

***EXAFS-Untersuchungen zur Rolle von Silicium bei der Sorption von
umweltrelevanten Schwermetallen (Zn, As, Pb) in Speichermineralen
(FeOOH, CSH)***

Von der Fakultät für Geowissenschaften
Abteilung Mineralogie
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz
genehmigte

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von Diplom-Mineralogin Caterina Elisabetta Tommaseo
aus Mainz

Dekan :
Gutachter:

Tag der Verleihung: 2002

„Ebenso ist es mit dem Berechnen. – Es ist vieles wahr, was sich nicht berechnen lässt, so wie sehr vieles, was sich nicht bis zum entscheidenden Experiment bringen lässt.“

J.W. von Goethe

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 1998 bis März 2002 im Arbeitskreis Umweltgeochemie am Institut für Geowissenschaften der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz unter der Leitung von durchgeführt.

Besonderer und herzlicher Dank gilt meinem Betreuer

Für die uneingeschränkte Unterstützung,
seine Toleranz, das große Vertrauen in meine Person
und dafür, dass er es verstand, die überaus großen Freiräume,
die er mir bei der Durchführung meiner Arbeit gewährte, jederzeit mit einer
herausragenden wissenschaftlichen Betreuung und einem großen Interesse zu verbinden.

Ferner danke ich:

Meinem Betreuer und, die durch den gemeinsamen Antrag an die DFG erst diese Arbeit ermöglichten.

Allen Mitarbeitern des physikalischen Instituts in Bonn sei für ihre stete Unterstützung und Hilfsbereitschaft während und nach den Messungen gedankt. Trotz der Gewissheit der Arbeitsfülle, die vor und nach den Messungen auf mich wartete, bin ich immer mit Freude messen gegangen. Ein Grund war das wohlfühlende Arbeitsklima in der ich als Neuankömmling im Gebiet der EXAFS-Spektroskopie herzlich aufgenommen wurde und eigene Ideen ernstgenommen und unterstützt wurden. Ebenso danke ich der Abteilung der Mineralogie in Mainz, in der ich meine gesamte Studienzeit verbracht habe und die in vielerlei Weisen zur Weiterentwicklung meiner Persönlichkeit beigetragen hat.

Ich danke dem HASYLAB-Team für die Gewährung der Messzeiten und die professionellen Einführungen, die es erlaubten selbständig zu messen.

Ein großer Dank gilt auch meinen früheren Betreuern zu denen ich jederzeit gehen konnte und die mich mit Probenmaterial versorgten und mir Ratschläge gaben.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Unterstützung dieser Arbeit. Weiterhin danke ich der „European science foundation Gpoll“ und die MWFZ (Material-Wissenschaftliche- Forschungszentrum), die durch grosszügige Stipendien mir den Aufenthalt in der Ecole supérieure de physique et chimie industrielle in Paris ermöglichten.

Unseren Techniker danke ich für seine Hilfsbereitschaft im Labor und bei Computerproblemen.

Unseren Laborantinnen sei für die stete Unterstützung bei Laborarbeiten gedankt.

Meiner Komilitonin danke ich für Ihre Hilfsbereitschaft bei den DTA-TG/DSC-Messungen ebenso danke ich für die Betreuung während der Messungen am Rasterelektronenmikroskop.

Meinen Eltern sei für das große und uneingeschränkte Geschenk der Liebe gedankt, die mir half mich Hindernissen zu stellen und sie zu überwinden.

Weiterhin danke ich meinem Zwillingsbruder und meiner Schwägerin mit der ich eine weitere Schwester und Freundin gewann. Zu den sachlichen Ratschlägen kamen ihre Liebe und Zuneigung hinzu, die mir halfen mit noch mehr Enthusiasmus und Freude an die Arbeit zu gehen.

Eltern, Geschwister, Verwandte und Freunde halfen mir immer die wichtigen Sachen des Lebens nicht zu vergessen.

„Am meisten gibt, wer mit Freude gibt, und der beste Weg, Gott und auch den Menschen Dank zu erweisen, ist, alles, was wir empfangen, mit Freude zu empfangen“ (Mutter Theresa von Calcutta).

INHALTSVERZEICHNIS

Glossar

Abkürzungsverzeichnis

Symbolverzeichnis

1 Einführung

1.1. Zielsetzung der Arbeit	1
1.2. Speichermineralkonzept	3
1.3. Bindungsformen von Schwermetallen	4
1.3.1. Oberflächenladungen	4
1.3.2. Adsorption an Goethit	7
1.3.3. Mischphasenbildung mit CSH	8

2 Meßtechnik und Auswerteverfahren

2.1. Grundlagen der XAFS-Spektroskopie	10
2.2. Probenaufbereitung	17
2.3. Durchführung der XAFS-Messungen	18
2.3.1. Messungen am HASYLAB (Messplätze A1 und X1.1.)	18
2.3.2. Messungen an der ELSA (Messplätze BN2 und BN3)	19
2.4. Auswertung der XAFS-Daten	21
2.4.1. Energiekalibrierung	21
2.4.2. Untergrundkorrektur	22
2.4.3. Bearbeitung und Umrechnung der Spektren	23
2.4.4. Bestimmung der strukturellen Parameter	27

3 Zn- und Pb-dotierte Calciumsilikathydrat-Phasen

3.1. Forschungsstand	32
3.2. Synthese und Charakterisierung	33
3.3. DTA/TG – DSC – Aufnahmen	34
3.4. Infrarotspektroskopische Untersuchungen	39
3.5. EXAFS-spektroskopische Untersuchungen an der Ca K-Kante	42
3.6. EXAFS-spektroskopische Untersuchungen an der Zn K-Kante	48
3.7. EXAFS-spektroskopische Untersuchungen an der Pb L _{III} -Kante	53
3.8. EXAFS-spektroskopische Untersuchungen an der Si K-Kante	56
3.9. Diskussion	62

4 As- und Si-dotierte Eisen(hydr)oxid-Phase	
4.1. Forschungsstand	66
4.2. Charakterisierung der natürlichen Probe	66
4.3. Infrarotspektroskopische Untersuchungen	68
4.4. EXAFS-spektroskopische Untersuchungen an der Fe K-Kante	70
4.5. EXAFS-spektroskopische Untersuchungen an der As K-Kante	74
4.6. EXAFS-spektroskopische Untersuchungen an der Si K-Kante	78
4.7. Diskussion	83
5 Zusammenfassung und Ausblick	87
Literaturverzeichnis	90
Abbildungsverzeichnis	97
Anhang	
Anhang A Eingabe- und Ausgabedateien des UWXAFS-Programmpaketes.....	102
A1 Autobk.inp	102
A2 Atoms.inp	103
A3 Feff.inp	104
A4 Chi.dat	106
A5 Feffit.inp	107
A6 Feffit.log	108
A7 Fit im r-Raum	110
Anhang B Bestimmung der Koordinationszahlen in den Verbindungen.....	111
B1 Koordinationszahl von Calcium in Portlandit	111
B2 Koordinationszahl von Calcium in Zink-dotierter CSH-Phase	113
B3 Koordinationszahl von Zink in ZnO.	115
B4 Koordinationszahl von Zink in Zink-dotierter CSH-Phase	117
B5 Koordinationszahl von Blei in Blei-dotierter CSH-Phase	119
Anhang C Eingabedatei feff8.inp.....	121
Anhang D Tabellen der Referenzphasen.....	122
D1 Referenzphasen für Kapitel 3	122
D2 Referenzphasen für Kapitel 4	124

GLOSSAR

- XAS:** X-ray Absorption Spectroscopy
Oberbegriff für die nachfolgenden Begriffe, beschreibt die Absorption von Photonen
- XANES:** X-ray Absorption Near Edge Structure
Kantennahe-Röntgen-Absorptions-Feinstruktur-Bereich, erstreckt sich von unterhalb des Fermi-Niveaus bis 20 eV oberhalb der Fermi-Energie.
- NEXAFS:** Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure
Synonym für XANES
- EXAFS:** Extended X-ray Absorption Fine Structure
Kantenferner-Röntgen-Absorptions-Feinstruktur-Bereich, erstreckt sich von ca. 20 eV bis zu 1000 eV oberhalb der Fermi-Energie.
- $\lambda(k)$:** Die **mittlere freie Weglänge** ist ein Maß für die mittlere Distanz, die Photoelektronen durchlaufen können, bevor sie die Kohärenz mit ihrem Anfangszustand verlieren, d.h. bevor sie gestreut werden und damit in einen anderen Zustand übergehen.
Der Term $e^{-2r_j / \lambda(k)_j}$ steht für die Wahrscheinlichkeit, dass das Photoelektron zu dem Streuatom und wieder zurückgelangt ohne, dass das Innerschalenloch im Absorberatom vorher gefüllt oder das Photoelektron nochmals an anderen Nachbaratomen gestreut wird. Durch diese Anregung der Nachbaratome kann es inelastische Verluste erleiden, wobei die mittlere Lebensdauer: $\tau = \frac{\lambda}{v}$ eines Photoelektrons mit der Geschwindigkeit v von zwei Effekten beeinflusst wird:
$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_h} + \frac{1}{\tau_f}$$
. Damit die gestreute Welle mit der Auslaufenden interferiert, muss die Lebensdauer des Innerschalenlochs im Streuatom ($\tau_h \sim 10^{-16} - 10^{-5}$ sec) größer sein als die Zeit, die das Photoelektron braucht, um von Absorber- zum Streuatom und wieder zurück zu gelangen ($\tau_f \sim 10^{-17}$ sec). Zusätzlich müssen diese Wellen kohärent, d.h. mit einer wohldefinierten Phasendifferenz ausgestattet sein. Aus dieser Interferenz resultiert die Modulation des Röntgenabsorptionskoeffizienten, welche als EXAFS definiert ist.
- S_0^2 :** **Amplitudenreduktionsfaktor:** Der Dipolübergang des „aktiven“ Photoelektrons von einem 1s-Zustand in das Kontinuum vollzieht sich in der Gegenwart des Atoms mit $Z-1$ (Z ist die Kernladungszahl) „passiven“ Elektronen (Zuschauerelektronen).
Sie können wegen ihrer Wechselwirkung mit dem Coulomb-Feld des Photoelektrons auch angeregt (shake-up Prozess) oder emittiert (shake-off Prozess) werden. Da diese Vielfach-Elektronen-Anregung in nicht kohärenter Weise zum EXAFS-Signal beiträgt, wird dieses gedämpft. Der amplitudenreduzierende Faktor S_0^2 mit den Werten von 0,7 bis 0,9 leitet sich aus der Überlappung der Anfangs- und Endzustände der „passiven“ Elektronen ab:

$$S_0^2(\mathbf{k}) = \prod_i \left| \langle i_i^{z-1} | f_i^{z-1} \rangle \right|^2 < 1$$

$|i_i^{z-1}\rangle$ Anfangszustand des i -ten passiven Elektrons hat keinen 100%-igen Überlapp mehr mit seinem Endzustand $|f_i^{z-1}\rangle$, weil dieses i -te Elektron nach der Emission des Photoelektrons ein anziehenderes Potential vom Atomkern her erfährt. Diese entsprechenden Wellenfunktionen sind also verschieden.

Fermi-Golden-Regel:

$$\mu = \sum_f \left| \langle i | H | f \rangle \right|^2 \delta(E_i - E_f - h\omega)$$

mit

$\langle i |$ = Anfangszustand der Energie E_i (z.B. 1s-Niveau für die K-Kante)

$| f \rangle$ = Endzustand der Energie E_f (p-Niveau für die K-Kante)

H = Hamilton, der die elektrischen dipolaren Wechselwirkungen beschreibt. Die dipolare Annäherung für diesen Übergang ist gerechtfertigt durch die radiale Ausdehnung des 1s-Orbitals.

Die Fermi-Energie (auch als „chemisches Potential“ bezeichnet, gibt die maximale Energie von Teilchen im thermodynamischen Gleichgewicht an (bei $T=0$). Als Fermi-Niveau bezeichnet man die Fermi-Energie am absoluten Temperaturnullpunkt.

$$E_F = \frac{1}{2} m v_F^2 \text{ mit } v_F = \text{Fermi-geschwindigkeit}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{2}{3}}$$

mit n =Ladungsträgerdichte, N =Anzahl der Ladungsträger

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
AAS	Atom Absorption Spectroscopy
BET	Brunnauer Emmet Teller
EPMA	Electron Probe Micro Analysis
HASYLAB	Hamburger Synchrotronlabor
DESY	Deutsches Synchrotron
ELSA	Electron Stretcher and Accelerator
SEM	Scanning Electron Microscopy
XRPD	X-ray powder diffraction
PDF	powder data file
FTIR	Fourier transformed infrared spectroscopy
IR	Infrared spectroscopy
Gew.-%	Gewichtsprozent
ICDD	International Center for Diffraction Data
CSH	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
FT	Fourier-Transformation
BT	Back-Transformation

SYMBOLVERZEICHNIS

$h\nu$	Photonenenergie
l :	Bahndrehimpulsquantenzahl des Grundzustands des Photoelektrons
$S_0^2(k)$:	Amplitudenreduktionsfaktor als Funktion des Wellenvektors
N_j :	Anzahl der rückstreuenden Atome in der Schale j
r_j :	Abstand der Atome in der Schale j vom Absorberatom
$F_j(\pi, k)$:	Amplitudenfunktion zur Beschreibung des Streuvermögens der rückstreuenden Atome in der Schale j in Abhängigkeit von Streuwinkel und Wellenvektor
σ_j^2 :	Mittleres Auslenkungsquadrat der Atome in der j-ten Schale in der harmonischen Näherung
$\lambda_j(k)$:	Mittlere freie Weglänge des Photoelektrons in der Probe in Abhängigkeit vom Wellenvektor
ϕ_j :	Summe der Phasenverschiebungen, die das Photoelektron beim Austritt aus dem Potential des Absorberatoms, beim Streuprozess am Nachbaratom und beim Wiedereintritt in das Potential des Absorberatoms erleidet.
E_{kin} :	kinetische Energie der Photoelektronen
E_{phoi} :	Energie der eingestrahnten Photonen
E_0 :	Bindungsenergie der Photoelektronen (entspricht definitionsgemäß der Kantenlage).
$\mu(k)$:	Absorption der Probe als Funktion des Wellenvektors
$\mu_0(k)$:	Absorption ohne EXAFS-Oszillationen
$\chi(k)$:	Normierte EXAFS-Oszillationen (Interferenzfunktion)

1 EINFÜHRUNG

1.1. Zielsetzung der Arbeit

Für die Bewertung der Methoden zur Immobilisierung von Schwermetallen werden genauere Kenntnisse über deren Sorptions- und Desorptionsmechanismen benötigt. Mobilisierung und Transport von Spurenelementen im Grundwasser werden durch Anlagerungsprozesse an Mineraloberflächen kontrolliert. Dabei ist oft nicht bekannt, durch welchen Mechanismus bestimmte Spurenelemente gebunden werden (Adsorption, Ionenaustausch, Ausfällung). Heterogene Reaktionen an der Fluid/Mineral-Grenzfläche sind im Allgemeinen sehr komplex. Es ist oft sehr schwierig, die Beiträge der einzelnen Mechanismen aus einfachen makroskopischen Laborexperimenten oder Untersuchungen an natürlichen Systemen zu entschlüsseln. Ein Grund dafür ist, dass mehrere Mechanismen simultan ablaufen können. Da verschiedene Reaktionstypen räumlich getrennt ablaufen, d.h. im mikroskopischen Maßstab an unterschiedlichen Reaktionsplätzen, müssen die individuellen Reaktionsmechanismen auf atomarem Maßstab untersucht werden, um die Komplexität der Gesamtreaktion zu verstehen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Bindungsform und -art der eingelagerten Zink- und Blei-Atome in die synthetische Calciumsilikathydratphase (CSH) und des adsorptiv gebundenen Arsens an der Oberfläche der natürlichen Eisenhydroxidphase zu bestimmen. Hierbei spielt Silizium eine relevante Rolle für die Immobilisierung von Schwermetallen. In beiden Fällen, in denen das Silizium einerseits als Adsorbat an der Oberfläche der Eisenhydroxidphase und andererseits in die Struktur der Mischphase gebunden vorliegt, trägt es wesentlich zur Form und Art der Bindung der Schwermetalle in die neugebildete Phase bei. Die Entstehung einer neuen Phase wird anhand der Mischphasenbildung der Zink- und Blei-dotierten CSH-Phase gezeigt, die im Abschnitt 1.3.3. ausführlich erläutert wird. Hierbei bezeichnet man die Phasen, die die spezielle Eigenschaft besitzen, toxische Elemente an sich zu binden und somit zur Entgiftung der Umgebung beizutragen, als „Speichermineral“. Nähere Informationen über die „Speicherminerale“ in Form der technisch relevanten Zementphasen und der natürlich vorkommenden Eisenhydroxide bekommt man im Abschnitt 1.2. Ein wichtiger Schritt zur Gewährleistung einer langfristigen Sicherheit der Immobilisierung ist die strukturelle Charakterisierung der hierbei neugebildeten Phasen. Zur Untersuchung wurden die synthetischen Zink- und Blei-dotierten Calciumsilikathydratphasen (CSH) und ein aus dem Kochbrunnen in Wiesbaden stammendes Ausfällungsprodukt, das hauptsächlich aus einer Arsen- und Silizium-dotierten Eisenhydroxidphase bestand, untersucht. Der Synthesevorgang der Zink- und Blei-dotierten CSH-Phasen wird im Abschnitt 3.2. beschrieben und die Charakterisierung der natürlich vorkommenden Eisenhydroxidphase im Abschnitt 4.2. vorgestellt.

Für diese Arbeit wird die Hypothese aufgestellt, dass die $\text{Zn}(\text{O},\text{OH})_4$ – und $\text{Pb}(\text{O},\text{OH})_4$ - Tetraeder in die Silikatkettenstruktur der CSH-Phase eingebunden werden. Bei der Substitution der Siliziumtetraeder durch die Zink- bzw. Blei-Tetraeder auf dem Platz des Überbrückungstetraeders und/oder an der Abbruchstelle der Silikattetraederketten wird die dabei steigende negative Schichtladung durch OH-Gruppen abgesättigt. Somit wird nicht notwendigerweise eine Veränderung der Calcium-Polyederschicht hervorgerufen. Die größeren Atomradien der Zink- und Blei-Atome relativ zu den Silizium-Atomen können zu Spannungen in den Silikattetraederketten führen, die sich in den Verzerrungen der Zink- und Blei-Tetraeder und in der Verkipfung der Siliziumtetraeder zu den Blei- bzw. Zinktetraedern ausdrücken.

Es wurde bereits nachgewiesen, dass Silizium die Auskristallisation der Goethit-Phase verhindert (Carlson und Schwertmann, 1981). Es wird nun die Hypothese aufgestellt, dass Silizium als kristallisationshemmendes Element in der Lage ist, die amorphe Eisenhydroxidphase in Form des bekannten Ferrihydrits zu stabilisieren. Die amorphe Eisenhydroxidphase besitzt im Gegensatz zum kristallinen Goethit eine ca. zehnfach höhere spezifische Oberfläche und ist damit befähigt, mehr Arsen in Form des Arsenatoxoanions an sich zu binden. Es wird die Hypothese aufgestellt, dass das Arsenatoxoanionkomplex durch die Anwesenheit des Siliziums in seiner Bindung stabilisiert wird. Dies kann sich in der Ausbildung von unterschiedlich starken Bindungen der Arsenatoberflächenkomplexen auf den Eisenhydroxiden ausdrücken. Im Hinblick auf ihre Immobilisierung hängt das Verhalten von toxischen Elementen entscheidend von der chemischen Bindungsform, Bildungskinetik und Stabilität der neugebildeten Phasen ab. Die möglichen Bindungsformen, die bei einer Immobilisierung je nach Oberflächenstruktur der untersuchten Phase auftreten können, werden im Abschnitt 1.3. nochmals näher erläutert.

Aufgrund des röntgenamorphen Zustands der in dieser Arbeit untersuchten Proben konnte die Röntgendiffraktometrie als Untersuchungsmethode ausgeschlossen werden. Sie diente lediglich als Nachweis für die intermediär gebildete Calciumzinkat-Phase und für die neu entstandene Phase des Portlandits bei der Bildung der Zink-dotierten CSH-Phase. Desweiteren wurden als Untersuchungsmethoden die DTA/TG-DSC – Methode und die Infrarotspektroskopie angewandt, deren Ergebnisse im Abschnitt 3.3 und 3.4. zu finden sind. Da aber einerseits die zu untersuchenden Phasen keine Fernordnung besitzen und andererseits das vorhandene Schwermetall in der Phase in niedrigen Konzentrationen vorliegt, erhält man aber keine genauen Aussagen über die strukturelle Einbindung des eingelagerten Schwermetalls.

Mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie eröffnet sich die Möglichkeit, Informationen über die Struktur von Phasen zu erhalten, die mit konventionellen Beugungsmethoden nicht oder nur unzureichend charakterisiert werden können, wie von Flüssigkeiten und amorphen Feststoffen. Ihre besondere Eigenschaft besteht darin, dass die lokale Umgebung eines Elementes sogar in Mehrstoffsystemen mit hoher Empfindlichkeit selektiv bestimmt werden kann. Durch die EXAFS-Messungen erhält man Informationen über Art, Anzahl und Abstand der rückstreuenden Nachbaratome bis in maximal 5 Å Entfernung um das Absorberatom. Eindeutige Ergebnisse liefert die Methode jedoch nur, solange keine enge Abstandsverteilung vorliegt oder verschiedenartige Rückstreuelemente den gleichen Abstand vom Absorber besitzen; Schwierigkeiten macht die Zuordnung der Rückstreuer darüberhinaus, wenn das untersuchte System Elemente enthält, die im Periodensystem benachbart sind. Im ersten Fall stößt die Methode an ihre Grenze, im letzteren Fall dagegen kann der Vergleich mit Modellspektren Abhilfe schaffen. Zur Auswertung der Spektren wird wie folgt vorgegangen: Zuerst müssen die Rohdaten auf Absorptionskoeffizienten umgeformt, die Kantenlage korrigiert und die Grundabsorption subtrahiert werden. Dann wird die Feinstruktur aus der Gesamtfunktion extrahiert, indem man die Untergrundfunktion subtrahiert, und schließlich muss das so erhaltene Spektrum durch eine theoretische Funktion approximiert werden. Durch Optimierung der Anpassung erhält man die Nahordnung um das Absorberatom. Für die vorliegende Arbeit war die Bestimmung der Nahordnung um die Absorberatome der Elemente der Wirtsphasen (Calcium, Eisen, Silizium) und der eingelagerten Elemente Zink, Blei und Arsen für detailliertere Aussagen über den Bindungsmechanismus der Schwermetalle von Bedeutung.

1.2. Speicherminerkonzept

Speicherminerale sind Minerale, die durch ihre speziellen Eigenschaften in der Lage sind, toxische Elemente an sich zu binden, und beispielsweise zur Entgiftung von Wässern beitragen.

Die Immobilisierung von anorganischen toxischen Elementen, insbesondere von Schwermetallen und Arsen, kann durch Sorption, Fällung, Mitfällung, Einbau in Speicherminerale und Einschluss erfolgen. Diese Vorgänge, die durch Kompaktion, Wasserverlust und Mineralausfällungen in den Porenräumen zur Verfestigung der Boden- und Sedimentbestandteile führen, können die Reaktivität der Wirtsphasen vermindern und damit verbunden auch die Mobilität der Schadstoffe.

In aeroben Wässern liegt Arsen in fünfwertiger Form vor, während in anaeroben Wässern die toxische Form des dreiwertigen Arsens vorherrscht. Im Falle des dreiwertigen Zustands des Arsens kann durch das wirkungsvolle Oxidationsmittel δ -Manganoxid eine Oxidation zu fünfwertigem Arsen erreicht werden. Dabei wird Mangan(IV) reduziert und das dabei gebildete Mangan(II) wird zusammen mit Arsen(V) in der aufnahmefähigen Struktur des Eisenoxidhydrats adsorbiert. Die rotbraunen Ausfällungen im Kochbrunnen von Wiesbaden, in dem bereits 1846 Arsen nachgewiesen wurde, bestehen zum Hauptteil aus häufig vorkommenden und weitverbreiteten Eisenoxidphasen. Durch ihre hohe spezifische Oberfläche und ihre hohe Adsorptionskapazität, die zur Immobilisierung von toxischen Elementen dient, tragen sie zur Entgiftung von Wässern bei und sind somit in der Lage, Komplexe mit Metallen an den Außenflächen zu bilden. Die Sorption und die Mitfällung durch feste Eisenhydroxide stellen die Hauptprozesse der Spurenmetallimmobilisierung in natürlichen wässrigen Systemen dar.

Von großer Bedeutung für die Immobilisierung von Schadstoffen sind auch die „Speicherminerale“, die bei der Verbrennung von Kohle anfallen. In den Veröffentlichungen von Bambauer et al. (1988) wird die Fixierung von Chlorid und Schwermetallen in den Reststoffen aus der Braunkohleverbrennung beschrieben. Anlass dieser Studie war die Entsorgung von Nassaschen, Flugaschen und REA¹-Gips in den rheinischen Braunkohlekraftwerken. Durch das Mischen der genannten Gemengteile bildete sich ein Stabilisat, das eine hohe Druckfestigkeit, geringe Permeabilität und geringe Eluierbarkeit besaß, und die man als „primäre Speicherminerale“ bezeichnete. Beim Abbinden entstehen „sekundäre Speicherminerale“, die zu einer weiteren Gefügeverdichtung führen. Es handelt sich um Ettringit, Monosulfat-Phasen und Calciumsilikathydrat-Phasen (CSH), in denen vor allem die Ettringit-Phasen in der Lage sind, Chlorid-Anteile und Schwermetalle aus der Lösungsphase aufzunehmen. Die langsame Bildung der CSH-Phasen unter Verbrauch von Portlandit und Glas sind wichtig für die lange steigende Spätfestigkeit.

Die gering geordneten CSH-Phasen bilden den Hauptbestandteil von hydratisiertem Portlandzement (OPC). OPC wird einerseits als Baustoff, andererseits aber auch zur Stabilisierung und Immobilisierung zementgebundener Abfallformen eingesetzt. Tricalciumsilikat ist die Verbindung, die das schnelle Abbinden des Zementes bestimmt. Die Hydratation von Zement läuft in drei Stadien ab, die durch unterschiedliche Hydratisierungsreaktionen charakterisiert sind. Unmittelbar nach dem Anmachen des Zementes mit Wasser beginnt der Zement „steif“ zu werden („Ansteifen“). Ab einer bestimmten Konsistenz beginnt das „Erstarren“, das schließlich in das „Erhärten“ übergeht.

¹ Rauchgasentschwefelungsanlagen

Zur Festigkeitsentwicklung, d.h. dem „Erhärten“ von Portlandzement, trägt die schnelle Hydratationsreaktion des C_3S bei. Beide Reaktionen liefern faserförmiges Calciumsilikathydrat, das als „tobermoritähnliche“ Phase bezeichnet wird und freies Calciumhydroxid, welches in größeren Kristallen im erhärteten Zementstein vorliegt und aus der Hydratation des C_3S stammt. Das überschüssige Wasser, das von der Abbindereaktion übriggeblieben ist, bleibt in den Poren der erhärteten Zementphase erhalten. Da Silikate, Aluminate und Sulfate als unlösliche Zementsubstanzen abtransportiert werden, bleibt das Hydroxylion übrig, das für die basische Lösung in den Poren zuständig ist. Der ermittelte pH-Wert, der im Bereich von 12.5 – 13.5 liegt, unterdrückt die Löslichkeit des $Ca(OH)_2$. Demnach wirkt die große Reserve an $Ca(OH)_2$ im Zement als Puffer, d.h. der pH-Wert der Probenlösung sinkt nicht und die Stabilität des Zementes ist gewährleistet. Der Eh-Wert der Zement-Matrizes ist variabel, aber leicht oxidierend im Bereich von 100-200mV. Die abnehmende Eluierbarkeit der Proben mit zunehmender Mineralneubildung lässt sich einerseits durch Gefügeverdichtung und andererseits durch die Neubildungen, die selektiv als „Speicherminerale“ wirken können, erklären. Weiterhin spricht die abnehmende Eluierbarkeit dafür, dass das Speichermineral durchreagiert ist und somit keine Neigung zu Treiberscheinungen besteht, die die Mobilisierung von toxischen Elementen begünstigen könnten.

1.3. Bindungsformen von Schwermetallen

1.3.1. Oberflächenladungen

An den Oberflächen der Festsubstanz können Moleküle, organische Stoffe und Ionen in verschiedener Weise adsorbiert werden (Van der Waals'sche Kräfte, Wasserstoffbrücken, kovalente Bindungen, elektrostatische Kräfte) und in unterschiedlichem Maße auch wieder an die Bodenlösung abgegeben, also von der Festsubstanz desorbiert werden. Unter **Adsorption** versteht man Oberflächenreaktionen, die aufgrund der genannten Bindungskräfte erfolgen können. Der **Adsorbent** ist das Medium, an dessen Grenzschicht die Adsorption erfolgt. Bereits adsorbierte Teilchen bezeichnet man als **Adsorbat**. Die Adsorption der verschiedenen Spezies hängt in erster Linie von der Beschaffenheit der Oberfläche des Adsorbenten und speziell der Oberflächenladung ab.

Die **Oberflächenbedeckung** [$mmol/m^2$] berechnet sich aus dem molaren Anteil [$mmol$] des adsorbierten Elementes, der Einwaage der Probemenge [g] und der spezifischen Oberfläche [m^2/g]. Das Verhältnis von Ionenkonzentrationen in der Lösung und an der Festphase bei der Adsorption wird durch $\log\Gamma$ ausgedrückt, wobei Γ das Molverhältnis der entsprechenden Ionen in Lösung und Festphase darstellt.

In der Literatur werden vier verschiedene Typen von Oberflächenladungen unterschieden:

- I. Strukturell bedingte permanente Ladung: Diese wird durch (a) Gitterdefekte oder freie Gitterplätze auf der Festkörperoberfläche und (b) isomorphe Ersetzung innerhalb des Gitters hervorgerufen. Im Falle der Schichtsilikate, bei denen ein vierwertiges Ion (Si^{4+}) durch ein dreiwertiges Ion (Al^{3+}) ersetzt wird, wird eine negative Oberflächenladung erzeugt. Wird dagegen ein dreiwertiges Ion (Fe^{3+}) durch ein vierwertiges ersetzt (Ti^{4+}), wird eine positive Oberflächenladung erzeugt.

- II. Durch Chemisorption bedingte Ladung: Die Oberflächenladung entsteht durch chemische Reaktion mit den oberflächenaktiven funktionellen Gruppen. Dieser Typ der Oberflächenladung hängt vom Ionisationsgrad und vom pH des Mediums ab. Die Oberflächenladung ist beispielsweise durch den pH des Mediums definiert und wird durch den Säure-Base-Charakter der Hydroxylgruppe (-OH) erklärt z.B. im Falle der Eisenhydroxidoberfläche: $=\text{Fe-OH}_2^+ \leftrightarrow =\text{Fe-OH} \leftrightarrow =\text{Fe-O}^-$, wobei die Reaktion, die nach links läuft, im sauren Milieu, während die Reaktion, die nach rechts läuft, im basischen Milieu abläuft. Der Ladungsneutralpunkt von Goethit beispielsweise liegt im pH-Bereich von 8-9, d.h. vom Ladungsneutralpunkt ausgehend mit steigendem pH-Wert ist die Oberfläche negativ geladen, während sie mit sinkendem pH-Wert positiv geladen ist.
- III. Durchdringungskomplexe (die Arten der existierenden Durchdringungskomplexe werden weiter unten noch näher erläutert): Die Adsorption von speziellen Ionen, wie z.B. Phosphate, Fe, Zn etc. an einer negativ geladenen Oberfläche trägt ebenso zur Bildung der Oberflächenladung bei. Die komplexen Ionen sind von H_2O oder OH^- -Gruppen umgeben, die bei ihrer Adsorption an der negativ geladenen Oberfläche zusätzliche Liganden bilden. Diese rufen wiederum eine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit des ursprünglichen Minerals hervor. Demnach ändert sich die Bindungsenergie der adsorbierten Ionen je nach der Oberflächenbeschaffenheit.
- IV. Durch Polymere bedingte Oberflächenladung: Durch die Adsorption von Polymeren werden zusätzliche Bindungsplätze gebildet, die zur Adsorption von organischen Molekülen dienen. Diese organischen Moleküle können durch Van der Waals Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen gebunden werden. Die Adsorption von anionischen Polymeren an der negativen Oberflächenladung wird durch positiv geladene Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen in den Polymeren ermöglicht. Die Adsorption dieser Moleküle an der Zementoberfläche bildet neue freie Bindungsplätze zur Adsorption von hydrophoben Molekülen oder toxischen Abfällen, die sonst nicht stabilisiert werden können.

Die wichtigste Art der Bindungsformen in den Böden ist der **Ionentausch**, bei dem geladene Bodenpartikel Ionen aus der Lösung gegen andere eintauschen können. Dabei bezeichnet man negativ geladene Austauschere als Kationentauscher und positiv geladene als Anionentauscher. Als **Anionentauscher** wirken Aluminium- und Eisenoxide und/oder Allophane und in geringem Ausmaß auch bestimmte Tonminerale, die bei niedrigen pH-Werten positive Oberflächenladungen ausbilden können. Limitiert wird der Anionentausch der Fe- und Al-Oxide durch deren Ladungsneutralpunkt bei einem pH-Wert von etwa 8-9. Getauscht werden unter anderem die Anionen Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} .

In den Tonfraktionen der Böden taucht Silizium meistens in den Tonmineralen auf, die aufgrund ihres inneren Baus immer negativ geladen sind, allerdings je nach Typ in unterschiedlichem Ausmaß. Die negative Ladung bleibt unabhängig vom pH-Wert der Umgebungslösung erhalten. Man bezeichnet dies als permanente negative Ladung. Tone sind somit vorwiegend **Kationentauscher**. Hier werden Kationen an der negativ geladenen Oberfläche, unter Desorption einer äquivalenten Menge anderer Kationen, adsorbiert. Sie besitzen freiliegende, einfach koordinierte OH-Gruppen an ihren Kanten, wenn Kristallite auseinander brechen. An der Oberfläche der Oktaederschicht sind die OH-Gruppen mit Al^{3+} -Kationen und an der Oberfläche der Tetraederschicht mit Si^{4+} -Kationen verbunden. Aufgrund der hohen Wertigkeit des Siliziums sind die daran gebundenen OH-Gruppen bestrebt, Protonen zu dissoziieren. Die OH-Gruppen an den Al^{3+} -Kationen dagegen können sowohl

OH-Gruppen binden, als auch dissoziieren. Man bezeichnet diese beiden Typen von (Kanten-) Oberflächen-Hydroxylgruppen als Aluminol- bzw. **Silanolgruppen** (SiOH-Gruppen). Die **Siloxanoberfläche** bildet mit sechs Siliziumtetraedern einen hexagonalen Hohlraum, dessen Reaktivität von der Verteilung der Ladungen in der Schicht der Silikatstruktur abhängt. Findet ein isomorpher Ersatz von Al^{3+} durch Fe^{2+} oder Mg^{2+} in der Oktaederschicht statt, wird die negative überschüssige Ladung nahe des Hohlraums durch feste Bindungen mit Kationen und dipolaren Molekülen (z.B. H_2O -Molekül) kompensiert. Findet dagegen der isomorphe Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} in den Tetraederschichten statt, kann die negative Ladung nahe der Oberfläche durch viel stärkere Bindungen mit Kationen und Molekülen kompensiert werden.

Im Falle einer Reaktion zwischen der oberflächenaktiven funktionellen Gruppe einer Teilchenoberfläche mit einem Ion oder Molekül, kommt es zu einer molekularen Bindung. Das Ergebnis wird als **Oberflächenkomplex** und die dazugehörige Reaktion als Oberflächenkomplexierung bezeichnet. Dabei spricht man von einem **Durchdringungskomplex** (inner-sphere), wenn zwischen der funktionellen Gruppe der Teilchenoberfläche und dem daran gebundenen Ion oder Molekül ionare oder kovalente Bindungen eingegangen werden. Jede dieser entstehenden Anordnungen korrespondiert mit einem regulären geometrischen Körper (Polyeder). Es ist offensichtlich, dass die Größe des anionischen elektrostatischen Feldes, das auf ein Kation wirkt, größer sein kann, wenn seine Koordinationszahl wächst. Dieses größere Feld deformiert (polarisiert) das Kation derart, dass es sich weiter in den freien Raum zwischen den umgebenden Anionen ausdehnt, was zu einer Ausdehnung des Radius mit steigender Koordinationszahl führt. Bei den Oberflächenkomplexierungen unterscheidet man zwischen ecken-, kanten- und flächenverknüpften Polyedern, wie sie in Abb.1.1.(a)-(d) in Form von verknüpften Oktaedern mit Tetraedern dargestellt sind. Anders ist es bei **Anlagerungskomplexen** (outer-sphere), die auf elektrostatischen Anziehungskräften beruhen und weniger stabil sind als Durchdringungskomplexe. Hier behält das adsorbierte Ion seine Wasserhülle und wird elektrostatisch an die Oberfläche gebunden.

Bei **Einzeleckenverknüpfungen** (Abb.1.1.(a)) teilt sich ein Oktaeder der Oberfläche ein Sauerstoffatom mit dem Adsorbenttetraeder. Eine solche Struktur wird auch einzähniger (engl. monodentate) mononuklearer Oberflächenkomplex genannt. Bei **Doppeleckenverknüpfungen** (Abb.1.1.(b)) teilt sich der Adsorbenttetraeder zwei Sauerstoffatome mit zwei Oktaedern der Oberfläche. Hieraus ergibt sich eine zweizähnige (engl. bidentate) binukleare Oberflächenkomplexierung. Schließlich teilt sich bei **Kantenverknüpfungen** (Abb.1.1.(c)) der Adsorbenttetraeder zwei Sauerstoffatome mit einem Oktaeder der Oberfläche (zweizähniger mononuklearer Oberflächenkomplex) und bei **Flächenverknüpfungen** (Abb.1.1.(d)) teilt sich der Adsorbenttetraeder drei Sauerstoffatome mit einem Oktaeder der Oberfläche (dreizähniger – tridentate - mononuklearer Oberflächenkomplex).

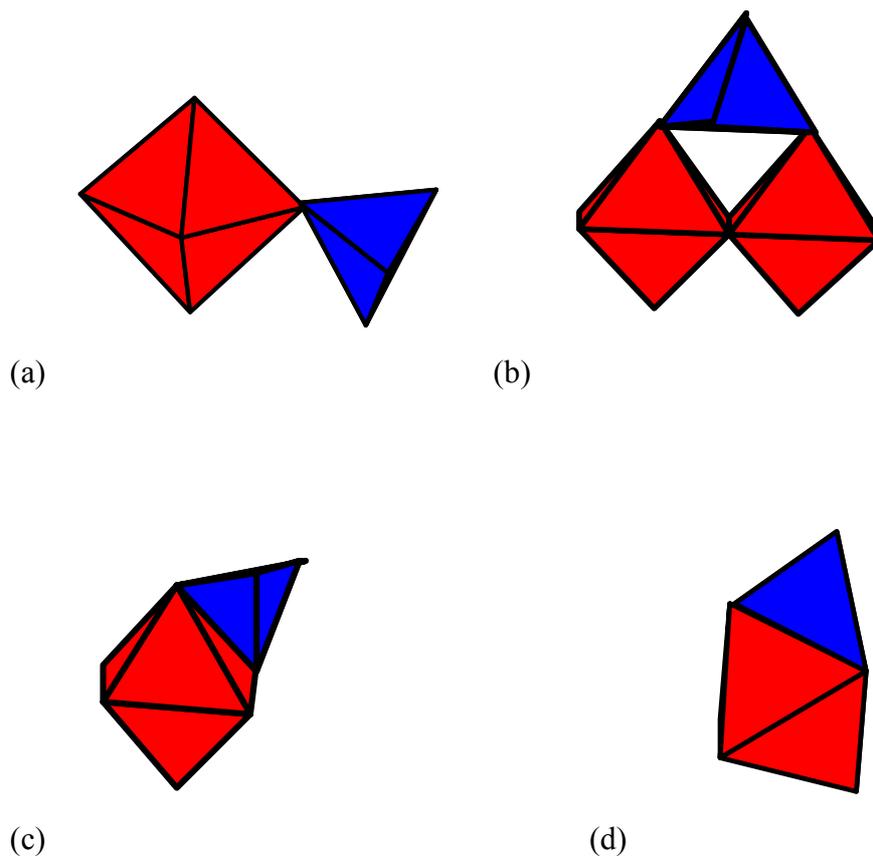


Abb.1.1.(a)-(d): Vier Arten der Verknüpfung von Me-O –Tetraeder, wie sie auf Oxid- und Hydroxidoberflächen vorkommen. Aus den verschiedenen Verknüpfungsarten resultieren unterschiedliche Entfernungen zwischen Adsorbent- und Adsorbat-Atomen: (a) einzeckenverknüpftes Tetraeder, (b) doppelzeckenverknüpftes Tetraeder, (c) kantenverknüpftes Tetraeder, (d) flächenverknüpftes Tetraeder.

1.3.2. Adsorption an Goethit

Aufgrund der unterschiedlichen Entstehungsbedingungen der Eisenhydroxide kommt es letztendlich auch zur unterschiedlichen Strukturausbildung. Eine wichtige Rolle spielt die Geschwindigkeit der Hydrolyse. Goethit entsteht nach vollständiger Hydrolyse von Eisen(III)-hydroxykationen durch Keimung und Kristallwachstum direkt aus der Lösung. Die Fe^{3+} - Ionen entstammen der oxidativen Hydrolyse von Eisen(II)-Verbindungen, insbesondere Eisen(II)-Silikate, oder der Auflösung weniger stabiler Eisen(III)-Verbindungen, z.B. Ferrihydrit. Erfolgt dagegen die Hydrolyse der Fe^{3+} -Ionen relativ rasch, wie z.B. bei höherem pH-Wert und schneller Oxidation von Fe^{2+} -haltigen Lösungen, so steigt die Konzentration der Fe^{3+} -Ionen so stark an, dass sich das Ferrihydrit bildet.

Charakteristisch für die Eisenoxide im Verwitterungsbereich ist, dass sie wegen ihrer hohen Kristallisationsenergie und wegen kristallisationsbehindernder Substanzen in der Verwitterungslösung nur sehr kleine Kristalle bilden (Goethit: 10-50 nm; Ferrihydrit: 2-5 nm). Sie haben daher eine sehr große spezifische Oberfläche und können auch bei geringen Gehalten erheblich zur spezifischen Oberfläche des Verwitterungsmaterials und der Böden

beitragen. Dies ist z.T. auf die Tatsache zurückzuführen, dass die randlichen –OH –Gruppen zu den oberflächenaktiven anorganischen funktionellen Gruppen mit der größten Häufigkeit und Reaktivität zählen und somit zur variablen Oberflächenladung der Eisenhydroxide beitragen. Weiterhin besitzt der Goethit bei einem pH-Wert von 8-9 eine neutrale Oberflächenladung, auch Ladungsneutralpunkt (ZPC = *engl.* zero point of charge) genannt. Mit sinkendem pH-Wert besitzt es eine positiv geladene und mit steigendem pH-Wert eine negativ geladene Oberfläche. Die Immobilisierung des Arsenatoxoanions in Böden wird beispielsweise durch die Adsorption an die, durch das saure Milieu, positiv geladene Eisenhydroxidoberfläche erzielt. Die Arsenat-Adsorption steigt im Allgemeinen mit sinkendem pH-Wert und hat ihr Maximum bei einem pH-Wert von 4. Die möglichen Adsorptionskomplexe, die hierbei gebildet werden und der Einfluss des Siliziums bei diesem Prozess sind Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit.

1.3.3. Mischphasenbildung mit CSH

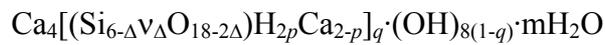
Die Phänomene Isomorphie und Diadochie führen zur Bildung von **Mischkristallen**. Als Isomorphie bezeichnet man eine so weitgehend kristallchemische Verwandtschaft von Kristallphasen, dass zwischen ihnen eine lückenlose Mischbarkeit besteht. Isomorphe Phasen sind meist auch isotyp (d.h. zwei kristalline Phasen gehören zur gleichen Raumgruppe und die Atome in der Elementarzelle besetzen die gleichen Punktlagen). Die gegenseitige Austauschbarkeit verschiedener Atom- bzw. Ionensorten in einer Kristallphase wird als Diadochie bezeichnet. Um den Einfluss der Mischkristallzusammensetzung auf die Gleichgewichtsbedingung wässriger Systeme abzuschätzen, werden experimentelle oder theoretische Ansätze benutzt. Hierbei steht die Stabilität des Minerals über die Festphasenaktivitäten der einzelnen Komponenten mit der chemischen Zusammensetzung im Zusammenhang (Kersten und Böttcher 1997).

Die CSH – Phase ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$) ist als Hydratationsprodukt des Tricalciumsilikats (Ca_3SiO_5) der Hauptbestandteil des Portlandzementes. In der Literatur wurden bereits zwei verschiedene Typen von CSH-Phasen (CSH(I), Tobermorit-Typ und CSH(II), Jennit-Typ) beschrieben. In CSH(I) soll das Ca/Si – Verhältnis ca. 0,8 – 1,5 und in CSH(II) ca. 1-2 betragen. Da das CSH-Gel keine Fernordnung besitzt, wird es als Mischphasenbildung zwischen den Endgliedern Jennit und 1.4-nm Tobermorit beschrieben (Taylor, 1993).

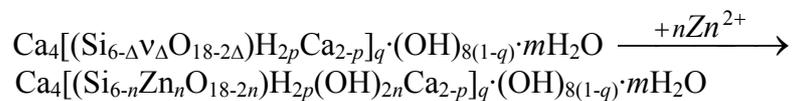
Sowohl im Tobermorit als auch im Jennit besteht das Silikatanionengitter aus Dreierketten, die über Sauerstoffatome miteinander verbunden sind. Hierbei sind zwei Sauerstoffatome der Siliziumtetraeder mit der $\text{Ca}(\text{O},\text{OH})$ – Polyederschicht verbunden, während ein drittes freies Sauerstoffatom am Überbrückungstetraeder gebunden ist. In Gegenwart des Fremdions Aluminium beispielsweise wird das Silizium durch dieses in der CSH-Phase ersetzt. Die Stelle im Gitter in der das Aluminium bevorzugt platziert wird, ist das Überbrückungstetraeder. Eine weitere Möglichkeit der Substitution in Abwesenheit des Überbrückungstetraeders in kurzen Ketten besteht an der freien Abbruchstelle, die ebenfalls mit einer Hydroxylgruppe versehen ist. Aus der Sicht der Kristallchemie ist ein Grund für diese Besetzung die gebundene Hydroxylgruppe, die es erlaubt, bei der Substitution die Netzwerkladung unverändert zu lassen und somit keinerlei Änderungen der Zwischenschichtladung hervorruft.

Im Gegensatz zu den geordneten „Dreierketten“ ($\text{Si}_3\text{O}_9\text{H}$) -Strukturen können in den Silikatschichten viele oder auch alle Überbrückungstetraeder abwesend sein. Zur Beschreibung der Zink- und Blei-dotierten CSH-Struktur wurde das Taylor-Modell

verwendet, in dem zwischen Hauptschichten- und Zwischenschichtenplätzen, sowie zwischen überbrückenden und nichtüberbrückenden Silikattetraedern, unterschieden wird. Das Taylor-Modell zeigt folgende stöchiometrische Strukturformel für das CSH-Gel (Taylor, 1993):



Wobei v die leeren Tetraederplätze und Ca₄ die Ionen der Calcium-Polyederschicht darstellen. Jedes der Ca²⁺-Ionen wird durch die strukturelle Einheit (q=1) nach der eckigen Klammer oder durch (OH)_{8(1-q)} -Einheiten ausgeglichen. Der Index q liegt zwischen ½ und 1 und setzt die Zusammensetzungsgrenzen der CSH-Phase fest, die durch die Ca/Si-Verhältnisse bestimmt sind. Die Silikatanionen bilden Einzelketten der Länge von (3n-1)-Tetraedern. Die negative Netzwerkladung der Hauptschichteneinheit Ca₄[(Si_{6-Δ}v_ΔO_{18-2Δ})¹²⁻ wird teils durch die H⁺-Ionen an den Silikattetraedern und teils durch die Zwischenschicht-Calcium-Ionen ausgeglichen. Ein Grund für die Annahme p = 1, ist die Tatsache, dass sich an den Enden der Silikatketten und am Überbrückungstetraeder OH-Gruppen befinden. Bei p = q = 1 entspricht die resultierende Strukturformel Ca₄[(Si₆O₁₈)H₂Ca]·mH₂O der Tobermorit-Struktur mit einem Ca/Si-Verhältnis von 0,83. Bei p = 1; q = ½ entspricht die resultierende Strukturformel Ca₄[(Si₆O₁₈)H₂Ca]_{0,5}·(OH)₄ der Jennit-Struktur mit einem Ca/Si-Verhältnis von 1,5. Meine Hypothese ist, dass das Zink bzw. das Blei entweder das Silizium-Überbrückungstetraeder substituiert oder den Platz an der Abbruchstelle der Silikattetraederschicht annimmt. Bei der Substitution von Si durch Zn steigt die negative Netzwerkladung um zwei Einheiten, was zur Folge hat, dass zwei Sauerstoffatome für die Si-Substitution freigelassen werden, die durch 2OH⁻ - Ionen ersetzt werden. Für die Zink-Einlagerung kann nun folgende Formel als Hypothese aufgestellt werden:



Bei n = p = q = Δ = 1 liegt eine tobermoritähnliche Struktur vor bei der alle freien Tetraederplätze mit Zink besetzt sind. In der Jennit-Struktur sinkt der Ca-Anteil in der Zwischenschicht wegen q = ½ auf die Hälfte. Das Strukturmodell zeigt, dass der gleichzeitige Anstieg am Ca/Si-Verhältnis nicht notwendigerweise (automatisch) zu einem Anstieg an Zwischenschichtcalcium führt. Diese Strukturhypothese gilt es spektroskopisch nachzuweisen.

2 MESSTECHNIK UND AUSWERTEVERFAHREN

2.1. Grundlagen der XAFS Spektroskopie

Röntgenstrahlung entsteht, wenn hochenergetische Elektronen auf eine Metalloberfläche treffen. Die Elektronen verlieren dabei kinetische Energie, und die sogenannte Bremsstrahlung wird freigesetzt. Besitzen die Elektronen eine exakt definierte, vom Metall abhängige Minimalenergie, so können sie Elektronen aus kernnahen Schalen der Metallatome herausschlagen. Die angeregten Atome relaxieren, indem die entstandene Lücke durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt wird. Die überschüssige Energie wird nun entweder als Röntgenphoton emittiert oder über strahlungslose Prozesse wie den Auger-Effekt abgeführt. Im Emissionsspektrum zeigen sich infolge der Fluoreszenz scharfe, der Bremsstrahlung überlagerte, diskrete Linien. Für die XAFS-Spektroskopie benutzt man die kontinuierliche Strahlung, für die Röntgenbeugung die charakteristischen Linien. Da die Intensität der Bremsstrahlung jedoch relativ gering ist, wird zur Gewinnung gut aufgelöster XAFS-Spektren Synchrotronstrahlung² eingesetzt.

Die Elektronen erfahren eine Beschleunigung transversal zu ihrer Bewegungsrichtung und emittieren ein Kontinuum elektromagnetischer Strahlung, der sich vom sichtbaren Licht bis zum harten Röntgenbereich erstreckt. Damit die beschleunigten Teilchen nicht an zu vielen vorhandenen Gasmolekülen gestreut werden, muss in den Strahlrohren ein extrem hohes Vakuum (10^{-8} mbar) herrschen. Das aus dem Strahlrohr kommende, breitbandige Licht (und deshalb sogenannte „weiße“ Licht) wird schließlich durch einen durchstimmbaren Monochromator, der wie der Name schon sagt das Licht monochromatisiert, d.h. eine Wellenlängekomponente herausfiltert. Anschließend durchläuft das Licht einen Monitordetektor, welcher die Messung der einfallenden Intensität erlaubt. Da die Intensität des einfallenden Lichtes aufgrund der Abnahme des Elektronenstromes im Speicherring nicht konstant ist, ist es, um die dadurch erhaltene Struktur zu eliminieren, notwendig, die nach der Absorption nachgewiesene Signalintensität auf die Intensität des einfallenden Lichtes zu normieren. Nach dem Durchlauf durch den Monitordetektor fällt das Licht auf die Probe mit einem Photonenfluss von 10^9 - 10^{10} (Photonen pro $10 \cdot 1 \text{ mm}^2$). Infolge des Absorptionsprozesses werden Signale erzeugt, deren Intensität proportional zur Absorption sind. Diese Signale können mit einem hinter der Probe befindlichen Detektor nachgewiesen werden. Hierbei werden die in den Detektoren ausgelösten Signale mittels geeigneter Zählerelektroniken (ZE) verstärkt und an den Rechner weitergeleitet (Abb.2.5.). Bei der Messung der Absorptionsspektren und der Bestimmung der Kantenlage wird so vorgegangen, dass zuerst die Winkelposition der voraussichtlichen Kantenlage am Monochromator eingestellt und dann der Beugungswinkel bestimmt wird. Nach der Messung des Absorptionsspektrums wird noch einmal die Winkelposition kontrolliert.

² Durchläuft ein relativistisches Elektron ein alternierendes transversales Magnetfeld, beschreibt es der Lorentz-Kraft ($F_L = e\vec{v} \times \vec{B}$) zufolge eine wellenförmige Bahn. Diese Undulation des geladenen Teilchens führt zur Emission von Synchrotronstrahlung, die sich kohärent entlang der Bahn des Elektrons addiert. Da die Teilchen in einem Beschleuniger nicht als gleichmäßiger Strom gespeichert sind, sondern zu „Paketen“ gebündelt umlaufen, geben sie die Synchrotronstrahlung gepulst ab, in Blitzen sehr hoher Intensität. Im Speicherring DORIS durchlaufen die Elektronen im „single bunch“-Betrieb in einem einzigen Bündel von etwa 1 Mikrosekunde den Ring und bewirken an einem festen Beobachtungsort in Abständen dieser Umlaufzeit kurze Strahlungsimpulse von etwa 0,1 Nanosekunden Dauer.

