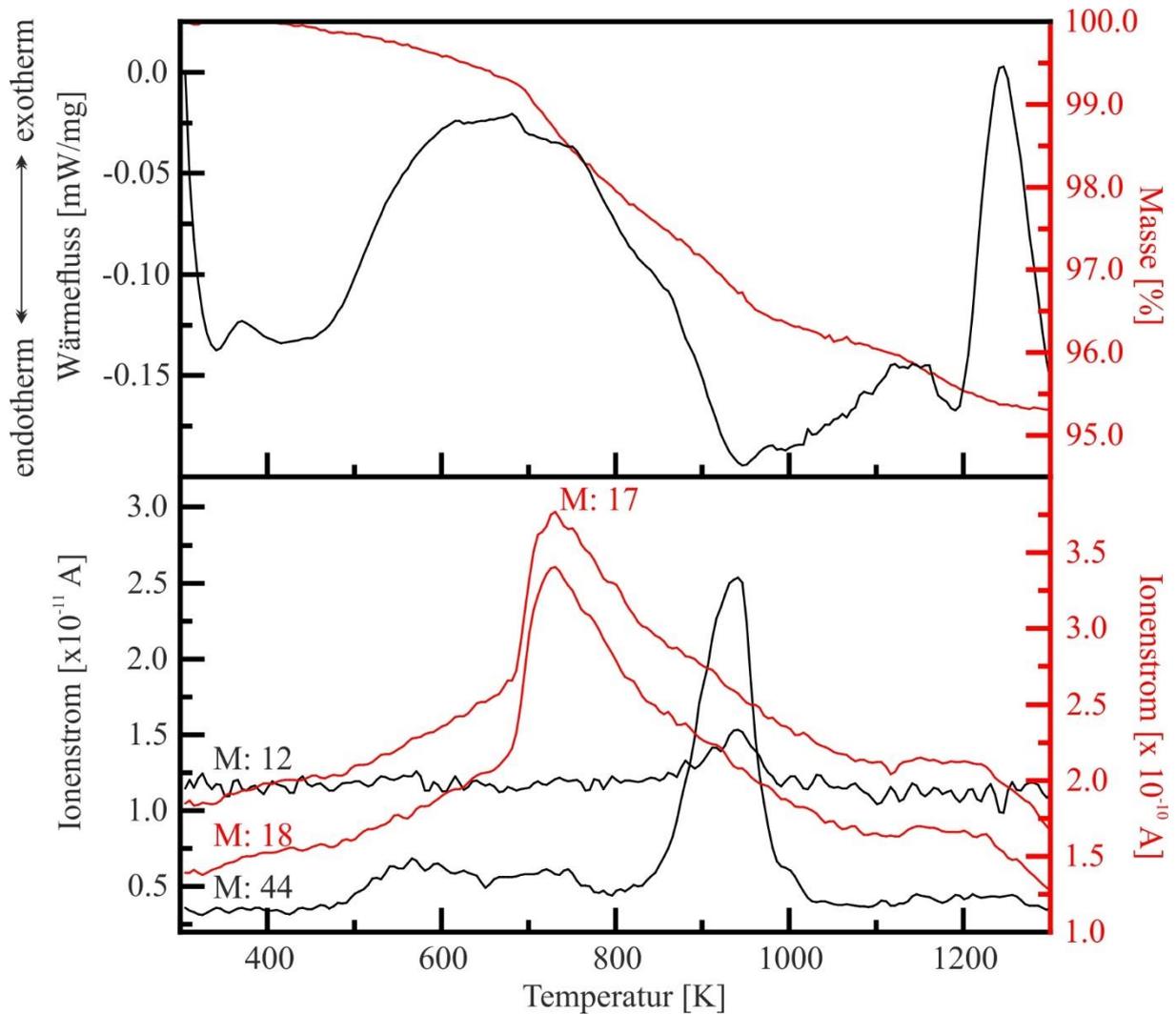


Abbildung 18 DSC–TG–MS Messung an der Probe LB-1 bei einer Heizrate von 10K/Minute unter synthetischer Luft (80/20) -Atmosphäre. Im oberen Diagramm zeigt die schwarze Linie das DSC Signal (linke Achse) und die rote Linie den relativen Masseverlust (rechte Achse). Im unteren Diagramm ist die Massenspektroskopische Analyse des Gasstromes zu sehen. Detektiert wurden in schwarz: Masse 12 (C) und Masse 44 (CO₂) (linke Achse), sowie in rot: Masse 17 (OH) und Masse 18 (H₂O) (rechte Achse).

Eine DSC–TG–MS Analyse der Probe LB-1 zeigt den Beginn eines exothermen Prozesses ab etwa 500 K (Abbildung 18). Ab etwa 750 K sinkt das DSC Signal ab, was entweder den Abschluss des exothermen Prozesses oder eine Überlagerung durch einen zweiten, endothermen Prozess bedeutet. Im gleichen Temperaturbereich von 700 K bis etwa 1000 K findet auch der größte Masseverlust von etwa 3 Gew% statt (Abbildung 18). Im MS-Signal des Gasstromes wird hier eine erhöhte Konzentration der Massen 17 und 18 (OH und H₂O) gemessen. Im Bereich 900-1000 K wird zusätzlich eine erhöhte CO₂ Konzentration (Masse 44) gemessen. Kurz vor 1000 K steigt das DSC Signal wieder an (Abbildung 18). Kurz nach 1200 K

sieht man noch einen scharfen Peak, dieser ist durch die Ausbildung neuer Phasen sowie die weiterführende Rekristallisation der Probe bei diesen Temperaturen zu erklären (Abbildung 18).

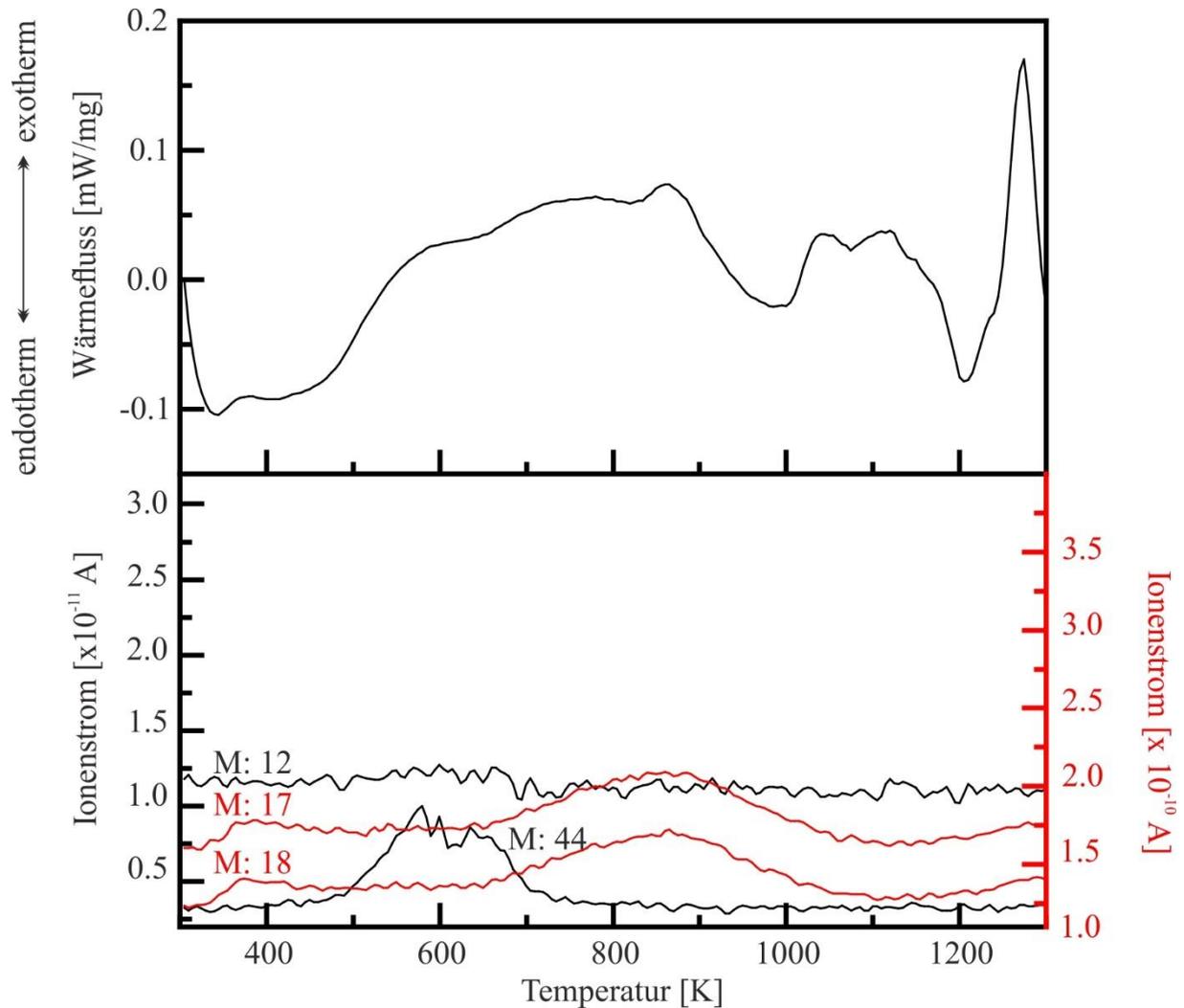


Abbildung 19 DSC–TG–MS Messung an der Probe R1 bei einer Heizrate von 10K/Minute unter synthetischer Luft (80/20)-Atmosphäre. Das obere Diagramm zeigt das DSC Signal. Das TG Signal zeigt innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Waage keine Massenänderung an. Im unteren Diagramm ist die Massenspektroskopische Analyse des Gasstromes zu sehen. Detektiert wurden in schwarz: Masse 12 (C) und Masse 44 (CO₂) (linke Achse), sowie in rot: Masse 17 (OH) und Masse 18 (H₂O) (rechte Achse).

Eine DSC–TG–MS Analyse der Probe R1 zeigt den Beginn eines exothermen Prozesses ab etwa 500 K bei dem parallel CO₂ im Gasstrom detektiert wird (Abbildung 19). Ab etwa 850 K sinkt das DSC Signal ab, was entweder den Abschluss des exothermen Prozesses oder eine Überlagerung durch einen zweiten, endothermen Prozess bedeutet. Im gleichen

Temperaturbereich von 700 K bis etwa 1000 K wird im MS-Signal des Gasstromes eine leicht erhöhte Konzentration der Massen 17 und 18 (OH und H₂O) gemessen. Kurz vor 1000 K steigt das DSC-Signal wieder an (Abbildung 19). Kurz nach 1200 K sieht man noch einen scharfen Peak, dieser ist durch die Bildung neuer Phasen sowie die fortschreitende Rekristallisation der Probe bei diesen Temperaturen zu erklären (Abbildung 19).

4.1.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Es wurden Röntgendiffraktogramme von den Proben S74 20414 und LB-1 nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K, 850 K, 900 K, 950 K, 975 K, 1000 K, 1025 K, 1050 K, 1075 K, 1100 K, 1125 K, 1150 K, 1175 K und 1200 K aufgenommen. Bei der Probe R1 wurden die gleichen Heizschritte durchgeführt, allerdings zusätzlich auch bei 750 K.

Das Diffraktogramm der Probe S74 20414 zeigt in unbehandeltem Zustand wenige klare Reflexe. Ein kleiner scharfer Peak bei etwa $29^\circ 2\Theta$ ist Calcit zuzuordnen (markiert mit einem * in Abbildung 20). Calcit-Einschlüsse in Allanit wurden bereits von Papunen & Lindsö (1972) beschrieben. Dieser Reflex verschwindet nach thermischer Behandlung bei 850 K (Abbildung 20). Ab einer thermischen Behandlung bei 800 K können erste, dem Allanit zuzuordnende, Reflexe gesehen werden deren Intensität mit höherer Temperatur ansteigt. Die Reflexe $(\bar{2}11)$ ($25^\circ 2\Theta$), $(\bar{1}13)$ ($30^\circ 2\Theta$), $(\bar{3}03)$ ($31^\circ 2\Theta$), $(\bar{3}13)$ ($37^\circ 2\Theta$), $(\bar{1}24)$ ($48^\circ 2\Theta$) und $(\bar{2}16)$ ($56^\circ 2\Theta$) können klar erkannt werden. Da die Reflexe $(\bar{2}23)$ und (221) sehr nahe aneinander liegen (Bereich um $48^\circ 2\Theta$) und hier nur ein breiterer Peak im Diffraktogramm erkannt wird ist keine eindeutige Zuordnung möglich (Abbildung 20, Indizierung nach: Čobić et al. 2010).

Ab einer Temperatur von 1000 K kann die Ausbildung neuer Phasen anhand neu auftauchender Reflexe gesehen werden (Abbildung 20). Die Intensität dieser Reflexe steigt mit höheren Temperaturen und überschneidet sich teilweise mit vorhandenen Allanit Reflexen. Zu sehen sind Reflexe, die dem Feldspat zugeordnet werden (23 , 24 , 28 , 30 , 36 , 48 und $56^\circ 2\Theta$), sowie Reflexe von Hämatit (24 , 33 , 36 und $56^\circ 2\Theta$), Britholit-(Ce) (28 , 30 , 31 , 33 und $48^\circ 2\Theta$), Cerianit (30 , 33 , 48 und $56^\circ 2\Theta$) und Thorianit ($31^\circ 2\Theta$) (Abbildung 20).

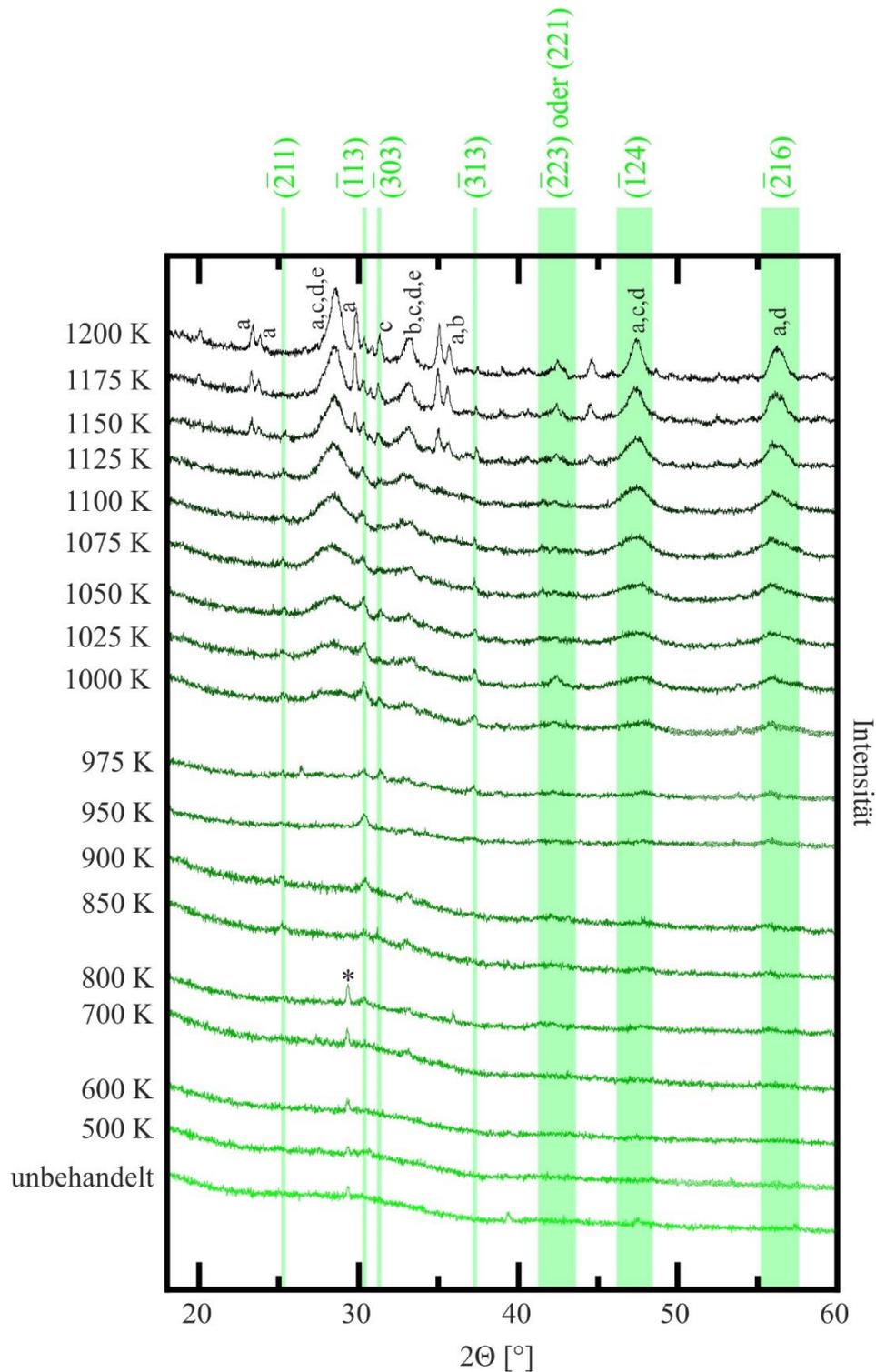


Abbildung 20 Röntgenpulverdiffraktogramme der Probe S74 20414 während thermischer Behandlung. Alle Messungen wurden nach der Behandlung bei Raumtemperatur ausgeführt. Indizierung und Phasenzuordnung nach Čobić et al. (2010) mit: a=Feldspat, b=Hämatit, c=Britholit-(Ce), d=Cerianit, e=Thorianit. Der mit einem * markierte Peak ist Calcit zuzuordnen. Die grünen Linien und Indizierungen sind Allanit zugeordnet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Das Diffraktogramm der Probe LB-1 zeigt in unbehandeltem Zustand kaum klare Reflexe (Abbildung 21). Bereits ab einer thermischen Behandlung bei 800 K kann eine deutliche Schärfung der dem Allanit zuzuordnenden Reflexe gesehen werden deren Intensität mit höherer Temperatur ansteigt. Die Reflexe $(\bar{2}11)$ ($25^\circ 2\Theta$), $(\bar{1}13)$ ($30^\circ 2\Theta$), $(\bar{3}03)$ ($31^\circ 2\Theta$), $(\bar{3}13)$ ($37^\circ 2\Theta$), $(\bar{1}24)$ ($48^\circ 2\Theta$) und $(\bar{2}16)$ ($56^\circ 2\Theta$) können klar erkannt werden. Da die Reflexe $(\bar{2}23)$ und (221) sehr nahe aneinander liegen (Bereich um $48^\circ 2\Theta$) und hier nur ein breiterer Reflex im Diffraktogramm erkannt wird ist keine eindeutige Zuordnung möglich (Abbildung 21, Indizierung nach: Čobić et al. 2010).

Schon ab einer Temperatur von 800 K können einzelne Peaks die anderen Phasen zuzuordnen sind erkannt werden (Abbildung 21). Die Intensität dieser Reflexe steigt mit höheren Temperaturen und überschneidet sich teilweise mit vorhandenen Allanit Reflexen. Zu sehen sind Reflexe, die dem Feldspat zugeordnet werden ($23, 24, 30, 36, 48$ und $56^\circ 2\Theta$), sowie Reflexe von Hämatit ($24, 33, 36$ und $56^\circ 2\Theta$), Britholit-(Ce) ($30, 31, 33$ und $48^\circ 2\Theta$), Cerianit ($30, 33, 48$ und $56^\circ 2\Theta$) und Thorianit ($31^\circ 2\Theta$) (Abbildung 21).

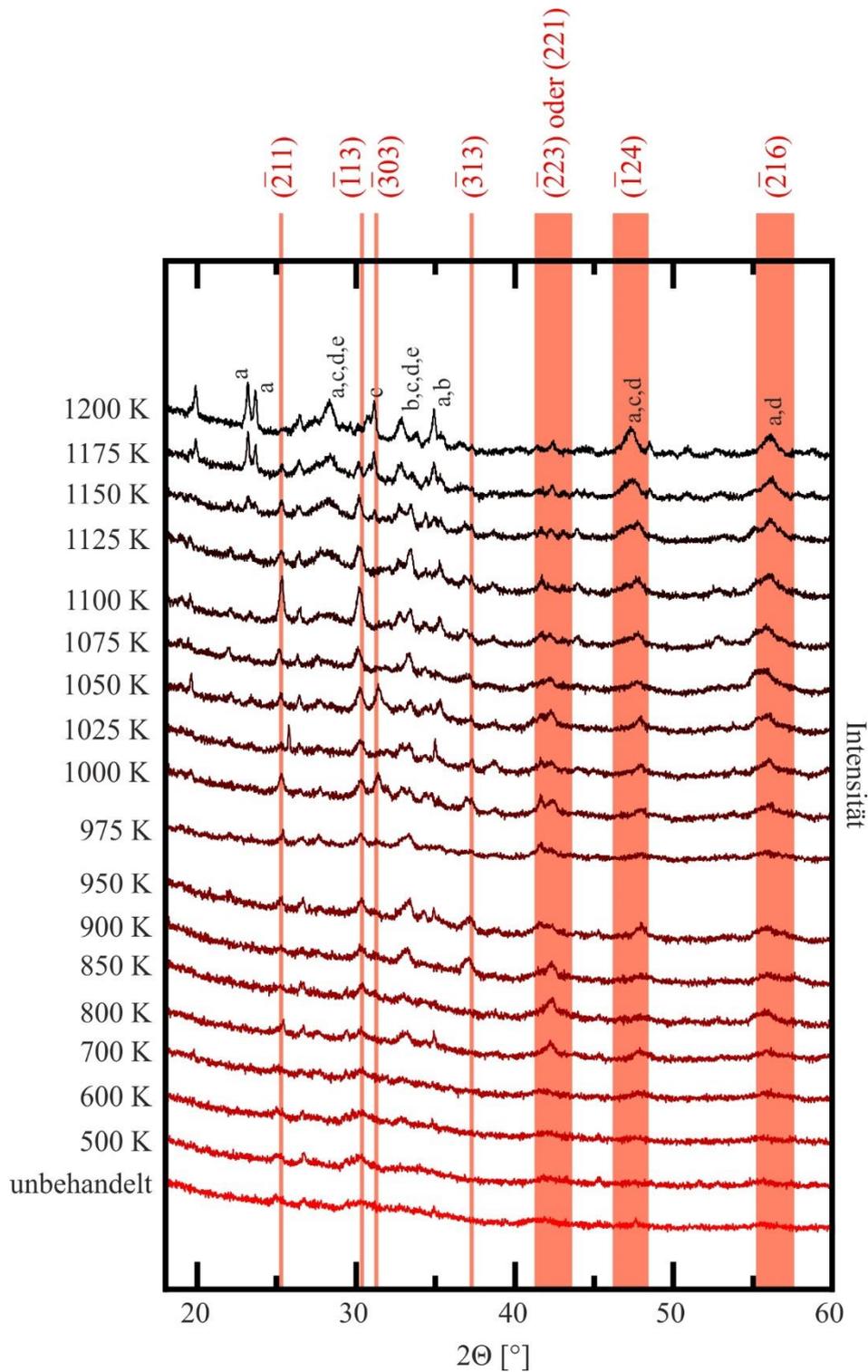


Abbildung 21 Röntgenpulverdiffraktogramme der Probe LB-1 während thermischer Behandlung. Alle Messungen wurden nach der Behandlung bei Raumtemperatur ausgeführt. Indizierung und Phasenzuordnung nach Čobić et al. (2010) mit: a=Feldspat, b=Hämatit, c=Britholit-(Ce), d=Cerianit, e=Thorianit. Die roten Linien und Indizierungen sind Allanit zugeordnet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Das Diffraktogramm der Probe R1 zeigt in unbehandeltem Zustand keine klaren Reflexe (Abbildung 22). Ab einer thermischen Behandlung bei 800 K können erste, dem Allanit zuzuordnende, Reflexe gesehen werden deren Intensität mit höherer Temperatur ansteigt. Die Reflexe $(\bar{2}11)$ ($25^\circ 2\Theta$), $(\bar{1}13)$ ($30^\circ 2\Theta$), $(\bar{3}03)$ ($31^\circ 2\Theta$), $(\bar{1}24)$ ($48^\circ 2\Theta$) und $(\bar{2}16)$ ($56^\circ 2\Theta$) können klar erkannt werden. Da die Reflexe $(\bar{2}23)$ und (221) sehr nahe aneinander liegen (Bereich um $48^\circ 2\Theta$) und hier nur ein breiterer Reflex im Diffraktogramm erkannt wird ist keine eindeutige Zuordnung möglich (Abbildung 22, Indizierung nach: Čobić et al. 2010). Der Reflex $(\bar{3}13)$ ($37^\circ 2\Theta$) ist in dieser Probe (im Gegensatz zu S74 20414 und LB-1) nicht zu sehen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Diffraktogramme von der Probe R1 im Allgemeinen weniger deutliche und scharfe Peaks und auch geringere Intensitäten aufweist.

Ab einer Temperatur von 1025 K kann die Ausbildung neuer Phasen anhand neu auftauchender Reflexe gesehen werden (Abbildung 22). Die Intensität dieser Reflexe steigt mit höheren Temperaturen und überschneidet sich teilweise mit vorhandenen Allanit Reflexen. Zu sehen sind Reflexe, die dem Feldspat zugeordnet werden (28 , 30 , 36 , 48 und $56^\circ 2\Theta$), sowie Reflexe von Hämatit (33 , 36 und $56^\circ 2\Theta$), Britholit-(Ce) (28 , 30 , 31 , 33 und $48^\circ 2\Theta$), Cerianit (30 , 33 , 48 und $56^\circ 2\Theta$) und Thorianit ($31^\circ 2\Theta$) (Abbildung 22).

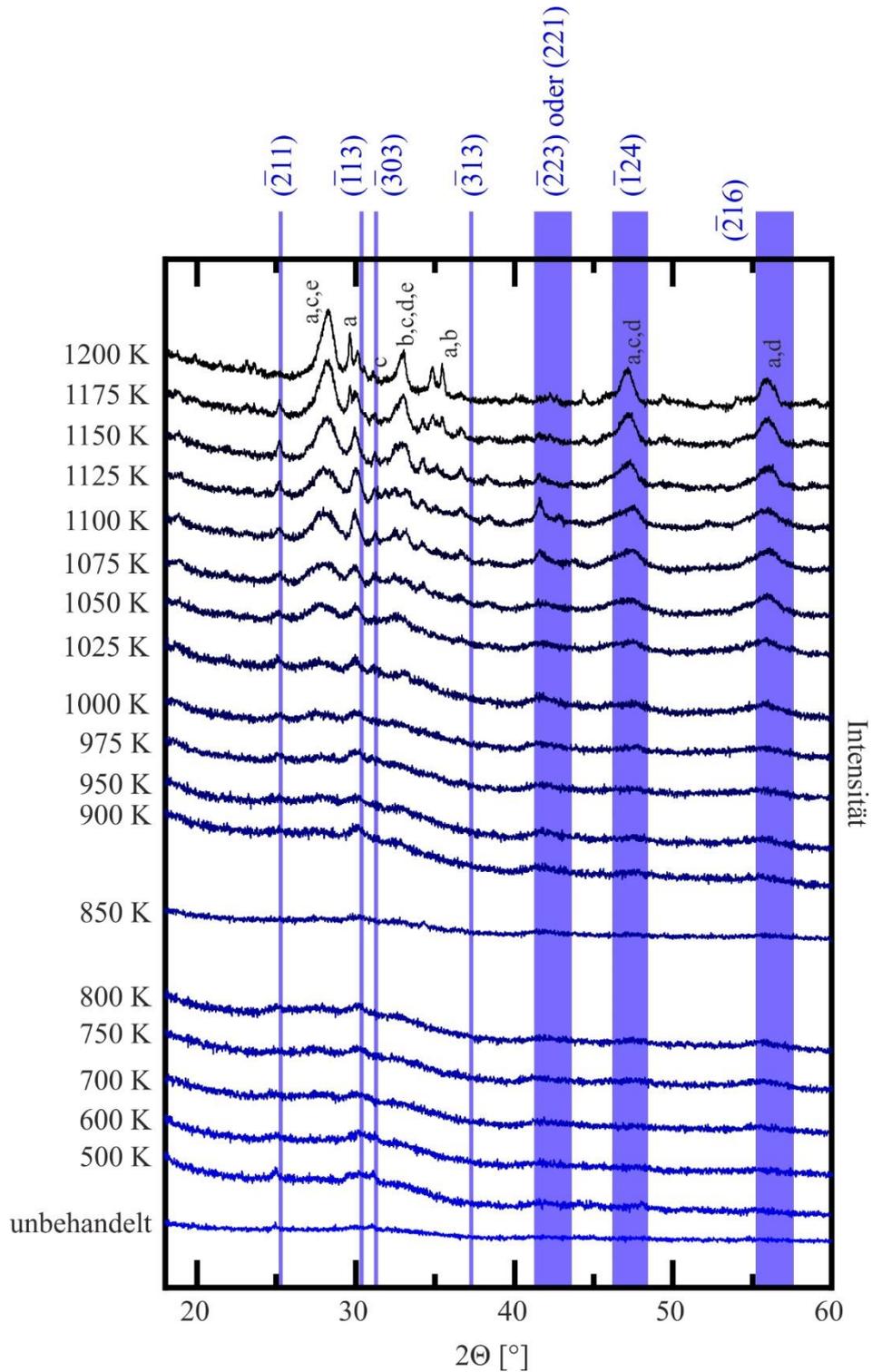


Abbildung 22 Röntgenpulverdiffraktogramme der Probe R1 während thermischer Behandlung. Alle Messungen wurden nach der Behandlung bei Raumtemperatur ausgeführt. Indizierung und Phasenzuordnung nach Čobić et al. (2010) mit: a=Feldspat, b=Hämatit, c=Britholit-(Ce), d=Cerianit, e=Thorianit. Die blauen Linien und Indizierungen sind Allanit zugeordnet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

4.1.4 Infrarot-Spektroskopie

Infrarotspektroskopische Messungen wurden an der Probe R1 durchgeführt. Es wurde ein Spektrum der unbehandelten Probe gemessen, sowie nach thermischer Behandlung bei 400 K, 500 K, 600 K, 700 K, 800 K, 900 K, 1000 K, 1100 K und 1200 K (Abbildung 23). Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

In der unbehandelten Probe sind mehrere breite Absorptionsbanden zu sehen. Der Hauptpeak ist im Bereich $800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ und ein etwas kleinerer im Bereich $400\text{--}550\text{ cm}^{-1}$. Im Bereich $1500\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ können einige scharfe Linien in dem Spektrum erkannt werden welche Artefakte aus der Probenpräparation sind (Abbildung 23). Nach thermischer Behandlung bei 700 K sieht man leichte Unregelmäßigkeiten in der Absorptionsbande bei $800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ welche darauf schließen lassen, dass es sich hier um mehrere Banden handelt, die sich auf Grund der Linienbreite überlappen (Abbildung 23). Nach thermischer Behandlung bei 1000 K kann eine eindeutige Aufspaltung dieser Banden erkannt werden. Das gleiche Phänomen ist bei der kleineren Bande im Bereich $400\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Im Bereich $800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ werden nun mindestens vier unterschiedliche Signale unterscheidbar, im Bereich $400\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ zwei. Außerdem wird zusätzlich eine Schulter im Bereich $600\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ erkennbar (Abbildung 23).

Nach thermischer Behandlung bei 1100 K und 1200 K werden diese Signale noch einmal deutlicher. Es sind nun mindestens zwei schärfere Banden im Bereich $400\text{--}550\text{ cm}^{-1}$, zwei etwas breitere Banden im Bereich $600\text{--}750\text{ cm}^{-1}$, sowie mindestens vier im Bereich $800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ zu sehen, wobei in letzterem Fall davon auszugehen ist, dass sich noch mehr überlappende Absorptionsbanden in diesem Bereich zu finden sind, auf Grund der Asymmetrie und Schulterausbildungen der Banden (Abbildung 23).

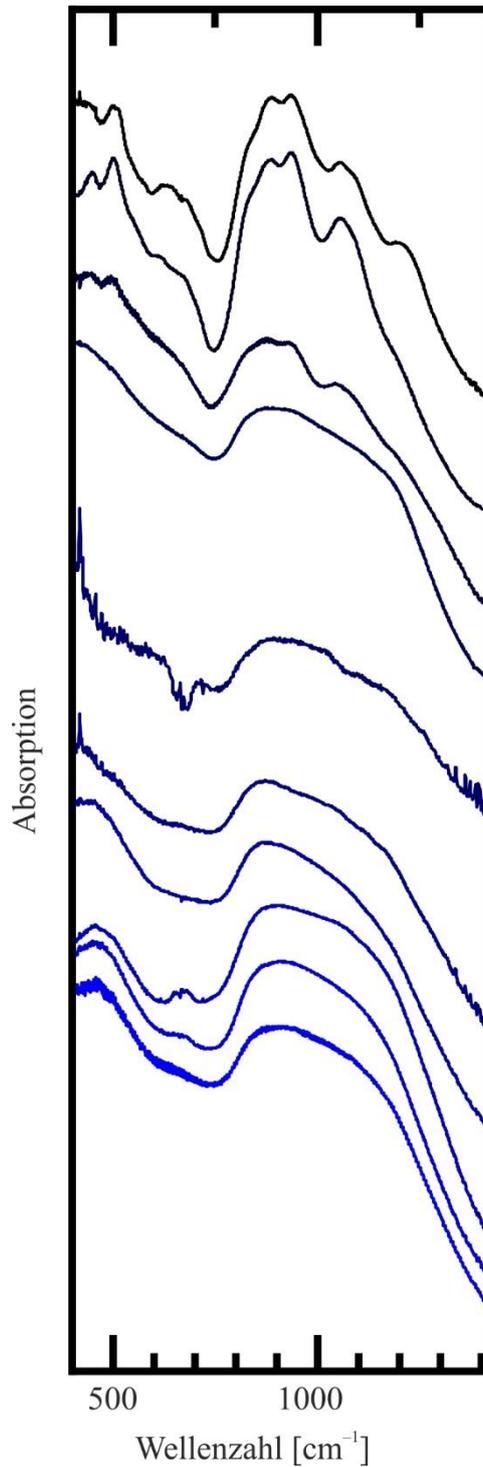


Abbildung 23 Infrarotspektroskopische Messungen and der Probe R1. Das unterste Spektrum zeigt die unbehandelte Probe, danach folgen von unten nach oben Die Messungen nach thermischer Behandlung bei 400 K, 500 K, 600 K, 700 K, 800 K, 900 K, 1000 K, 1100 K und 1200 K. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur mit Hilfe von KBr Tabletten durchgeführt. Die Intensitäten der hier gezeigten Spektren wurden zur besseren Ansicht normiert.

4.1.5 Mössbauer Spektroskopie

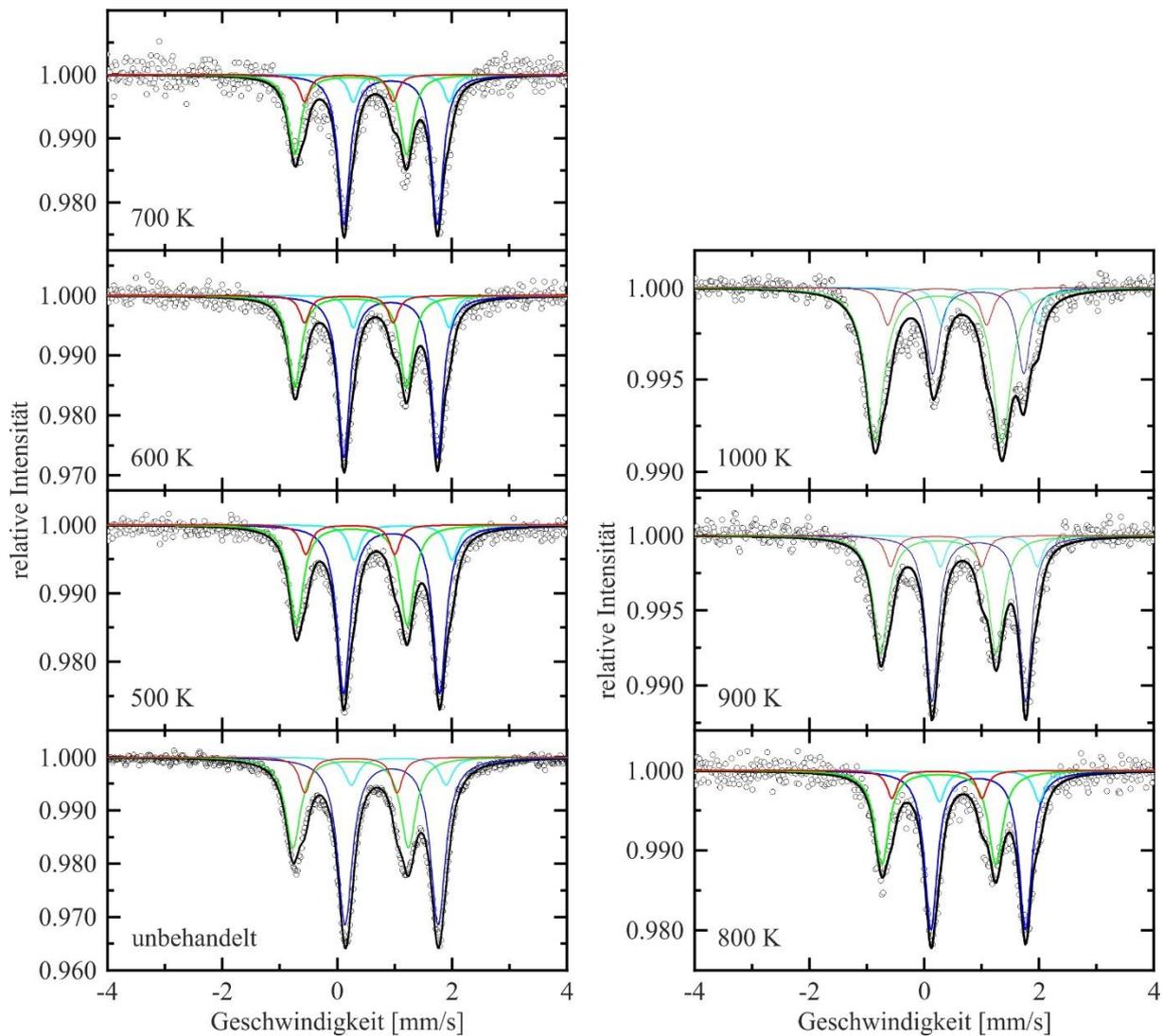


Abbildung 24 Ergebnisse der Mössbauerspektroskopie an einer kristallinen Referenzprobe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die farbigen Spektren die gefiteten Subspektren und die schwarze Linie das aus dem Fit errechnete Gesamtspektrum. Subspektren: grün: Fe^{3+} , M3 Position, rot: Fe^{3+} , M1 Position, cyan: Fe^{2+} , M3 Position, blau: Fe^{2+} , M1 Position. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Es wurden Mössbauer Messungen an einer kristallinen Referenzprobe in unbehandeltem Zustand, sowie nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K, 900 K und 1000 K durchgeführt (Abbildung 24). An den Proben S74 20414 und LB-1 wurden Mössbauer Spektren der unbehandelten Proben, sowie nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K, 900 K und 1000 K aufgenommen. Bei der Probe R1 wurden nur Messungen nach thermischer Behandlung bei 700 K, 800 K, 900 K und 1000 K durchgeführt (Abbildungen 25-27).

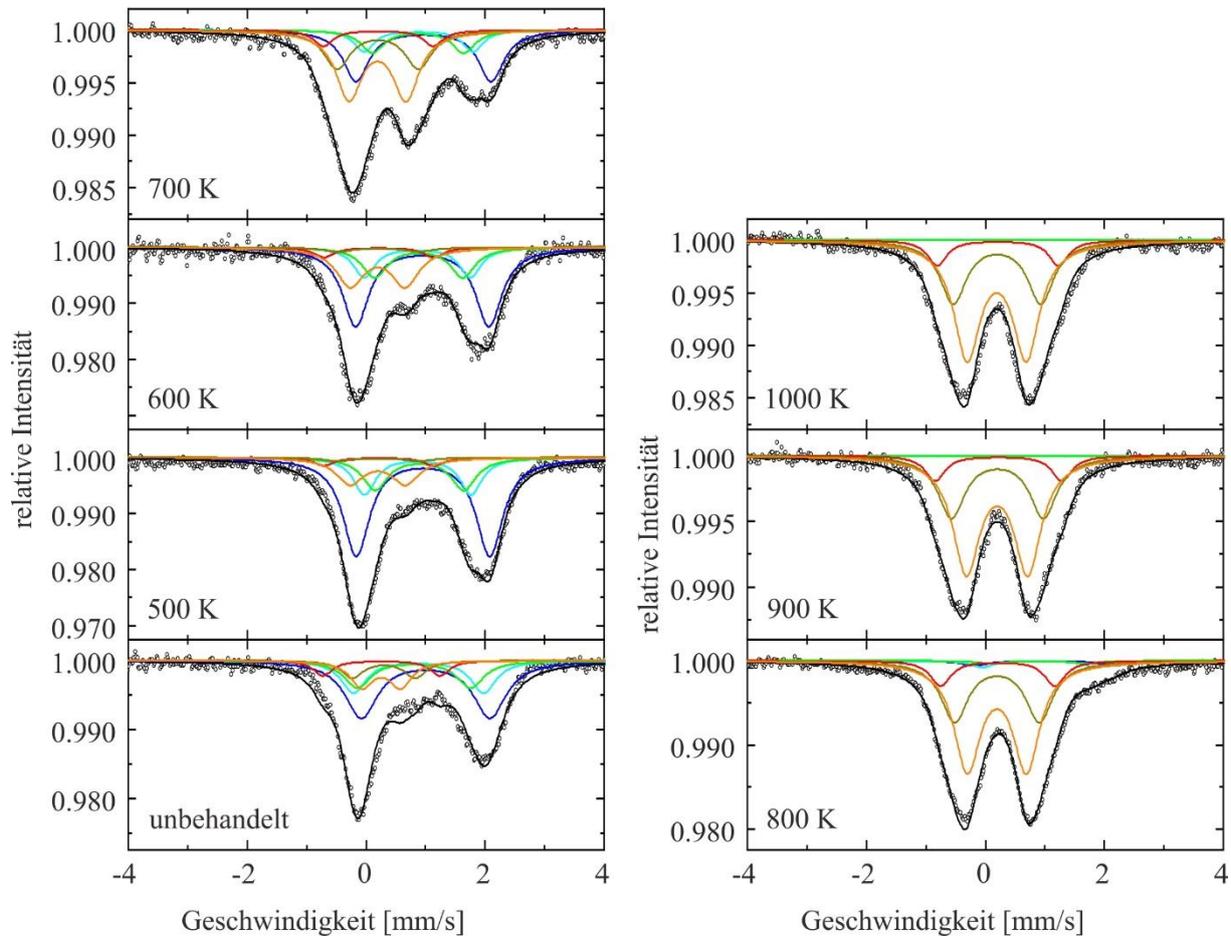


Abbildung 25 Ergebnisse der Mössbauer Spektroskopie an der Probe S74 20414. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die farbigen Spektren die gefitteten Subspektren und die schwarze Linie das aus dem Fit errechnete Gesamtspektrum. Subspektren: rot und dunkelgelb: Fe^{3+} , M3 Position, orange: Fe^{3+} , M1 Position, cyan und grün: Fe^{2+} , M3 Position, blau: Fe^{2+} , M1 Position. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Ursprünglich wurde davon ausgegangen, dass vier Subspektren notwendig sind um die gemessenen Spektren zu fitten, einmal Fe^{2+} auf der M1 Position, einmal Fe^{3+} auf der M1 Position, einmal Fe^{2+} auf der M3 Position und einmal Fe^{3+} auf der M3 Position. Mit diesem Modell konnte allerdings keine zufriedenstellende Korrelation des berechneten und gemessenen Spektrums hergestellt werden. Malczewski & Grabias (2008) hatten ein ähnliches Spektrum in ihrer Probe ALL3 gesehen und dieses mit sechs Spektren gefittet. Diese wurden durch eine durch die Strahlenschädigung verzerrte M3 Position auf welcher sich sowohl Fe^{2+} als auch Fe^{3+} befinden kann erklärt. Ein Fit nach diesem Modell zeigte deutlich bessere Ergebnisse in den Proben S74 20414, LB-1 und R1. Bei der kristallinen Referenz waren die ursprünglichen vier Subspektren ausreichend, um die gemessenen Spektren zu erklären.

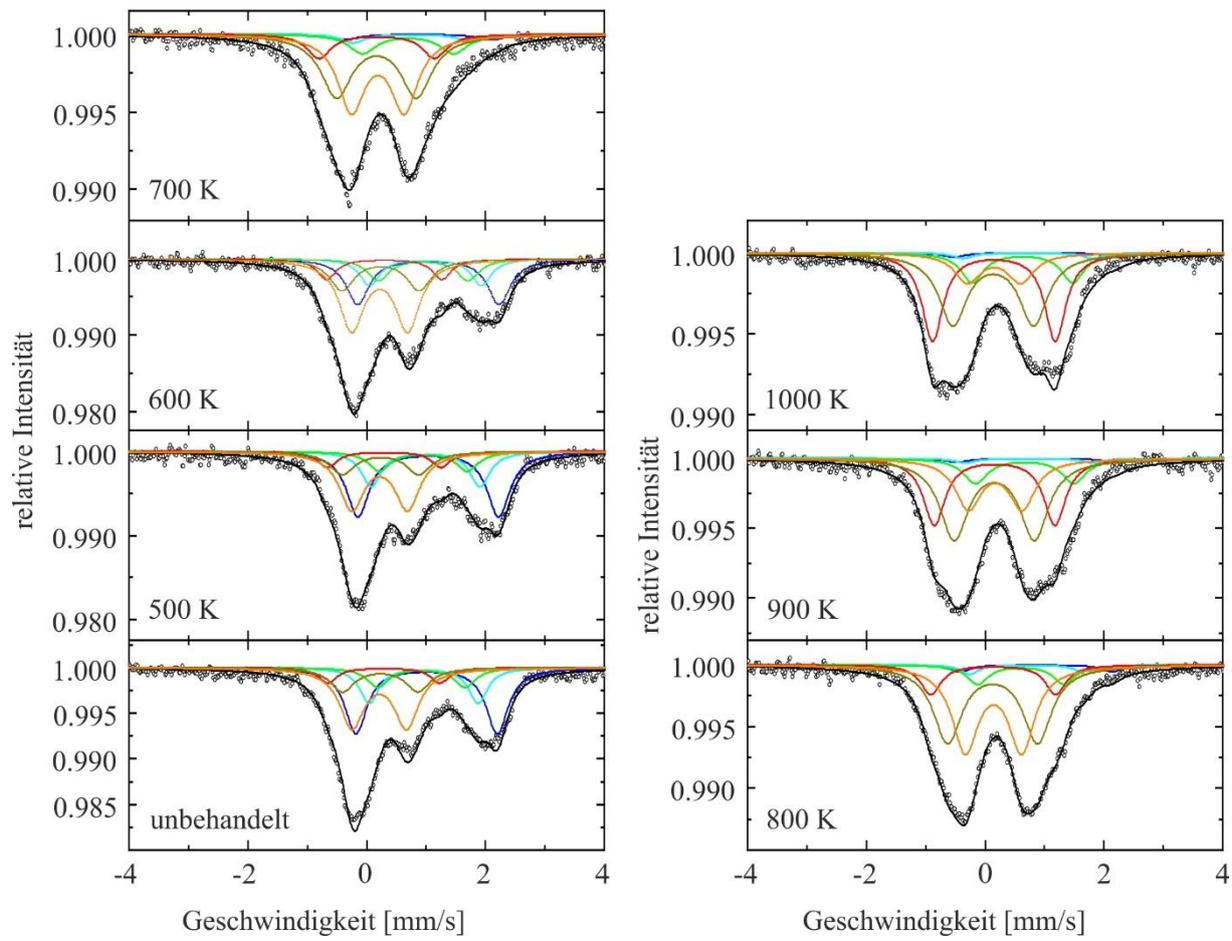


Abbildung 26 Ergebnisse der Mössbauer Spektroskopie an der Probe LB-1. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die farbigen Spektren die gefitteten Subspektren und die schwarze Linie das aus dem Fit errechnete Gesamtspektrum. Subspektren: rot und dunkelgelb: Fe^{3+} , M3 Position, orange: Fe^{3+} , M1 Position, cyan und grün: Fe^{2+} , M3 Position, blau: Fe^{2+} , M1 Position. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Bei den Proben S74 20414 und R1 ist zu sehen, dass die Subspektren von Fe^{2+} (blau, cyan und grün in Abbildungen 25,27) nach thermischer Behandlung bei 900 K keine Intensität mehr zeigen. In der Probe LB-1 ist selbst nach Behandlung bei 1000 K noch etwas Intensität dieser Subspektren übrig (Abbildung 26). Die kristalline Probe zeigt über den Verlauf der thermischen Behandlung eine Verringerung der Intensität bei den Fe^{2+} Subspektren (cyan, blau in Abbildung 24).

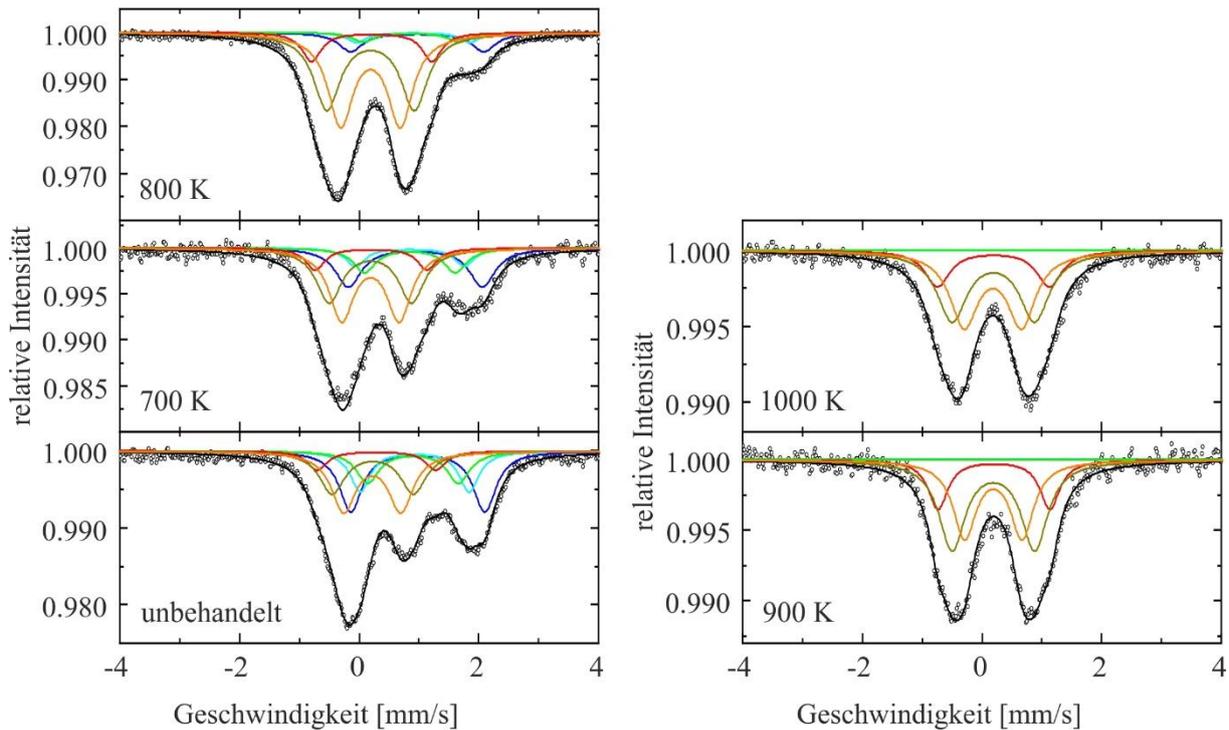


Abbildung 27 Ergebnisse der Mössbauer Spektroskopie an der Probe R1. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die farbigen Spektren die gefitteten Subspektren und die schwarze Linie das aus dem Fit errechnete Gesamtspektrum. Subspektren: rot und dunkelgelb: Fe^{3+} , M3 Position, orange: Fe^{3+} , M1 Position, cyan und grün: Fe^{2+} , M3 Position, blau: Fe^{2+} , M1 Position. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Bei einem Vergleich der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Verteilung in allen Proben ist zu sehen, dass die Probe S74 20414 sowie die kristalline Referenz vor der Behandlung mehr Fe^{2+} als Fe^{3+} enthält. Probe S74 20414 weist ein $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Verhältnis von 2.68 und die kristalline Referenz von 1.60 auf. Bei den Proben LB-1 und R1 ist die ursprüngliche Verteilung etwa gleich mit einem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Verhältnis von 1.17 (LB-1) und 1.06 (R1) (Abbildung 28, Tabelle 19). In allen Proben kann eine Verringerung des Fe^{2+} Anteils ab einer thermischen Behandlung bei 700 K gesehen werden, in der kristallinen Referenz startet diese erst ab 900 K. Die Proben S74 20414 und R1 haben nach thermischer Behandlung bei 900 K (und anschließender Behandlung von 1000 K) kein Fe^{2+} mehr. Die Probe LB-1 hat nach thermischer Behandlung bei 1000 K noch 16% Fe^{2+} über und die kristalline Referenz sogar 32% (Abbildung 28, Tabelle 19).

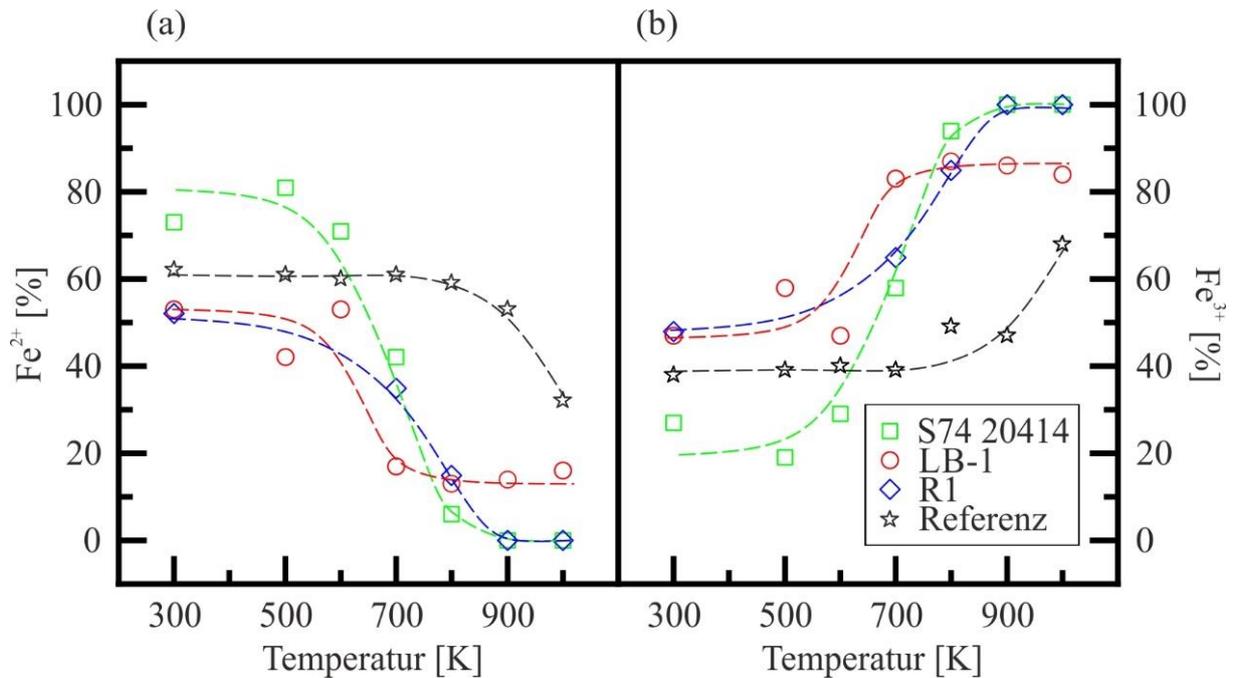


Abbildung 28 Veränderung des Anteils an (a) Fe²⁺, und (b) Fe³⁺ in den Proben S74 20414 (grüne Quadrate), LB-1 (rote Kreise), R1 (blaue Rauten), und einer kristallinen Referenzprobe (schwarze Sterne) durch thermische Behandlung. Ergebnisse aus den in Abbildungen 24-27 gezeigten Mössbauer-Fits. Die gestrichelten Linien dienen der vereinfachten Ansicht. Die Werte der unbehandelten Proben wurden zum leichteren Verständnis bei einer Temperatur von 300 K geplottet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Verteilung der Eisenatome auf den Positionen M1 und M3 ist in den unbehandelten Proben S74 20414 (52:48), LB-1 (60:40) und R1 (49:51) deutlich anders als in der kristallinen Referenz (17:83) (Abbildung 29, Tabelle 18). Nach thermischer Behandlung bei 900 K sinkt der Anteil an M1 Besetzung in der Probe R1 auf 35% (M3: 65%). Die Probe S74 20414 behält eine annähernd gleiche Verteilung selbst nach Behandlung bei 1000 K (M1: 59%, M3: 41%) (Abbildung 29, Tabelle 18). Die Probe LB-1 hingegen zeigt einen starken Abfall in der M1 Besetzung ab thermischer Behandlung bei 700 K und hat nach Behandlung bei 1000 K nur noch 15% des Eisens auf der M1 Position und 85% auf der M3 Position. Dies ist sehr ähnlich den Werten der kristallinen Referenz, bei welcher sich die Besetzung durch die thermische Behandlung kaum ändert (bei 1000 K: M1: 18%, M3: 82%) (Abbildung 29, Tabelle 18).

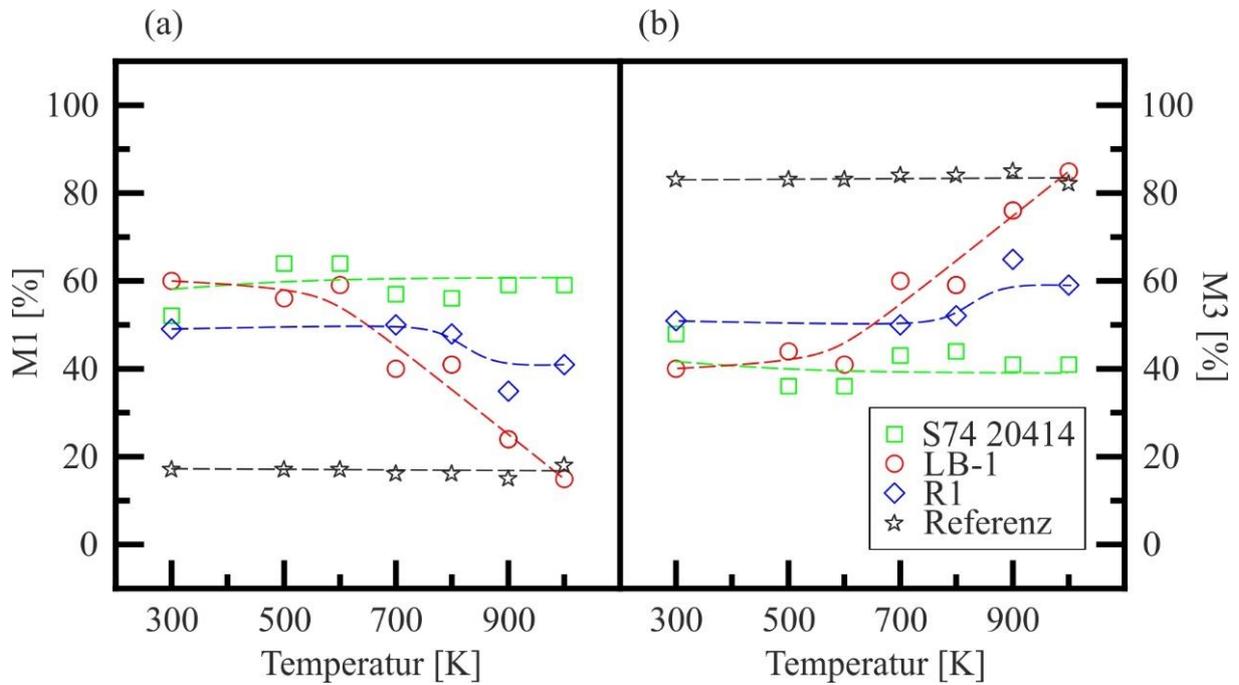


Abbildung 29 Veränderung des Anteils an Fe auf den Positionen (a) M1, und (b) M3 in den Proben S74 20414 (grüne Quadrate), LB-1 (rote Kreise), R1 (blaue Rauten), und einer kristallinen Referenzprobe (schwarze Sterne) durch thermische Behandlung. Ergebnisse aus den in Abbildungen 24-27 gezeigten Mössbauer-Fits. Die gestrichelten Linien dienen der vereinfachten Ansicht. Die Werte der unbehandelten Proben wurden zum leichteren Verständnis bei einer Temperatur von 300 K geplottet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

4.1.6 Nanoindentation

Die Proben LB-1 und R1 wurden mittels Nanoindentation auf ihr E-Modul (Youngscher Modul) und ihre Härte untersucht. Sowohl die unbehandelten Proben als auch nach thermischer Behandlung bei 500 K, 700 K, 800 K, 900 K, 1000 K, 1100 K und 1200 K. Die Probe R1 wurde immer auf zwei unterschiedlichen Flächen, $(00\bar{1})$ und $(0\bar{1}0)$ gemessen, um die Anisotropie der Probe zu untersuchen. Die Probe S74 20414 wurde bei den gleichen Temperaturschritten gemessen, allerdings nur bis inklusive 1000 K, da die Probe danach zerbrach. Wenn nicht anders angegeben sind die im Folgenden genannten Werte Durchschnitte aus einer Tiefe von 150-250 nm.

Die unbehandelte Probe S74 20414 hat eine Härte von 8.2 GPa (Abbildung 30a, Tabelle 5) und ein E-Modul von 115 GPa (Abbildung 30b, Tabelle 6). Nach thermischer Behandlung bei 700 K ist eine Steigung zu erkennen auf 9.2 GPa (Härte) und 122 GPa (E-Modul) bis hin zu 10.2 GPa (Härte) und 126 GPa (E-Modul) nach thermischer Behandlung bei 1000 K (Abbildung 30a,b, Tabellen 5,6). Danach war die Probe nicht mehr verwendbar für weitere Messungen.

Die unbehandelte Probe LB-1 hat eine Härte von 8.8 GPa (Abbildung 30c) und ein E-Modul von 123 GPa (Abbildung 30d, Tabelle 6). Nach thermischer Behandlung bei 700 K ist eine leichte Steigung zu erkennen auf 10.3 GPa (Härte) und 129 GPa (E-Modul). Der größte Anstieg bei dieser Probe ist jedoch nach thermischer Behandlung 900 K zu erkennen auf 11.4 GPa (Härte) und 150 GPa (E-Modul) (Abbildung 30c,d, Tabellen 5,6) Die mechanischen Parameter steigen bei thermischer Behandlung bei 1000 K weiter auf eine Härte von 12.0 GPa und ein E-Modul von 163 GPa. Bei einer Temperatur von 1100 K sinken Härte und E-Modul leicht ab. Bei thermischer Behandlung bei 1200 K ist eine starke Reduktion beider Parameter zu erkennen (Härte: 9.0 GPa, E-Modul: 110 GPa) (Abbildung 30c,d, Tabellen 5,6).

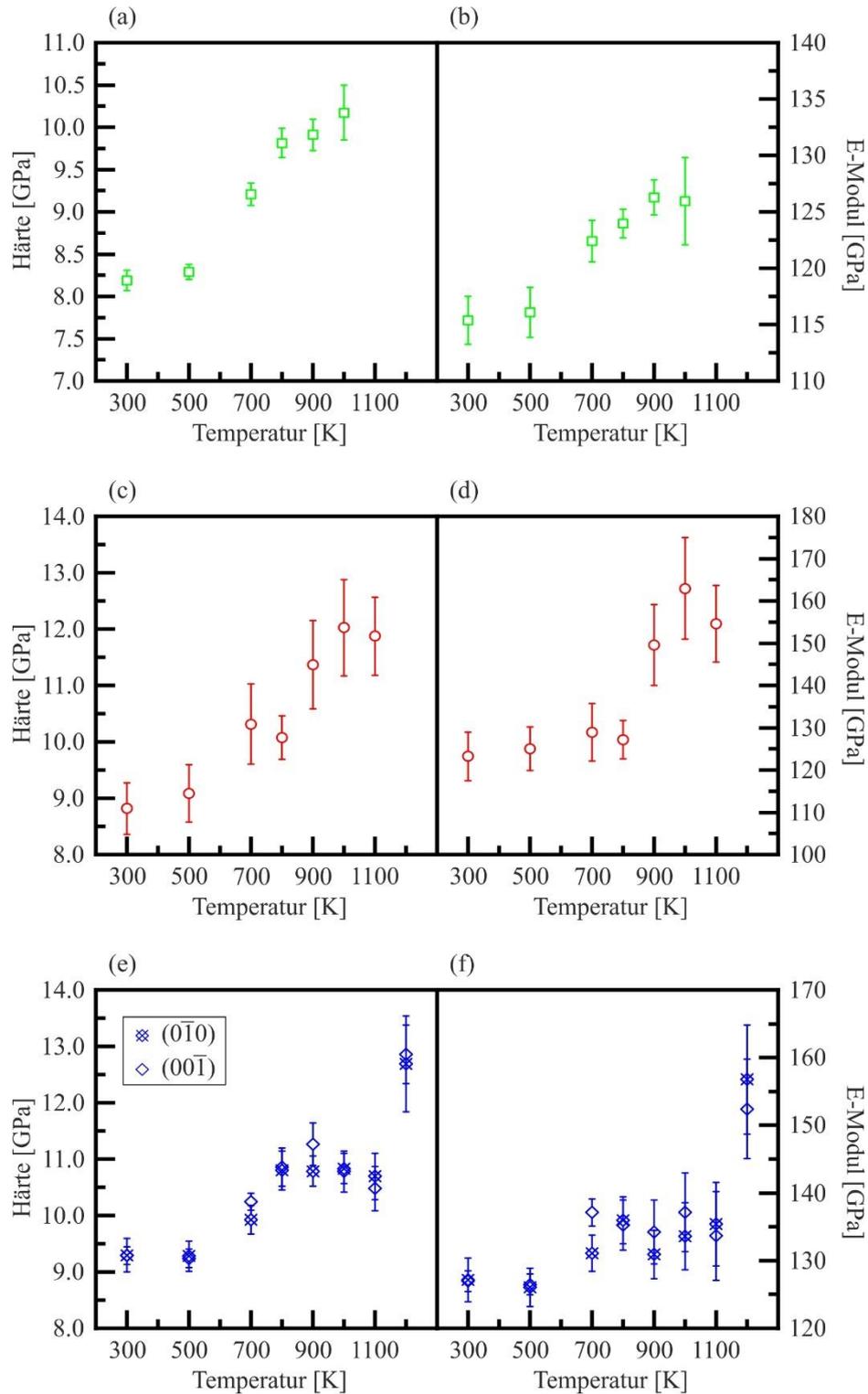


Abbildung 30 Härte (links) und E-Modul (rechts) der Proben (a),(b) S74 20414, (c)(d) LB-1, sowie (e)(f) R1 in Orientierung $(00\bar{1})$ und $(0\bar{1}0)$ bei thermischer Behandlung. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Werte der unbehandelten Proben wurden zum leichteren Verständnis bei einer Temperatur von 300 K geplottet. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150–250 nm.

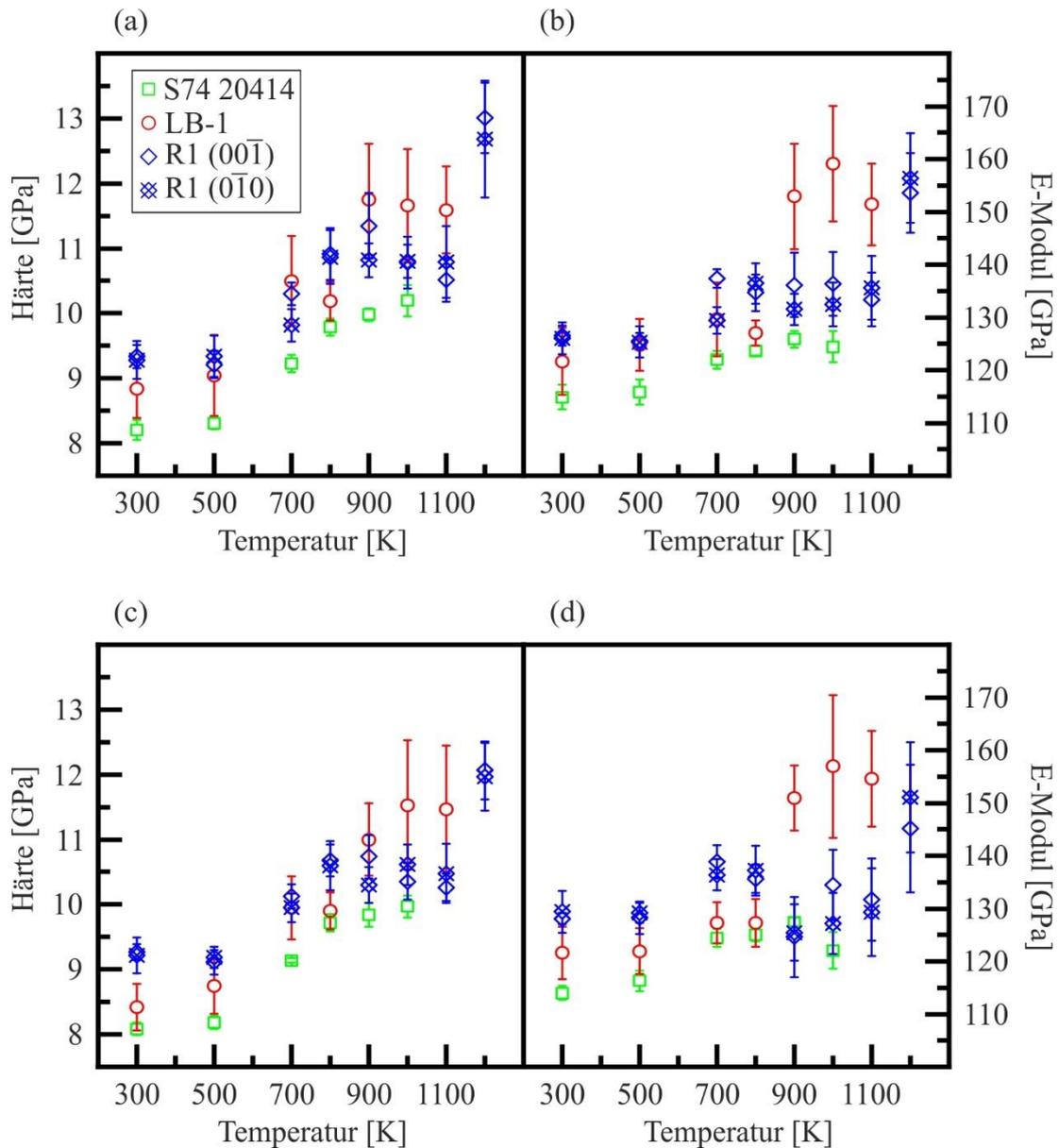


Abbildung 31 (a), (c) Härte, und (b), (d) E-Modul der Proben S74 20414 (grüne Quadrate), LB-1 (rote Kreise), sowie R1 in Orientierung $(00\bar{1})$ (blaue Rauten) und $(0\bar{1}0)$ (blaue Rauten mit Kreuz) bei thermischer Behandlung. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Werte der unbehandelten Proben wurden zum leichteren Verständnis bei einer Temperatur von 300 K geplottet. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150 nm (a), (b), bzw. 450 nm (c), (d).

Die unbehandelte Probe R1 hat eine Härte von 9.3 GPa (Abbildung 30e, Tabelle 5) und ein E-Modul von 127 GPa (Abbildung 30f, Tabelle 6) in beiden gemessenen Orientierungen. Nach thermischer Behandlung bei 700 K ist eine leichte Erhöhung zu erkennen auf eine Härte von 10.2 GPa (auf der $(00\bar{1})$ Fläche) bzw. 9.9 GPa (auf der $(0\bar{1}0)$ Fläche) und ein E-Modul von 137 GPa (auf der $(00\bar{1})$ Fläche) bzw. 131 GPa (auf der $(0\bar{1}0)$ Fläche). Danach bleiben beide

Parameter annähernd gleich bis zu einer thermischen Behandlung bei 1200 K wo noch einmal ein starker Anstieg auf eine Härte von 12.9 GPa (auf der $(00\bar{1})$ Fläche) bzw. 12.7 GPa (auf der $(0\bar{1}0)$ Fläche) zu sehen ist (Abbildung 30e,f, Tabellen 5,6).

Ein Tiefenvergleich der Messungen in 150 nm und 450 nm (Abbildung 31) zeigt kaum Unterschiede. Alle Proben haben in beiden Tiefen annähernd gleiche Härte- (Tabellen 7,9), und E-Modul Werte (Tabellen 8,10). Allerdings ist bei größeren Tiefen (450 nm) eine leicht größere Standardabweichung zu erkennen. Es sind in beiden Tiefen die gleichen Trends wie in den oben gezeigten Durchschnittswerten von 150-250 nm zu sehen.

4.2 Åskagenit-(Nd)

4.2.1 Heizzeit

Die Åskagenit-(Nd) Probe wurde innerhalb von 40 Minuten auf die gewünschte Temperatur geheizt, welche dann für eine Stunde gehalten wurde. Diese Zeitspanne ist auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit mit Allnit-(Ce) gewählt worden und um somit einen direkten Vergleich der Messergebnisse zu ermöglichen.

4.2.2 DSC–TG–MS

Es wurde eine DSC–TG–MS Messung der Åskagenit-Probe unter synthetischer Luftatmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt (Abbildung 32).

Im DSC Signal zeigt sich ab etwa 500 K ein exothermer Prozess, welcher bis 700 K anhält. In diesem Bereich ist im TG Signal auch der größte Masseverlust zu erkennen, eine MS-Analyse zeigt hier eine erhöhte Menge CO₂ im Gasstrom (Abbildung 32). Ab 700 K hört der exotherme Prozess entweder auf, oder er wird von einem endothermen Prozess überlagert (Abbildung 32). Bei diesen Temperaturen ist eine Erhöhung von OH und H₂O im Gasstrom zu sehen (Abbildung 32). Ab etwa 1000 K ist noch ein rascher Anstieg im DSC Signal zu sehen, welcher bis kurz vor 1200 K anhält, bevor das Signal wieder rapide abnimmt (Abbildung 32).