Man kann eine Beschleunigungsstrecke mehrfach nutzen, indem man das Magnetfeld der jeweils gestiegenen Teilchengeschwindigkeit anpasst. Dazu ist es erforderlich, dass das Magnetfeld synchron zur Energiezunahme anwächst. Aufgrund dieser „synchronen“ Anpassung des Magnetfeldes, nennt man einen Ringbeschleuniger auch „Synchrotron“.

In der EXAFS-Spektroskopie spielt die Bindungsenergie der inneren Schalen (core levels) die entscheidende Rolle, die wie ein Fingerabdruck für das Atom ist. Da jedes Atom eine andere Kernladungszahl Z und eine verschiedene Anzahl von Elektronen hat, ändert sich dementsprechend die Bindungsenergie. Mit Hilfe der Spektroskopie kann man beispielsweise die Bindungsenergie bestimmen, um eine chemische Charakterisierung der Oberfläche vorzunehmen und über den chemischen Zustand der Oberflächenspezies Informationen bekommen, d.h. die Oberflächenatome werden durch die Bindungsenergie ihrer Elektronen identifiziert.

Die wichtigsten Punkte sind hierbei:

1. Reihenfolge der Auffüllung der Schalen
2. Besetzungszahl der Schalen
3. Bindungsenergie der Schalen

Das Loch in der inneren Schale wird durch Anheben eines Elektrons in ein Niveau oberhalb der Fermi-Energie (E_F) erreicht. Diese Anregung kann durch Elektronen, Ionen, Photonen usw. erfolgen.

Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Elektrons aus einem Anfangszustand i mit der Energie E_i in einem Endzustand f mit der Energie E_f durch Absorption eines Photons der Energie $h\nu$ wird beschrieben durch die Fermi-Golden-Regel:

$$\mu = \sum_f |\langle i | H | f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f - h\omega)$$

mit

$\langle i |$ = Anfangszustand der Energie E_i (z.B. 1s-Niveau für die K-Kante)

$| f \rangle$ = Endzustand der Energie E_f (p-Niveau für die K-Kante)

H = Hamilton, der die elektrischen dipolaren Wechselwirkungen beschreibt. Die dipolare Annäherung für diesen Übergang ist gerechtfertigt durch die radiale Ausdehnung des 1s-Orbitals

Der zeitliche Verlauf des Zerfalls wird durch ein Zerfallsgesetz $L(t) = \exp(-\Gamma t)$ beschrieben. Γ ist die Lebensdauer des Zustands und wird von der Wahrscheinlichkeit für den Eintritt der o.g. Folgeprozesse bestimmt. Einfach ausgedrückt, muss die Lebensdauer des entstandenen Lochs in den inneren Schalen länger sein als die Übergangszeit des Photoelektrons.

Nach der Erzeugung eines Photoelektrons bei der K-Schalenanregung (a) wird das entstandene Loch unter Aussendung von charakteristischer Strahlung (b) oder durch Emission eines Elektrons (Auger-Prozess) (c) wieder besetzt. Bei der L-Schalenanregung treten Coster-Kronig-Übergänge (d) als Folgeprozesse auf, bei dem das Loch durch ein Elektron der gleichen Schale aufgefüllt wird. Befinden sich die dabei entstandenen Lochzustände beide in der gleichen Schale, so handelt es sich um einen Super-Coster-Kronig-Übergang (Abb.2.1.).

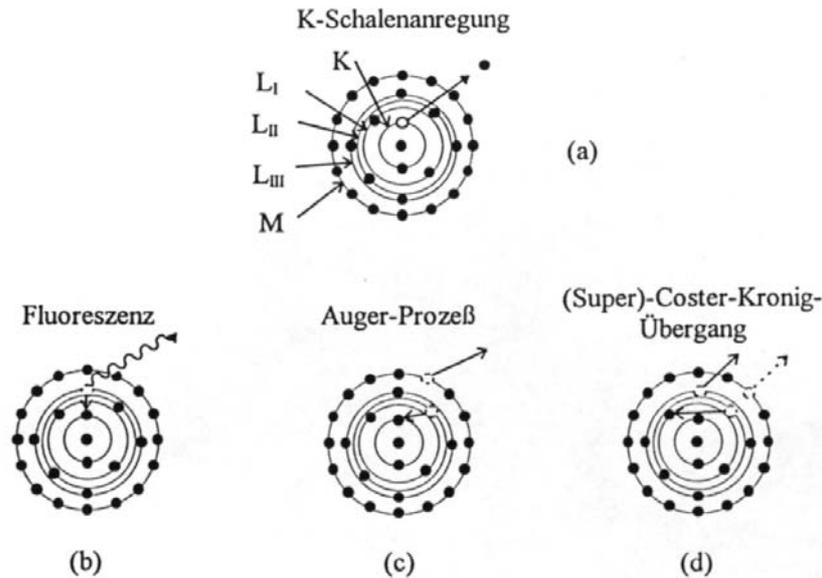


Abb.2.1.: Unterschiedliche Formen der Abgabe der Energiedifferenzen bei der Elektronenschalenanregung.

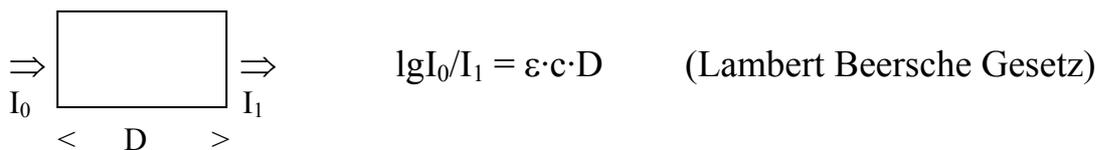


Abb.2.2.: Durchgang der Photonen der Intensität I_0 durch die Probe der Dicke d und Emission der Intensität I_1 nach dem Lambert Beerschen Gesetz.

Bei den Messungen gehen Photonen der Intensität I_0 durch die Probe der Dicke d durch. Dabei wird ein Teil adsorbiert und der emittierte Rest I_1 nach dem Lambert-Beerschen Gesetz gemessen (Abb.2.2.), wobei ε der dekadische Extinktionskoeffizient in $[l/mol \cdot cm]$, c die Konzentration der absorbierenden Teilchen in $[mol/l]$ und D die Schichtdicke des Volumenelementes in $[cm]$ ist.

Bei den entstehenden Aufnahmen wird der Absorptionskoeffizient als Funktion der Energie aufgetragen. Der Absorptionskoeffizient μ ist eine Funktion von $h\nu$ und hängt von der Teilchendichte und dem Wirkungsquerschnitt ab. Der Absorptionskoeffizient setzt sich aus photoelektrischer Absorption, kohärenter (Rayleigh) und inkohärenter Streuung (Compton) zusammen (Abb.2.3.). Die optische Anregung ist selektiv bezüglich Energie, Impuls und Auswahlregeln. Für kleine Photonenenergien $h\nu$ zeigt μ zunächst einen monotonen Verlauf und steigt sprunghaft an, sobald $h\nu$ ausreicht um ein Elektron aus einer elektronischen Schale in die Zustände oberhalb E_F anzuheben. Er fällt wieder mit wachsender $h\nu$, bis die Bindungsenergie der nächsten Schale erreicht wird. Dann steigt er sprunghaft wieder an. Somit erhält man einen sägezahnähnlichen Verlauf von μ (Abb.2.3.). Diese sprunghaften Anstiege im Absorptionskoeffizienten nennt man Absorptionskanten, welche die Bindungsenergie E_B angeben; den Energieunterschied zwischen E_F und der Schalenenergie. Je nach der chemischen Umgebung des gleichen Atoms kann sich E_B um einige eV unterscheiden. Somit lässt sich aus der Lage der Absorptionskante die Oxidationsstufe des Absorberatoms bestimmen. Nimmt die Anzahl der Valenzelektronen ab, so verringert sich auch die Abschirmung der kernnahen Elektronen, die effektive Kernladung erhöht sich und

damit auch die Bindungsenergie des anzuregenden Elektrons. Damit verschiebt sich die Absorptionskante zu einer höheren Energie („valence shift“). Unterschiedliche Bindungslängen zwischen Absorber- und Rückstreuatom führen ebenfalls zu veränderten Positionen der Absorptionskante. Zusätzlich kann es bei Ligandenwechsel am Absorberatom zu einem „chemical shift“ kommen. Damit ist die Verschiebung der Absorptionskante nicht mehr eindeutig auf einen Wechsel der Oxidationsstufe zurückzuführen. Dies wird in Kapitel 3 beim Vergleich der XANES-Spektren der Schwermetall-dotierten CSH-Phasen mit der reinen CSH-Phase deutlich.

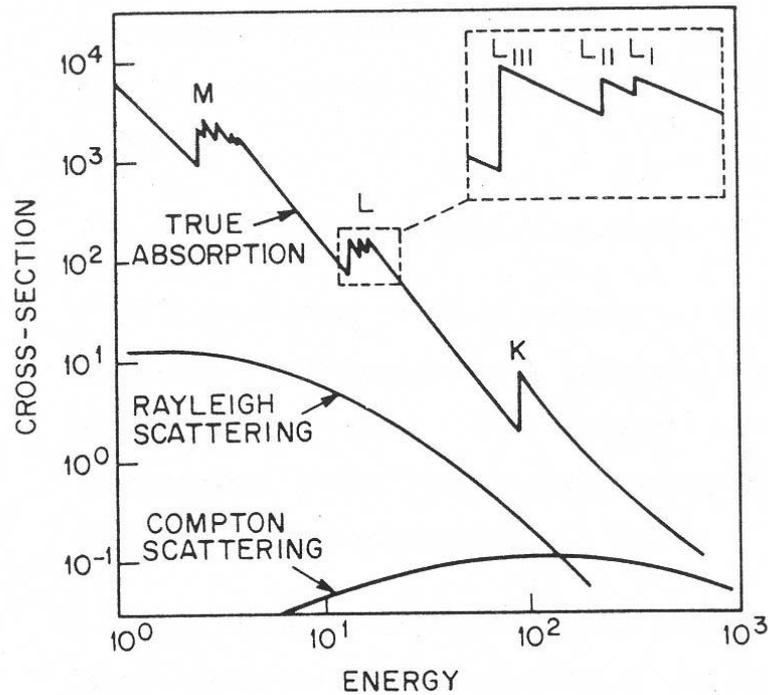


Abb.2.3.: Schematische Darstellung der K- und L-Absorptionskanten eines Elementes mit logarithmischer Skalierung der Abzisse und Ordinate. Elastische (Rayleigh) und inelastische (Compton) Streuungen als Funktion der Photonenenergie. (Entnommen aus McMaster, et al., 1969).

XANES und EXAFS

Nach den physikalischen Erklärungen wird klar, dass die Kantenlage im Absolutwert der Bindungsenergie der inneren elektronischen Schalen entspricht. Befindet sich ein Atom in einem Molekül, einem Festkörper oder gar in einer Flüssigkeit, so werden oberhalb der Ionisationsgrenze zusätzliche Strukturen im Absorptionskoeffizienten beobachtet, die sich weit über die Kante erstrecken können.

Man unterscheidet zwischen zwei Bereichen (Abb.2.4.):

1. XANES (engl. X-ray Absorption Near-Edge Structure = kantennahe Röntgenabsorptions-Feinstruktur-Bereich): Dieser Bereich erstreckt sich von ca. 20 eV vor der Kante bis 50 eV nach der Kante und ist nochmals in zwei Bereiche unterteilt. Im Bereich von etwa 20 eV vor bis 10 eV nach der Kante werden die

Spektren von den Übergängen, der aus den Kernniveaus heraus geschlagenen Elektronen, in unbesetzte Endzustände nahe des Fermi-Niveaus bestimmt (Abb.2.4.(e)). Die Übergänge erfolgen gemäß den Auswahlregeln für elektronische Übergänge dipolselektiv, d.h. für die Nebenquantenzahlen l und die magnetische Quantenzahl m gelten die Auswahlregeln: $\Delta l = \pm 1$ und $\Delta m = 0, \pm 1$.

Der Bereich von etwa 10 bis 50 eV nach der Kante wird als Mehrfachstreuungsbereich bezeichnet. Dieser Bereich des Spektrums wird bei Absorberatomen, die von mehr als einem Nachbaratom umgeben sind, bestimmt (Abb.2.4.(d)). Zusätzlich zu den EXAFS-Bereich bestimmenden Einfachstreuvorgängen müssen im Mehrfachstreuungsbereich weitere Streuvorgänge berücksichtigt werden, bei denen, die vom Absorberatom ausgehende Elektronenwelle, an mehreren der umgebenden Atome gestreut wird. Die Streuwellen interferieren analog zur Einfachstreuung mit der vom Absorberatom auslaufenden Welle, woraus je nach Wellenlänge der Elektronen konstruktive oder destruktive Interferenz resultiert, was zur Stärkung oder Schwächung der Absorption führt. In der Vorkantenregion können zusätzliche Peaks geringer Halbwertsbreite auftreten, wenn das Absorberatom tetraedrisch von Liganden umgeben ist. Diesem Vorpeak kann man einem eigentlich dipolverbotenen Übergang ($\Delta l = 2$) zuordnen. Am Beispiel von Eisen würde dies einem $1s \rightarrow 3d$ -Übergang entsprechen. Die Tetraedersymmetrie führt zu einer stärkeren Überlappung der d-Orbitale des Absorberatoms mit den p-Orbitalen der Liganden und damit zu einer höheren von Null verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeit. Mit Hilfe dieses Vorpeaks lässt sich zwischen Oktaeder- und Tetraeder-Symmetrie unterscheiden, der Grad an Symmetriestörung auswerten und bei ähnlicher Koordinationssymmetrie die Oxidationsstufe bestimmen.

- EXAFS (engl. Extended X-ray Absorption Fine Structure = kantenferne Röntgenabsorptions-Feinstruktur-Bereich): Der EXAFS-Bereich reicht von etwa 50 eV nach der Kante bis zum Verschwinden der Oszillationen des Absorptionssignals, die sich bis 1500 eV nach der Kante erstrecken können. In diesem Bereich können die angeregten Elektronen als frei, d.h. nicht mehr dem Potential des Absorberatoms unterworfen, angesehen werden. Die kinetische Energie der Elektronen ist dann abhängig von der Energie der eingestrahnten Photonen und berechnet sich nach:

$$E_{kin} = E_{phot} - E_0$$

wobei:

- E_{kin} : kinetische Energie der Photoelektronen
 E_{phot} : Energie der eingestrahnten Photonen
 E_0 : Bindungsenergie der Photoelektronen (entspricht definitionsgemäß der Kantenlage).

Das Zustandekommen der Modulationen des Absorptionskoeffizienten („EXAFS-Oszillationen“) kann veranschaulicht werden, wenn man den Wellencharakter der angeregten Elektronen berücksichtigt. Die Wellenlänge ergibt sich gemäß der folgenden Beziehung:

$$\lambda = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}}}$$

- λ : Wellenlänge des Photoelektrons
 m : Masse des Elektrons
 \hbar : reduziertes Plancksches Wirkungsquantum

Die vom Absorberatom ausgehende Elektronenwelle wird an den umgebenden Nachbaratomen zurück gestreut und interferiert schließlich mit der vom Absorberatom ausgelaufenen Elektronenwelle. Diese Interferenz kann abhängig von der Wellenlänge entweder konstruktiv oder destruktiv sein, was zu einer Erhöhung oder Schwächung der Absorption führt (Abb.2.4.(b)+(c)). Da der Streuprozess der Photoelektronen nur an jeweils einem, der das Absorberatom umgebenden Atome stattfindet, wird diese Art der Streuung auch als Einfachstreuung, die entsprechenden Streuwege als Einfachstreuwege bezeichnet (Abb.2.4.(a)). Um die beobachteten EXAFS-Oszillationen vollständig zu beschreiben, müssen die Beiträge der verschiedenen Einfachstreuwege aufsummiert werden.

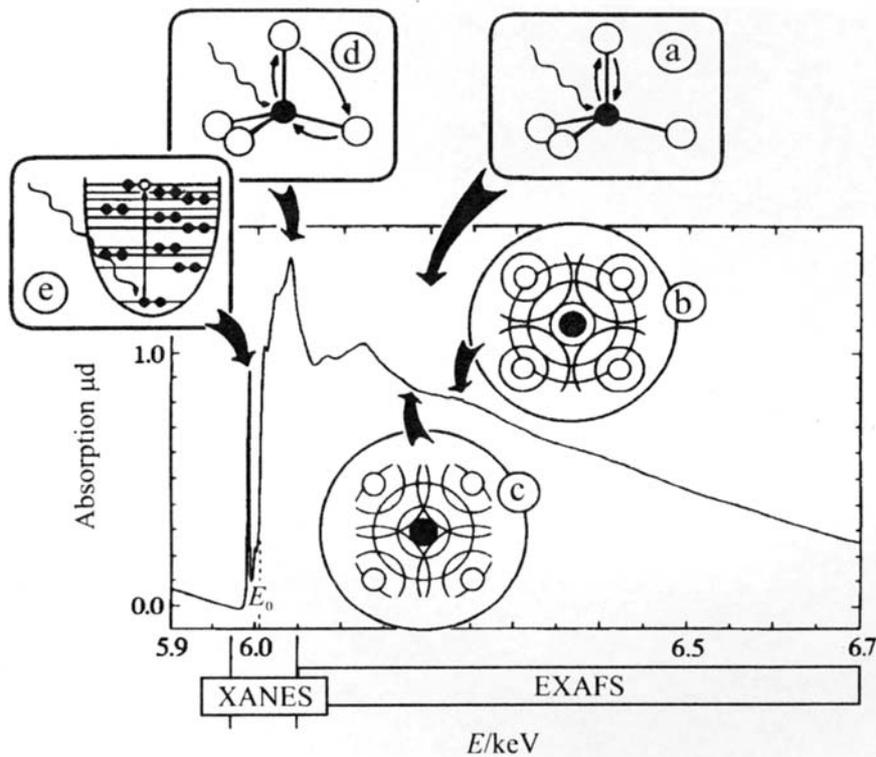


Abb.2.4.: EXAFS-Spektrum mit Einteilung in XANES- bzw. EXAFS-Bereich und Symboldarstellungen der unterschiedlichen physikalischen Ursachen für die Strukturierung des Absorptionssignals, übernommen aus Behrens (1992).

Mathematische Beschreibung der EXAFS

$$\chi(k) = (-1)^l \sum_j S_0^2(k) \frac{N_j}{r_j^2 k} |F_j(k, \pi)| e^{-\frac{2r_j}{\lambda_j(k)}} e^{-2k^2 \sigma_j^2} \sin[2kr_j + \phi_{ij}(k)]$$

l :	Bahndrehimpulsquantenzahl des Grundzustands des Photoelektrons
$S_0^2(k)$:	Amplitudenreduktionsfaktor als Funktion des Wellenvektors
N_j :	Anzahl der rückstreuenden Atome in der Schale j
r_j :	Abstand der Atome in der j-ten Schale vom Absorberatom
$F_j(\pi, k)$:	Amplitudenfunktion zur Beschreibung des Streuvermögens der rückstreuenden Atome in der j-ten Schale in Abhängigkeit von Streuwinkel und Wellenvektor
σ_j^2 :	Mittleres Auslenkungsquadrat der Atome in der j-ten Schale in harmonischer Näherung
$\lambda_j(k)$:	Mittlere freie Weglänge des Photoelektrons in der Probe in Abhängigkeit vom Wellenvektor
ϕ_{ij} :	Summe der Phasenverschiebungen, die das Photoelektron beim Austritt aus dem Potential des Absorberatoms, beim Streuprozess am Nachbaratom und beim Wiedereintritt in das Potential des Absorberatoms erleidet.

Der Term $\frac{N_j}{r_j^2 k}$ besagt, dass die Beiträge von rückstreuenden Atomen einer Schale j proportional zur Anzahl der Atome in dieser Schale sind und dass deren Beitrag quadratisch mit dem Abstand zum Absorberatom und linear mit dem Wellenvektor des Photoelektrons abnimmt.

$|F_j(k, \pi)|$ wird als Amplitudenfunktion bezeichnet. Sie beschreibt das Streuvermögen des j-ten Atoms und ist prinzipiell vom Streuwinkel, d.h. dem Winkel zwischen einlaufender und gestreuter Elektronenwelle, und vom Wellenvektor des Elektrons abhängig.

Der Term $e^{-2k^2 \sigma_j^2}$ beschreibt die thermische oder statistische Unordnung der rückstreuenden Atome einer Schale mit Hilfe der Gaußverteilung. Er wird oft als Debye-Waller-Faktor bezeichnet, ist jedoch nicht mit dem in den Röntgenbeugungsverfahren verwendeten Faktor identisch.

Der Term $e^{-\frac{2r_j}{\lambda_j(k)}}$ berücksichtigt die begrenzte Lebensdauer der Photoelektronen in der Probe. Sie wird repräsentiert durch die mittlere freie Weglänge λ , die vom Wellenvektor des Elektrons abhängig ist.

Der letzte Term $\sin[2kr_j + \phi_{ij}(k)]$ beschreibt die relative Phasenlage von auslaufender und rückgestreuter Elektronenwelle, die für den Betrag und das Vorzeichen von deren Interferenz und damit für die Oszillationen von $\mu(k)$ verantwortlich ist. Zu diesem Term werden zwei Beiträge unterschieden: Der erste Summand in der sinus-Funktion beschreibt die relative Phasenverschiebung als Funktion des Abstands der umgebenden Atome vom Absorberatom und über den Wellenvektor, die Energie der Photoelektronen. Der zweite Summand, auch als Phasenfunktion bezeichnet, berücksichtigt die Phasenverschiebungen, die die Elektronenwelle durch das Austreten aus dem Potential des Absorberatoms, die Streuung am Potential des Nachbaratoms und das Wiedereintreten in das Potential des Absorberatoms erleidet.

2.2. Probenaufbereitung

Zur Aufnahme der XAFS-Spektren muss die zu untersuchende Substanz in den Strahlengang gebracht werden. Dies kann auf verschiedene Weise erfolgen und ist abhängig vom Aggregatzustand bzw. der Flüchtigkeit der jeweiligen Probe und der Detektionsmethode.

Für Messungen in Transmission bei Raumtemperatur und tieferen Temperaturen kann von festen, nicht flüchtigen Substanzen ein Polyethylenpressling mit einem Durchmesser von üblicherweise 13 mm angefertigt werden, der auf eine Metallhalterung geschraubt oder geklebt wird. Diese wird dann im Strahlengang so justiert, dass der Strahl in vollem Umfang auf die Probe trifft. Aus dem Lambert-Beer'schen Absorptionsgesetz lässt sich eine Formel ableiten, mit der die notwendige Probenmasse zu einer gewünschten Absorption μd berechnet werden kann. Fläche der gepressten Tablette = 1,33cm². Eine gute Abschätzung für die Berechnung der optimalen Probenmasse ist nach Heald, S.M. (1988) ein Wert von $\mu d \approx 1,5$. In diesem Bereich von $\Delta(\mu \cdot d)$ lassen sich sehr gute Signal-zu-Rausch-Verhältnisse erzielen ohne dass es zu den bei größeren Kantenhöhen unerwünschten Dickeneffekte wie z.B. der Selbstabsorption in der Probe kommt.

- zu dünne Proben besitzen eine geringe Absorption und damit einen flachen Kantenhub, es resultiert eine schlechte Auflösung der charakteristischen Röntgenabsorptionssignale-Merkmale (RAS)
- eine zu dick präparierte Probe führt nicht nur dazu, dass die transmittierte Intensität geringer wird, sondern auch zu einer Abflachung der Absorptionsstrukturen

Ein Optimum an einzuwiegender Substanz kann folgendermaßen berechnet werden:

$$M = \frac{F \sum_i p_i m_i}{N_A \sum_i p_i \sigma_i(E)} \ln \frac{I_o}{I}$$

F: Fläche des Pellets

N_A : Avogadro-Konstante=6,022·10²³/mol

p_i : prozentualer Anteil des Elementes i

$\ln(I_o/I) = \mu d = 1.5$

$\sigma_i(E)$: Wirkungsquerschnitt für Photoionisation

m_i : Molmasse des Atoms i

Für Messungen an der Si K-Kante, die im Rahmen dieser Arbeit an der ELSA am BN3 (Transmissionmessung) bzw. BN2 (Fluoreszenzmessung) durchgeführt wurden, wurde die Substanz fein zermahlen und danach in einer möglichst homogenen Schicht auf einen mit Kaptonfolie versehenen Metallprobenhalter mit einem Pinsel aufgestreut. Der Probenhalter wird in einem Winkel von 45° zum Strahl in den Strahlengang gebracht.

2.3. Durchführung der XAFS-Messungen

Im Folgenden sollen kurz der prinzipielle Aufbau einer solchen Beamline, die Vorbereitung und der Ablauf der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor und an der ELSA in Bonn skizziert werden. Eine vereinfachte und nicht maßstabsgetreue Skizze über den Strahlengang bei einer Messung ist in Abb.2.5. dargestellt.

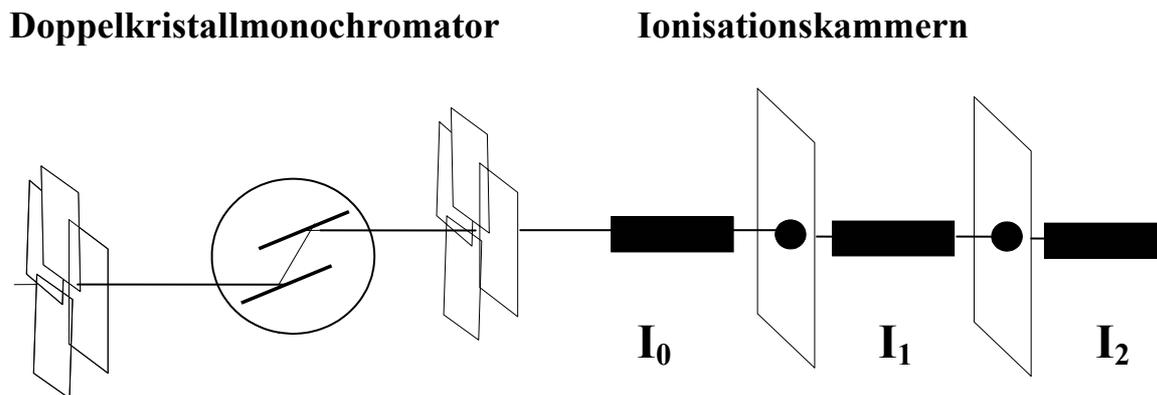


Abb.2.5.: Schematischer Aufbau eines XAFS-Spektrometers mit Doppelkristallmonochromator für die Aufnahme von Spektren in Transmissionsmodus

2.3.1. Messungen am HASYLAB

Als Beamline bezeichnet man das Ensemble aus der zur Erzeugung der Strahlung in den Speicherring eingebauten Vorrichtung, dem Strahlrohr und dem am Ende des Strahlrohrs vorhandenen Spektrometers zur Monochromatisierung und Aufzeichnung der XAFS-Spektren, sowie dem jeweiligen Messexperiment.

Für die XAS-Studien wurden unterschiedliche Methoden angewendet:

- (1) Die Transmissionsmethode: Die Absorption von Seiten der Probe wird gemessen (Proben mit einer Konz. > 2 Gew.-%)
- (2) Die Fluoreszenzmethode: es wird indirekt die Absorption gemessen, durch Detektion des fluoreszierenden Röntgenstrahls, der an der Vorderseite der Probe hervortritt (Proben mit einer Konz. von < 2 Gew.-%). Die üblicherweise verwendeten Detektoren für beide Methoden sind gasgefüllte Ionenkammern.

Zur routinemäßigen Aufnahme von XAFS-Spektren wurden die Spektren für diese Arbeit an den Messplätzen A1 und X1.1 aufgenommen. Die Strahlung wird im Speicherring DORIS III erzeugt, der bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen bei 4.44 GeV und Injektionsströmen von 60 bis 120 mA betrieben wurde. Die Beamlines A1 und X1.1 sind in ihrem prinzipiellen Aufbau gleich. Ein Unterschied im Aufbau ist: am A1 ist die Apparatur evakuiert, während am X1.1 der Monochromator von Stickstoff durchspült ist und ab dem Austrittsfenster die Apparatur sich in Luft befindet. Die Auswahl, der für die jeweiligen Experimente zu benutzenden Beamline, erfolgt anhand der benötigten Energie der Röntgenstrahlung. Weitergehende Informationen zum Aufbau der Beamlines können dem vom HASYLAB herausgegebenen Heft Experimental Stations at HASYLAB entnommen werden.

Beamline A1: An dieser Beamline können zur Zeit XAFS-Spektren im Bereich von 4 bis 25 keV aufgenommen werden. Der Strahl wird von einem Bending Magnet erzeugt und direkt zum Spektrometer geleitet. Zur Monochromatisierung der Strahlung stehen ein Si(111)- und ein Si(311)-Kristallpaar zur Verfügung. Im Energiebereich von 7 bis ca. 10 keV wird der Si(111)-Monochromator oberhalb von 10 keV der Si(311)-Monochromator verwendet. Die Auflösung für den Si(311)-Monochromator beträgt bei 10 keV ca. 1 eV, bei 18 keV ca. 5 eV. Eine Besonderheit dieser Beamline besteht darin, dass auch ein Si(311)-Vierkristallmonochromator in den Strahlengang gebracht werden kann, der eine im Vergleich zu den Zweikristallmonochromatoren erheblich bessere Auflösung der Spektren liefern kann. Dies ist besonders im Hinblick auf eine detailliertere Auswertung des XANES-Bereichs interessant. Die Detektion der Strahlung erfolgt mit Hilfe von kontinuierlich mit N₂, Ar oder Kr durchströmten Ionisationskammern.

Für die Fluoreszenzmessungen am A1 wurde ein 5 SCA (single channel analyser) verwendet, bei dem eine untere und obere Spannung gesetzt wird. Mit diesem Fenster können nur Photonen im ausgewählten Energiebereich gezählt werden. Als Detektor wird ein Halbleiterdetektor (Multipixel-Detektor) verwendet.

Beamline X1.1: An dieser Beamline können XAFS-Spektren im Bereich ab 7 keV aufgenommen werden. Der Strahl wird von einem Bending Magnet erzeugt und direkt zum Spektrometer geleitet. Zur Monochromatisierung der Strahlung stehen ein Si(111)-, ein Si(311)- und ein Si(511)-Kristallpaar zur Verfügung. Im Energiebereich von 7 bis ca. 10 keV wird der Si(111)-Monochromator, von 10 bis 20 keV der Si(311)-Monochromator und ab 20 keV der Si(511)-Monochromator verwendet. Die Auflösungen der erstgenannten Kristallmonochromatoren entspricht den Werten, die bereits für A1 erwähnt wurden. Nach dem Durchgang des Strahls durch den Monochromator wird, tritt auf der Probe ein Photonenfluss von $10^{-8} - 10^{-9}$ Photonen/mm²·0,1%Bandbreite mit einer Strahlbreite von 1,8mm.

An den beiden Beamlines sind jeweils die ersten Monochromatorkristalle wassergekühlt. Dies verhindert ein Aufheizen des Kristalls und damit eine Veränderung seiner Gitterkonstanten, die nach der Braggschen Beugungsbedingung wiederum zu einer Veränderung der vom Monochromator heraus gefilterten Wellenlänge führen würde. Bei allen Messungen wurde der erste Monochromatorkristall zur Unterdrückung von höheren harmonischen Ordnungen der eingestellten Wellenlänge leicht verkippt, so dass nur noch 50 bis 60% der maximal einstellbaren Intensität der Strahlung auf die Probe trafen.

2.3.2. Messungen an der ELSA (Messplätze BN2 und BN3)

Für die Beschreibung der folgenden Messplätze wurden zur Information die Dissertationen von C. Schlieben (1999), D. Kadereit (1996) B. Frenzel (2001) herangezogen. Die Silizium K-Kanten Spektren wurden an den Strahlrohren BN3 und BN2 am Beschleuniger ELSA des Physikalischen Instituts der Universität Bonn aufgenommen. Dort erzeugt der Linac Elektronenpulse mit einer Frequenz von 50 Hz und einer kinetischen Energie von 20 MeV. Diese Elektronenpulse werden in das Synchrotron eingeschossen, hier auf die ELSA-Injektionsenergie von 1.2 GeV (oder 1.6 GeV) hochbeschleunigt, dann aus dem Synchrotron extrahiert und in den ELSA-Ring transferiert. Dort erfahren die Elektronen eine Nachbeschleunigung auf typischerweise 1.6, 1.9, 2.3 oder 2.7 GeV und werden gespeichert. Die Synchrotronstrahlung wird entlang der gekrümmten Elektronenbahn in Dipolmagneten erzeugt.

Die Aufnahmen wurden sowohl in Transmission (Messplatz BN3) als auch in Fluoreszenz (Messplatz BN2) an der ELSA in Bonn durchgeführt. Bei Transmissionsmessungen durchstrahlt das einfallende Licht die Probe unter einem Winkel von 90° . Der nach Durchgang durch die Probe verbliebene Lichtanteil wird in einem, hinter der Probe platzierten Detektor, nachgewiesen.

Messplatz BN2: Bei den Fluoreszenzmessungen am Messplatz BN2, die für niedrigkonzentrierte Elemente angewandt werden, fällt das Licht unter einem Winkel auf die Probe, der in der Nähe des kritischen Winkels liegt. Die infolge des Absorptionsprozesses ausgelöste Fluoreszenzstrahlung, wird mit einem über der Probe platzierten Detektor nachgewiesen (Abb.2.6.).

Silizium zählt zu den leichten Elementen, die eine Kernladungszahl bis hinab zu $Z \geq 14$ und eine geringe Bindungsenergie der Innerschalenelektronen bis hinab zu 1500 eV besitzen. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie an leichten Elementen bzw. Innerschalenelektronen mit geringen Bindungsenergien ist deshalb so schwierig, weil alle im Strahlengang befindlichen Absorber bei diesen Energien besonders wirksam werden. Hier sind zu erwähnen die Fenster, die die einzelnen Bauelemente voneinander trennen und die umgebende Luftatmosphäre. Die verwendeten Fenster bestehen alle aus Polyimid-Folie („Kapton-Folie“). Dieses Problem wurde umgangen, indem die gesamte Wegstrecke, die vom Licht durchlaufen werden muss, auf Vorvakuum abpumpbar ist. Damit reduziert sich die Absorption um einen Faktor 10^4 .

Im Zusammenhang mit der Fluoreszenzspektroskopie ist weiter zu berücksichtigen, dass die Fluoreszenzausbeute mit der Kernladungszahl fällt. Somit liegt die ausgelöste Fluoreszenzstrahlung energetisch unterhalb der Energien der Anregungsstrahlung; die Absorption in der Luft zwischen Probenoberfläche und Fluoreszenzdetektor bzw. Probenoberfläche und Ionisationskammer kommt noch stärker zum Tragen. Der hier verwendete NaJ(Tl)-Szintillationsdetektor, abgeschlossen durch ein Berylliumfenster, trägt zusätzlich zur Absorption bei. Da der NaJ(Tl)-Detektor nicht bepumpbar ist, wurde die Goniometerkammer mit einer Heliumatmosphäre gespült. Die Absorption von Licht der Energie 1800 eV ist im Helium viel geringer als in Luft.

Messplatz BN3: Der für die Experimente verwendete Röntgenstrahl aus dem Kontinuum der Synchrotronstrahlung wird vom Kollimator und vom Eintrittsspalt in seiner Strahlbreite und –höhe begrenzt ($10 \cdot 1 \text{ mm}^2$). Das zur Verfügung stehende Energieintervall ist abhängig vom Netzebenenabstand d_{hkl} der verwendeten Kristalle und vom Winkel ϕ der einfallenden Synchrotronstrahlung ($\phi_{\min} = 13^\circ$ und $\phi_{\max} = 65^\circ$). Der Röntgenstrahl erfährt an einer Netzebenenschar im ersten Kristall des Monochromators vom Lemmonier-Typ (Lemmonier et al., 1978) eine Beugung nach dem Bragg-Gesetz:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

mit n: Beugungsordnung

λ : Wellenlänge

d_{hkl} : Netzebenenabstand im Kristall

ϕ : Winkel der einfallenden Synchrotronstrahlung zur Netzebene

Der monochromatisierte Röntgenstrahl verlässt nach der Reflexion am zweiten Kristall höhenversetzt den Monochromator durch den Austrittsspalt und gelangt in ein Zwischenstück. Hinter diesem befindet sich ein Kapton-Fenster zur Trennung des ELSA-Vakuums von den Ionisationskammern und der Probenzelle. Die Ionisationskammern können für Messungen luftempfindlicher Substanzen oder zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses und zur Erhöhung des Absorptionskontrastes mit verschiedenen Gasen gefüllt werden. Mit zwei

zusätzlich einbaubaren Kapton-Fenstern wird dann verhindert, dass sich das Vakuum der Probenzelle verändert. In einem Transmissionsexperiment dient die Ionisation der Gasmoleküle durch die Synchrotronstrahlung zur Registrierung der Intensität des Röntgenstrahles: In der Monitorkammer wird der Primärstrahl und in der Detektorkammer der durch die Absorption der Probe geschwächte Strahl nachgewiesen. Die Ionisationskammer-Ströme fließen in Strom/Spannungskonverter (Elektrometer-Vorverstärker EP 112, Fa. Balzers), die zusammen mit dem Elektrometer-Kontroller QME 311 einen kompletten Nachweisverstärker für kleinste Ströme darstellen. Die Ausgangsspannungen (0-10 V) werden von einer Einsteckkarte im Messrechner erfasst und mit Hilfe einer eigens dafür erstellten Software weiterverarbeitet. Vor jeder Messung wird der Dunkelstrom gemessen und als Offset von den eigentlichen Messwerten subtrahiert. Das von Reich geschriebene und von Modrow erweiterte Messprogramm (Reich, 1994; Modrow, 1997) übernimmt Experimentsteuerung und Messdatenerfassung.

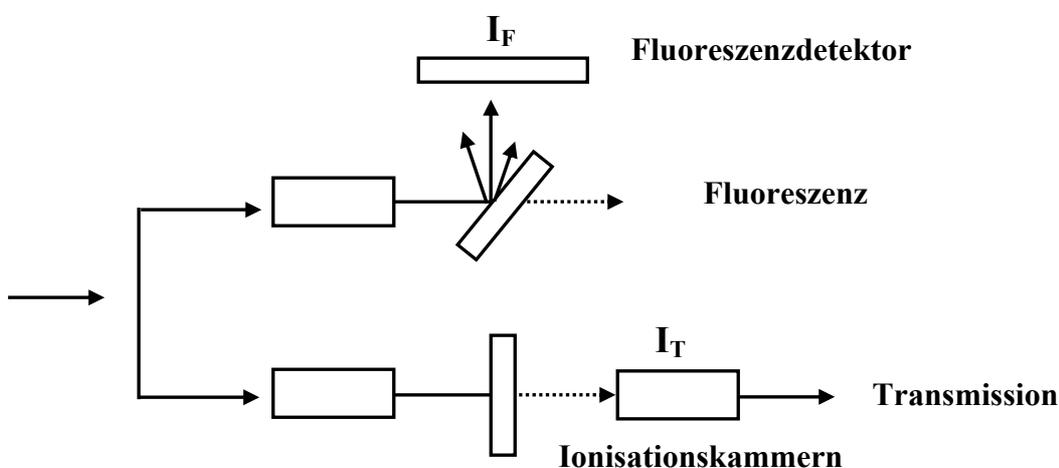


Abb.2.6.: Experiment-Schema für XAS-Messungen (Vergleich des experimentellen Aufbaus bei Transmissions- und Fluoreszenzmessungen).

2.4. Auswertung der XAFS-Daten

Um die in den XAFS-Spektren vorhandenen Informationen zu erhalten, müssen die am Synchrotron erhaltenen Rohdaten zunächst bearbeitet werden. Eine übersichtliche Anleitung zur Bearbeitung der Rohspektren ist in Abb.2.8. gezeigt. Die allgemeine Vorgehensweise ist dabei nahezu unabhängig vom jeweils untersuchten System bzw. des zur Aufnahme der Spektren eingesetzten experimentellen Aufbaus. Unterschiede treten nur in der konkreten Durchführung einzelner Schritte auf. Ausführliche Anleitungen zur Auswertung von XAFS-Daten finden sich in z.B. in Teo, B.K., (1986)

2.4.1. Energiekalibrierung

Der erste Schritt bei der Auswertung von XAFS-Spektren ist die Kalibrierung der Energieskala. Die bei der Aufnahme der Spektren erhaltenen Energiewerte sind meistens um einen (geringen) Betrag gegenüber den „wahren“ Energiewerten als Folge der Monochromatisierung der Strahlung durch Doppelkristallmonochromatoren verschoben, bei der die direkte Beziehung zwischen Ablenkungswinkel und Wellenlänge der Strahlung verloren geht. Dies kommt daher zustande, dass die höheren Ordnungen im reflektierten

Strahl nicht nur eine kleine Winkeldivergenz haben, sondern auch gegenüber der Grundwelle wegen der unterschiedlichen Brechung an der Kristalloberfläche winkelveschoben sind. Bei den üblichen Doppelkristallmonochromatoren mit parallelen Kristallen, bei denen der zweifach reflektierte Strahl parallel zum einfallenden Strahl ist, kann dies zur Unterdrückung der Harmonischen ausgenutzt werden. Hierzu werden beide Kristalle um einen geringen Betrag gegenüber ihrer Parallelstellung verkippt („detuned“), was noch zu einer weitgehenden Überlappung der Grundwelle, aber einer weitgehenden Unterdrückung der Oberwellen führt. Die Feststellung des Betrages der Verschiebung und damit die Kalibrierung kann auf zweierlei Arten erfolgen:

- Durch simultane Aufnahme des Spektrums einer Referenzsubstanz mit bekannter Kantenlage und anschließender Korrektur der Energieskala des Probenspektrums (nur im Transmissionsmodus möglich).
- Durch Messung eines Spektrums einer Referenzsubstanz mit bekannter Kantenlage in regelmäßigen Abständen zwischen den Probenspektren und anschließender Extrapolation des Verschiebungsbetrags auf die Probenspektren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der überwiegende Teil der Messungen im Transmissionsmodus durchgeführt, daher erfolgte die Energiekalibrierung in der Regel auf die erste Art. Als Energiereferenzprobe wird dazu eine Substanz gewählt, die ein Element enthält das eine Absorptionskante im zu vermessenden Energiebereich besitzt. Dies ist natürlich immer der Fall, wenn die Energiereferenz dasselbe Element wie die Probe enthält, z.B. eine Fe-Folie als Referenz für Fe-haltige Proben. Am Messplatz BN3 in Bonn erfolgte die Energiekalibrierung auf die zweite Art.

2.4.2. Untergrundkorrektur

Mit Hilfe des Programms AUTOBK, das von der Universität Washington (Version 2.61; von M. Newville) stammt, wird der Untergrund bestimmt, ausgehend von folgender Beziehung:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}$$

E_0	= Energie an der Absorptionskante
$\mu_0(E)$	= Untergrundabsorption, d.h. der Absorptionskoeffizient eines isolierten Atoms
$\mu(E)$	= Absorption des Rohspektrums

Eine Normierung mit einem energieabhängigen Untergrund wird als nicht notwendig betrachtet, weil die Energieabhängigkeit von $\mu_0(E)$ in der Regel mit der des Detektors vergleichbar ist. Die Untergrundkorrektur verläuft in drei Schritten:

Bestimmung von E_0 (Hälfte des Kantensprungs)

Bestimmung der Normierungskonstante $\mu_0(E_0)$ (wird aus der Differenz der Absorption vor der Kante und der Untergrundfunktion $\mu_0(E)$ erhalten, nachdem diese bestimmt worden ist.

Approximation des Untergrunds mittels kubischer Spline-Funktionen

$\chi(E)$ wird auf $\chi(k)$ umgewandelt.

Zum Starten des Programms benötigt man die Steuerdatei `autobk.inp` und die Datei mit den Messwerten. Die Messdatei kann entweder als Binärdatei (UWXAFS-Format) oder im ASCII-Format eingesetzt werden. Die ASCII-Datei muss aus zwei Datenspalten für E in eV und $\mu(E)$ bestehen, d.h. ein Datenpunkt pro Zeile, und die Extension `*.dat` besitzen. Die Steuerdatei (`autobk.inp`) wird im Anhang A1 gezeigt.

Das Programm approximiert die Untergrundfunktion durch ein Polynom, das aus mehreren Spline-Funktionen zusammengesetzt wird. Dieses Polynom wird durch Fourier-Analyse so optimiert, dass die Fourier-transformierte, nicht-phasenkorrigierte EXAFS-Funktion im Bereich kleiner r -Werte möglichst geringe Abweichungen vom tatsächlichen Untergrund zeigt. Dazu wählt man den r -Bereich so, dass in diesem Intervall keine reellen EXAFS-Oszillationen auftreten können. Außerdem muss der $rbkg$ -Wert so gewählt werden, dass der zugehörige Funktionswert viel kleiner als das Maximum der ersten reellen Schale ist; $rbkg$ muss also kleiner sein als der nicht-phasenkorrigierte Abstand der ersten Rückstreuerschale. Zu beobachten ist, dass der Bereich mit $r \leq rbkg$ nicht in die EXAFS-Funktion eingeht. Wählt man $rbkg$ zu hoch, so schneidet man damit EXAFS-Informationen weg.

Um den Nahkantenbereich zu betonen, sollte die k -Wichtung gleich 0 oder 1 gesetzt werden, denn in diesem Gebiet ist die Untergrundkorrektur am schwierigsten. Für k_{min} wählt man Werte zwischen 1.5 und 3 \AA^{-1} – je nach Qualität der Daten –, um den XANES-Bereich wegzuschneiden; k_{max} sollte das Gebiet begrenzen, in dem EXAFS-Oszillationen erkennbar sind. Bei den Si K-Kanten Spektren stellte sich heraus, dass eine gute Auflösung des ersten Peaks nur dann erreicht wird, wenn man k_{min} sogar höher wählt (zwischen 4 \AA^{-1} und 5 \AA^{-1}). AUTOBK erstellt folgende Ausgabedateien: eine Protokolldatei `autobk.log` die alle berechneten und die Eingabeparameter auflistet, eine Datei für die $\chi(k)$ -Funktion mit der Extension `k.chi` und eine Datei für die Untergrundfunktion mit der Extension `e.bkg`. Alle Ausgabedateien haben dasselbe Format wie die Messdatei.

2.4.3. Bearbeitung und Umrechnung der Spektren

Nach der Normierung der Spektren wird der XANES-Bereich, der sich etwa von 20 eV vor bis 50 eV nach der Kante erstreckt, zunächst heraus vergrößert. Um die Spektren nach dem sogenannten chemischen Ansatz durch die vergleichende Betrachtung von Vergleichssubstanz und Probenspektren, im Detail auszuwerten, ist es oft zweckmäßig, die im Vorkantenbereich oder an der Kante selbst auftretenden Absorptionsbanden durch Anpassung von Lorentz- oder Gauß-Funktionen zu modellieren. Der Kantensprung selbst wird dabei im Allgemeinen durch arctan-Funktionen beschrieben. Die einzelnen Banden können dann bestimmten elektronischen Übergängen zugeordnet werden, und daher erlaubt der Vergleich ihrer Intensität bzw. ihrer energetischen Lage Rückschlüsse auf die elektronische Struktur und damit auch auf den chemischen Zustand der Absorberatome zu ziehen. Für die Interpretation der Banden lassen sich folgende allgemeine Prinzipien angeben:

- Intensitätsverringierungen weisen entweder auf eine zunehmende Besetzung der den Endzuständen der elektronischen Übergänge entsprechenden Orbitale hin oder können auch von Symmetrieänderungen im Koordinationspolyeder um die Absorberatome bewirkt werden
- Die Verbreiterung von Banden kann meist auf eine verstärkte Wechselwirkung der Endzustandsorbitale mit Orbitalen von Nachbaratomen zurückgeführt werden.
- Die Lage der Absorptionskante selbst ermöglicht die Bestimmung des Oxidationszustands der Absorberatome, da bei zunehmend positiver Ladung des Absorberatoms, d.h. höherer Oxidationszahl, das Kernpotential schlechter abgeschirmt

wird. Die dadurch bewirkte Absenkung der Orbitalenergien, der kernnahen Anfangszustände, bewirkt dann die Verschiebung der Kantenlage zu höheren Energien.

Um die Informationen der im EXAFS-Bereich auftretenden Oszillationen des Absorptionskoeffizienten zu erfassen, sind eine Reihe einzelner mathematischer Schritte zur Umwandlung bzw. Umrechnung der Spektren notwendig. Man geht dabei im Wesentlichen von den normierten Spektren aus, die man wie oben beschrieben erhält. Diese werden dann nach Festsetzen der Kantenlage E_0 in den k -Raum transformiert. Die EXAFS-Oszillationen in reiner Form – die sogenannte $\chi(k)$ -Funktion – werden dann durch Subtraktion der als glatt verlaufend angenommenen Untergrundabsorption extrahiert. Diese Funktion wird je nach Art der rückstreuenden Atome mit verschiedenen Potenzen von k gewichtet. Im Folgenden werden diese einzelnen Schritte detailliert beschrieben; in Abbildung 2.7. (a) – (g) sind sie am Beispiel des Spektrums von Zinkit graphisch dargestellt.

Festsetzen des E_0 -Wertes und Konvertierung in den k -Raum: Um die unten beschriebene Fourier-Transformation der EXAFS-Spektren durchführen zu können, müssen die Spektren zunächst vom Energieraum in den k -Raum umgerechnet werden. Dies geschieht nach der Gleichung:

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(E - E_0)} = \frac{2\pi}{\lambda}$$

k : Wellenvektor des Photoelektrons

m_e : Masse des Elektrons

\hbar : reduziertes Plancksches Wirkungsquantum

E : Energie der eingestrahlten Röntgenstrahlung

E_0 : Benötigte Energie zur Überwindung des Kernpotentials (Kantenlage)

E_0 ist der Wert, ab dem das Photoelektron als „frei“, d.h. nicht mehr dem Potential des Absorberatoms unterworfen, betrachtet werden kann. $E - E_0$ entspricht dann nach Gleichung:

$$E_{kin} = E_{phot} - E_0$$

E_{kin} : kinetische Energie der Photoelektronen

E_{phot} : Energie der eingestrahlten Photonen

E_0 : Bindungsenergie der Photoelektronen (entspricht definitionsgemäß der Kantenlage) der kinetischen Energie des freien Elektrons.

Als Funktionen werden üblicherweise spline-Funktionen oder Polynomfunktionen mit Ordnungen von etwa 4 bis 10 verwendet. Die Spektren können auch in einzelne Bereiche eingeteilt werden, an die die Funktionen dann (evtl. mit unterschiedlicher Gewichtung) angepasst werden. Die ermittelte Funktion wird anschließend vom Spektrum abgezogen und die Werte noch durch Division durch den jeweiligen μ_0 -Wert normiert. Dies entspricht dem mathematischen Ausdruck:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)}$$

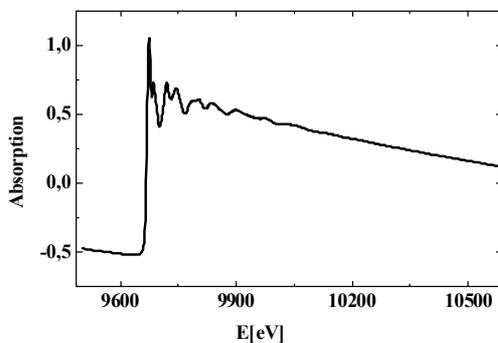
$\mu(k)$: Absorption der Probe als Funktion des Wellenvektors

$\mu_0(k)$: Absorption ohne EXAFS-Oszillationen

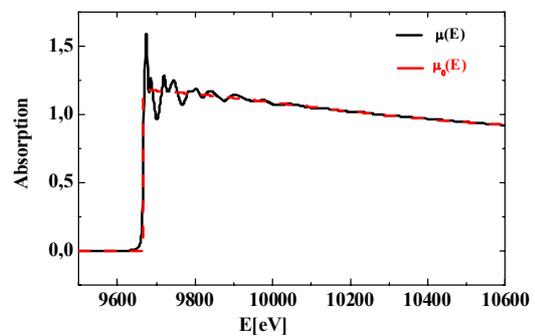
$\chi(k)$: Normierte EXAFS-Oszillationen (Interferenzfunktion)

Man erhält so die Funktion $\chi(k)$, die den (normierten) Anteil der durch die das Absorberatom umgebenden Atome verursachten Oszillationen des Absorptionskoeffizienten (EXAFS-Oszillationen) darstellt. Diese Funktion, die auch als Interferenzfunktion bezeichnet wird, enthält nun die gesamten Informationen, die im EXAFS-Teil der XAFS-Spektren enthalten sind, nämlich Art, Anzahl, Abstand und Schwingungszustand bzw. Ordnungsgrad der das Absorberatom umgebenden Atome.

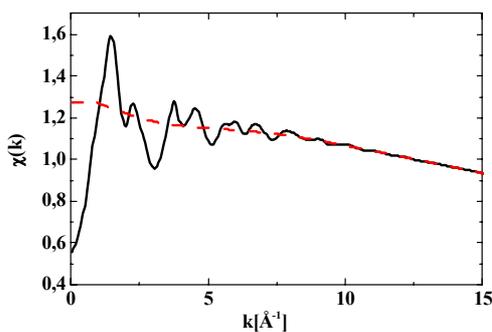
Gewichtung: Um den starken Abfall der EXAFS-Oszillationen mit zunehmendem k auszugleichen, wird die $\chi(k)$ -Funktion vor der nachfolgenden Fourier-Transformation gewichtet, d.h. mit k oder einer Potenz von k multipliziert. Die Stärke der Gewichtung ist abhängig vom Streuvermögen der rückstreuenden Atome, das mit steigender Atommasse zunimmt. So werden Spektren, die hauptsächlich von schwachen Rückstreuern (Elemente bis zur Kernladungszahl $Z = 36$) verursacht sind, normalerweise mit k^3 gewichtet, Spektren von mittelstarken Streuern ($36 < Z < 57$) mit k^2 und Spektren von starken Streuern (ab $Z=57$) mit k^1 . Wichtig ist in diesem Zusammenhang, dass innerhalb einer Versuchsreihe alle Spektren gleich gewichtet werden, um eine möglichst gute Vergleichbarkeit der ermittelten Strukturparameter zu gewährleisten.