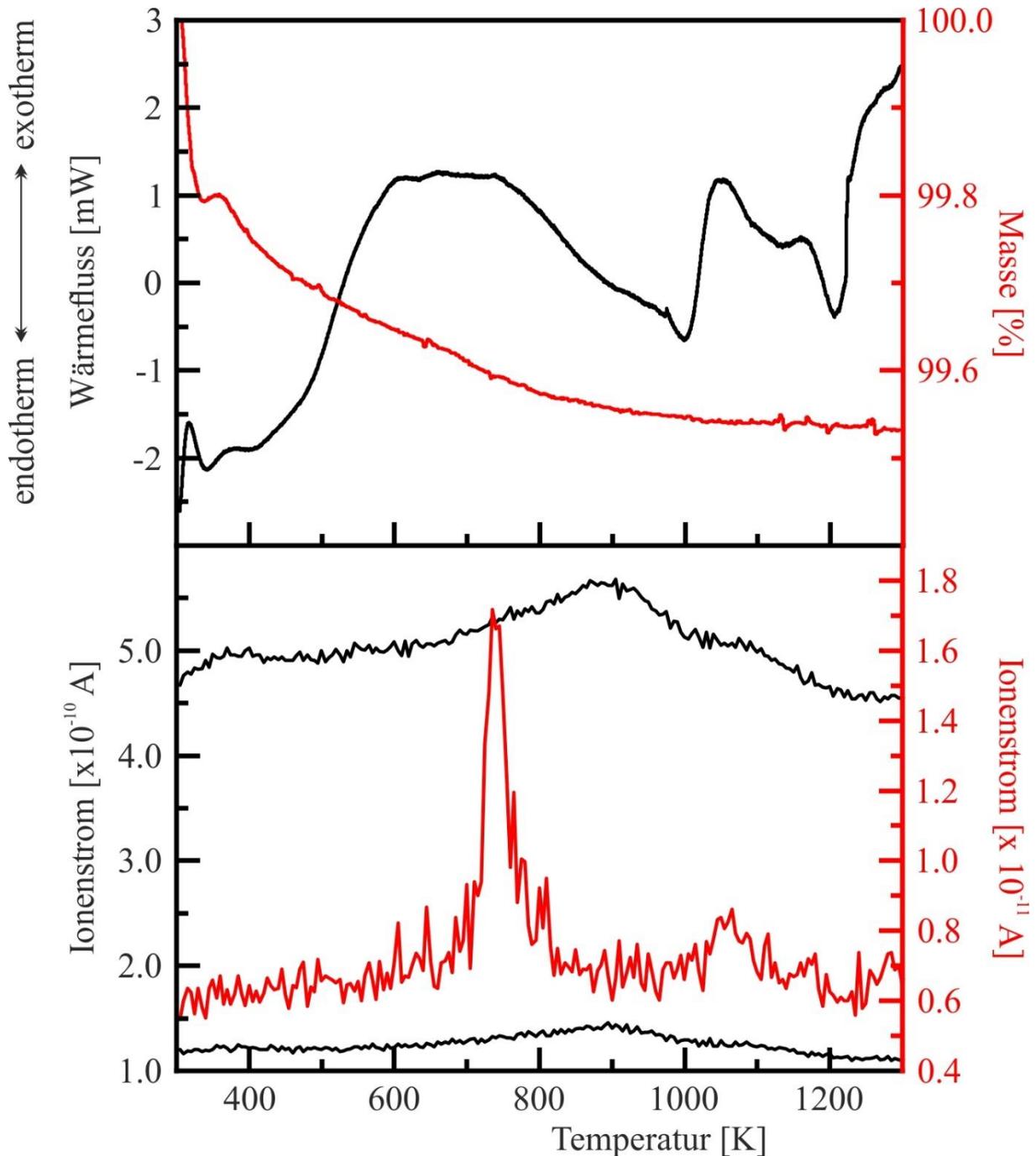


Abbildung 32 DSC–TG–MS Messung an der Åskagenit Probe bei einer Heizrate von 10K/Minute unter synthetischer Luft (80/20) -Atmosphäre. Im oberen Diagramm zeigt die schwarze Linie das DSC Signal (linke Achse) und die rote Linie den relativen Masseverlust (rechte Achse). Im unteren Diagramm ist die massenspektroskopische Analyse des Gasstromes zu sehen. Detektiert wurden in schwarz: Masse 17 (OH) und Masse 18 (H₂O) (linke Achse), sowie in rot Masse 44 (CO₂) (rechte Achse).

4.2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Es wurden Röntgenpulverdiffraktogramme der Åskagenit-(Nd) Probe in unbehandeltem Zustand, sowie nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K, 900 K, 1000 K, 1100 K und 1200 K durchgeführt. Die hierfür verwendete Probe wurde von einem größeren Stück abgeschlagen und zu einem Pulver verarbeitet. Bei der Präparation und ersten Messungen hat sich gezeigt, dass es starke Inhomogenitäten in der Kristallinität der Probe gab. Es wurde sowohl eine stärker gestörte (Abbildung 33) als auch eine weniger stark gestörte Probe (Abbildung 34) untersucht. Im Röntgendiffraktogramm der unbehandelten Probe sind bereits kleinere Peaks um $30^\circ 2\theta$ zu erkennen (Abbildung 33).

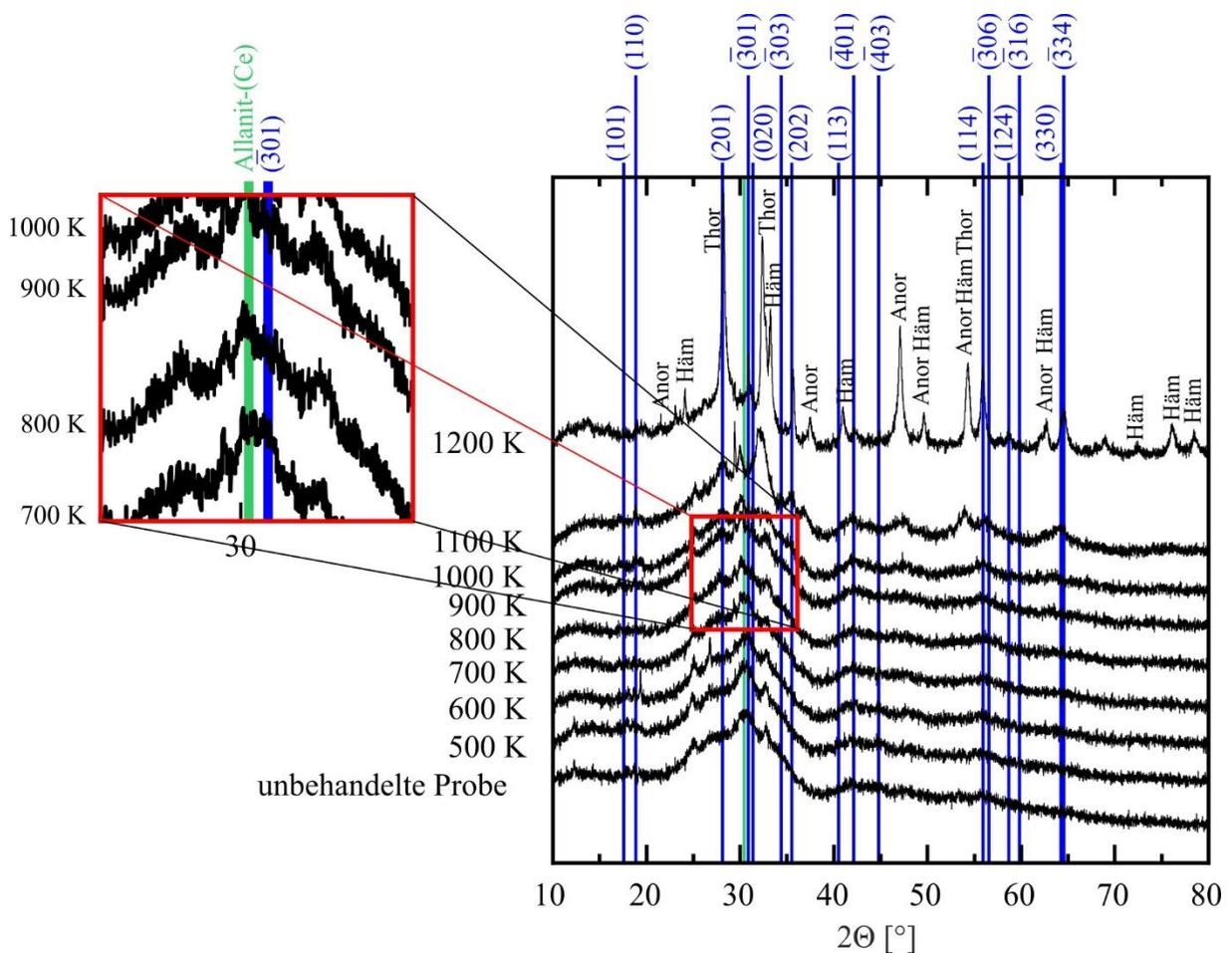


Abbildung 33 Röntgenpulverdiffraktogramme einer stark gestörten Åskagenit-(Nd) Probe nach thermischer Behandlung. Alle Messungen wurden nach der thermischen Behandlung bei Raumtemperatur ausgeführt. Links ist eine Vergrößerung des markierten Bereiches zu sehen. Die blauen Linien stellen berechnete Reflexposition nach Chukanov et al. (2010) dar. Die grüne Linie zeigt den Intensitätsstärksten Reflex von Allamit-(Ce) nach Kartashov et al. (2002). Häm = Hämatit, Anor = Anorthit, Thor = Thorianit.

In diesem Bereich ist laut Chukanov et al. (2010) der intensivitätsstärkste Peak von Åskagenit-(Nd) zu finden. Spätestens nach thermischer Behandlung bei 800 K zeigt sich bei vergrößerter Betrachtung, dass sich in diesem Bereich mindestens zwei Reflexe finden, einer wird dem Åskagenit-(Nd) Reflex ($\bar{3}01$) zugeordnet, der andere wird dem ($\bar{1}13$) Reflex von Allanit-(Ce) zugeordnet (Abbildung 33). Dieser Reflex wird bis zu einer thermischen Behandlung stärker und anschließend kleiner (Abbildung 33).

Die Åskagenit-(Nd) Reflexe werden ab einer thermischen Behandlung bei 800 K sichtbar und wachsen bis zu einer thermischen Behandlung bei 1200 K stetig weiter. Zusätzlich kann man eine Verschmälerung der Peaks erkennen (Abbildung 33). Nicht alle von Chukanov et al. (2010) berechneten und beobachteten Reflexe konnten hier gesehen werden, dies ist allerdings nicht verwunderlich, da die hier untersuchte Probe deutlich stärker geschädigt ist und bei höheren Temperaturen bereits andere Phasen ausgebildet werden (z.B. Hämatit) welche die Åskagenit-(Nd) Reflexe teilweise überlagern (Abbildung 33).

Die Messungen an einer weniger stark gestörten Probe (Abbildung 34) zeigen einen höheren Anteil an Allanit-(Ce). Es ist auch kaum Unterschied in Breite und Intensität der Reflexe bis zu einer thermischen Behandlung bei 800 K zu sehen. Ab einer thermischen Behandlung bei 900 K kann eine Verringerung der Halbwertsbreiten erkannt werden (Abbildung 34).

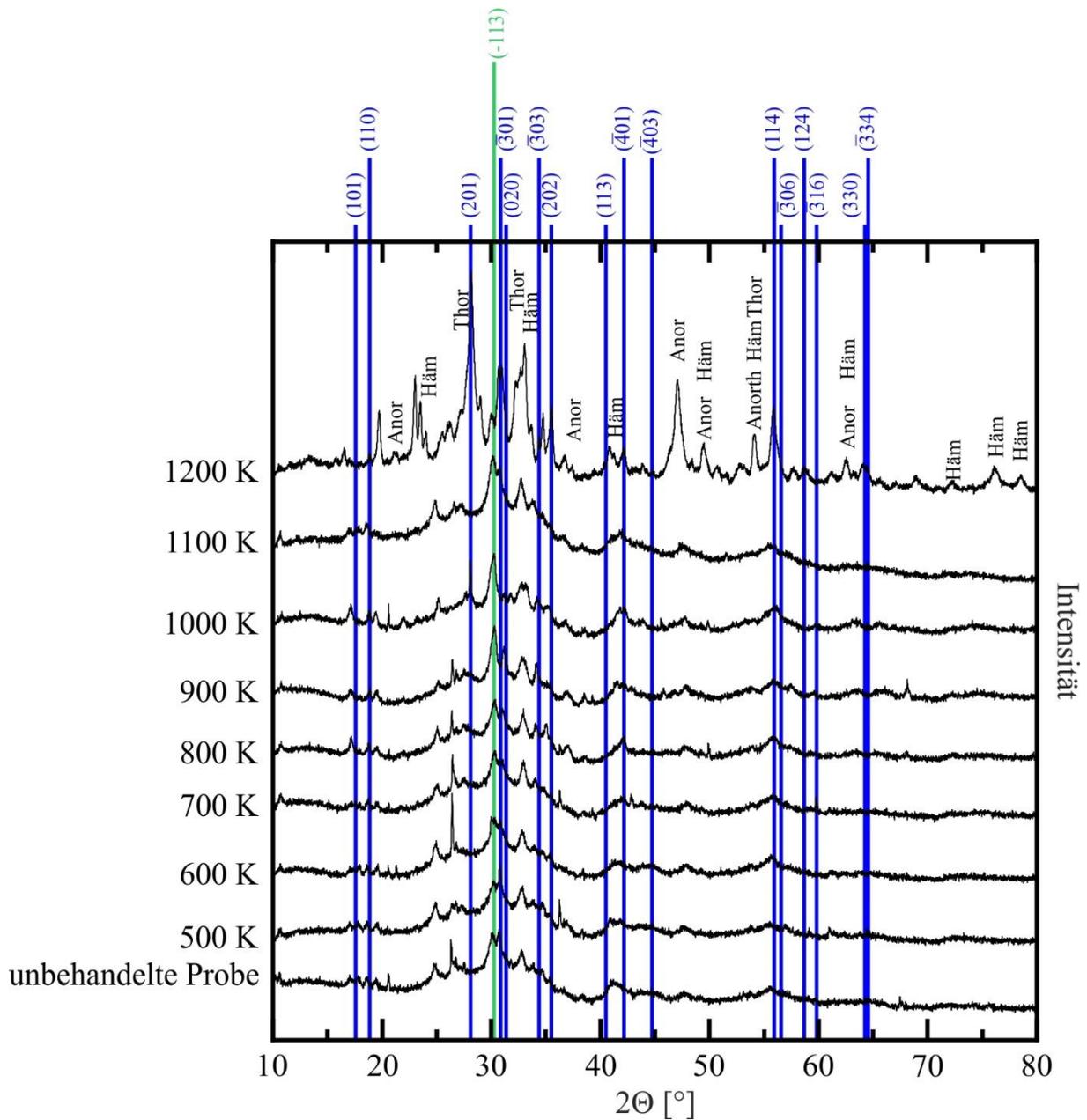


Abbildung 34 Röntgenpulverdiffraktogramme einer wenig gestörten Åskagenit-(Nd) Probe nach thermischer Behandlung. Alle Messungen wurden nach der thermischen Behandlung bei Raumtemperatur ausgeführt. Rechts ist eine Vergrößerung des markierten Bereiches zu sehen. Die blauen Linien stellen berechnete Reflexposition nach Chukanov et al. (2010) dar. Die grüne Linie zeigt den $(\bar{1}13)$ Reflex von Allanit nach Kartashov et al. (2002). Häm = Hämatit, Anor = Anorthit, Thor = Thorianit.

4.2.4 Mössbauer Spektroskopie

Es wurden Messungen der Åskagenit-(Nd) Probe in unbehandeltem Zustand, sowie nach thermischer Behandlung bei 600 K, 700 K, 800 K, 900 K, 1000 K, 1100 K und 1200 K durchgeführt. Entsprechend den Ergebnissen von Chukanov et al. (2010) wurden zwei Subspektren für den Fit des Åskagenit-(Nd) angenommen. Eines für Fe^{2+} und eines für Fe^{3+} .

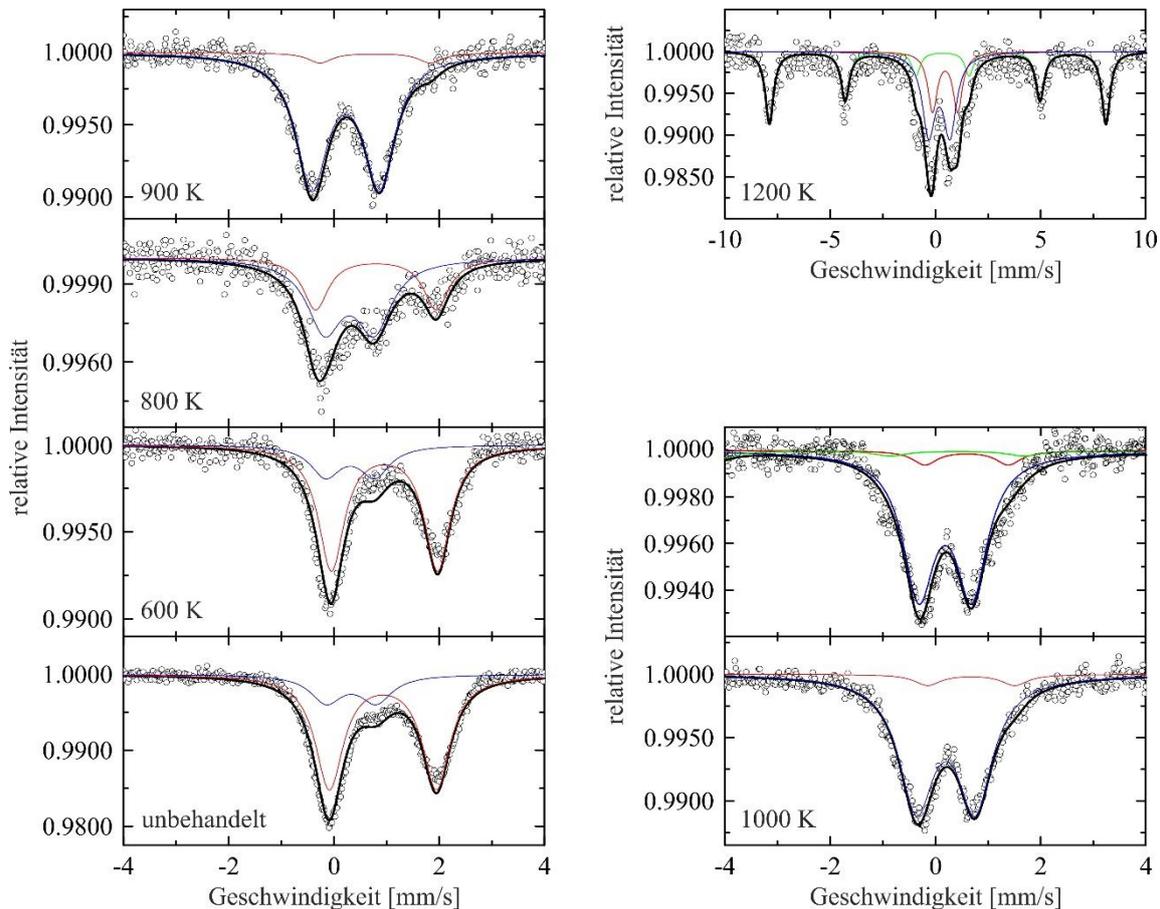


Abbildung 35 Ergebnisse der Mössbauer Spektroskopie an der Åskagenit-(Nd) Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die farbigen Spektren die gefitteten Subspektren und die schwarze Linie das aus dem Fit errechnete Gesamtspektrum. Subspektren: rot Fe^{2+} (Åskagenit-(Nd)), blau Fe^{3+} (Åskagenit-(Nd)) und grün Hämatitposition. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Im gemessenen Spektrum der unbehandelten Probe sind zwei prominente Peaks (bei etwa 0 und 2 mm/s) zu sehen, sowie ein kleiner Peak in deren Mitte (bei etwa 1 mm/s) (Abbildung 35). Das durch anfitten zweier Subspektren berechnete Spektrum zeigt, dass sich diese Form aus einem intensitätsstarken Doublet mit einem Center Shift von 0,9 mm/s (zugeordnet einer Fe^{2+} Position) und einem intensitätsschwächeren Doublet mit einem Center Shift von 0,3 mm/s (zugeordnet einer Fe^{3+} Position) ergibt (Abbildung 35). Das Spektrum nach thermischer

Behandlung bei 600 K zeigt ein annähernd gleiches Bild. Nach thermischer Behandlung bei 700 K wird der mittlere Peak im Verhältnis größer, während der Peak bei etwa 2 mm/s schrumpft (Abbildung 35). In den gefitteten Subspektren zeigt sich, dass hier die Intensität des Fe^{3+} Doublets steigt, während die Intensität des Fe^{2+} Doublets sinkt (Abbildung 35). Nach weiterer thermischer Behandlung bei 800 K und 900 K setzt sich dieser Trend fort, nach thermischer Behandlung bei 1000 K ergibt sich kaum noch Veränderung (Abbildung 35). Nach thermischer Behandlung bei 1100 K kann an den äußeren Flanken des prominenteren (Fe^{3+}) Doublets eine leichte Erhöhung gesehen werden. Diese lässt sich durch einen mathematischen Fit nicht eindeutig zuordnen. Nach thermischer Behandlung bei 1200 K allerdings gibt es ein weiteres eindeutig erkennbares Subspektrum, in diesem Fall ein Sextet, was auf ein magnetisches Moment schließen lässt. Dieses Subspektrum lässt sich auch in den Fit der Messung nach thermischer Behandlung bei 1100 K hineinlegen was das Fitergebnis leicht verbessert.

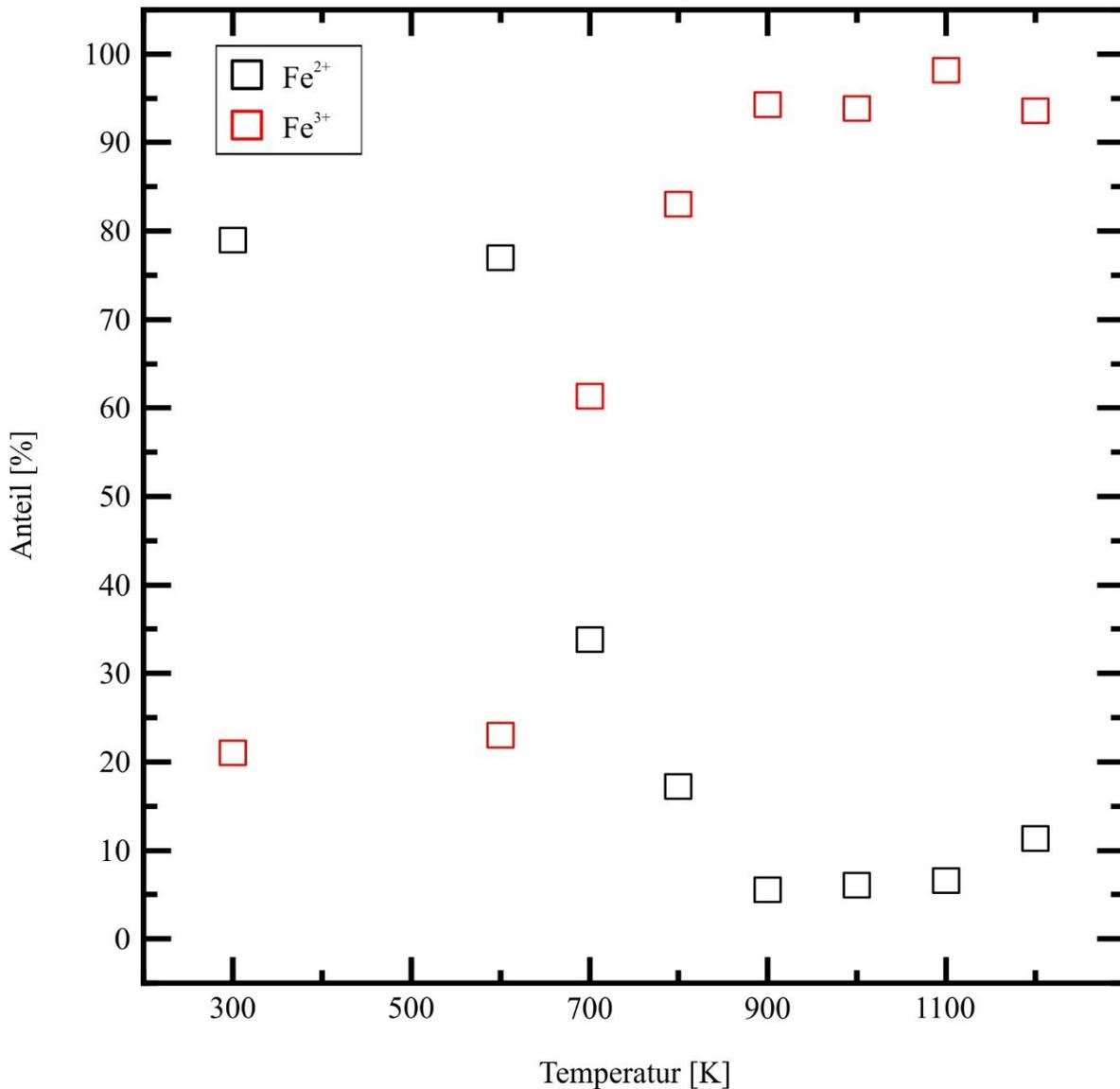


Abbildung 36 Veränderung des Anteils an Fe²⁺ (schwarze Quadrate) und Fe³⁺ (rote Quadrate) in der Åskagenit-(Nd) Probe durch thermische Behandlung. Ergebnisse aus den in Abbildung 35 gezeigten Mössbauer-Fits. Die Werte der unbehandelten Proben wurden zum leichteren Verständnis bei einer Temperatur von 300 K geplottet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Ein Vergleich der integrierten Fläche der zwei Subspektren gibt Aufschluss über das Verhältnis von Fe²⁺:Fe³⁺. In der unbehandelten Probe beträgt dies 79:21 (Abbildung 36). Nach thermischer Behandlung bei 700 K, und somit mit steigendem mittleren Peak, ergibt sich ein Verhältnis von 35:65 (Abbildung 36). Dieses Verhältnis sinkt weiter nach thermischer Behandlung bei 800 K und 900 K bis auf 5:95 (Abbildung 36). Nach thermischer Behandlung bei 1000 K ändert sich dieses Verhältnis nur noch innerhalb des Fehlers auf 6:94 (Abbildung 36).

4.2.5 Nanoindentation

Die Åskagenit-Probe wurde mittels Nanoindentation auf ihr E-Modul (Youngscher Modul) und ihre Härte untersucht. Sowohl die unbehandelte Probe als auch nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K und 800 K. Messungen nach thermischer Behandlung bei höheren Temperaturen waren nicht möglich, da die Probe danach zerbrach. Wenn nicht anders angegeben sind die im Folgenden beschriebenen Werte Durchschnitte aus einer Tiefe von 150-250 nm.

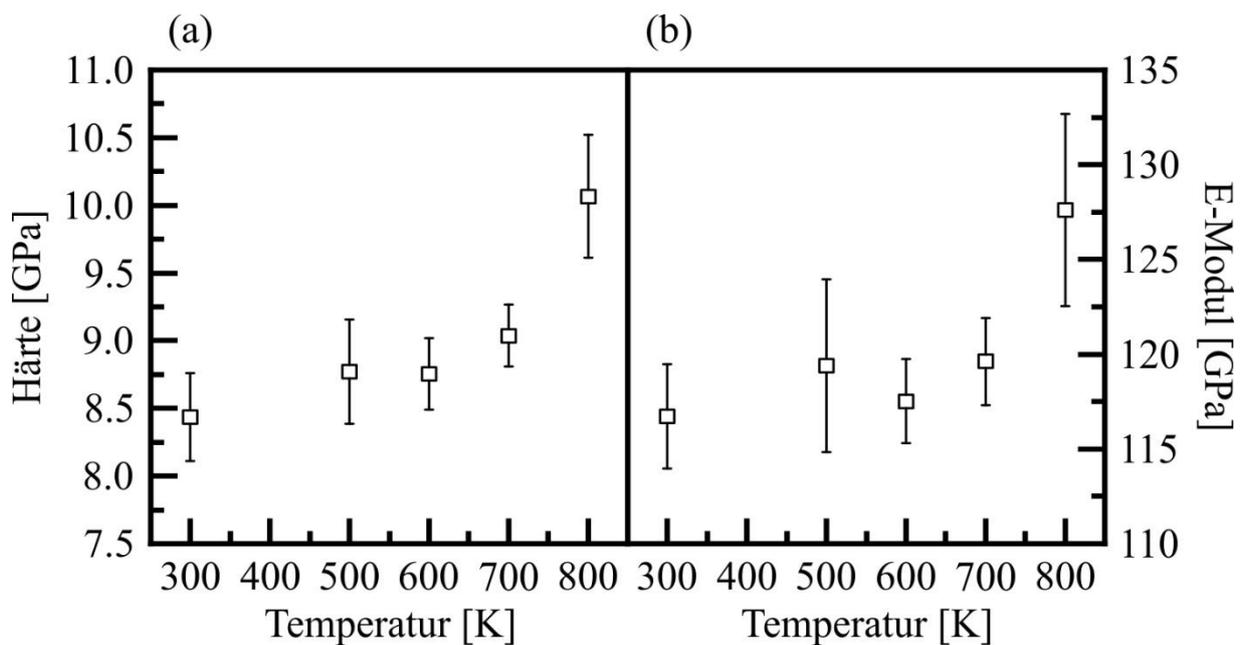


Abbildung 37 (a) Härte und (b) E-Modul der Åskagenit-Probe bei thermischer Behandlung. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Werte der unbehandelten Proben wurden zum leichteren Verständnis bei einer Temperatur von 300 K geplottet. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150-250 nm.

Die Åskagenit-Probe zeigt in unbehandeltem Zustand eine Härte von 8.4 GPa und ein E-Modul von 117 GPa (Abbildung 37). Nach thermischer Behandlung bis 700 K ist ein leichter Anstieg in der Härte auf 9.0 GPa (+7%) zu sehen, das E-Modul bleibt allerdings innerhalb des Fehlers unverändert bei 120 GPa (+2.5%) (Abbildung 37). Nach thermischer Behandlung bei 800 K ist ein größerer Anstieg in der Härte auf 10.1 GPa (+12%) und auch im E-Modul auf 128 GPa (+7%) zu erkennen (Abbildung 37).

4.3 Pyrochlor

Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse wurden zu einem Großteil bereits in dem peer-reviewed Fachjournal *Materialia*, Acta Materialia, Inc. family (Reissner et al. 2020b) publiziert.

4.3.1 Ermittlung der Heizzeit

Um zu ermitteln, wie lange die Pyrochlorproben mindestens geheizt werden müssen, um die vollständige Reaktion bei dieser Temperatur zu gewährleisten, wurde eine stark gestörte Probe Miass schrittweise thermisch behandelt. Bei jeder Temperatur wurden mehrere Schritte durchgeführt, um zu sehen, ob sich eine Veränderung im Raman (Abbildung 38) und Photolumineszenz-Signal zeigt (Abbildung 39). Zunächst wurde jeweils ein Spektrum der unbehandelten Probe gemessen, und anschließend nach thermischer Behandlung bei 500 K für 1 h, 500 K für 16 h, 600 K für 1 h, 600 K für 2 h, 600 K für weitere 2 h, 600 K für 7 h, 700 K für 1 h, 700 K für 2 h, 700 K für 3 h, 700 K für 6 h, 800 K für 1 h, 800 K für 1 h, 800 K für 1 h, 800 K für 3 h, 800 K für 5 h, 900 K für 1 h, 900 K für 2 h, 900 K für 3 h, 900 K für 4 h. Alle Messungen wurden sowohl mit einem 532 nm (grüner Bereich des sichtbaren Lichts, Abbildungen 38a, 39a), als auch einem 638 nm (roter Bereich des sichtbaren Lichts, Abbildungen 38b, 39b) Laser durchgeführt.

Die Raman Spektren der unbehandelten Probe, zeigen zwei breite Peaks im Bereich $300\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, sowie $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 38). Bereits nach einer Stunde thermischer Behandlung bei 600 K wird in dem Peak bei $300\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ erkennbar, dass dieser in Wahrheit aus mehreren Peaks besteht. Dies wird allerdings auch bei längerer Behandlung nicht deutlich (Abbildung 38).

Die erste größere Veränderung findet nach thermischer Behandlung bei 800 K statt. Nach einer Stunde thermischer Behandlung ist hier noch kein großer Unterschied zu den vorangegangenen Spektren zu sehen, allerdings ist nach einer zweiten Stunde eine deutliche Intensitätsveränderung in den Peaks zu sehen. So werden die Peaks im Bereich $300\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ kleiner und im Bereich $550\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ größer was zu einer scheinbaren Verschiebung der Anregung führt (Abbildung 38). Längere Behandlung bei dieser Temperatur zeigt keine weitere Veränderung. Bei thermischer Behandlung bei 900 K zeigt sich eine Verstärkung der zuvor beobachteten Intensitätsverschiebung, sowie eine Verkleinerung der Bandenbreite in allen Peaks (Abbildung 38). Dieser Trend wird fortgeführt bei weiterer thermischer Behandlung für 2 Stunden, sowie für weitere 3 Stunden. Der letzte angesetzte Schritt bei 900 K für 4 Stunden zeigt keine Veränderung mehr (Abbildung 38).

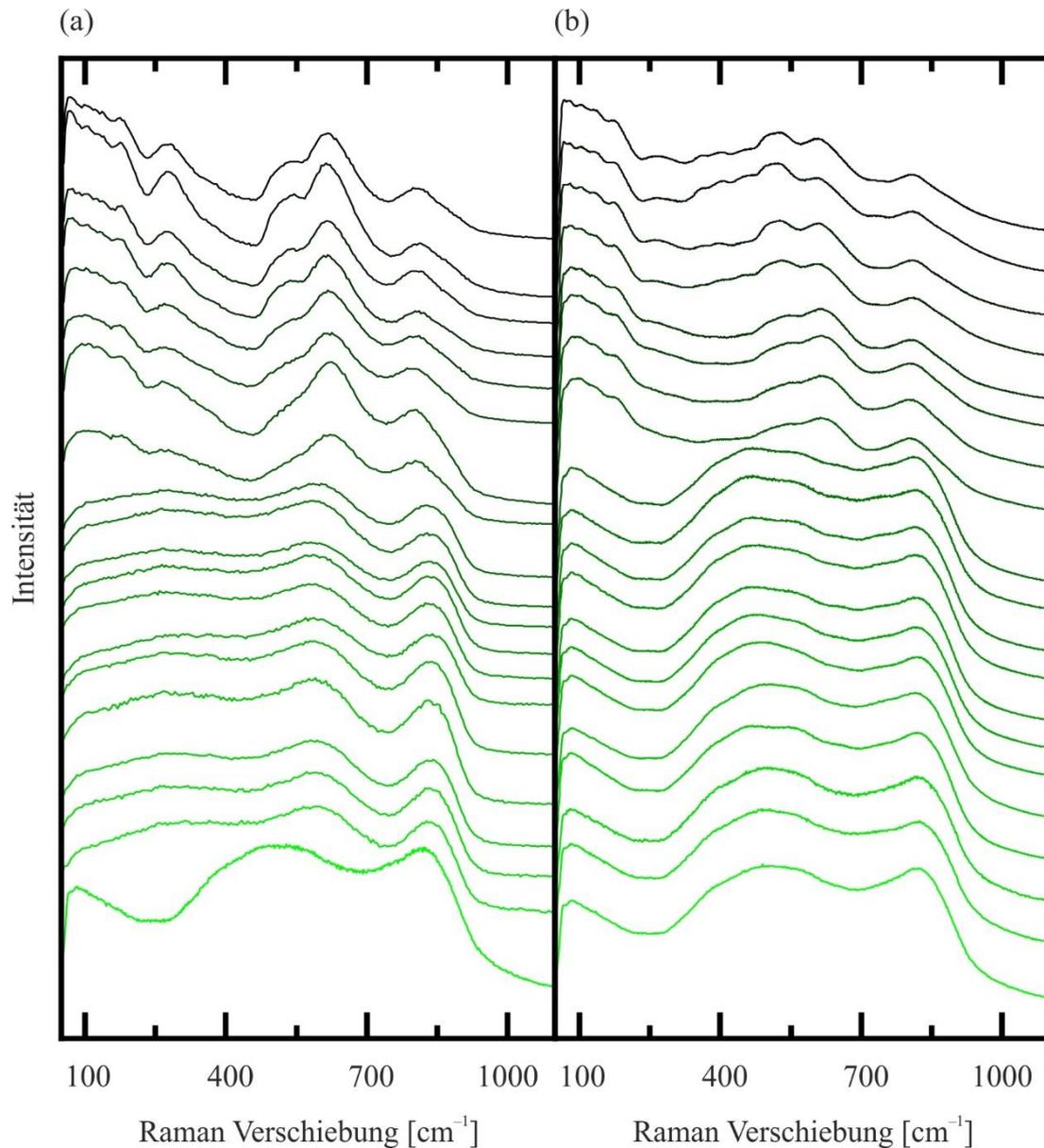


Abbildung 38 Raman Spektren der Probe Miass, mit einem 50× Objektiv und einem Laser der Wellenlänge (a) 638×nm, (b) 532×nm aufgenommen. Die Probe wurde schrittweise geheizt und dazwischen für die Messungen auf Raumtemperatur gekühlt. Die Heizschritte in Temperatur [und Haltezeit] sind (von unten nach oben): unbehandelte Probe, 500 K [1 h], 500 K [16 h], 600 K [1 h], 600 K [2 h], 600 K [2 h], 600 K [7 h], 700 K [1 h], 700 K [2 h], 700 K [3 h], 700 K [6 h], 800 K [1 h], 800 K [1 h], 800 K [1 h], 800 K [3 h], 800 K [5 h], 900 K [1 h], 900 K [2 h], 900 K [3 h], 900 K [4 h]. Die Intensitäten der hier gezeigten Spektren wurden zur besseren Ansicht normiert.

Die Photolumineszenzspektren der unbehandelten Probe zeigen ein deutliches Signal bei etwa 850–950 nm, welches aus mehreren verbreiterten und sich so überlappenden Signalen zu bestehen scheint. Ein einzelner schärferer Peak auf dem breiteren ist bei etwa 875–890 nm zu

erkennen. Zusätzlich zeigt sich noch ein intensitätsschwächerer Peak bei knapp über 800 nm (Abbildung 39).

Die thermische Behandlung bei niedrigeren Temperaturen hat hier kaum Auswirkungen auf die Spektren (Abbildung 39). Erst bei der dritten Wiederholung der thermischen Behandlung bei 800 K für eine Stunde zeigt sich eine Intensitätserhöhung einzelner schmalerer Peaks, in dem vorher breiten Peak, was zu einer unregelmäßigen Erscheinungsform führt (Abbildung 39). Nach weiteren 3 Stunden thermischer Behandlung bei 800 K zeigt sich, dass sich auch die Halbwertsbreite der Peaks verringert haben muss, da die einzelnen Peaks nun deutlicher erkennbar werden (Abbildung 39). Weitere Behandlung bei 800 K zeigt keine Veränderung. Bei thermischer Behandlung bei 900 K ist mit fortschreitender Haltezeit zu erkennen, dass die erwähnte unregelmäßige Peakform etwas zurückgeht. Auch hier ist nach der letzten thermischen Behandlung bei 900 K (für 4 h) keine Veränderung mehr zu sehen (Abbildung 39).

Da sowohl in den Raman Spektren als auch in den Photolumineszenz-Spektren im jeweils letzten Heizschritt bei gleicher Temperatur, bei allen Temperaturen keine Veränderung zu sehen ist, gilt die Annahme, dass diese Heizzeiten ausreichend sind. Um sicher zu gehen, dass auf Grund der Aufheiz-, und Abkühlphasen nicht etwa mehr Zeit benötigt worden wäre als es scheint, wurden die im Folgenden gezeigten Experimente bei Haltezeiten der Temperatur von 16 h durchgeführt.

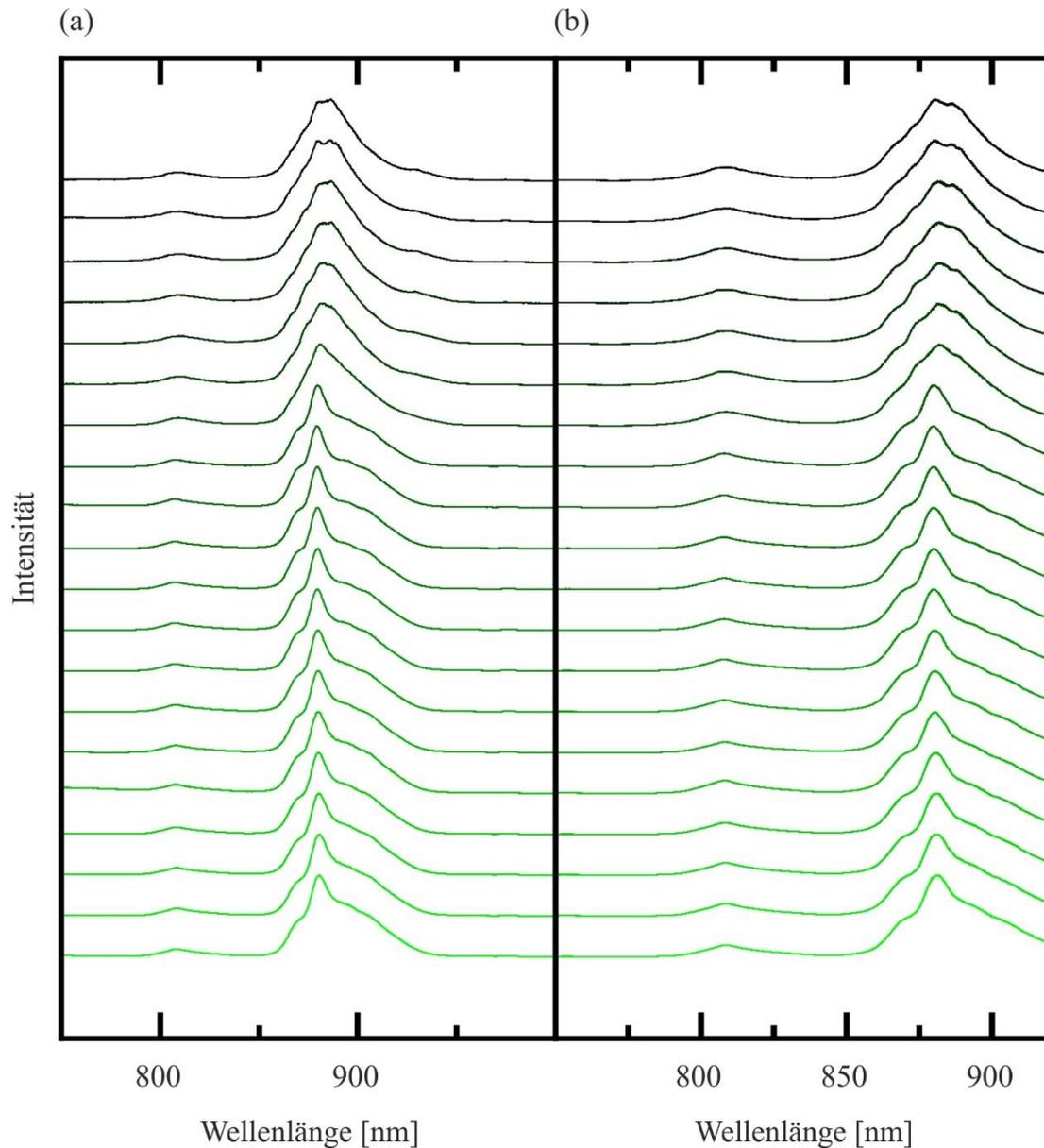


Abbildung 39 Photolumineszenz Spektren der Probe Miass, mit einem 50× Objektiv und einem Laser der Wellenlänge (a) 638 nm, (b) 532 nm aufgenommen. Die Probe wurde schrittweise geheizt und dazwischen für die Messungen auf Raumtemperatur gekühlt. Die Heizschritte in Temperatur [und Haltezeit] sind (von unten nach oben): unbehandelte Probe, 500 K [1 h], 500 K [16 h], 600 K [1 h], 600 K [2 h], 600 K [2 h], 600 K [7 h], 700 K [1 h], 700 K [2 h], 700 K [3 h], 700 K [6 h], 800 K [1 h], 800 K [1 h], 800 K [1 h], 800 K [3 h], 800 K [5 h], 900 K [1 h], 900 K [2 h], 900 K [3 h], 900 K [4 h]. Die Intensitäten der hier gezeigten Spektren wurden zur besseren Ansicht normiert.

4.3.2 Raman Spektroskopie

Es wurden Raman-Spektren der Proben Panda Hill, Blue River und Miass an den unbehandelten Proben, sowie nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K und 900 K aufgenommen (Abbildungen 40-42). Alle Messungen wurden sowohl mit einem 532 nm Laser als auch mit einem 638 nm Laser gemacht um zwischen Raman-, und Photolumineszenz-Signalen zu unterscheiden.

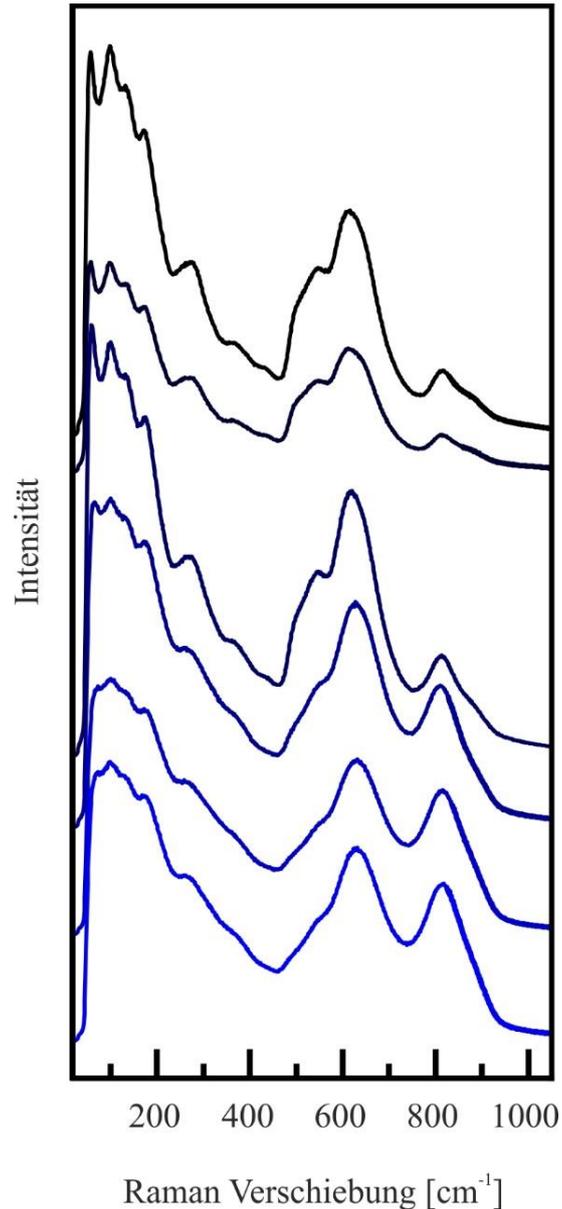


Abbildung 40 Raman Spektren der Probe Panda Hill nach Anregung durch einen Laser der Wellenlänge 532 nm. Das unterste Spektrum zeigt die unbehandelte Probe, die anderen (von unten nach oben) nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K und 900 K. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Probe Panda Hill zeigt in unbehandeltem Zustand einige kleinere Peaks im Bereich $70\text{-}180\text{ cm}^{-1}$, sowie im Bereich $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Zusätzlich sind zwei größere Peaks bei $\sim 605\text{ cm}^{-1}$ beziehungsweise $\sim 810\text{ cm}^{-1}$ zu sehen, wobei ersterer eine leichte Schulter zeigt (Abbildung 40).

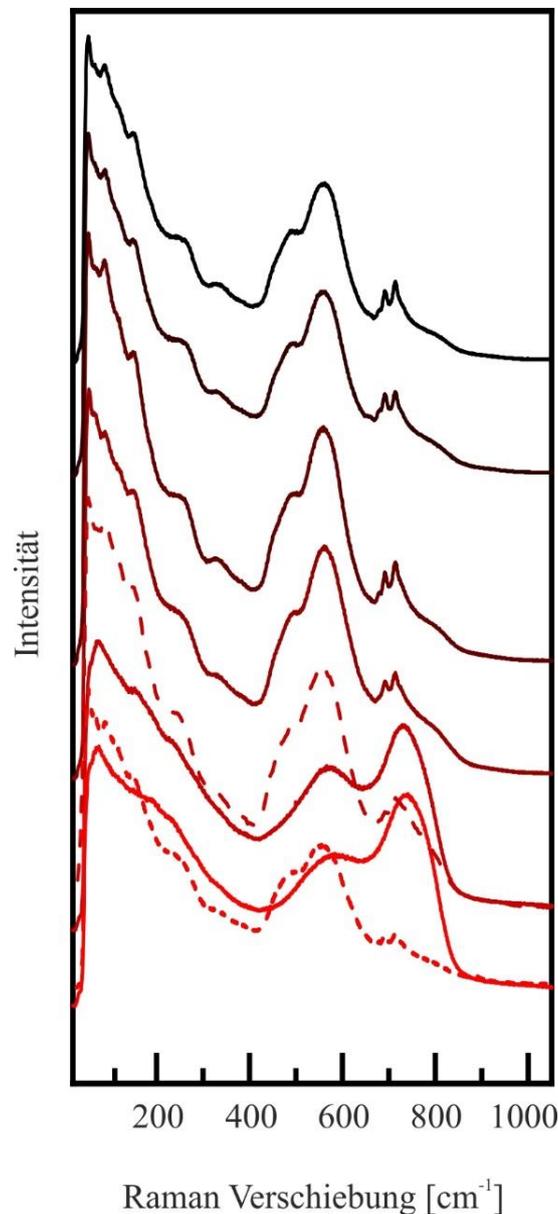


Abbildung 41 Raman Spektren der Probe Blue River nach Anregung durch einen Laser der Wellenlänge 532 nm. Das unterste Spektrum zeigt die unbehandelte Probe, die anderen (von unten nach oben) nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K und 900 K. Da bei Messung der unbehandelten Probe, sowie nach thermischer Behandlung bei 500 K an unterschiedlichen Stellen zwei verschiedene Arten von Spektren gemessen wurden sind diese hier beide, einmal mit durchgezogener Linie und einmal strichliert, dargestellt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Nach thermischer Behandlung bei 600 K zeigt sich eine leichte Schärfung der Peaks im Bereich $70\text{--}180\text{ cm}^{-1}$. Außerdem ist nun eindeutig ein zusätzlicher Peak bei $\sim 550\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen der auf Grund der Überlappung davor nur als Schulter des Peaks bei $\sim 605\text{ cm}^{-1}$ zu sehen war (Abbildung 40). Das Intensitätsverhältnis der Peaks bei 605 cm^{-1} und 810 cm^{-1} ändert sich auch. Waren diese Peaks in der unbehandelten Probe sowie bei niedrigeren Temperaturen noch etwa gleich hoch, so ist beginnend ab 600 K zu sehen, dass die Intensität des 605 cm^{-1} Peaks im Verhältnis zum 810 cm^{-1} Peak deutlich ansteigt (Abbildung 40).

Diese Trends setzten sich bei weiterer thermischer Behandlung bei höheren Temperaturen bis zur Behandlung bei 900 K fort. Hier ist zu erkennen, dass im Bereich $70\text{--}180\text{ cm}^{-1}$ mindestens vier Peaks vorzufinden sind, im Bereich $200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ mindestens drei (Abbildung 40). Letztere zeigen allerdings noch immer eine relativ hohe Bandenbreite. Die Peaks bei $\sim 550\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 605\text{ cm}^{-1}$ sind nun klar getrennt, allerdings hat ersterer wieder eine leichte Schulter, was auf einen überlappenden Peak bei etwa 580 cm^{-1} hindeutet. Der bei etwa 810 cm^{-1} angesiedelte Peak ist im Verhältnis zum $\sim 605\text{ cm}^{-1}$ Peak deutlich kleiner geworden. Dafür kann nun auch hier ein überlappenden Peak bei etwa 830 cm^{-1} erkannt werden (Abbildung 40).

Die Probe Blue River zeigt in unbehandeltem Zustand eine Heterogenität in den Ramanspektren, spezifisch im Intensitätsverhältnis der Peaks bei $\sim 605\text{ cm}^{-1}$ und 810 cm^{-1} (Abbildung 41, strichlierte Linie). Hier gibt es Bereiche in denen dieses Verhältnis $I_{605/810} > 1$ und Bereiche in denen $I_{605/810} < 1$ ist (Abbildung 41). In den Bereichen $70\text{--}180\text{ cm}^{-1}$ sowie $200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ist in den Spektren mit $I_{605/810} < 1$ keine eindeutige Aufteilung in Peaks möglich. In Spektren mit $I_{605/810} > 1$ hingegen können schwach Peaks erkannt werden. In diesen Spektren ist auch ein zweiter Peak bei $\sim 550\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen (Abbildung 41).

Nach thermischer Behandlung bei 600 K sind nur noch Spektren mit $I_{605/810} > 1$ gemessen worden. Außerdem spaltet sich hier der Peak bei $\sim 810\text{ cm}^{-1}$ in zwei scharfe Peaks auf und ein zusätzlicher, breiterer Peak bei $\sim 820\text{ cm}^{-1}$ ist zu erkennen (Abbildung 41). Der Bereich des Spektrums zwischen $70\text{--}180\text{ cm}^{-1}$ zeigt nun auch eine Aufspaltung in mehrere, schärfere Peaks (Abbildung 41). Im Bereich $200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ sind mindestens zwei breitere Peaks zu erkennen. Nach thermischer Behandlung bei höheren Temperaturen bis 900 K ist kaum noch eine Veränderung der Spektren zu erkennen (Abbildung 41).

Die unbehandelte Probe Miass zeigt sehr breite Peaks bei $\sim 605\text{ cm}^{-1}$ und 810 cm^{-1} mit $I_{605/810} < 1$. Im Bereich bis 500 cm^{-1} sind leichte Unregelmäßigkeiten zu sehen die auf Peaks hindeuten, allerdings sind keine einzelnen Peaks eindeutig zu erkennen (Abbildung 42). Erst

bei thermischer Behandlung bei 800 K zeigt sich eine deutliche Veränderung im Spektrum. Das Verhältnis $I_{605/810}$ steigt auf deutlich über 1 an und Peaks bei 550 cm^{-1} und 610 cm^{-1} können deutlich erkannt werden (Abbildung 42). Im Bereich $70\text{--}180\text{ cm}^{-1}$ sind mindestens vier schärfere Peaks zu sehen und im Bereich $200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ mindestens zwei breitere. Das Spektrum nach thermischer Behandlung bei 900 K zeigt ein sehr ähnliches Bild allerdings ist eine allgemeine, leichte Verkleinerung der Bandenbreiten zu erkennen (Abbildung 42).

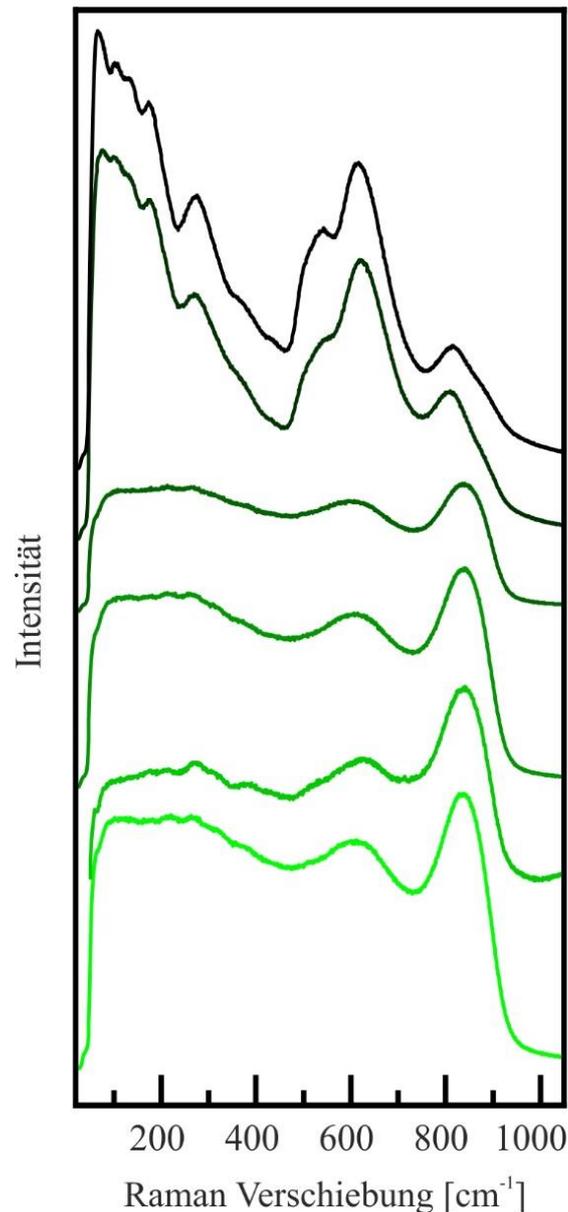


Abbildung 42 Raman Spektren der Probe Miass nach Anregung durch einen Laser der Wellenlänge 532 nm. Das unterste Spektrum zeigt die unbehandelte Probe, die anderen (von unten nach oben) nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K und 900 K. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

4.3.3 Photolumineszenz Spektroskopie

Es wurden Photolumineszenz-Spektren der Proben Panda Hill, Blue River und Miass an den unbehandelten Proben, sowie nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K und 900 K aufgenommen (Abbildungen 43-45). Alle Messungen wurden sowohl mit einem 532 nm Laser als auch mit einem 638 nm Laser gemacht um zwischen Raman-, und Photolumineszenz-Signalen zu unterscheiden.

Die unbehandelte Probe Panda Hill zeigt einen breiten Peak mit hoher Intensität bei etwa 850-920 nm, welcher im höheren Wellenlängenbereich in eine Schulter übergeht, welche von mindestens zwei Peaks schwächerer Intensität hervorgerufen wird. Außerdem zeigt sich noch ein weiterer breiter Peak bei etwa 800–825 nm (Abbildung 43).

Bei thermischer Behandlung bei 500 K ist das Spektrum unverändert (Abbildung 43). Erst bei thermischer Behandlung bei 600 K zeigt sich eine leichte Verringerung der Bandenbreite in den Peaks bei etwa 925 nm (Schulter des größeren Peaks), sowie im Bereich 800–825 nm, was zeigt, dass auch dieser ursprünglich scheinbar einzelne, verbreiterte Peak, aus mehreren Peaks (mindestens zwei lokale Maxima sind zu erkennen), besteht (Abbildung 43). Nach thermischer Behandlung bei 700 K ist eine deutliche Schärfung aller Peaks zu erkennen. So sind im Bereich 800–825 nm nun fünf einzelne Peaks deutlich erkennbar. Auch der Intensitätsstärkste Peak des Spektrums zeigt nun eine Aufspaltung in vier scharfe Peaks, wobei auf Grund der leichten Schulter im höheren Wellenlängenbereich davon auszugehen ist, dass sich hier noch ein sechster Peak befindet. Bei 930 nm ist nun ein deutlicher scharfer Peak zu erkennen, mit einem etwas kleinerem bei etwa 935 nm (Abbildung 43).

Nach thermischer Behandlung bei 800 K und 900 K zeigt sich eine weitere Verringerung der Halbwertsbreite aller Peaks, was zu einer noch deutlicheren Aufspaltung führt. Im Bereich 850-920 nm sind nun mindestens 8 unterschiedliche Signale zu erkennen (Abbildung 43). Die unbehandelte Probe Blue River zeigt keinerlei Photolumineszenzsignal (Abbildung 44). Nach thermischer Behandlung bei 500 K zeigt sich ein breiter Peak bei 850–920 nm sowie ein etwas kleinerer bei etwa 800–825 nm. Die Signal-Intensität war hier allerdings sehr gering, was zu einem niedrigen Signal zu Rauschen Verhältnis führt (Abbildung 44). Erst ab thermischer Behandlung bei 600 K ist ein deutlicheres Photolumineszenz-Signal zu erkennen. Es zeigt sich hier ein ähnliches Bild wie bei der Probe Panda Hill in unbehandeltem Zustand (vgl. Abbildung 43) mit zwei breiten Peaks in den Bereichen 800–825 nm und 850–920 nm. Allerdings ist bei

dem Hauptpeak bereits eindeutig zu erkennen, dass dieser aus mindestens zwei Signalen bestehen muss, da ein etwas schärferer Peak auf einem Breiteren sitzt (Abbildung 44).

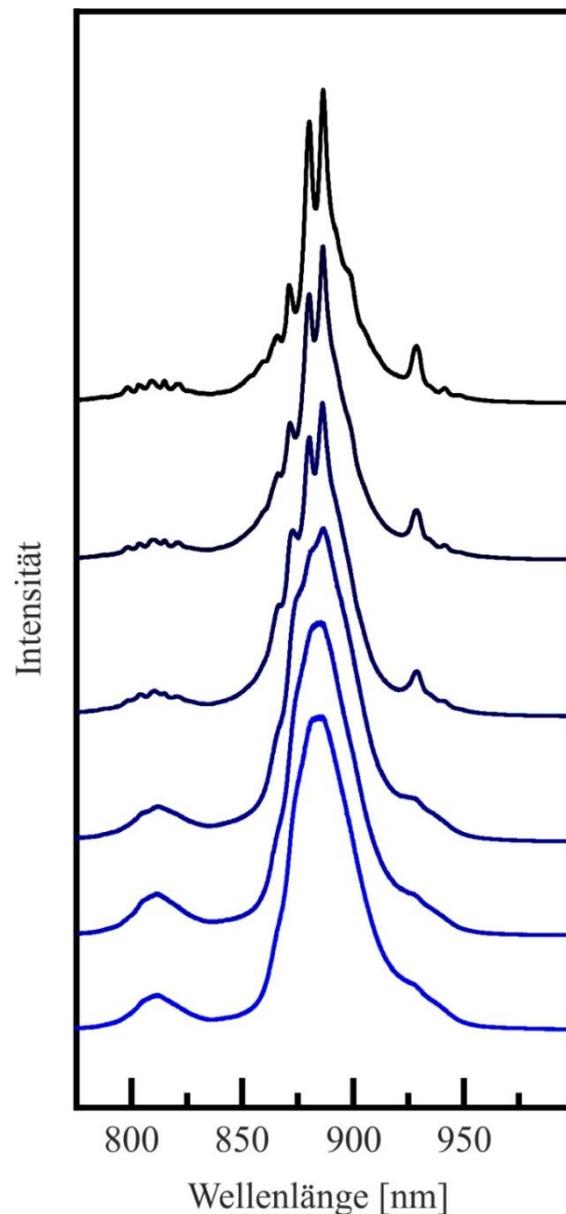


Abbildung 43 Photolumineszenz Spektren der Probe Panda Hill nach Anregung durch einen Laser der Wellenlänge 532 nm. Das unterste Spektrum zeigt die unbehandelte Probe, die anderen (von unten nach oben) nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K und 900 K. Die Intensitäten der hier gezeigten Spektren wurden zur besseren Ansicht normiert. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Nach thermischer Behandlung bei 700 K ist treten auch in dieser Probe die Peaks deutlicher hervor. Es sind nun mindestens vier Peaks im Bereich 850–920 nm zu erkennen, sowie zwei bei etwa 925 nm. Der Peak im Bereich 800–825 nm zeigt nun eine scheinbare Plateauform was

auf eine Ansammlung mehrerer Peaks mit ähnlicher Intensität hindeutet. Da allerdings keine lokalen Maxima zu erkennen sind kann nicht erkannt werden aus wie vielen (Abbildung 44). Bei thermischer Behandlung bei 800 K und 900 K sind in dieser Probe kaum Veränderungen zu erkennen (Abbildung 44).

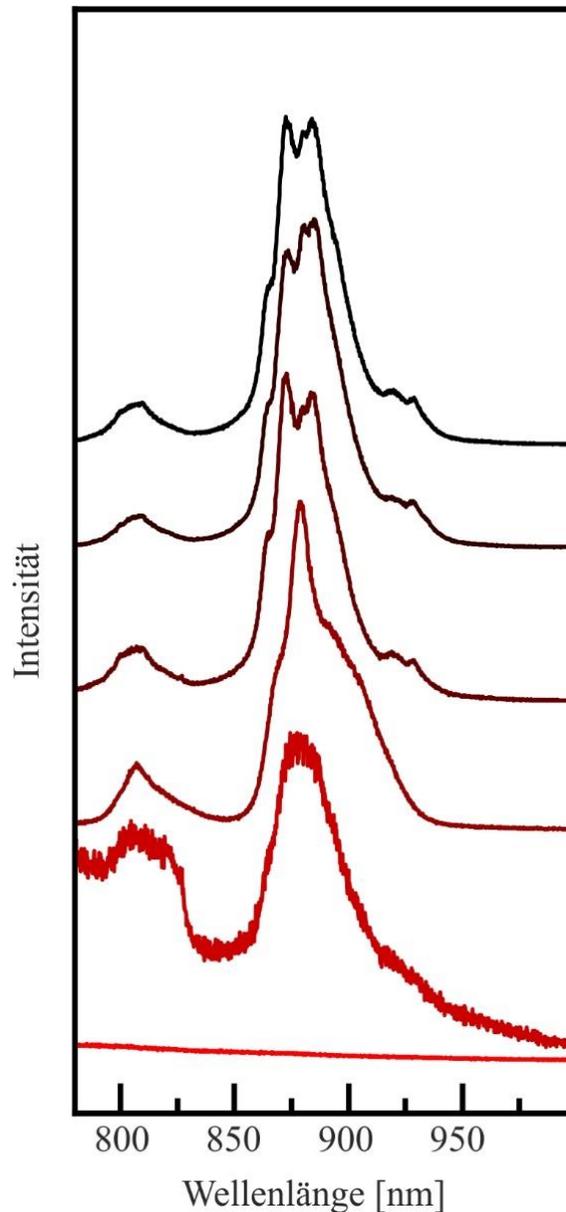


Abbildung 44 Photolumineszenz Spektren der Probe Blue River nach Anregung durch einen Laser der Wellenlänge 532 nm. Das unterste Spektrum zeigt die unbehandelte Probe, die anderen (von unten nach oben) nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K und 900 K. Die Intensitäten der hier gezeigten Spektren wurden zur besseren Ansicht normiert mit Ausnahme des Spektrums der unbehandelten Probe, da hier kein Signal gemessen werden konnte. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die unbehandelte Probe Miass zeigt ein Photolumineszenz-Spektrum, welches nahezu ident ist mit dem der Probe Blue River nach thermischer Behandlung bei 600 K (vgl. Abbildung 44). Es zeigt sich ein breiter Peak mit scharfer Spitze bei etwa 800–825 nm, sowie ein Hauptpeak bei 850–920 nm welcher aus einem etwas schärferen Peak besteht, der mit einem Breiteren überlappt (Abbildung 45).

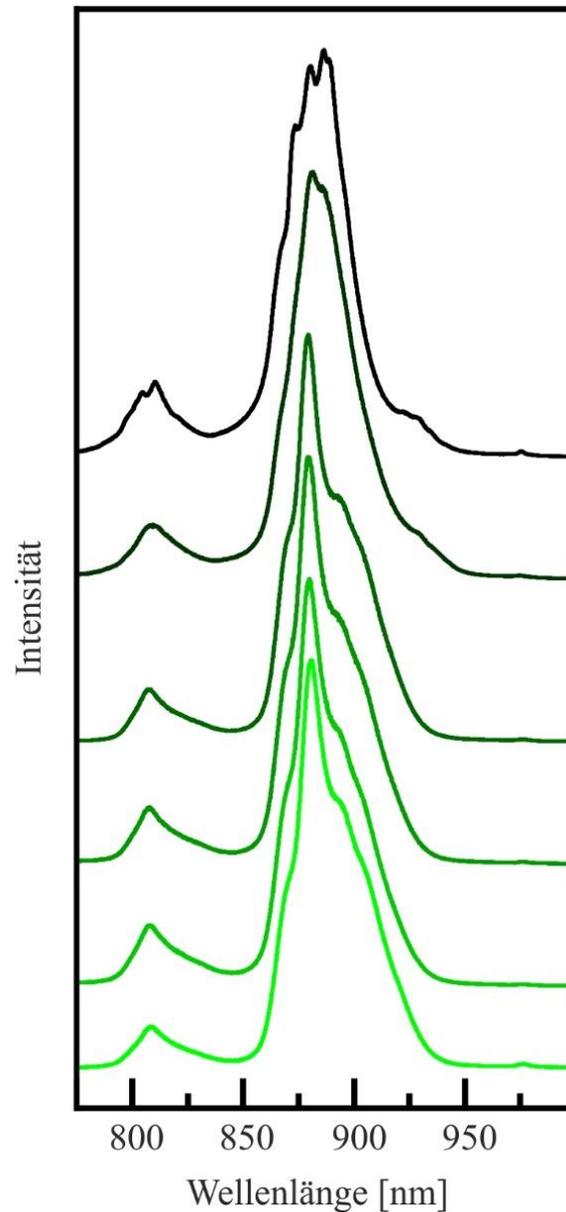


Abbildung 45 Photolumineszenz Spektren der Probe Miass nach Anregung durch einen Laser der Wellenlänge 532 nm. Das unterste Spektrum zeigt die unbehandelte Probe, die anderen (von unten nach oben) nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K und 900 K. Die Intensitäten der hier gezeigten Spektren wurden zur besseren Ansicht normiert. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Bei dieser Probe ist allerdings bis zu einer thermischen Behandlung bei 700 K kaum Veränderung zu sehen (Abbildung 45). Nach thermischer Behandlung bei 800 K zeigt sich auch hier eine Aufspaltung des größten Peaks bei etwa 850–920 nm in mehrere schmalere (mindestens zwei) (Abbildung 45). Nach thermischer Behandlung bei 900 K setzt sich dieser Trend fort und es sind im Bereich 850–920 nm nun mindestens vier Peaks zu erkennen. Außerdem zeigt sich hier ein ähnliches Bild im Bereich 800–825 nm wo nun zwei deutlich unterscheidbare Peaks, sowie je eine Schulter im niedrigeren wie im höheren Wellenlängenbereich erkennbar sind (Abbildung 45).

4.3.4 Nanoindentation

Es wurden Messungen des E-Modules (Youngscher Modul) sowie der Härte mittels Nanoindentation an den Proben Panda Hill, Blue River und Miass durchgeführt. Von Panda Hill wurden zwei Proben getempert, bei einer wurde die Temperatur jeweils 16 Stunden lang gehalten (wie bei Blue River und Miass), bei der anderen nur eine Stunde (Abbildung 46). Alle im folgenden angegebenen Werte sind Durchschnitte aus verschiedenen Messungen in einer Tiefe von 250–300 nm. Alle Proben wurden an der makroskopischen (111) Fläche anpoliert und auf dieser gemessen.

Die unbehandelten Proben Blue River und Miass zeigen sehr ähnliche Werte des E-Moduls (Youngscher Modul) (Blue River: 109 GPa, Miass: 110 GPa) und der Härte (Blue River: 7.4 GPa, Miass: 7.5 GPa) (Abbildung 46c-f). Die Probe Panda Hill zeigt eine deutlich höhere Härte (Probe 1 h: 10.9 GPa, Probe 16 h: 11.2 GPa) und E-Modul (Probe 1 h: 172 GPa, Probe 16 h: 169 GPa) (Abbildung 46a,b).

Nach thermischer Behandlung bei 600 K ist bereits eine Steigerung des E-Modul in der für 16 Stunden getemperten Probe Panda Hill auf 184 GPa (+8%) zu sehen. Bei der für eine Stunde geheizten Probe ist ein solcher Anstieg erst bei einer Temperatur von 700 K zu beobachten (193 GPa, +10%) (Abbildung 46b). Die Härte zeigt in beiden Fällen einen Anstieg nach thermischer Behandlung bei 700 K auf 12.2 GPa (16 h, +8%) bzw. 11.6 GPa (1 h, +6%) (Abbildung 46a). Bei thermischer Behandlung bei 800 K bleibt die Härte bei der 16 Stunden geheizten Probe gleich, die Härte der nur eine Stunde geheizten Probe erreicht hier den gleichen Wert. Dies ist das erreichte Maximum in den Messungen dieser Proben (Abbildung 46a). Das E-Modul steigt in beiden Proben noch einmal an und erreicht nach thermischer Behandlung bei 900 K sein Maximum mit 214 GPa (16 h), und 216 GPa (1 h) (Abbildung 46b). Nach thermischer Behandlung bei 1000 K kann ein Abfall in E-Modul und Härte in beiden Proben gesehen werden, wobei dieser in der 16 h-Probe stärker ist (Abbildung 46a,b).

Die Blue River Probe zeigt bereits bei 600 K eine leichte Steigung in E-Modul auf 119 GPa (+8%) und in Härte auf 8.2 GPa (+10%) (Abbildung 46c,d). Nach thermischer Behandlung bei 700 K gibt es einen starken Anstieg in E-Modul (auf 183 GPa, +35%) und Härte (auf 10.1 GPa, +19%) (Abbildung 46c,d). Das Maximum wird bei einer Temperatur von 900 K erreicht mit einem E-Modul von 203 GPa (gesamt +46%) und einer Härte von 11.6 GPa (gesamt +36%) (Abbildung 46c,d). Auch bei dieser Probe ist ein leichter Abfall in E-Modul und Härte bei thermischer Behandlung bei 1000 K zu sehen (Abbildung 46c,d).