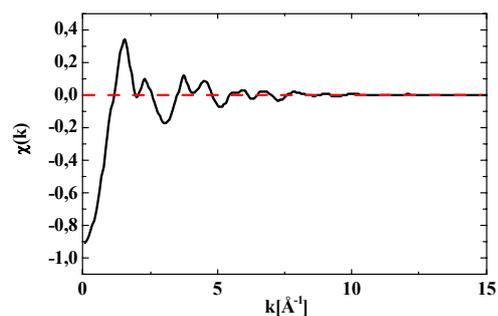
(a)



(b)



(c)



(d)

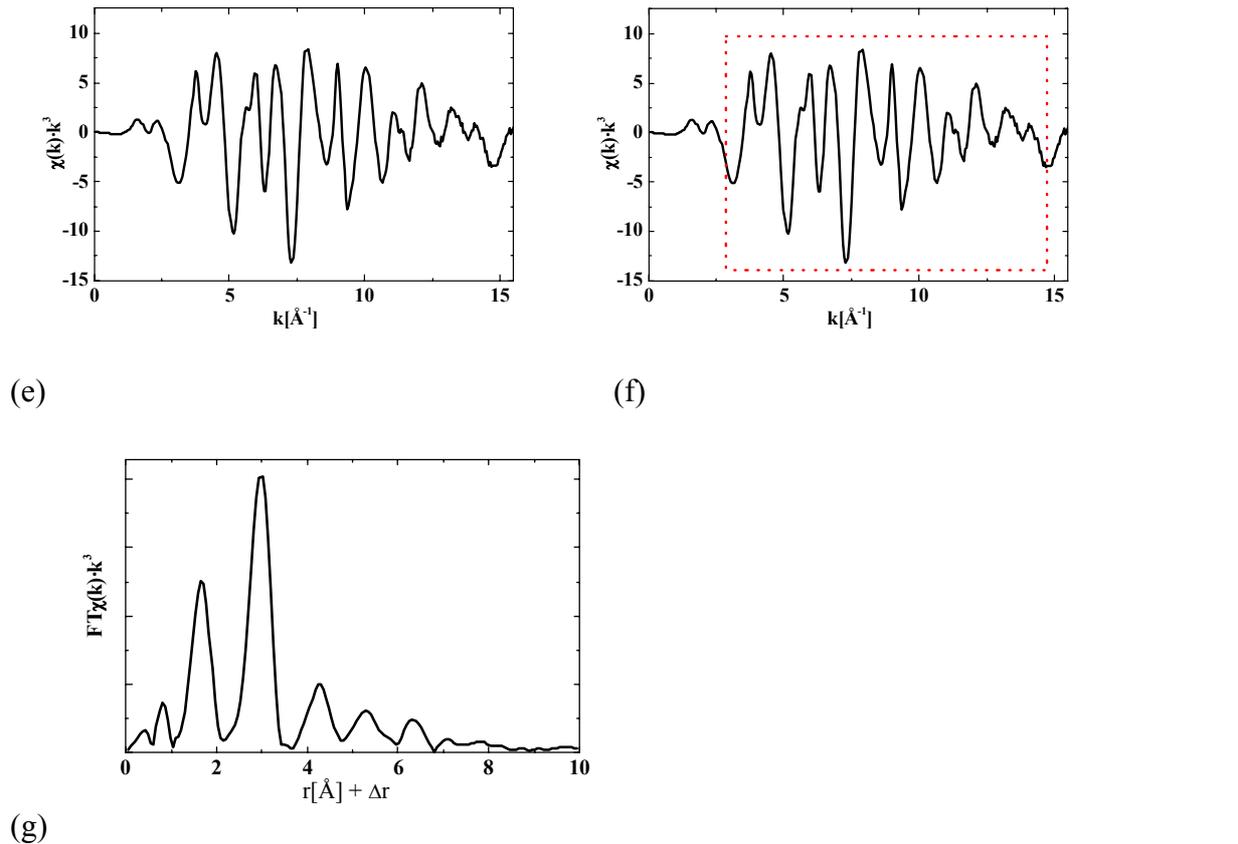


Abb.2.7.: Bearbeitung und Umrechnungen des Zn K-Kanten-EXAFS-Spektrums von ZnO (298,15 K):

- (a) Energiekalibrierung durch Anwendung des aus der Referenzprobe ermittelten Verschiebungsbetrags der Energieskala (hier bereits erfolgt)
- (b) Subtraktion des monoton verlaufenden Untergrundabsorptionssignals vom Spektrum
- (c) μ_0 -Fit
- (d) $\chi(k)$ nach Subtraktion von μ_0
- (e) Gewichtung der $\chi(k)$ mit k^3
- (f) EXAFS-Funktion nach der Untergrundkorrektur des Absorptionsspektrums (gewichtet mit k^3) zusammen mit einer möglichen Fensterfunktion zur Auswahl eines geeigneten Bereichs für die Fouriertransformation
- (g) Betrag der Fourier-Transformierten

2.4.4. Bestimmung der strukturellen Parameter

Um die strukturellen Parameter wie Art, Anzahl, Abstand, Schwingungszustand und Ordnungsgrad der rückstreuenden Nachbaratome zu erhalten, wird entweder die aus dem jeweiligen Spektrum der zu untersuchenden Substanz extrahierte $\chi(k)$ -Funktion direkt verwendet (Curve-Fitting-Technik) oder noch weiteren mathematischen Umformungen unterworfen (Fourier-Transformationsmethode). Beide Methoden haben Vor- und Nachteile, die ausführlich in Teo, (1986) und Koningsberger & Prins (1988) diskutiert sind. Einen Kompromiss zwischen diesen Techniken stellt die sogenannte Fourier-Filter-Technik dar, die im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich verwendet wurde und daher im Folgenden vorgestellt werden soll. Zunächst wird die (gewichtete) $\chi(k)$ -Funktion mit Hilfe einer Fourier-Transformation in den R-Raum transformiert. Die Peaks in der Fourier-Transformierten werden einzelnen „ausgeschnitten“ in den zu untersuchenden R-Bereich und wieder in den k -Raum zurück transformiert. Auf diese Weise erhält man $\chi'(k)$ -Funktionen, auch Rücktransformierte genannt, die nur noch von der Rückstreuung einzelner Koordinationsschalen abhängen und aus denen man die strukturellen Parameter gewinnt. Dabei werden zuerst Phasen- und Amplitudenfunktionen des oder der entsprechenden Absorberatom/Rückstreuerpaare in die EXAFS-Formeln eingesetzt und anschließend die Formel durch Variation der Parameter an die experimentelle Rücktransformierte mit Hilfe eines least-squares-Fits angepasst.

Fourier-Transformation (FT): Nach der Gewichtung der $\chi(k)$ -Funktion wird zunächst ein Bereich ausgewählt, der dann Fourier-transformiert werden soll (Abb.2.7.(g)). Dabei ist zu beachten, dass am „unteren Ende“ der Bereich bis etwa 2 \AA^{-1} , bei schweren Rückstreuern auch 3 \AA^{-1} oder mehr, nicht mit in die Transformation miteinbezogen wird, da dieser im Allgemeinen noch mit erheblichen Anteilen an Mehrfachstreuung behaftet sein kann und somit die Interpretation der Spektren im Bild der Einfachstreuung beeinträchtigen würde. Das „obere Ende“ sollte möglichst hoch gewählt werden, um eine gute Auflösung der Peaks in der FT zu erhalten: man schneidet daher gewöhnlich dort ab, wo das Signal-zu-Rausch-Verhältnis so schlecht geworden ist, dass keine Oszillationen mehr zu erkennen sind. Bei schlechten Daten und/oder schwachen Rückstreuern kann dieses Ende bereits unter 10 \AA^{-1} , bei sehr guten Daten aber auch erst bei 20 \AA^{-1} liegen. Die Fourier-Transformation wird normalerweise unter Einbeziehung einer sogenannten Fensterfunktion durchgeführt, die Abbrucheffekte aufgrund des abrupten Abschneidens der Oszillationen und des kleinen Transformationsbereichs abmildern soll. In der vorliegenden Arbeit wurden die Transformationen mit Hilfe der Kaiser-Funktion durchgeführt. Der mathematische Ausdruck für die Fourier-Transformation lautet:

$$FT(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} W(k) k^n \chi(k) e^{2ikR} dk$$

$FT(R)$: Fourier-Transformierte im R-Raum

$\chi(k)$: EXAFS-Modulationen im k-Raum

k : Wellenvektor

$W(k)$: Fensterfunktion („Window-Function“)

Die in [Å] angegebenen Abstandswerte in dieser Fourier-Transformierten entsprechen noch nicht den wahren Abstandswerten der rückstreuenden Atome, sondern liegen noch um etwa 0.3 bis 0.5 Å zu niedrig. Dies kommt daher, dass die Phasenverschiebung noch nicht berücksichtigt ist, die die Elektronenwellen beim Austritt aus dem Potential des Absorberatoms, bei der Streuung am Potential der Nachbaratome und beim Wiedereintritt in das Potential des Absorberatoms erleiden. Die wahren Abstandswerte werden also erst durch die unten beschriebenen Fits mit Phasen- und Amplitudenfunktionen erhalten. Daher werden in dieser Arbeit die Abzissen der nicht phasenverschiebungskorrigierten Fourier-Transformierten mit dem Symbol „ $r+\Delta r$ “ gekennzeichnet.

„Ausschneiden“ der Peaks, Fourier-Filtern: Als Fourier-Filtern bezeichnet man die Technik zur Extraktion der strukturellen Parameter aus den EXAFS-Daten, bei der man aus der in den r-Raum Fourier-Transformierten Gesamt- $\chi(k)$ -Funktion einzelne Peaks „ausschneidet“ und diese dann in den k-Raum zurück transformiert. Da auf diese Weise die Zahl der in den Fits zu variierenden Parameter stark reduziert wird, stellt dies einen Vorteil im Vergleich zu anderen Techniken dar, wie z.B. dem direkten Curve fitting, bei denen die Parameter aller Rückstreuer direkt aus der gewichteten $\chi(k)$ -Funktion gewonnen werden. Zusätzlich bietet das Fourier-Filtern den Vorteil, dass vorhandenes Rauschen aus den Daten herausgefiltert wird.

Der letzte und entscheidende Schritt zur Gewinnung der strukturellen Parameter aus den EXAFS-Daten ist ein least-square-Fit der EXAFS-Formel an den Verlauf entweder der „ursprünglichen“ $\chi(k)$ -Funktion oder der mittels Fourier-filtern gewonnenen rücktransformierten $\chi'(k)$ -Funktion. Dazu müssen Phasen- und Amplitudenfunktionen für das oder die Absorberatom/Rückstreuerpaar(e) und passende Startwerte für die strukturellen Parameter in die EXAFS-Formel eingesetzt werden, die dann im Fit variiert werden. Die für jedes Absorberatom/Rückstreuerpaar einzeln zu bestimmenden Phasen- und Amplitudenfunktionen können prinzipiell nach zwei Methoden erhalten werden, die in Abb.2.9. als Fließschema mit den wichtigsten Schritten nochmals zusammengefasst sind:

- (a) Sie werden theoretisch berechnet mit Hilfe von Amplituden- und Phasenfunktionen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein großer Teil der EXAFS-Fits mit Hilfe von Phasen- und Amplitudenfunktionen durchgeführt, die mit dem Programmpaket FEFF 6.01 berechnet wurden. Dieses Programmpaket liefert Funktionen, die den experimentell ermittelten Phasen- und Amplitudenfunktionen am nächsten kommen. Somit können die strukturellen Parameter der untersuchten Substanzen mit Hilfe der FEFF-Fits innerhalb recht enger Fehlergrenzen erhalten werden.

- (b) Sie werden für ein bestimmtes Absorberatom/Rückstreuerpaar aus dem Fouriertransformierten Spektrum einer Vergleichssubstanz bekannter Struktur durch Fourier-Filtern, des zu der entsprechenden Koordinationsschale gehörenden Peaks, gewonnen. Dazu werden aus der Rücktransformierten, durch die Eingabe der strukturellen Parameter wie Art, Anzahl, Abstand und evtl. auch Schwingungsverhalten der rückstreuenden Atome in die EXAFS-Formel, die Phasen- und Amplitudenfunktionen extrahiert (experimentelle Phasen- und Amplitudenfunktionen). Hierbei sollten die Vergleichssubstanzen und die zu untersuchenden Substanzen eine möglichst große chemische Ähnlichkeit besitzen.

Beide Methoden haben Vor- und Nachteile. Ein großer Vorteil der berechneten Funktionen ist, dass keine Vergleichssubstanz vorhanden sein muss, um die strukturellen Parameter unbekannter Substanzen zu erhalten. Ein Nachteil der berechneten Funktionen ist, dass der Amplitudenreduktionsfaktor S_0^2 nicht bekannt ist und somit ein weiterer Parameter in die Fits aufgenommen werden muss, der sehr eng mit der Koordinationszahl korreliert. In FEFF6.01 werden aber meistens tabellierte Werte von S_0^2 genommen (Teo, 1986 S.88)). Zur Durchführung der Berechnungen von Phasen- und Amplitudenfunktionen mit FEFF wird zunächst eine Eingabedatei mit der Angabe eines Absorberatoms in der zu erwartenden geometrischen Anordnung um das Absorberatom erstellt. Dies kann manuell geschehen oder man kann auf das mit im FEFF-Programmpaket enthaltene Programm ATOMS zurückgreifen, das für kristalline Substanzen aus der Angabe von Raumgruppe, Gitterkonstanten und Atomparameter der gewünschten Substanz (atoms.inp file; Anhang A2) eine FEFF-Eingabedatei (feff.inp file; Anhang A3) erstellt. FEFF rechnet dann für jeden einzelnen der möglichen Einfach- und Mehrfachstreuwege bis zu einer vorgegebenen Maximallänge der Streuwege Phasen- und Amplitudenfunktionen aus, die als einzelne Dateien („FEFFxxxx.dat“) erhalten werden. In einer Übersichtsdatei („chi.dat“; Anhang A4) werden sämtliche Streuwege mit relativen Amplituden und weiteren Informationen wie effektive Streuweglänge, Häufigkeit „entarteter“ Streuwege und Anzahl der Einzelwege, die einen Streuweg bilden, aufgelistet. Diese Streuwege können dann auch einzeln zur Auswertung der EXAFS-Spektren herangezogen werden, was besonders bei unklarem Ursprung von Peaks in der Fourier-Transformierten von Bedeutung ist. In einer Eingabedatei (feffit.inp) werden die für den Fit relevanten Streuwege eingegeben. Weiterhin wird der k -Bereich in dem die mit $k = 1$ gewichtete $\chi(k)$ -Funktion rücktransformiert wird und der Fitbereich im r -Raum angegeben. Im Falle des Hardystonits wurde das mit $k = 1$ gewichtete $\chi(k)$ -Spektrum (feffit.inp file; Anhang A5) im k -Bereich von 2.5 bis 12 \AA^{-1} Fouriertransformiert und im r -Raum gefittet. Hierbei wurden der Debye-Waller Faktor σ , das E_0 und die Abstände zum Verfeinern freigegeben, während das S_0^2 auf 0.9 festgesetzt wurde. In diesem Fall sind E_0 und σ für jeden Pfad identisch. Je nach Problemstellung wurde σ auch für jeden Pfad variiert. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind unter der Ausgabedatei feffit.log zu finden (Anhang A6). Der Verfeinerungsfaktor („r-factor“) liegt bei einem sehr guten Wert von 0.002 wie auch aus dem Fit im r -Raum zu ersehen ist (Anhang A7). Die Streuwege, die für den Fit benutzt wurden, sind aus der Ausgabedatei (feffit.log) zu entnehmen und werden in Kapitel 3 nochmals näher erläutert. Ist jedoch die Natur der rückstreuenden Atome nicht bekannt, kann man durch Fits mit Phasen- und Amplitudenfunktionen für verschiedene Rückstreuer an die Rücktransformierte versuchen, die Natur der Rückstreuer zu bestimmen.

Dabei kann nur grob zwischen verschiedenen Elementen unterschieden werden, etwa zwischen Homologen aus verschiedenen Perioden, da sich die Phasen- und Amplitudenfunktionen für im Periodensystem benachbarte Elemente stark ähneln. Indizien für „falsche“ Phasen- und Amplitudenfunktionen sind z.B. E_0 -Shifts mit Beträgen von deutlich über 5 eV.

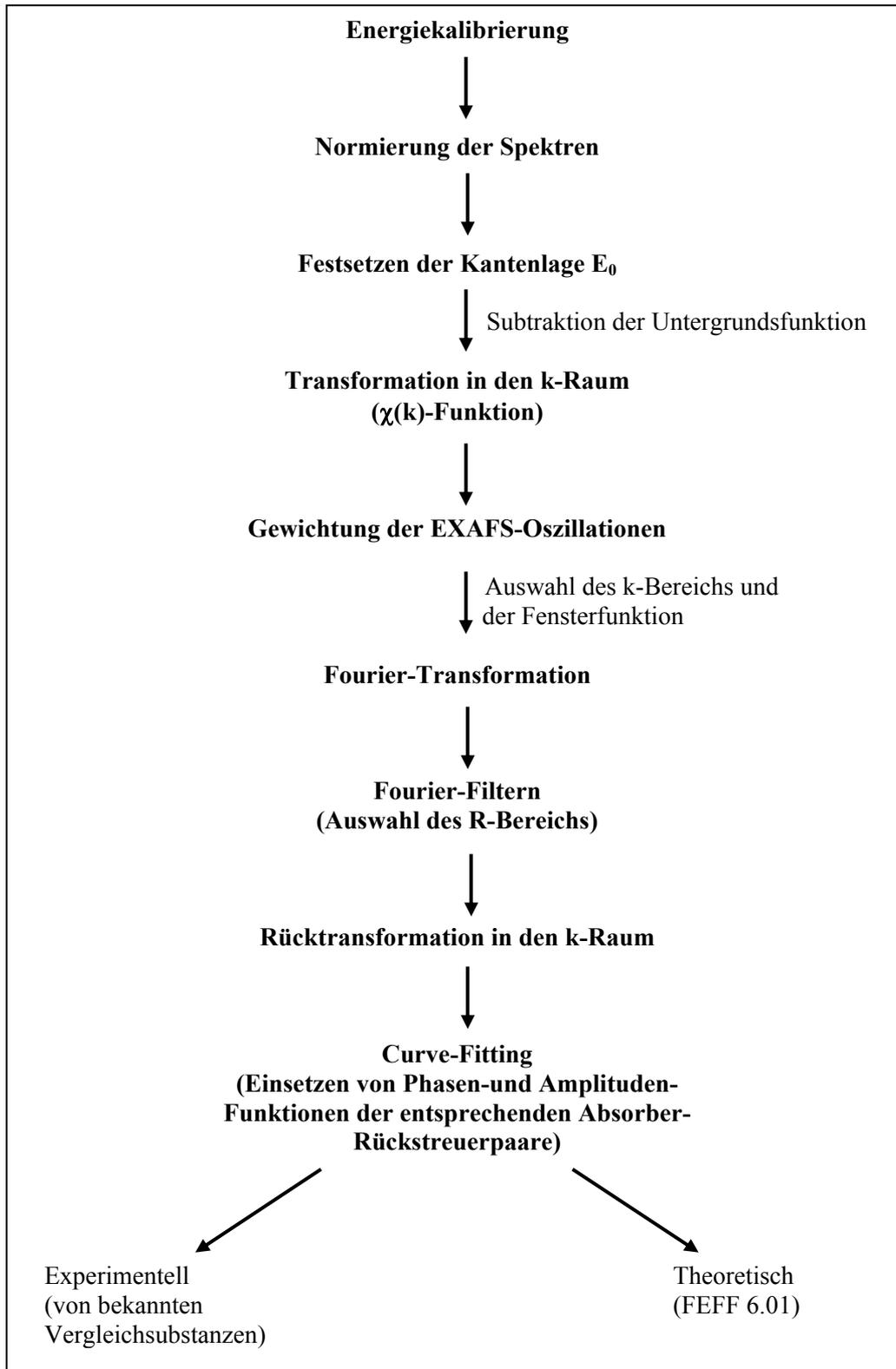


Abb.2.8.: Fließschema zur Bearbeitung der gemessenen Rohspektren.

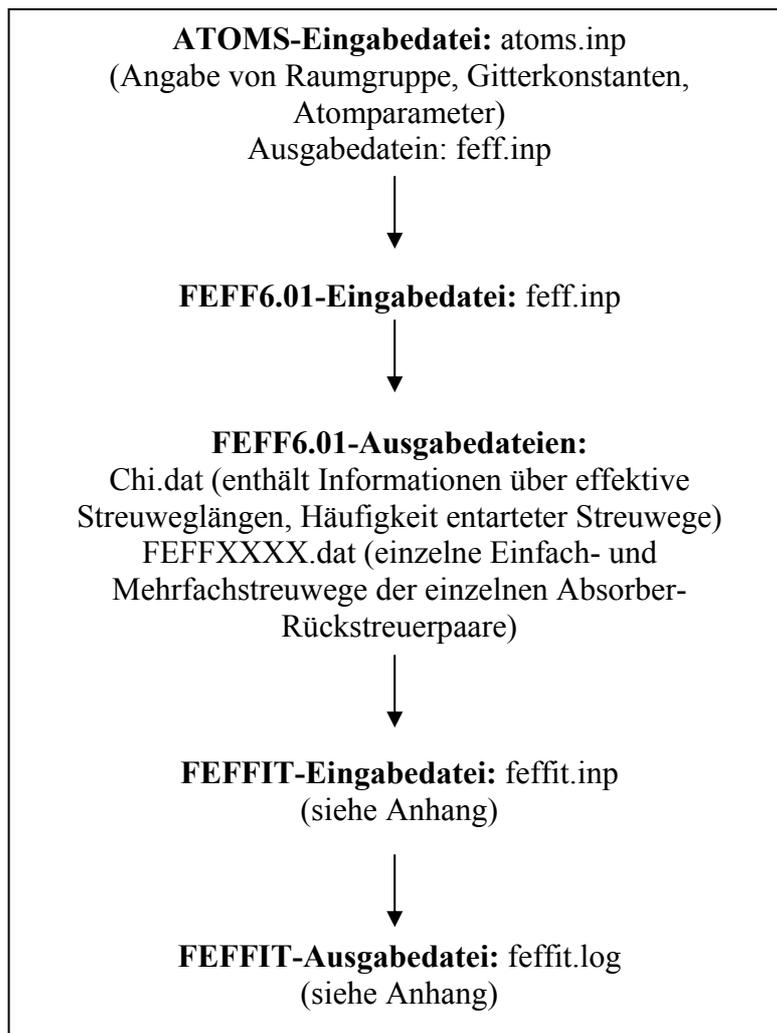


Abb.2.9.: Theoretische Ermittlung der Phasen- und Amplitudenfunktionen mit Hilfe des UWXAFS-Programmpaketes

3 ZN- UND PB-DOTIERTE CALCIUMSILIKATHYDRAT-PHASE

3.1. Forschungsstand

Bisher sind zahlreiche Veröffentlichungen über die Charakterisierung von Bindungszuständen der chemischen und physikalischen Wechselwirkung und der Auslaugungsmechanismen erschienen. Es wird berichtet, dass Zink die Polymerisation des Silikatgerüsts in der CSH Phase und damit verbunden das Abbinden („Hartwerden“) von Zement verhindert (Ortego et al., 1991; Rossetti et al., 1995; Nocum-Wczelik et al. 1995).

XPS und SEM/EDS Studien zeigten, dass Zink am Anfang der Reaktion und bei Zimmertemperatur bevorzugt an der Oberfläche der Zementkörner angelagert wird. Die negativ geladenen Zementoberflächen, die als Bronsted-Säure im alkalischen Milieu wirken, adsorbieren die CaZn(OH)^{3+} Spezies an der Oberfläche. Durch diesen Ladungsausgleich bildet sich an der Oberfläche eine Zinkatschicht als Schutzfilm für weitere Hydratation. FTIR Studien identifizierten es als die $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Ausfällung (Mollah et al., 1995). Lieber und Gebauer (1967, 1969) haben anhand der Röntgendiffraktogramme gezeigt, dass sich die gelösten Ca-Ionen der C_3S Klinkerphase (Alit) mit den Zinkionen zur Calciumzinkat-Phase binden. Nachdem das gesamte Zink in der Zinkatphase fixiert worden ist, beginnen die überschüssigen Ca-Ionen den Härtungsprozess fortzuführen, während die intermediäre Zinkatphase zersetzt wird. Lieber und Gebauer (1967, 1969) zeigten weiterhin, dass diese intermediäre Phase nach einigen Tagen im Diffraktogramm nicht mehr nachweisbar ist. Zink scheint vollständig in die neugebildete CSH-Phase überzugehen. Die CSH-Phase scheint eine Aufnahmegrenze von 10 Gew.-% ZnO zu haben (Lieber und Gebauer, 1969). Weiterhin wurden Löslichkeitsexperimente an Zink-dotierten CSH-Phasen durchgeführt, die den Bindungsmechanismus von Zink in die CSH-Phase zeigten (Johnson und Kersten, 1999). Die Zinklöslichkeit wird mit großer Wahrscheinlichkeit von der Mischphasenbildung bestimmt. Daraus schließt man, dass die Mischphasenbildung der dominierende Bindungsmechanismus von Zn in die CSH Phase ist. Komarneni et al. (1988) fanden heraus, dass bei der Mischung von purem CSH mit $\text{Zn(NO}_3)_2$ Lösung die Aufnahme von Zn in die CSH Matrix mit der stöchiometrischen Freisetzung von Calcium verbunden ist. TEM/EDX, die Elementverteilung zeigte, dass sich der Prozess von der Oberfläche beginnend bis hin zum Innern der Partikel fortsetzt. Die Austauschkinetik ist sehr langsam (15% nach 7 Tagen). Ähnliche Adsorptionsexperimente, von Ziegler et al. (2002) durchgeführt, zeigten, dass Zink in die CSH Partikel diffundiert, jedoch diese Einlagerung nicht mit dem klassischen 1:1 isomorphen Austausch in die CSH-Struktur erklärt werden kann, da quantitative Analysen von beiden (Lösung und Festphase) keinen wesentlichen Austausch von Zn für Ca oder Si zeigen. Diese makroskopischen Untersuchungen sind jedoch nicht in der Lage, den Hauptabsorptionsmechanismus von Zink in die CSH-Phase auf molekularer Ebene zu ermitteln. Die Röntgenaufnahmen dienen zur Identifizierung von kristallinen Phasen. Bei verschwindender Fernordnung bediente man sich der EXAFS-Spektroskopie zur Lokalisierung von Zink in der amorphen Phase. Poon et al. (1986) zeigten als erste mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie die tetraedrische Koordination von Zn^{2+} in die CSH-Phase, was gegen die Anlagerung in die Zwischenschichtposition spricht, bei der das oktaedrisch-kordinierte Calcium durch Zink ersetzt werden könnte. Moulin et al. (1986) fanden mit Hilfe der NMR-Spektroskopie heraus, dass die Bildung von Si-O-Zn Bindungen durch die reaktiven Q1,Me-Plätze am Ende der Silikatketten für die Immobilisierung der Zink-Ionen verantwortlich sind. Vor kurzem gelang es Ziegler et al. (2001) mit Hilfe der EXAFS Spektroskopie eine nächsthöhere Koordinationsschale zu ermitteln. Zu dieser Koordinationsschale gehören Zn-Zn Abstände jedoch keine Zn-Ca Abstände. In diesem Kapitel wird anhand von eigenen EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an der

Si K- und Ca K-Kante die Existenz der Si-Zn- und Ca-Zn- Absorber-/Rückstreuerpaare nachgewiesen.

3.2. Synthese und Charakterisierung

Die Zementphasen wurden an der ETH in Zürich synthetisiert und für die Untersuchungen in dieser Arbeit zu Verfügung gestellt.

Alle Synthesen der Zementphasen wurden unter Argon durchgeführt, um den Kontakt mit CO_2 der Luft sowie eine Entwicklung von Karbonaten zu verhindern. Eine CSH Phase mit einem Molverhältnis von 1 wurde nach der Methode von Suzuki et al. (1985) durchgeführt. Zink wurde in der Form des Zinknitrates zur CO_2 -freien Tetraethylorthosilikat-Lösung zugegeben zu Anteilen von 0,1; 1; 5 und 10%. Die Suspension wurde 24h lang geschüttelt und anschließend zentrifugiert. Anschließend mit 3 mM $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung und Aceton von organischen Bestandteilen ausgespült und unter ständiger Zuleitung von Argon gefiltert. Nach dem Trocknen wurde die Probe homogenisiert und unter Argon aufbewahrt. Die für diese Arbeit untersuchte Probe wurde mit dem Namen **Zn-CSH** bezeichnet. Die Röntgendiffraktometeraufnahmen, die ich für diese Arbeit gemacht habe, zeigten eine röntgenamorphe Probe. Weiterhin wurden RFA-Analysen durchgeführt, die ein Ca/Si-Verhältnis von 1 zeigten.

Die Zementklinkerphase C_3S bildet die Hauptphase von Portlandzement und wurde nach der Methode von Odler und Dörr (1977) durch Brennen von einem Gemisch aus frisch gefälltem Calciumoxalat und amorphem SiO_2 (JM Alfa 89376) bei $1560\text{ }^\circ\text{C}$ (24h) und Abschrecken bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$ in reiner Form hergestellt.

Für die Einbindung von Schwermetallen während der Hydratation der Klinkerphase wurden C_3S – Proben von je 2,8 g (300 mmol) mit je 10 Mol.-% (3 mmol) der Oxide von Zn und Pb in der Achatschale homogenisiert und anschließend bis zu 100 Tagen in Glasfläschchen unter überstehendem Wasser ($\text{W/F} = 1$) gehältert. Die Hydratationsreaktion wurde mit je drei gleichen Ansätzen nach 8h, 24h, 3d, 7d, 14d, 28d und 100d gestoppt, indem die entsprechenden Proben mit Ethanol in der Achatschale vermahlen und mit Aceton in einer Glasfilternutsche wasserfrei gewaschen wurden. Anschließend wurde zum Trocknen noch Argon mehrere Stunden mit einer Wasserstrahlpumpe durch die Probe in der Glasfilternutsche gezogen. Auf diese Art konnte eine Carbonatbildung durch CO_2 -Kontamination verhindert werden. Die hierbei untersuchten Zeitreihen werden in dieser Arbeit als **Zink- bzw. Blei-Reaktionsreihe** bezeichnet.

Amorphes CSH-Gel wurde durch Ausfällung in NaOH-Lösung hergestellt (Suzuki et al. 1985). Dazu wurden 25 ml Tetraethylorthosilikat (MERCK 800658) und 26,4g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 75 ml Ethanol gelöst (entsprechend 0,112 mol bei einem C/S = 1) und die klare Lösung in 1 M entgaste NaOH-Lösung (1 L) eingerührt. Anschließend wurde das Natrium ausgewaschen (Brown und Shi, 1991). Der Alkylelektrolyt wurde dann mehrfach mit einer 3mM $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung ausgewaschen, bis der pH-Wert auf ca. 11-12 abgesunken war. Die Zugabe von Ca zur Waschlösung war nötig, um aufgrund des inkongruenten Lösungsverhaltens die selektive Auslaugung von Ca aus dem Gel zu vermeiden (Fujii und Kondo, 1981). Das reine Gel wurde dann abzentrifugiert und gefriergetrocknet.

Tobermorit wurde durch Hydrothermalsynthese hergestellt. Hierfür wurden 4 g Quarzmehl (Fluka 83340), 0,62 g NaAlO_2 (Riedel-de Haen 13404) und 3,5 g frisch gebranntes CaO in einer Achatschale homogenisiert. Diese Mischung wurde zu 30 ml entgastem Mill-Q Wasser in das 50 ml PTFE-Reaktionsgefäß einer Druckaufschlussbombe gegeben und 2 Tage bei 180 °C gehältert. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt gefriergetrocknet.

Die **Xonolith**-Synthese wurde modifiziert durch Weglassen des Al-Zusatzes, Erhöhung der Temperatur auf 200 °C und Verlängerung der Reaktionszeit auf eine Woche.

Das **Calciumzinkat** ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) wurde in reiner Form durch Reaktion von ZnO mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in 20%-iger KOH -Lösung nach der Methode von Sharma (1986) hergestellt.

Die Ca-haltigen Nesosilikaten **Klinohedrit** ($\text{CaZn}(\text{OH})_2\text{SiO}_3$) und **Hardystonit** ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$) stammen von der Mineraliensammlung der Harvard Universität.

Hemimorphit ($\text{Zn}_4[(\text{OH})_2/\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$) stammt aus der Potosi Mine in Bolivien.

Willemit (Zn_2SiO_4) wurde nach der Methode von Brauer (1978) synthetisiert. Quarz und ZnO wurden im Molverhältnis von 1:2 homogen im Achatmörser gemischt und anschließend 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 1550 °C erhitzt.

Alle Mineralstandarde wurden zunächst mit der Diffraktometrie auf Reinheit und Kristallinität hin untersucht. Zur Identifizierung und Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen als Referenzphasen für die Röntgenabsorptionsspektroskopie wurden pulverdiffraktometrische Messungen durchgeführt.

3.3. DTA/TG-DSC-Aufnahmen

Die Thermoanalytik umfasst eine ganze Reihe unterschiedlicher Methoden, die die Umwandlungen eines Materials in Abhängigkeit von der Temperatur messen. Die beiden gebräuchlichsten Methoden sind die Thermogravimetrie (TG), die Gewichtsveränderungen misst, und die verwandten Methoden DTA/DSC, bei denen Temperaturunterschiede oder Unterschiede im Wärmestrom zwischen der Probe und einer inerten Referenzsubstanz gemessen werden. Das verwendete Gerät war ein DTA/TG 92-16.18 – Gerät der Firma Setaram. Die 14.31 mg Probe (Zn-CSH) wurde im Temperaturbereich von 20-1100 °C mit einer Heizrate von 10 K/min in Argonatmosphäre erhitzt. Bei einer vollzogenen Phasenumwandlung in einer Probe macht sich dies durch Gewichtsverlust bzw. -zunahme bemerkbar. Dieser Gewichtsverlust bzw. diese Gewichtszunahme drücken sich durch einen exothermen oder endothermen Peak aus (Abb.3.1.). Die TGA zeichnete wesentliche Gewichtsverluste bei Temperaturen zwischen 44 °C und 176 °C auf, bedingt durch den Verlust von chemisch gebundenem Wasser in der Probe. Diese beiden endothermen Peaks sind mit einem Gewichtsverlust von -9.7% und -2.9% korreliert. Ein dritter endothermer Peak wurde bei 302.7 °C detektiert, der mit einem Gewichtsverlust von -0.9% verbunden ist. Mit steigender Temperatur zeigten die DTA-Aufnahmen vier weitere endotherme Peaks bei 463.2 °C, 504.9 °C, 620.1 °C und 834.5 °C verbunden mit einem Gewichtsverlust von -1.5%, -4.3%, -3.8% und -0.05% (Tab.3.1.). Der fünfte endotherme Peak bei 505 °C, der mit einem Gewichtsverlust von -4.3% verbunden und nicht gut aufgelöst ist, wird im nachhinein mit Hilfe der DSC-Methode bei einer langsameren Heizrate besser aufgelöst.

Die DSC–Methode wird eingesetzt, um Wärmeströme und Wärmeumsätze zu messen. Empfindlichkeit und Genauigkeit der Methode erlauben schon mit sehr kleinen Probenmengen zuverlässige und reproduzierbare Aussagen über das Verhalten von Stoffen bei Vorgängen, die mit thermischen Effekten verbunden sind, z.B. Erweichungs- und Schmelzpunkte, chemische Reaktionen, Kristallumwandlungen, Zersetzungen. Bei der Methode wird der Unterschied der Wärmeströme zwischen einem Proben- und einem Referenztiegel gemessen. Beide Tiegel befinden sich in einer Messzelle und werden gleichzeitig demselben Temperaturprogramm unterworfen. Eine Enthalpieänderung entspricht einer übertragenen Leistung und wird deshalb in Watt oder mW gemessen. Integriert man die Leistung über die Zeit, erhält man eine Energiemenge in mWs = mJ. Wird Energie von der Probe aufgenommen, handelt es sich um eine endotherme Enthalpieänderung. Verliert die Probe Energie an die Umgebung, spricht man von einem exothermen Effekt. DSC-Messungen ergeben Informationen zu thermischen Effekten, charakterisiert durch ihre Wärmetönung und ihren Temperaturbereich wie z.B. Schmelzen, Kristallisieren, Fest-Fest-Umwandlungen und chemische Reaktionen.

Die Aufnahmen wurden mit einer DSC131–Apparatur der Firma Setaram unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Durch die langsameren Heizraten von 5 K/min im Temperaturbereich von 20 °C – 600 °C war es möglich eine bessere Auflösung der Peaks zu bekommen (Abb.3.2.). Der im DTA/TG-Diagramm bei 44 °C ermittelte endotherme Peak mit einem Gewichtsverlust von –9,72%, wird im DSC-Diagramm in zwei Peaks aufgeteilt. Der erste kleine und der zweite große Peak treten bei einer Temperatur von 21,03 °C (Enthalpie: 21,88 J/g) und 79,07 °C (Enthalpie: 43. 83 J/g) auf, gefolgt von einem dritten Peak bei ca. 170 °C mit einem Gewichtsverlust von –2,92% und einer endothermen Reaktion von 33,89 J/g, die mit der Abgabe von chemisch-gebundenem Wasser korrelieren. Die zwei aufeinanderfolgenden Peaks bei 305,18 °C und 385,20 °C mit einer endothermen Reaktion von 1,10 J/g und 1,43 J/g und einem Gewichtsverlust von –0,93% sind vernachlässigbar für die Interpretation. Eine wesentlich höhere endotherme Reaktion von 9,14 J/g bei 539,96 °C (der bei höheren Heizraten bei 505 °C ermittelt wurde) und der nachfolgende Peak bei 620 °C bezieht sich auf die Freisetzung der Hydroxidgruppen als Wasser (Dehydroxylierung). Diese endothermen Reaktionen sind insgesamt mit einem Gewichtsverlust von –8,13% verbunden (Tab.3.1.). Zur weiteren Information wurden die Proben nochmals bei den Temperaturen, bei denen die endothermen Reaktionen jeweils stattfanden, 24 Stunden lang getempert; anschließend wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Es stellte sich heraus, dass die entstehenden Röntgenreflexe bis zur Temperatur von ca. 650 °C nicht identifizierbar waren. Erst bei der Temperung im Bereich von 800–1100 °C ließen sich die auftretenden Röntgenreflexe der kristallinen Phasen CaO, Ca₂SiO₄, Calcimzinksilikaten zuordnen (Abb.3.4.).

Als Vergleich wurden DTA/TG – Messungen an der reinen CSH – Phase durchgeführt. Diese zeigte drei starke endotherme Reaktionen beginnend bei 68,4 °C, 420 °C und 669 °C, die mit einem Gewichtsverlust von –2,2 %, –3,4% und –12,5% verbunden sind (Tab.3.3.). Die Zink-dotierte CSH–Phase zeigte dagegen zwei starke Peaks im Bereich bis zu 200 °C, die gleichzeitig mit einem starken Gewichtsverlust verbunden waren. Anschließend wurden vier kleine endotherme Peaks mit Gewichtsverlusten detektiert, die im Mittel zwischen 0,05%–4% schwankten. Die Dehydroxylierung, die bei der CSH – Phase bei 420 °C ansetzt, ist bei der Zink-dotierten CSH–Phase erst bei 463 °C zu verzeichnen (Abb.3.3.).

Die Beobachtungen, die in den DTA/TG und DSC–Aufnahmen gemacht wurden, können als erster Hinweis auf eine Einlagerung des Zinks in der CSH–Phase in Form einer Mischphasenbildung angesehen werden.

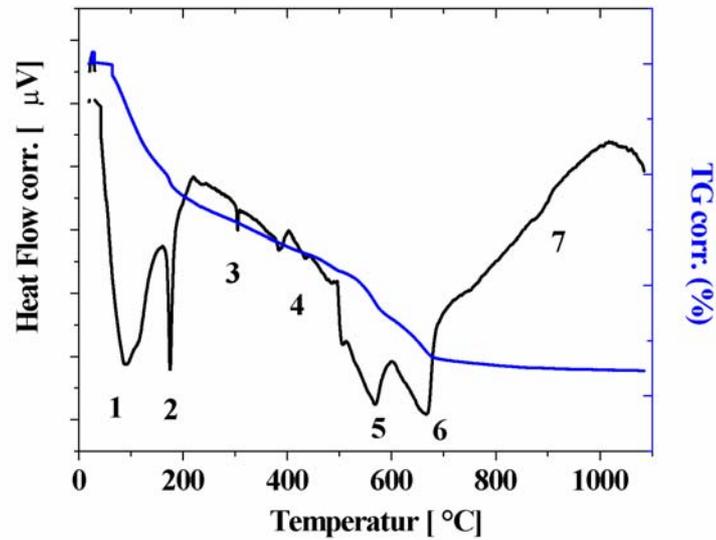


Abb.3.1.: Differenzthermoanalytische Kurve der Zink-dotierten CSH-Phase. Exotherme Peaks nach oben, endotherme Peaks nach unten aufgetragen. Thermogravimetrische Kurve: aufgetragen ist die Massenänderung in Prozent.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
“Onset point” (°C)	44,14	169,61	302,74	463,23	504,94	620,11	834,53
Enthalpie ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}/\text{mg}$)	271,46	6,44	1,41	4,79	19,87	32,54	1,25
Gewichtsverlust (%)	-9,72	-2,92	-0,93	-1,46	-4,33	-3,80	-0,054
Reaktion	endotherm						

Tab.3.1.: Tabellarische Auflistung der auftretenden endothermen und exothermen Reaktionen bei der Untersuchung der Zink-dotierten CSH-Phase. Die Fehler der angepassten Größen betragen $\Delta = \pm 0,01$.

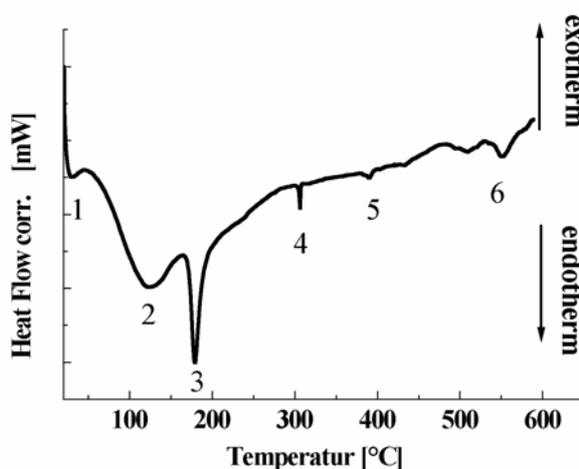


Abb.3.2.: DSC-Kurve der Zink-dotierte CSH-Phase

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
„Onset point“ (°C)	21,03	79,07	172,08	305,18	384,20	539,96
Enthalpie (J/g)	21,8824	43,8279	33,8912	1,1003	1,4319	9,1426
Reaktion	endotherm					

Tab.3.2.: Tabellarische Auflistung der exothermen und endothermen Reaktionen an den jeweiligen Temperaturen bei der Untersuchung der Zink-dotierten CSH-Phase. Die Fehler der angepassten Größen betragen $\Delta = \pm 0,01$.

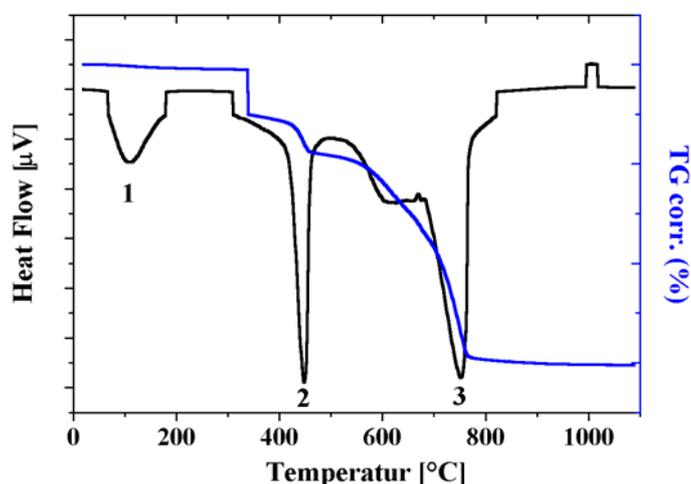


Abb.3.3.: Differenzthermoanalytische Kurve der reinen CSH-Phase. Exotherme Peaks nach oben, endotherme Peaks nach unten aufgetragen. Thermogravimetrische Kurve: aufgetragen ist die Massenänderung in Prozent.

	1.	2.	3.
Onset point (°C)	68,37	420	668,84
Enthalpy (µVs/mg)	25	148,80	243,82
Gewichtsverlust (%)	-2,16	-3,4	-12,50
Reaktion	endotherm		

Tab.3.3.: Tabellarische Auflistung der exothermen und endothermen Reaktionen an den jeweiligen Temperaturen bei der Untersuchung der reinen CSH-Phase. Die Fehler der angepassten Größen betragen $\Delta = \pm 0,01$.

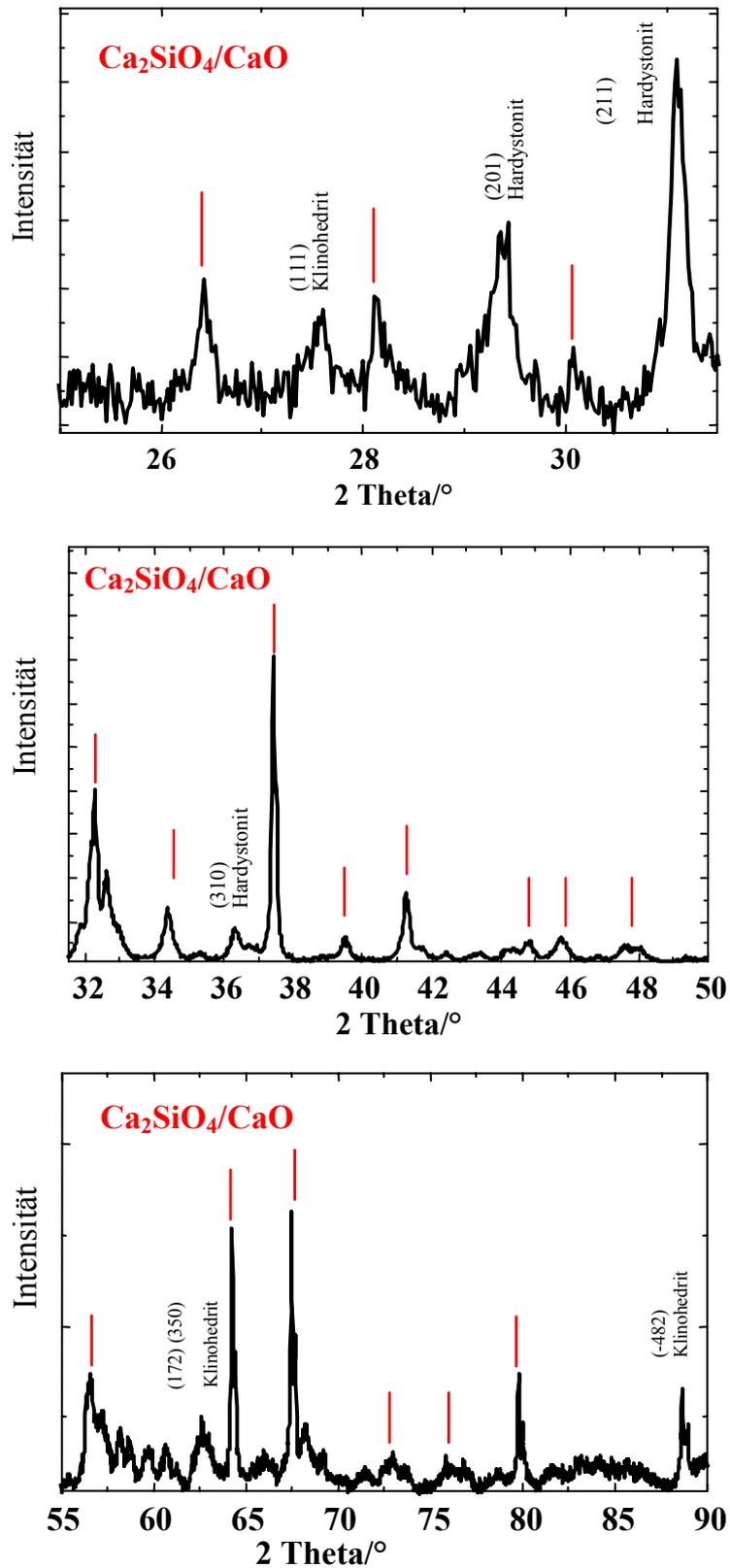


Abb.3.4.: Röntgenaufnahme der getemperten Zink-dotierten CSH -Phase (100. Reaktionstag) bei 1100 °C in drei Bereiche vergrößert zur besseren Darstellung.

3.4. Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Die Infrarot-Messungen wurden mit einem 1720FTIR Gerät der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die eigenen Messungen der Proben im Bereich von $370\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ wurden in Form von KBr-Presslingen mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und 300 scans durchgeführt (Abb.3.5.).

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie war es möglich, erste Aufschlüsse über die Anordnung der Silikattetraeder in der Zink-dotierten CSH-Phase zu bekommen. Zur Interpretation der Schwingungsbanden wurden Referenzspektren aus der Literatur herangezogen: Für die Interpretation der Schwingungsbanden der Zementphasen wurde die Doktorarbeit von Charles Maxwell Hunt (1959) zu Rate gezogen. Weiterhin bediente man sich der Referenzphasen Calciumzinkat (Lin, et al., 1995) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und Hardystonit (Lazarev, 1951). Die starke Bande zwischen $750\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ ist typisch für alle Silikate und demonstriert verschiedene Schwingungsmoden der Si-O -Bindungen. Bei Alit (C_3S) werden insgesamt fünf Banden in diesem Bereich beobachtet. Eine kleine Schwingungsbande bei 3620 cm^{-1} rührt von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ her. Weiterhin beobachtet man eine breite Schwingungsbande bei 3470 cm^{-1} , die typischerweise bei den Calciumsilikaten (Tobermorit, CSH und C_3S) auftaucht. Die starke Si-O -Schwingungsbande zwischen 1400 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} korreliert mit dem CaO/SiO_2 -Verhältnis. Mit sinkendem CaO/SiO_2 -Verhältnis kommt es zu einer Verschiebung zu höheren Frequenzen. Material, das ein hohes CaO/SiO_2 -Verhältnis besitzt, zeigt zusätzlich die 3620 cm^{-1} $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Bande. Eine weitere typische Bande für Calciumsilikathydrate findet man zwischen 750 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} . Für die Anwesenheit der $\text{SiO}_3(\text{OH})^{3-}$ -Gruppen, wie man sie im Afwillite beobachtet, sind die OH-Schwingungsbanden bei 3360 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} und 2390 cm^{-1} verantwortlich (Abb.3.6.). Eine weitere aussagekräftige Bande zwischen 654 cm^{-1} und 670 cm^{-1} deutet auf die $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ -Diorthogruppe hin, wie man sie sowohl in der CSH- als auch in der Tobermorit-Phase und im Hardystonit ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$) vorfindet. Im Inselsilikat Alit ($\text{Ca}_3\text{O}\cdot\text{SiO}_4$) ist diese Schwingungsbande aufgrund der hier vorliegenden SiO_4^{4-} -Anionenstruktur nicht vertreten. Im Hardystonit kann beobachtet werden, dass die Schwingung dieser Diorthogruppe aus drei weiteren Schwingungen besteht, nämlich aus zwei Torsionsschwingungen der SiO_3 -Gruppe und einer weiteren Si-O-Si -Schwingung. In der Nähe von 900 cm^{-1} treten vier Schwingungsbanden auf, die von der Symmetrie der $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ -Diorthogruppe abhängen ($1035\text{ - }1009\text{ cm}^{-1}$, 970 cm^{-1} , $916\text{ - }891\text{ cm}^{-1}$, 837 cm^{-1}). Bei Inosilikaten mit kettenförmigen $(\text{SiO}_3)_n$ -Anionen wurde festgestellt, dass die Zahl der Banden zwischen 530 cm^{-1} und 775 cm^{-1} direkt der Zahl der in einer Kette verbundenen (SiO_4) - Tetraeder entspricht (Abb.3.8.). Eine weitere wichtige Bande, dessen genaue Identität in der Literatur noch nicht bekannt ist, ist die Si-O -Schwingungsbande bei 856 cm^{-1} , die auch im Hardystonit beobachtet wird. Es wird vermutet, dass sie nicht nur durch die Si_2O_7 - und SiO_4 -Schwingungsgruppen verursacht wird, sondern zusätzlich durch eine Interaktion mit den Zn-O bzw. Ca-O Bindungen beeinflusst werden kann. In den Zementphasen taucht diese Bande bei 870 cm^{-1} auf und in der $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Verbindung tritt eine Zn-OH Schwingungsbande bei 846 cm^{-1} auf. Die Schwingungsbanden bei 994 cm^{-1} , 500 cm^{-1} und 465 cm^{-1} findet man auch im Tobermorit und in der CSH-Phase; sie gehören den Schwingungen der SiO_4^{4-} - Gruppe an.

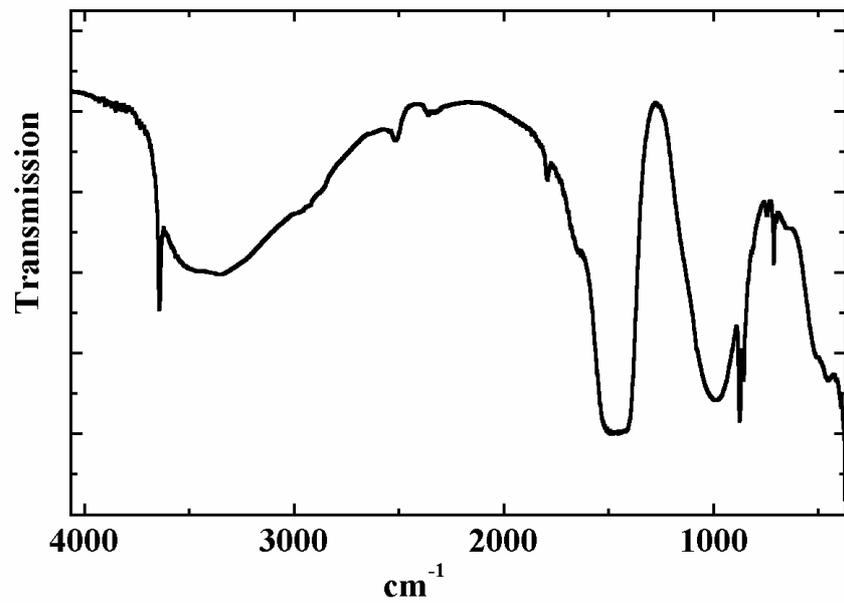


Abb.3.5.: Infrarotaufnahme der Zink-dotierten CSH – Phase.

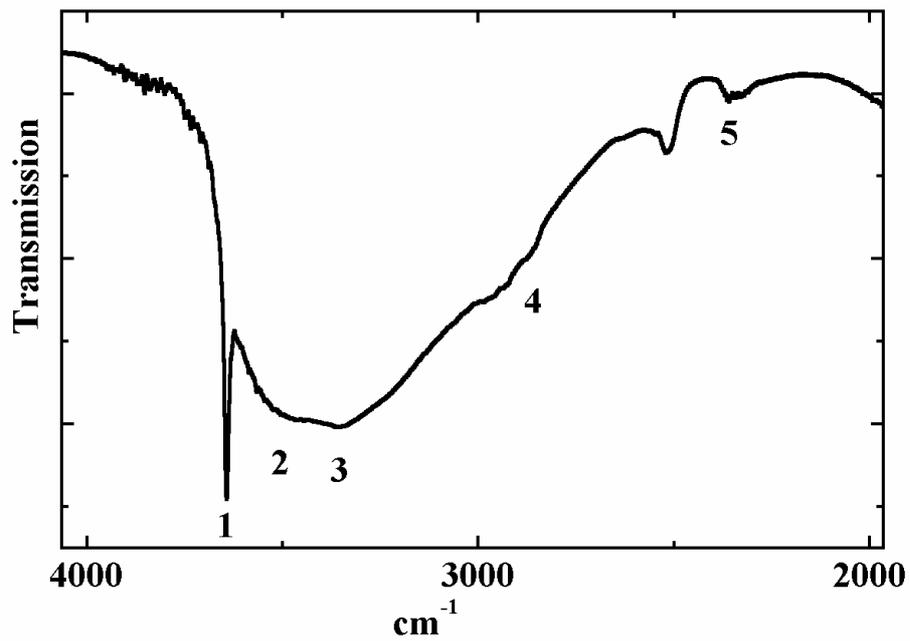


Abb.3.6.: Ausschnitt von 2000-4000 cm⁻¹ aus der infrarotspektroskopischen Untersuchung der Zink-dotierten CSH-Phase. Die Banden 2,4,5 stellen die Si-OH Schwingungsbanden dar.

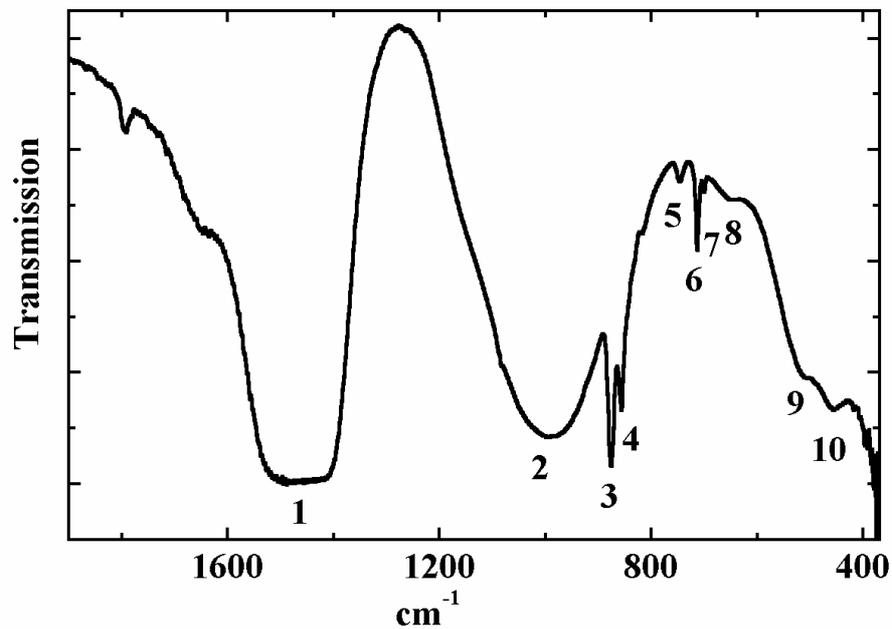


Abb.3.7.: Ausschnitt von 400-1800 cm^{-1} aus der infrarotspektroskopischen Untersuchung der Zink-dotierten CSH – Phase.

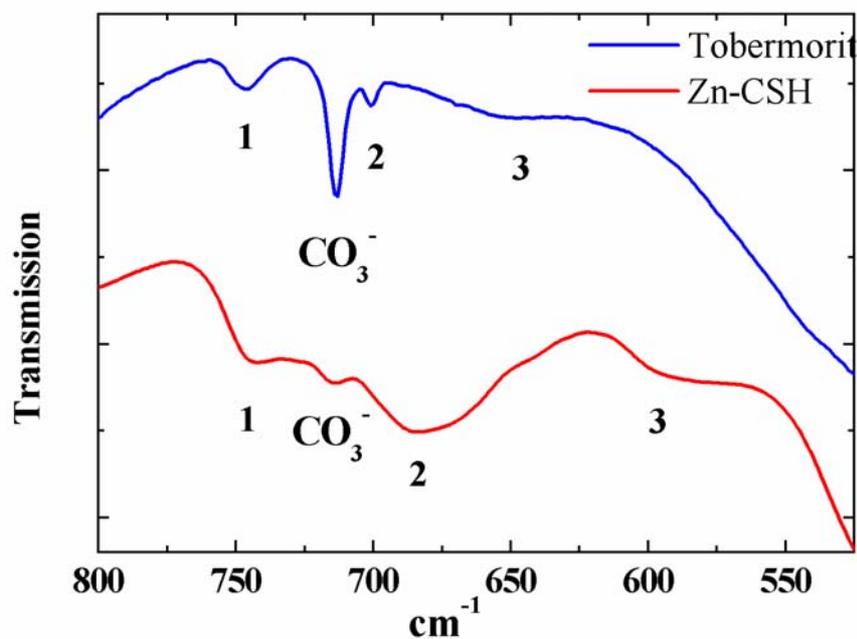


Abb.3.8.: Ausschnitt von 530-800 cm^{-1} der infrarotspektroskopischen Untersuchungen von Tobermorit und Zink-dotierte CSH – Phase. Es sind jeweils drei Schwingungsbanden zu erkennen, die für die Dreiereinfachketten- und Dimere Anordnung der Silikattetraeder in der Silikatkettenstruktur von Tobermorit und Zink-dotierten CSH – Phase verantwortlich sind.

3.5. EXAFS-spektroskopische Untersuchungen an der Ca K-Kante

Bei der Bestimmung der Koordinationszahl der Zink-dotierten CSH-Phase wurde der beste Fit mit 5.6 O-Nachbarn bei 2.38 Å erreicht. Eine Bestätigung für die oktaedrische Koordination des Calciums in der CSH-Phase wurde durch das UWXAFS-Programm erzielt. Hiermit konnte ebenfalls eine oktaedrische Koordination mit einer Ungenauigkeit von ca. 20% ermittelt werden. Als Vergleich wurde Portlandit als Referenzphase genommen, in der bekannt ist, dass das Calcium oktaedrisch koordiniert ist. Im Input file von Portlandit (Anhang B1) und von Zink-dotierter CSH-Phase (Anhang B2) werden der k- und r-Bereich angegeben. Die Parameter S_0^2 , ΔE_0 , und N (Koordinationszahl) werden zum Verfeinern freigegeben. In beiden Fällen wurde ein „r-factor“ von 0.0027 und von 0.0015 erreicht (Ausgabedatei feffit.log in den Anhängen B1 und B2), der für einen guten Fit spricht und somit die oktaedrische Koordination des Calciums in der bekannten Portlandit-Phase bestätigt und in der unbekanntem Verbindung ermittelt.

Mit Hilfe der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an der Ca K-Kante der Zink-Reaktionsreihe war es möglich, die Änderung der normierten EXAFS-Oszillationen, die die Entstehung des Hydratationsproduktes (CSH-Phase) zeigen, zu verfolgen. Mit steigender Reaktionszeit und folglich mit dem Verschwinden der Alit-Phase, erkennt man Änderungen in der Phase und Amplitude der normierten EXAFS-Oszillationen (Abb.3.9.). Beim Vergleich der normierten EXAFS-Oszillationen der Zink-dotierten Phase am 100. Reaktionstag mit den Referenzspektren des Portlandits und der reinen CSH-Phase ist trotz des vorherrschenden kristallinen Portlandit-Anteils in der Probe eine Ähnlichkeit mit der reinen CSH-Phase zu erkennen (Abb.3.14.(a)). Im Gegensatz zur Zink-Reihe waren beim Vergleich der normierten EXAFS-Oszillationen der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an der Ca K-Kante der Blei-Reihe vom Anfang bis zum Ende der Reaktionszeit keine Unterschiede in der Phase oder Amplitude der Oszillationen zu verzeichnen (Abb.3.11.). Mit dem bereits im Abschnitt 2.4.3. beschriebenen Verfahren der Bearbeitung und Umrechnung der Spektren konnten aus der zweiten Koordinationsschale Ca-Ca -, Ca-Pb – und Ca-O –Beiträge extrahiert werden. Die experimentell ermittelte, mit 3 gewichtete $\chi(k)$ -Funktion mit Fit und experimentell ermittelten Parametern ist in Abb.3.13. zu sehen. Weiterhin waren die normierten EXAFS-Oszillationen der gesamten Blei-Reaktionsreihe ebenso mit denen der reinen CSH-Phase vergleichbar (Abb.3.11.). Dies sprach in beiden Fällen für eine Einlagerung in die CSH-Phase, wobei beim Blei die Einlagerung innerhalb von wenigen Stunden und beim Zink erst nach vierzehn Tagen vollständig ablief. Die zum Vergleich herangezogenen normierten EXAFS-Oszillationen, auch Interferenzfunktionen genannt, enthalten die gesamten Informationen, nämlich Art, Anzahl, Abstand und Schwingungszustand bzw. Ordnungszustand der das Absorberatom umgebenden Atome. Um nun die Strukturinformationen aus den Interferenzfunktionen ($\chi(k)$ -Funktionen) zu extrahieren, wie im Abschnitt 2.4.4. bereits beschrieben wurde, wurden die erste und zweite Koordinationsschale in der Fourier-Transformierten der Probe am 100.Reaktionstag untersucht. Das Maximum der Amplitude des zweiten Peaks in der Fourier-transformierten, das hauptsächlich durch die Ca-Ca Koordinationsschale verursacht wird, sinkt und verschiebt sich zu 0.2 – 0.3 Å niedrigeren Abständen (Abb.3.14.(b)). Am Ende der Reaktionszeit zeigt die untersuchte Probe einen Ca-Ca - Abstand von ca. 3.72 Å. Der letzte Abstand stimmt mit dem ermittelten Ca-Ca –Abstand in der Referenzphase Tobermorit von 3.74 Å überein und ist weder mit dem kurzen Abstand in der Portlandit-Phase von 3.59 Å noch mit dem langen Abstand in der intermediären Phase Calciumzinkat ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) von 5.75 Å vergleichbar. Das Maximum des zweiten Peaks in der radialen Verteilungsfunktion des Calciums der Zink-dotierten und Blei-dotierten CSH Phase verschiebt sich trotz des längeren

Ca-Ca –Abstandes zu niedrigen Abständen aufgrund der dominierenden Ca-Zn – bzw. Ca-Pb - und Ca-Si -Beiträge, die im Bereich von 3.00 – 3.30 Å liegen (Abb.3.13. + 3.14(d)).

An der Ca K-Kante wurden die Referenzphasen Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) und die reine CSH-Phase gemessen. Ein guter Fit wurde erreicht durch das Einbeziehen folgender Streuweglängen: sechs Ca-O –Einfachstreuweglängen bei 2.37 Å (wie bei Calcit); sechs Ca-O-O-Ca Doppelstreuweglängen bei 3.91 Å und zwei Ca-Ca-O-Ca Doppelstreuweglängen bei 4.16 Å (Anhang D2). Die zweite Koordinationsschale in der CSH-Phase wird durch zwei Ca-Si Absorber-Rückstreuerpaare bei 3.17 Å und 3.34 Å und drei Ca-Ca Absorber-Rückstreuerpaare bei 3.73 Å charakterisiert, vergleichbar mit den Studien von Lequeux, et al., 1999 (Abb.3.14 (c)+(e)).

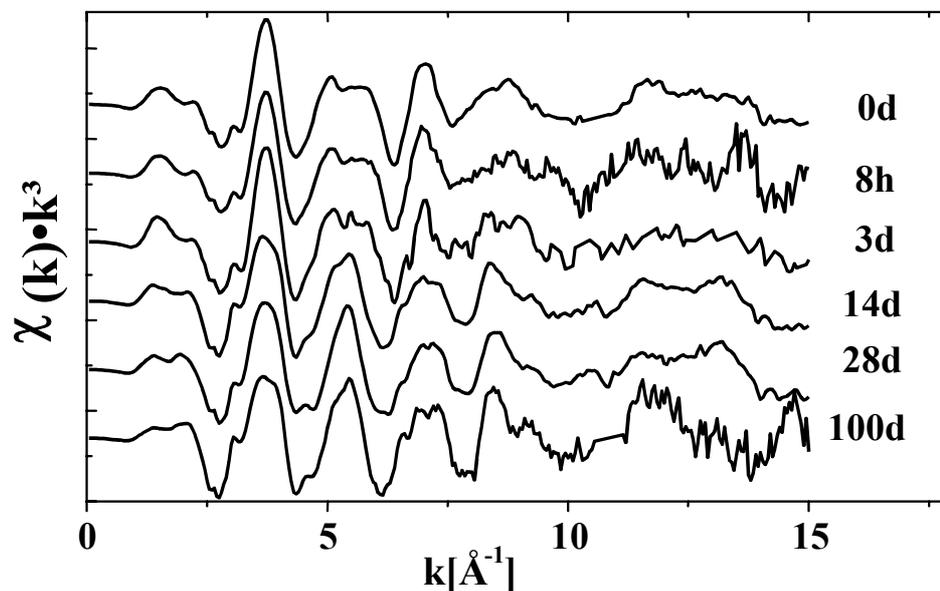


Abb.3.9.: Experimentelle $\chi(k) \cdot k^3$ -Funktionen der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an der Ca K-Kante der Zink-Reaktionsreihe.

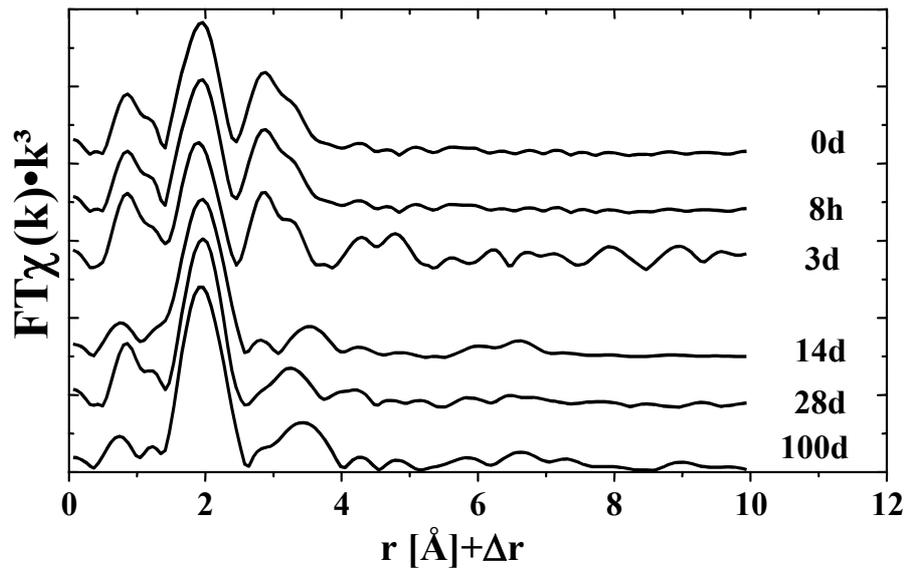
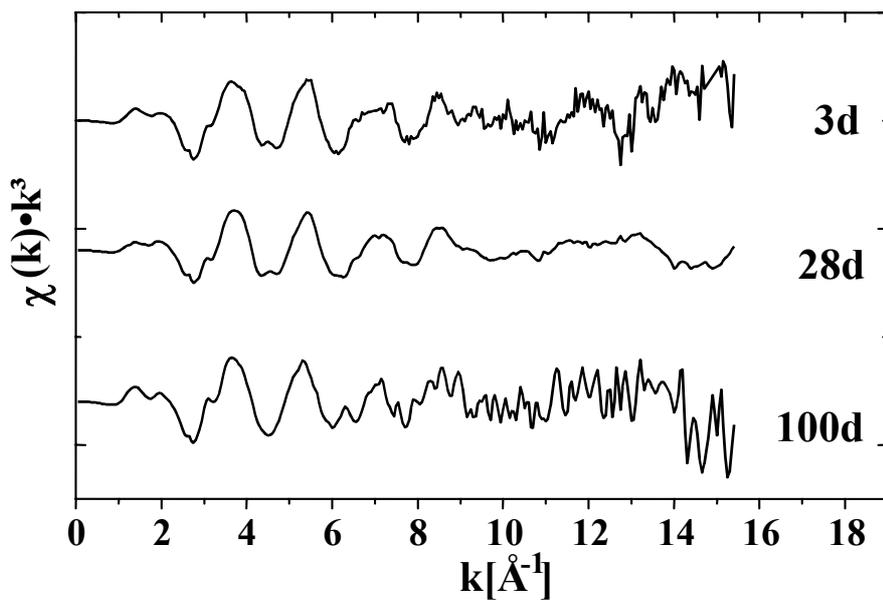


Abb.3.10.: Fourier-Transformierte der Ca K-Kanten-Spektren der Zink-Reaktionsreihe

Abb.3.11.: Experimentelle $\chi(k)\cdot k^3$ -Funktionen der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an der Ca K-Kante der Blei-Reaktionsreihe.

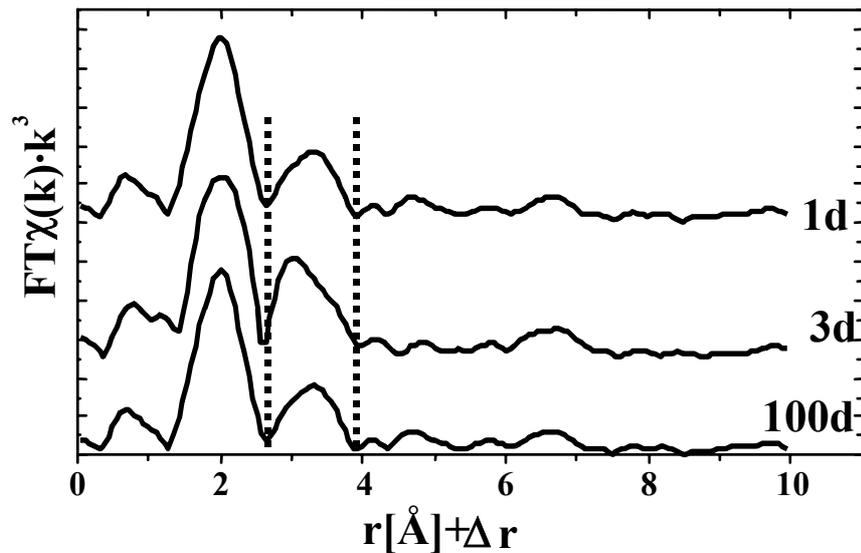
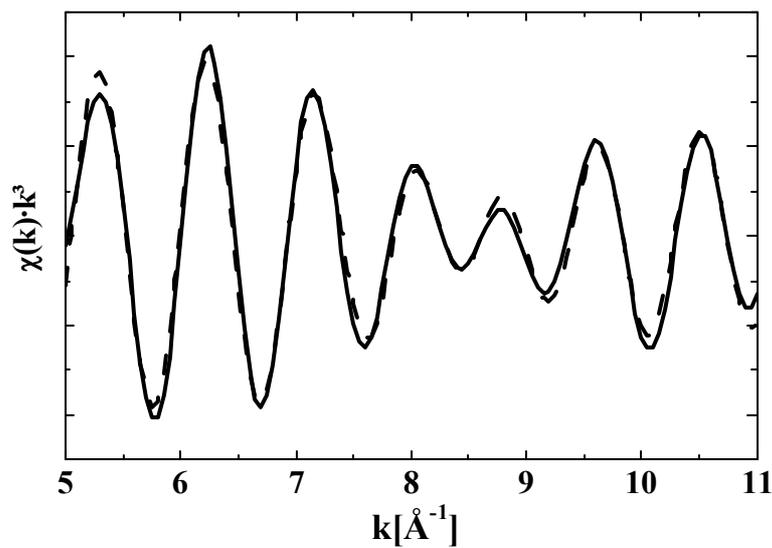
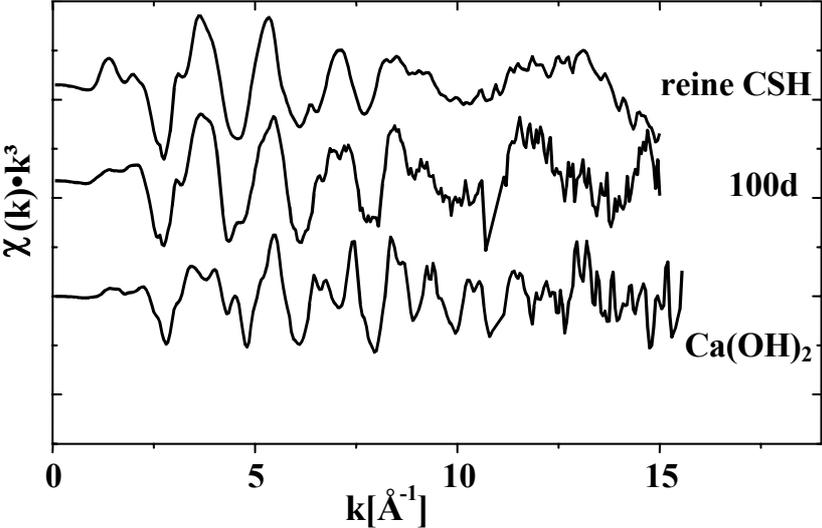


Abb.3.12.: Fourier-Transformierte der Ca K-Kanten-Spektren der Blei-Reihe

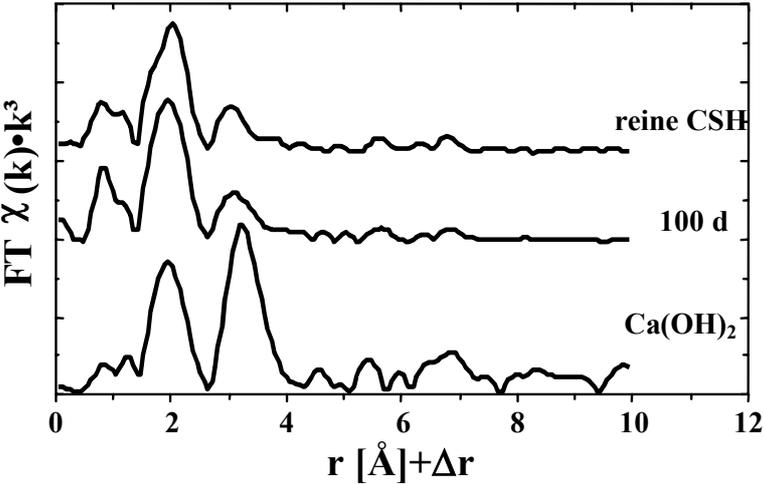


Probe	Schale	R[Å]	σ[Å]	N	ΔE ₀ [eV]
Pb-CSH (Ca K –Kante)	Ca-Pb	3.29	0.094	X1.30	0.05
	Ca-Si	3.33	0.093	X1.00	0.07
	Ca-Ca	3.85	0.098	X2.00	-0.01
	Ca-O	4.1	0.070	X1.30	-0.04

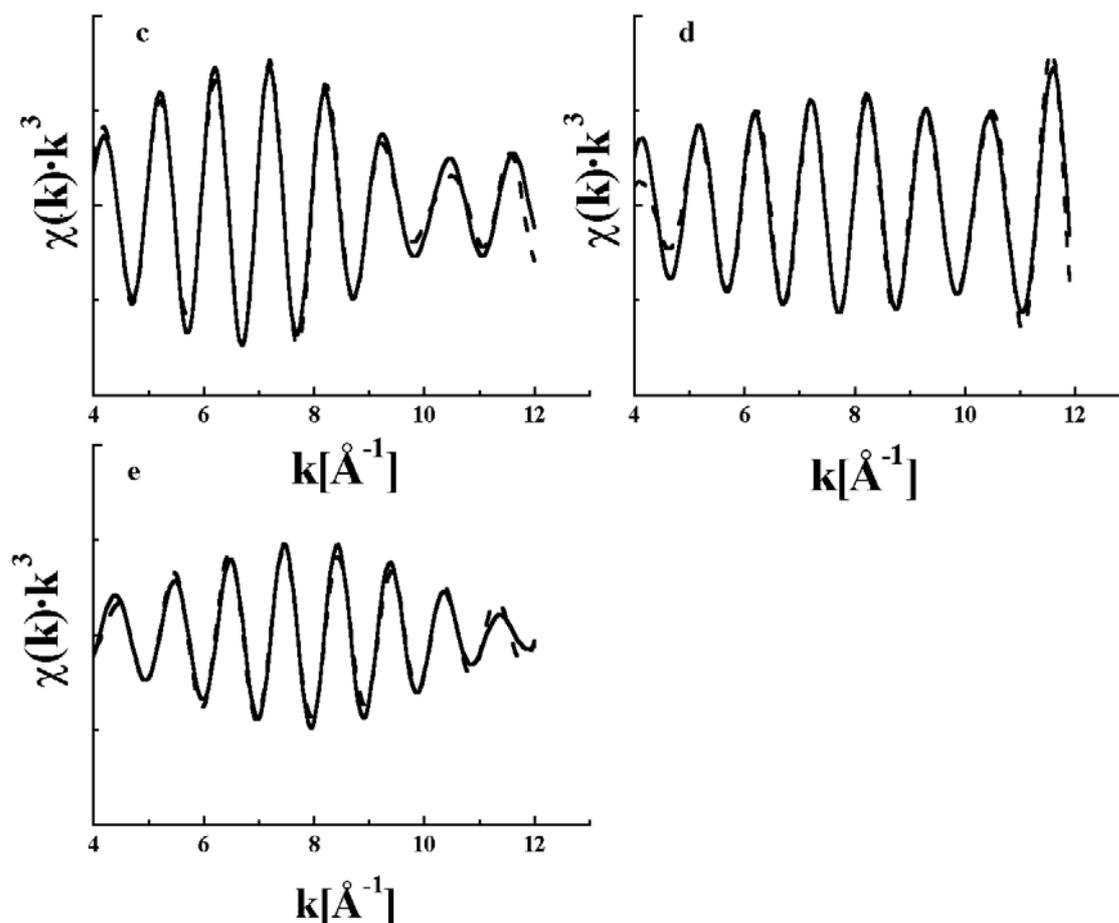
Abb.3.13.: Rücktransformierte (BTs) des zweiten Peaks (durchgezogene Linien) sowie Fits an die BTs und deren FTs (gepunktete Linien) der Fourier-Transformierten der Ca K-Kanten-Spektren der Blei-Reihe mit tabellarischer Auflistung der Parameter als Ergebnis der EXAFS-Fits. Die Fehler der angepassten Größen betragen $\Delta R = \pm 0,01$; $N = \text{fixiert}$; $\Delta\sigma = \pm 0.001$.



(a)



(b)



Probe	Schale	R[Å]	σ [Å]	N	ΔE_0 [eV]
Reine CSH (Ca K -Kante)	Ca-Si	3.08	0.10	X2.00	0.1
	Ca-Si	3.43	0.078	X2.00	0.2
	Ca-Ca	3.74	0.071	1.20	0.05
Zn-CSH	Ca-O	2.38	0.11	5.6	-0.05
	Ca-Zn	3.06	0.11	X2.00	-0.07
	Ca-Zn	3.22	0.085	1.90	-0.03
	Ca-Ca	3.76	0.036	1.00	0.05

Abb.3.14.: (a) Vergleich der experimentellen $\chi(k) \cdot k^3$ – Funktionen der Referenzphasen CSH, und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und der unbekanntes Zink-dotierten CSH-Phase; (b) mit den jeweiligen Fourier-Transformierten der genannten Phasen; (c) Rücktransformierte (BTs) des zweiten Peaks (durchgezogene Linien) sowie Fits an die BTs und deren FTs (gepunktete Linien) von der reinen CSH; (d) von der Zink-dotierten CSH und (e) Portlandit mit tabellarischer Auflistung der Parameter als Ergebnis der EXAFS-Fits. Die Fehler der angepassten Größen betragen $\Delta R = \pm 0,01$; N = fixiert (mit X gekennzeichnet) oder $\Delta N = \pm 0,5$; $\Delta \sigma = \pm 0,001$.

3.6. EXAFS-spektroskopische Untersuchungen an der Zn K-Kante

Die Form der Absorptionsspektren im kantennahen Bereich des 3d-Übergangsmetalls Zink wird durch die partiellen Zustandsdichten oberhalb des Fermi-niveaus bestimmt. Für Zink wird der Einsatz der Kante mit Übergängen in die s-p-hybridisierten Bänder von den anschließenden Übergängen in die p-artigen Bandzustände dominiert. Diese Betrachtungen im Zusammenhang mit der Form der Zustandsdichten sind typisch für die Übergangsmetalle. Offensichtlich tritt in allen Fällen eine Hybridisierung der Bänder ein, so dass die atomaren Auswahlregeln keinen oder nur einen sekundären Einfluss auf den Einsatz der Kante haben. Mit dem $1s \rightarrow 4p$ -Übergang wird die Zink K-Kante bei 9660 eV erzeugt. Aufgrund der vollständig aufgefüllten d-Schale in der elektronischen Struktur des Zinks kann es jedoch nicht zum $1s \rightarrow 3d$ -Übergang kommen, der in den Aufnahmen den für die tetraedrische Anordnung typischen Vorkantenpeak zeigt. Die flexible Koordinationschemie des Zinks, der sowohl in tetraedrischer als auch in oktaedrischer Koordination vorkommen kann, hängt weitgehend von den einzelnen Bindungsstärken der umgebenden Atome ab. Das Zink könnte aufgrund seiner vielfachen Einlagerungsmöglichkeiten³ im Strukturmodell der CSH-Phase unterschiedliche Koordinationsplätze einnehmen. Die tetraedrische Koordination des Zinks wird größtenteils in Zinkverbindungen mit einem höheren kovalenten Bindungscharakter (ZnO, Hardystonit, Klinohedrit) beobachtet, während der niedrigere kovalente Bindungscharakter eine oktaedrische Koordination des Zinks (ZnCO₃) und damit verbunden eine Verlängerung der Bindungslängen hervorruft.

Bei der Bestimmung der Koordinationszahl der Zink-dotierten CSH-Phase wurde der beste Fit mit 4 O-Nachbarn bei 1.95 Å erreicht. Eine Bestätigung für die tetraedrische Koordination des Zinks in der CSH-Phase wurde durch das UWXAFS-Programm erzielt. Hiermit konnte ebenfalls eine tetraedrische Koordination mit einer Ungenauigkeit von ca. 20% ermittelt werden. Als Vergleich wurde ZnO als Referenzphase genommen, in der bekannt ist, dass das Zink tetraedrisch koordiniert ist. Im Input file von ZnO (Anhang B3) und von Zink-dotierter CSH-Phase (Anhang B4) werden der *k*- und *r*-Bereich angegeben. Die Parameter S_0^2 , ΔE_0 , und *N* (Koordinationszahl) werden zum Verfeinern freigegeben. In den beiden Fällen wurde ein „r-factor“ von 0.003 und 0.001 erreicht (Ausgabedatei feffit.log in den Anhängen B3 und B4), der für einen guten Fit spricht und somit die tetraedrische Koordination des Zinks in der Verbindung bestätigt.

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie konnte das allmähliche Verschwinden der zugesetzten Phasen Zinkit und Alit und die Neubildung von Portlandit beobachtet werden. Jedoch konnten damit keine genaueren Aussagen über die Einlagerung gemacht werden.

Im Röntgendiffraktogramm (Abb.3.15.(a)) sind die Röntgenreflexe der am Anfang zugesetzten Phasen Zinkit (Hauptreflex (101)) und Tricalciumsilikat (C₃S) (Hauptreflex (225)) nach sieben Tagen nicht mehr detektierbar. Die intermediäre Calciumzinkat-Phase, die hydratationshemmend wirkt, entsteht bereits nach wenigen Stunden und ist bis zum 14. Reaktionstag nachweisbar (Hauptreflex (100)). Mit dem Verschwinden der Tricalciumsilikat-Phase, auch Alit genannt, taucht die Portlandit-Phase (Ca(OH)₂) im Röntgendiagramm auf (Hauptreflex (001)) und bleibt bis zum Ende der Reaktionszeit bestehen (Abb.3.15.(b)).

Von den untersuchten Zink-Systemen konnten sehr gute EXAFS-Daten erhalten werden, die nach der Umrechnung in den k-Raum im Bereich von $k = 3 \text{ \AA}^{-1}$ bis $k = 16 \text{ \AA}^{-1}$ auswertbar waren. Das Verschwinden der Zinkit-Phase macht sich in den $\chi(k)$ -Funktionen durch die Änderungen in den Phasen und Amplituden der Oszillationen erkennbar (Abb.3.16.).

³ Einlagerungsmöglichkeit in Zwischen- bzw. Hauptschichtenpositionen im Strukturmodell der CSH - Phase

Die Umrechnung der Spektren erfolgte wie in Abschnitt 2.4.3. bereits beschrieben. Für die weitere Auswertung wurden die Peaks jeweils aus den FTs „herausgeschnitten“ und in den k-Raum zurück transformiert.

Fits mit experimentellen Phasen- und Amplitudenfunktionen: Zur Gewinnung der Phasen- und Amplitudenfunktionen für die unterschiedlichen Absorberatom-Rückstreuerpaare wurden zunächst die $\chi(k)$ -Funktionen der Zink-Zeitreihe mit $k = 3$ gewichtet und unter Anwendung einer Gauß-Fensterfunktion (Kaiser) Fourier-transformiert. Der in der FT auftretende Peak wurde dann Fourier-gefiltert und aus der BT wurden die Phasen- und Amplitudenfunktionen extrahiert. Die verwendeten Verbindungen sollten dabei eine möglichst ähnliche Koordination des Absorberatoms haben wie die zu untersuchende Verbindung. Im Anhang D1 sind die ermittelten Daten für die Referenzphasen der Zink-Systeme aufgelistet, die aus eigenen Studien mit dem UWXAFS-Programmpaket analysiert worden sind.

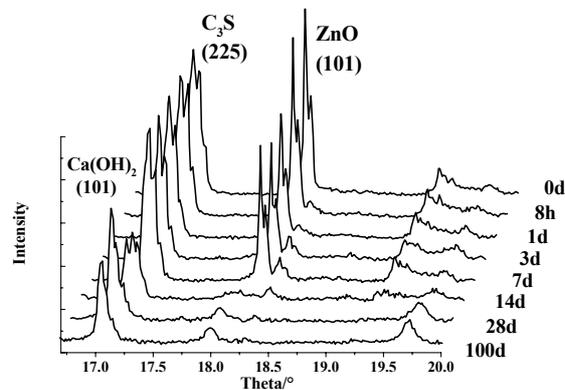
Fits mit berechneten Phasen- und Amplitudenfunktionen: Die Phasen- und Amplitudenfunktionen für die Absorber-Rückstreuer-Paare wurden mit Hilfe des Programmpakets FEFF6.01 für die Calciumzinksilikate, Hardystonit und Klinohedrit berechnet. Diese Substanzen besitzen eckenverknüpfte Zink- und Siliziumtetraeder, wie wir sie auch in der Zink-dotierten CSH-Phase vorfinden.

Mit Hilfe der Zn K-Kanten-spektroskopischen Untersuchung gelang es, nicht nur - wie bereits erwähnt - die tetraedrische Koordination des Zinks zu ermitteln, sondern auch die nächst nähere Umgebung des Zink-Atoms zu erkunden. Beim Herausfiltern des ersten Peaks aus der Fourier-Transformierten und der Rücktransformation in den k-Raum konnten die strukturellen Parameter des Absorber-Rückstreuerpaares Zn-O gewonnen werden. Der Zn-O Abstand liegt bei 1.975 Å und ist tetraedrisch koordiniert. Der zweite sichtbare große Peak in der Fourier-Transformierten während der ersten sieben Tage liegt bei 3.21 Å, der mit dem Zn-Zn Abstand der Zinkit-Phase korreliert. Mit dem Verschwinden der Zinkit-Phase verschwindet auch der zweite Peak (Abb.3.17.). Die Koordinationszahl und der Debye-Waller Faktor können in diesem Fall als zeitabhängige Parameter angesehen werden. Die zeitgleiche Zunahme von σ und Abnahme von N während der ersten sieben Tage ist in Verbindung mit dem sinkenden Anteil an kristalliner Zinkit-Phase und der endgültigen Einlagerung von Zink in der amorphen Phase zu sehen. Da die Koordinationsschale N und der Debye-Waller Faktor σ abhängige Parameter sind, wurde das Verhalten des Verhältnisses N/σ gegen die Zeit aufgetragen. Der resultierende lineare Zusammenhang zwischen N/σ und \sqrt{t} kann als kinetische Reaktion erster Ordnung angesehen werden (Abb.3.18.(a)+(b) + Tabelle).

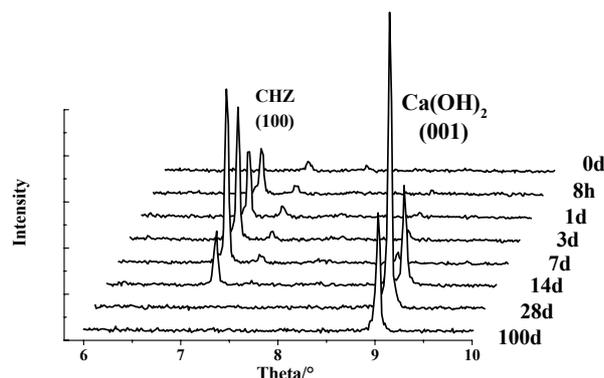
Bis zum Ende der Reaktionszeit bleiben die Zink-Kationen tetraedrisch koordiniert, aber mit einer Abnahme in der Zn-O-Bindungslänge von ca. 0.02 Å. Diese Abnahme in der Bindungslänge der Zn-O Nachbaratome ist mit einer Verzerrung des Tetraeders in der neugebildeten Phase verbunden (Tabelle 3.1.).

Die Datenauswertung erfolgte in der bereits beschriebenen Weise (Abschnitt 2.4.4.). Zinkit (ZnO), eine typische Referenzphase für tetraedrisch-koordiniertes Zink, zeigte einen mittleren Zn-O –Abstand von 1.972 Å und entspricht den bereits in der Literatur mit Hilfe der röntgendiffraktometrischen Aufnahmen ermittelten Parametern (Hogg, 1969; Albertsson, J. et al., 1989). Die Zinksilikate und Calciumzinksilikate, Hemimorphit, Hardystonit und Klinohedrit zeigen alle eine tetraedrische Koordination des Zinks mit einem kürzeren Zn-O – Abstand von 1.933 Å und 1.956 Å, wie man ihn auch in der Literatur vorfindet (Libowitzky, E. et al., 1997; Louisnathan, 1976; Venetopoulos, et al., 1976; Simonov, et al., 1977). Als Referenzphase für oktaedrisch koordiniertes Zink wurde Smithsonit (ZnCO_3) ausgewählt mit

einem mittleren Zn-O – Abstand von 2.057 Å (Effenberger, et al., 1981). In den erwähnten Zink-Referenzphasen wurde die Auswertung hinter der ersten Koordinationsschale aufgrund von Überlappungen von unterschiedlichen Rückstreuatomen komplizierter. Hardystonit besteht aus 5 für den Fit wesentlichen Einzelstreuwegen mit vier nächsten Sauerstoffatomen bei 1.93 Å, zwei Si-Nachbaratomen bei 3.05 Å, fünf O-Nachbaratomen bei 3.28 Å und vier bei 4.01 Å. Hinzu kommen noch vier nächste Ca-Atome bei 3.82 Å. Vier wichtige Dreifachstreuwege wurden (2x Zn-O-O-Zn, 1x Zn-Si-O-Zn, and 1x Zn-O-Si-Zn) zum Erlangen eines guten Fits einbezogen. Im Klinohedrit werden die vier Einfachstreuwege in Form des ersten Peaks in der Fouriertransformierten bei 1.95 Å detektiert. Der zweite Peak entsteht durch die Zn-Zn – und Zn-Si – Beiträge. Die zwei Zn-Si – Einzelstreuwege bei 3.14 Å und 3.44 Å und die vier Doppelstreuwege Zn-Si-O-Zn bei 3.61 Å gehören zu den eckenverknüpften Zinktetraedern mit den jeweils vier Silikattetraedern und zwei weiteren Zinktetraedern. Ebenso treten zwei weitere Bindungen mit zwei Calciumoktaedern bei einem mittleren Zn-Ca – Abstand von 3.48 Å auf, das dem Mittelwert der in der Literatur veröffentlichte Abstände bei 3.40 Å und 3.53 Å entspricht (Venetopoulos, 1976) (Anhang D1).



(a)



(b)

Abb.3.15.: Diffraktogramme der Zink-Reaktionsreihe mit herausvergrößerten Haupt-Röntgenreflexen (a) der Zinkit- und C₃S-Phase bis zum siebten Reaktionstag sowie der neuentstandenen Portlandit-Phase bis zum Ende der Reaktionszeit (b) der intermediär gebildeten Calciumzinkat-Phase.

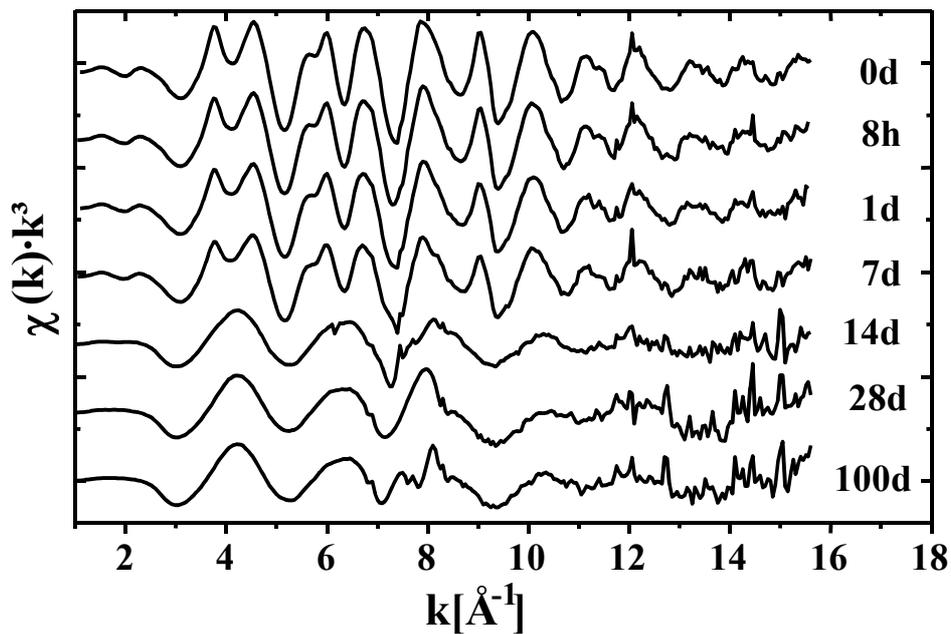


Abb.3.16.: Experimentelle $\chi(k) \cdot k^3$ -Funktionen der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen der Zink-Reaktionsreihe an der Zn K-Kante.

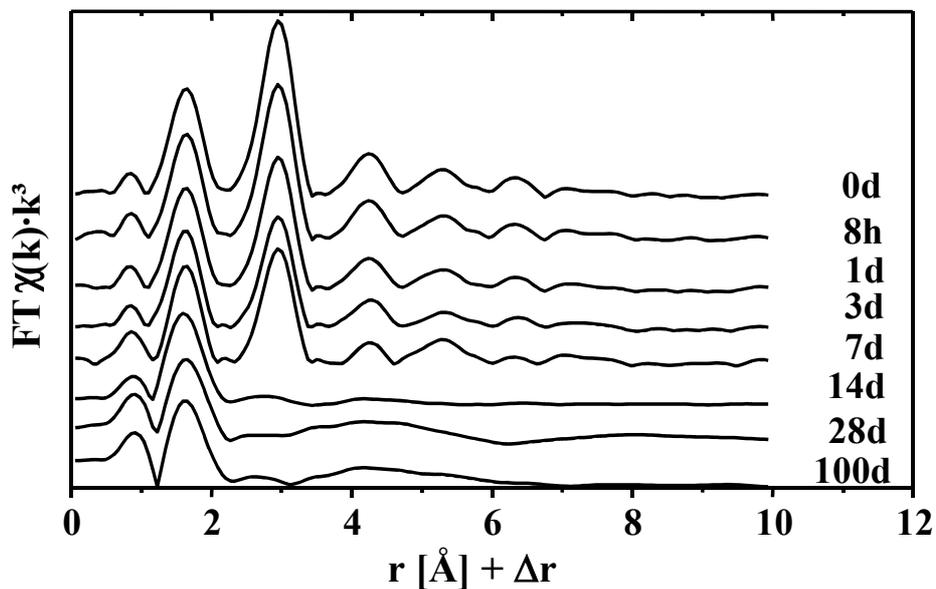
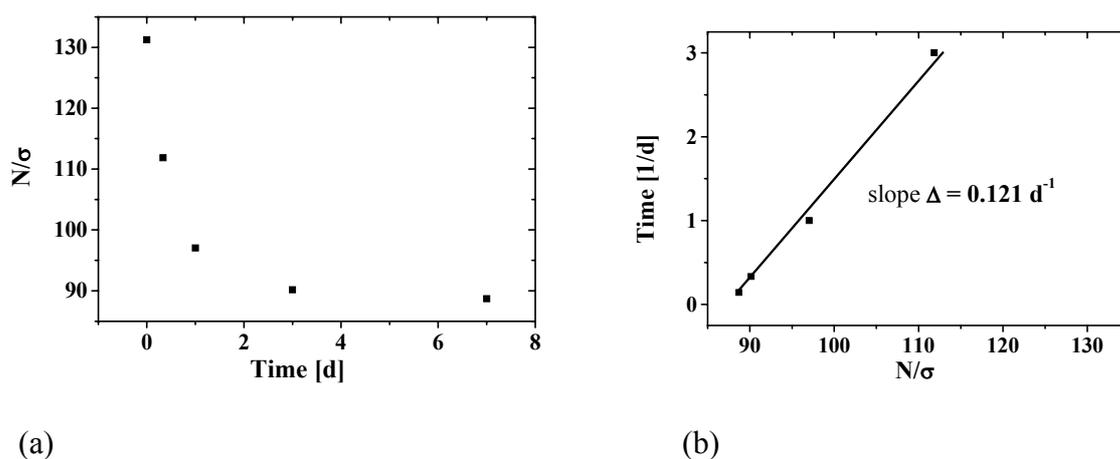


Abb.3.17.: Fourier-Transformierte der Zn K-Kanten-Spektren der Zink-Reaktionsreihe.



Reaktionstag	Schale	R[Å]	σ[Å]	<σ>	N	<N>	N/σ
0d	Zn-Zn	3.18	0.097	0.092	5.64	12.1	131.24
		3.24	0.088		6.46		
8h	Zn-Zn	3.18	0.102	0.096	6.15	10.74	111.86
		3.24	0.088		4.59		
1d	Zn-Zn	3.19	0.101	0.095	4.21	9.22	97.03
		3.24	0.09		5.01		
3d	Zn-Zn	3.18	0.114	0.101	3.86	9.18	90.15
		3.23	0.093		5.32		
7d	Zn-Zn	3.18	0.109	0.099	3.35	8.79	88.7
		3.24	0.093		5.44		

Abb.3.18.: Auftragung von (a) N/σ gegen die Zeit und (b) N/σ gegen \sqrt{t} mit tabellarischer Auflistung der Parameter als Ergebnis der EXAFS-Fits der 2. Koordinationsschale. Die Fehler der angepassten Größen betragen $\Delta R = \pm 0,01$; $N = \text{fixiert}$ oder $\Delta N = \pm 0,5$; $\Delta \sigma = \pm 0.001$.

Reaktionstag	Schale	R[Å]	σ[Å]	N
0d	Zn-O	1.97	0.059	4
8h	Zn-O	1.97	0.054	4
1d	Zn-O	1.97	0.055	4
3d	Zn-O	1.97	0.057	4
7d	Zn-O	1.97	0.063	4
14d	Zn-O	1.96	0.066	4
28d	Zn-O	1.95	0.066	4
100d	Zn-O	1.95	0.058	4

Tab.3.1.: Auflistung der Parameter der Reaktionsreihe als Ergebnis der EXAFS-Fits der 1. Koordinationsschale. Die Fehler der angepassten Größen betragen $\Delta R = \pm 0,01$; $N = \text{fixiert}$ oder $\Delta N = \pm 0,5$; $\Delta \sigma = \pm 0.001$.

3.7. EXAFS-spektroskopische Untersuchungen an der Pb L_{III}-Kante

Blei kann sowohl als zweiwertiges als auch als vierwertiges Atom vorliegen. Zwertiges Blei kommt meistens in anorganischen Verbindungen vor, während vierwertiges Blei in organischen Verbindungen zu finden ist. Zwertiges Blei besitzt eine $6s^2$ Elektronenkonfiguration, die aufgrund der zwei ungepaarten Elektronen eine Verzerrung des Koordinationspolyeders hervorruft (Frahm, et al., 1983). Erfahrungsgemäß variiert die Koordinationszahl zwischen 3 und 12, wie es in der Literatur beschrieben wird (Sahl, 1974). Diese Komplexität in der Koordinationschemie des Bleis kann außer mit der bereits in der Literatur vorgestellten Referenzphase $PbSiO_3$ (Manceau, et al. 1996) auch mit der bleidotierten CSH – Phase verdeutlicht werden. Bei der Rücktransformation des ersten Peaks der Fouriertransformierten der Pb L_{III} -Kanten Spektren, zeigten die ermittelten Strukturparameter einen Pb-O –Abstand, der zwischen 2.28 Å und 2.52 Å schwankt. Der beste Fit wurde mit drei Sauerstoffatomen im Abstand von 2.28 Å und einem längeren Pb-O - Abstand von 2.54 Å erzielt (Abb.3.21.(a)). Mit Hilfe des UWXAFS-Programmpaketes konnte ebenfalls eine tetraedrische Koordination des Bleis ermittelt werden. Mit einem „r-factor“ von 0.001 konnte wie für das gebundene Zink in der CSH-Phase eine tetraedrische Koordination des Bleis bestätigt werden (Anhang B5).

Der Vergleich der mit $k=3$ gewichteten $\chi(k)$ -Funktionen der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen der Blei-Reaktionsreihe an der Pb L_{III}-Kante zeigt keine Unterschiede mit fortschreitender Reaktionszeit (Abb.3.19.). Die Spektren wurden im k -Bereich von 3 \AA^{-1} bis 12 \AA^{-1} Fourier-transformiert und sind in Abb.3.20. zu sehen. Mit dem zweiten Peak der FT erhielt man Informationen über die erste Koordinationsschale hinaus. An die erhaltenen, mit $k=3$ gewichteten BT(k)-Funktionen wurden mit FEFF6.01 berechnete Phasen- und Amplitudenfunktionen von Si- und Ca-Rückstreuern angepasst. Die Ergebnisse der Fits sind in der Tabelle aufgelistet und die rücktransformierten BT(k)-Funktionen mit den angepassten Fitfunktionen sind in Abb.3.21.(a) + (b) gezeigt.

Das zugesetzte gelbe PbO ist bereits nach wenigen Stunden sowohl in den Röntgenabsorptionenaufnahmen als auch in den EXAFS-Aufnahmen nicht mehr detektierbar. Dies deutet daraufhin, dass Blei im Vergleich zu Zink schneller in die CSH-Phase eingelagert wird. Wie bei der Nahordnung des Zinks in die CSH-Phase findet man auch bei Blei Silizium-Atome und Calcium-Atome als nächste Nachbarn. Für den Pb-Si – Abstand wurden zwei Bindungslängen von ca. 3.32 \AA und 3.86 \AA und für den Ca-Pb – Abstand eine mittlere Bindungslänge von 3.37 \AA ermittelt.

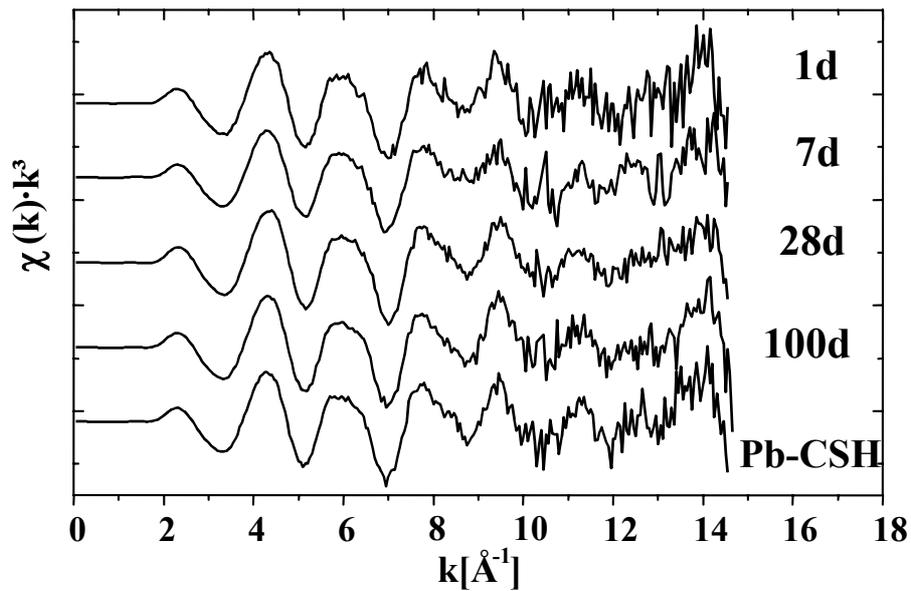


Abb.3.19.: Experimentelle $\chi(k) \cdot k^3$ – Funktionen der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an der Pb L_{III}-Kante der Blei-Reaktionsreihe.