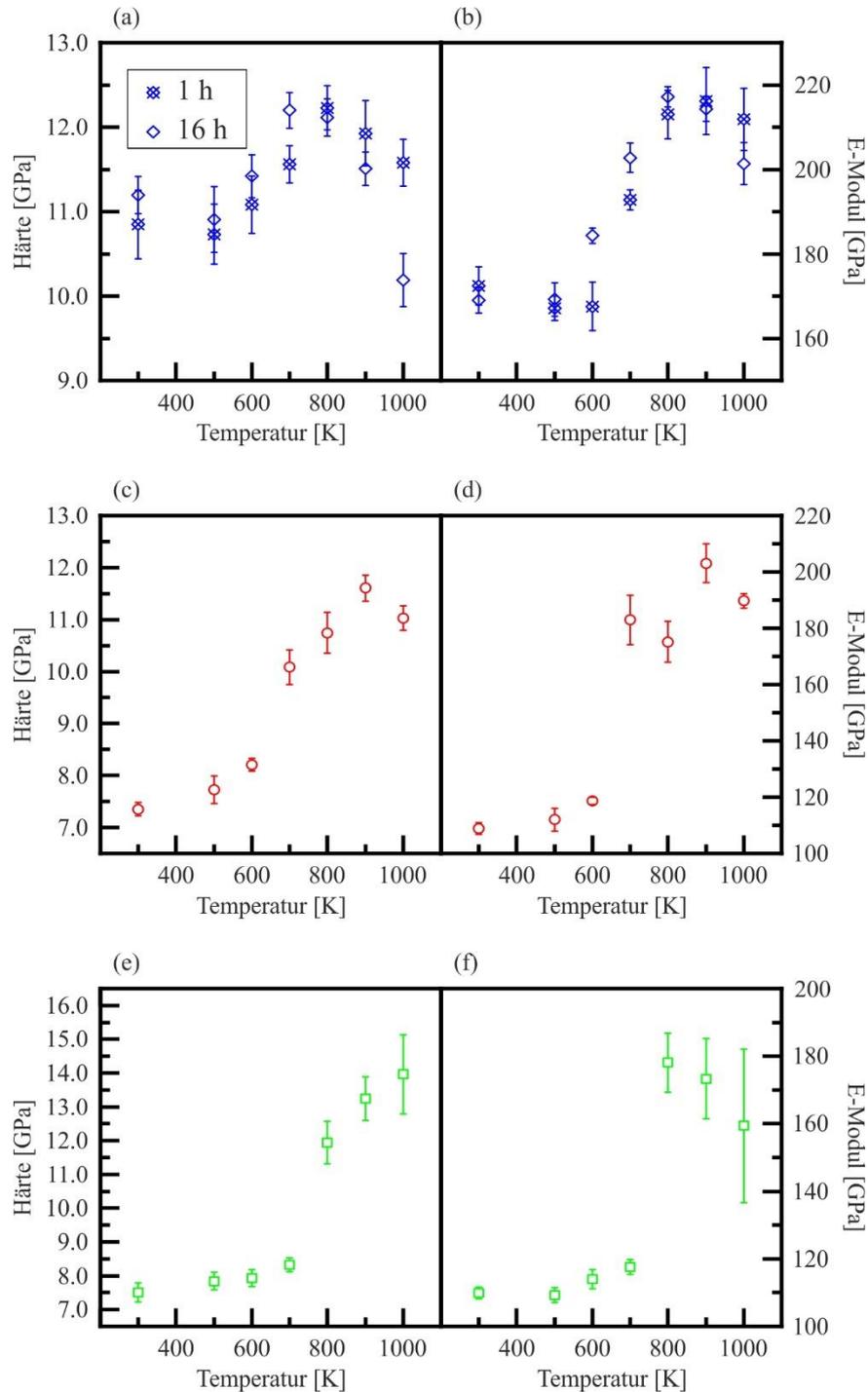


Abbildung 46 Härte (links) und E-Modul (rechts) der Proben (a)(b) Panda Hill nach 16 h schrittweiser thermischer Behandlung und nach 1h schrittweiser thermischer Behandlung, (c)(d) Blue River nach 16 h schrittweiser Behandlung, und (e)(f) Miass nach 16 h schrittweiser Behandlung, gemessen auf den (111) Flächen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Werte der unbehandelten Proben wurden zum leichteren Verständnis bei einer Temperatur von 300 K geplottet. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 250–300 nm.

Die Probe Miass zeigt bei 700 K eine erste signifikante Steigung in Härte (auf 8.3 GPa, +10%) und E-Modul (auf 118 GPa, +7%) (Abbildung 46e,f). Ein starker Anstieg, wie bei der Probe Blue River, ist hier erst nach thermischer Behandlung bei 800 K zu sehen. Hier steigt das E-Modul auf 178 GPa (+34%) und die Härte steigt auf 11.9 GPa (+30%) (Abbildung 46e,f). Bei weiterer thermischer Behandlung ist zu sehen, dass das E-Modul innerhalb des Fehlers gleichbleibt, die Härte allerdings bis 1000 K weiter ansteigt bis hin zu 14 GPa (gesamt +46%) (Abbildung 46e,f). Bei der Miass Probe ist auch ab thermischer Behandlung bei 800 K eine starke Erhöhung der Standardabweichung der gemessenen Werte zu erkennen (Abbildung 46e,f).

5. Diskussion

5.1 Allanit-(Ce)

5.1.1 Unbehandelte Proben

Eine chemische Analyse mittels Elektronenstrahlmikrosonde zeigt leichte Heterogenität in der Verteilung von Eisen und Seltenerdelementen in den Proben LB-1 und R1. Die Probe S74 20414 hingegen ist sehr homogen (Reissner et al. 2019). Aufnahmen mittels Transmissionselektronenmikroskopie zeigen, dass alle unbehandelten Proben kristalline Bereiche in einer amorphen Matrix aufweisen, die Struktur keiner der Proben ist daher bereits komplett zerstört (Abbildung 47, Reissner et al. 2019). Es zeigt sich auch, dass die Proben LB-1 und R1 eine annähernd ausgeglichene Verteilung der Eisenoxidationsstände haben (LB-1: 47% Fe^{3+} , R1: 50% Fe^{3+}), die Probe S74 20414 allerdings deutlich mehr Fe^{2+} aufweist (Fe^{3+} : 27%) (Abbildung 28). Die starke Verbreiterung der Peaks sowie ein amorpher Buckel in den Pulverdiffraktogrammen aller Proben weist auf einen starken Schädigungsgrad der Struktur hin (Abbildung 20-22). Die breiten Banden im Infrarotspektrum der Probe R1 bestätigt dies (Abbildung 23).

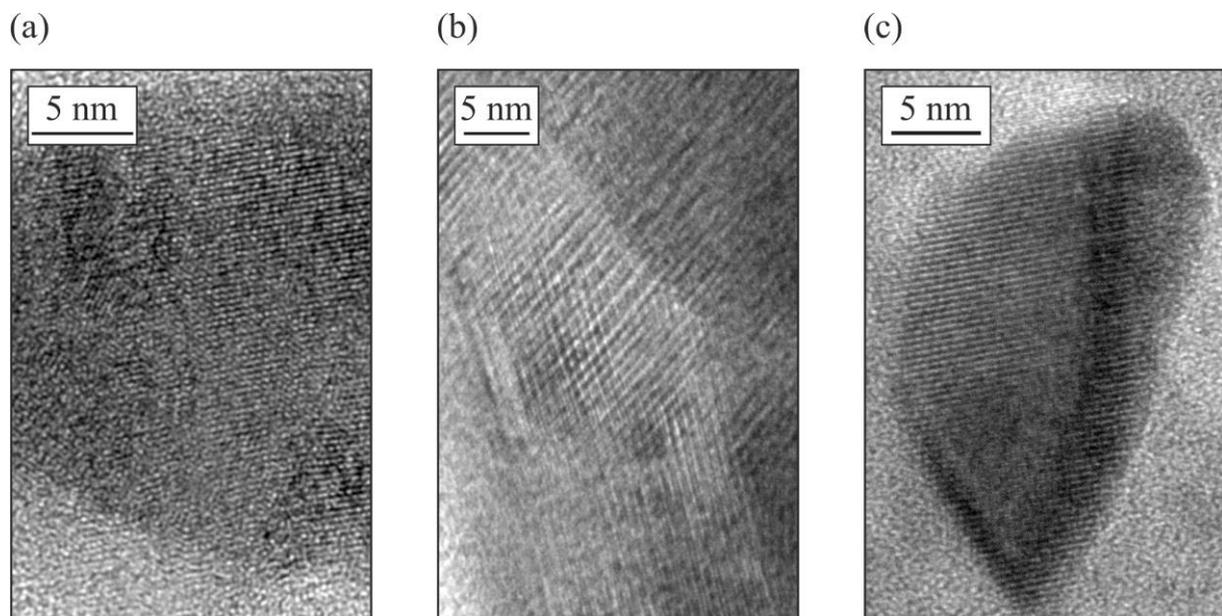


Abbildung 47 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der unbehandelten Proben (a) S74 20414, (b) LB-1 und (c) R1. (nach Reissner et al. 2019)

Im Pulverdiffraktogramm der Probe LB-1 kann man eine etwas stärkere Ausprägung der Reflexe sehen was darauf hindeuten lässt, dass hier der Schädigungsgrad am geringsten ist

(Abbildung 21). Dies liegt im Widerspruch zu der berechneten maximalen Strahlendosis, wo die Probe LB-1 den höchsten Wert zeigt (siehe Kapitel 3.1 Allanit-(Ce)). Es kann angenommen werden, dass diese Probe zu irgendeinem Zeitpunkt in seiner geologischen Historie bereits einer Temperaturerhöhung ausgesetzt war wodurch bereits erlittene strukturelle Schäden zumindest teilweise wieder ausgeheilt wurden.

Die mechanischen Eigenschaften der Proben LB-1 und R1 (in beiden Orientierungen) sind sehr ähnlich zueinander mit einer Härte von 8.8 GPa (LB-1) und 9.3 GPa (R1, beide Orientierungen) beziehungsweise einem E-Modul von 123 GPa (LB-1) und 127 GPa (R1, beide Orientierungen) (Abbildung 30c-f, Tabellen 5,6). Die fehlende Anisotropie der Probe R1 ist ein weiterer Hinweis auf die stark gestörte Struktur des Kristalles welche zu einer Isotropie der mechanischen Eigenschaften führt. Dieses Phänomen wurde auch in strahlengeschädigtem Zirkon beobachtet (Beirau et al. 2016a) Die Störung der Struktur führt im letzten Schritt zu einer Amorphisierung der Probe und somit zu einem annähernd isotropen Material. Je kristalliner die Struktur hingegen ist, desto stärker müssten sich anisotrope Effekte auf Grund der nicht-kubischen Struktur zeigen. Die Probe S74 20414 hat in unbehandeltem Zustand niedrigere Härte (8.2 GPa) und kleineren E-Modul (115 GPa) als die anderen beiden Proben (Abbildung 30a,b, Tabellen 5,6) was in Kombination mit dem besonders schwach ausgeprägten Pulverröntgendiffraktogramm (Abbildung 20) auf eine vergleichsweise stärkere Schädigung hindeutet.

5.1.2 Auswirkung der thermischen Behandlung

Knapp über einer Temperatur von 500 K beginnt in allen Allanit-(Ce) Proben ein exothermer Prozess, zu sehen im DSC Signal unabhängig von der Atmosphäre unter der geheizt wird (Abbildungen 16,18,19). Dieser Prozess ist auf den Beginn der Rekristallisation zurückzuführen was durch Synchrotron-Einkristallröntgendiffraktometrie an der Probe R1 bestätigt werden konnte wo eine Änderung der Halbwertsbreite und Intensität der Reflexe bereits ab 523 K zu sehen ist (Abbildung 48, Reissner et al. 2019). Diese beginnende Neuordnung der Struktur führt nach thermischer Behandlung bei 700 K auch zu einer Erhöhung der Härte und des E-Moduls in allen Proben (Abbildung 30). Bei der gleichen Temperatur kann man auch eine beginnende Verschmälerung der Bandenbreiten in den Infrarotspektren beobachten (Abbildung 23).

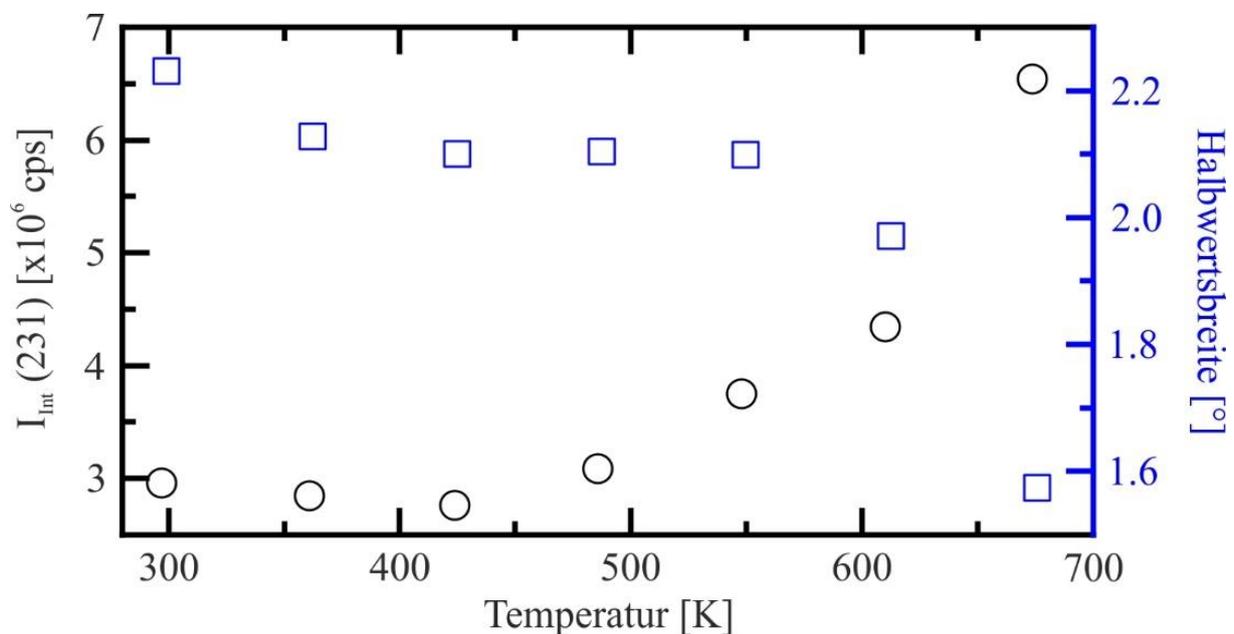


Abbildung 48 Intensität und Halbwertsbreite des (231) Reflexes der Probe R1 während thermischer Behandlung, gemessen mittels Synchrotron-Einkristallröntgendiffraktometrie (nach Reissner et al. 2019). Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Im DSC Signal aller Proben ist eine Abnahme der gemessenen Wärmeenergie ab etwa 700 K zu sehen. Dies ist sowohl bei Erhitzung in synthetischer Luft (Abbildungen 16,18,19), als auch in Argon der Fall (Abbildung 17). Zur gleichen Zeit wurden im Gasstrom erhöhte Mengen der Massen 17 und 18 (OH und H₂O), gekoppelt mit einem im TG Signal sichtbaren Masseverlust, detektiert. Bei Untersuchung der Proben mit Hilfe von Mössbauer Spektroskopie kann eine Oxidation der vorhandenen Fe²⁺ Atome zu Fe³⁺ beobachtet werden. Diese beginnt nach thermischer Behandlung bei 700 K (Abbildung 28). Bonazzi & Menchetti (1994) beschrieben

die Eisenoxidation in Allanit mit dem Schema: $\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-}$ was eine Erklärung für den parallel stattfindenden Verlust an strukturellen OH-Gruppen (siehe Abbildungen 16,18,19) ist. Ab einer thermischen Behandlung bei 900 K ist in den Proben S74 20414 und R1 alles Eisen oxidiert und es ist nur noch Fe^{2+} vorzufinden. Die Probe LB-1 hat nach thermischer Behandlung bei 800 K noch etwa 87% Fe^{2+} , oxidiert allerdings auch bei höheren Temperaturen nicht signifikant weiter (Abbildung 28). Vergleicht man diesen Wert mit dem Verhalten der kristallinen Referenzprobe, so sieht man, dass diese ein ähnliches Verhalten wie Probe LB-1 zeigt und auch nach thermischer Behandlung bei 1000 K noch 32% Fe^{2+} enthält (Abbildung 28). Auf Grund der Entwicklung der mechanischen Eigenschaften (Abbildung 30), sowie der Pulverröntgendiffraktogramme (Abbildungen 20-22) sieht man, dass die Probe LB-1 am stärksten rekristallisiert. Es liegt daher die Annahme nahe, dass die Eisenatome in kristallinen Bereichen weniger leicht oxidieren. Die Proben S74 20414 und R1 sind dann zum Zeitpunkt des Abschlusses der Oxidation noch nicht kristallin genug, um dieses Verhalten zu zeigen.

Zusätzlich ist ab einer thermischen Behandlung ab 900 K eine starke Vergrößerung der Standardabweichung der mechanischen Eigenschaften in allen Proben, aber vor allem in der Probe LB-1 zu sehen (Abbildung 30). Durch den Verlust der strukturellen OH-Gruppen zeigt sich eine Bildung von Rissen an der Oberfläche. Im Material bilden sich interne Risse was zu erhöhter Varianz bei den gemessenen Werten führt. Da die Probe LB-1 am meisten Wasser verliert (vgl. Abbildung 16,18,19) ist dieser Effekt hier auch am größten.

Bei einer Temperatur von ca. 900-1000 K sind im MS Signal der Proben S74 20414, und LB-1 erhöhte Werte der Masse 44 (CO_2) zu beobachten. Es wurden bereits bei anderen Allaniten aus pegmatitischer Umgebung mikroskopische Calcit-Einschlüsse beschrieben (Papunen & Lindsjö 1972). Die Temperatur, bei welcher die erhöhten CO_2 Werte detektiert werden, stimmt auch mit der Zerfallstemperatur von verwittertem Calcit überein (Földvári 2011).

Die erhöhten Werte der mechanischen Eigenschaften ab einer thermischen Behandlung bei 1000 K stimmt mit einem scharfen Peak im DSC Signal bei allen Proben bei der gleichen Temperatur überein (Abbildungen 16,18,19,30). Bei dieser Temperatur wurde der Beginn der Bildung neuer Phasen berichtet (Janeczek & Eby 1993, Čobić et al. 2010), was durch die Pulverröntgendiffraktometrie bestätigt wird (Abbildungen 20-22). Die Röntgendiffraktometrie zeigt auch, dass eine vollständige Rekristallisation des Allanites nicht passiert bevor ab etwa 1200 K (siehe DSC: Abbildungen 16,18,19) andere Phasen den Hauptanteil in der Probe ausmachen (Abbildungen 20-22). Die Reduktion von Härte und E-Modul in Probe LB-1 nach

einer thermischen Behandlung bei 1200 K ist darauf zurückzuführen, dass diese Probe zu diesem Zeitpunkt schon sehr brüchig war.

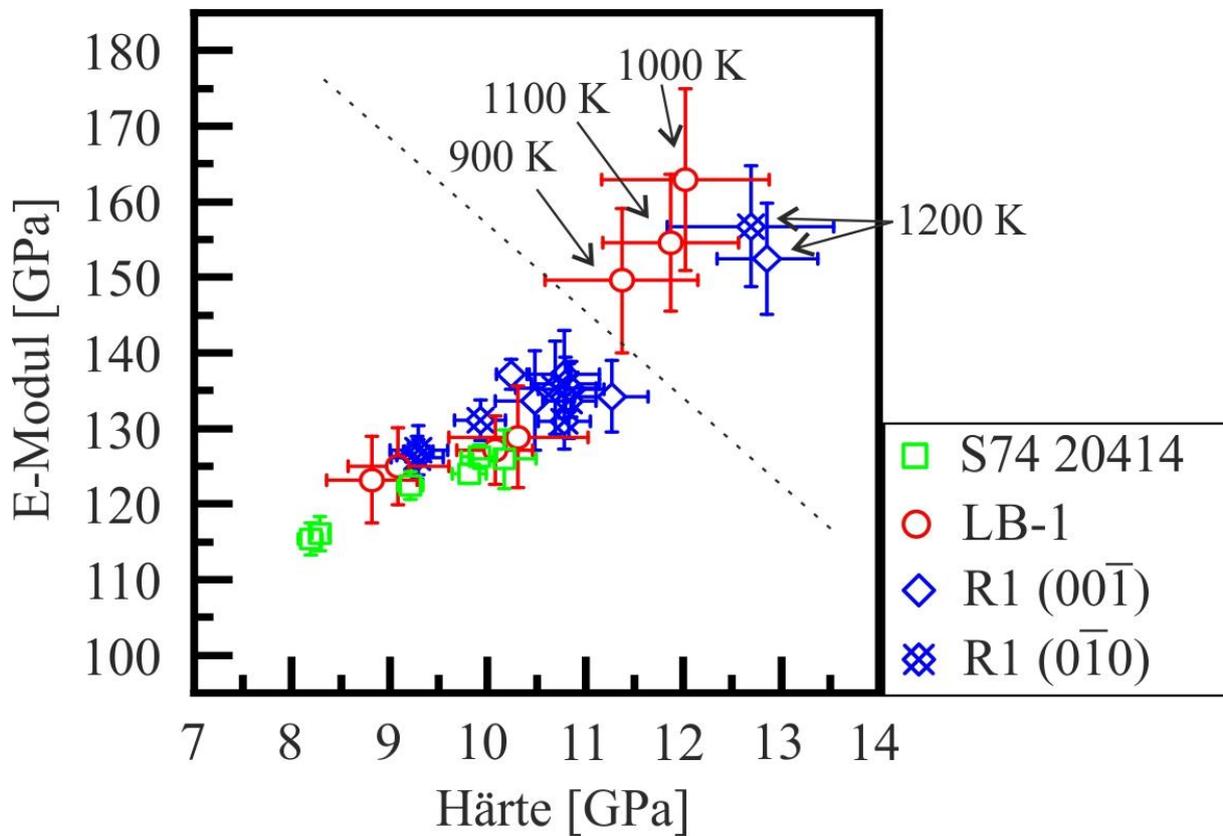


Abbildung 49 E-Modul über Härte der Proben S74 20414 (grüne Quadrate), LB-1 (rote Kreise), R1 in Orientierung (00 $\bar{1}$) (blaue Rauten) und R1 in Orientierung (0 $\bar{1}$ 0) (blaue Rauten mit Kreuz). Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Alle Proben wurden unbehandelt, sowie nach thermischer Behandlung bei 500 K, 700 K, 800 K, 900 K und 1000 K gemessen. Die Proben LB-1 und R1 (in beiden Orientierungen) wurden noch bei 1100 K gemessen und die Probe R1 (in beiden Orientierungen) zusätzlich bei 1200 K. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Indenter-Tiefe von 150-250 nm. Die gestrichelte Linie unterteilt zwei Bereiche der Kristallinität und dient der vereinfachten Ansicht. Details werden im Text beschrieben. Die angegebenen Temperaturen sind die Temperaturen der thermischen Behandlung, die diesen Messwerten voranging.

Sieht man sich die Entwicklung der E-Module aller Proben im Verhältnis zur Härte an (Abbildung 49) so erkennt man einen annähernd linearen Trend, bei welchem bei steigendem E-Modul auch die Härte ansteigt. Es ist auch zu sehen, dass nur die Probe LB-1 in den höheren Bereich (E-Modul über 150 GPa und Härte über 11 GPa) ansteigt, sowie die Probe R1 (in beiden Orientierungen), allerdings dies erst nach thermischer Behandlung bei 1200 K (siehe

Abbildung 30c-f). Bei der Probe R1 ist zu diesem Zeitpunkt bereits die Ausbildung neuer Phasen im Röntgenpulverdiffraktogramm zu erkennen (Abbildung 22), der Anstieg in den mechanischen Eigenschaften kann daher nicht eindeutig auf die Rekristallisation des Allanites zurückgeführt werden. Die Probe LB-1 hingegen steigt bereits nach thermischer Behandlung bei 900 K in diesen höheren Bereich (vgl. Abbildung 30c,d). Zu diesem Zeitpunkt sind nur geringe Anteile neuer Phasen im Röntgenpulverdiffraktogramm zu erkennen und der Hauptreflex des Allanites ist in seiner Intensität noch steigend (Abbildung 21). Darum lässt sich schließen, dass die starke Erhöhung bei dieser Probe (auch) auf die Rekristallisation des Allanites zurückzuführen ist. Da die Probe LB-1 auch diejenige mit dem höchsten OH-Anteil im entweichenden Gasstrom ist (vgl. Abbildung 18) scheint die Theorie, dass OH als Katalysator bei der Rekristallisation dient, hier bestätigt worden zu sein (vgl. Zhang et al. 2010, Salje 2010).

In der Allanit-Struktur gibt es zwei mögliche Positionen für Eisenatome, die Positionen M1 und M3 (Abbildung 1). Mittels Mössbauer Spektroskopie wurde die Verteilung der Eisenatome auf diese beiden Positionen an allen Proben, sowie einer kristallinen Referenzprobe, und deren Änderung bei thermischer Behandlung untersucht (Abbildung 29). Hier zeigt die kristalline Probe eine stark bevorzugte Position, da bereits in der unbehandelten Probe 83% der Eisenatome auf der Position M3 zu finden sind. Diese Verteilung ändert sich auch bei thermischer Behandlung bis 1000 K nicht signifikant (Abbildung 29). Die strahlengeschädigten Proben zeigen eine annähernd gleichmäßige Aufteilung mit 48% auf der M3 Position für Probe S74 20414, mit 40% auf der M3 Position für Probe LB-1 und mit 49% auf der M3 Position für Probe R1. Nach thermischer Behandlung bis 1000 K gibt es hier kaum Änderung bei den Proben S74 20414 (41% auf der M3 Position) und R1 (59% auf der M3 Position) (Abbildung 29). Bei der Probe LB-1 hingegen ist ab einer thermischen Behandlung bei 700 K eine Verschiebung in Richtung der M3 Position zu beobachten. So sind hier bereits 60% der Eisenatome vorzufinden, bis hin zu 85% nach thermischer Behandlung bei 1000 K, ein Wert der dem der kristallinen Referenz (82%) sehr ähnlich ist (Abbildung 29). Es ist daher davon auszugehen, dass im kristallinen Allanit eine bevorzugte Positionierung der Eisenatome auf der M3 Position vorherrscht, diese allerdings durch die steigende strukturelle Unordnung durch Strahlenschädigung abnimmt. Dadurch entsteht bei den strahlengeschädigten, unbehandelten Proben eine ungefähr gleichmäßige Verteilung auf beide mögliche Positionen. Dieser Prozess ist durch thermische Behandlung, und infolgedessen strukturelle Neuordnung, wieder reversibel, so dass in rekristallisiertem Material wieder die gleiche Bevorzugung der M3 Position wie im kristallinen Material zu finden ist.

5.2 Åskagenit-(Nd)

5.2.1 Unbehandelte Proben

Die unbehandelte Åskagenit-(Nd) Probe zeigt eine starke Inhomogenität ihrer Kristallinität was sich in PXRD Aufnahmen zeigt (vgl. Abbildungen 33,34). Auch eine chemische Untersuchung zeigte inhomogene Verteilungen, vor allem in den ThO₂ Gehalten (vgl. Kapitel 3.2

Åskagenit-(Nd)), was die unterschiedlich ausgeprägte Strahlenschädigung gut erklärt.

Die mechanischen Eigenschaften der unbehandelten Probe waren mit einer Härte von 8.4 GPa und einem E-Modul von 117 GPa relativ niedrig, ähnlich den gemessenen Allanit-(Ce) Werten vor thermischer Behandlung (vgl. Abbildung 30) was ebenfalls auf eine starke strukturelle Unordnung zurückzuführen ist (Abbildung 37).

5.2.2 Auswirkung der thermischen Behandlung

Bei thermischer Behandlung der Åskagenit-(Nd) Probe zeigte sich im DSC Signal ein exothermer Prozess ab 500 K. Da bei den gleichen Prozessen ein erhöhter CO₂ Gehalt im Gasstrom gemessen wurde wird dies auf den Zerfall von Fremdphasen wie Clacit zurückgeführt (Abbildung 32). Ab 700 K ist im DSC Signal ein endothermer Prozess zu sehen, während dem OH und H₂O in erhöhter Konzentration im Gasstrom gemessen wurden (Abbildung 32). Bei der gleichen Temperatur ist in den Mössbauer Spektren zu erkennen, dass eine Oxidation von Fe²⁺ zu Fe³⁺ beginnt (Abbildung 36). Auch in den mechanischen Eigenschaften der Probe kann hier ein leichter Anstieg gesehen werden (Abbildung 37). Daher ist davon auszugehen, dass bereits bei 700 K eine Rekristallisation der Åskagenit-(Nd) Phase beginnt, der Prozess dazu allerdings von dem endothermen Prozess der Eisenoxidation im DSC Signal überlagert wird. Nach thermischer Behandlung bei 800 K kann die beginnende Rekristallisation auch durch Pulverröntgendiffraktion bestätigt werden (Abbildung 33). Hier zeigt sich allerdings auch, dass eine Koexistenz aus Allanit-(Ce) und Åskagenit-(Nd) existiert. Bei 800 K ist auch der höchste Anstieg in den mechanischen Eigenschaften auf 10.1 GPa (Härte) und 128 GPa (E-Modul) zu erkennen (Abbildung 37). Der Anstieg im DSC Signal bei etwa 1000 K (Abbildung 32) passt sehr gut zu den bei diesen Temperaturen erstmals auftauchenden Fremdphasen in den Röntgenpulverdiffraktogrammen (Abbildung 33). Dies ist auch die Temperatur bei welcher Allanit-(Ce) in andere Phasen zerfällt (Abbildung 20-22). Bei 1100 K war eine neue Phase mit einem magnetischen Moment in den Mössbauer Spektren zu sehen (Abbildung 35). Diese lässt sich Hämatit zuordnen, was auch zu den im Röntgenpulverdiffraktogramm erkannten Phasen passt (Abbildung 34). Ab 1200 K beginnt die Åskagenit-(Nd) Probe aufzuschmelzen was durch einen Abfall des DSC Signals zu erkennen ist (Abbildung 32).

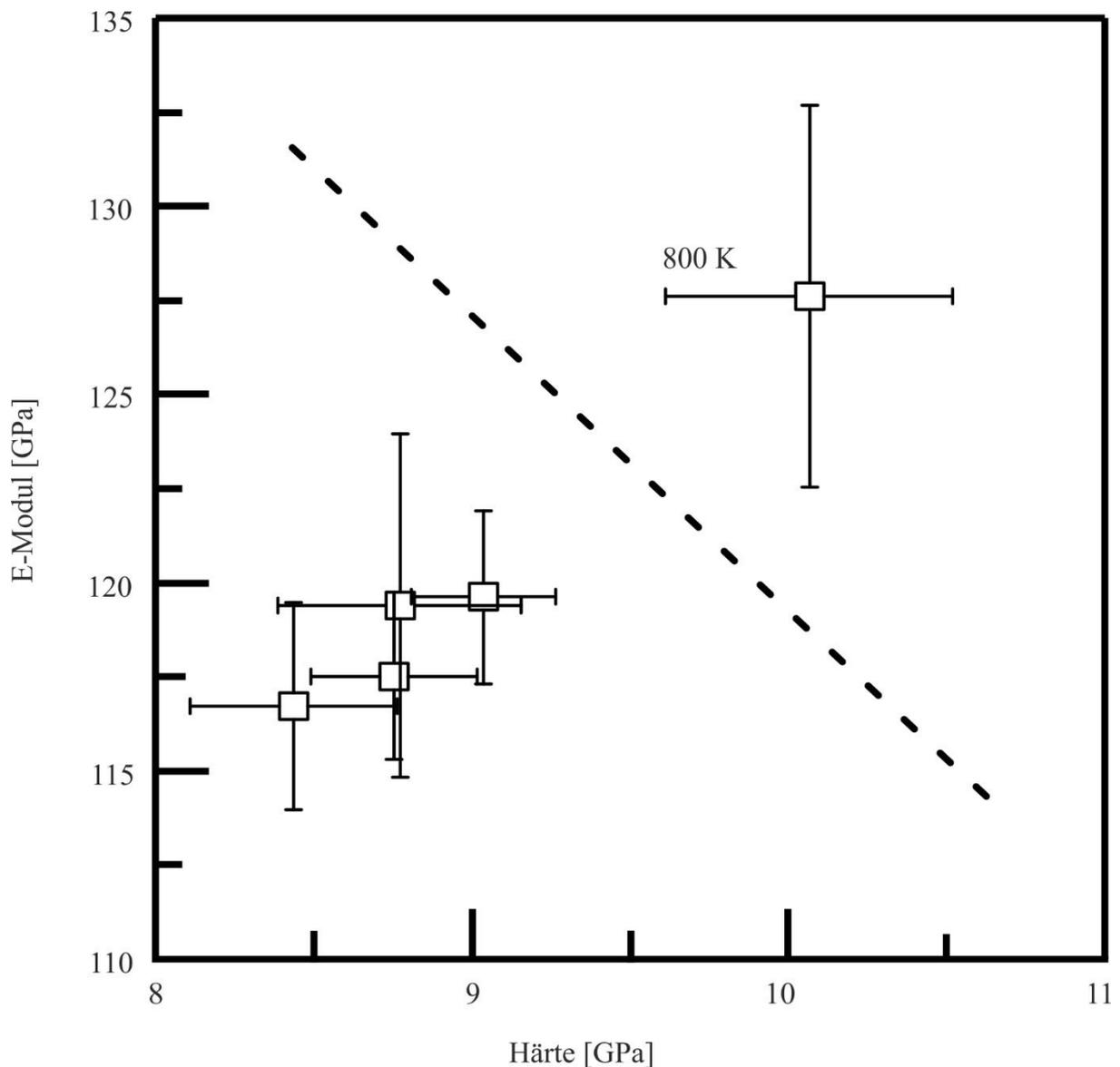


Abbildung 50 E-Modul über Härte der Åskagenit-Probe. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Probe wurde unbehandelt, sowie nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K und 800 K gemessen. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150–250 nm. Die gestrichelte Linie unterteilt zwei Bereiche der Kristallinität und dient der vereinfachten Ansicht. Details im Text. Die angegebene Temperatur ist jene der thermischen Behandlung, die diesem Messwert voranging.

Sieht man sich die Entwicklung des E-Moduls aller Messungen im Verhältnis zur Härte an (Abbildung 50) so erkennt man einen annähernd linearen Trend, wo bei steigendem E-Modul auch die Härte ansteigt. Es ist außerdem zu erkennen, dass alle Datenpunkte bis auf einen sich in einem sehr engen Bereich finden. Dieser eine Punkt ist die Messung nach thermischer Behandlung bei 800 K, die Temperatur, bei welcher die strukturelle Neuordnung erfolgt.

5.3 Pyrochlor

5.3.1 Unbehandelte Proben

Die Probe Panda Hill zeigt in unbehandeltem Zustand die höchste Härte (11.2 GPa), sowie das höchste E-Modul (169 GPa) (Abbildung 46a,b). Im Vergleich dazu haben die Proben Blue River und Miass nur eine Härte von 7.3 GPa, bzw. 7.5 GPa und ein E-Modul von 109 GPa bzw. 110 GPa (Abbildung 46c-f).

Das Raman Spektrum der Probe Panda Hill (Abbildung 40) zeigt deutlich schärfere Banden als das der Probe Miass (Abbildung 42), wohingegen die Probe Blue River eine Heterogenität aufweist (Abbildung 41) in welcher an manchen Stellen der Probe schärfere Banden, ähnlich der Probe Panda Hill, und in den Spektren an anderen Stellen nur breite Peaks, ähnlich der Probe Miass zu sehen sind. Dies lässt darauf schließen, dass die Probe Panda Hill in unbehandeltem Zustand deutlich kristalliner ist als die anderen beiden, und in der Probe Blue River eine starke Inhomogenität in der Kristallinität vorliegt.

Da die Photolumineszenz-Spektren der Proben Panda Hill und Miass grundsätzlich ähnlich aussehen und die Probe Blue River in unbehandeltem Zustand kein Lumineszenz-Signal zeigt, lässt sich hier keine Unterscheidung bezüglich der Kristallinität machen (Abbildungen 43-45).

Allerdings werden diese Ergebnisse durch transmissionselektronenmikroskopische Messungen bestätigt in welchen die Probe Panda Hill bereits ohne thermische Behandlung klare Reflexe in den SAED (Selected Area Diffraction) Aufnahmen zeigt, die Proben Blue River und Miass hingegen ein amorphes Diffraktogramm liefern. Auch in einer HRTEM Aufnahme der Probe Panda Hill kann einkristalline Matrix erkannt werden (Abbildung 47a-d,g).