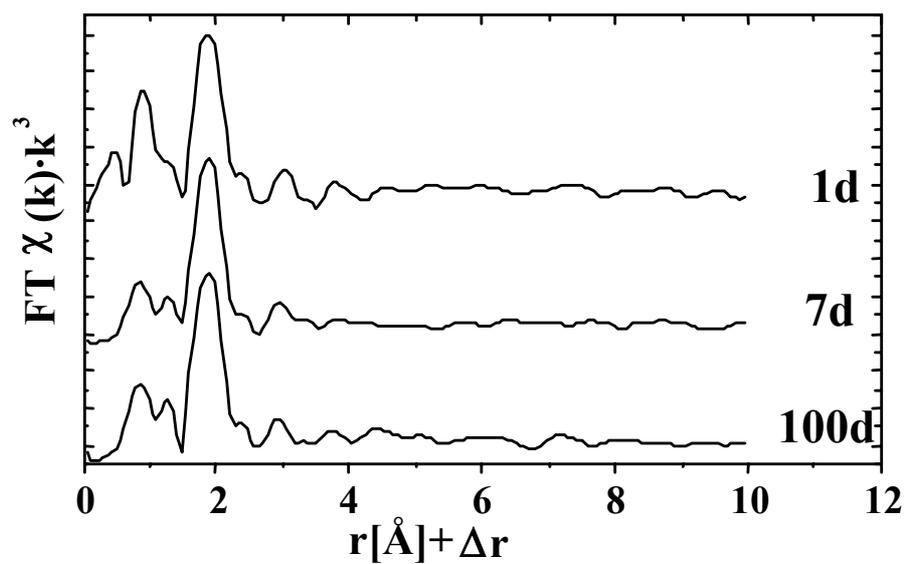
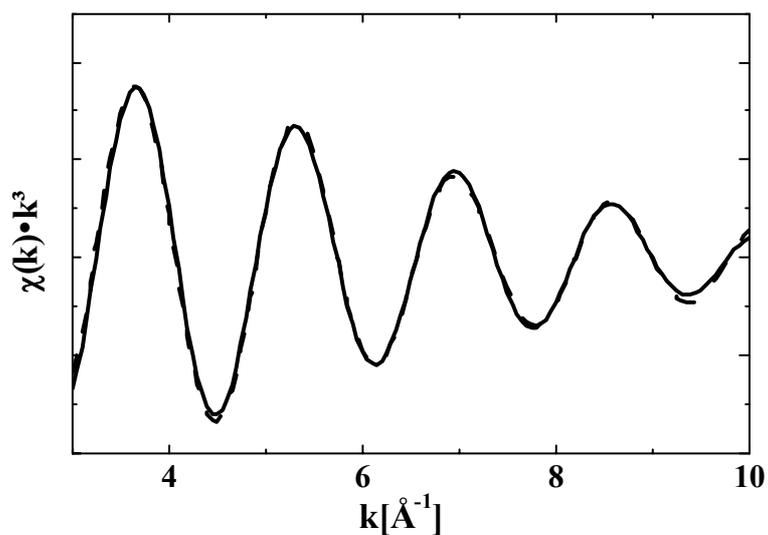
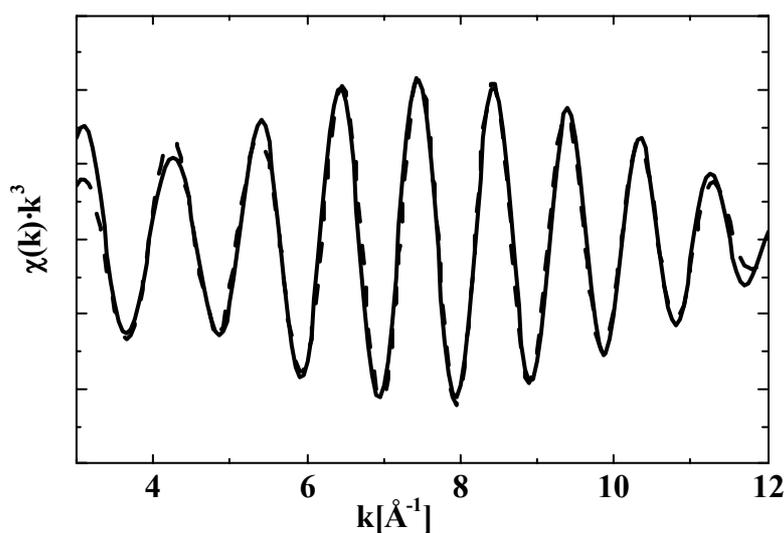


Abb.3.20.: Fourier-Transformierte der Pb L_{III}-Kanten-Spektren der Blei-Reaktionsreihe und Rücktransformierte (BTs) des zweiten Peaks (durchgezogene Linien) sowie Fits an die BTs (gepunktete Linien).



(a)



(b)

Probe	Schale	R[Å]	σ[Å]	N	ΔE ₀ [eV]
Pb-CSH (Pb L _{III} -Kante)	Pb-O	2.28	0.088	X3.00	0.00
	Pb-O	2.52	0.090	X1.00	0.00
	Pb-Ca	3.37	0.049	1.95	0.01
	Pb-Si	3.33	0.043	2.14	0.01
	Pb-Si	3.86	0.105	X1.20	0.01

Abb.3.21.: (a) Rücktransformierte (BTs) des ersten Peaks und (b) des zweiten Peaks (durchgezogene Linien) sowie Fits an die BTs und deren FTs (gepunktete Linien) von Blei-dotierter CSH-Phase der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an der Pb L_{III} – Kante mit tabellarischer Auflistung der Parameter als Ergebnis der EXAFS-Fits. Die Fehler der angepassten Größen betragen $\Delta R = \pm 0,01$; $N = \text{fixiert}$ (mit X gekennzeichnet) oder $\Delta N = \pm 0,5$; $\Delta \sigma = \pm 0.001$.

3.8. EXAFS-spektroskopische Untersuchungen an der Si K-Kante

Qualitative Informationen erhielt man zunächst einmal vom Vergleich der XANES-Spektren von bekannten Materialien mit der zu untersuchenden Substanz. Der Aufbau von Si K – Kanten Spektren lässt sich in drei Bereiche A, B und C aufteilen. Das Auftreten der „white line“ (auch Absorptionskante genannt) (A) mit ihrem Maximum bei 1845 eV wird durch erlaubte elektronische Übergänge von den 1s – in die unbesetzten 3p – Orbitale der Silizium-Absorberatome verursacht und ist charakteristisch für das Vorhandensein von tetraedrischen SiO_4 -Gruppen im untersuchten Material.

Die Halbwertsbreite (HWB) der „white line“, die im Prinzip von der Variationsbreite der Si-O – Bindungsabstände abhängig ist, besitzt keine Unterscheidungskraft bezüglich der Topologie der SiO_4 -Verknüpfungen und des Grades der Ordnung im Material. Dies zeigt sich beim Vergleich der XANES-Spektren der Zinkreihe, in der sich bekannterweise bis zum siebten Reaktionstag die kristalline Phase Alit befindet und nach dessen Verschwinden keine kristalline Silizium-Verbindung mehr detektierbar ist. Die XANES-Spektren zeigen mit fortschreitender Reaktionszeit eine Verschmälerung und Verschiebung der „white line“ zu niedrigeren Energien, die mit dem Verschwinden des Tricalciumsilikates und der Entstehung eines neuen Silikattyps verbunden ist (Abb.3.22.). Der Vergleich mit Referenzspektren von Verbindungen gleicher Chemie und unterschiedlicher Struktur ermöglichte einen ersten Einblick in die Struktur der neu entstandenen Phase.

In Abb.3.24.(a) sind unterschiedliche Silikattypen dargestellt. Hierzu gehören das Inselsilikat Willemite, das Gruppensilikat Hardystonit und die Zementphasen Tobermorit und CSH. Trotz des unterschiedlichen Verknüpfungsmusters des Silikatgerüsts in den verschiedenen Referenzspektren tritt bei allen eine breite Absorptionslinie im Bereich C bei ca. 1863 eV auf. Diese breite Absorptionslinie, die bereits in der Literatur beschrieben wurde (Dien Li, et al., 1995), wird durch Mehrfachstreuvorgänge innerhalb der SiO_4 -Tetraeder verursacht. Somit sind die Bereiche A und C im XANES-Spektrum charakteristisch für die tetraedrische O-Umgebung der Silizium-Atome.

Da die Linienbreiten der „white line“, wie oben bereits ausgeführt, weder Aussagen über die Topologie der SiO_4 -Verknüpfungen noch über den Grad der Ordnung im Material zulassen und die breite Absorptionslinie, die im C-Bereich auftritt, für die Mehrfachstreuvorgänge innerhalb der SiO_4 -Tetraeder verantwortlich ist, bleibt der charakteristische Bereich von B als Vergleich übrig. Die Vergrößerung der B-Bereiche in den Referenzphasen Willemite, Hardystonit und den Zementphasen ist auf der rechten Seite der Abb.3.24. zu sehen. In diesem Bereich werden die Strukturierungen durch Mehrfachstreuvorgänge der Photoelektronen in der von den Nachbaratomen der Silizium-Absorberatome gebildeten Umgebung verursacht und zeigen individuelle starke Strukturierung des Absorptionssignals.

Die unbekanntenen Zink- und Blei-dotierten CSH-Phasen wurden außerdem mit der bekannten Zementphase Tobermorit verglichen, die als Entstehungsprodukt vermutet wird. Der Vergleich zeigt eine Ähnlichkeit der unbekanntenen Phasen mit der Tobermorit-Phase (Abb.3.25). Weiterhin erkennt man eine Verschiebung der Absorptionskante zu niedrigeren Energien auf Seiten der Zink- und Blei-dotierten CSH-Phase. Ein Grund sind die schwächeren Zn-O – bzw. Pb-O – Bindungen gegenüber der Si-O – Bindungen (die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Zink und Sauerstoff bzw. Blei und Sauerstoff ist kleiner als zwischen Silizium und Sauerstoff, was zu längeren Bindungslängen führt). Durch die Substitution der Si-O-Si – Bindungen durch

die Si-O-Zn bzw. Si-O-Pb -Bindungen wird die Si-O -Bindung geschwächt und die effektive Kernladung am Silizium sinkt. Somit sinkt auch die Bindungsenergie des anzuregenden Elektrons, was zur Verschiebung der Absorptionskante zu niedrigeren Energien führt³. Der gleiche Effekt ist bei der Blei-dotierten CSH-Phase zu beobachten mit dem einzigen Unterschied, dass in der Bleireihe vom Anfang bis zum Ende der Reaktionszeit keine Verschiebung der Kantenlage zu erkennen ist (Abb.3.23.). Dies lässt den Schluss zu, dass im Gegensatz zum Zink eine Einlagerung des Blei-Atoms in die CSH-Phase bereits nach wenigen Stunden erfolgt.

In dem in Abb.3.26. herausvergrößerten B-Energiebereich der Spektren der Referenzphase Tobermorit und der Zink- bzw. Blei-dotierten CSH-Phasen von 1852-1860 eV sind sehr gut die starken individuellen Strukturierungen der Absorptionssignale in B bei 1854,5 eV und 1858 eV zu erkennen. Das Auftreten der breiten Banden im Bereich B deutet auf ein gewisses bevorzugtes Verknüpfungsmuster der SiO₄-Tetraeder der Silizium-Absorberatome mit den nächsten und übernächsten SiO₄-Baugruppen in diesen Materialien hin. Das Verknüpfungsmuster der SiO₄-Tetraeder der Zink- und Blei-dotierten CSH-Phase ähnelt dem der Tobermorit-Phase.

Zur Ermittlung der vorhandenen Abstände und der Anzahl der nächsten Nachbarn wurden die EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen der Zink-dotierten CSH-Phase an der Si K -Kante durchgeführt. Die $\chi(k)$ -Funktionen wurden im Bereich von 5 bis 10 mit der Gewichtung $k = 1$ unter Anwendung der Kaiser-Fenster-Funktionen Fourier-transformiert (Abb.3.27(b)). Die auf diese Weise erhaltene FT (Abb.3.27.(d)) zeigt zwei für die Interpretation wichtige Peaks: den ersten Peak bei ca. 1.62 Å, der dem Si-O Absorber-Rückstreuerpaar entspricht, und den zweiten Peak, der den Si-Zn und Si-Si Absorber-Rückstreuerpaaren entspricht. Die Peaks wurden jeweils Fourier-gefiltert und an die erhaltenen, mit $k = 1$ gewichteten BTs wurden Fits mit FEFF-berechneten Phasen- und Amplitudenfunktionen durchgeführt (Abb.3.27.(f)). Die so erhaltenen strukturellen Parameter bestätigten die bestehenden Si-Zn Abstände, die auf eckenverknüpfte Zinktetraeder mit Siliziumtetraedern schließen lassen. Die aufgenommenen Spektren an der Si K-Kante der Blei-dotierten CSH Phase wurden im k -Bereich von 4 Å⁻¹ bis 9 Å⁻¹ Fourier-transformiert, denn die Daten besaßen bei höheren k -Werten keine ausreichende Qualität mehr (Abb.3.27(a)). Der ermittelte mittlere Si-Pb -Abstand bei 3.66 Å entspricht ebenso den bereits an der Pb L_{III}-Kante ermittelten Abständen bei 3.325 Å und 3.86 Å. Zu dem erwähnten Si-Pb -Abstand konnte aus dem Fourier-gefilterten Peak ein weiterer Abstand, der des Absorber-Rückstreuerpaares Si-Ca, bei 3.82 Å detektiert werden (Abb.3.27.(e)).

³ Da die effektive Kernladung eines Elementes neben der elementspezifischen absoluten Kernladung auch durch die verbindungsspezifischen Elektronendichte in den Valenzorbitale beeinflusst wird, resultiert je nach Elektronegativitätsdifferenz des Elementes zu seiner chemischen Umgebung eine unterschiedliche Bindungsenergie der Photoelektronen. So verringern stark elektronegative Bindungspartner die Elektronendichte der Valenzorbitale am Kern, woraus im Vergleich zu weniger elektronegativen Bindungspartnern eine größere anziehende Wirkung der Kernladung auf die Elektronen und dadurch eine höhere Bindungsenergie der Elektronen resultiert.

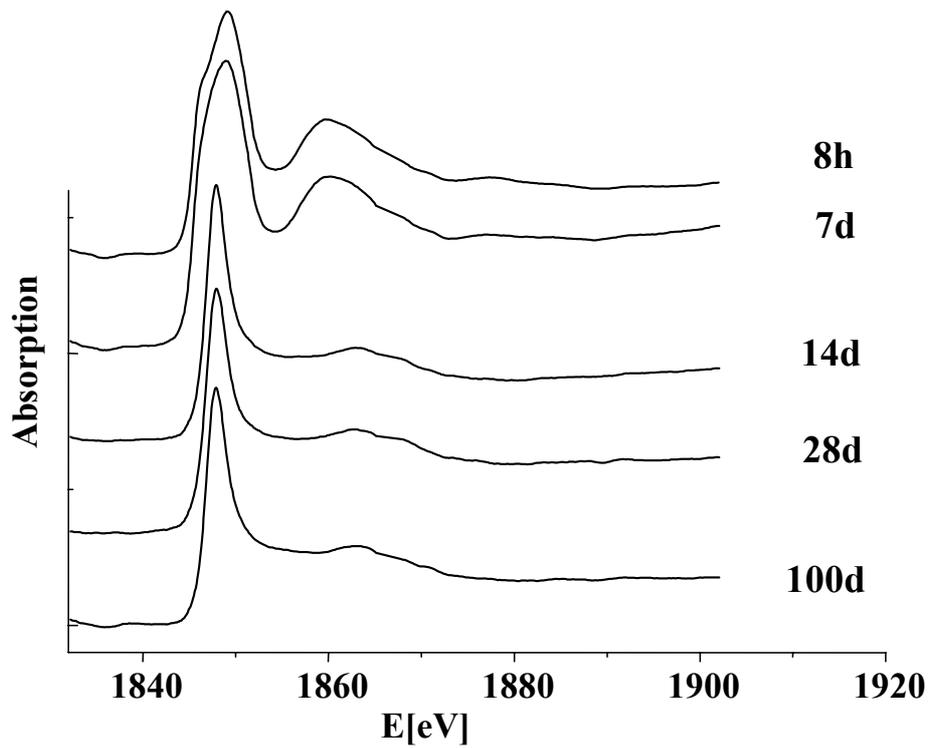


Abb.3.22.: Si K-Kanten-XANES-Spektren der Zink-Reaktionsreihe.

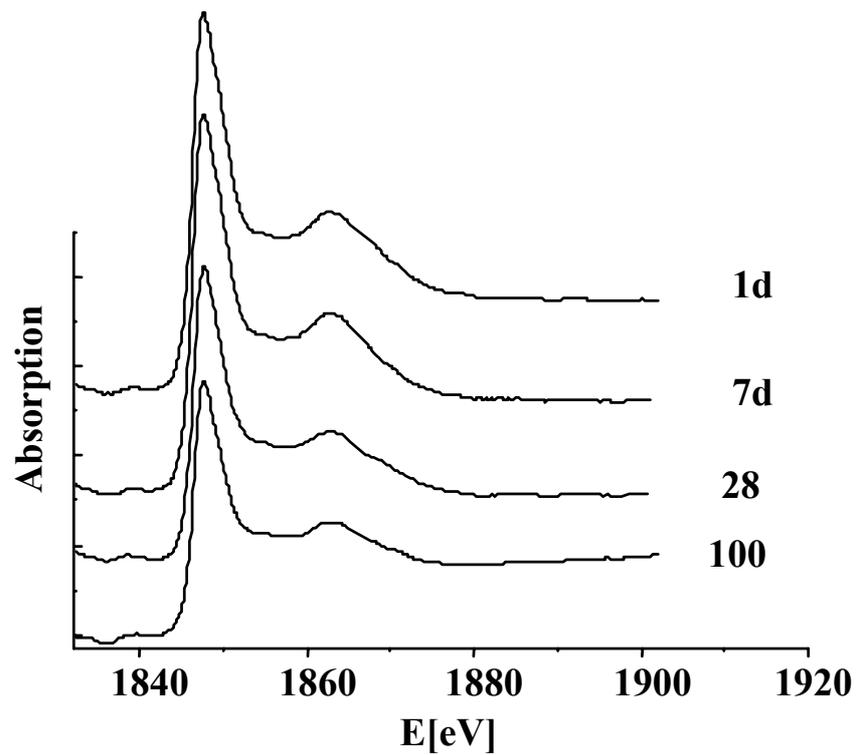


Abb.3.23.: Si K-Kanten-XANES-Spektren der Blei-Reaktionsreihe.

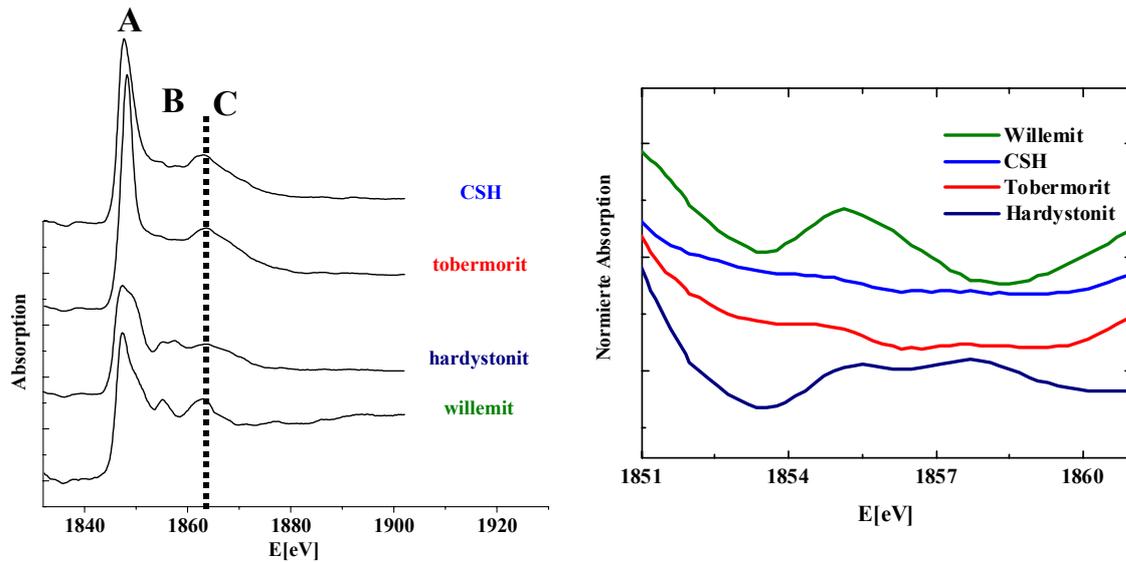


Abb.3.24.: Si K-Kanten-XANES-Spektren der Referenzphasen, CSH, Tobermorit, Hardystonit und Willemite; Rechts: Vergrößerung des Energiebereichs B von 1850 bis 1870 eV.

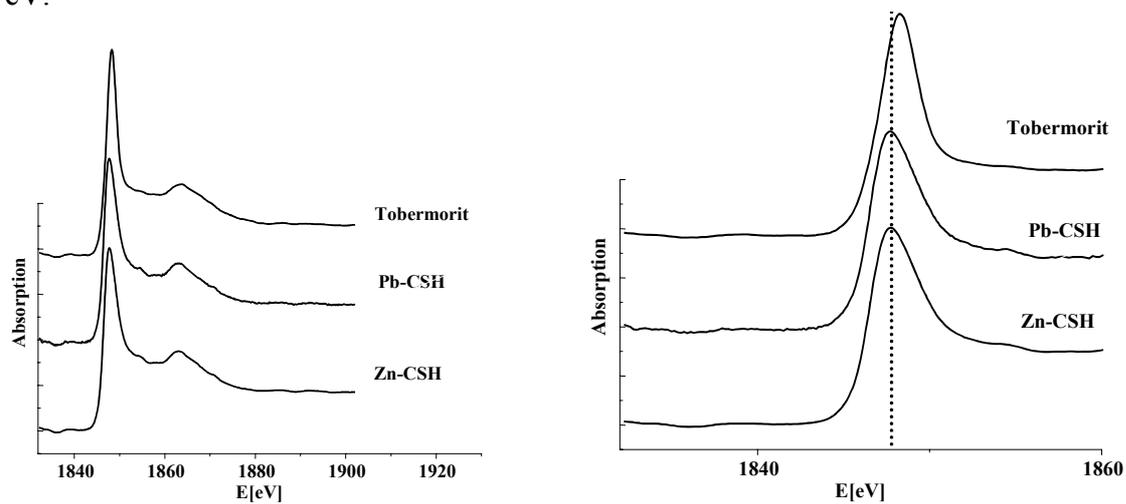


Abb.3.25.: Si K-Kanten-XANES-Spektren von Tobermorit und Blei- bzw. Zink-dotierter CSH -Phase. Rechts: Vergrößerung des Energiebereichs A von 1850 bis 1860 eV zeigt Verschiebung der Kantenlage.

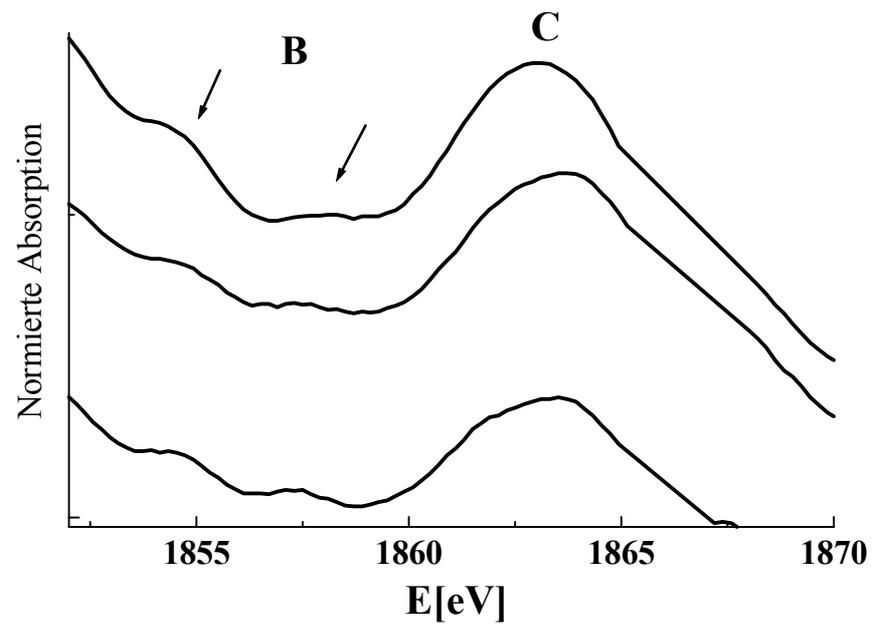


Abb.3.26.: Vergrößerung des Energiebereichs B von 1850 bis 1870 eV von Abb.3.26. (Tobermorit, Pb-CSH und Zn-CSH).

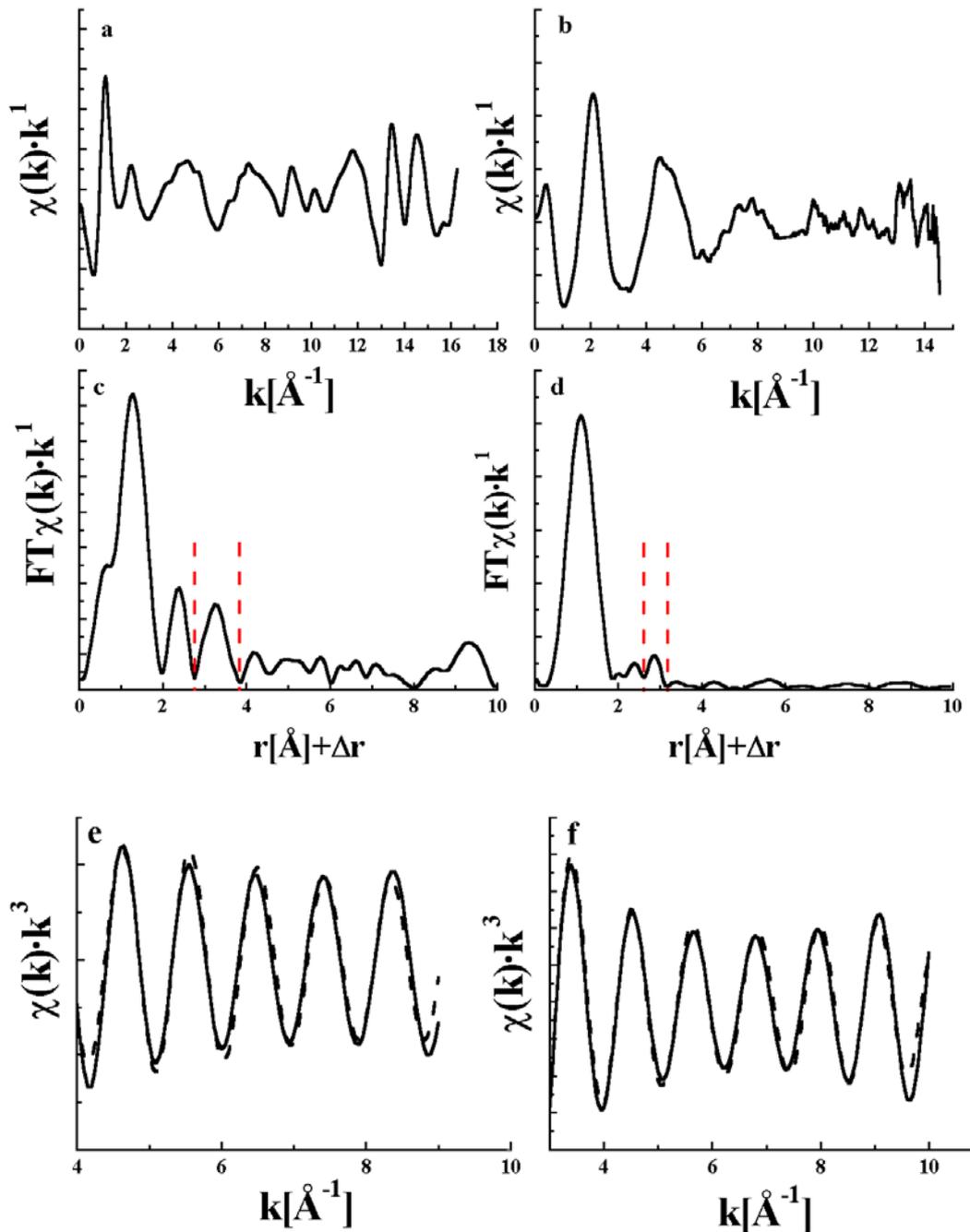


Abb.3.27.: Experimentelle $\chi(k) \cdot k^{-1}$ – Funktionen der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an der Si K-Kante der (a) Blei- und (b) Zink-Reaktionsreihe. (c) Fourier-Transformierte der Si K-Kanten-Spektren der Blei-Reaktionsreihe und (e) Rücktransformierte (BTs) des zweiten Peaks (durchgezogene Linien) sowie Fits an die BTs (gepunktete Linien). (d) Fourier-Transformierte der Si K-Kanten-Spektren der Zink-Reaktionsreihe und (f) Rücktransformierte (BTs) des zweiten Peaks (durchgezogene Linien) sowie Fits an die BTs (gepunktete Linien).

Probe	Schale	R[Å]	σ [Å]	N	ΔE_0 [eV]
Zn-CSH (Si K –Kante)	Si-Zn	3.11	0.069	1.07	0.05
	Si-Zn	3.32	0.080	0.81	0.1
	Si-Si	3.03	0.079	X2.00	0.2
Pb-CSH (Si K –Kante)	Si-Pb	3.65	0.068	X1.51	0.09
	Si-Ca	3.82	0.047	X2.50	0.15

Tab.3.1.: Tabellarische Auflistung der Parameter als Ergebnis der EXAFS-Fits. Die Fehler der angepassten Größen betragen $\Delta R = \pm 0,01$; $N = \text{fixiert}$ oder $\Delta N = \pm 0,5$; $\Delta \sigma = \pm 0.001$.

3.9. Diskussion

Aus den ermittelten strukturellen Parametern der Infrarot-, XANES- und EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen kann nun ein Strukturmodell aufgestellt werden, in welcher $\text{Zn}(\text{O},\text{OH})_4$ - und $\text{Pb}(\text{O},\text{OH})_4$ -Tetraeder in die Silikattetraederketten der tobermoritähnlichen CSH-Phase eingebunden sind. Um die Positionen der Zink- und Blei-Tetraeder zu verdeutlichen, wurde das neueste von Merlino (2001) aufgestellte Strukturmodell übernommen, dessen Atomabstände mit denen in dieser Arbeit ermittelten Strukturparametern vergleichbar sind (Abb.3.28.(a)).

Die Struktur des Tobermorites besteht aus Calciumpolyeder- und Silikatkettschichten parallel zur (001)-Ebene. Die $\text{Si}(\text{O},\text{OH})_4$ - Tetraeder sind über gemeinsame Sauerstoffionen zu Schichten verknüpft, und zwar so, dass die Si_2O_7 -Gruppen durch die $\text{SiO}_3(\text{OH})$ -Überbrückungstetraeder zu unedlichen „Dreiereinfachketten“ verbunden werden können.

Die von beiden Seiten durch Silikatketten begrenzte Calcium-Polyederschicht besteht aus siebenfach koordinierten Calciumkationen, die trigonale Prismen bilden. Dabei sind die Si_2O_7 -Gruppen kantenverknüpft an der gegenüberliegenden Calciumpolyederschicht, während das Überbrückungstetraeder an der angrenzenden Schicht gebunden ist. Zum elektrostatischen Ausgleich bei der Substitution eines niedriger geladenen Kations werden die Sauerstoffatome durch OH-Gruppen ersetzt. In Abb.3.28.(b) sind die Überbrückungstetraeder blau hervorgehoben.

Um eine genaue Vorstellung über die vorliegenden Strukturen der für diese Arbeit untersuchten röntgenamorphen Proben zu bekommen, muss man sich im Klaren sein, dass bei fehlender Ordnung die Ketten unterbrochen sind und somit unterschiedlich lange Ketten gebildet werden (Abb.3.29.(a)). Dies kann durch das Fehlen des schwächsten Gliedes, des Überbrückungstetraeders, verursacht werden, an dessen Stelle die Zink- und Bleitetraeder gebunden werden können. Die Einlagerung der größeren Atome Zink und Blei gegenüber der kleinen Silizium-Atome kann zu einer Verzerrung und/oder Verkipfung der Tetraeder zueinander führen, die sich in den unterschiedlichen Si-Zn, Si-Pb –Bindungslängen widerspiegelt. Weiterhin können aufgrund der ermittelten Ca-Zn- bzw. Ca-Pb –Abstände die verzerrten Tetraeder sowohl am Silizium-Tetraeder als auch an der Calciumpolyederschicht gebunden sein (Abb.3.29.(b)).

In der Literatur wurden bereits verschiedene Modelle zur Einlagerung des Zinks und des Bleis vorgestellt. Die Einlagerung des Zinks in oktaedrischer Koordination als isomorpher Ersatz für Calcium in die Zwischenschichten der CSH-Phase ist eines der Modelle (Shrivastava und

Glasser, 1986; Komarneni et al., 1988; Mollah et al., 1995; Cocke et al., 1997). Ein weiteres Modell sprach für die Einlagerung des Zinks in die Silikatkettenstruktur der CSH-Phase, in der Zink tetraedrisch koordiniert ist (Poon et al., 1986). Nach den ermittelten Ergebnissen, die hier nochmals diskutiert werden sollen, ist das zweite Strukturmodell wahrscheinlicher.

Die Röntgendiffraktometeraufnahmen zeigten, dass das Zinkit zuerst in die intermediäre Phase des Calciumzinkates übergeht und anschließend mit dem Verschwinden dieser Phase keine zinkhaltige Phase im Diffraktogramm mehr erkennbar ist. In der Literatur ist seit langem die Theorie aufgestellt worden, dass sich das Calciumzinkat als CaZn(OH)^{3+} an der negativ geladenen Oberfläche der Zementkörner anlagert und somit hydrationsverzögernd auf das Zement wirkt (Lieber, 1967; Lieber und Gebauer, 1969). Im Falle des Bleis konnten während der gesamten Reaktionszeit keine Unterschiede in der Phase und in der Amplitude der normierten EXAFS-Oszillationen verzeichnet werden. Anders war es bei der Einlagerung des Zinks. Hier konnten erst nach vierzehn Tagen mit dem Verschwinden der Calciumzinkatphase keine Unterschiede in den normierten EXAFS-Oszillationen detektiert werden.

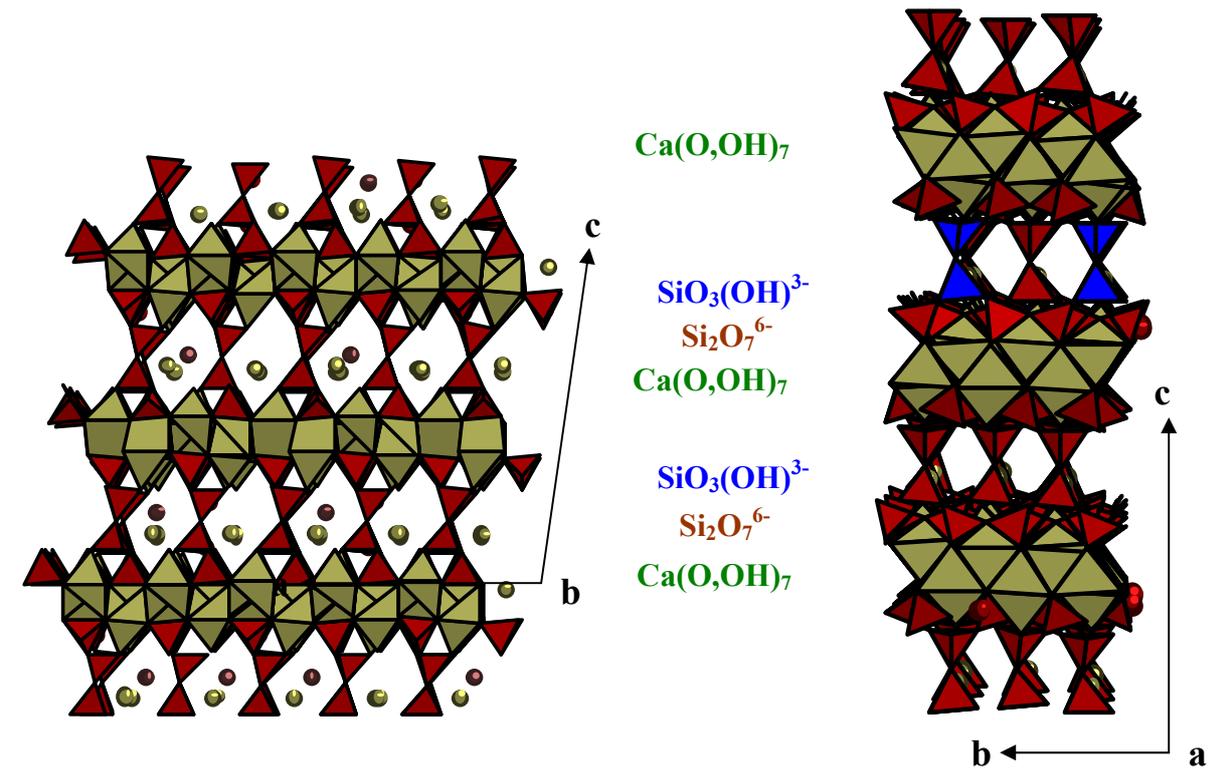
Bei der Anwendung der DTA/TG-DSC – Methode auf den Proben konnten ausschließlich endotherme Peaks beim Erhitzen bis zur Temperatur von 1100°C detektiert werden, die auf der Wasserabgabe und Dehydroxylierung der Probe beruhen.

Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie konnte die Anwesenheit von dimeren Si_2O_7 -Ketten gezeigt werden. Durch den Nachweis der Si-OH –Schwingungsgruppen konnten die vermuteten Si(O,OH)_4 –Überbrückungs- und Endgliedtetraeder (an der Abbruchstelle einer Kette) bestätigt werden.

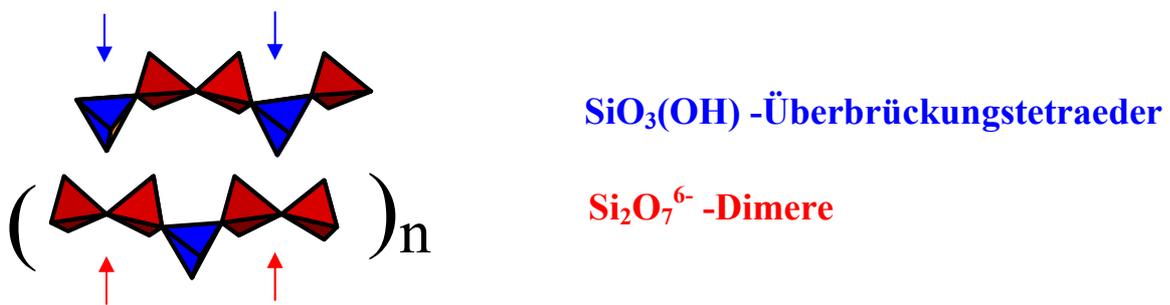
Die XANES-Spektroskopie ermöglichte es die Wirkung des Zinks und des Bleis im Vergleich zu reinen Zementphasen im Nahkantenbereich zu zeigen. Diese Wirkung zeigte sich in der Verschiebung zu niedrigeren Energien aufgrund der Einlagerung der zweiwertigen Kationen Zink und Blei, die durch die Bildung von längeren Bindungslängen im Gegensatz zu den stabileren und kürzeren Si-O-Bindungslängen eine Verminderung der effektiven Kernladung an den Silizium-Atome bewirken. Weiterhin zeigten die XANES-spektroskopischen Untersuchungen im Bereich von 1850-1860 eV Oszillationen, die auf charakteristische Verknüpfungsmuster der Siliziumtetraeder in der vorhandenen Struktur schließen lassen. Beim Vergleich mit Tobermorit waren Gemeinsamkeiten im Verknüpfungsmuster der Siliziumtetraeder in der Zink- und Bleidotierten CSH Phase zu erkennen.

Die EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen zeigen die Einlagerung von Zink- und Blei-Tetraedern in die Silikattetraederschichten der CSH-Phase an der Stelle des Überbrückungstetraeders und an den Abbruchstellen, die beide von Sauerstoff- und Hydroxylgruppen umgeben sind. Die bestehenden Si-Zn und Si-Pb-Wechselwirkungen bestätigten die Anwesenheit der eckenverknüpften Silikattetraeder mit den Zinktetraedern bzw. Bleitetraedern.

Die ermittelten Ca-Ca und Ca-Zn bzw. Ca-Pb –Abstände durch die Röntgenabsorptionsanalyse zeigen die Bindung zwischen den Zink-bzw. Bleitetraedern und den Ca-Polyederschichten. Die Einlagerung bewirkt eine Verschiebung des Maximums des zweiten Peaks in der Fourier-Transformierten nach kürzeren Abständen, der hauptsächlich durch die vorherrschenden Beiträge der schweren Elemente Blei und Zink beeinflusst wird.

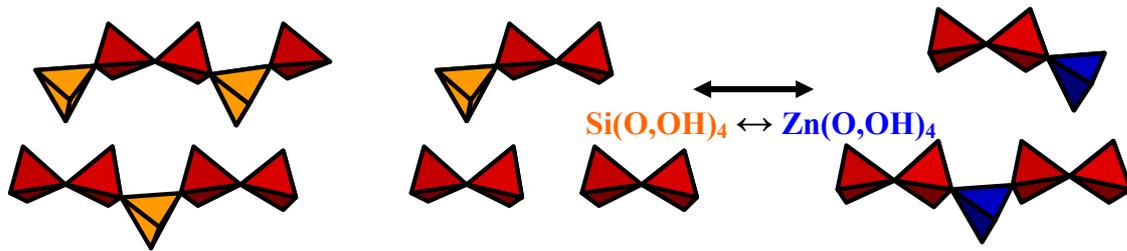


(a)

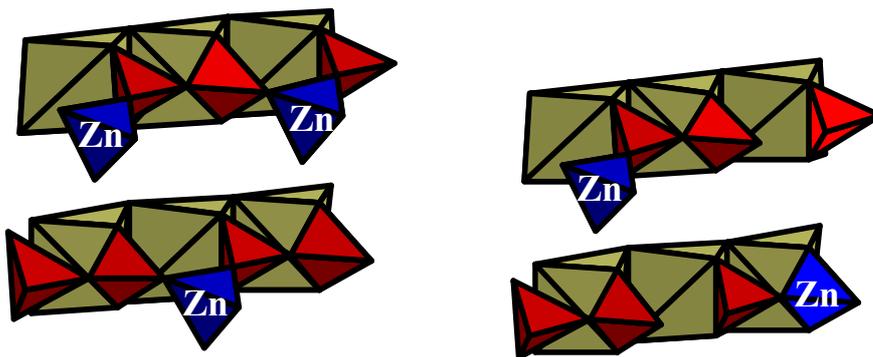


(b)

Abb.3.28.: (a) Strukturmodell des Tobermorits (Merlino, 2000) mit den verschiedenen Struktureinheiten. (b) herausvergrößerte Silikattetraederketten, bestehend aus Si_2O_7 -Dimeren, die durch $\text{SiO}_3(\text{OH})$ -Überbrückungstetraeder miteinander verbunden sind.



(a)



(b)

Abb.3.29.(a) Silikattetraeder-Ketten mit besetzten und fehlenden Überbrückungstetraedern. Die Überbrückungstetraeder können als Verknüpfungspunkt zwischen den Si_2O_7 -Dimeren und am Ende einer abgebrochenen Kette auftreten. (b) kantenverknüpfte Siliziumtetraeder in Form der Si_2O_7 -Dimere und Zink-Tetraeder an der Calcium-Polyederschicht (bestehend aus kantenverknüpften verzerrten Oktaedern).

4 AS- UND SI-DOTIERTE EISEN(HYDR)OXID-PHASE

4.1. Forschungsstand

In der Literatur sind bereits zahlreiche Veröffentlichungen über die Untersuchung von Arsenat-Oberflächenkomplexe auf Eisenhydroxidoberflächen erschienen. Zweizählige mononukleare bzw. binukleare Oberflächenkomplexe findet man bei niedrigen bzw. hohen Konzentrationen des adsorbierten Arsens auf der Eisenoxidphasenoberfläche (Waychunas et al., 1993; Manceau, 1995; Sun und Doner, 1998; Fendorf et al., 1997). Die Bildung dieser Oberflächenkomplexe scheint aber nicht nur von der Oberflächenbedeckung abzuhängen, sondern von vielen anderen Faktoren, wie pH-Wert, Reaktionszeit und konkurrierenden Anionen (O'Reilly et al., 2001). Viele spektroskopische Untersuchungen wurden bereits an synthetisierten Modellen durchgeführt, jedoch ohne Berücksichtigung der Anwesenheit von konkurrierenden Elementen während der Adsorption, wie man sie in der Natur vorfindet. Die mitgefällten Kationen, die in natürlichen Eisenhydroxiden nachweisbar sind, haben einen inhibierenden Effekt (Pierce und Moore, 1982).

Die Anwesenheit von Phosphaten soll die Adsorption des Arsenates wesentlich verzögern (Pierce and Moore, 1982; Jain and Loepfert, 2000). Es ist bekannt, dass Silikate an HFO binden, die Kokurrenzeffekte mit Arsenaten sind aber noch unzureichend erklärt. Meng und Mitarbeiter (2000) zeigten vor kurzem, dass die Arsenat-Adsorption von den Silikat-Konzentrationen zwischen 5 mg/L und 10 mg/l unter pH-neutralen Bedingungen nicht beeinflusst wird. Adsorptionsexperimente, FTIR und ^{29}Si NMR Studien zeigten, dass Silikate innersphärische Komplexe auf den Goethiten bilden (Glasauer et al., 1999), jedoch konnte die genaue Struktur bis jetzt nicht ermittelt werden.

4.2. Charakterisierung der natürlichen Probe

Die natürliche Probe stammte aus dem Kochbrunnen in Wiesbaden, einer Thermalquelle, aus der unter natürlichem Druck Wasser herausströmt. Bereits 1885 wurde Arsen im sogenannten „Heilwasser“ nachgewiesen (Fresenius, 1886).

Um einen ersten Einblick in das untersuchte rötliche Ausfällungsmaterial aus dem Kochbrunnen zu bekommen, sollen hier die neuesten chemischen Analysen des Wassers und des Ausfällungsmaterials aufgelistet werden. Das Wasser zeigt folgende Zusammensetzung: 2520 mg L⁻¹ Na⁺, 4380 mg L⁻¹ Cl⁻, 344 mg L⁻¹ Ca²⁺, 557 mg L⁻¹ HCO³⁻, 79.8 mg L⁻¹ H₂SiO₃, 110 µg/L ± 11 As und ein pH-Wert von 6.0 ± 0.1 (Pilz und Schneider, 1962) mit einer spezifischen Dichte von 1.0045 g cm⁻³ (Fresenius et al., 1978). Das Ausfällungsmaterial zeigte folgende Zusammensetzung: 70 wt.-% CaCO₃, 22 Gew.-% FeOOH, 3.7 Gew.-% SiO₂, 0.1 Gew.-% MnO₂ und 0.5 Gew.-% As (Schwenzer et al., 2000). Weitere Analysen mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops ließen eine feinkörnige Matrix zwischen den langgewachsenen Aragonitkristallen erkennen (Abb.4.1.(a)). Aus den Rasterelektronenaufnahmen und den damit verbundenen semiquantitativen EDX-Analysen konnten Arsen und Silizium in der eisenhaltigen Matrix detektiert werden. Eine weitere Bestätigung der gleichmäßigen Verteilung von Arsen und Silizium in der eisenhaltigen Matrix ließ sich durch die Mikrosondenaufnahmen erzielen, die im Mikrosondenlabor des geowissenschaftlichen Instituts in Mainz unter der Leitung von Frau Groschopf und Herrn Schulz-Dobbrick aufgenommen wurden (Abb.4.1.(b)). Aus diesen Analysen folgt, dass Arsen zu 2.8 Gew.-% in der eisenhaltigen Matrix enthalten ist.

Genauere Aussagen über die Einbindung des Siliziums und des Arsens in der amorphen eisenhaltigen Phase, bekam man erst durch die EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen, die in den nächsten Abschnitten dieses Kapitels näher erläutert werden.

Die TOC-Analysen (total organic carbon) der analytischen Laboratorien in Lindlar ergaben einen sehr geringen Anteil an organischem Kohlenstoff von $<0.02\%$. Der anorganische Kohlenstoffanteil dagegen ist mit 9.61% , wie bei dem hohen Calciumcarbonatanteil in der Probe zu erwarten war, sehr hoch. Weitere Analysen ergaben eine geringe Konzentration von $<0.01\%$ Aluminiumgehalt. Wie eigene Studien in diesem Kapitel zeigen werden, wird die Verschiebung der charakteristischen Schwingungsbande bei 964 cm^{-1} nicht durch Si(Al)-OH – Schwingungen verursacht.

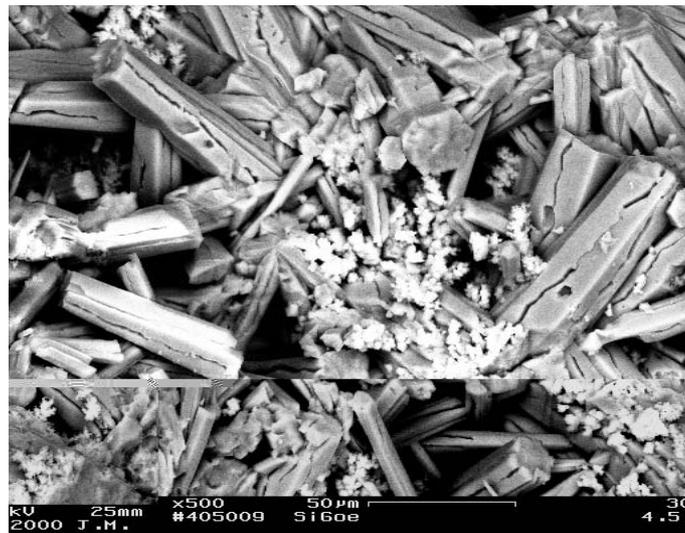


Abb.4.1.(a): In dieser Rasterelektronenmikroskopaufnahme ist die an Arsen und Silizium angereicherte feinkörnige Matrix zwischen den langgewachsenen Aragonit-Kristallen zu erkennen.

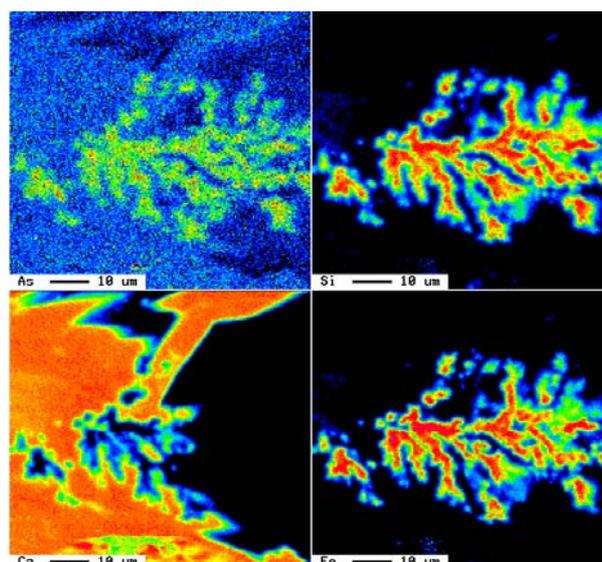


Abb.4.1.(b): Mikrosondenaufnahmen, die die gleichmäßige Verteilung des Siliziums und des Arsens in der Eisenmatrix zeigen. Die rote, gelbe, grüne und blaue Farbe zeigt in der genannten Reihenfolge die abnehmende Konzentration des jeweiligen Elementes

4.3. Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Die Infrarot-Messungen wurden mit einem 1720FTIR Gerät der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die Messungen der Proben im Bereich von $370\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ wurden in Form von KBr-Presslingen mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} und 300 scans durchgeführt (Abb.4.3.). Durch den Vergleich der unbekannt Probe mit gezielt ausgewählten Referenzphasen war es möglich, mit Hilfe der infrarotspektroskopischen Untersuchungen einen ersten Einblick in die z.T. aus röntgenamorphen Phasen bestehende Probe zu bekommen.

Opal und Aragonit waren natürlich vorkommende Minerale aus der Sammlung von Herrn Banerjee, während Goethit von Gerth (1990) und das „two line“ Ferrihydrit selbst synthetisiert wurde. Das „two line“ Ferrihydrit wurde nach der von Zhao et al. (1994) beschriebenen Methode hergestellt. Hierzu wurden 1L $0,1\text{M Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ mit ca. 9ml M NH_4OH versetzt, um so den pH in einen Bereich von 10 zu bringen. Es erfolgte ein rötlich-brauner Niederschlag. Die gesamte Suspension wurde zur Dialyse in ein Dialyseschlauch eingefüllt und in einen mit destilliertem Wasser gefüllten Glasbehälter gelegt. Das Wasser wurde am Anfang in kurzen und später in langen Abständen gewechselt bis zum Erreichen des pH-Wertes 6-7. Die Röntgendiffraktometrie zeigte zwei Reflexe bei $d = 2.532$ und $d = 1.508$, die - wie zu erwarten war - auf einen „two-line“ Ferrihydrit hindeuten (Abb.4.2.). Mit Hilfe der BET-Analyse konnte eine spezifische Oberfläche von $135\text{ m}^2/\text{g}$ ermittelt werden.

Das bereits mit der Röntgendiffraktometrie nachgewiesene Aragonit konnte mit den infrarotspektroskopischen Untersuchungen bestätigt werden. Weiterhin konnte eine Eisenhydroxidphase mit einer einzigen charakteristischen Bandenlage bei 908 cm^{-1} vermutet werden, da sich die meisten Banden mit denen der kristallinen Phase Aragonit überlappen (Tab.4.1.). Um zu zeigen, in welchem Maße die Silica-Schwingungsbanden von der kristallinen Aragonit Phase beeinflusst werden, wurden Mischungen von Aragonit und Opal gemacht. Bereits bei einem großen Mischungsverhältnis von 1:1 wird die Si-O -Schwingungsbande von Opal bei 1100 cm^{-1} sehr schwach gegenüber der dominanten C-O -Schwingungsbande bei 1089 cm^{-1} des Aragonits. Dies zeigt, dass bereits bei großen Mengen des zugemischten Siliziums in Form des Opals die Banden des Aragonits dominieren. Somit wurde es beträchtlich schwieriger, die Einbindung des Siliziums zu identifizieren. Eine interessante Bande bei 962 cm^{-1} konnte mit keiner der aufgelisteten Phasen verglichen werden. Aus Standardwerken (Farmer, 1974; Gieseking, 1975) und aus eigenen Studien (Tab.4.1.) ist bekannt, dass die Bande bei ca. 1100 cm^{-1} bei polymerisiertem Silica (Opal, kristallinen Silikaten) auftaucht. In siliziumhaltigen Verbindungen tauchen die Si-O - Streckschwingungen nur im Bereich von $900 - 1000\text{ cm}^{-1}$ auf. Eine Verschiebung der Si-OH -Bande bei ca. 950 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen bis hin zu 970 cm^{-1} taucht bei der Kondensation von Si-OH -Gruppen zu Si-O-Si -Bindungen auf. Die Einbindung von Eisen an Silizium (Si-O-Fe) kann somit zu einer Verschiebung der Si-O -Schwingungsbande um 1100 cm^{-1} von polymerisiertem Silica zu niedrigeren Energiewerten führen. Ein Grund dafür könnte das gegenüber dem Silizium-Atom relativ schwere Eisenatom sein, das die Schwingungen hemmt. Meine Hypothese ist, dass es sich bei dieser Adsorption um die polymerisierte Form des Siliziums auf der Eisenhydroxidphase handelt. Dies gilt es mit Hilfe von EXAFS -spektroskopischen Untersuchungen in den nächsten Abschnitten nachzuweisen.

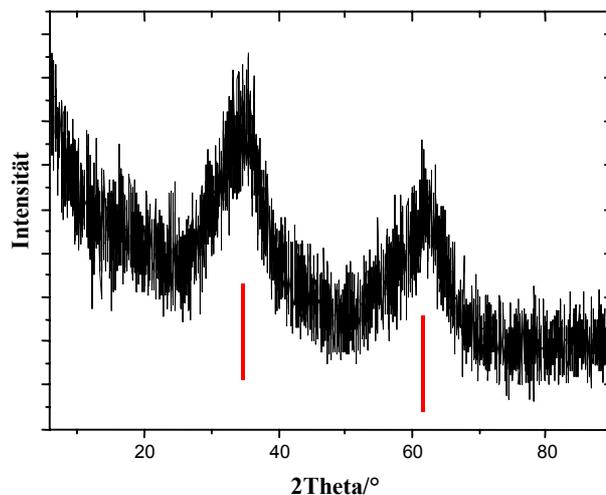
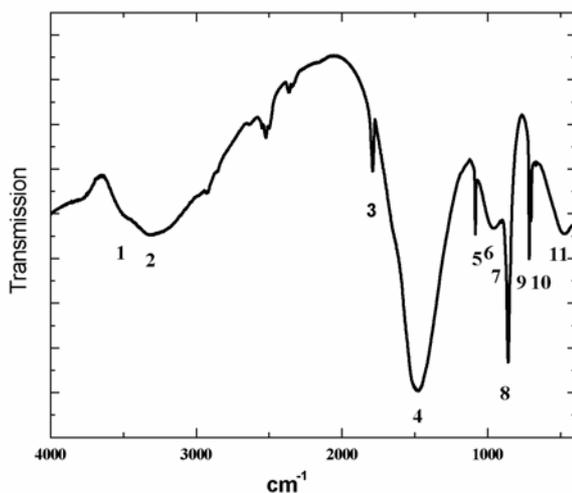


Abb.4.2.: Röntgendiffraktogramm des synthetisierten „2-line“-Ferrihydrits



Bd.-Nr.	Probe	Interpretation
1	3485	OH
2	3316	OH
3	1789	H ₂ O
4	1479	O-H-O
5	1084	C-O
6	962	Fe-Si-O
7	908	OH
8	860	CO ₃ ²⁻
9	713	CO ₃ ²⁻
10	701	CO ₃ ²⁻
11	472	O-Si-O

Abb.4.3.: Infrarotspektrum der natürlichen Probe mit Tabelle zur Charakterisierung der jeweiligen Schwingungsbanden.

Probe	Bandenlagen [cm ⁻¹]									
Opal	3645	3453	1635	1111	800	465				
Aragonit	2511	1798	1457	1083	876	713	701			
FeOOH	3140	1790	1651	1429	894	800	666	625	453	
Fe(OH) ₃	3340	1498	1379	1347	1090	891	892	796	576	455

Tab.4.1.: Auflistung der charakteristischen IR-Bandenlagen der gemessenen Referenzproben

4.4. EXAFS-spektroskopische Untersuchungen an der Fe K-Kante

Wie bereits erwähnt soll mit Hilfe der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen die Nahordnung der röntgenamorphen Eisenphase bestimmt werden.

Die EXAFS-Spektren an der Eisen K-Kante zeigen einen charakteristischen kleinen Vorkantenpeak für oktaedrisch koordiniertes Eisen, der von $1s \rightarrow 3d$ –Übergängen herrührt (Combes et al., 1989). Die Position des Vorkantenpeaks gibt Auskunft über die Wertigkeit des Eisen-Atoms. Der Vergleich zwischen Referenzphasen mit zweiwertigem (7112.1 eV) und dreiwertigem Eisen (7113.5 eV) zeigt eine Verschiebung von 1.4 eV zu höheren Energien auf Seiten des dreiwertigen Eisen-Atoms (Waychunas et al., 1983; Bajt et al., 1994). Die Lage des Vorkantenpeaks der Eisenhydroxid-Phase bei 7113.5 eV zeigte qualitativ den überwiegenden Anteil des Eisens in Form des dreiwertigen Atoms (Abb.4.8.). Dies wurde ermöglicht durch den Vergleich der Probe mit den Referenzphasen Magnetit (beinhaltet zweiwertiges Eisen) und Goethit (beinhaltet dreiwertiges Eisen). Der mittlere Fe-O –Abstand von 2.09 Å, der sich aus vier (O, OH) – Abstände bei 1.984 Å und zwei längeren (O, OH) - Abständen bei 2.26 Å zusammensetzt, zeigt ein verzerrtes Oktaeder. Die rücktransformierte erste Koordinationsschale mit dem entsprechenden Fit und den ermittelten Parametern ist in Abb.4.4.(d) gezeigt. Die Expansion des Fe-O –Abstandes zu dem für Eisenhydroxide üblichen Abstand bei 2.00 ± 0.03 Å wurde bereits von Manceau (1995) bei Arsen-adsorbiertem kolloidalem HFO beobachtet. Aus dem zweiten großen Peak mit einer kleinen Schulter auf der rechten Seite (Abb.4.6.) konnten Strukturinformationen erhalten werden, die es erlaubten über die erste Koordinationsschale hinaus zu gehen. Der Fit zeigte zwei Fe-Fe Abstände bei 3.03 ± 0.02 Å ([001]-Richtung) und 3.45 ± 0.02 Å, die kanten- und eckenverknüpften Oktaedern entsprechen. Der dritte zu erwartende Fe-Fe – Abstand bei 3.27 Å in der [035] – Richtung, der einer Eckenverknüpfung entspricht, wurde nicht detektiert. Doelsch et al. (2000) zeigten die Hydrolyse von Fe(III)-chlorid in Gegenwart von Silikaten bei einem pH von 3-5. Es stellte sich heraus, dass die eckenverknüpften Bindungen durch Siliziumliganden gestört werden, d.h. die Anzahl der Einzeleckenbindungen sinkt mit steigendem Siliziumgehalt und verschwindet letztendlich bei einem molaren Verhältnis von $\text{Si/Fe} \geq 0.5$.

In dieser gleichen Richtung können einige Fe-Oktaeder durch Silikat- und Arsenat-Tetraeder ersetzt werden, indem sie zweizählige binukleare Oberflächenkomplexe mit den kantenverknüpften Oktaedern bilden. Durch das alleinige Einbeziehen dieser zwei Fe-Fe -Abstände konnte jedoch kein guter Fit erzielt werden (Abb.4.7.(a) –grüne Linie-). Ein wesentlich besserer Fit vor allem im niedrigen k-Bereich konnte durch das Einbeziehen von Silizium als nächstem Nachbar erreicht werden (Abb.4.7.(a) –blaue Linie-).

Die strukturellen Parameter ergaben zu den bereits erwähnten Fe-Fe –Abstände einen mittleren Abstand bei 3.42-3.45 Å bzw. bei 3.10-3.13 Å, der dem doppelten Fe-O-Si-Fe Streuweg bzw. dem kurzen Einfachstreuweg entspricht. Dieser Abstand lässt vermuten, dass die Silikattetraeder eine zweizählige binukleare Oberflächenkomplexierung bilden, die in Abb.4.13.(a) gezeigt ist. Die Verknüpfung an diesen kantenverknüpften Oktaedern ist deshalb möglich, weil die Fe-Fe –Abstände zwischen den kantenverknüpften Oktaedern kürzer sind als die zwischen den eckenverknüpften Oktaedern und somit die Kante des entsprechenden Tetraeders lang genug ist, um die Ecken der beiden Oktaeder zu erreichen. Combes et al. (1989) wiesen nach, dass diese Abstandsformen in der Nahordnung weiterhin bestehen bleiben und von der Adsorption nicht beeinflusst werden. Nach den ermittelten strukturellen Parametern handelt es sich bei der unbekanntenen Eisenoxidphase um eine goethitähnliche Spezies, die aus kanten- und eckenverknüpften Oktaedern besteht. Die normierte EXAFS-Funktion und die radiale Verteilungsfunktion der kristallinen Goethit Spezies und des

amorphen HFO sind sich ähnlich (Abb.4.5. + Abb.4.6.). Lepidokrokit kann aufgrund der bestehenden Milieu-Bedingungen von Anfang an ausgeschlossen werden, da er vorwiegend bei geringer Carbonatkonzentration und langsamer Fe^{2+} -Oxidation entsteht. Er tritt vor allem in tonigen, carbonatfreien, staunassen Sedimenten und Böden auf. Lepidokrokit umfasst Doppelketteneinheiten, bestehend aus kantenverknüpften Oktaedern, aber keine Doppelleckenoktaeder, wie man sie in der Goethit-Spezies vorfindet. Jedes Eisenatom ist umgeben von sechs Eisenatomen bei 3.08 \AA und zwei Eisenatomen bei 3.87 \AA , deren Oktaeder jeweils über Kanten (${}^6\text{E}$) und Einzelecken miteinander verbunden sind (Anhang D2).

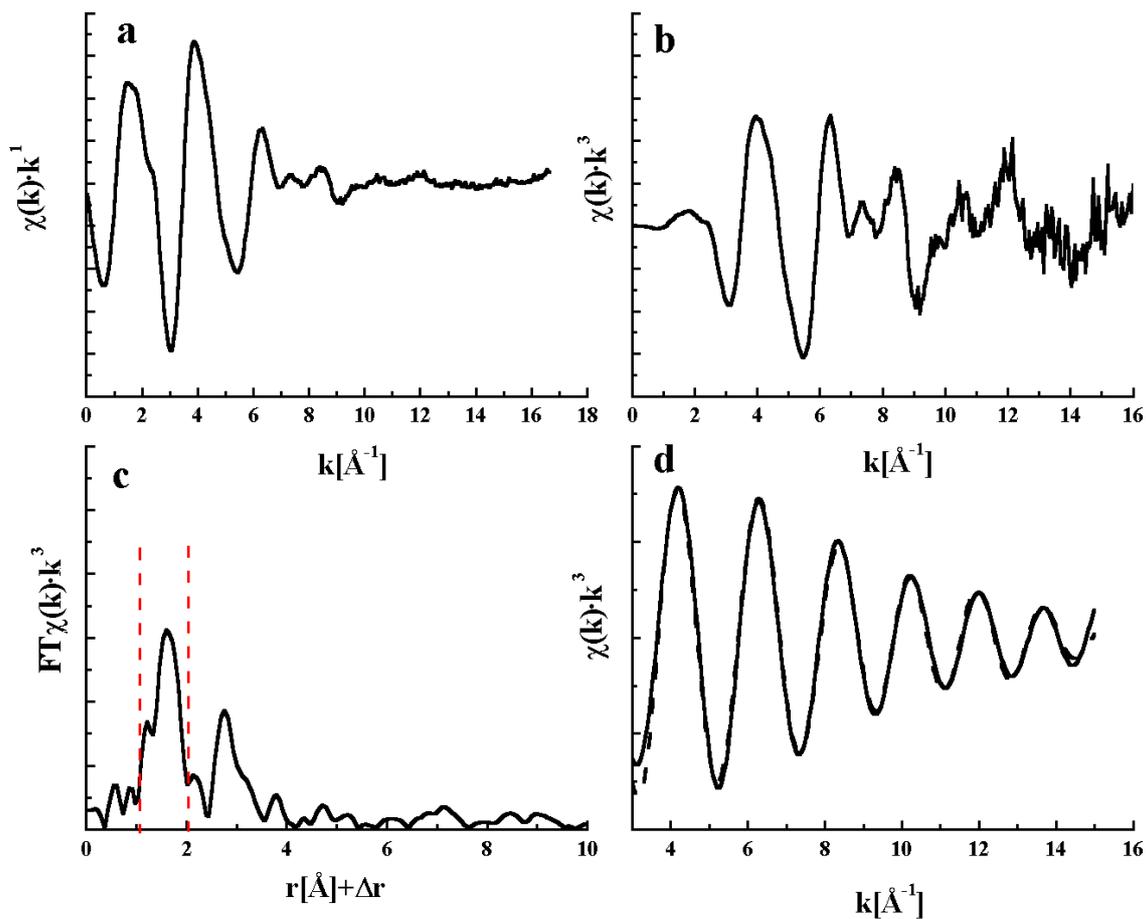


Abb.4.4.: Experimentelle (a) $\chi(k) \cdot k^{-1}$ - und (b) $\chi(k) \cdot k^3$ -Funktionen der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an der Fe K-Kante der unbekanntes Eisenhydroxidphase. (c) Fourier-Transformierte des Fe K-Kanten-Spektrums der unbekanntes Eisenhydroxidphase. (d) Rücktransformierte (BTs) des ersten Peaks der unbekanntes Eisenhydroxidphase (durchgezogene Linien) sowie Fit an die BTs (gepunktete Linien).

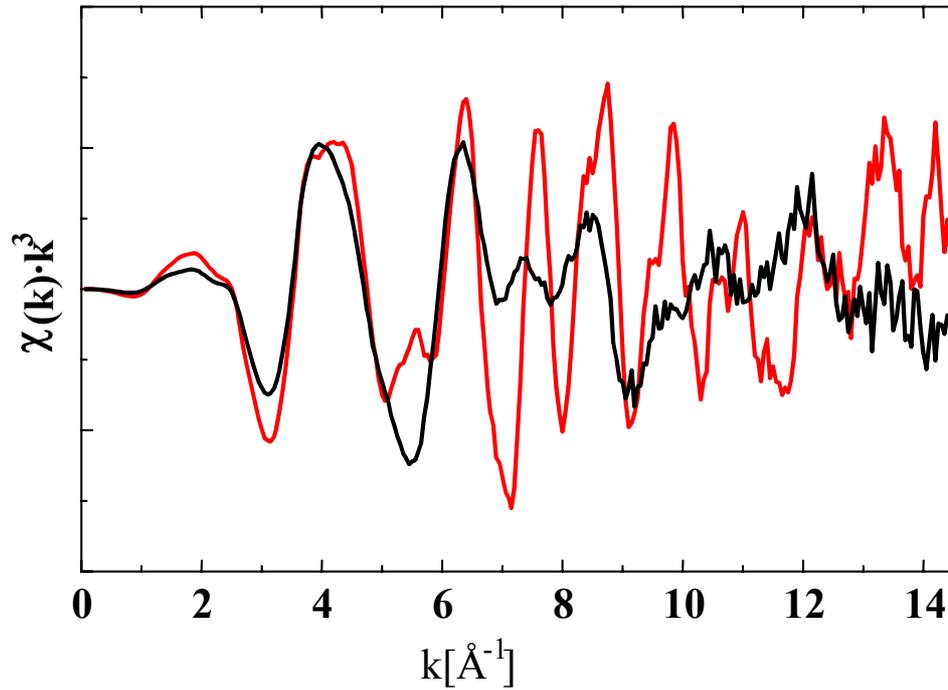


Abb.4.5.: Vergleich der experimentelle $\chi(k) \cdot k^3$ – Funktionen der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an der Fe K-Kante der unbekannt Eisenhydroxidphase (schwarze Linie) und der kristallinen Goethit-Phase (rote Linie).

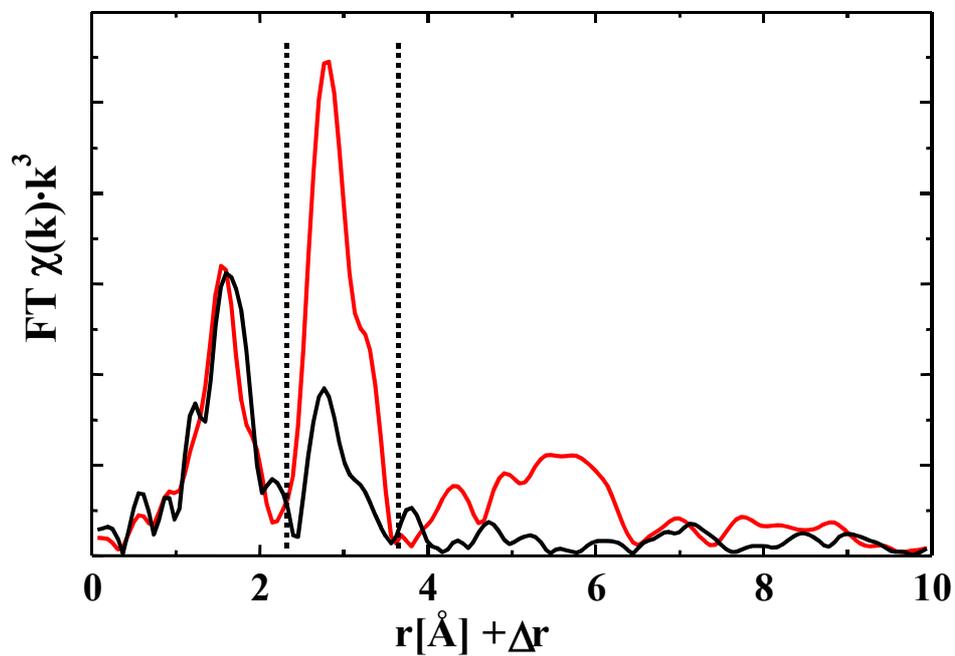
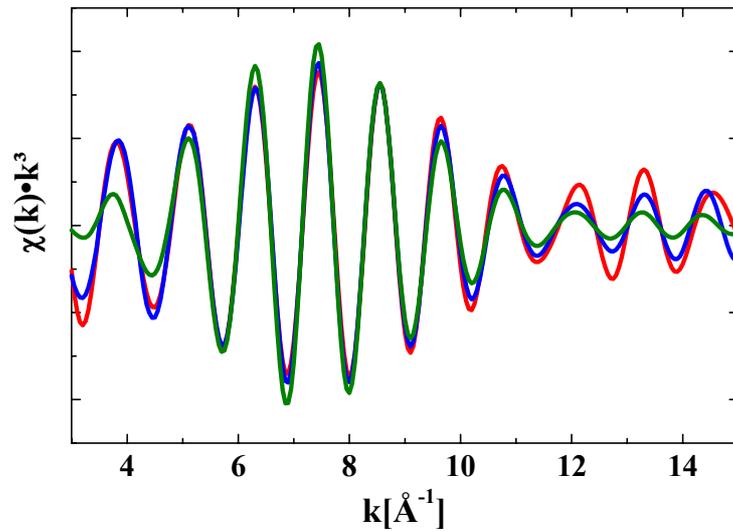
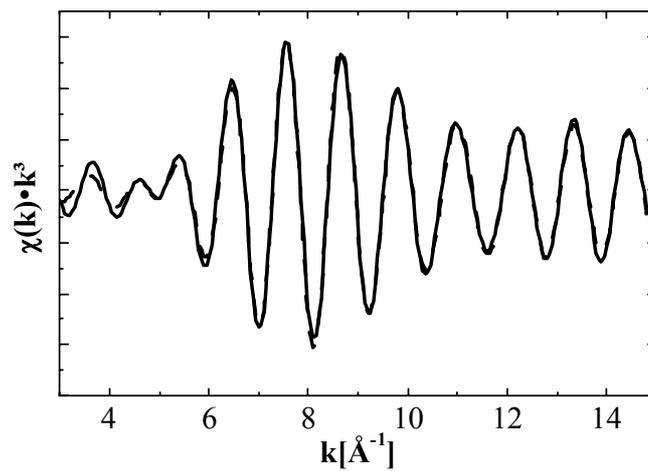


Abb.4.6.: Fourier-Transformierte des Fe K-Kanten-Spektrums der Goethit-Phase (rote Linie) und unbekannt Eisenhydroxidphase (schwarze Linie).



(a)



(b)

Schale	R[Å]	σ [Å]	N	ΔE_0 [eV]
Fe-O	1.98	0.047	X4.00	0.5
Fe-O	2.24	0.109	X2.00	0.5
Fe-Fe	2.99	0.101	1.61	0.65
Fe-Fe	3.44	0.053	1.17	0.19
Fe-Si	3.1	0.045	0.85	1.5
Fe-Si-O-Fe	3.45	0.056	1.43	0.67

Abb.4.7.: (a) Rücktransformierte (BTs) des zweiten Peaks (durchgezogene Linien) sowie Fits an die BTs (gepunktete Linien) der unbekanntes Eisenhydroxidphase und der (b) Goethit-Phase mit tabellarischer Auflistung der Parameter als Ergebnis der EXAFS-Fits. Die Fehler der angepassten Größen betragen $\Delta R = \pm 0,01$; $\Delta N = \pm 0,5$; $\Delta \sigma = \pm 0.001$.

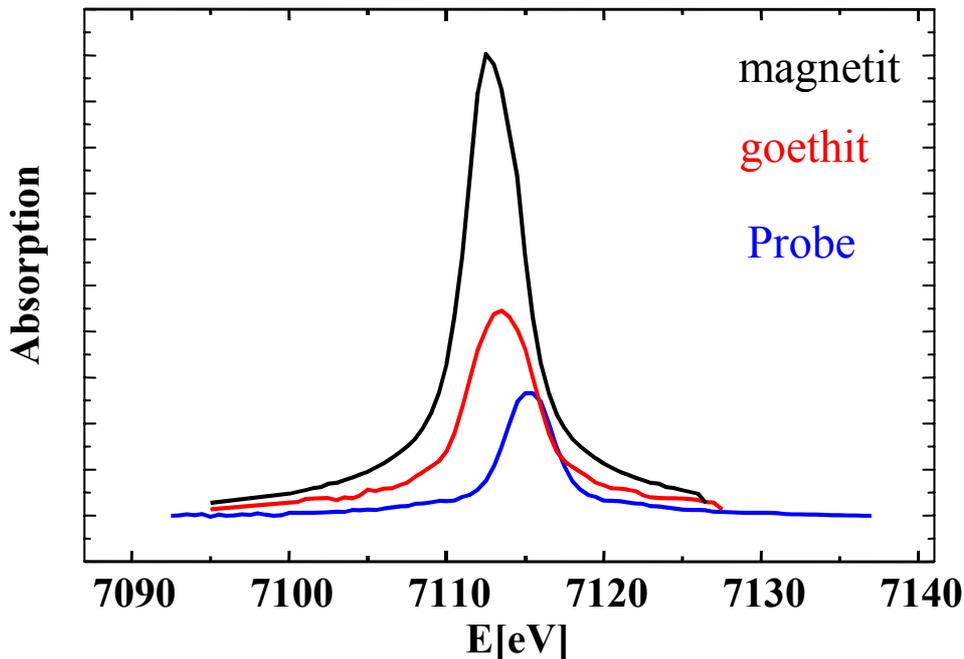


Abb.4.8.: Verschiebung des Vorkantenpeaks zu höheren Energien mit steigender Ladung des Eisen-Kations ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$).

4.5. XAFS-spektroskopische Untersuchungen an der As K-Kante

Qualitative Aussagen über die Wertigkeit des Arsens wurden durch die Verschiebung der As K-Kante gemacht. Mit der Bestimmung der Kantenlage bei der Hälfte des Kantensprunges nach dem Abziehen des Untergrundes war es möglich, die Wertigkeit des spektroskopierten Atoms Arsen zu bekommen. Die Kantenlage der gemessenen natürlichen Probe an der As K -Kante bei 11869.6 ± 0.3 eV zeigt durch den Vergleich mit Referenzphasen, die alle möglichen Oxidationsstufen des Arsens abdecken, die Einlagerung des Arsens als fünfwertiges Atom (Abb.4.9.). Für das dreiwertige Arsen wurde As_2O_3 , während für das fünfwertige Arsen Adamit ($\text{Zn}_2(\text{OH}|\text{AsO}_4)$), Erythrit ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), Skorodit ($\text{FeAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und Tyrolit ($\text{CaCu}_5((\text{AsO}_4)_2|\text{CO}_3|(\text{OH})_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) zum Vergleich genommen wurden. Um den gesamten Wertigkeitsbereich ($\text{As}^{-\text{III}}$, As^{III} , As^{V} , As^0) abzudecken, wurden weiterhin AsS, As_2S_3 , FeAsS und CoAs genommen.

Mit steigender Oxidationszahl des spektroskopierten Atoms verschiebt sich die Kantenlage zu höheren Energien. Die Auswertung der EXAFS-spektroskopischen Aufnahmen wurde mit Hilfe des Programmpaketes von Bonnin et al. (1988) durchgeführt. Die ermittelten interatomaren Abstände, ausgehend vom Arsen-Absorberatom, sind in der Tabelle in Abb.4.11. zusammengefasst. Das Fourier-Filtern des ersten Peaks und die Rücktransformation in den k-Raum zeigten einen As-O -Abstand von 1.68 ± 0.02 Å bzw. eine tetraedrische Koordination, wie sie bei fünfwertigem Arsen zu erwarten ist (Waychunas et al., 1993; Fendorf et al., 1997; Foster et al., 1998; Manning et al., 1998; Ladeira et al., 2001). Dreiwertiges Arsen zeigt einen Abstand von 1.73 Å, wie man ihn bei As_2O_3 beobachtet (Anhang D2). Durch die Auswertung des zweiten Peaks in der Fourier-Transformierten des Arsens war es möglich das Oxoanion zu lokalisieren und die Bindungsform des Arsens in der natürlichen Probe zu bestimmen.

Die Datenauswertung erfolgte in der bereits beschriebenen Weise. Das Fit-Intervall lag zwischen 2,5 und 11 \AA^{-1} . Die Abb.4.10. zeigt die experimentell ermittelte $k^1\chi(k)$ -Funktion. Die $\chi(k)$ -Funktion wurde in den Bereichen 2,5-11 \AA^{-1} mit der Gewichtung $k = 1$ unter Anwendung der Kaiser-Funktion Fourier-transformiert. Es wurden unterschiedliche k -Bereiche ausgewählt, um die Realität des kleinen zweiten Peaks zu zeigen. Mit der Variation des k -Bereichs blieb der zweite Peak erhalten, was für einen tatsächlichen Beitrag einer zweiten Koordinationsschale spricht. Die Anpassung in diesem Bereich gelang mit zwei Eisenschalen bei $2.83 \pm 0.02 \text{\AA}$ und $3.26 \pm 0.02 \text{\AA}$ (Abb.4.11.(b)), wobei sich bei den Berechnungen ein mittlerer Betrag von 3.03\AA ergab. Die Abstände zwischen den Arsenattetraedern und den Eisenoktaedern sind entlang der Kanten wesentlich kürzer als entlang der Ecken. Der kurze As-Fe – Abstand bei 2.83\AA steht für die kantenverknüpften zweizähligen mononuklearen Oberflächenkomplexe (Abb.4.13.(c)), abgekürzt durch ${}^1E_{[001]}^{(001)}$, während der längere Abstand bei 3.26\AA dem zweizähligen binuklearen (${}^2C_{[hkl]}^{(hko)}$) Oberflächenkomplex (Abb.4.13.(b)) entspricht. Bei dem letzt genannten Oberflächenkomplex sind die Arsenattetraeder über Ecken mit den kantenverknüpften Oktaedern verbunden. Die rechts hochgestellte Abkürzung, von Spadini et al. (1994) übernommen, zeigt die kristallographische Ebene des Oberflächenkomplexes, während die untergestellte Abkürzung die kristallographische Richtung des As-Fe –Paares angibt. Die links hochgestellte Zahl entspricht der Anzahl der nächsten Oxoanion-Nachbarn, die über Ecken (C = corner)- und Kanten (E = edges) mit dem Eisen-Oxoanion verbunden sein können. Es ist nicht genau klar, welche der Verbindungen stärker ist. Einerseits ist zu erwarten, dass die kantenverknüpften Arsenattetraeder mit den Eisenoktaedern 1E , die enger miteinander verbunden sind als die eckenverknüpften Arsenattetraeder 2C , eine höhere Bindungsstärke besitzen sollten. Andererseits sind die Sauerstoffatome an der Verknüpfungsstelle aufgrund der Nähe der hochwertigen Fe^{3+} - und As^{5+} - Ionen übersättigt, was zu einer Abstoßung nach den Pauling-Regeln und zu einer Verzerrung des Oktaeders führt. Als Folge ist eine Verlängerung von zwei Fe-O -Bindungen bis zu 2.30\AA (Waychunas et al. 1995) zu erwarten. Oberflächenatome besitzen nicht unbedingt die gleiche Umgebung wie in die Struktur eingelagerte Atome (Zhao, 1994). Für kleine Partikelgrößen ($< 20 \text{\AA}$) tragen Oberflächenatome zu 40-50% zur Partikelstruktur bei. Das Verhältnis der zur Verfügung stehenden 1E zu 2C -Oberflächenplätze steigt beim Ferrihydrit an, da die Doppelketten in der Eisenhydroxidstruktur aufgrund der sinkenden Kristallinität kürzer werden und somit die (001)-Ebene für die Adsorption der Arsenattetraeder frei wird (Waychunas et al., 1995; Drits et al., 1993; Spadini et al., 1994; Manceau, 1995). Beim Anstieg des Polymerisationsgrades steigt die Anzahl der kantenverknüpften Oktaeder im Verhältnis zu den eckenverknüpften Oktaedern. Der mittlere As-Fe Abstand von 3.03\AA zeigt eine nahezu gleiche Verteilung der kanten- 1E (2.84\AA) und eckenverknüpften 2C (3.24\AA) Arsenattetraeder mit den verzerrten $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O},\text{OH})_6$ – Oktaedern in den kolloidalen HFO–Ausfällungen.

Waychunas et al. (1993) ermittelten einen As-Fe –Abstand von 3.25\AA auf der HFO-Oberfläche und einen As-Fe – Abstand von 3.30\AA auf der kristallinen Goethit-Oberfläche. Der angeblich überwiegende Anteil an 1E -Komplexen steht im Widerspruch mit den ermittelten Daten von Fendorf et al., (1997). Sie fanden bei der höchsten Oberflächenbedeckung mit Arsen ($\log \Gamma = -2.0$) einen As-Fe Abstand von 3.24\AA und ebenso einen niedrigeren Anteil des As-Fe –Abstandes bei 2.85\AA . Der zuletzt genannte 1E -Komplex soll nur bei Konzentrationen auftreten, die niedriger sind als die in der natürlichen Probe ermittelten. Manceau (1995) stellte fest, dass die zweizähligen mononuklearen Oberflächenkomplexe bei hoher Oberflächenbedeckung ($\log \Gamma > -2.8$) verschwinden. Die Tendenz der Aussage von Seiten der erwähnten Naturwissenschaftlern (Lumsdon et al., 1984; Waychunas et al., 1993; Sun and Doner, 1996; O'Reilly et al., 2001), dass in einer

synthetisierten Probe bei starker Oberflächenbedeckung die Bildung der zweizähligen binuklearen Oberflächenkomplexierung überwiegt, steht im Widerspruch zu den ermittelten Oberflächenkomplexierungen in der natürlichen Probe. Die Erläuterung für die Anwesenheit sowohl der zweizähligen mono – als auch der binuklearen Bindungen bei einer Oberflächenladung von $\log\Gamma = -2.1$ liegt in der chemischen Komplexität der Kochbrunnenprobe. Ein mögliches konkurrierendes Oxoanion ist das Silikat-Oxoanion, das im Abschnitt 4.6. mit Hilfe der XANES- und EXAFS-Spektroskopie näher erläutert wird.

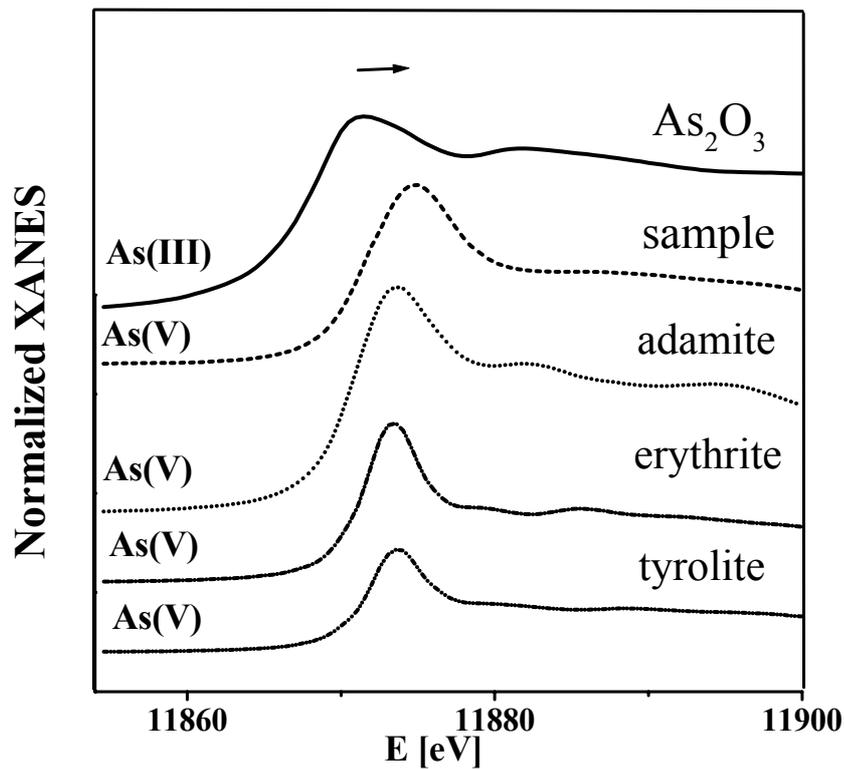
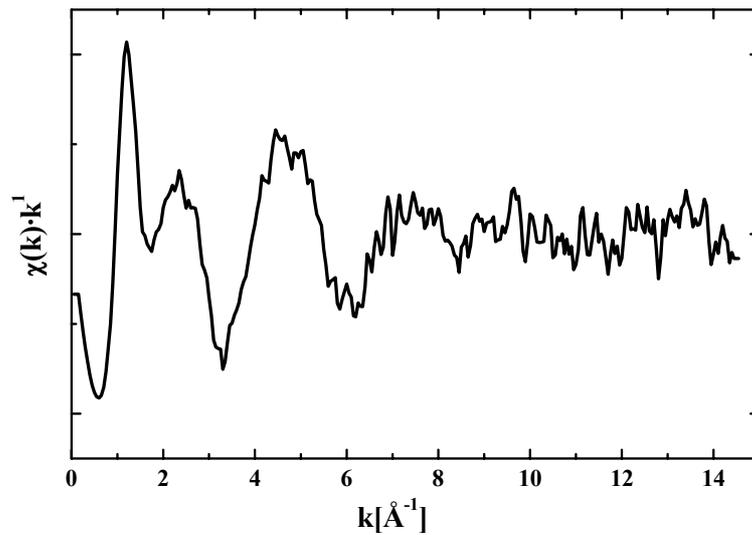
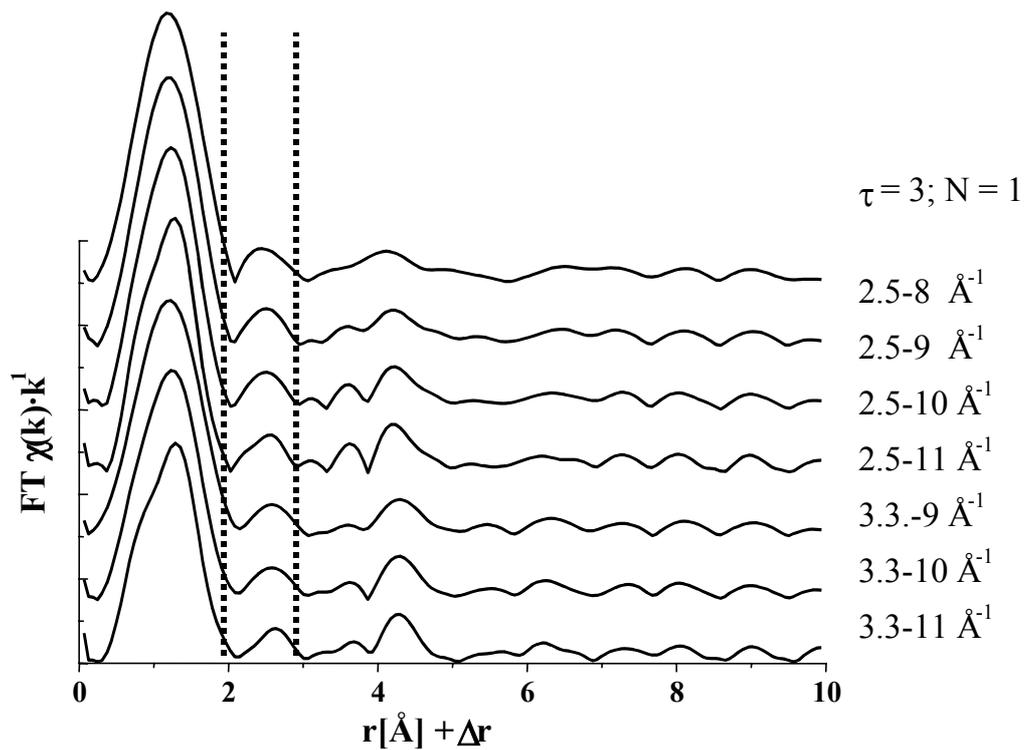


Abb.4.9.: As K-Kanten-XANES-Spektren der Referenzphasen mit dreiwertigem und fünfwertigem Arsen und der unbekanntem As/Si-dotierten Eisenhydroxid-Phase. Verschiebung der Kantenlage zu höheren Energien mit steigender Ladung des Arsen-Kations ($As^{3+} \rightarrow As^{5+}$).



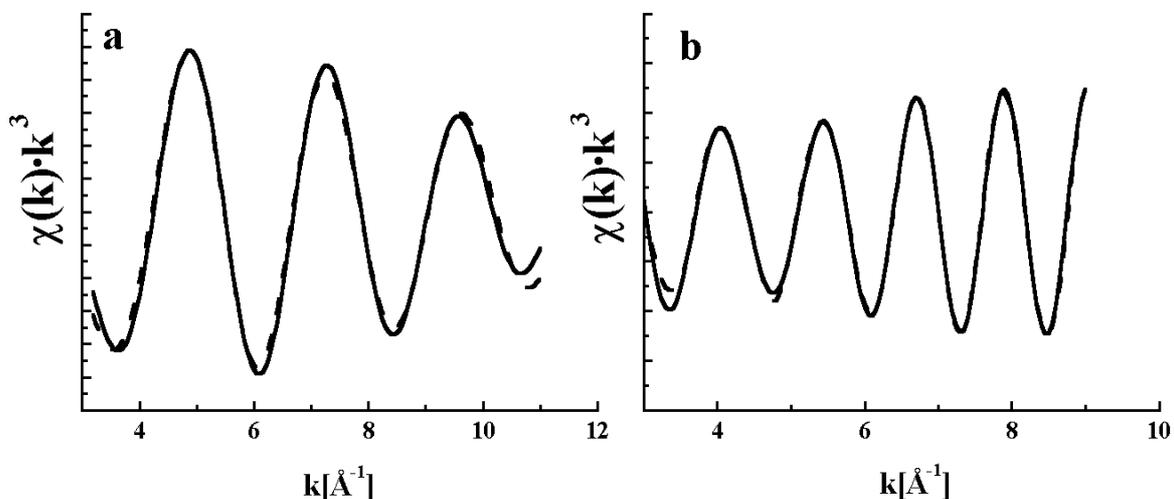
(a)



(b)

Abb.4.10.: (a) Experimentelle $\chi(k) \cdot k^{-1}$ -Funktionen der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an der As K-Kante der unbekannt Eisenhydroxidphase.

(b) Fourier-transformierte des As K-Kanten-Spektrums der unbekannt Eisenhydroxid-Phase durch unterschiedliche Wahl des k-Bereichs durch die Kaiser-Fensterfunktion mit $\tau = 3$.



Schale	R[Å]	σ[Å]	N	ΔE ₀ [eV]
As-O	1.68	0.091	3.69	0.45
As-Fe	2.96	0.062	1.04	1.3
As-Fe	3.11	0.034	1.28	1.15

Abb.4.11. Rücktransformierte (BTs) (a) des ersten und (b) zweiten Peaks (durchgezogene Linien) sowie Fits an die BTs (gestrichelte Linien) mit tabellarischer Auflistung der Parameter als Ergebnis der EXAFS-Fits. Die Fehler der angepassten Größen betragen $\Delta R = \pm 0,01$; $\Delta N = \pm 0,5$; $\Delta \sigma = \pm 0.001$.

4.6. EXAFS-spektroskopische Untersuchungen an der Si K-Kante

Die Si K -Kanten Spektren wurden aufgrund des niedrigen Siliziumanteils (4 wt-%) in der natürlichen Eisenhydroxidphase sowohl in Transmission als auch in Fluoreszenz aufgenommen. Im Abschnitt 4.3. wurde bereits gezeigt, dass ein guter Fit der Rücktransformierten des zweiten Peaks in der Fouriertransformierten der Fe K-Kanten Messung nur durch Einbeziehen von Si als nächstem Nachbar erzielt werden konnte. Es ist aber auch bekannt, dass das Silizium als schwacher Streuer um das Absorberatom nicht wesentlich zu einem guten Fit beitragen kann (Manceau et al., 1995). Die hohe Intensität der Amplituden dieser Mehrfachstreuwege, die normalerweise nur schwache Amplituden besitzen und deswegen vernachlässigbare Beiträge zur EXAFS leisten, ist eine Konsequenz der linearen Gestalt der eingelagerten Moleküle: Die Erhöhung der Intensität der Mehrfachstreuwege (Dreifach- und Vierfachstreuwege) basiert auf dem sogenannten Linseneffekt (engl. Focussing effect). Dabei wird die an einem der beiden Atome zurückgestreute Elektronenwelle durch das sich in der Mitte des Moleküls befindende Atom fokussiert auf das zweite Atom „gelenkt“. Die Intensitätserhöhung der Mehrfachstreuwege

kommt also daher, dass bei den hier untersuchten linearen Molekülen neben der normalerweise die EXAFS dominierenden Rückwärtsstreuung (Streuwinkel 180°) auch die Vorwärtsstreuung (Streuwinkel 0°) der Si-Atome berücksichtigt werden muss. Sie können die der Rückwärtsstreuung sogar noch um einen Faktor von drei bis zehn übertreffen (Teo, 1986). Bei nicht zumindest annähernd linearer Anordnung der streuenden Atome geht die Vorwärtsstreuung allerdings „ins Leere“.

Eine Bestätigung der Silizium-Nachbarn bekam man durch die Messung an der Si K -Kante mit dem stärkeren Streuer Eisen als nächster Nachbar. Ein weiteres Problem, das sich bei der Messung ergab, waren die Sr L_{II} - und L_{III} -Kanten bei 1943 eV und 2010 eV Abb.4.16., die genau in die EXAFS-Region des Si K -Kanten Spektrums fielen. Dies kann zur Abschwächung und im schlimmsten Fall zur Überlagerung von wichtigen Struktursignalen führen. Für die Auswertung wurden die Sr L_{II} - und L_{III} -Kanten herauseditiert. Anschließend wurde das Spektrum im k -Bereich von 3 bis 10 \AA^{-1} Fourier-transformiert, denn die Daten besaßen bei höheren k -Werten keine ausreichende Qualität mehr. Die aus den gemessenen Spektren erhaltene Fourier-Transformierte (FTs) ist in Abb.4.15 (a) gezeigt. Die Peaks in der Fourier-Transformierten konnten Fourier-gefiltert werden. An die erhaltenen, mit $k = 1$ gewichteten BTs für die Si-O-Koordinationsschale (Abb.4.15(b)) und die 2. Koordinationsschale (Abb.4.15(c)) wurden mit FEFF6.01 berechnete Phasen- und Amplitudenfunktionen angepasst. Hierbei wurden berechnete Phasen- und Amplitudenfunktionen von O-Rückstreuern für die erste Koordinationsschale und Si- bzw. Fe-Rückstreuer für die zweite Koordinationsschale angepasst (gestrichelte Linien in den Abbildungen 4.15 (b)+(c)). Die Ergebnisse der Fits sind in der Tabelle am Ende der Abb. 4.15. aufgeführt. Es konnte ein Si-Fe -Abstand von 3.13 \AA ermittelt werden, der mit dem ermittelten Fe-Si -Abstand aus den Fe K-Kanten Spektren korreliert. Die bereits im Abschnitt 4.3. vermutete Doppelckenverknüpfung der Silikattetraeder mit den kantenverknüpften Eisenoktaedern bestätigt jetzt die zweizählige binukleare Oberflächenkomplexierung (2C) auf Seiten des Siliziumoxoanions (Abb.4.13(a)).

Trotz des übereinstimmenden Ergebnisses wurden, aufgrund der möglicherweise störenden Sr L_{II} - und L_{III} -Kanten, XANES-Spektren aufgenommen. Es wurden mehrere Spektren, zur besseren Statistik, im Bereich von 1835 eV bis 2400 eV mit einer Schrittweite von 25 und einer Integrationszeit von 10 aufgenommen. Die Spektren wurden aufaddiert und anschließend bearbeitet. Anschließend wurde das experimentell ermittelte XANES-Spektrum mit verschiedenen berechneten und experimentell ermittelten XANES-Spektren verglichen. Als erstes wurde für das von Hartwig Modrow berechnete XANES-Spektrum, das eigene aufgestellte Strukturmodell in Abb.4.13.(a) zugrundegelegt. Für die Berechnung wurde ein input-file für das Rechenprogramm FEFF8 geschrieben (Anhang C), der die Atomkoordinaten des aufgestellten Strukturmodells enthält. Das experimentell ermittelte XANES-Spektrum der natürlichen As- und Si-dotierten Eisenhydroxidphase (grün gepunktete Linie) mit dem berechneten XANES-Spektrum (rote Linie) ist in Abbildung 4.14.(a) gezeigt. Die gute Übereinstimmung der Lage des schwachen Peaks im charakteristischen B-Bereich, der bereits für die Vergleiche in Kapitel 3 herangezogen wurde, spricht für die Gegenwart von Eisenatome als nächste Nachbarn. Um die Anwesenheit der Eisenatome zu beweisen, wurde in den Berechnungen das Eisenatom durch das Calciumatom substituiert, was jedoch zu einer Verschiebung des schwachen Peaks bei 1857.5 eV zu höheren Energien führte (braun gepunktete Linie). Bei einer weiteren Berechnung wurde das XANES-Spektrum eines isolierten Tetraeders aufgestellt (blau gestrichelte Linie). Dieses Spektrum zeigte jedoch keinerlei Peak im B-Bereich. Ein weiterer Beweis für die vermutete Bindung von polymerisiertem Silizium auf der Eisenhydroxidoberfläche wurde durch den Vergleich des experimentell ermittelten XANES-

Spektrums von gefällter Kieselsäure erzielt (schwarze Linie in Abb.4.14.(b)). Auch hier kam es wie beim berechneten XANES-Spektrum mit Eisenatome als nächste Nachbarn zur Deckung des schwachen Peaks. Die durch die Schwingungsbande bei 964 cm^{-1} im Infrarotspektrum vermutete Adsorption von polymerisiertem Silica auf der Eisenhydroxidoberfläche wird durch die XANES –Spektren und die ermittelten Si-Si -Abstände bei 3.03 \AA mit Hilfe der EXAFS –spektroskopischen Untersuchungen bestätigt.

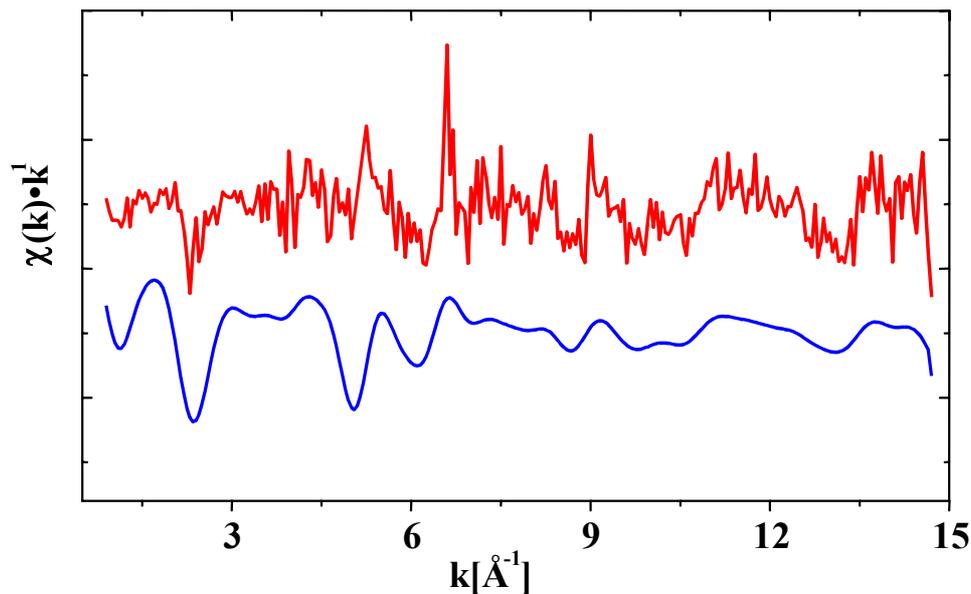


Abb.4.12.: Experimentelle $\chi(k)\cdot k^1$ – Funktion der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an der Si K-Kante der unbekannt Eisenhydroxidphase und entsprechend geglättete $\chi(k)\cdot k^1$ – Funktion mit dem Programmpaket EXAFGLATT.

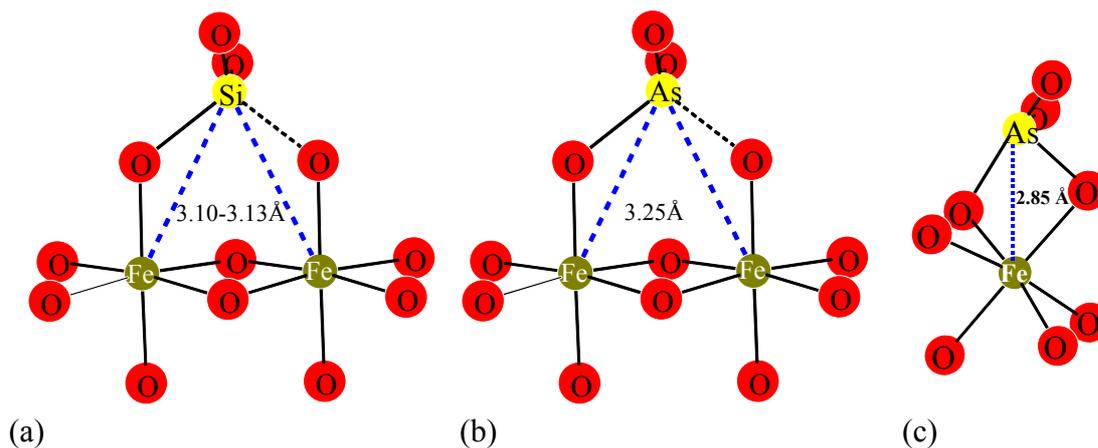
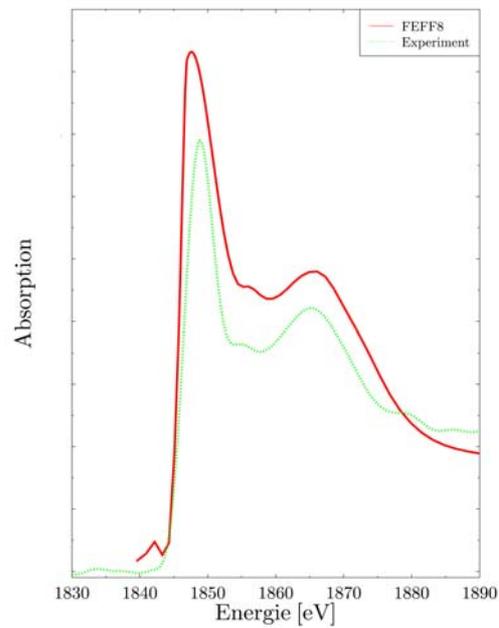
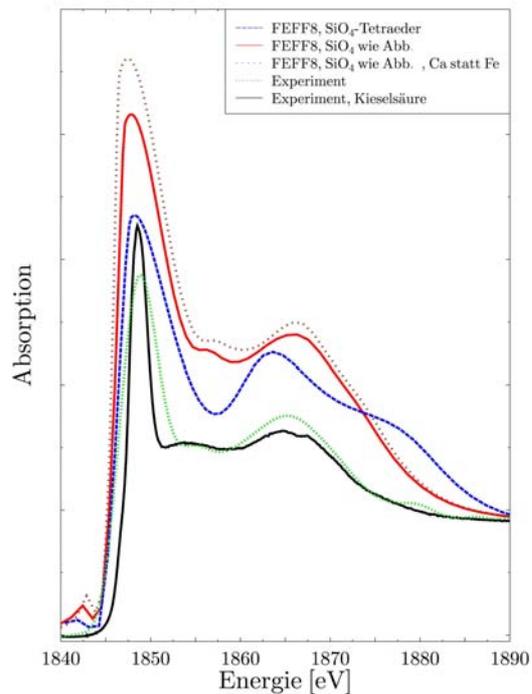


Abb.4.13.: Zweizählige binukleare Oberflächenkomplexierung (a) des Siliziumoxoanions und (b) des Arsenatoxoanions mit den kantenverknüpften Eisenoxoanionen.(c) Zweizählige mononukleare Oberflächenkomplexierung des Arsenatoxoanions mit einem Eisenoktaeder.