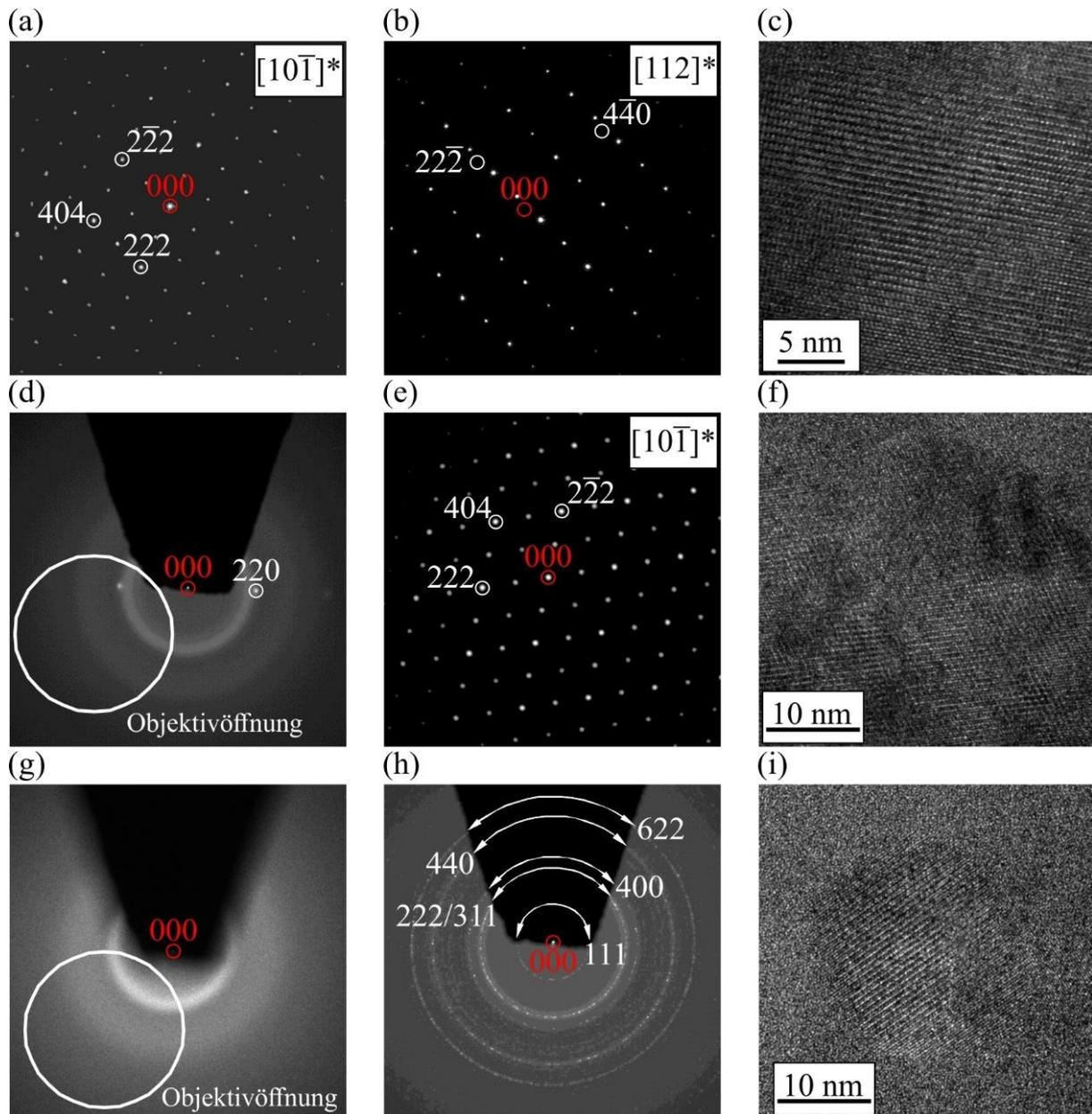


Abbildung 51 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von (a) SAED Aufnahme der unbehandelten Probe Panda Hill in Blickrichtung $[10\bar{1}]^*$, (b) SAED Aufnahme der unbehandelten Probe Panda Hill in Blickrichtung $[112]^*$, (c) HRTEM Bild der unbehandelten Probe Panda Hill, (d) SAED Aufnahme der unbehandelten Probe Blue River, (e) SAED der ausgeheizten (750 K) Probe Blue River in Blickrichtung $[10\bar{1}]^*$, (f) HRTEM Bild der ausgeheizten (750 K) Probe Blue River, (g) SAED Aufnahme der unbehandelten Probe Miass, (h) SAED Aufnahme der ausgeheizten (700 K) Probe Miass, (i) HRTEM Bild der ausgeheizten (700 K) Probe Miass (nach Reissner et al. 2020b).

5.3.2 Auswirkung der thermischen Behandlung

Bereits nach thermischer Behandlung bei 600 K kann eine Verringerung der Bandenbreiten in Raman- und Photolumineszenz-Spektren bei der Probe Panda Hill beobachtet werden (Abbildungen 40,43,52). Bei der gleichen Temperatur sieht man eine Erhöhung des E-Moduls (Abbildung 46b). Die Härte zeigt bei diesen Temperaturen auch einen leichten Anstieg, dieser ist allerdings innerhalb der Schwankungsbreite der Messungen (Abbildung 46a). Dies deutet auf eine steigende strukturelle Ordnung der Probe sowohl im Nahordnungsbereich (Raman, Photolumineszenz), als auch im Gesamtmaterial (E-Modul) hin. Die Probe Blue River zeigt in den Photolumineszenzmessungen ein sehr ähnliches Verhalten mit erhöhter Intensität der einzelnen Peaks (Abbildung 44). Die Raman Spektren zeigen ab dieser Temperatur keine Unterschiede mehr bei über die Oberfläche verteilten Messungen, sondern es finden sich nur noch Spektren mit $I_{605/810} > 1$ (Abbildungen 41,52) was bedeutet, dass die vorher nicht sehr stark gestörten Bereiche nun auch eine beginnende Neuordnung der Struktur aufweisen. Diese Entwicklung passt sehr gut zu der beginnenden Steigerung der Härte sowie des E-Moduls nach thermischer Behandlung bei 600 K (Abbildung 46c,d).

Der stärkste Anstieg in Härte und E-Modul bei der Probe Blue River ist erst nach thermischer Behandlung bei 700 K zu erkennen (Abbildung 46), hier zeigt auch das Photolumineszenz-Spektrum eine deutliche Verschärfung und Aufspaltung der Peaks durch verringerte Halbwertsbreiten (Abbildung 44). Die bereits zuvor begonnene Reorganisation der Struktur schreitet hier also am stärksten voran.

Die Probe Miass zeigt bei diesen niedrigen Temperaturen noch keine Veränderung in Raman und Photolumineszenzspektren (Abbildungen 42,45,52). Allein die Härte und das E-Modul zeigen einen leichten Anstieg nach thermischer Behandlung bei 700 K (Abbildung 46e,f). Daraus ist zu schließen, dass die Bindungen der Struktur gestärkt wurden, die Nahordnung der Koordinationspolyeder allerdings noch nicht wesentlich verbessert wurde. Erst nach thermischer Behandlung bei 800 K kann dies nachgewiesen werden durch deutliche Verschärfung der Bandenbreiten im Raman Spektrum (Abbildung 42,52). Außerdem sind hier nun Spektren zu sehen, welche jenen in kristallinen Bereichen der unbehandelten Blue River Probe ähneln mit $I_{605/810} > 1$ und nicht mehr $I_{605/810} \leq 1$. Auch im Photolumineszenzspektrum sieht man nun eine deutliche Aufspaltung der Peaks, die Nahordnung muss also bei dieser Temperatur deutlich zugenommen haben (Abbildung 45). Betrachtet man die Entwicklung der Härte und des E-Moduls, so ist wiederum bestätigt, dass die gesteigerte Nahordnung sich auch

auf die mechanischen Eigenschaften des Gesamtmaterials auswirkt, da bei der gleichen Temperatur auch Härte und E-Modul einen starken Anstieg verzeichnen (Abbildung 46e,f).

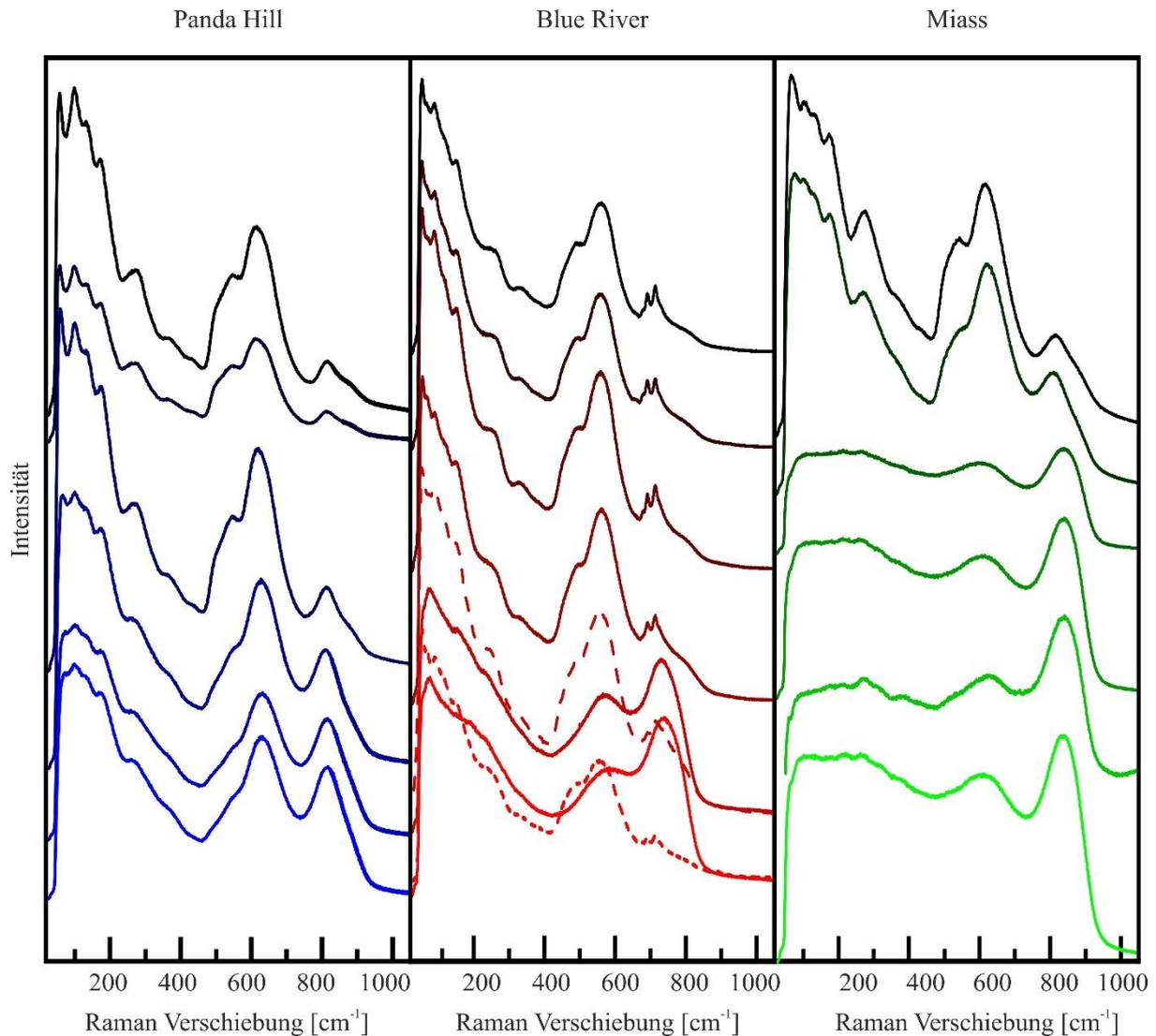


Abbildung 52 Vergleich der Raman Spektren der Pyrochlorproben Panda Hill, Blue River und Miass bei Anregung mit einem Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm. Das unterste Spektrum zeigt jeweils die Messung der unbehandelten Probe und danach von unten nach oben nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K und 900 K. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

In-situ Messungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie zeigten bei thermischer Behandlung der Probe Blue River die Ausbildung eines Einkristalles, wohingegen die Probe Miass in ein polykristallines Material übergeht (Abbildung 51).

Die Proben Panda Hill und Blue River zeigen einen Abfall von Härte und E-Modul nach thermischer Behandlung bei 1000 K. Bei dieser Temperatur beobachteten Zietlow et al. (2017)

die Ausbildung neuer Phasen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, was die mechanischen Parameter stark beeinflussen kann.

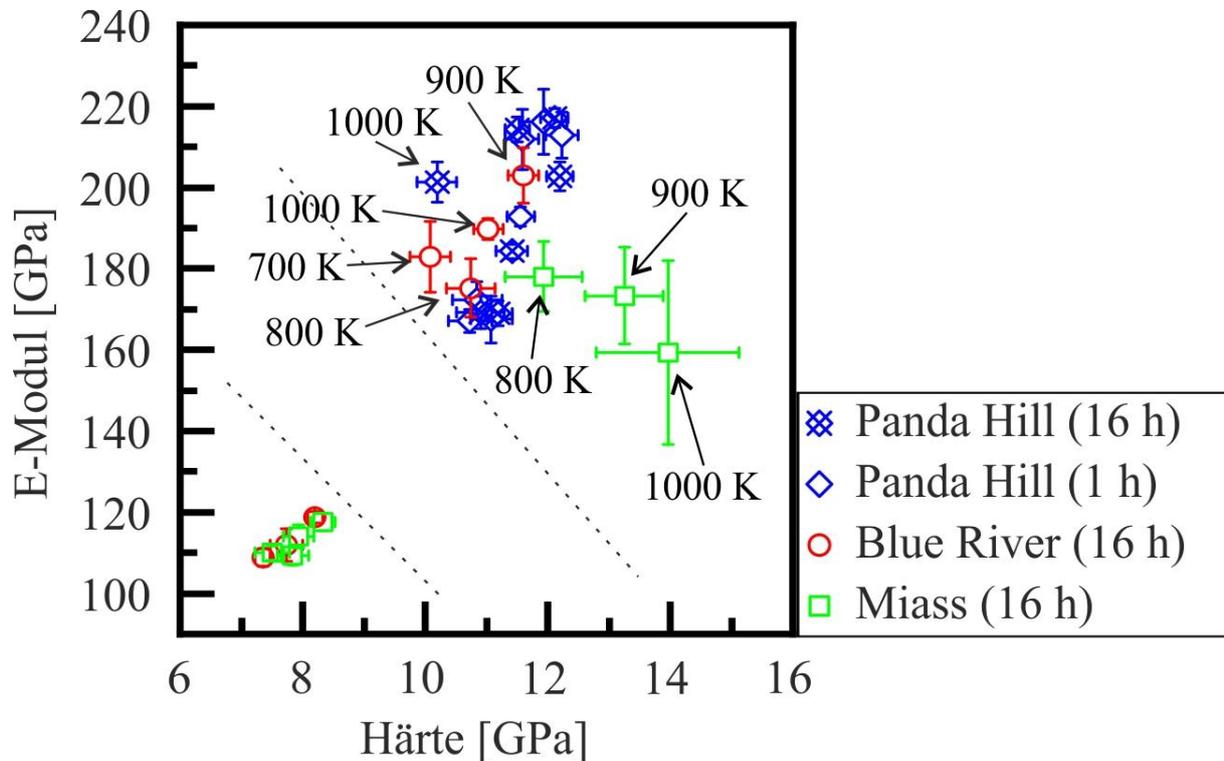


Abbildung 53 E-Modul über Härte der Proben Panda Hill nach 16 h schrittweiser thermischer Behandlung (blaue Rauten mit Kreuz) und nach 1 h schrittweiser thermischer Behandlung (blaue Rauten), Blue River nach 16 h schrittweiser Behandlung (rote Kreise), und Miass nach 16 h schrittweiser Behandlung (grüne Quadrate) auf den (111) Flächen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Alle Proben wurden unbehandelt, sowie nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K, 900 K und 1000 K gemessen. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 250–300 nm. Die gestrichelten Linien unterteilen Bereiche unterschiedlicher Kristallinität und dienen der vereinfachten Ansicht. Details im Text. Die angegebenen Temperaturen sind die Temperaturen der thermischen Behandlung, die diesen Messwerten voranging.

Ein Vergleich der Messungen an der Probe Panda Hill mit 16 h Heizzeit und 1 h Heizzeit zeigt, dass ein vergleichbares Verhalten des E-Moduls und der Härte zu sehen ist, allerdings oft erst bei einer etwas höheren Temperatur, wenn eine kürzere Heizzeit angesetzt wurde. Dies zeigt, dass die vorher durchgeführten Experimente zur Ermittlung der optimalen Heizzeit notwendig waren, da bei einer Heizzeit von 1 h nicht die gesamte strukturelle Reaktion, die bei dieser Temperatur stattfinden könnte, passiert ist.

Sieht man sich die Entwicklung der E-Module aller Proben im Verhältnis zur Härte an (Abbildung 53) so erkennt man einen annähernd linearen Trend, wo bei steigendem E-Modul auch die Härte ansteigt, mit Ausnahme der Probe Miass welche bei höheren Temperaturen eine steigende Härte bei gleichbleibendem E-Modul aufweist (Abbildung 49, grüne Symbole). Zietlow et al. (2017) konnten bei Untersuchung der Miass Probe feststellen, dass ab Temperaturen von 820 K eine neue NaNbO_3 Phase gebildet wird. Die Neubildung einer Phase führt unweigerlich zur Einbringung neuer Korngrenzen, sowie Bereichen unterschiedlicher mechanischer Parameter. Es nicht überraschend, dass diese die mechanischen Parameter stark beeinflussen. Es ist allerdings auch zu beobachten, dass klar abgetrennte Bereiche von niedriger und hoher Härte bzw. E-Modul zu sehen sind, zwischen welchen ein Bereich liegt, in dem keine Messwerte auftreten (Abbildung 53). In dem niedrigen Bereich sind Messungen der Proben Blue River und Miass zu finden. Diese sind die anfänglichen Messungen bei niedrigen Temperaturen bei welcher die Struktur noch stark gestört ist. Die Probe Panda Hill, welche laut Transmissionselektronenmikroskopie bereits von Anfang an stärker kristallin war zeigt nur Werte im höheren Bereich, welcher einer kristallineren Struktur zuzuordnen ist. In den hier vorgelegten Messungen ist eine klare Trennung dieser Bereiche zu sehen da ein sprunghafter Anstieg von E-Modul und Härte bei Rekristallisation vorliegt (Abbildung 53).

6. Schlussfolgerungen

Das Ziel dieser Arbeit war es drei verschiedene, strahlengeschädigte Minerale, Allanit-(Ce), Åskagenit-(Nd) und Pyrochlor auf Veränderungen mechanischer und struktureller Natur bei thermischer Behandlung zu untersuchen. Diese Untersuchungen haben drei wichtige Schlussfolgerungen möglich gemacht.

1. Einfluss der strukturellen Neuordnung auf die mechanischen Parameter

Alle untersuchten Minerale, Allanit-(Ce), Åskagenit-(Nd), sowie Pyrochlor, zeigten eine Erhöhung des E-Modul und der Härte bei Rekristallisation (Abbildungen 30,37,46). Diese Steigung war üblicherweise schon bei niedrigeren Temperaturen zu erkennen als eine Rekristallisation in den Pulverröntgendiffraktogrammen zu sehen war (Abbildungen 20-22.33). Die durch die strukturelle Neuordnung steigende Periodizität und Bindungsstärke führt also dazu, dass Härte und E-Modul stark von der Kristallinität der Probe beeinflusst wird und somit sensible Indikatoren für diese sind.

Sieht man sich das E-Modul über der Härte an, so kann man drei Bereiche unterscheiden (Abbildung 54). Einen Bereich mit geringer Kristallinität (Abbildung 54, links unten), einen Übergangsbereich (Abbildung 54, mittig) und einen mit hoher Kristallinität (Abbildung 54, rechts oben). Im Bereich geringer Kristallinität und im Übergangsbereich steigt das E-Modul annähernd linear mit der Härte (Abbildung 54). Erst im kristallinen Bereich geht dieser lineare Trend verloren und die Werte zeigen eine relativ große Streuung. Es kann auch beobachtet werden, dass Allanit-(Ce) von einer ungeordneten Phase in den Übergangsbereich und anschließend den kristallinen Bereich kontinuierlich übergeht (Abbildung 54, schwarze Symbole). Bei Åskagenit-(Nd) scheint sich ein ähnlicher Trend abzubilden, da allerdings keine Messungen über 800 K möglich waren, erreicht diese Probe den kristallinen Bereich nicht (Abbildung 54, blaue Symbole). Pyrochlor hingegen zeigt bei den durchgeführten Untersuchungen keine Werte im Übergangsbereich sondern geht direkt vom ungeordneten in den kristallineren Bereich über (Abbildung 54, rote Symbole). Dies ist ein Rekristallisationsverhalten welches sich durch sprunghafte Übergänge, im Gegensatz zu den kontinuierlichen, wie in Allanit-(Ce) und Åskagenit-(Nd) auszeichnet.

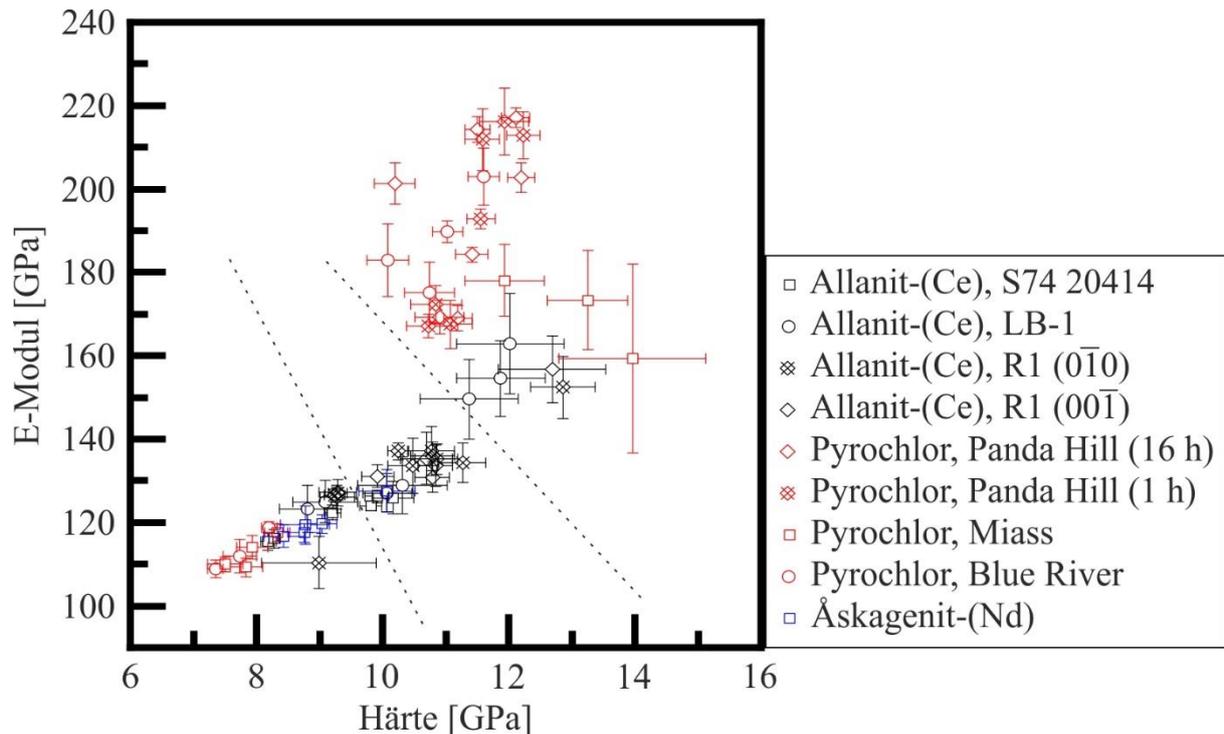


Abbildung 54 E-Modul über Härte der gemessenen Allanit-(Ce) (schwarze Symbole), Åskagenit-(Nd) (blaue Symbole), und Pyrochlor (rote Symbole) Proben unbehandelt und nach schrittweiser thermischer Behandlung. Die Allanit-(Ce) und Åskagenit-(Nd) Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150–250 nm. Die Werte der Pyrochlor Proben sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 250–300 nm. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die gestrichelten Linien unterteilen Bereiche unterschiedlicher Kristallinität und dienen der vereinfachten Ansicht. Details im Text.

Die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen an Pyrochlor zeigten, dass die Probe Blue River bei thermischer Behandlung zu einem Einkristall rekristallisierte, die Probe Miass hingegen polykristallin rekristallisierte. Die Probe Miass zeigte allerdings nach thermischer Behandlung bei 900 K eine höhere Härte. Die Bildung von Korngrenzen stärkt also das allgemeine Gefüge des Materials.

2. Einfluss von strukturellem OH auf die Rekristallisation

Die Minerale Allanit-(Ce) und Åskagenit-(Nd) wurden ausgewählt, da sie beide der Epidot-Gruppe angehören, Allanit-(Ce) allerdings strukturelle OH-Gruppen enthält, Åskagenit-(Nd) hingegen nicht. Bei Allanit-(Ce) wurden drei verschiedene Proben untersucht welche auch unterschiedliche Mengen an OH enthielten. Dies wurde mittels DSC–TG–MS Messungen

festgestellt. Die Probe LB-1 hatte den vermutlich höchsten Wassergehalt (Annahme auf Grund der Elektronenstrahlmikrosondenergebnisse und der Menge an Wasser im Gasstrom der DSC–TG–MS Messung), die Probe R1 den niedrigsten. Hier zeigte sich, dass alle Proben bei gleicher Temperatur, nämlich 700 K zu rekristallisieren begannen, die Probe LB-1 allerdings einen stärkeren Anstieg in den mechanischen Parametern zeigt, was auf einen schnelleren Verlauf der Rekristallisation hindeutet. Die Åskagenit-(Nd) Probe, welche kein strukturelles Wasser besitzt, aber sonst strukturell gleich dem Allanit-(Ce) ist, zeigt erst bei höheren Temperaturen von 800 K einen Rekristallisationsbeginn. Bereits Zhang et al. (2010) stellten die Hypothese auf, dass hydrothermale Bedingungen den Verlauf der Rekristallisation beeinflussen, was von Salje (2010) weiter untersucht wurde. Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass strukturelles Wasser die Rekristallisation beschleunigt.

3. Das Verhalten von Eisen bei Strahlenschädigung und thermischer Behandlung

Die Mössbauer Messungen an den Allanit-(Ce) Proben haben gezeigt, dass kristalliner Allanit eine Ungleichverteilung des Eisens auf den Positionen M1 und M3 von 17:83 vorweist. Diese Verteilung war in den geschädigten Proben nicht zu sehen. einzig die Probe LB-1, welche auf Grund des hohen OH Anteils am stärksten rekristallisiert zeigte nach thermischer Behandlung bei 1000 K eine ähnliche Verteilung mit 15:85. Dies zeigt, dass während der strukturellen Schädigung durch α -Zerfälle die Eisenatome ihre bevorzugte Position aufgeben und sich auf beiden möglichen Eisenpositionen etwa gleich verteilen. Dieser Prozess ist durch thermische Behandlung umkehrbar wie an der Probe LB-1 zu sehen ist.

Die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} zeigt in den Allanit-(Ce) Proben ebenfalls Unterschiede abhängig vom Grad der strukturellen Ordnung der Minerale. Die kristalline Referenzprobe durchlief keine vollständige Oxidation, selbst nach thermischer Behandlung bei 1000 K waren noch 32% des Eisens zweiwertig. Die Proben R1 und S74 20414 hingegen zeigten eine vollständige Oxidation zu Fe^{3+} . Einzig die Probe LB-1 durchlief ebenfalls eine unvollständige Oxidation. Ein ähnliches Bild zeigte sich bei der Åskagenit-(Nd) Probe, welche nicht vollständig oxidierte. Chukanov et al. (2010) untersuchten ebenfalls eine Åskagenit-(Nd) Probe mittels Mössbauer Spektroskopie welche allerdings ein höheres $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ Verhältnis aufwies und kristalliner war. Aus diesen Indizien kann man schließen, dass bei Åskagenit-(Nd) eine Eisenreduktion während der Strahlenschädigung stattfindet. Durch den Vergleich der Ergebnisse für die unterschiedlichen Allanit-(Ce) Proben kann auch geschlossen werden, dass die Oxidation in strukturell gestörten Bereichen bereitwilliger vorangeht und komplett

durchgeführt wird, in kristallinen Bereichen allerdings immer noch ein Anteil an Fe^{2+} vorhanden bleibt.

Insgesamt kann also geschlossen werden, dass der Grad der Strahlenschädigung starken Einfluss auf die mechanischen Parameter hat und diese bei Untersuchungen möglicher Matrixmaterialien zur Lagerung radioaktiver Stoffe unbedingt beachtet werden müssen. Ebenso wie andere Vorgänge, wie die Oxidation von Eisen, die Stabilität der Phasen beeinflussen können. Eine Untersuchung der Minerale Allanit-(Ce) und Åskagenit-(Nd) zeigt, dass durch den Einbau strukturellen Wassers die Rekristallisation bereits bei niedrigeren Temperaturen beginnen kann. Für die Lagerung radioaktiver Abfälle sind diese Minerale allerdings auf Grund ihrer mechanischen Instabilität nicht geeignet. Pyrochlor hingegen wurde bereits im Bezug auf diese Aufgabe untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass eine Rekristallisation bereits im Bereich, der in einer Lagerstätte üblicherweise vorherrschenden Temperaturen stattfinden kann (Weber & Ewing 2000). Bei der synthetischen Herstellung möglicher Matrixmaterialien sollte auch bedacht werden, dass Korngrenzen einen positiven Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften haben kann, wie sich bei Untersuchung der Pyrochlorproben gezeigt hat.

7. Literaturverzeichnis

Akaev AA, Davydova OI (2020) The Paris Agreement on Climate Is Coming into Force: Will the Great Energy Transition Take Place? *Her Russ Acad Sci+* 90(5):588–599

Allmann R (2003) Röntgenpulverdiffraktometrie: rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung. Springer, Berlin

Aluri ER, Grosvenor AP (2014) An investigation of the electronic structure and structural stability of RE₂Ti₂O₇ by glancing angle and total electron yield XANES. *J Alloy Compd* 616:516–526

Anthauer G, Grodzicki M, Lottermoser W, Redhammer G (2004) Mössbauer spectroscopy: Basic principles. In: Beran A, Libowitzky E, Eds., *Spectroscopic methods in mineralogy*, Eur Mineral Union Notes in Mineralogy Vol. 8, Eötvös Univ Press, Budapest, Seiten 345–368

Archer A, Foxhall HR, Allan NL, Gunn DSD, Harding JH, Todorov IT, Travis KP, Purton JA (2014) Order parameter and connectivity topology analysis of crystalline ceramics for nuclear waste immobilization. *J Phys Condens Mater* 26:485011

Armbruster T, Bonazzi P, Akasaka M, Bermanec V, Chopin C, Gieré R, Heuss-Assbichler S, Liebscher A, Menchetti S, Pan Y, Pasero M (2006) Recommended nomenclature of epidote-group minerals. *Eur J Mineral* 18:551–567

Atencio D, Andrade MB, Christy AG, Gieré R, Kartashov PM (2010) The pyrochlore supergroup of minerals: Nomenclature. *Can Mineral* 48:673–698

Batchelder DN, Simmons RO (1964) Lattice Constants and Thermal Expansivities of Silicon and of Calcium Fluoride between 6° and 322°K. *J Chem Phys* 41:2324

Beirau T, Nix, WD, Bismayer U, Boatner LA, Isaacson SG, Ewing RC (2016a) Anisotropic mechanical properties of zircon and the effect of radiation damage. *Phys Chem Minerals* 43:627–638

Beirau T, Nix WD, Ewing RC, Schneider GA, Groat LA, Bismayer U (2016b) Mechanical properties of natural radiation-damaged titanite and temperature-induced structural reorganization: A nanoindentation and Raman spectroscopic study. *Am Mineral* 101:399–406

- Beirau T, Nix WD, Pöllmann H, Ewing RC (2018) Radiation-induced effects on the mechanical properties of natural ZrSiO₄: double cascade-overlap damage accumulation. *Phys Chem Minerals* 45:435–442
- Beirau T, Shelyug A, Navrotsky A, Pöllmann H, Salje EKH (2019) Avalanches during recrystallization in radiation-damaged pyrochlore and allanite: Statistical similarity to phase transitions in functional materials. *Appl Phys Lett* 115:231904
- Bell K, Blenkinsop J (1987) Nd and Sr isotopic composites of East African carbonatites: Implications for mantle heterogeneity. *Geology* 15:99–102
- Beran A, Voll D, Schneider H (2004) IR spectroscopy as a tool for the characterisation of ceramic precursor phases. In: Beran A, Libowitzky E, Eds., *Spectroscopic methods in mineralogy*, Eur Mineral Union Notes in Mineralogy Vol. 8, Eötvös Univ Press, Budapest, Seiten 189–226
- Berger VI, Singer DA, Orris GJ (2009) Carbonatites of the world, explored deposits of Nb and REE—Database and grade and tonnage models. U.S. Geological Survey Open-File Report 2009-1139
- Bismayer U (1990) Hard mode Raman spectroscopy and its applications to ferroelectric and ferroelectric phase transitions. *Phase Trans* 27:211–267
- Bismayer U, Paulmann C, Groat L, Zhang M (2010) Local Phenomena in metamict Titanite. *Acta Phys Pol A* 117:74–77
- Bonazzi P, Menchetti S (1994) Structural variations induced by heat treatment in allanite and REE-bearing piemontite. *Am Mineral* 79:1176–1184
- Bonazzi P, Holtstam D, Bindi L, Nysten P, Capitani GC (2009) Multi-analytical approach to solve the puzzle of an allanite-subgroup mineral from Kesebol, Västra Götaland, Sweden. *Am Mineral* 94:121–134
- Catlos EJ, Sorensen SS, Harrison TM (2000) Th–Pb ion-microprobe dating of allanite. *Am Mineral* 85:633–648
- Chakoumakos BC (1984) Systematics of the pyrochlore structure type, ideal A₂B₂X₆Y. *J. Solid State Chem.* 53:120–129

- Chakoumakos BC, Ewing RC (1985) Crystal chemical constraints on the formation of actinide pyrochlores. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 44:641–646
- Chakoumakos BC, Oliver WC, Lumpkin GR, Ewing RC (1991) Hardness and elastic modulus of zircon as a function of heavy-particle irradiation dose: I. In situ α -decay event damage. *Radiat. Eff. Defect. S.* 118(4):393–403
- Cheng J, Li J, Ma C, Hao Z (2009) Catalytic combustion of methane over $\text{La}_2\text{TM}_{0.3}\text{Zr}_{1.7}\text{O}_{7-\delta}$ (TM=Mn, De, and Co) pyrochlore oxides. *Catal. Commun.* 10:1170–1173
- Chukanov NV, Göttlicher J, Möckel S, Sofer Z, Van KV, Belakovskiy DI (2010) Åskagenite-(Nd), $\text{Mn}^{2+}\text{NdAl}_2\text{Fe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}_2$, A new mineral of the epidote supergroup. *New Data on Minerals* 45:17–22.
- Čobić A, Bermanec V, Tomašić N, Škoda R (2010) The hydrothermal recrystallization of metamict allanite-(Ce). *Can Mineral* 48(3):513–521
- Digeos AA, Valdez JA, Sickafus KE, Atiq S, Grimes W, Boccaccini AR (2003) Glass matrix/pyrochlore phase composites for nuclear wastes encapsulation. *J. Mater. Sci.* 38:1597–1604
- Dollase WA (1971) Refinement of the crystal structure of epidote, allanite and hancockite. *Am Mineral* 56:447–464.
- Dollase WA (1973) Mössbauer spectra and iron distribution in the epidote-group minerals. *Z Kristallogr* 138:41–63
- Dove MT (2003) *Structure and Dynamics: An atomic view of materials*. Oxford University Press
- Ehlmann AJ, Walper JL, Williams J (1964) A new, baringer hill-type, rare-earth pegmatite from the central mineral region, Texas. *Econ Geol* 59:1348–1360
- Ercit TS (2002) The mess that is “allanite”. *Can Mineral* 40:1411–1419
- Ewing RC (1973) Vickers hardness and reflectance determinations for metamict AB_2O_6 -type Rare Earth Ti-Nb-Ta oxides. *Am Mineral* 58:942–944

- Ewing RC, Chakoumakos BC, Lumpkin GR, Murakami T, Gregor RB, Lytle FW (1988) Metamict minerals: Natural analogues for radiation damage effects in ceramic nuclear waste forms. *Nucl Instrum Meth B* 32:487–497
- Ewing RC (1994) The metamict state: 1993 – the centennial. *Nucl Inst Meth Phys Res B* 91:22–29
- Ewing RC (1999) Nuclear waste forms for actinides. *Proc. Natl. Acad. Sci USA* 96:3432–3439
- Ewing RC, Meldrum A, Wang LM, Wand SX (2000) Radiation-induced amorphization. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 39(1):319–361
- Ewing RC, Weber WJ, Lian J (2004) Nuclear waste disposal–pyrochlore ($A_2B_2O_7$): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides. *J. Appl. Phys.* 95(11):5949–5971
- Ewing RC (2007a) Ceramic matrices for plutonium disposition. *Prog Nucl Energ* 49:635–643
- Ewing RC (2007b) Displaced by radiation. *Nature* 445:161–162
- Ewing RC (2008) Nuclear Fuel Cycle: Environmental Impact. *Mater Res Soc Bull* 33:338–340
- Ewing RC (2011) Actinides and radiation effect: impact on the back-end of the nuclear fuel cycle. *Mineral Mag* 75(4):2359–2377
- Exley RA (1980) Microprobe studies of REE-rich accessory minerals: Implication for Skye granite petrogenesis and REE mobility in hydrothermal systems. *Earth Planet Sc Lett* 48:97–110
- Farlan I, Cho H, Weber WJ (2007) Quantification of actinide α -radiation damage in minerals and ceramics. *Nature* 445:190–193
- Feng J, Xiao B, Qu X, Zhou R, Pan W (2011) Mechanical properties of rare earth stannate pyrochlores. *Appl Phys Lett* 99:201909
- Firestone RB, Shirley VS (1996) Table of isotopes 2. Wiley, New York

- Földvári M (2011) Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary 213, Budapest
- Fu Y, Sun X, Li D, Lin H, Lai C (2017) LA-ICP-MS U-Th-Pb dating and trace element geochemistry of allanite: Implications on the different skarn metallogenesis between the Giant Beiya Au and Machangqing Cu-Mo-(Au) deposits in Yunnan, SW China. *Minerals* 7:251
- Gaft M, Reisfeld R, Panczer G (2015) *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials, Second Edition*. Springer, Switzerland
- Gavryushkina OA, Travin AV, Kruk NN (2017) Duration of granitoid magmatism in peripheral parts of large igneous provinces (Based on $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ isotopic studies of Altai Permian-Triassic granitoids. *Geodynamics & Tectonophysics* 8(4):1035–1047
- Gieré R, Sorensen SS (2004) Allanite and other REE-rich epidote-group minerals. *Rev Mineral Geochem* 56(1):431–493
- Glerup M, Nielsen OF, Poulsen FW (2001) The Structural Transformation from the Pyrochlore Structure, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, to the Fluorite Structure, AO_2 , Studied by Raman Spectroscopy and Defect Chemistry Modeling. *J Solid State Chem* 160:25–32
- Gregor RB, Lytle FW, Ewing RC, Chakoumakos BC, Lumpkin GR (1985) Investigation of annealed and metamict pyrochlore minerals by X-ray absorption spectroscopy. *Mat Res Soc Symp Proc* 44:655–662
- Gregor RB, Lytle FW, Chakoumakos BC, Lumpkin GR, Warner JK, Ewing RC (1989) Characterization of Radiation Damage at the Nb Site in Natural Pyrochlores and Samarskites by X-Ray Absorption Spectroscopy. *Mat Res Soc Symp Proc* 127:261–268
- Gregory CJ, Rubatto D, Allen CM, Williams IS, Hermann J, Ireland T (2007) Allanite micro-geochronology: A LA-ICP-MS and SHRIMP U-Th-Pb study. *Chem Geol* 245:162–182
- Gunn DSD, Allan NL, Foxhall H, Harding JH, Purton JA, Smith W, Stein MJ, Todorov IT, Travis KP (2012) Novel potentials for modelling defect formation and oxygen vacancy migration in $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlores. *J Mater Chem* 22:4675–4680
- Gütlich P, Bill E, Trautwein AX (2011) *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry – Fundamentals and Application*. Springer, Berlin Heidelberg

- Harlov DE, Andersson EB, Förster H-J, Nyström JO, Dulski P, Broman C (2002) Apatite-monzonite relations in the Kiirunavaara magnetite-apatite ore in northern Sweden. *Chem Geol* 191:47–72
- Hawthorne FC (1987) A general structural classification for oxy-salt minerals. Geological Association of Canada–Mineralogical Association of Canada, Abstracts with Program, 10, 30
- Hawthorne FC, Groat LA, Raudsepp M, Ball NA, Kimata M, Spike FD, Gaba R, Halden NM, Lumpkin GR, Ewing RC, Gregor RB, Lytle FW, Ercit TS, Tossmann GR, Wicks FJ, Ramik RA, Sherriff BL, Fleet ME, McCammon C (1991) Alpha-decay damage in titanite. *Am Mineral* 76:370–396
- Hay J, Agee P, Herbert E (2010) Continuous stiffness measurement during instrumented indentation testing. *Exp Techniques* 34:86–94
- Hemminger WF, Cammenga HK (1989) *Methoden der thermischen Analyse*. Springer-Verlag Heidelberg Berlin, Deutschland
- Hetherington CJ, Jercinovic MJ, Williams ML, Mahan K (2008) Understanding geological processes with xenotime: Composition, chronology, and a protocol for electron probe microanalysis. *Chem Geol* 254:133–147
- Hogarth DD, Williams CT, Jones P (2000) Primary zoning in pyrochlore group minerals from carbonatites. *Mineral. Mag.* 64(4):683–697
- Höhne GW, Hemminger W, Flammersheim HJ (1996) *Differential Scanning Calorimetry*. Springer-Verlag Heidelberg Berlin, Deutschland
- Hu X, Wang Y, Zhao P, Bourcier WL, van Konynenburg R, Shaw HF (2004) Investigation of Pyrochlore-Based U-Bearing Ceramic Nuclear Waste: Uranium Leaching Test and TEM Observation. *Environ Sci Technol* 38:1480–1486
- Ikehara R, Morooka K, Suetake M, Komiya T, Kurihara E, Takehara M, Takami R, Kino C, Horie K, Takehara M, Yamasaki S, Ohnuki T, Law GTW, Bower W, Grambow B, Ewing RC, Utsunomiya S (2020) Abundance and distribution of radioactive cesium-rich microparticles released from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant into the environment. *Chemosphere* 241:125019

- Jafar M, Sengupta P, Achary SN, Tyagi AK (2014) Phase evolution and microstructural studies in $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ (zirconolite)– $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (pyrochlore) system. *J. Eur. Cer. Soc.* 34:4373–4381
- Janeczek J, Eby RK (1993) Annealing of Radiation Damage in Allanite and Gadolinite. *Phys Chem Minerals* 19:343–356
- Joskow PL, Parsons JE (2012) The Future of Nuclear Power After Fukushima. *Econ Energy Env Pol* 1(2):99–114
- Joslin DL, Oliver WC (1990) A new method for analysing data from continuous depth-sensing microindentation tests. *J Mater Res.* 5(1):123–126
- Kartashov PM, Ferraris G, Ivaldi G, Sokolova E, McCammon CA (2002) Ferriallanite-(Ce), $\text{CaCeFe}^{3+}\text{AlFe}^{2+}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$, A new member of the epidote group: Description, X-ray and Mössbauer study. *Can Mineral* 40:1641–1648
- Kiefer W (1995) Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper, Kapitel Raman-Spektroskopie, Seiten 117–147. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, GmbH & Co. KG Darmstadt
- Klingelhöfer G, Bernhardt B, Foh J, Bonnes U, Rodionov D, de Souza PA, Schröder C, Gellert R, Kane S, Gütlich P, Kankeleit E (2002) The Miniturized Mössbauer Spectrometer MIMOS II for Extraterrestrial and Outdoor Terrestrial Applications: A Status Report. *Hyperfine Interact* 144:371–379
- Krasnobaev AA, Rusin AI, Valizer PM, Busharina SV (2010) Zirconology of calcite carbonatite of the Vishnevogorsk Massif, Southern Urals. *Dokl. Earth Sci.* 43(1):390–393
- Kurihara E, Takehara M, Suetake M, Ikehara R, Komiya T, Morooka K, Takami R, Yamasaki S, Ohnuki T, Horie K, Takehara M, Law GTW, Bower W, Mosselmans JFW, Warnicke P, Grambow B, Ewing RC, Utsunomiya S (2020) Particulate plutonium released from the Fukushima Daiichi meltdowns. *Sci Total Environ* 743:140539
- Li X, Bhushan B (2002) A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Mater Charact* 48(1):11–36
- Lian J, Wang L, Chen J, Sun K, Ewing RC, Farmer JM, Boatner LA (2003) The order-disorder transition in ion-irradiated pyrochlore. *Acta Mater* 51(5):1493–1502

Lumpkin GR, Ewing RC (1988) Alpha-decay damage in minerals of the pyrochlore group. *Phys Chem Miner* 16:2–20

Lumpkin GR, Ewing RC, Eyal Y (1988) Preferential leaching and natural annealing of alpha-recoil tracks in metamict betafite and amarskite. *J Mater Res* 3(2):357–368

Lumpkin GR (2001) Alpha-decay damage and aqueous durability of actinide host phases in natural systems. *J. Nucl. Mater.* 289:136–166

Lumpkin GR, Ewing RC, Williams CT, Mariano AN (2001) An overview of the crystal chemistry, durability, and radiation damage effect of natural pyrochlore. *Mat Res Soc Symp Proc* 663

Lumpkin GR, Gieré R, Geisler-Wierwille T (2014) The role of Th-U minerals in assessing the performance of nuclear waste forms. *Mineral. Mag.* 78(5):1701–1095

Maas R, McCulloch MT, Campbell IA (1987) Sm-Nd Isotope systematics in Uranium-Rare Earth Element mineralization at the Mary Kathleen Uranium Mine, Queensland. *Econ Geol* 82:1805–1826

Malczewski D, Grabias A (2008) ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy of radiation damaged allanite. *Acta Phys Pol A* 114(6):1683–1690

Marfunin AS (1979) *Spectroscopy, luminescence, and radiation centers in minerals*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 352 pp

Massa W (2011) *Kristallstrukturbestimmung – 7. Auflage*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden

Matsushira K, Tokunaga M, Wakeshima M, Hinatsu Y, Takagi S (2013) Giant magnetoresistance effect in the metal-insulator transition of pyrochlore oxide $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$. *J. Phys. Soc. J.* 82:023706

McCammon CA (2004) Mössbauer spectroscopy: Applications. In: Beran A, Libowitzky E, Eds., *Spectroscopic methods in mineralogy*, Eur Mineral Union Notes in Mineralogy Vol. &, Eötvös Univ Press, Budapest, Seiten 369–398

McFarlane CRM (2016) Allanite U-Pb geochronology by 193 nm LA ICP-MS using NIST610 glass for external calibration. *Chem Geol* 438:91–102

- McMaster SA, Ram R, Faris N, Pownceby MI (2018) Radionuclide disposal using the pyrochlore supergroup of minerals as a host matrix – A review. *J Hazard Mater* 360:257–269
- Meng C, Ding X, Li W, Zhao J, Yang H (2016) Phase structure evolution and chemical durability studies of Ce-doped zirconolite–pyrochlore synroc for radioactive waste storage. *J Mater Sci* 51:5207–5215
- Mitchell RS (1973) Metamict minerals: A review. *Mineralogical Record* 4:177–223
- Momma K, Izumi F (2011) VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J Appl Crystallogr* 44:1272–1276
- Mørup S, Both E (1975) Interpretation of Mössbauer spectra with broadened lines. *Nucl Inst Methods* 124:445–448
- Mössbauer RL (1962) Recoilless Nuclear Resonance Absorption of Gamma Radiation. *Science* 137(3532):731–738
- Muller I, Weber WJ (2001) Plutonium in Crystalline Ceramics and Glasses. *Mat Res Soc Bullet* 26:698–706
- Nasdala L, Wenzel M, Vavra G, Irmer G, Wenzel T, Kober B (2001) Metamictisation of natural zircon: accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage. *Contrib Mineral Petrol* 141(2):125–144
- Nasdala L, Götze J, Hanchar JM, Gaft M, Krbetschek MR (2004a) Luminescence techniques in earth sciences. In: Beran A, Libowitzky E, Eds., *Spectroscopic methods in mineralogy*, Eur Mineral Union Notes in Mineralogy Vol. 8, Eötvös Univ Press, Budapest, Seiten 43–91
- Nasdala L, Smith DC, Kaindl R, Ziemann MA (2004b) Raman spectroscopy: Analytical perspectives in mineralogical research. In: Beran A, Libowitzky E, Eds., *Spectroscopic methods in mineralogy*, Eur Mineral Union Notes in Mineralogy Vol. 8, Eötvös Univ Press, Budapest, Seiten 281–343
- Oliver WC, Pharr GM (1992) An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res* 7(6):1564–1583

Oliver WC, Pharr GM (2004) Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding refinements to methodology. *J Mater Res* 19(1):3–20

Öztürk E, Sarlalmaz E (2019) Investigation of photoluminescence and piezoelectric behavior of the multifunctional $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore doped with In^{3+} and Sb^{3+} . *Mater Res Express* 6:105710

Pabst A (1952) The metamict state. *Am Mineral* 37(3–4):137–157

Papunen H, Lindsjö O (1972) Apatite, monazite and allanite: Three rare earth minerals from Korsnäs, Finland. *Bull Geol Soc Finland* 44:123–129

Paulmann C, Bismayer U, Groat LA (2000a) Thermal annealing of metamict titanite: A synchrotron radiation and optical birefringence study. *Z Kristallogr* 215:678–682

Paulmann C, Schmidt H, Kurtz R, Bismayer U (2000b) Thermal recrystallization of metamict allanite on progressive and isothermal annealing. *HASYLAB Annual Report I*, 625–626

Paulmann C, Bismayer U (2001) Anisotropic recrystallization effects in metamict allanite on isothermal annealing. *HASYLAB Annual Report 2001*, 435–436

Perrault G (1968) La composition chimique et la structure cristalline du pyrochlore d'Oka, P.Q.. *Can Mineral* 9:383–402

Putnis A (1992) *Introduction to Mineral Sciences*. Cambridge University Press

Raman CV, Krishnan KS (1928) A new type of secondary radiation. *Nature* 121:501–502

Reinoso-Maset E, Brown J, Pettersen MN, Steenhuisen F, Tetteh A, Wada T, Hinton TG, Salbu B, Lind OC (2020) Linking heterogeneous distribution of radiocaesium in soils and pond sediments in the Fukushima Daiichi exclusion zone to mobility and potential bioavailability. *J Environ Radioactiv* 211:106080

Reissner CE, Bismayer U, Kern D, Reissner M, Park S, Zhang J, Ewing RC, Shelyug A, Navrotsky A, Paulmann C, Škoda R, Groat LA, Pöllmann H, Beirau T (2019) Mechanical and structural properties of radiation-damaged allanite-(Ce) and the effects of thermal annealing. *Phys Chem Mineral* 46(10):921–933

Reissner CE, Reissner M, Kern D, Pöllmann H, Beirau T (2020a) Iron sites in radiation-damaged allanite-(Ce): the effects of thermally induced oxidation and structural reorganization. *Hyperfine Interact* 241:18

Reissner CE, Roddatis V, Bismayer U, Schreiber A, Pöllmann H, Beirau T (2020b) Mechanical and structural response of radiation-damaged pyrochlore to thermal annealing. *Materialia* 14:100950

Romer RL, Siegesmund S (2003) Why allanite may swindle about its true age. *Contrib Mineral Petrol* 146:297–307

Salje EKH (2010) Multiferroic Domain Boundaries as Active Memory Devices: Trajectories Towards Domain Boundary Engineering. *Chem Phys Chem* 11(5):940–650

Salje EKH, Safarik DJ, Lashley JC, Groat LA, Bismayer U (2011) Elastic softening of metamict titanite CaTiSiO_5 : Radiation damage and annealing. *Am Mineral* 96:1254–1261

Salje EKH, Taylor RD, Safarik DJ, Lashley JC, Groat LA, Bismayer U, Evans RJ, Friedman R (2012) Evidence for direct impact damage in metamict titanite CaTiSiO_5 . *J Phys-Condens Mat* 24:1–5

Sneddon IN (1965) The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *Int J Eng Sci* 3(1):47–57

Spieß L, Schwarzer R, Behnken H, Teichert G (2005) *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Teubner, Wiesbaden

Tang Z, Huang Z, Han W, Qi J, Shi Y, Ma N, Zhang Y, Guo X, Lu T (2020) Uranium-incorporated pyrochlore $\text{La}_2(\text{U}_x\text{Mg}_x\text{Zr}_{1-2x})_2\text{O}_7$ nuclear waste form: Structure and phase stability. *Ionrg. Chem.* 59(14):9919–9926

Tolédano P, Bismayer U (2005) Phenomenological theory of the crystalline-to-amorphous phase transition during self-irradiation. *J Phys Condens Mater* 17:6627–6634

Trachenko KO, Dove MT, Salje EKH (2001) Atomistic modelling of radiation damage in zircon. *J Phys Condens Mat* 13:1947–1959

- Urusov VS, Grechanovsky aE, Eremin NN (2014) Molecular dynamics study of self-radiation damage in $Gd_2Zr_2O_7$ and $Gd_2Ti_2O_7$ pyrochlores. *Doklady Physics* 59(6):263–266
- Vance ER, Metson JB (1985) Radiation damage in natural titanites. *Phys Chem Mineral* 12:255–260
- Vance ER, Carter ML, Begg BD, Day RA, Leung SHF (2000) Solid Solubilities of Pu, U, Hf, and Gd in Candidate Ceramic Phases for Actinide Waste Immobilization. *Mater Res Soc Symp Proc* 608:431–436
- Velasquez CE, e Estanislau BGL, Costa AL, Pereira C (2020) Assessment of the French nuclear energy system – A case study. *Energy Strateg Rev* 30:100513
- Vladimirov AG, Pnomareva AP, Shokalskii SP, Khalilov VA, Kostitsyn YA, Ponomarchuk VA, Rudnev SN, Vystavnoi SA, Kruk NN, Titov AV (1997) Late paleozoic-early mesozoic granitoid magmatism in Altai. *Geol Geofiz* 38(4):755–770
- Waychunas GA (1988) Luminescence, X-Ray Emission and New Spectroscopies. In: Hawthorne FC (ed) *Spectroscopic methods in mineralogy and geology*. *Rev Mineral* 18. Mineral Soc Am, Washington DC. pp 639–698
- Weber WJ, Ewing RC, Angell CA, Arnold GW, Cormack AN, Delaye JM, Griscom DL, Hobbs LW, Navrotsky A, Price DL, Stoneham AM, Weinberg MC (1997) Radiation effects in glasses used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition. *J Mater Res* 12(8):1946–1978
- Weber WJ, Ewing RC, Catlow CRA, de la Rubia TD, Hobbs LW, Kinoshita C, Matzke Hj, Motta AT, Nastasi M, Salje EKH, Vance ER, Zinkle SJ (1998) Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium. *J Mater Res* 13(6):1434–1484
- Weber WJ, Ewing RC (2000) Plutonium immobilization and radiation effects. *Science* 289:2051–2052
- Weber WJ, Navrotsky A, Stefanovsky S, Vance ER, Vernaz E (2009) Materials science of high-level nuclear waste immobilization. *Mrs Bulletin* 34:46–53
- Welin E, Blomqvist G (1964) Age measurements on radioactive minerals from Sweden. *Geol Foren Stock For* 86(1):33–50

Wu K, Wang F, Liao Q, Zhu H, Liu D, Zhu Y (2020) Synthesis of pyrochlore-borosilicate glass-ceramics for immobilization of high-level nuclear waste. *Ceram Int* 46(5):6085–6094

Yasui Y, Soda M, Iikubo S, Ito M, Sato M, Hamaguchi N, Matsushita T, Wada N, Tajeuchi T, Aso N, Kakurai K (2003) Ferromagnetic transition of pyrochlore compound $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *J. Phys. Soc. J.* 72(11):3014–3015

Zhang M, Salje EKH, Malcherek T, Bismayer U, Groat LA (2000) Dehydration of metamict titanite: An infrared spectroscopic study. *Can Mineral* 38:119–130

Zhang Y, Hart KP, Bourcier WL, Day RA, Colella M, Thomas B, Aly Z, Jostsons A (2001) Kinetics of uranium release from Synroc phases. *J. Nucl. Mater.* 289:254–262

Zhang M, Salje EKH, Bismayer U, Groat LA, Malcherek T (2002a) Metamictization and recrystallization of titanite: An infrared spectroscopic study. *Am Mineral* 87:882–890

Zhang M, Salje EKH, Ewing RC (2010) OH species, U ions, and CO/CO₂ in thermally annealed metamict zircon (ZrSiO_4). *Am Mineral* 95:1717–1724

Zhang Y, Zhang Z, Thorogood G, Vance ER (2013) Pyrochlore based glass-ceramics for the immobilization of actinide-rich nuclear wastes: From concept to reality. *J Nucl Mater* 432:545–547

Zietlow P, Beirau T, Mihailova B, Groat LA, Chudy T, Shelyug A, Navrotsky A, Ewing RC, Schlüter J, Škoda R, Bismayer U (2017) Thermal annealing of natural, radiation-damaged pyrochlore. *Z Kristallogr* 232(1-3):25–38

Anhang A: Daten

Indenter

Allanit-(Ce)

Tabelle 5 Härte der Proben S74 20414, LB-1 und R1 in den Orientierungen $(00\bar{1})$ und $(0\bar{1}0)$ bei thermischer Behandlung. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150–250 nm.

Temperatur [K]	S74 20414 [GPa]	LB-1 [GPa]	R1 (00 $\bar{1}$) [GPa]	R1 (0 $\bar{1}0$) [GPa]
Unbehandelt	8.19 ± 0.12	8.82 ± 0.46	9.29 ± 0.16	9.30 ± 0.30
500 K	8.29 ± 0.09	9.09 ± 0.51	9.24 ± 0.17	9.28 ± 0.27
700 K	9.21 ± 0.13	10.31 ± 0.71	10.24 ± 0.15	9.92 ± 0.26
800 K	9.81 ± 0.17	10.07 ± 0.39	10.86 ± 0.34	10.80 ± 0.35
900 K	9.91 ± 0.18	11.37 ± 0.78	11.27 ± 0.38	10.79 ± 0.27
1000 K	10.17 ± 0.32	12.02 ± 0.85	10.78 ± 0.36	10.83 ± 0.27
1100 K		11.87 ± 0.70	10.48 ± 0.39	10.69 ± 0.41
1200 K		8.99 ± 0.91	12.86 ± 0.52	12.69 ± 0.85

Tabelle 6 E-Modul der Proben S74 20414, LB-1 und R1 in den Orientierungen $(00\bar{1})$ und $(0\bar{1}0)$ bei thermischer Behandlung. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150–250 nm.

Temperatur [K]	S74 20414	LB-1	R1 (00 $\bar{1}$)	R1 (0 $\bar{1}$ 0)
Unbehandelt	115.4 ± 2.1	123.2 ± 5.7	127.0 ± 1.6	127.2 ± 3.2
500 K	116.1 ± 2.2	125.0 ± 5.1	126.5 ± 1.5	126.1 ± 2.8
700 K	122.4 ± 1.8	128.9 ± 6.8	137.1 ± 2.0	131.1 ± 2.7
800 K	124.0 ± 1.3	127.1 ± 4.5	135.3 ± 3.7	136.0 ± 3.4
900 K	126.3 ± 1.6	149.6 ± 9.5	134.2 ± 4.7	130.9 ± 3.6
1000 K	126.0 ± 3.9	162.9 ± 12.0	137.2 ± 5.8	133.6 ± 4.9
1100 K		154.6 ± 9.1	133.7 ± 6.6	135.4 ± 6.2
1200 K		110.4 ± 6.3	152.4 ± 7.3	156.8 ± 8.1

Tabelle 7 Härte der Proben S74 20414, LB-1 und R1 in den Orientierungen $(00\bar{1})$ und $(0\bar{1}0)$ bei thermischer Behandlung. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150 nm.

Temperatur [K]	S74 20414 [GPa]	LB-1 [GPa]	R1 ($00\bar{1}$) [GPa]	R1 ($0\bar{1}0$) [GPa]
Unbehandelt	8.21 ± 0.15	8.94 ± 0.45	9.34 ± 0.18	9.28 ± 0.29
500 K	8.31 ± 0.10	9.04 ± 0.62	9.21 ± 0.21	9.34 ± 0.32
700 K	9.22 ± 0.13	10.50 ± 0.69	10.30 ± 0.18	9.82 ± 0.26
800 K	9.79 ± 0.14	10.19 ± 0.30	10.91 ± 0.40	10.86 ± 0.42
900 K	9.98 ± 0.09	11.76 ± 0.86	11.35 ± 0.51	10.82 ± 0.26
1000 K	10.19 ± 0.24	11.66 ± 0.87	10.78 ± 0.40	10.80 ± 0.26
1100 K		11.60 ± 0.67	10.52 ± 0.33	10.79 ± 0.55
1200 K		9.19 ± 1.01	13.01 ± 0.54	12.68 ± 0.90

Tabelle 8 E-Modul der Proben S74 20414, LB-1 und R1 in den Orientierungen $(00\bar{1})$ und $(0\bar{1}0)$ bei thermischer Behandlung. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150nm.

Temperatur [K]	S74 20414 [GPa]	LB-1 [GPa]	R1 (00$\bar{1}$) [GPa]	R1 (0$\bar{1}$0) [GPa]
Unbehandelt	114.9 ± 2.4	121.7 ± 6.3	126.5 ± 1.9	126.0 ± 3.0
500 K	115.9 ± 2.4	124.8 ± 4.9	125.5 ± 1.5	125.3 ± 2.9
700 K	122.0 ± 1.7	129.6 ± 7.0	137.4 ± 1.8	129.4 ± 2.5
800 K	123.7 ± 0.9	127.0 ± 2.3	134.7 ± 1.8	136.4 ± 3.8
900 K	125.9 ± 1.5	152.9 ± 10.0	136.2 ± 6.1	131.5 ± 2.9
1000 K	124.5 ± 3.0	159.1 ± 10.9	136.4 ± 6.0	132.4 ± 4.2
1100 K		151.4 ± 7.7	133.4 ± 5.1	135.6 ± 6.0
1200 K		110.6 ± 6.2	153.6 ± 7.5	156.4 ± 8.5

Tabelle 9 Härte der Proben S74 20414, LB-1 und R1 in den Orientierungen $(00\bar{1})$ und $(0\bar{1}0)$ bei thermischer Behandlung. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 450 nm.

Temperatur [K]	S74 20414 [GPa]	LB-1 [GPa]	R1 (00$\bar{1}$) [GPa]	R1 (0$\bar{1}0$) [GPa]
Unbehandelt	8.09 ± 0.10	8.42 ± 0.36	9.27 ± 0.12	9.22 ± 0.28
500 K	8.19 ± 0.10	8.74 ± 0.43	9.11 ± 0.19	9.19 ± 0.16
700 K	9.14 ± 0.04	9.95 ± 0.49	10.13 ± 0.19	9.95 ± 0.22
800 K	9.71 ± 0.13	9.90 ± 0.28	10.68 ± 0.25	10.60 ± 0.38
900 K	9.84 ± 0.18	11.00 ± 0.55	10.74 ± 0.33	10.30 ± 0.28
1000 K	9.97 ± 0.17	11.53 ± 1.00	10.36 ± 0.28	10.61 ± 0.31
1100 K		11.47 ± 0.98	10.26 ± 0.21	10.48 ± 0.45
1200 K		8.28 ± 0.69	12.06 ± 0.45	11.97 ± 0.52

Tabelle 10 E-Modul der Proben S74 20414, LB-1 und R1 in den Orientierungen $(00\bar{1})$ und $(0\bar{1}0)$ bei thermischer Behandlung. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 450 nm.

Temperatur [K]	S74 20414 [GPa]	LB-1 [GPa]	R1 (00$\bar{1}$) [GPa]	R1 (0$\bar{1}$0) [GPa]
Unbehandelt	114.0 ± 1.3	121.6 ± 5.0	128.1 ± 1.1	129.4 ± 4.0
500 K	116.3 ± 1.9	121.9 ± 4.3	128.3 ± 3.1	129.1 ± 1.9
700 K	124.4 ± 1.7	127.3 ± 3.9	138.8 ± 3.1	136.4 ± 2.9
800 K	125.0 ± 1.2	127.3 ± 4.5	135.6 ± 2.7	137.2 ± 4.7
900 K	127.5 ± 0.8	151.0 ± 6.2	124.6 ± 7.7	125.5 ± 5.3
1000 K	122.1 ± 3.4	157.0 ± 13.5	134.4 ± 6.7	127.1 ± 5.8
1100 K		154.6 ± 9.1	131.7 ± 7.8	129.3 ± 8.3
1200 K		109.4 ± 8.4	145.1 ± 12.0	151.1 ± 10.4

Åskagenit-(Nd)

Tabelle 11 Härte der Åskagenit-(Nd) Probe bei thermischer Behandlung. Die Probe wurde bei jeder Temperatur für 1 Stunde auf der jeweiligen Temperatur gehalten. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150–200 nm.

Temperatur [K]	Åskagenit-(Nd) [GPa]
unbehandelt	8.44 ± 0.33
500	8.77 ± 0.39
600	8.75 ± 0.26
700	9.04 ± 0.23
800	10.07 ± 0.45

Tabelle 12 E-Modul der Åskagenit-(Nd) Probe bei thermischer Behandlung. Die Probe wurde bei jeder Temperatur für 1 Stunde geheizt. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150–200 nm.

Temperatur [K]	Åskagenit-(Nd) [GPa]
unbehandelt	116.7 ± 2.7
500	119.4 ± 4.6
600	117.5 ± 2.2
700	119.6 ± 2.3
800	127.6 ± 5.1

Pyrochlor

Tabelle 13 Härte der Proben Panda Hill, Blue River und Miass in der Orientierung (111) bei thermischer Behandlung. Alle Proben wurden bei jeder Temperatur für 16 Stunden geheizt, mit Ausnahme einer Panda Hill Probe die nur für jeweils 1 Stunde geheizt wurde. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 250–300 nm.

Temperatur [K]	Panda Hill (1 h) [GPa]	Panda Hill (16 h) [GPa]	Blue River (16 h) [GPa]	Miass (16 h) [GPa]
unbehandelt	10.85 ± 0.41	11.20 ± 0.22	7.35 ± 0.13	7.51 ± 0.28
500	10.73 ± 0.36	10.91 ± 0.39	7.73 ± 0.27	7.84 ± 0.26
600	11.08 ± 0.34	11.42 ± 0.26	8.21 ± 0.12	7.93 ± 0.25
700	11.56 ± 0.22	12.20 ± 0.21	10.08 ± 0.33	8.33 ± 0.20
800	12.23 ± 0.26	12.11 ± 0.22	10.75 ± 0.40	11.94 ± 0.63
900	11.93 ± 0.39	11.51 ± 0.20	11.61 ± 0.25	13.25 ± 0.64
1000	11.58 ± 0.28	10.19 ± 0.32	11.03 ± 0.24	13.96 ± 1.17

Tabelle 14 E-Modul der Proben Panda Hill, Blue River und Miass in der Orientierung (111) bei thermischer Behandlung. Alle Proben wurden bei jeder Temperatur für 16 Stunden geheizt, mit Ausnahme einer Panda Hill Probe, die nur für jeweils 1 Stunde geheizt wurde. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 250–300 nm.

Temperatur [K]	Panda Hill (1 h) [GPa]	Panda Hill (16 h) [GPa]	Blue River (16 h) [GPa]	Miass (16 h) [GPa]
unbehandelt	172.3 ± 4.5	169.0 ± 3.1	108.8 ± 2.1	109.9 ± 1.7
500	167.1 ± 2.8	169.2 ± 4.0	112.0 ± 4.0	109.2 ± 2.2
600	167.5 ± 5.7	184.3 ± 1.8	118.7 ± 1.4	114.1 ± 2.8
700	192.8 ± 2.4	202.8 ± 3.5	183.0 ± 8.8	117.6 ± 2.2
800	213.0 ± 5.7	217.1 ± 2.4	175.2 ± 7.2	178.1 ± 8.7
900	216.2 ± 8.0	214.3 ± 3.0	203.0 ± 6.9	173.3 ± 11.9
1000	211.8 ± 7.4	201.4 ± 4.9	189.8 ± 2.5	159.4 ± 22.7

Mössbauer Spektroskopie

Allanit-(Ce)

Tabelle 15 Hyperfeinparameter für den in Abbildung 25 gezeigten Fit an der Allanit-(Ce) Probe S74 20414 bei thermischer Behandlung. Q_n = Quadrupolaufspaltung, CS_n = Center Shift, Γ_n = Halbwertsbreite, Int_n = Intensität für die n verwendeten Subspektren.

Temperatur [K]	Unbehandelte Probe	500	600	700	800	900	1000
Q1 [mm/s]	1.08	1.12	1.12	1.13	1.17	1.2	1.2
CS1 [mm/s]	1	0.96	0.94	0.99	1	1.03	1.03
Γ 1 [mm/s]	0.33	0.27	0.27	0.29	0.27	0.27	0.27
Int1 [%]	40	50	43	25	2	0	0
Q2 [mm/s]	1.09	0.9	0.89	0.89	0.95	0.99	0.99
CS2 [mm/s]	0.88	0.87	0.86	0.91	0.9	0.93	0.93
Γ 2 [mm/s]	0.25	0.22	0.22	0.23	0.21	0.21	0.21
Int2 [%]	17	16	13	9	3	0	0
Q3 [mm/s]	0.95	0.74	0.74	0.74	0.8	0.84	0.84
CS3 [mm/s]	0.9	0.9	0.89	0.91	0.88	0.91	0.91
Γ 3 [mm/s]	0.28	0.25	0.25	0.26	0.24	0.24	0.24
Int3 [%]	16	15	15	10	1	0	0
Q4 [mm/s]	0.98	0.93	0.92	0.94	0.96	1.07	1.02
CS4 [mm/s]	0.26	0.22	0.21	0.22	0.21	0.22	0.22
Γ 4 [mm/s]	0.2	0.22	0.21	0.22	0.21	0.2	0.2
Int4 [%]	6	3	4	6	10	10	10
Q5 [mm/s]	0.53	0.68	0.68	0.7	0.71	0.77	0.74
CS5 [mm/s]	0.3	0.21	0.2	0.21	0.2	0.2	0.2

$\Gamma 5$ [mm/s]	0.22	0.29	0.29	0.29	0.28	0.27	0.27
Int5 [%]	8	2	3	19	31	31	31
Q6 [mm/s]	0.33	0.47	0.46	0.48	0.5	0.52	0.5
CS6 [mm/s]	0.25	0.2	0.2	0.21	0.19	0.2	0.19
$\Gamma 6$ [mm/s]	0.23	0.28	0.28	0.28	0.27	0.28	0.27
Int6 [%]	13	14	21	32	53	59	59
r	0.9868	0.9945	0.9957	0.9941	0.9976	0.9859	0.9942

Tabelle 16 Hyperfeinparameter nach dem in Abbildung 26 gezeigten Fit an der Allanit-(Ce) Probe LB-1 bei thermischer Behandlung. Q_n = Quadrupolaufspaltung, CS_n = Center Shift, Γ_n = Halbwertsbreite, Int_n = Intensität für die n verwendeten Subspektren.

Temperatur [K]	Unbehandelte Probe	500	600	700	800	900	1000
Q1 [mm/s]	1.19	1.18	1.19	1.2	1.28	1.33	1.36
CS1 [mm/s]	1.01	1.04	1.04	0.92	0.86	0.86	0.84
Γ 1 [mm/s]	0.22	0.23	0.23	0.32	0.2	0.25	0.23
Int1 [%]	30	30	21	4	2	2	2
Q2 [mm/s]	0.92	0.92	0.94	1.03	0.98	1.08	1.09
CS2 [mm/s]	0.96	0.99	0.99	0.88	0.71	0.75	0.72
Γ 2 [mm/s]	0.19	0.2	0.2	0.26	0.18	0.21	0.19
Int2 [%]	14	14	11	4	3	2	2
Q3 [mm/s]	0.74	0.74	0.75	0.8	0.72	0.83	0.85
CS3 [mm/s]	0.92	0.95	0.95	0.82	0.6	0.67	0.63
Γ 3 [mm/s]	0.22	0.23	0.23	0.31	0.22	0.25	0.23
Int3 [%]	9	9	10	11	7	11	12
Q4 [mm/s]	0.94	0.96	0.97	0.96	1.05	1.02	1.03
CS4 [mm/s]	0.29	0.3	0.3	0.21	0.14	0.16	0.15
Γ 4 [mm/s]	0.19	0.2	0.2	0.26	0.21	0.22	0.21
Int4 [%]	6	6	8	12	11	25	34
Q5 [mm/s]	0.63	0.65	0.65	0.65	0.76	0.68	0.68
CS5 [mm/s]	0.23	0.24	0.23	0.21	0.13	0.15	0.14
Γ 5 [mm/s]	0.25	0.26	0.25	0.31	0.29	0.29	0.29
Int5 [%]	12	12	16	33	38	39	36

Q6 [mm/s]	0.46	0.47	0.47	0.45	0.48	0.45	0.45
CS6 [mm/s]	0.21	0.22	0.22	0.22	0.14	0.17	0.15
Γ 6 [mm/s]	0.25	0.26	0.25	0.27	0.27	0.27	0.26
Int6 [%]	29	29	35	36	38	22	14
r	0.9951	0.9953	0.9922	0.9952	0.9963	0.9939	0.9925

Tabelle 17 Hyperfeinparameter nach dem in Abbildung 27 gezeigten Fit an der Allanit-(Ce) Probe R1 bei thermischer Behandlung. Qn = Quadrupolaufspaltung, CSn = Center Shift, Γ_n = Halbwertsbreite, Intn = Intensität für die n verwendeten Subspektren.

Temperatur [K]	Unbehandelte Probe	700	800	900	1000
Q1 [mm/s]	1.12	1.13	1.11	0	0
CS1 [mm/s]	0.98	0.98	0.97	0	0
Γ_1 [mm/s]	0.23	0.28	0.25	0	0
Int1 [%]	24	19	8	0	0
Q2 [mm/s]	0.91	0.95	0.95	0	0
CS2 [mm/s]	0.93	0.91	0.01	0	0
Γ_2 [mm/s]	0.2	0.21	0.19	0	0
Int2 [%]	14	7	3	0	0
Q3 [mm/s]	0.76	0.79	0.8	0	0
CS3 [mm/s]	0.9	0.9	0.87	0	0
Γ_3 [mm/s]	0.23	0.24	0.22	0	0
Int3 [%]	12	10	4	0	0
Q4 [mm/s]	0.99	0.98	1.01	0.94	0.94
CS4 [mm/s]	0.29	0.22	0.21	0.2	0.19
Γ_4 [mm/s]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.25
Int4 [%]	7	8	10	19	18
Q5 [mm/s]	0.68	0.73	0.73	0.69	0.69
CS5 [mm/s]	0.23	0.2	0.19	0.19	0.19
Γ_5 [mm/s]	0.26	0.27	0.27	0.27	0.3
Int5 [%]	18	25	35	46	41

Q6 [mm/s]	0.48	0.5	0.5	0.48	0.48
CS6 [mm/s]	0.22	0.21	0.19	0.19	0.18
Γ 6 [mm/s]	0.25	0.25	0.26	0.24	0.29
Int6 [%]	25	31	40	35	41
r	0.9972	0.9966	0.9983	0.9921	0.9948

Tabelle 18 Verteilung des Eisens auf den Positionen M1 und M3 in den Proben S74 20414, LB-1, R1 sowie einer kristallinen Referenzprobe nach den Ergebnissen der Analyse der Mössbauerspektren (siehe auch Abbildungen 24-27, 29).