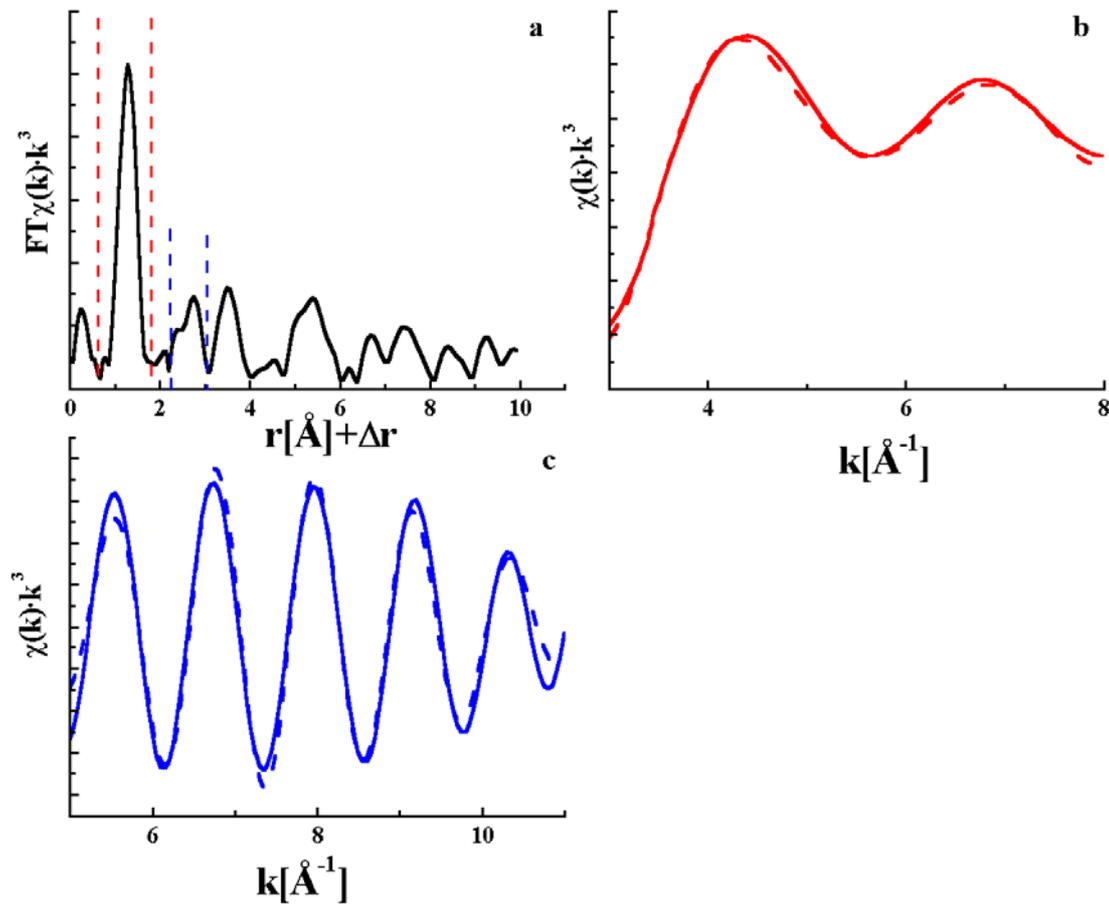


(a)



(b)

Abb.4.14.(a)+(b): Experimentell ermittelte Si K-Kanten XANES-Spektren der As/Si-dotierten Eisenhydroxid-Phase und Silica und mit FEFF8 berechnete Modellspektren in denen (I) ein isolierter Tetraeder, (II) das Strukturbild in Abb.4.13.(a) und (III) die Ersetzung des Calciums für Eisen in die Rechnung miteinbezogen wurden.



Schale	R[Å]	σ[Å]	N	ΔE ₀ [eV]
Si-O	1.64	0.064	3.8	0.64
Si-Si	3.03	0.045	2.00	-0.05
Si-Fe	3.13	0.056	1.92	0.1

Abb.4.15. (a) Fourier-Transformierte des Si K-Kanten-Spektrums der Eisenhydroxid-Phase und Rücktransformierte (BTs) (b) des ersten (durchgezogene rote Linie) und (c) zweiten Peaks (durchgezogene blaue Linie) sowie Fits an die BTs (gepunktete Linien) mit tabellarischer Auflistung der Parameter als Ergebnis der EXAFS-Fits. Die Fehler der angepassten Größen betragen $\Delta R = \pm 0,01$; $\Delta N = \pm 0,5$; $\Delta \sigma = \pm 0.001$.

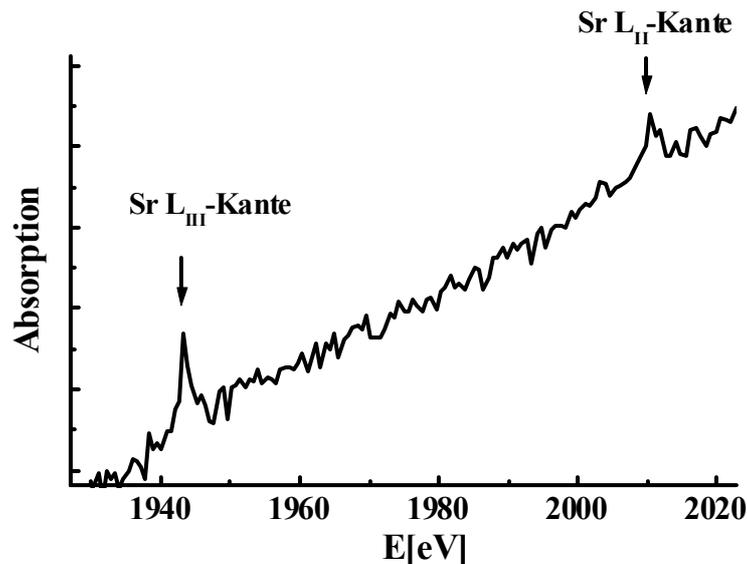


Abb.4.16.: Sr L_{II} –und L_{III} –Kanten im EXAFS-Bereich des Si K-Kanten Spektrums der natürlichen Eisenhydroxidprobe.

4.7. Diskussion

Goethit-Kristalle mit der Raumgruppe Pbnm werden vorzugsweise über die {110}- und weniger über die {100}-Kristallflächen miteinander verbunden. Goethit-Nadeln enden meistens in der {021}- und selten in der {111}-Kristallfläche, die eine relative kleine Oberfläche besitzen. Aufgrund der geringeren Oberfläche der {021} –Kristallfläche gegenüber der {100}- und {110} –Kristallfläche, ist anzunehmen, dass sie eine schnellere Wachstumsrate besitzen.

Im natürlichen und synthetisiertem Goethit sind die Fe^{III}O₃(OH)₃ -Oktaeder über Kanten in der [001]-Richtung zu Doppelketten und diese über gemeinsame Oktaederecken (d.h. je 1 gemeinsames O²⁻ -Ion) und Wasserstoffbrücken verknüpft. Es erfolgen somit über O-Brücken die Doppelckenbindungen und über entweder 2OH-Gruppen oder 1OH- und 1O-Gruppe die Kantenbindungen in der [001]-Richtung. Jedes Eisenoktaeder ist von vier nächsten Eisenoktaeder über Kanten (⁴E) verknüpft. Hierbei befinden sich zwei in der [001] – Richtung bei 3.01 Å und zwei in der [035] – Richtung bei 3.28 Å (Anhang D2). Weiterhin besitzen die Eisenoktaeder vier nächste Eisenoktaeder, die über Ecken miteinander verknüpft sind (⁴C) und bei 3.46 Å liegen (Abb.4.17.).

Die Struktur des Goethits kann als eine hexagonal dichteste Kugelpackung von O/OH - Atomen in der [100] –Richtung gesehen werden, in der die Fe³⁺ -Ionen die Hälfte der Oktaederplätze besetzen. Innerhalb der Struktur sind die OH-Gruppen zu jeweils 3 Fe(III) gebunden (Abb.4.18.(a)). Auf der Oberfläche liegen drei verschiedene, funktionelle Gruppen vor, mit Bindungen zu 1,2 oder 3 Fe(III)-Atomen. Die Ladungen der dreifach gebundenen Gruppen, welche in der Mitte der Doppelketten liegen, ändert sich an der Oberfläche nicht. Die OH-Gruppen können somit keine Metallionen binden. Im Gegensatz dazu sind die zwei- und einfachgebundenen, funktionellen Gruppen untersättigt und deshalb reaktiv.

Es konnte gezeigt werden, dass das amorphe Eisenhydroxid (HFO) über Kurzdistanzen geordnet ist und seine lokale Struktur mit der, des besser kristallisierten 6-Linien-Ferrihydrits, identisch ist (Manceau & Drifts 1993). Die Struktur des 6-Linien-Ferrihydrits kann als dichteste Kugelpackung von OH- und O-Lagen, welche sich alternierend abwechseln, beschrieben werden. Die O-Lagen sind zueinander verschoben und treten in unregelmäßigen Sequenzen auf, was zur Bildung von Mikroporen führt. Fe-Atome sitzen zufällig verteilt in den Oktaederpositionen (Manceau & Combes 1988). Jedes Fe(III)-Atom ist, wie im Goethit, von drei O- und von drei OH-Gruppen umgeben. Somit existieren in Ferrihydrit Mikrostrukturen, die mit Goethit identisch sind. HFO kann als Ansammlung von Einzel- und Doppelketten von unterschiedlicher Länge betrachtet werden, welche über Doppelecken miteinander verbunden sind. Da die Ketten sehr kurz sind, ist die Anzahl der freien Kanten auf der Oberfläche sehr hoch. Amorphes Eisenhydroxid, wie „2-line“-Eisenhydroxid, zeigt in seiner RVF Fe-Fe Beiträge, die mit ihrer Position sowohl Kanten- als auch Doppelecken-Verknüpfungen anzeigen. Die lokale Struktur des „2-line“-Eisenhydroxids ist demnach ähnlich der von Goethit (Manceau & Drits 1993).

Bei niedrig vorliegender Arsenkonzentration werden die Adsorptionsplätze in der (001)-Ebene des Goethits bevorzugt besetzt und bei höherer vorliegender Konzentration, auf die restlichen Ebenen der Kristalle ausgewichen (Waychunas et al., 1995). Daraus resultieren die bekannten, länglichen Goethitnadeln mit sehr kleinen (001)-Ebenen. Oben wurde beschrieben, dass HFO in Mikrostrukturen dieselbe Struktur besitzt wie Goethit. Der Grad der Kristallinität ist abhängig von der Länge der Doppelketten. Mit der Länge der Doppelketten, ändert sich das Verhältnis zwischen (001)-Flächen und den anderen kristallographischen Begrenzungsflächen.

Der Silizium-Einfluss auf die Immobilisierung von Arsen auf der Oberfläche der Eisenhydroxide wurde in diesem Kapitel anhand einer natürlichen Eisenhydroxid-Probe, die als Ausfällungsmaterial im Wiesbadener Kochbrunnen auftritt, verdeutlicht. Die ersten Hinweise auf die Einlagerung von Arsen und Silizium in die Eisenphase erhielt man durch die Rasterelektronen- und Mikrosondenaufnahmen. Jedoch konnten durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen keine eisenhaltigen Phasen detektiert werden. Die einzige kristalline Phase, die ermittelt werden konnte, war Aragonit.

XANES- und EXAFS-spektroskopische Untersuchungen ermöglichten die Bestimmung der röntgenamorphen Eisenhydroxidphase. Durch die Position des Vorkantenpeaks im Fe K-Kanten Spektrum, bedingt durch $1s \rightarrow 3d$ - Übergänge, konnte das Eisen qualitativ als dreiwertiges Atom bestimmt werden. Mit Hilfe der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen konnte die oktaedrische Koordination des Eisenatoms ermittelt werden, die sich aus vier (O, OH) - Abständen bei 1.984 \AA und zwei längeren (O, OH) - Abständen bei 2.26 \AA zusammensetzt. Der mittlere Abstand von 2.09 \AA lässt auf ein verzerrtes Oktaeder schließen. Aus der zweiten Koordinationsschale konnten Fe-Fe Abstände bei 3.03 \AA und 3.45 \AA ermittelt werden, die kanten- und eckenverknüpften Oktaedern entsprechen, wie sie in der Goethit-Spezies zu finden sind.

Die Wertigkeit des Arsens wurde durch die Position der Kantenlage ermittelt. Hierbei wurde Arsen als fünfwertiges Atom mit einem mittleren As-O-Abstand von 1.68 \AA , das der tetraedrischen Koordination entspricht, bestimmt. Die ermittelten As-Fe - Abstände bei 2.85 \AA und 3.24 \AA weisen auf zweizählige mononukleare und binukleare Obeflächenkomplexierungen der Arsenattetraeder auf den Eisenoktaedern der Eisenhydroxidoberfläche hin. Die Mehrzahl der Wissenschaftler vertritt die Meinung, dass bei einem $\log \Gamma > -2.8$ auf der Eisenhydroxidoberfläche und die zweizähligen binuklearen

Oberflächenkomplexe dominieren (Waychunas et al., 1993). Im Falle der natürlichen Probe, in der sowohl zweizählige mono- als auch binukleare Oberflächenkomplexierungen bei einem $\log\Gamma$ von -2.1 beobachtet wurden, konnten aus den Fe-Si - Abständen auch zweizählige binukleare Oberflächenkomplexierungen der Silikatoxoanionen ermittelt werden. Die Silikattetraeder bilden nur zweizählige binukleare Oberflächenkomplexe mit den Eisenoktaedern. Anfangs sieht es so aus, als würden die Silikattetraeder mit den Arsenattetraeder konkurrieren. Die ermittelten Ergebnisse lassen aber den Schluss zu, dass Silizium in zweierlei Hinsicht zur Arsenadsorption beiträgt. Erstens wirkt die Anwesenheit des Siliziums, wie bereits nachgewiesen wurde (Carlson und Schwertmann, 1981), kristallisationshemmend auf die Eisenhydroxidphase, was zur Folge hat, dass die freien Adsorptionsplätze steigen und somit mehr Arsen aus der Lösung gebunden werden kann. Zweitens zeigen eigene Studien, dass der zweizählige mononukleare Oberflächenkomplex trotz der hohen Arsenkonzentration durch die Anwesenheit des Siliziums stabilisiert wird.

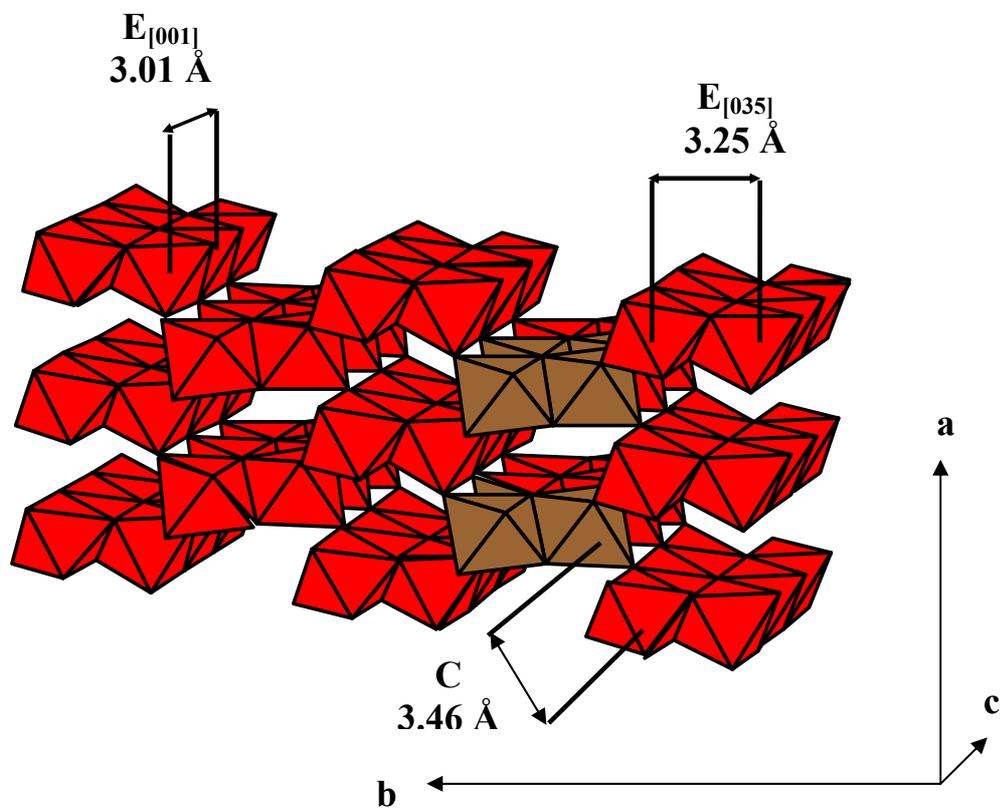
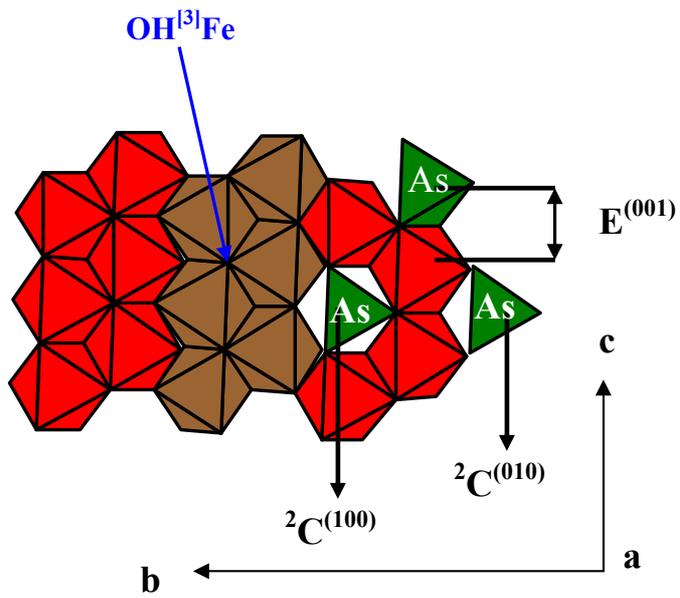
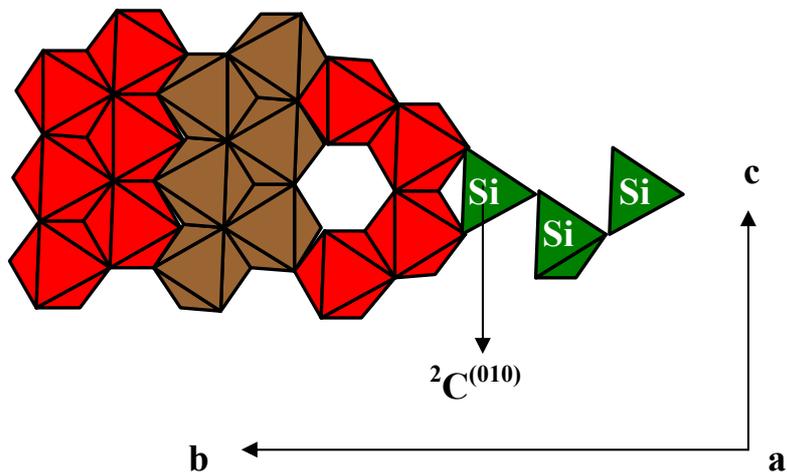


Abb.4.17.: Strukturmodell des Goethits mit den unterschiedlich verknüpften Oktaedern mit den entsprechenden Bindungslängen.



(a)



(b)

Abb.4.18.: Aufgestelltes Strukturmodell aus den ermittelten Strukturparametern (a) mit doppel-ecken- und kantenverknüpften Arsenat-Tetraedern und (b) doppel-eckenverknüpften Silikattetraedern in polymerisierter Form dargestellt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde anhand einer natürlichen und einer synthetischen Probe speziell auf die Rolle des Siliziums beim Einbau toxischer Elemente in Speicherminerale eingegangen. Die dabei ermittelten Ergebnisse erlauben es, eine Aussage über Immobilisierung und Stabilisierung von Arsen auf Eisenhydroxiden und Blei bzw. Zink in CSH-Phasen zu treffen.

Die DTA/TG-DSC – Messungen ermöglichten es, Informationen über Phasenumwandlungen, chemische Reaktionen, Zersetzungen mit den damit verbundenen Gewichtsänderungen und Enthalpieänderungen zu bekommen. Die Zink-dotierte CSH-Phase zeigte nur endotherme Peaks, die auf Wasserverlust und Dehydroxylierung zurückzuführen waren. Die Probe ist charakterisiert durch endotherme Reaktionen von 22 J/g, 44 J/g und 34 J/g bei 21 °C, 79 °C und 170 °C, die mit der Abgabe von chemisch gebundenem Wasser verbunden sind. Dabei konnten Gewichtsverluste von –9.7% und –3% beobachtet werden. Eine endotherme Reaktion von 9 J/g mit einem Gewichtsverlust von –8% bei 540 °C ist auf die Freisetzung von Hydroxylgruppen als Wasser (Dehydroxylierung) zurückzuführen. Röntgendiffraktogramme an den jeweiligen endothermen Reaktionen zeigten keinerlei identifizierbare kristalline Phasen. Erst bei steigender Temperatur konnten die kristallinen Phasen CaO, Ca₂SiO₄, Hardystonit und Klinohedrit ermittelt werden.

Um nähere Informationen über die Silikatbindung zu bekommen, wurden infrarotspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Im Falle der Zink-dotierten CSH-Phase, taucht bei 654 cm⁻¹ eine Bande auf, die auf die Diorthogruppe (Si₂O₇) hindeutet, wie man sie auch in der CSH-Phase aber nicht im Inselsilikat Alit (C₃S) vorfindet. Weiterhin ist diese Bande im Hardystonit zu finden. Bei Inosilikaten mit kettenförmigen ((SiO₃)_n)-Anionen wurde festgestellt, dass die Zahl der Banden zwischen 530 und 775 cm⁻¹ direkt der Zahl der in einer Kette verbundenen (SiO₄)-Tetraeder entspricht. Beim Tobermorit, der aus Dreierketten besteht, treten in diesem Bereich drei Banden bei 590 cm⁻¹, 690 cm⁻¹, und 748 cm⁻¹ auf. In der Zink-dotierten CSH-Phase (100. Reaktionstag) sind in diesem Bereich zwei SiO₄⁴⁻-Schwingungsbanden bei 700 cm⁻¹ und 746 cm⁻¹ sowie die bereits erwähnte Schwingungsbande der Diorthogruppe bei 654 cm⁻¹ zu finden. Weiterhin sind im Bereich von 1109 cm⁻¹ – 832 cm⁻¹ zwei starke Schwingungsbanden bei 995 cm⁻¹ und 856 cm⁻¹ zu beobachten, die der SiO₄⁴⁻-Schwingung zugeordnet werden. Eine weitere wichtige Bande ist die Si-O –Schwingungsbande in der Nähe von 850 cm⁻¹, die auch im Hardystonit beobachtet wird. Es wird vermutet, dass die Si₂O₇ – und SiO₄ –Schwingungsgruppen diese Bande verursachen, und dass zusätzlich eine Interaktion mit den Zn-O – bzw. Ca-O - Bindungen sie beeinflussen kann. In der CSH-Phase taucht diese Bande bei 862 cm⁻¹ auf. Weiterhin war es möglich, die SiO₃(OH)³⁻-Gruppe, die im Überbrückungstetraeder und an den Abbruchstellen der Silikat-Dreierketten vermutet wurde, durch die Bandenlage bei 3360 cm⁻¹ und zwei schwache Banden bei 2850 cm⁻¹ und 2390 cm⁻¹ nachzuweisen.

Im Röntgendiffraktogramm sind Zinkit und die metastabile Calciumzinkat-Phase bereits nach 14 Tagen nicht mehr detektierbar. Das allmähliche Verschwinden der kristallinen ZnO –Phase aus dem Röntgendiffraktogramm und die damit verbundene Einlagerung des Zinks in der amorphen CSH-Phase mit steigender Reaktionszeit führt zur Steigerung der statistischen Unordnung, die sich in der Zunahme des Debye-Waller Faktors und der Abnahme des Zn-O Abstandes bei der Auswertung der EXAFS-Daten ausdrückt. Die Abnahme des Zn-O Abstandes beruht auf der Verzerrung der Tetraederplätze, die sich in der Zunahme der statistischen Unordnung widerspiegeln.

Die Benutzung der theoretischen und experimentellen Phasen- und Amplitudenfunktionen der kristallinen Calcium-Zink-Silikat Referenzphasen zeigten, dass Zink-Atome mit einem Abstand von 3.11 Å bzw. 3.32 Å von Silizium-Atomen umgeben sind. In diesem Fall sind die SiO_4 - und $\text{Zn}(\text{O},\text{OH})_4$ -Tetraeder miteinander eckenverknüpft. Die offensichtliche Substitution des $\text{Si}(\text{O},\text{OH})_4$ -Tetraeders durch das $\text{Zn}(\text{O},\text{OH})_4$ -Tetraeder als Überbrückungstetraeder oder Kettenendglied in die CSH-Struktur verursacht durch die unterschiedlichen Atomradien der Zink-Atome (60 pm) und Silizium-Atome (26 pm) Spannungen in den Silikattetraederketten. Diese aufkommenden Spannungen drücken sich in der Verzerrung der Zink-Tetraeder und der Verkippung zu den Silizium-Tetraedern aus.

Die Ca-Ca, Ca-Si und Si-Ca Abstände in der Zink-dotierten CSH-Phase zeigen, dass die verzerrten Oktaeder in den CaO_7 -Polyederschichten mit den Silikattetraedern durch Kanten und Ecken miteinander verbunden sind; eine Struktur, die der des Tobermorits ähnelt. Die zwei ermittelten Ca-Zn Abstände bei 3.04 Å und 3.24 Å können nur durch das Ersetzen der Silikattetraeder durch die verzerrten Zinktetraeder in den Tetraederkettenschichten und nicht in den Zwischenschichtpositionen erklärt werden. Das Maximum der zweiten Koordinationsschale in der radialen Verteilungsfunktion verschiebt sich zu niedrigen Abständen hin, da die Ca-Zn und Zn-Si kürzer sind als die Ca-Ca und Ca-Si Abstände in der reinen CSH-Phase. Desweiteren ist die $\chi(k)$ -Funktion (normierte EXAFS-Oszillationen) der Zink-dotierten CSH-Phase nicht vergleichbar mit der $\chi(k)$ -Funktion der Portlandit-Phase, obwohl sie bis zum Ende der Reaktionszeit als kristalline Phase in der Probe enthalten ist.

Die Aufnahme des Zinks in die CSH-Phase erfolgt in drei Schritten:

- (1) Adsorption des Zinks in Form der metastabilen Calciumsilikatphase an der CSH-Oberfläche, die weitere Hydratation verhindert
- (2) Zersetzung der metastabilen Zinkatphase durch Diffusion des Zinks in die stabilen Silikatketten der CSH-Phase
- (3) Zinkeinlagerung in die Schichtposition und nicht in die Zwischenschichtposition der CSH-Struktur.

Der Schritt (2) scheint der langsamere und demnach der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu sein.

Im Falle des Bleis war bereits nach wenigen Stunden keine kristalline Verbindung im Röntgendiffraktogramm mehr erkennbar. Blei ist in der CSH-Phase als $\text{Pb}(\text{O},\text{OH})_4$ -Tetraeder mit drei Abständen bei 2.28 Å und einem längeren Abstand bei 2.52 Å in die Silikatkettenschicht eingelagert. Weiterhin wurden mittlere Pb-Si – Abstände von 3.66 Å und Ca-Pb – Abstände von 3.37 Å bestimmt. Das Blei wird ebenfalls in der Form des $\text{Pb}(\text{O},\text{OH})_4$ -Tetraeders in die Silikatschichten der CSH – Phase eingebaut.

Durch die Messung an der Si K-Kante konnten die starken Streuer Zink und Blei als nächste Nachbarn identifiziert werden. Demnach muss eine Koordination der Silikattetraeder und eine Wechselwirkung zwischen den toxischen Elementen und den Sauerstoffatomen der Silikattetraeder vorliegen. Durch die Messung an der Si K-Kante war es möglich, die Lage und Umgebung des Siliziums in der Wirtsphase zu identifizieren. Da das Silizium als schwacher Streuer in der radialen Verteilungsfunktion nicht gut zum Vorschein kommt, diente die Messung an der Si K-Kante, trotz einiger auf Überlappungen zurückzuführender Schwierigkeiten, in der Auswertung als Beweis für die Bindungsform und –art zwischen Silizium und den toxischen Elementen bzw. der Wirtsphase. Durch die Einlagerung des Zinks und des Bleis als zweiwertige Elemente in Form von Überbrückungstetraedern und als

Endglieder in den Silikatketten der CSH-Phase der synthetischen Proben wurde die Immobilisierung bzw. Stabilisierung des entsprechenden Elementes bzw. der Wirtsphase erzielt. Die ermittelten schwankenden Zn-Si und Pb-Si Abstände deuten auf unterschiedlich zueinander verkippte Zink- bzw. Bleitetraeder zu Silikattetraedern. Die unterschiedlich gebildeten Winkel resultieren in verschiedenen langen Abständen zwischen 3.1 Å und 3.2 Å

Durch den Vergleich der XANES-Spektren der natürlich vorkommenden Eisenhydroxidphase mit den mit FEFF8 berechneten und den experimentell ermittelten XANES-Spektren konnte qualitativ die Adsorption von polymerisiertem Silica auf der Eisenhydroxidoberfläche gezeigt werden. Weitere Analysen mit der EXAFS-Spektroskopie ermöglichten es diese Aussage durch die ermittelten Si-Fe – und Si-Si – Abstände zu bestätigen. Die Silikat-Oxoanionen auf den Eisenhydroxiden weisen eine Oberflächenkomplexierung wie die der Arsenatoxoanionen auf. Beide Si und As(V) Oxoanionen bilden innersphärische zweizählige binukleare Oberflächenkomplexe mit der Eisenhydroxid-Oberfläche. Auf Anhieb sieht es so aus, als würden die Silikat-Oxoanionen mit den Arsenat-Oxoanionen um den gleichen Bindungsplatz auf der HFO-Oberfläche konkurrieren. Der Überschuss an Silikaten verschiebt die übliche zweizählige binukleare Oberflächenkomplexierung des Arsenates zu der zweizähligen mononuklearen Oberflächenkomplexierung. Durch die Bindung der zweizähligen mononuklearen Arsenatoberflächenkomplexe wird eine leichte Verzerrung der $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O},\text{OH})_6$ Oktaeder verursacht.

Die Anwesenheit des Siliziums verhindert die Auskristallisation der amorphen Eisenhydroxid-Phase und führt somit zu einer größeren spezifischen Oberfläche und demnach zu einem Anstieg der freien Bindungsplätze, an der sich toxische Elemente binden können. Diese Behinderung erfolgt in besonderem Maße in der [100]-, [010]- und [001]-Richtung, an denen sich bevorzugt auch die zweizähligen mononuklearen Arsenatoxoanionen-Komplexe binden. Die anderen gebildeten Oberflächenkomplexe, wie binukleare Komplexe, hängen sich an die übrigen freien Bindungsplätze. Es wurde nachgewiesen, dass sich die zweizähligen binuklearen Arsenatoxoanionen und Silikatoxoanionen bevorzugt an der [110]-Ebene und an der [021]-Ebene binden. Diese dreidimensionale Behinderung des Kristallwachstums durch beide Oxoanionen stabilisiert gleichzeitig die amorphe Eisenhydroxidphase und verhindert die Freisetzung von Arsen zurück ins Grundwasser. Die Bildung des Silikatoberflächenkomplexes auf der Eisenoxidphase in der natürlichen Probe und die Eckenverknüpfung der Silikattetraeder mit den Zink- bzw. Bleitetraedern in der synthetischen CSH-Mischphase immobilisieren somit die toxischen Elemente und stabilisieren auch gleichzeitig die Wirtsphase.

Literaturverzeichnis

- Anderson P.R. and Benjamin M.M. (1985) Effects of silicon on the crystallization and adsorption properties of ferric oxides. *Environ. Sci. Technol.* **19**, 1048-1053.
- Arai Y. and Sparks D. L. (2001) ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface. *J. Colloid Interf. Sci.* **241**, 317-326.
- Bajt S., Sutton S.R. and Delaney J.S. (1994) X-ray microprobe analysis of iron oxidation states in silicates and oxides using X-ray absorption near edge structure (XANES). *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 5209-5214.
- Bargar J.R., Brown G.E., Jr., and Parks G.A. (1997) Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: II. XAFS and bond-valence determination of mononuclear Pb(II) sorption products and surface functional groups on iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 2639-2652.
- Behrens P. (1992) X-ray absorption spectroscopy in chemistry. Part I: EXAFS, Trends. *Anal. Chem.* **11**, 218-222.
- Bonnin D., Kaiser P., Fretigny C., and Desbarres J. (1988) Structures fines d'absorption des rayons X en chimie. In *Logiciel d'analyse de spectres d'absorption X sur IBM-PC, Vol 3*. (eds. H. Dexpert, A. Michalowicz, and M. Verdagur), 1 – 32. ESPCI, Orsay-Garchy.
- Brauer G. (1978) *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3rd ed., Vol. **2**; Enke: Stuttgart, Germany.
- Brown P.W. und Shi D. (1991) A model for the variations in solution chemistry during tricalcium silicate hydration. *Adv. Cement Chem.* **4**, 17-27.
- Carlé W. (1975) Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa. Wiss. Verlagsges., Stuttgart.
- Carlson L., and Schwertmann U. (1981) Natural ferrihydrites in surface deposits from Finland and their association with silica. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 421-429.
- Casanova J., Bodéan F., Négrel Ph., and Azaroual M. (1999) Microbial control on the precipitation of modern ferrihydrite and carbonate deposits from the Cézallier hydrothermal springs (Massif Central, France). *Sed. Geol.* **126**, 125-145.
- Cocke D.L.; Mollah M.Y.A.; Hess T.R.; Lin T.-C. (1997) In *Aqueous Chemistry and Geochemistry of Oxides, Oxyhydroxides, and Related Materials*; Voigt, J.A., Wood, T. E., Bunker, B.C., Casey, W.H., Crossey, L.J., Eds.; Symposium Proceedings Vol. **432**; Materials Research Society: Pittsburgh, p 63-68.
- Combes J. M., Manceau A., Calas G., and Bottero J. Y. (1989) Formation of ferric oxides from aqueous solutions : A polyhedral approach by X-ray absorption spectroscopy : I. Hydrolysis and formation of ferric gels. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 583-594.
- Criaud A. and Fouillac C. (1989) The distribution of arsenic (III) and arsenic (V) in geothermal waters: Examples from the Massif Central of France, the Island of Dominica in the Leeward Islands of the Caribbean, the Valles Caldera of New Mexico, U.S.A., and douthwest Bulgaria. *Chem. Geol.* **76**, 259-269.
- Davis Ch.C., Knocke W.R., and Edwards M. (2001) Implications of aqueous silica sorption to iron hydroxide: Mobilization of iron colloids and interference with sorption of arsenate and humic substances. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3158-3162.

- Dien Li, Bancroft G.M., Fleex M.E., Feng X.H. (1995) Silicon K-edge XANES spectra of silicate minerals. *Phys. Chem. Minerals*, **22**, 115-122.
- Doelsch E., Rose J., Masion A., Bottero J.-Y., Nahon D., and Bertsch P. M. (2000) Speciation and crystal chemistry of iron(III) chloride hydrolyzed in the presence of SiO₄ ligands. 1. A Fe K-edge EXAFS study. *Langmuir* **16**, 4726-4731.
- Doelsch E., Stone W. E. E., Petit S., Masion A., Rose J., Bottero J.-Y., and Nahon D. (2001) Speciation and crystal chemistry of Fe(III) chloride hydrolyzed in the presence of SiO₄ ligands. 2. Characterization of Si-Fe aggregates by FTIR and ²⁹Si solid-state NMR. *Langmuir* **17**, 1399-1405.
- Dollase W.A. (1971) Refinement of the crystal structures of epidote, allanite, and hancockite. *Am. Mineral.* **56**, 447-464.
- Donnay G. (1968) Si₃O₁₀ groups in the crystal structure of Ardennite. *Acta Cryst.* **B24**, 845-855.
- Farmer V.C. (1974) The infrared spectra of minerals. Mineralogical society 41 Queen's gate London SW7 5HR.
- Fendorf S., Eick M. J., Grossl P., and Sparks D. L. (1997) Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 215-319.
- Foster A. L., Brown G. E. Jr., Tingle T. N., and Parks G. A. (1998) Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Am. Mineral.* **83**, 553-568.
- Frahm R., Haensel R. und Rabe P. (1983) A model comparison between EXAFS and x-ray scattering. In: Bianconi A.; Incoccia L.; Stipcich S. (eds.); EXAFS and near edge structure. Berlin (et al.): Springer 1983, 107-109.
- Fresenius R. (1886) Chemische Untersuchung der Schützenhof-Quelle zu Wiesbaden. *Jahrb. Nass. Ver. Naturkd.* **39**, 21-50.
- Fresenius L. und Fresenius R. (1936) Neue Untersuchungen einiger Wiesbadener Quellen. *Jahrb. Nass. Ver. Naturkd.* **83**, 28-35.
- Fresenius W. und Schneider W. (1962) Über die Zusammensetzung des Sinters des Kochbrunnens in Wiesbaden. *Heilbad Kurort* **14**, 166-167.
- Fresenius W., Kleinschmidt G. und Schneider W. (1978) Sanierung der Wiesbadener Thermen unter Berücksichtigung des Schutzes der Quellen, der Unterbindung von Verockerungen und der Verhinderung der Bildung von Oxidationsprodukten aus den primär vorhandenen Ammonium-Ionen. *Heilbad Kurort* **30**, 207-209.
- Fujii K. und Kondo W. (1983) Estimation of thermochemical data for calcium silicate hydrate (CSH). *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, C220-C221.
- Gao Y. and Mucci A. (2001) Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 2361-2378.
- Gerth J. (1990) Unit-cell dimensions of pure and trace metal-associated goethites. *Geochimica et cosmochimica acta* Vol.**54**, 363-371.
- Gieseking J.E. (1975) Soil components, inorganic components. Vol. **2**. Springer Verlag.
- Gihring T.M., Druschel G.K., McCleskey R.B., Hamers R.J. und Banfield J.F. (2001) Rapid arsenite oxidation by *Thermus aquaticus* and *Thermus thermophilus*: Field and laboratory investigations. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3857-3862.

- Glasauer S. M., Friedl J. and Schwertmann U. (1999) Properties of goethites prepared under acidic and basic conditions in the presence of silicate. *J. Colloid Interf. Sci.* **216**, 106-115.
- Glasauer S. M., Hug P., Weidler P. G. und Gehring A. U. (2000) Inhibition of sintering by Si during the conversion of Si-rich ferrihydrite to hematite. *Clays Clay Miner.* **48**, 51-56.
- Glynn, P.D. (1991) *Comput. Geosci.*, MBSSAS: A code for the computation of margules parameters and equilibrium reactions in binary solid-solution aqueous-solution systems **17**, 907-966.
- Heald S.M. (1988) EXAFS with Synchrotron Radiation, in D.C. Koningsberger & R. Prins (Hrsg.). Band **92** der Reihe Chemical Analysis, Wiley, New York.
- Hesterberg D., Zhou W., Hutchison K. J., Beauchemin S. und Sayers D. E. (1999) XAFS study of adsorbed and mineral forms of phosphate. *J. Synchrotron Rad.* **6**, 636-638.
- Hiemstra T. und Van Riemsdijk W.H. (1999) Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxides. *J. Colloid Interf. Sci.* **210**, 182-193.
- Hölting B. (1977) Bemerkungen zur Herkunft der Salinarwässer am Taunusrand. *Geol. Jahrb. Hessen* **105**, 211-221.
- Hofmann R. and Baumann A. (1986) Sr isotopic composition of brines from West German thermal springs. *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.* **1986**, 591-598.
- Sabine T.M. und Hogg, (1969) The Wurtzite Z parameter for beryllium oxide and zinc oxide *S. Acta Cryst.*, **B25**, 2254-2256.
- Iler R.K. (1995) *The colloid chemistry of silica and silicates*. Wiley, New York.
- Jain A. und Loeppert R. H. (2000) Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite. *J. Environ. Qual.* **29**, 1422-1430.
- Johnson C.A. und Kersten M. (1999) Solubility of Zn(II) in Association with calcium silicate hydrates in alkaline solutions *M. Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2296-2298.
- Kaltreider R. C., Davis A. M., Lariviere J. P., und Hamilton J. W. (2001) Arsenic alters the function of the glucocortic receptor as a transcription factor. *Environ. Health Persp.* **109**, 245-252.
- Kersten, M. (1994) Geochemische Grundlagen zur Bewertung der Mobilität von Schwermetallen aus anthropogenen Hochtemperaturprodukten (stäube, Schlacken, Zement) in aquatischen Systemen.
- Kersten M. (1996) Aqueous solubility diagrams for cementitious waste stabilization systems C-S-H solid solution system *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2286-2293.
- Kersten M. und Böttcher M.E. (1997) Geochemische Modellierung von Partikel/Wasser-Wechselwirkungen *Geowissenschaften* **15**, Heft 1, 34-39.
- Komarneni S., Breval E., Roy D.M. und Roy R. (1988) Reactions of some calcium silicates with metal cations *Cem. Concr. Res.*, **18**, 204-220.
- Koningsberger D.C.(1988) Laboratory EXAFS Facilities, in D.C. Koningsberger & R. Prins (Hrsg.), Band **92** der Reihe Chemical Analysis, Wiley, New York.

- Koningsberger D.C. und Prins R. (1988) X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, Band **92** der Reihe Chemical Analysis, Wiley, New York.
- Kitahama K., Kiriya R. und Baba Y. (1975) Refinement of the crystal structure of scorodite. *Acta Cryst.* **B31**, 322-324.
- Ladeira A. C. Q. und Ciminelli V. S. T. (1998) Arsenic immobilization by adsorption on clay minerals. In *Fundamentals of Adsorption 6* (ed. F. Meunier), 515-520. Elsevier, New York.
- Ladeira A. C. Q., Ciminelli V. S. T., Duarte H. A., Alves M. C. M. und Ramos A. Y. (2001) Mechanism of anion retention from EXAFS and density functional calculations: Arsenic (V) adsorbed on gibbsite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1211-1217.
- Langner H. W., Jackson C. R., McDermott T. R., Inskeep W. P. (2001) Rapid oxidation of arsenite in a hot spring ecosystem, Yellowstone national park. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3302-3309.
- Lemonnier M., Colet O., Depautex C., Esteva J.M., and Raoux D. (1978) High vacuum two crystal soft X-ray monochromator. *Nucl. Instr. Meth.* **152**, 109-111.
- Lequeux N., Moreau A., Philippot S. und Boch Ph. (1999) Ca-EXAFS investigation of calcium silicate hydrates *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1299-1306.
- Liebau, F. und Amel-Zadeh (1972) The crystal structure of $\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – a retarder in the setting of portland cement A. *Krist. Tech.*, **7**, 221-227.
- Libowitzky E., Kohler T., Armbruster, T. und Rossmann G. R. (1997) The low-temperature structure and phase transition of hemimorphite, $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ *Eur. J. Mineral.*, **9**, 803-810.
- Lieber W. (1967) Einfluß von Zinkoxyd auf das Erstarren und Erhärten von Portlandzementen, *Zement Kalk Gips* **20**, 91-95.
- Lieber W. und Gebauer J. (1969) Einbau von Zink in Calciumsilicathydrate *Zement Kalk Gips*, **22**, 161-164.
- Louisnathan S.J. (1976) Refinement of the crystal structure of hardystonite *Z. Kristallogr.*, **144**, 377-392.
- Lumsdon D. G., Fraser A. R., Russell J. D. und Livesey N. T. (1984) New infrared band assignments for the arsenate ion adsorbed on synthetic goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$). *J. Soil Sci.* **35**, 381-386.
- Lumsdon D. G., Meeussen J. C. L., Paterson E., Garden L.M. und Anderson P. (2001) Use of solid phase characterization and chemical modelling for assessing the behaviour of arsenic in contaminated soils. *Appl. Geochem.* **16**, 571-581.
- Manceau A. (1995) The mechanism of anion adsorption on iron oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedral on free $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ edges. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3647-3653.
- Manceau A., Boisset M.-C., Sarret G., Hazemann J.-L., Mench M., Cambier P. und Prost R. (1996) Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1540-1552.
- Manceau A. und Combes J. M. (1988) Structure of Mn and Fe oxides and oxyhydroxides: A topological approach by EXAFS. *Phys. Chem. Minerals* **15**, 283-295.
- Manceau A., Ildefonse Ph., Hazemann J.-L., Flank A.-M. und Gallup D. (1995) Crystal chemistry of hydrous iron silicate scale deposits at the Salton Sea geothermal field. *Clays Clay Miner.* **43**, 304-317.

- Manning B. A. and Goldberg S. (1996) Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **60**, 121-131.
- Manning B. A. and Goldberg S. (1997) Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2005-2011.
- Manning B. A., Fendorf S. E., and Goldberg S. (1998) Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2383-2388.
- Mass M. J., Tennant A., Roop B. C., Cullen W. R., Styblo M., Thomas D. J. und Kligerman A. D. (2001) Methylated trivalent arsenic species are genotoxic. *Chem. Res. Toxicol.* **14**, 355-361.
- May F., Hoernes S. und Neugebauer H. J. (1996) Genesis and distribution of mineral waters as a consequence of recent lithospheric dynamics: The Rhenish Massif, Central Europe. *Geol. Rdsch.* **85**, 782-799.
- Mayer T.D. und Jarrell W.M. (1996) Formation and stability of iron(II) oxidation products under natural concentrations of dissolved silica. *Water Res.* **30**, 1208-1214.
- Mayer T.D. und Jarrell W.M. (2000) Phosphorus sorption during iron(II) oxidation in the presence of dissolved silica. *Water Res.* **34**, 3949-3956.
- McMaster W.H., Kerr Del Grande N., Mallet J.H. und Hubell J.H. (1969) Compilation of X-ray Cross Sections. Lawrence Radiation Laboratory.
- Meng X., Bang S. und Korfiatis G. P. (2000) Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Wat. Res.* **34**, 1255-1261.
- Merlino S., Bonaccorsi E. und Armbruster T. (1999) Tobermorites: Their real structure and order-disorder (OD) character *Am. Min.*, **84**, 1613-1621.
- Merlino S., Bonaccorsi E. und Armbruster T. (2001) The real structure of tobermorite 11Å: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications. *Eur. J. Mineral.* **13**, 577-590.
- Michels F. (1926) Der Ursprung der Mineralquellen des Taunus. *Ber. Senckenb. Naturforsch. Ges.* **56**, 225-238.
- Michels F. (1955) Zur Geologie der Wiesbadener Mineralquellen. *Z. dt. geol. Ges.* **106**, 113-117.
- Modrow H. (1997) Diplomarbeit, Bonn-IB-97-04.
- Mollah M.Y.A., Vempati R., Lin T-C. und Cocke D.L. (1995) *Waste Manage.*, **15**, 137-148.
- Moulin I., Stone W.E.E., Sanz J., Bottero J.-Y., Mosnier F. und Haehnel C. (1999) Lead and zinc retention during hydration of Tri-Calcium silicate: A study by sorption isotherms and ²⁹Si Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy *Langmuir* , **15**, 2829-2835.
- Nilsson N., Lövgren L. und Sjöberg S. (1992) Phosphate complexation at the surface of goethite. *Chem. Spec. Bioavail.* **4**, 121-130.
- O'Reilly S.E., Strawn D.G. und Sparks D.L. (2001) Residence time effects on arsenate adsorption/desorption mechanisms on goethite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **65**, 67-77.
- Pierce M. L. und Moore C.B. (1982) Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res.* **16**, 1247-1253.
- Pokrovski G., Gout R., Schott J., Zotov A. und Harrichoury J.-C. (1996) Thermodynamic properties and stoichiometry of As(III) hydroxide complexes at hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 737-749.

- Poon C., Clark A.I. und Perry R. (1986) Atomic structure analysis of stabilized toxic wastes *Environ. Technol. Lett.*, **7**, 461-468.
- Reich, D. (1994), Diplomarbeit Bonn-IB-94-10.
- Richardson I.G. und Groves G.W. (1992) Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes *Cem. Concr. Res.*, **22**, 1001-1010.
- Rosenberg F. und Mittelbach G. (1996) Geogene Arsenanreicherung im Wiesbadener Bergkirchenviertel. *Geol. Jahrb. Hessen* **124**, 175-189.
- Rosenberg F., Mittelbach G. und Kirnbauer T. (1999) Geogene Arsengehalte im Bereich der Wiesbadener Thermalquellen. In *Arsen in der Geosphäre* (eds. F. Rosenberg and H.-G. Röhling). Schriftenr. Dt. Geol. Ges. Bd. **6**, Hannover, 101-105.
- Rossetti V.A. und Medici F. (1995) Inertization of toxic metals in cement matrices: effects on hydration, setting and hardening *Cem. Concr. Res.*, **25**, 1147-1152.
- Sayers D.E. und Bunker B.A. In *X-ray absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*; Koningsberger, D.C., Prins, R., Eds.; Wiley: New-York, 1988; 211-256.
- Schütze C. (1907) Kochsalzquellen. In *Deutsches Bäderbuch*. Weber, Leipzig, pp. 119-274.
- Schwenzer S. P., Tommaseo C., Kersten M. und Kirnbauer T. (2001) Speciation and oxidation kinetics of As in thermal springs of Wiesbaden spa, Germany. *Fresenius J. Anal. Chem.* **371**, 927-933.
- Sharma R.A. Physico-chemical properties of calcium zincate (1986) *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2215-2219.
- Spadini L., Manceau A., Schindler P.W. und Charlet L. (1994) Structure and stability of Cd²⁺ surface complexes on ferric oxides. I. Results of EXAFS spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* **168**, 73-86.
- Stern E.A. In *X-ray absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*; Koningsberger, D.C., Prins, R., Eds.; Wiley: New-York, 1988; pp 3-51.
- Stober I. und Bucher K. (1999) Origin of salinity of deep groundwater in crystalline rocks. *Terra Nova* **11**, 181-185.
- Sun X. und Doner H. E. (1998) Adsorption and oxidation of arsenite on goethite. *Soil Sci.* **163**, 278-287.
- Suzuki K., Nishikawa T. und Ito S. (1985) Formation and carbonation of C-S-H in water *Cem. Concr. Res.* **15**, 213-224.
- Taylor H.F.W. (1993) A discussion of the papers "Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes" and "The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes" *Cem. Concr. Res.*, **23**, 995-998.
- Teo B.K. (1986) Basic Principles and Data Analysis, Band 9 der Reihe Inorganic Chemistry concepts, Springer-Verlag, Berlin.
- Venetopoulos C.C. und Rentzeperis P.J. (1976) Redetermination of the crystal structure of clinohedrite, CaZnSiO₄*H₂O *Z. Kristallogr.*, **144**, 377-392.
- Waychunas G. A., Rea B. A., Fuller C. C. und Davis J. A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite, Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2251-2269.

- Waychunas G. A., Davis J. A. und Fuller C. C. (1995) Geometry of sorbed arsenate on ferrihydrite and crystalline FeOOH. Re-evaluation of EXAFS results and topological factors in predicting sorbate geometry, and evidence for monodentate complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3655-3661.
- Zabinsky S. I., Rehr J. J., Ankudinov A. L., Albers R. C. und Eller M. J. (1995) Multiple-scattering calculations of X-ray absorption spectra. *Phys. Rev. B* **52**, 2995-3006.
- Zhao J., Huggins F.E., Feng Z., and Huffman G.P. (1994) Ferrihydrite, surface structure and its effects on phase transformation. *Clays Clay Mineral.* **42**, 737-746.
- Ziegler F., Scheidegger A.M., Johnson C.A., Dähn R. und Wieland E. (2001) Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate: X-ray Absorption fine structure (XAFS) investigation. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1550-1555.
- Ziegler F., Gieré R. und Johnson C.A. (2002) Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate : sorption and microscopic investigations. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4556-4561.