Temperatur [K]		Unbehandelt	500 K	600 K	700 K	800 K	900 K	1000 K
S74 20414	M1 [%]	52 ± 1	64 ± 1	64 ± 1	57 ± 1	56 ± 1	59 ± 1	59 ± 1
	M3 [%]	48 ± 1	36 ± 1	36 ± 1	43 ± 1	44 ± 1	41 ± 1	41 ± 1
LB-1	M1 [%]	60 ± 1	56 ± 1	59 ± 1	40 ± 1	41 ± 1	24 ± 1	15 ± 1
	M3 [%]	40 ± 1	44 ± 1	41 ± 1	60 ± 1	59 ± 1	76 ± 1	85 ± 1
R1	M1 [%]	49 ± 1			50 ± 1	48 ± 1	35 ± 1	41 ± 1
	M3 [%]	51 ± 1			50 ± 1	52 ± 1	65 ± 1	59 ± 1
Kristalline Referenz	M1 [%]	17 ± 1	17 ± 1	17 ± 1	16 ± 1	16 ± 1	15 ± 1	18 ± 1
	M3 [%]	83 ± 1	83 ± 1	83 ± 1	84 ± 1	84 ± 1	85 ± 1	82 ± 1

Tabelle 19 Anteil des Fe^{2+} und Fe^{3+} in den Proben S74 20414, LB-1, R1 sowie einer kristallinen Referenzprobe nach den Ergebnissen der Analyse der Mössbauerspektren (siehe auch Abbildungen 24-28).

Temperatur [K]		Unbehandelt	500 K	600 K	700 K	800 K	900 K	1000 K
S74 20414	Fe^{2+} [%]	73 ± 2	81 ± 2	71 ± 2	42 ± 2	6 ± 2	0	0
	Fe^{3+} [%]	27 ± 2	19 ± 2	29 ± 2	58 ± 2	94 ± 2	100	100
	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	2.68	4.28	2.51	0.74	0.07	0.00	0.00
LB-1	Fe^{2+} [%]	53 ± 2	42 ± 2	53 ± 2	17 ± 2	13 ± 2	14 ± 2	16 ± 2
	Fe^{3+} [%]	47 ± 2	58 ± 2	47 ± 2	83 ± 2	87 ± 2	86 ± 2	84 ± 2
	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	1.17	0.71	1.15	0.20	0.14	0.18	0.19
R1	Fe^{2+} [%]	52 ± 2			35 ± 2	15 ± 2	0	0
	Fe^{3+} [%]	48 ± 2			65 ± 2	85 ± 2	100	100
	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	1.06			0.55	0.18	0.00	0.00
Kristalline Referenz	Fe^{2+} [%]	62 ± 2	61 ± 2	60 ± 2	61 ± 2	59 ± 2	53 ± 2	32 ± 2
	Fe^{3+} [%]	38 ± 2	39 ± 2	40 ± 2	39 ± 2	49 ± 2	47 ± 2	68 ± 2
	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	1.60	1.53	1.52	1.56	1.46	1.12	0.47

Tabelle 21 Anteil des Fe^{2+} und Fe^{3+} in der Åskagenit-(Nd) Probe nach den Ergebnissen der Analyse der Mössbauerspektren (siehe auch Abbildung 35, Tabelle 20).

Temperatur [K]	unbehandelte Probe	600 K	700 K	800 K	900 K	1000 K	1100 K	1200 K
Fe^{2+} [%]	79	77	34	17	6	6	7	6
Fe^{3+} [%]	21	23	61	83	94	94	93	94
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	3.76	3.35	0.56	0.20	0.06	0.06	0.08	0.06

Anhang B: Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1 Allanit-Struktur mit Blickrichtung entlang [010] (Das Bild wurde mit Hilfe der VESTA Software (Momma & Izumi 2011) erstellt, Daten aus Dollase 1971). Die Position der H Atome wurden nach Kartashov et al. (2002) anschließend hinzugefügt. _____ 7
- Abbildung 2 Pyrochlor-Struktur mit Blickrichtung entlang [111] (Das Bild wurde mit Hilfe der VESTA Software (Momma & Izumi 2011) erstellt, Daten aus Perrault 1968). Die X Position liegt an den Ecken der Polyeder. _____ 11
- Abbildung 3 Netzsch STA 449 F3 Gerät an welchem die Dynamische Differenzkalorimetrie mit gekoppelter Thermogravimetrie (linkes Gerät) durchgeführt wurde, sowie QMS 403D Aeolos Netzsch Massenspektrometer (rechtes Gerät). _____ 13
- Abbildung 4 Schematische Darstellung der Röntgenbeugung wo ankommende Röntgenstrahlung an den Gitterebenen nach Braggs Gleichung: $n\lambda = 2d\sin\theta$ gebrochen werden (nach Massa 2011). _____ 14
- Abbildung 5 Panalytical X'PERT³ Powder Röntgendiffraktometer an welchem die Messungen an Allanit-(Ce) durchgeführt wurden. _____ 15
- Abbildung 6 Panalytical AERIS Research Edition Röntgendiffraktometer an welchem die Messungen an Åskagenit-(Nd) durchgeführt wurden. _____ 16
- Abbildung 7 Schematische Darstellung von a) elastischer Rayleigh Streuung (ankommendes Licht gleicher Energie wie ausgehendes Licht), b) Infrarotsorption (ankommendes Licht gleicher Energie wie die Differenz des Grund-, und angeregten Zustandes, durch Absorption wird das Phonon angeregt und das ausgehende Licht hat eine Energie von 0), c) elastische Raman Streuung: links: Stokes-Typ (ausgehendes Licht gleich der Differenz zwischen der Energie des ankommenden Lichtes und der Differenz zwischen Grund-, und angeregtem Zustand), rechts: Anti-Stokes-Typ (ausgehendes Licht gleich der Summe zwischen der Energie des ankommenden Lichtes und der Differenz zwischen Grund-, und angeregtem Zustand. (nach Nasdala et al. 2004b) _____ 17
- Abbildung 8 Horiba XPloraTM PLUS Spektrometer an welchem die Raman Messungen durchgeführt wurden. _____ 20

Abbildung 9 Bruker Tensor II TGA-IR Spektrometer an welchem Transmissions-Infrarotspektroskopie durchgeführt wurde. _____ 22

Abbildung 10 Schematische Darstellung möglicher Anregungs-, und Emissionsprozesse durch Photolumineszenz. (a) Direkte Anregung des Elektrons in das Leitungsband und Emission durch Zurückfallen des Elektrons in das Valenzband. (b) Direkte Anregung des Elektrons in das Leitungsband, mit „verkürzter“ Emission durch Zurückfallen des Elektrons auf ein Zwischenniveaus. (c) Anregung des Elektrons in ein Zwischenniveau, mit Emission durch Zurückfallen des Elektrons in das Valenzband. (d) Beispiel eines komplexeren Elektronenüberganges durch wiederholte Anregung und Emission auf verschiedene Zwischenniveaus (nach Nasdala et al. 2004a). _____ 23

Abbildung 11 Horiba XPlora™ PLUS Spektrometer an welchem die Photolumineszenz Messungen durchgeführt wurden. _____ 25

Abbildung 12 Das für die Messungen in dieser Arbeit verwendete Mössbauer Spektrometer. _____ 30

Abbildung 13 Schematische Darstellung des Be-, und Entlastungsprozesses eines Nanoindenters. P = Last, hc = vertikal Kontaktlänge, h_s = Verdrängung der Oberfläche am Kontakt, h = Gesamtverdrängung, Φ = Winkel der Indenterspitze (nach Oliver & Pharr 2004). _____ 31

Abbildung 14 Schematische Darstellung des Be-, und Entlastungsprozesses im Bezug auf die einwirkende Kraft und die damit einhergehende Verdrängung der Oberfläche im Material. P_{\max} = maximal einwirkende Kraft, S = initiale Steifigkeit bei Entlastung, h_s = Oberflächenverdrängung nach Beendigung des Entlastungsprozesses, h_{\max} = maximale Verdrängung der Oberfläche. _____ 32

Abbildung 15 Nanomechanics iNano Nanoindenter an welchem die mechanischen Untersuchungen durchgeführt wurden. _____ 33

Abbildung 16 DSC–TG–MS Messung an der Probe S74 20414 bei einer Heizrate von 10K/Minute unter synthetischer Luft (80/20) -Atmosphäre. Im oberen Diagramm zeigt die schwarze Linie das DSC Signal (linke Achse) und die rote Linie den relativen Masseverlust (rechte Achse). Im unteren Diagramm ist die Massenspektroskopische Analyse des Gasstromes

zu sehen. Detektiert wurden in schwarz: Masse 12 (C) und Masse 44 (CO₂) (linke Achse), sowie in rot: Masse 17 (OH) und Masse 18 (H₂O) (rechte Achse). _____ 42

Abbildung 17 DSC–TG–MS Messung an der Probe S74 20414 bei einer Heizrate von 10K/Minute unter Argon-Atmosphäre. Im oberen Diagramm zeigt die schwarze Linie das DSC Signal (linke Achse) und die rote Linie den relativen Masseverlust (rechte Achse). Im unteren Diagramm ist die Massenspektroskopische Analyse des Gasstromes zu sehen. Detektiert wurden in schwarz: Masse 12 (C) und Masse 44 (CO₂) (linke Achse), sowie in rot: Masse 17 (OH) und Masse 18 (H₂O) (rechte Achse). _____ 43

Abbildung 18 DSC–TG–MS Messung an der Probe LB-1 bei einer Heizrate von 10K/Minute unter synthetischer Luft (80/20) -Atmosphäre. Im oberen Diagramm zeigt die schwarze Linie das DSC Signal (linke Achse) und die rote Linie den relativen Masseverlust (rechte Achse). Im unteren Diagramm ist die Massenspektroskopische Analyse des Gasstromes zu sehen. Detektiert wurden in schwarz: Masse 12 (C) und Masse 44 (CO₂) (linke Achse), sowie in rot: Masse 17 (OH) und Masse 18 (H₂O) (rechte Achse). _____ 44

Abbildung 19 DSC–TG–MS Messung an der Probe R1 bei einer Heizrate von 10K/Minute unter synthetischer Luft (80/20) -Atmosphäre. Das obere Diagramm zeigt das DSC Signal. Das TG Signal zeigt innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Waage keine Massenänderung an. Im unteren Diagramm ist die Massenspektroskopische Analyse des Gasstromes zu sehen. Detektiert wurden in schwarz: Masse 12 (C) und Masse 44 (CO₂) (linke Achse), sowie in rot: Masse 17 (OH) und Masse 18 (H₂O) (rechte Achse). _____ 45

Abbildung 20 Röntgenpulverdiffraktogramme der Probe S74 20414 während thermischer Behandlung. Alle Messungen wurden nach der Behandlung bei Raumtemperatur ausgeführt. Indizierung und Phasenzuordnung nach Čobić et al. (2010) mit: a=Feldspat, b=Hämatit, c=Britholit-(Ce), d=Cerianit, e=Thorianit. Der mit einem * markierte Peak ist Calcit zuzuordnen. Die grünen Linien und Indizierungen sind Allanit zugeordnet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. _____ 48

Abbildung 21 Röntgenpulverdiffraktogramme der Probe LB-1 während thermischer Behandlung. Alle Messungen wurden nach der Behandlung bei Raumtemperatur ausgeführt. Indizierung und Phasenzuordnung nach Čobić et al. (2010) mit: a=Feldspat, b=Hämatit, c=Britholit-(Ce), d=Cerianit, e=Thorianit. Die roten Linien und Indizierungen sind Allanit zugeordnet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. _____ 50

Abbildung 22 Röntgenpulverdiffraktogramme der Probe R1 während thermischer Behandlung. Alle Messungen wurden nach der Behandlung bei Raumtemperatur ausgeführt. Indizierung und Phasenzuordnung nach Čobić et al. (2010) mit: a=Feldspat, b=Hämatit, c=Britholit-(Ce), d=Cerianit, e=Thorianit. Die blauen Linien und Indizierungen sind Allanit zugeordnet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. _____ 52

Abbildung 23 Infrarotspektroskopische Messungen an der Probe R1. Das unterste Spektrum zeigt die unbehandelte Probe, danach folgen von unten nach oben die Messungen nach thermischer Behandlung bei 400 K, 500 K, 600 K, 700 K, 800 K, 900 K, 1000 K, 1100 K und 1200 K. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur mit Hilfe von KBr Tabletten durchgeführt. Die Intensitäten der hier gezeigten Spektren wurden zur besseren Ansicht normiert. _____ 54

Abbildung 24 Ergebnisse der Mössbauerspektroskopie an einer kristallinen Referenzprobe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die farbigen Spektren die gefitteten Subspektren und die schwarze Linie das aus dem Fit errechnete Gesamtspektrum. Subspektren: grün: Fe^{3+} , M3 Position, rot: Fe^{3+} , M1 Position, cyan: Fe^{2+} , M3 Position, blau: Fe^{2+} , M1 Position. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. _____ 55

Abbildung 25 Ergebnisse der Mössbauer Spektroskopie an der Probe S74 20414. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die farbigen Spektren die gefitteten Subspektren und die schwarze Linie das aus dem Fit errechnete Gesamtspektrum. Subspektren: rot und dunkelgelb: Fe^{3+} , M3 Position, orange: Fe^{3+} , M1 Position, cyan und grün: Fe^{2+} , M3 Position, blau: Fe^{2+} , M1 Position. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. _____ 56

Abbildung 26 Ergebnisse der Mössbauer Spektroskopie an der Probe LB-1. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die farbigen Spektren die gefitteten Subspektren und die schwarze Linie das aus dem Fit errechnete Gesamtspektrum. Subspektren: rot und dunkelgelb: Fe^{3+} , M3 Position, orange: Fe^{3+} , M1 Position, cyan und grün: Fe^{2+} , M3 Position, blau: Fe^{2+} , M1 Position. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. _____ 57

Abbildung 27 Ergebnisse der Mössbauer Spektroskopie an der Probe R1. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die farbigen Spektren die gefitteten Subspektren und die schwarze Linie das aus dem Fit errechnete Gesamtspektrum. Subspektren: rot und dunkelgelb: Fe^{3+} , M3 Position, orange: Fe^{3+} , M1 Position, cyan und grün: Fe^{2+} , M3 Position, blau: Fe^{2+} , M1 Position. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. _____ 58

Abbildung 28 Veränderung des Anteils an (a) Fe^{2+} , und (b) Fe^{3+} in den Proben S74 20414 (grüne Quadrate), LB-1 (rote Kreise), R1 (blaue Rauten), und einer kristallinen Referenzprobe (schwarze Sterne) durch thermische Behandlung. Ergebnisse aus den in Abbildungen 24-27 gezeigten Mössbauer-Fits. Die gestrichelten Linien dienen der vereinfachten Ansicht. Die Werte der unbehandelten Proben wurden zum leichteren Verständnis bei einer Temperatur von 300 K geplottet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. _____ 59

Abbildung 29 Veränderung des Anteils an Fe auf den Positionen (a) M1, und (b) M3 in den Proben S74 20414 (grüne Quadrate), LB-1 (rote Kreise), R1 (blaue Rauten), und einer kristallinen Referenzprobe (schwarze Sterne) durch thermische Behandlung. Ergebnisse aus den in Abbildungen 24-27 gezeigten Mössbauer-Fits. Die gestrichelten Linien dienen der vereinfachten Ansicht. Die Werte der unbehandelten Proben wurden zum leichteren Verständnis bei einer Temperatur von 300 K geplottet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. _____ 60

Abbildung 30 Härte (links) und E-Modul (rechts) der Proben (a),(b) S74 20414, (c)(d) LB-1, sowie (e)(f) R1 in Orientierung (001) und (010) bei thermischer Behandlung. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Werte der unbehandelten Proben wurden zum leichteren Verständnis bei einer Temperatur von 300 K geplottet. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150–250 nm. _____ 62

Abbildung 31 (a), (c) Härte, und (b), (d) E-Modul der Proben S74 20414 (grüne Quadrate), LB-1 (rote Kreise), sowie R1 in Orientierung (001) (blaue Rauten) und (010) (blaue Rauten mit Kreuz) bei thermischer Behandlung. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Werte der unbehandelten Proben wurden zum leichteren Verständnis bei einer Temperatur von 300 K geplottet. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150 nm (a), (b), bzw. 450 nm (c), (d). _____ 63

Abbildung 32 DSC–TG–MS Messung an der Åskagenit Probe bei einer Heizrate von 10K/Minute unter synthetischer Luft (80/20) -Atmosphäre. Im oberen Diagramm zeigt die schwarze Linie das DSC Signal (linke Achse) und die rote Linie den relativen Masseverlust (rechte Achse). Im unteren Diagramm ist die massenspektroskopische Analyse des Gasstromes zu sehen. Detektiert wurden in schwarz: Masse 17 (OH) und Masse 18 (H_2O) (linke Achse), sowie in rot Masse 44 (CO_2) (rechte Achse). _____ 66

Abbildung 33 Röntgenpulverdiffraktogramme einer stark gestörten Åskagenit-(Nd) Probe nach thermischer Behandlung. Alle Messungen wurden nach der thermischen Behandlung bei Raumtemperatur ausgeführt. Links ist eine Vergrößerung des markierten Bereiches zu sehen. Die blauen Linien stellen berechnete Reflexposition nach Chukanov et al. (2010) dar. Die grüne Linie zeigt den intensivitätsstärksten Reflex von Allanit-(Ce) nach Kartashov et al. (2002). Häm = Hämatit, Anor = Anorthit, Thor = Thorianit. _____ 67

Abbildung 34 Röntgenpulverdiffraktogramme einer wenig gestörten Åskagenit-(Nd) Probe nach thermischer Behandlung. Alle Messungen wurden nach der thermischen Behandlung bei Raumtemperatur ausgeführt. Rechts ist eine Vergrößerung des markierten Bereiches zu sehen. Die blauen Linien stellen berechnete Reflexposition nach Chukanov et al. (2010) dar. Die grüne Linie zeigt den (113) Reflex von Allanit nach Kartashov et al. (2002). Häm = Hämatit, Anor = Anorthit, Thor = Thorianit. _____ 69

Abbildung 35 Ergebnisse der Mössbauer Spektroskopie an der Åskagenit-(Nd) Probe. Die schwarzen Punkte sind die gemessenen Werte, die farbigen Spektren die gefitteten Subspektren und die schwarze Linie das aus dem Fit errechnete Gesamtspektrum. Subspektren: rot Fe^{2+} (Åskagenit-(Nd)), blau Fe^{3+} (Åskagenit-(Nd)) und grün Hämatitposition. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. _____ 70

Abbildung 36 Veränderung des Anteils an Fe^{2+} (schwarze Quadrate) und Fe^{3+} (rote Quadrate) in der Åskagenit-(Nd) Probe durch thermische Behandlung. Ergebnisse aus den in Abbildung 35 gezeigten Mössbauer-Fits. Die Werte der unbehandelten Proben wurden zum leichteren Verständnis bei einer Temperatur von 300 K geplottet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. _____ 72

Abbildung 37 (a) Härte und (b) E-Modul der Åskagenit-Probe bei thermischer Behandlung. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Werte der unbehandelten Proben wurden zum leichteren Verständnis bei einer Temperatur von 300 K geplottet. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150-250 nm. ____ 73

Abbildung 38 Raman Spektren der Probe Miass, mit einem 50× Objektiv und einem Laser der Wellenlänge (a) 638×nm, (b) 532×nm aufgenommen. Die Probe wurde schrittweise geheizt und dazwischen für die Messungen auf Raumtemperatur gekühlt. Die Heizschritte in Temperatur [und Haltezeit] sind (von unten nach oben): unbehandelte Probe, 500 K [1 h], 500 K [16 h], 600 K [1 h], 600 K [2 h], 600 K [2 h], 600 K [7 h], 700 K [1 h], 700 K [2 h],

700 K [3 h], 700 K [6 h], 800 K [1 h], 800 K [1 h], 800 K [1 h], 800 K [3 h], 800 K [5 h], 900 K [1 h], 900 K [2 h], 900 K [3 h], 900 K [4 h]. Die Intensitäten der hier gezeigten Spektren wurden zur besseren Ansicht normiert. _____ 75

Abbildung 39 Photolumineszenz Spektren der Probe Miass, mit einem 50× Objektiv und einem Laser der Wellenlänge (a) 638 nm, (b) 532 nm aufgenommen. Die Probe wurde schrittweise geheizt und dazwischen für die Messungen auf Raumtemperatur gekühlt. Die Heizschritte in Temperatur [und Haltezeit] sind (von unten nach oben): unbehandelte Probe, 500 K [1 h], 500 K [16 h], 600 K [1 h], 600 K [2 h], 600 K [2 h], 600 K [7 h], 700 K [1 h], 700 K [2 h], 700 K [3 h], 700 K [6 h], 800 K [1 h], 800 K [1 h], 800 K [1 h], 800 K [3 h], 800 K [5 h], 900 K [1 h], 900 K [2 h], 900 K [3 h], 900 K [4 h]. Die Intensitäten der hier gezeigten Spektren wurden zur besseren Ansicht normiert. _____ 77

Abbildung 40 Raman Spektren der Probe Panda Hill nach Anregung durch einen Laser der Wellenlänge 532 nm. Das unterste Spektrum zeigt die unbehandelte Probe, die anderen (von unten nach oben) nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K und 900 K. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. _____ 78

Abbildung 41 Raman Spektren der Probe Blue River nach Anregung durch einen Laser der Wellenlänge 532 nm. Das unterste Spektrum zeigt die unbehandelte Probe, die anderen (von unten nach oben) nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K und 900 K. Da bei Messung der unbehandelten Probe, sowie nach thermischer Behandlung bei 500 K an unterschiedlichen Stellen zwei verschiedene Arten von Spektren gemessen wurden sind diese hier beide, einmal mit durchgezogener Linie und einmal strichliert, dargestellt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. _____ 79

Abbildung 42 Raman Spektren der Probe Miass nach Anregung durch einen Laser der Wellenlänge 532 nm. Das unterste Spektrum zeigt die unbehandelte Probe, die anderen (von unten nach oben) nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K und 900 K. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. _____ 81

Abbildung 43 Photolumineszenz Spektren der Probe Panda Hill nach Anregung durch einen Laser der Wellenlänge 532 nm. Das unterste Spektrum zeigt die unbehandelte Probe, die anderen (von unten nach oben) nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K und 900 K. Die Intensitäten der hier gezeigten Spektren wurden zur besseren Ansicht normiert. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. _____ 83

Abbildung 44 Photolumineszenz Spektren der Probe Blue River nach Anregung durch einen Laser der Wellenlänge 532 nm. Das unterste Spektrum zeigt die unbehandelte Probe, die anderen (von unten nach oben) nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K und 900 K. Die Intensitäten der hier gezeigten Spektren wurden zur besseren Ansicht normiert mit Ausnahme des Spektrums der unbehandelten Probe, da hier kein Signal gemessen werden konnte. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. _____ 84

Abbildung 45 Photolumineszenz Spektren der Probe Miass nach Anregung durch einen Laser der Wellenlänge 532 nm. Das unterste Spektrum zeigt die unbehandelte Probe, die anderen (von unten nach oben) nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K und 900 K. Die Intensitäten der hier gezeigten Spektren wurden zur besseren Ansicht normiert. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. _____ 85

Abbildung 46 Härte (links) und E-Modul (rechts) der Proben (a)(b) Panda Hill nach 16 h schrittweiser thermischer Behandlung und nach 1h schrittweiser thermischer Behandlung, (c)(d) Blue River nach 16 h schrittweiser Behandlung, und (e)(f) Miass nach 16 h schrittweiser Behandlung, gemessen auf den (111) Flächen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Werte der unbehandelten Proben wurden zum leichteren Verständnis bei einer Temperatur von 300 K geplottet. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 250–300 nm. _____ 88

Abbildung 47 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der unbehandelten Proben (a) S74 20414, (b) LB-1 und (c) R1. (nach Reissner et al. 2019) _____ 90

Abbildung 48 Intensität und Halbwertsbreite des (231) Reflexes der Probe R1 während thermischer Behandlung, gemessen mittels Synchrotron-Einkristallröntgendiffraktometrie (nach Reissner et al. 2019). Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. ____ 92

Abbildung 49 E-Modul über Härte der Proben S74 20414 (grüne Quadrate), LB-1 (rote Kreise), R1 in Orientierung (001) (blaue Rauten) und R1 in Orientierung (010) (blaue Rauten mit Kreuz). Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Alle Proben wurden unbehandelt, sowie nach thermischer Behandlung bei 500 K, 700 K, 800 K, 900 K und 1000 K gemessen. Die Proben LB-1 und R1 (in beiden Orientierungen) wurden noch bei 1100 K gemessen und die Probe R1 (in beiden Orientierungen) zusätzlich bei 1200 K. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Indenter-Tiefe von 150-250 nm. Die gestrichelte Linie unterteilt zwei Bereiche der Kristallinität und dient der vereinfachten Ansicht.

Details werden im Text beschrieben. Die angegebenen Temperaturen sind die Temperaturen der thermischen Behandlung, die diesen Messwerten voranging. _____ 94

Abbildung 50 E-Modul über Härte der Åskagenit-Probe. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Probe wurde unbehandelt, sowie nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K und 800 K gemessen. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150–250 nm. Die gestrichelte Linie unterteilt zwei Bereiche der Kristallinität und dient der vereinfachten Ansicht. Details im Text. Die angegebene Temperatur ist jene der thermischen Behandlung, die diesem Messwert voranging. _____ 97

Abbildung 51 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von (a) SAED Aufnahme der unbehandelten Probe Panda Hill in Blickrichtung $[101]^*$, (b) SAED Aufnahme der unbehandelten Probe Panda Hill in Blickrichtung $[112]^*$, (c) HRTEM Bild der unbehandelten Probe Panda Hill, (d) SAED Aufnahme der unbehandelten Probe Blue River, (e) SAED der ausgeheizten (750 K) Probe Blue River in Blickrichtung $[101]^*$, (f) HRTEM Bild der ausgeheizten (750 K) Probe Blue River, (g) SAED Aufnahme der unbehandelten Probe Miass, (h) SAED Aufnahme der ausgeheizten (700 K) Probe Miass, (i) HRTEM Bild der ausgeheizten (700 K) Probe Miass (nach Reissner et al. 2020b). _____ 99

Abbildung 52 Vergleich der Raman Spektren der Pyrochlorproben Panda Hill, Blue River und Miass bei Anregung mit einem Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm. Das unterste Spektrum zeigt jeweils die Messung der unbehandelten Probe und danach von unten nach oben nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K und 900 K. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. _____ 101

Abbildung 53 E-Modul über Härte der Proben Panda Hill nach 16 h schrittweiser thermischer Behandlung (blaue Rauten mit Kreuz) und nach 1 h schrittweiser thermischer Behandlung (blaue Rauten), Blue River nach 16 h schrittweiser Behandlung (rote Kreise), und Miass nach 16 h schrittweiser Behandlung (grüne Quadrate) auf den (111) Flächen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Alle Proben wurden unbehandelt, sowie nach thermischer Behandlung bei 500 K, 600 K, 700 K, 800 K, 900 K und 1000 K gemessen. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 250–300 nm. Die gestrichelten Linien unterteilen Bereiche unterschiedlicher Kristallinität und dienen der vereinfachten Ansicht. Details im Text. Die angegebenen Temperaturen sind die Temperaturen der thermischen Behandlung, die diesen Messwerten voranging. _____ 102

Abbildung 54 E-Modul über Härte der gemessenen Allanit-(Ce) (schwarze Symbole), Åskagenit-(Nd) (blaue Symbole), und Pyrochlor (rote Symbole) Proben unbehandelt und nach schrittweiser thermischer Behandlung. Die Allanit-(Ce) und Åskagenit-(Nd) Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150–250 nm. Die Werte der Pyrochlor Proben sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 250–300 nm. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die gestrichelten Linien unterteilen Bereiche unterschiedlicher Kristallinität und dienen der vereinfachten Ansicht. Details im Text. _____ 105

Anhang C: Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Elektronenstrahlmikrosondenergebnisse der Allanit-(Ce) Probe S74 20414. Durchschnittswerte nach Messung an 5 Stellen. (Reissner et al. 2019)	34
Tabelle 2 Elektronenstrahlmikrosondenergebnisse der Probe LB-1. Durchschnittswerte nach Messung an 10 verschiedenen Stellen. (Reissner et al. 2019)	35
Tabelle 3 Elektronenstrahlmikrosondenergebnisse der Probe R1. Durchschnittswerte von Messungen an 9 verschiedenen Stellen. (Reissner et al. 2019)	36
Tabelle 4 Elektronenmikrosondenergebnisse der Åskagenit-(Nd) Probe. Durchschnittswerte von Messungen an 12 verschiedenen Stellen.	38
Tabelle 5 Härte der Proben S74 20414, LB-1 und R1 in den Orientierungen (001) und (010) bei thermischer Behandlung. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150–250 nm.	121
Tabelle 6 E-Modul der Proben S74 20414, LB-1 und R1 in den Orientierungen (001) und (010) bei thermischer Behandlung. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150–250 nm.	122
Tabelle 7 Härte der Proben S74 20414, LB-1 und R1 in den Orientierungen (001) und (010) bei thermischer Behandlung. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150 nm.	123
Tabelle 8 E-Modul der Proben S74 20414, LB-1 und R1 in den Orientierungen (001) und (010) bei thermischer Behandlung. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150nm.	124
Tabelle 9 Härte der Proben S74 20414, LB-1 und R1 in den Orientierungen (001) und (010) bei thermischer Behandlung. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 450 nm.	125
Tabelle 10 E-Modul der Proben S74 20414, LB-1 und R1 in den Orientierungen (001) und (010) bei thermischer Behandlung. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 450 nm.	126

Tabelle 11 Härte der Åskagenit-(Nd) Probe bei thermischer Behandlung. Die Probe wurde bei jeder Temperatur für 1 Stunde auf der jeweiligen Temperatur gehalten. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150–200 nm. _____ 127

Tabelle 12 E-Modul der Åskagenit-(Nd) Probe bei thermischer Behandlung. Die Probe wurde bei jeder Temperatur für 1 Stunde geheizt. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 150–200 nm. _____ 127

Tabelle 13 Härte der Proben Panda Hill, Blue River und Miass in der Orientierung (111) bei thermischer Behandlung. Alle Proben wurden bei jeder Temperatur für 16 Stunden geheizt, mit Ausnahme einer Panda Hill Probe die nur für jeweils 1 Stunde geheizt wurde. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 250–300 nm. _____ 128

Tabelle 14 E-Modul der Proben Panda Hill, Blue River und Miass in der Orientierung (111) bei thermischer Behandlung. Alle Proben wurden bei jeder Temperatur für 16 Stunden geheizt, mit Ausnahme einer Panda Hill Probe, die nur für jeweils 1 Stunde geheizt wurde. Alle Werte sind Durchschnittswerte aus mehreren Messungen in einer Tiefe von 250–300 nm. _____ 129

Tabelle 15 Hyperfeinparameter für den in Abbildung 25 gezeigten Fit an der Allanit-(Ce) Probe S74 20414 bei thermischer Behandlung. Q_n = Quadrupolaufspaltung, CS_n = Center Shift, Γ_n = Halbwertsbreite, Int_n = Intensität für die n verwendeten Subspektren. _____ 130

Tabelle 16 Hyperfeinparameter nach dem in Abbildung 26 gezeigten Fit an der Allanit-(Ce) Probe LB-1 bei thermischer Behandlung. Q_n = Quadrupolaufspaltung, CS_n = Center Shift, Γ_n = Halbwertsbreite, Int_n = Intensität für die n verwendeten Subspektren. _____ 132

Tabelle 17 Hyperfeinparameter nach dem in Abbildung 27 gezeigten Fit an der Allanit-(Ce) Probe R1 bei thermischer Behandlung. Q_n = Quadrupolaufspaltung, CS_n = Center Shift, Γ_n = Halbwertsbreite, Int_n = Intensität für die n verwendeten Subspektren. _____ 134

Tabelle 18 Verteilung des Eisens auf den Positionen M1 und M3 in den Proben S74 20414, LB-1, R1 sowie einer kristallinen Referenzprobe nach den Ergebnissen der Analyse der Mössbauerspektren (siehe auch Abbildungen 24-27, 29). _____ 135

Tabelle 19 Anteil des Fe^{2+} und Fe^{3+} in den Proben S74 20414, LB-1, R1 sowie einer kristallinen Referenzprobe nach den Ergebnissen der Analyse der Mössbauerspektren (siehe auch Abbildungen 24-28). _____ 136

Tabelle 20 Hyperfeinparameter nach dem in Abbildung 35 gezeigten Fit der Åskagenit-(Nd) Probe bei thermischer Behandlung. Q_n = Quadrupolaufspaltung, CS_n = Center Shift, Γ_n = Halbwertsbreite, $B_{hf,n}$ = Magnetische Induktion des Hyperfeinfeldes, Int_n = Intensität der n verwendeten Subspektren. _____ 137

Tabelle 21 Anteil des Fe^{2+} und Fe^{3+} in der Åskagenit-(Nd) Probe nach den Ergebnissen der Analyse der Mössbauerspektren (siehe auch Abbildung 35, Tabelle 20). _____ 138

Anhang D: Lebenslauf

Name Claudia Reissner, MMSc
Geboren 23.11.1990, Wien, Österreich

Schulbildung

1996–2000 Evangelische Volksschule am Karlsplatz, Wien, Österreich
2000–2004 Wiedner Gymnasium, Wien, Österreich
2004–2008 Sir-Karl-Popper Schule, Wien, Österreich (Maturaabschluss)

Universitätslaufbahn

Okt 2008–Feb 2009 Technische Mathematik (Technische Universität Wien, Österreich)
Mär 2009–Sep 2013 Bachelorstudium Erdwissenschaften (Universität Wien, Österreich)
Sep 2013 Bachelorabschluss Erdwissenschaften
Sep 2013–Apr 2015 Masterstudium Erdwissenschaften,
Schwerpunkt: Mineralogie/Kristallographie
Apr 2015 Masterabschluss mit Auszeichnung Erdwissenschaften
Sep 2015–Jul 2017 Masterstudium Forensic Science (Universiteit van Amsterdam,
Niederlande)
Jul 2017 Masterabschluss Forensic Science
Okt–Dez 2017 Lehramtsstudium in den Unterrichtsfächern Mathematik und Physik
(Universität Wien, Österreich)
Jän 2018–Jän 2021 Wissenschaftliche Mitarbeit an dem Projekt der DFG BE 5456/2-1
(Martin-Luther Universität. Halle-Wittenberg, Deutschland)

Anhang E: Publikationsliste

Reissner CE, Roddatis V, Bismayer U, Schreiber A, Pöllmann H, Beirau T (2020) Mechanical and structural response of radiation-damaged pyrochlore to thermal annealing. *Materialia* 14: 100950, DOI: 10.2139/ssrn.3693558

Reissner CE, Reissner M, Kern D, Pöllmann H, Beirau T (2020) Iron sites in radiation-damaged allanite-(Ce): the effects of thermally induced oxidation and structural reorganization. *Hyperfine Interactions* 241:18

Reissner CE, Bismayer U, Kern D, Reissner M, Park S, Zhang J, Ewing RC, Shelyug A, Navrotsky A, Paulmann C, Škoda R, Groat LA, Pöllmann H, Beirau T (2019) Mechanical and structural properties of radiation-damaged allanite-(Ce) and the effects of thermal annealing. *Phys Chem Mineral* 46(10):921–933

Beirau T, Oliver WC, **Reissner CE**, Nix WD, Pöllmann H, Ewing RC (2019) Radiation-damage in multi-layered zircon: Mechanical properties. *Appl Phys Lett* 115:8

Nasdala L, Steger S, **Reissner C** (2016) Raman study of diamond-based abrasives, and possible artefacts in detecting UHP microdiamond. *Lithos* 265:317–327

Konferenzbeiträge

Reissner CE, Bismayer U, Roddatis V, Pöllmann H, Beirau T (2020) Effect of thermal annealing on mechanical and structural properties of radiation-damaged pyrochlore. Virtual Poster Session DMG, November 2020

Reissner CE, Reissner M, Bismayer U, Navrotsky A, Paulmann C, Pöllmann H, Beirau T (2020) Thermal annealing of radiation damaged allanite-(Ce): Mechanical and structural properties. Virtual Goldschmidt June 2020, Goldschmidt Abstracts, 2186

Reissner CE, Reissner M, Kern D, Pöllmann H, Beirau T (2019) Iron sites in radiation-damaged allanite-(Ce): The effects of thermally induced oxidation and structural reorganization. ICAME 2019, Dalian, China, September 2019

Reissner CE, Bismayer U, Ewing RC, Navrotsky A, Reissner M, Paulmann C, Škoda R, Pöllmann H, Beirau T (2019) Mechanical properties of radiation-damaged allanite-(Ce). Goldschmidt, Barcelona, Spain, August 2019, Goldschmidt Abstracts, 2804

Reissner C, Bismayer U, Pöllmann H, Beirau T (2019) Effect of thermal annealing on mechanical properties of radiation-damaged allanite-(Ce). 27th Annual Conference of the German Crystallographic Society, Leipzig, Germany, March 2019, Book of abstracts pp. 20–21

Reissner C, Bismayer U, Nix WD, Ewing RC, Pöllmann H, Beirau T (2018) Mechanical and structural properties of radiation-damaged allanite-(Ce). GeoBonn, Bonn, Germany, September 2018, Book of abstracts p.151

Nasdala L, Dobrzhinetskaya LF, Korsakov AV, Massonne H-J, **Reissner C**, Steger S (2016) UHP phases versus preparation materials – Be cautious when using Raman spectroscopy. 2nd European Mineralogical Conference, Rimini, Italy, September 2016. Book of abstracts, pp. 19–20

Lenz C, **Reissner C**, Talla D, Nasdala L (2013) Orientation-dependent REE³⁺ luminescence: a possible artifact in luminescence imaging. Goldschmidt2013, Florence, Italy, August, 2013. Book of abstracts, p. 1586

Reissner C, Lenz C, Nasdala L (2013) Orientation dependences of rare earth element emissions in photoluminescence spectra. CORALS–2013, Wien, Austria, July, 2013. Book of abstracts, pp. 87–88