Abbildungsverzeichnis

1.1.:	(a)-(d): Vier Arten der Verknüpfung von Me-O –Oktaeder, wie sie in Oxiden und Hydroxiden vorkommen. Aus den verschiedenen Verknüpfungsarten resultieren unterschiedliche Me-Me – Entfernungen: (a) einzeleckenverknüpfte Oktaeder, (b) dopleckenverknüpftes Oktaeder, (c) kantenverknüpfte Oktaeder, (d) flächenverknüpfte Oktaeder.	7
2.1.	Unterschiedliche Formen der Abgabe der Energiedifferenzen bei der Elektronenschalenanregung.	12
2.2.	Durchgang der Photonen der Intensität I_0 durch die Probe der Dicke d und Emission der Intensität I_I nach dem Lambert Beerschen Gesetz.	12
2.3.	Schematische Darstellung der K- und L-Absorptionskanten eines Elementes mit logarithmischer Skalierung der Abzisse und Ordinate. Elastische (Rayleigh) und inelastische (Compton) Streuungen als Funktion der Photonenenergie. (Entnommen aus McMaster, et al., 1969).	13
2.4.	EXAFS-spektrum mit Einteilung in XANES- bzw. EXAFS-Bereich und Symboldarstellungen der unterschiedlichen physikalischen Ursachen für die Strukturierung des Absorptionssignals, übernommen aus Behrens (1992).	15
2.5.	Schematischer Aufbau eines XAFS-Spektrometers mit Doppelkristallmonochromator für die Aufnahme von Spektren in Transmissionsmodus.	18
2.6.	Experiment-Schema für XAS-Messungen (Vergleich des experimentellen Aufbaus bei Transmissions- und Fluoreszenzmessungen.	21
2.7.	Bearbeitung und Umrechnungen des Zn K-Kanten-EXAFS-Spektrums von ZnO (298,15 K): (a) Energiekalibrierung durch Anwendung des aus der Referenzprobe ermittelten Verschiebungsbetrags der Energieskala (hier bereits erfolgt) (b) Subtraktion des monoton verlaufenden Untergrundabsorptionssignals vom Spektrum (c) μ_0 -Fit (d) $\chi(k)$ nach Subtraktion von μ_0 (e) Gewichtung der $\chi(k)$ mit k^3 (f) EXAFS-Funktion nach der Untergrundkorrektur des Absorptionsspektrums (gewichtet mit k^3) zusammen mit einer möglichen Fensterfunktion zur Auswahl eines geeigneten Bereichs für die Fouriertransformation (g) Betrag der Fourier-Transformierten.	25
2.8.	Fließschema zur Bearbeitung der gemessenen Rohspektren.	30
2.9.	Theoretische Ermittlung der Phasen- und Amplitudenfunktionen mit Hilfe des UWXAFS-Programmpaketes.	31

3.1.	Differenzthermoanalytische Kurve der Zink-dotierten CSH-Phase. Exotherme Peaks nach oben, endotherme Peaks nach unten aufgetragen. Thermogravimetrische Kurve: aufgetragen ist die Massenänderung in Prozent.	36
3.2.	DSC-Kurve der Zink-dotierte CSH-Phase Differenzthermoanalytische Kurve der reinen CSH-Phase. Exotherme Peaks nach oben, endotherme Peaks nach unten aufgetragen. Thermogravimetrische Kurve: aufgetragen ist die Massenänderung in Prozent.	37
3.3.	Differenzthermoanalytische Kurve der reinen CSH-Phase. Exotherme Peaks nach oben, endotherme Peaks nach unten aufgetragen. Thermogravimetrische Kurve: aufgetragen ist die Massenänderung in Prozent.	37
3.4.	Röntgenaufnahme der getemperten Zink-dotierten CSH -Phase (100. Reaktionstag) bei 1100 °C in drei Bereiche vergrößert zur besseren Darstellung.	38
3.5.	Infrarotaufnahme der Zink-dotierten CSH – Phase.	40
3.6.	Ausschnitt von 2000-4000 cm ⁻¹ aus der infrarotspektroskopischen Untersuchung der Zink-dotierten CSH-Phase. Die Banden 2,4,5 stellen die Si-OH Schwingungsbanden dar.	40
3.7.	Ausschnitt von 400-1800 cm ⁻¹ aus der infrarotspektroskopischen Untersuchung der Zink-dotierten CSH – Phase.	41
3.8.	Ausschnitt von 530-800 cm ⁻¹ der infrarotspektroskopischen Untersuchungen von Tobermorit und Zink-dotierte CSH – Phase. Es sind jeweils drei Schwingungsbanden zu erkennen, die für die Dreiereinfachketten- und Dimere Anordnung der Silikattetraeder in der Silikatkettenstruktur von Tobermorit und Zink-dotierten CSH – Phase verantwortlich sind.	41
3.9.	Experimentelle $\chi(k) \cdot k^3$ – Funktionen der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an der Ca K-Kante der Zink-Reaktionsreihe.	43
3.10.	Fourier-Transformierte der Ca K-Kanten-Spektren der Zink-Reaktionsreihe....	44
3.11.	Experimentelle $\chi(k) \cdot k^3$ – Funktionen der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an der Ca K-Kante der Blei-Reaktionsreihe.	44
3.12.	Fourier-Transformierte der Ca K-Kanten-Spektren der Blei-Reihe.	45
3.13.	Rücktransformierte (BTs) des zweiten Peaks (durchgezogene Linien) sowie Fits an die BTs und deren FTs (gepunktete Linien) der Fourier-Transformierten der Ca K-Kanten-Spektren der Blei-Reihe mit tabellarischer Auflistung der Parameter als Ergebnis der EXAFS-Fits. Die Fehler der angepassten Größen betragen $\Delta R = \pm 0,01$; N = fixiert; $\Delta \sigma = \pm 0.001$	45
3.14.	(a) Vergleich der experimentellen $\chi(k) \cdot k^3$ – Funktionen der Referenzphasen CSH, und Ca(OH) ₂ und der unbekanntes Zink-dotierten CSH-Phase; (b) mit den jeweiligen Fourier-Transformierten der genannten Phasen; (c) Rücktransformierte (BTs) des zweiten Peaks (durchgezogene Linien) sowie Fits an die BTs und deren FTs (gepunktete Linien) von der reinen CSH; (d) von der Zink-dotierten CSH und (e) Portlandit mit tabellarischer Auflistung der Parameter als Ergebnis der EXAFS-Fits. Die Fehler der angepassten Größen betragen $\Delta R = \pm 0,01$; N = fixiert oder $\Delta N = \pm 0,5$; $\Delta \sigma = \pm 0.001$	46
3.15.	Diffraktogramme der Zink-Reaktionsreihe mit herausvergrößerten Haupt-Röntgenreflexen (a) der Zinkit- und C ₃ S-Phase bis zum siebten Reaktionstag sowie der neuentstandenen Portlandit-Phase bis zum Ende der Reaktionszeit (b) der intermediär gebildeten Calciumzinkat-Phase.	50
3.16.	Experimentelle $\chi(k) \cdot k^3$ – Funktionen der EXAFS-spektroskopischen	

	Untersuchungen der Zink-Reaktionsreihe an der Zn K-Kante.	51
3.17.	Fourier-Transformierte der Zn K-Kanten-Spektren der Zink-Reaktionsreihe. ...	51
3.18.	Auftragung von (a) N/σ gegen die Zeit und (b) N/σ gegen \sqrt{t} mit tabellarischer Auflistung der Parameter als Ergebnis der EXAFS-Fits der 2. Koordinaionsschale. Die Fehler der angepassten Größen betragen $\Delta R = \pm 0,01$; $N = \text{fixiert}$ oder $\Delta N = \pm 0,5$; $\Delta\sigma = \pm 0.001$	52
3.19.	Experimentelle $\chi(k) \cdot k^3$ – Funktionen der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an der Pb L_{III} -Kante der Blei-Reaktionsreihe.	54
3.20.	Fourier-Transformierte der Pb L_{III} -Kanten-Spektren der Blei-Reaktionsreihe und Rücktransformierte (BTs) des zweiten Peaks (durchgezogene Linien) sowie Fits an die BTs (gepunktete Linien).	54
3.21.	(a) Rücktransformierte (BTs) des ersten Peaks und (b) des zweiten Peaks (durchgezogene Linien) sowie Fits an die BTs und deren FTs (gepunktete Linien) von Blei-dotierter CSH-Phase der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an der Pb L_{III} – Kante mit tabellarischer Auflistung der Parameter als Ergebnis der EXAFS-Fits. Die Fehler der angepassten Größen betragen $\Delta R = \pm 0,01$; $N = \text{fixiert}$ oder $\Delta N = \pm 0,5$; $\Delta\sigma = \pm 0.001$	55
3.22.	Si K-Kanten-XANES-Spektren der Zink-Reaktionsreihe.	58
3.23.	Si K-Kanten-XANES-Spektren der Blei-Reaktionsreihe.	58
3.24.	Si K-Kanten-XANES-Spektren der Referenzphasen, CSH, Tobermorit, Hardystonit und Willemit; Rechts: Vergrößerung des Energiebereichs B von 1850 bis 1870 eV.	59
3.25.	Si K-Kanten-XANES-Spektren von Tobermorit und Blei- bzw. Zink-dotierter CSH -Phase. Rechts: Vergrößerung des Energiebereichs B von 1850 bis 1870 eV.	59
3.26.	Vergrößerung des Energiebereichs B von 1850 bis 1870 eV von Abb.3.26. (Tobermorit, Pb-CSH und Zn-CSH).	60
3.27.	Abb.3.27.: Experimentelle $\chi(k) \cdot k^1$ – Funktionen der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an der Si K-Kante der (a) Blei- und (b) Zink-Reaktionsreihe.(c) Fourier-Transformierte der Si K-Kanten-Spektren der Blei-Reaktionsreihe und (e) Rücktransformierte (BTs) des zweiten Peaks (durchgezogene Linien) sowie Fits an die BTs (gepunktete Linien). (d) Fourier-Transformierte der Si K-Kanten-Spektren der Zink-Reaktionsreihe und (f) Rücktransformierte (BTs) des zweiten Peaks (durchgezogene Linien) sowie Fits an die BTs (gepunktete Linien).	61
3.28.	(a) Strukturmodell des Tobemorits (Merlino, 2000) mit den verschiedenen Struktureinheiten. (b) herausvergrößerte Silikattetradernetzen, bestehend aus Si_2O_7 –Dimeren, die durch $SiO_3(OH)$ –Überbrückungstetraedern miteinander verbunden sind.	64
3.29.	(a) Silikattetraeder-Ketten mit besetzten und fehlenden Überbrückungstetraedern. Die Überbrückungstetraeder können als Verknüpfungspunkt zwischen den Si_2O_7 –Dimeren und am Ende einer abgebrochenen Kette auftreten. (b) kantenverknüpfte Siliziumtetraeder in Form der Si_2O_7 –Dimere und Zink-Tetraeder an der Calcium-Polyederschicht (bestehend aus kantenverknüpften verzerrten Oktaedern).	65

4.1.	(a) In dieser Rasterelektronenmikroskopaufnahme ist die an Arsen und Silizium angereicherte feinkörnige Matrix zwischen den langgewachsenen Aragonit-Kristallen zu erkennen. (b) Mikrosondenaufnahmen, die die gleichmäßige Verteilung des Siliziums und des Arsens in der Eisenmatrix zeigen. Die rote, gelbe, grüne und blaue Farbe zeigt in der genannten Reihenfolge die abnehmende Konzentration des entsprechenden Elementes.....	67
4.2.	Röntgendiffraktogramm des synthetisierten „2-line“-Ferrihydrits.	69
4.3.	Infrarotspektrum der natürlichen Probe mit Tabelle zur Charakterisierung der jeweiligen Schwingungsbanden.	69
4.4.	Experimentelle (a) $\chi(k) \cdot k^1$ - und (b) $\chi(k) \cdot k^3$ – Funktionen der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an der Fe K-Kante der unbekannt Eisenhydroxidphase. (c) Fourier-Transformierte des Fe K-Kanten-Spektrums der unbekannt Eisenhydroxidphase. (d) Rücktransformierte (BTs) des ersten Peaks der unbekannt Eisenhydroxidphase (durchgezogene Linien) sowie Fit an die BTs (gepunktete Linien).....	71
4.5.	Vergleich der experimentelle $\chi(k) \cdot k^3$ – Funktionen der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an der Fe K-Kante der unbekannt Eisenhydroxidphase und der kristallinen Goethit-Phase.....	72
4.6.	Fourier-Transformierte des Fe K-Kanten-Spektrums der Goethit-Phase und unbekannt Eisenhydroxidphase.	72
4.7.	(a) Rücktransformierte (BTs) des zweiten Peaks (durchgezogene Linien) sowie Fits an die BTs (gepunktete Linien) der unbekannt Eisenhydroxidphase und der (b) Goethit-Phase mit tabellarischer Auflistung der Parameter als Ergebnis der EXAFS-Fits. Die Fehler der angepassten Größen betragen $\Delta R = \pm 0,01$; $\Delta N = \pm 0,5$; $\Delta \sigma = \pm 0,001$	73
4.8.	Verschiebung des Vorkantenpeaks zu höheren Energien mit steigender Ladung des Eisen-Kations ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$).	74
4.9.	As K-Kanten-XANES-Spektren der Referenzphasen mit dreiwertigem und fünfwertigem Arsen und der unbekannt As/Si-dotierten Eisenhydroxid-Phase. Verschiebung der Kantenlage zu höheren Energien mit steigender Ladung des Arsen-Kations ($As^{3+} \rightarrow As^{5+}$).	76
4.10.	(a) Experimentelle $\chi(k) \cdot k^1$ – Funktionen der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an der As K-Kante der unbekannt Eisenhydroxidphase. (b) Fourier-Transformierte des As K-Kanten-Spektrums der unbekannt Eisenhydroxid-Phase durch unterschiedliche Wahl des k-Bereichs.	77
4.11.	Rücktransformierte (BTs) (a) des ersten und (b) zweiten Peaks (durchgezogene Linien) sowie Fits an die BTs (gestrichelte Linien) mit tabellarischer Auflistung der Parameter als Ergebnis der EXAFS-Fits. Die Fehler der angepassten Größen betragen $\Delta R = \pm 0,01$; $\Delta N = \pm 0,5$; $\Delta \sigma = \pm 0,001$	78
4.12.	Experimentelle $\chi(k) \cdot k^1$ – Funktion der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an der Si K-Kante der unbekannt Eisenhydroxidphase und entsprechend geglättete $\chi(k) \cdot k^1$ – Funktion mit dem Programmpaket EXAFGLATT.	80

4.13.	Zweizählige binukleare Oberflächenkomplexierung (a) des Siliziumoxoanions und (b) des Arsenatoxoanions mit den kantenverknüpften Eisenoxoanionen.(c) Zweizählige mononukleare Oberflächenkomplexierung des Arsenatoxoanions mit einem Eisenoktaeder.	80
4.14.	(a)+(b)Experimentell ermittelte Si K-Kanten XANES-Spektren der As/Sidotierten Eisenhydroxid-Phase und Silica und mit FEFF8 berechnete Modellspektren in denen (I) ein isolierter Tetraeder, (II) das Strukturbild in Abb.4.13.(a) und (II) die Ersetzung des Calciums für Eisen in die Rechnung miteinbezogen wurden.	81
4.15.	(a) Fourier-Transformierte des Si K-Kanten-Spektrums der Eisenhydroxid-Phase und Rücktransformierte (BTs) (b) des ersten und (c) zweiten Peaks (durchgezogene Linien) sowie Fits an die BTs (gepunktete Linien) mit tabellarischer Auflistung der Parameter als Ergebnis der EXAFS-Fits. Die Fehler der angepassten Größen betragen $\Delta R = \pm 0,01$; $\Delta N = \pm 0,5$; $\Delta \sigma = \pm 0.001$	82
4.16.	Abb.4.16.: Sr L_{II} –und L_{III} –Kanten im EXAFS-Bereich des Si K-Kanten Spektrums der natürlichen Eisenhydroxidprobe.	83
4.17.	Strukturbild des Goethits mit den unterschiedlich verknüpften Oktaedern mit den entsprechenden Bindungslängen.	85
4.18.	Aufgestellte Stukturmodell aus den ermittelten Strukturparametern (a) mit doppelcken- und kantenverknüpften Arsenat-Tetraedern und (b) doppelckenverknüpften Silikattetraeder in polymerisierter Form dargestellt. ...	86

Anhang A

A1: Eingabedatei – autobk.inp – zur Bestimmung des Untergrundes

```
% autol.inp      : this file is part of the uwxafs 3.0 distribution
%-----%      autobk.inp      %-----%
title           = hardy
data            = hardy.dat           % xmu
output          = hardy
format          = ascii
allout         = true
%%%%%%%%%%%%%%
%e0 = 9663
e0 = 9663
pre1 = -10
pre2 = -20
%nor1 = 100
%nor2 = 300
%%%%%%%%%%%%%%
%rbkg = 0.8
%kmin = 3.0  kmax = 15.55 dk = 1
%kweight = 1
%Iwindo = 1
%-----% end of autobk.inp %-----%
```

A2: Eingabedatei – atoms.inp für Hardystonit – mit der Angabe eines Absorberatoms in der zu erwartenden geometrischen Anordnung um das Absorberatom. Aus der Angabe von Raumgruppe, Gitterkonstanten und Atomparameter der gewünschten Substanz wird eine Eingabedatei – feff.inp- erstellt (Siehe Anhang A3).

```
title Hardystonite
space D_2d^1
core = Zn
rmax = 5.0
a=7.828 b=7.828 c=5.014
atom
! At.type      x          y          z          tag
Zn              0.0         0.0         0.0         Zn
Ca              0.3322      0.1678      0.5061      Ca
Si              0.1393      0.3607      0.9304      Si
O               0.5         0.0         0.1771      O1
O               0.1400      0.36         0.2551      O2
O               0.0818      0.1885      0.7847      O3
```

A3: Eingabedatei – feff.inp – das manuell oder aus dem Programm ATOMS erstellt wird (siehe Anhang A2)

* This feff.inp file generated by ATOMS, version 2.44b
 * ATOMS written by Bruce Ravel and copyright of The Univ. of Washington,
 1994

```
* -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- *
*      total mu =      324.9 cm^-1, delta mu =      79.6 cm^-1
*      specific gravity = 5.030, cluster contains 65 atoms.
* -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- *
*      mcmaster corrections: .00049 ang^2 and .433E-06 ang^4
* -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- *
```

TITLE Hardystonit

HOLE 1 1.0 Zn K edge (9.659 keV), s0^2=1.0

```
*      mphase,mpath,mfeff,mchi
CONTROL 1 1 1 1
PRINT 0 0 0 0
```

RMAX 4.8054

```
*CRITERIA curved plane
*DEBYE temp debye-temp
*NLEG 8
*XANES
```

POTENTIALS

```
*      ipot z label
*      0 30 Zn
*      1 8 O
*      2 14 Si
*      3 20 Ca
```

ATOMS

```
.00000 .00000 .00000 0 Zn .00000
-.64033 -1.47558 -1.07951 1 O3 1.93719
-1.47558 .64033 1.07951 1 O3 1.93719
.64033 -1.47558 1.07951 1 O3 1.93719
1.47558 -.64033 1.07951 1 O3 1.93719
-.64033 1.47558 1.07951 1 O3 1.93719
1.47558 .64033 -1.07951 1 O3 1.93719
.64033 1.47558 -1.07951 1 O3 1.93719
-1.47558 -.64033 -1.07951 1 O3 1.93719
-1.09044 2.82356 .34897 2 Si 3.04686
-2.82356 -1.09044 -.34897 2 Si 3.04686
2.82356 -1.09044 .34897 2 Si 3.04686
1.09044 2.82356 -.34897 2 Si 3.04686
1.09044 -2.82356 .34897 2 Si 3.04686
-2.82356 1.09044 .34897 2 Si 3.04686
2.82356 1.09044 -.34897 2 Si 3.04686
-1.09044 -2.82356 -.34897 2 Si 3.04686
-1.09592 -2.81808 1.27907 1 O2 3.28308
2.81808 1.09592 1.27907 1 O2 3.28308
-2.81808 -1.09592 1.27907 1 O2 3.28308
-1.09592 2.81808 -1.27907 1 O2 3.28308
-2.81808 1.09592 -1.27907 1 O2 3.28308
```

1.09592	-2.81808	-1.27907	1	O2	3.28308
2.81808	-1.09592	-1.27907	1	O2	3.28308
1.09592	2.81808	1.27907	1	O2	3.28308
1.31354	-2.60046	2.47641	3	Ca	3.82366
2.60046	1.31354	-2.47641	3	Ca	3.82366
-2.60046	1.31354	2.47641	3	Ca	3.82366
-1.31354	2.60046	2.47641	3	Ca	3.82366
-2.60046	-1.31354	-2.47641	3	Ca	3.82366
-1.31354	-2.60046	-2.47641	3	Ca	3.82366
2.60046	-1.31354	2.47641	3	Ca	3.82366
1.31354	2.60046	-2.47641	3	Ca	3.82366
1.31354	2.60046	2.53759	3	Ca	3.86356
2.60046	1.31354	2.53759	3	Ca	3.86356
-1.31354	-2.60046	2.53759	3	Ca	3.86356
-2.60046	1.31354	-2.53759	3	Ca	3.86356
-2.60046	-1.31354	2.53759	3	Ca	3.86356
2.60046	-1.31354	-2.53759	3	Ca	3.86356
-1.31354	2.60046	-2.53759	3	Ca	3.86356
1.31354	-2.60046	-2.53759	3	Ca	3.86356
3.91400	.00000	.88798	1	O1	4.01346
-3.91400	.00000	.88798	1	O1	4.01346
3.91400	.00000	-.88798	1	O1	4.01346
.00000	3.91400	-.88798	1	O1	4.01346
.00000	-3.91400	.88798	1	O1	4.01346
-3.91400	.00000	-.88798	1	O1	4.01346
.00000	-3.91400	-.88798	1	O1	4.01346
.00000	3.91400	.88798	1	O1	4.01346
-.64033	-1.47558	3.93449	1	O3	4.25059
-.64033	1.47558	-3.93449	1	O3	4.25059
-1.47558	.64033	-3.93449	1	O3	4.25059
.64033	-1.47558	-3.93449	1	O3	4.25059
1.47558	-.64033	-3.93449	1	O3	4.25059
1.47558	.64033	3.93449	1	O3	4.25059
.64033	1.47558	3.93449	1	O3	4.25059
-1.47558	-.64033	3.93449	1	O3	4.25059
2.81808	1.09592	-3.73493	1	O2	4.80545
-2.81808	1.09592	3.73493	1	O2	4.80545
1.09592	2.81808	-3.73493	1	O2	4.80545
-2.81808	-1.09592	-3.73493	1	O2	4.80545
1.09592	-2.81808	3.73493	1	O2	4.80545
2.81808	-1.09592	3.73493	1	O2	4.80545
-1.09592	-2.81808	-3.73493	1	O2	4.80545
-1.09592	2.81808	3.73493	1	O2	4.80545

END

A4: Übersichtsdatei – chi.dat – in der sämtliche Streuwege mit relativen Amplituden und weiteren Informationen wie effektive Streuweglänge, Häufigkeit “entarteter” Streuwege und Anzahl der Einzelwege, die einen Streuweg bilden, auflistet.

```

Hardystonit                                     Feff  6.01a  potph
4.12
Abs      Z=30 Rmt= 1.131 Rnm= 1.257 K shell
Pot 1   Z= 8 Rmt= 0.652 Rnm= 0.897
Pot 2   Z=14 Rmt= 0.941 Rnm= 1.191
Pot 3   Z=20 Rmt= 0.813 Rnm= 1.157
Gam_ch=1.936E+00 H-L exch
Mu=-6.404E+00 kf=3.001E+00 Vint=-4.073E+01 Rs_int= 1.208
S02    1.000                                     Feff  6.01a  ff2chi
2.01
Curved wave amplitude ratio filter  4.000%
  file          sig2  cw amp ratio  deg  nlegs  r effective
feff0001.dat    0.00000    100.00    8.00    2    1.9372
feff0002.dat    0.00000    14.64    8.00    3    2.5278
feff0003.dat    0.00000    40.19    8.00    2    3.0469
feff0004.dat    0.00000     4.74    8.00    4    3.1184
feff0005.dat    0.00000    29.18    8.00    2    3.2831
feff0006.dat    0.00000    11.75    16.00   3    3.2910
feff0007.dat    0.00000     7.51    16.00   3    3.5053
feff0009.dat    0.00000     4.45     8.00    3    3.5457
feff0010.dat    0.00000     4.81    16.00   3    3.6591
feff0011.dat    0.00000     6.50    16.00   3    3.7120
feff0012.dat    0.00000     9.56     8.00    3    3.7655
feff0014.dat    0.00000    28.95     8.00    2    3.8237
feff0015.dat    0.00000    54.68    16.00   3    3.8383
feff0016.dat    0.00000    26.90     8.00    4    3.8529
feff0017.dat    0.00000    28.16     8.00    2    3.8636
feff0018.dat    0.00000     6.75     8.00    4    3.8744
feff0021.dat    0.00000     4.03    16.00   3    3.9861
feff0022.dat    0.00000    17.60     8.00    2    4.0135
feff0023.dat    0.00000     7.22    16.00   3    4.0866
feff0024.dat    0.00000     6.95    16.00   4    4.1012
feff0025.dat    0.00000     7.89    16.00   3    4.2211
feff0026.dat    0.00000    10.30    16.00   3    4.2395
feff0027.dat    0.00000     4.10    16.00   3    4.2429
feff0028.dat    0.00000    15.18     8.00    2    4.2506
feff0031.dat    0.00000     4.03    16.00   3    4.4475
feff0042.dat    0.00000     4.14    16.00   3    4.6782
feff0045.dat    0.00000     7.01    16.00   4    4.7483
feff0048.dat    0.00000     5.48    16.00   3    4.7683
  28/ 39 paths used
-----
-----
      k          chi          mag          phase @#
0.0000    3.866628E-01    5.839725E-01    7.236508E-01
0.0500    3.899253E-01    5.838882E-01    7.312602E-01
0.1000    3.931781E-01    5.837886E-01    7.389254E-01
0.1500    3.964197E-01    5.836731E-01    7.466462E-01
.
.
.
19.8000    1.907512E-03    2.607312E-03    1.091351E+02
19.8500    1.366103E-03    2.805609E-03    1.094472E+02
19.9000    5.935910E-04    2.963466E-03    1.097541E+02
19.9500   -3.132801E-04    3.079185E-03    1.100577E+02
20.0      -1.237627E-03    3.151785E-03    1.103593E+02

```


A6: Ausgabedatei –feffit.log- mit den ermittelten Parameter und dem r-Faktor, der die Güte des Fittes anzeigt. Der Abstand konnte, wie aus dem File zu entnehmen ist, mit einer Genauigkeit von 0.003 ermittelt werden.

```

feffit log file : version 2.32x 04-jan-1996
=====
input data file:
input data chi file = hardyk.chi, skey = ASCII
fitting background spline to data
with rbkg = 0.000 and n_knots = 5
-----
fit results, goodness of fit, and error analysis:
independent points in data = 25
number of variables in fit = 8
degrees of freedom in fit = 17
r-factor of fit = 0.0020238
chi-square = 561.3457031
reduced chi-square = 50.0203857

feffit found the following values for the variables:
variable best fit value uncertainty initial guess
e0 = 6.6662869 1.7372020 0.0000000
deltar_1 = -0.0034695 0.0087693 0.0000000
sigm_mcm = 0.0023139 0.0005785 0.0005200
_bkg_#01_01 = 0.0687982 0.0474521 0.0000000
_bkg_#01_02 = -0.0140242 0.0137206 0.0000000
_bkg_#01_03 = 0.0078286 0.0131430 0.0000000
_bkg_#01_04 = -0.0021374 0.0105588 0.0000000
_bkg_#01_05 = -0.0001587 0.0235457 0.0000000

correlation between variables
variable #1 variable #2 correlation
_bkg_#01_03 _bkg_#01_04 -0.9417683
e0 deltar_1 0.9413199
_bkg_#01_02 _bkg_#01_03 -0.9403104
_bkg_#01_04 _bkg_#01_05 -0.8292964
_bkg_#01_02 _bkg_#01_04 0.8138051
_bkg_#01_01 _bkg_#01_02 -0.7849140
_bkg_#01_03 _bkg_#01_05 0.7037520
_bkg_#01_01 _bkg_#01_03 0.6648725
_bkg_#01_02 _bkg_#01_05 -0.5755813
_bkg_#01_01 _bkg_#01_04 -0.5451711
_bkg_#01_01 _bkg_#01_05 0.3490038
all other correlations are less than 0.2500000
>> ----- <<
>> the uncertainties and correlations listed above are estimated <<
>> under the assumption that the errors are normally distributed. <<
>> <<
>> the uncertainties given are estimated to increase the best-fit <<
>> value of chi-square by the value of reduced chi-square. <<
>> this assumes the fit is "good" and that the value of <<
>> the measurement uncertainty was poorly estimated. <<
>> ----- <<
user titles:
Caterina Tommaseo
input data chi file = hardyk.chi, skey = ASCII
measurement uncertainty of data:
... in k-space = 0.0001366

```

```

... in r-space      =      0.0004116
... in q-space      =      0.0001637
user-chosen weight for data =      1.0000000
weight used for chi-square =      0.0006789
independent points in data =      25
chi-square          =      561.3457031
r-factor           =      0.0020238
fitting was done in r-space

```

```
r range = [ 0.000000, 4.049709 ]
```

```
-----
fourier transform information:
```

```

k range      = [ 2.500000, 12.000000 ]
k weight     =      1.000000
dk1, dk2    =      1.000000, 2.000000
window type  = hanning window fraction
number of points in fft for fitting = 512
number of points in fft for outputs = 2048

```

```
-----
feffit found the following values for the "fixed" values:
```

```

r_nn1      =      1.9400001
s02        =      0.9000000

```

```
-----
path feffnxxx.dat file name
```

```

1 hrdzno.dat
2 zn00253.dat
3 znsi305.dat
4 zno328.dat
5 znsio329.dat
6 znca382.dat
10 znosi398.dat
11 zno401.dat

```

```
-----
path user identification
```

```

1 hrdzno.dat; r= 1.937; n= 4.10; nlegs= 2
2 zn00253.dat; r= 2.528; n= 2.00; nlegs= 3
3 znsi305.dat; r= 3.047; n= 3.50; nlegs= 2
4 zno328.dat; r= 3.283; n= 5.00; nlegs= 2
5 znsio329.dat; r= 3.291; n= 4.00; nlegs= 3
6 znca382.dat; r= 3.824; n= 4.00; nlegs= 2
10 znosi398.dat; r= 3.979; n= 5.00; nlegs= 3
11 zno401.dat; r= 4.014; n= 4.00; nlegs= 2

```

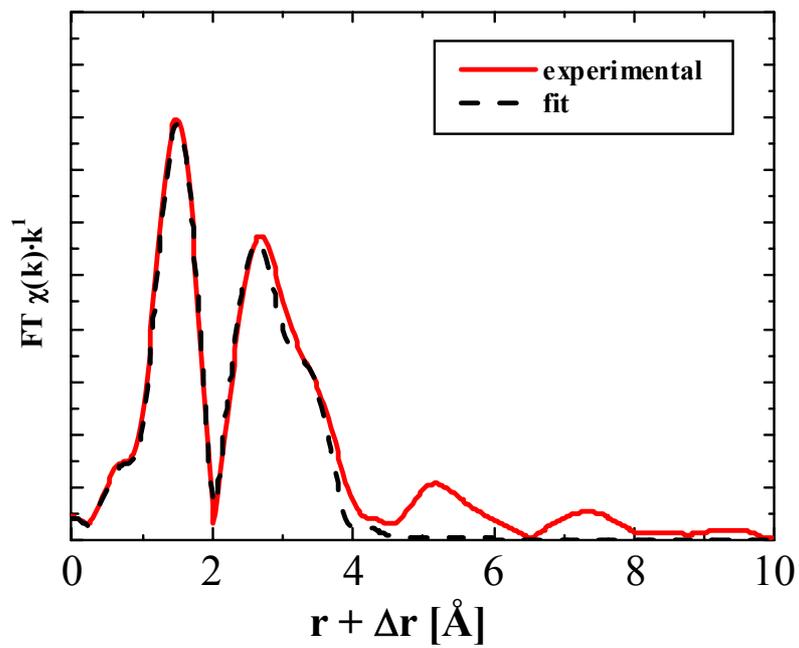
```
-----
path      degen      amp      e0      {reff + delr}      delr      sigma2
1         4.10      0.9000  6.66629  1.9337 -0.00346  0.002314
2         2.00      0.9000  6.66629  2.5233 -0.00452  0.002314
3         3.50      0.9000  6.66629  3.0415 -0.00545  0.002314
4         5.00      0.9000  6.66629  3.2772 -0.00587  0.002314
5         4.00      0.9000  6.66629  3.2851 -0.00589  0.002314
6         4.00      0.9000  6.66629  3.8169 -0.00684  0.002314
10        5.00      0.9000  6.66629  3.9719 -0.00712  0.002314
11        4.00      0.9000  6.66629  4.0063 -0.00718  0.002314

```

```
-----
path      ei      third      fourth
1         0.000000  0.000000  0.000000
2         0.000000  0.000000  0.000000
3         0.000000  0.000000  0.000000
4         0.000000  0.000000  0.000000
5         0.000000  0.000000  0.000000
6         0.000000  0.000000  0.000000
10        0.000000  0.000000  0.000000
11        0.000000  0.000000  0.000000

```

A7: Fit im R-Raum mit der experimentell ermittelten Fourier-Transformierten (rote Linie) von Hardystonit und unter Einbeziehung der Einfach- und Mehrfachstreuwege ermittelter Fit (gestrichelte schwarze Linie).



Anhang B

B1: Eingabedatei –feffit.inp- zur Bestimmung der Koordinationszahl von Calcium in der Referenzphase Portlandit.

Ausgabedatei –feffit.log- mit ermittelter Koordinationszahl.

feffit.inp

```

title = Anfitten der Koordinationsschale - 1.Schale
  data = caoh2k.chi
  out  = caoh2k
%fit R-range and FFT parameters
  rmin=1.0      rmax=2.8
  kmin=2.5      kmax=10.0
  dk=2          kweight=1
  nodegen = true          %Abschalten der Entartungserkennung
viapath00.dat
%-----
  guess  e0          = 0.0
  set    s02         = 0.9      % constant amplitude factor, S02
  guess  n1          = 6.0      % Koordinationsschale
  guess  d1          = 0.0      % Pfadlänge
  guess  sigm_mcm    = 0.00052  % McMaster correction from
feffit.inp
%-----
  path   1   cao237.dat
  e0     1   e0
  s02    1   s02*n1          % Einbeziehen der
Koordinationszahl
  delr   1   d1
  Sigma2 1   sigm_mcm
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

feffit.log

```

      feffit log file : version 2.32x 04-jan-1996
=====
input data file:Ca(OH)2
input data chi file = Caoh2k.chi, skey = ASCII
-----
fit results, goodness of fit, and error analysis:
independent points in data = 8
number of variables in fit = 4
degrees of freedom in fit = 4
r-factor of fit           = 0.00278600
chi-square                 = 611.2617188
reduced chi-square        = 152.8154297

feffit found the following values for the variables:
variable          best fit value   uncertainty   initial guess
e0                = 3.3104839     1.8453698    0.0000000
n1                = 6.2201428     0.2472831    6.0000000
d1                = -0.0253353    0.0325368    0.0000000
sigm_mcm          = 0.0151179     0.0066653    0.0005200

correlation between variables
variable #1      variable #2      correlation

```

```

n1          sigm_mcm          0.9216278
e0          d1                0.9150079
all other correlations are less than 0.2500000
>> ----- <<
>> the uncertainties and correlations listed above are estimated <<
>> under the assumption that the errors are normally distributed. <<
>> <<
>> the uncertainties given are estimated to increase the best-fit <<
>> value of chi-square by the value of reduced chi-square. <<
>> this assumes the fit is "good" and that the value of <<
>> the measurement uncertainty was poorly estimated. <<
>> ----- <<
user titles:
  Anfitten der Koordinationsschale - 1.Schale
input data chi file = Caoh2k.chi, skey = ASCII
measurement uncertainty of data:
  ... in k-space = 0.0010362
  ... in r-space = 0.0023680
  ... in q-space = 0.0005911
user-chosen weight for data = 1.0000000
weight used for chi-square = 0.0044302
independent points in data = 8
chi-square = 611.2617188
r-factor = 0.0027860
fitting was done in r-space
r range = [ 1.104466, 2.699806 ]
-----
fourier transform information:
k range = [ 2.500000, 10.000000 ]
k weight = 1.000000
dk1, dk2 = 2.000000, 2.000000
window type = hanning window sills
number of points in fft for fitting = 512
number of points in fft for outputs = 2048
-----
feffit found the following values for the "fixed" values:
s02 = 0.9000000
-----
path feffnnnn.dat file name
1 caoh236.dat
-----
path user identification
1 caoh236.dat; r= 2.369; n= 1.00; nlegs= 2
-----
path degen amp e0 {reff + delr} delr sigma2
1 1.00 5.5981 3.31048 2.3435 -0.02534 0.015118
-----
path ei third fourth
1 0.000000 0.000000 0.000000
-----

```

B2: Eingabedatei –feffit.inp- zur Bestimmung der Koordinationszahl von Calcium in Zink-dotierter

CSH-Phase.

Ausgabedatei –feffit.log- mit ermittelter Koordinationszahl.

Feffit.inp

```

title = Anfitten der Koordinationsschale - 1.Schale
data  = ZnCSHk.chi
out   = ZnCSHk
%fit R-range and FFT parameters
rmin=1.0      rmax=2.8
kmin=2.5      kmax=13.0
kweight=1
nodelgen = true          %Abschalten der Entartungserkennung
viapath00.dat
%-----
guess  e0          = 0.0
set    s02         = 0.9      % constant amplitude factor, S02
guess  n1          = 6.0      % Koordinationsschale
guess  d1          = 0.0      % Pfadlänge
guess  sigm_mcm    = 0.00052  % McMaster correction from
feffit.inp
%-----
path   1   caoh236.dat
e0     1   e0
s02    1   s02*n1          % Einbeziehen der
Koordinationszahl
delr   1   d1
Sigma2 1   sigm_mcm
%-----
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

feffit.log

```

feffit log file : version 2.32x 04-jan-1996
=====
input data file: Zn-CSH
input data chi file = ZnCSHk.chi, skey = ASCII
=====
fit results, goodness of fit, and error analysis:
independent points in data = 10
number of variables in fit = 4
degrees of freedom in fit = 6
r-factor of fit = 0.0015571
chi-square = 30.9530659
reduced chi-square = 5.1588445

feffit found the following values for the variables:
variable          best fit value   uncertainty   initial guess
e0                = -4.4428291     1.4040629    0.0000000
n1              = 6.3578196    0.3384575    6.0000000
d1                = 0.0091446     0.0199504    0.0000000
sigm_mcm          = 0.0142296     0.0033452    0.0005200

correlation between variables
variable #1      variable #2      correlation

```

```

e0          d1          0.9384627
n1          sigm_mcm    0.9226992
e0          n1          -0.3472723
all other correlations are less than 0.2500000
>> ----- <<
>> the uncertainties and correlations listed above are estimated <<
>> under the assumption that the errors are normally distributed. <<
>> <<
>> the uncertainties given are estimated to increase the best-fit <<
>> value of chi-square by the value of reduced chi-square. <<
>> this assumes the fit is "good" and that the value of <<
>> the measurement uncertainty was poorly estimated. <<
>> ----- <<
user titles:
  Anfitten der Koordinationsschale - 1.Schale
input data chi file = mk4016k.chi, skey = ASCII
measurement uncertainty of data:
  ... in k-space = 0.0025063
  ... in r-space = 0.0064842
  ... in q-space = 0.0016187
user-chosen weight for data = 1.0000000
weight used for chi-square = 0.0108501
independent points in data = 10
chi-square = 30.9530659
r-factor = 0.0011557
fitting was done in r-space
r range = [ 1.104466, 2.699806 ]
-----
fourier transform information:
k range = [ 2.500000, 10.850000 ]
k weight = 1.000000
dk1, dk2 = 0.000000, 0.000000
window type = hanning window sills
number of points in fft for fitting = 512
number of points in fft for outputs = 2048
-----
feffit found the following values for the "fixed" values:
s02 = 0.9000000
-----
path feffnnon.dat file name
1 caoh236.dat
-----
path user identification
1 caoh236.dat; r= 2.369; n= 1.00; nlegs= 2
-----
path degen amp e0 {reff + delr} delr sigma2
1 1.00 5.7220 -4.44283 2.3779 0.00914 0.014230
-----
path ei third fourth
1 0.000000 0.000000 0.000000
-----

```

B3: Eingabedatei –feffit.inp- zur Bestimmung der Koordinationszahl von Zink in ZnO.
Ausgabedatei –feffit.log- mit ermittelter Koordinationszahl.

Feffit.inp

```

title = Anfitten der Koordinationsschale - 1.Schale
data  = znok.chi
out   = znok
%fit R-range and FFT parameters
rmin=1.0    rmax=2.8
kmin=2.5    kmax=10.0
dk=2        kweight=1
nodegen = true          %Abschalten der Entartungserkennung
viapath00.dat
%-----
guess  e0          = 0.0
set    s02         = 0.9      % constant amplitude factor, S02
guess  n1          = 6.0      % Koordinationsschale
guess  d1          = 0.0      % Pfadlänge
guess  sigm_mcm    = 0.00052  % McMaster correction from
feffit.inp
%-----
path   1    znol94.dat
e0     1    e0
s02    1    s02*n1          % Einbeziehen der
Koordinationszahl
delr   1    d1
Sigma2 1    sigm_mcm
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

feffit.log

```

feffit log file : version 2.32x 04-jan-1996
=====
input data file: ZnO
input data chi file = znok.chi, skey = ASCII
-----
fit results, goodness of fit, and error analysis:
independent points in data = 8
number of variables in fit = 4
degrees of freedom in fit = 4
r-factor of fit = 0.0026276
chi-square = 3295.7966309
reduced chi-square = 823.9491577

feffit found the following values for the variables:
variable          best fit value    uncertainty    initial guess
e0                = 2.8255749      0.6331612     0.0000000
n1              = 4.4242668    0.2669705    4.0000000
d1                = 0.0223662     0.0070272     0.0000000
sigm_mcm          = 0.0046689     0.0012213     0.0005200

correlation between variables
variable #1      variable #2      correlation
n1              sigm_mcm         0.8940726
e0              d1               0.8933493
e0              n1              -0.2503591
all other correlations are less than 0.2500000

```

```

>> ----- <<
>> the uncertainties and correlations listed above are estimated <<
>> under the assumption that the errors are normally distributed. <<
>> <<
>> the uncertainties given are estimated to increase the best-fit <<
>> value of chi-square by the value of reduced chi-square. <<
>> this assumes the fit is "good" and that the value of <<
>> the measurement uncertainty was poorly estimated. <<
>> ----- <<
user titles:
  Anfitten der Koordinationsschale - 1.Schale
input data chi file = znok.chi, skey = ASCII
measurement uncertainty of data:
    ... in k-space = 0.0001306
    ... in r-space = 0.0002984
    ... in q-space = 0.0000745
user-chosen weight for data = 1.0000000
weight used for chi-square = 0.0005583
independent points in data = 8
chi-square = 3295.7966309
r-factor = 0.0026276
fitting was done in r-space
r range = [ 1.104466, 2.699806 ]
-----
fourier transform information:
k range = [ 2.500000, 10.000000 ]
k weight = 1.000000
dk1, dk2 = 2.000000, 2.000000
window type = hanning window sills
number of points in fft for fitting = 512
number of points in fft for outputs = 2048
-----
feffit found the following values for the "fixed" values:
s02 = 0.7000000
-----
path feffnnnn.dat file name
1 znol94.dat
-----
path user identification
1 znol94.dat; r= 1.937; n= 1.00; nlegs= 2
-----
path degen amp e0 {reff + delr} delr sigma2
1 1.00 3.0970 2.82557 1.9591 0.02237 0.004669
-----
path ei third fourth
1 0.000000 0.000000 0.000000
-----

```

B4: Eingabedatei –feffit.inp- zur Bestimmung der Koordinationszahl von Zink in Zink-dotierter

CSH-Phase.

Ausgabedatei –feffit.log- mit ermittelter Koordinationszahl.

Feffit.inp

```

title = Anfitten der Koordinationsschale - 1.Schale
data  = zn100dk.chi
out   = zn100dk
%fit R-range and FFT parameters
rmin=1.0    rmax=2.0
kmin=2.5    kmax=13.0
kweight=1
nodegen = true           %Abschalten der Entartungserkennung
viapath00.dat
%-----
guess  e0           = 0.0
set    s02          = 0.9      % constant amplitude factor, S02
guess  n1           = 4.0      % Koordinationsschale
guess  d1           = 0.0      % Pfadlänge
guess  sigm_mcm     = 0.00052  % McMaster correction from
feffit.inp
%-----
path   1    zn01.dat
e0     1    e0
s02    1    s02*n1           % Einbeziehen der
Koordinationszahl
delr   1    d1
Sigma2 1    sigm_mcm
%-----
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

feffit.log

```

feffit log file : version 2.32x 04-jan-1996
=====
input data file: Zn100d
input data chi file = zn100dk.chi, skey = ASCII
-----
fit results, goodness of fit, and error analysis:
independent points in data = 6
number of variables in fit = 4
degrees of freedom in fit = 2
r-factor of fit           = 0.0014681
chi-square                 = 178.1502380
reduced chi-square        = 89.0751190

feffit found the following values for the variables:
variable      best fit value  uncertainty  initial guess
e0            = 5.8602171  1.5632994   0.0000000
n1          = 4.3208858  0.3455236  4.0000000
d1            = 0.0047092  0.0191690   0.0000000
sigm_mcm     = 0.0073663  0.0031803   0.0005200

correlation between variables
variable #1   variable #2   correlation
e0           d1           0.9234748

```

```

      n1          sigm_mcm          0.9123401
  all other correlations are less than  0.2500000
>> ----- <<
>> the uncertainties and correlations listed above are estimated <<
>> under the assumption that the errors are normally distributed. <<
>> <<
>> the uncertainties given are estimated to increase the best-fit <<
>> value of chi-square by the value of reduced chi-square. <<
>>     this assumes the fit is "good" and that the value of <<
>>     the measurement uncertainty was poorly estimated. <<
>> ----- <<
  user titles:
    Anfitten der Koordinationsschale - 1.Schale
  input data chi file = zn100dk.chi, skey = ASCII
  measurement uncertainty of data:
      ... in k-space      =      0.0008555
      ... in r-space      =      0.0029102
      ... in q-space      =      0.0005331
  user-chosen weight for data =      1.0000000
  weight used for chi-square =      0.0047524
  independent points in data =      6
  chi-square              =      178.1502380
  r-factor                =      0.0014681
  fitting was done in r-space
  r range                 = [ 1.104466, 1.963495 ]
-----
  fourier transform information:
  k range      = [ 2.500000, 13.000000 ]
  k weight     =      1.000000
  dk1, dk2    =      0.000000, 0.000000
  window type = hanning window sills
  number of points in fft for fitting = 512
  number of points in fft for outputs = 2048
-----
  feffit found the following values for the "fixed" values:
      s02          =      0.9000000
-----
  path  feffnnnn.dat file name
      1  zn01.dat
-----
  path  user identification
      1  zn01.dat; r= 1.979; n= 1.00; nlegs= 2
-----
  path  degen      amp      e0      {reff + delr}  delr      sigma2
      1   1.00     4.1588   5.86022   1.9841   0.00471   0.007366
-----
  path      ei      third      fourth
      1     0.000000   0.000000   0.000000
-----

```

B5: Eingabedatei –feffit.inp- zur Bestimmung der Koordinationszahl von Blei in Blei-dotierter

CSH-Phase.

Ausgabedatei –feffit.log- mit ermittelter Koordinationszahl.

Feffit.inp

```

title = Anfitten der Koordinationsschale - 1.Schale
data  = pbcshk.chi
out   = pbcshk
%fit R-range and FFT parameters
rmin=0.8      rmax=2.8
kmin=2.5      kmax=10.0
dk=1          kweight=1
nodegen = true          %Abschalten der Entartungserkennung
viapath00.dat
%-----
guess  e0          = 0.0
set    s02         = 0.8      % constant amplitude factor, S02
guess  n1          = 4.0      % Koordinationsschale
guess  d1          = 0.0      % Pfadlänge
guess  sigm_mcm    = 0.00052  % McMaster correction from
feffit.inp
%-----
path   1   Pbo225.dat
e0     1   e0
s02    1   s02*n1          % Einbeziehen der
Koordinationszahl
delr   1   d1
Sigma2 1   sigm_mcm
%-----
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

```

feffit.log

```

feffit log file : version 2.32x 04-jan-1996
=====
input data file: Pb-CSH
input data chi file = pbcshk.chi, skey = ASCII
-----
fit results, goodness of fit, and error analysis:
independent points in data = 8
number of variables in fit = 4
degrees of freedom in fit = 4
r-factor of fit = 0.0014416
chi-square = 500.1879883
reduced chi-square = 125.2969971

feffit found the following values for the variables:
variable          best fit value    uncertainty    initial guess
e0                = -4.2950468     1.9665688     0.0000000
n1                = 3.9121234     0.9101628     4.0000000
d1                = 0.0166356     0.0271134     0.0000000
sigm_mcm          = 0.0101922     0.0051661     0.0005200

correlation between variables
variable #1      variable #2      correlation
n1              sigm_mcm         0.9095109
e0              d1              0.8879128
all other correlations are less than 0.2500000
>> ----- <<
>> the uncertainties and correlations listed above are estimated <<

```

```

>> under the assumption that the errors are normally distributed. <<
>>                                                                 <<
>> the uncertainties given are estimated to increase the best-fit <<
>> value of chi-square by the value of reduced chi-square.      <<
>>     this assumes the fit is "good" and that the value of    <<
>>     the measurement uncertainty was poorly estimated.         <<
>> ----- <<
user titles:
  Anfitten der Koordinationsschale - 1.Schale
input data chi file = pbcshk.chi, skey = ASCII
measurement uncertainty of data:
    ... in k-space      =      0.0001564
    ... in r-space      =      0.0003575
    ... in q-space      =      0.0000959
user-chosen weight for data =      1.0000000
weight used for chi-square =      0.0007150
independent points in data =      8
chi-square              =      500.1879883
r-factor                =      0.0014416
fitting was done in r-space
r range      = [ 0.859029, 2.699806 ]
-----
fourier transform information:
k range      = [ 2.500000, 10.000000 ]
k weight     =      1.000000
dk1, dk2    =      1.000000, 1.000000
window type = hanning window sills
number of points in fft for fitting = 512
number of points in fft for outputs = 2048
-----
feffit found the following values for the "fixed" values:
s02          =      0.8000000
-----
path  feffnnnn.dat file name
  1   Pbo225.dat
-----
path  user identification
  1   Pbo225.dat; r= 2.250; n= 1.00; nlegs= 2
-----
path  degen    amp      e0    {reff + delr}  delr      sigma2
  1   1.00    3.1297  -4.29505  2.2666  0.01664  0.010192
-----
path  ei      third    fourth
  1   0.000000  0.000000  0.000000
-----

```

Anhang C

C: Eingabedatei –feff8.inp- zur Berechnung des XANES-Spektrums aus Kapitel 4 (Abb.4.14.(a)+(b) rote Linie).

```

EDGE      K
S02      1.0
NOHOLE
*
*      pot      xsph      fms      paths      genfmt      ff2chi
CONTROL  1      1      1      1      1      1
PRINT    5      1      1      1      1      1

*      r_scf      [ l_scf      n_scf      ca ]
SCF      4.30072      1      25      0.1

*      ixc      [ Vr      Vi ]
EXCHANGE 0      0      0
CORRECTIONS 0.0 1.25
*EXAFS
*RPATH    8.60144

*      kmax      [ delta_k      delta_e ]
XANES
*      r_fms      [ l_fms ]
FMS      4.30072      0
*
RPATH    0.10000
*      emin      emax      resolution
*LDOS    -20      20      0.1

POTENTIALS
*      ipot      z [ label      l_scm      l_fms      stoichiometry ]
      0      14      Si      -1      -1      1
      1      8      O      -1      -1      8
      2      26      Fe      -1      -1      2
      3      8      O      -1      -1      2
      4      8      0      -1      -1      2

ATOMS
      0.00000      0.00000      2.70000      0      Si
      1.51000      0.00000      2.13000      3      O2
     -1.51000      0.00000      2.13000      3      O2
      0.00000      1.51000      3.37000      4      O3
      0.00000     -1.51000      3.37000      4      O3
      1.51000      0.00000     -2.13000      1      O1
     -1.51000      0.00000     -2.13000      1      O1
      0.00000      1.51000      0.00000      1      O1
      0.00000     -1.51000      0.00000      1      O1
      1.51000      0.00000      0.00000      2      Fe
     -1.51000      0.00000      0.00000      2      Fe
      3.03000      1.51000      0.00000      1      O1
      3.03000     -1.51000      0.00000      1      O1
     -3.03000     -1.51000      0.00000      1      O1
     -3.03000      1.51000      0.00000      1      O1
END

```

Anhang D

D1: Mit Hilfe des UWXAFS-Programmpaketes verfeinerte Referenzphasen (gemessen an der Zink- Calcium- und Silizium K-Kante)

Probe	Schale	R [\AA]	σ^2 [\AA]	N	XRD Verfeinerung
Hardystonite, $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	Zn-O	1.933	0.0023	4.00	1.94
	Zn-O-O	2.524	0.0023	2.00	2.53
	Zn-Si	3.042	0.0023	3.50	3.05
	Zn-O	3.278	0.0023	5.00	3.28
	Zn-Si-O	3.285	0.0023	4.00	3.29
	Zn-Ca	3.817	0.0023	4.00	3.82
	Zn-O-Si	3.972	0.0023	5.00	3.98
	Zn-O	4.007	0.0023	4.00	4.01
	Si-O	1.59	0.0023	4.00	1.60
Clinohedrite, $\text{CaZnSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Zn-O	1.95	0.0020	4.00	1.95
	Zn-Si	3.138	0.0023	1.05	3.05
	Zn-Si	3.447	0.0014	2.11	3.16 + 3.30
	Zn-Ca	3.483	0.064	1.94	3.32 + 3.39
	Zn-Si-O	3.551	0.0061	1.23	
	Zn-Zn	3.261	0.0050	2.24	3.25
Zincite, ZnO	Zn-O	1.965	0.0055	3.00	1.979
	Zn-O	1.992	0.0055	1.00	2.006
	Zn-Zn	3.206	0.011	12.00	3.21 + 3.25
Smithsonite, ZnCO_3	Zn-O	2.05	0.0111	6.00	2.11
	Zn-C	2.97	0.0111	6.00	2.96
	Zn-C-O	3.19	0.0111	6.00	3.18
	Zn-O	3.20	0.0111	6.00	3.23
	Zn-Zn	3.65	0.0111	12.00	3.67
	Zn-O-C	3.75	0.0111	12.00	3.74
Calcium zincate, $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Zn-O	1.959	0.0041	4.00	1.92 – 1.98
	Zn-Zn	3.225	0.0083	2.37	3.44
	Zn-Zn	3.377	0.0035	1.12	
	Zn-Ca	3.78	0.0047	2.00	3.78
	Zn-Zn	4.00	0.0057	1.00	4.01
Hemimorphite, $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Zn-O	1.959	0.0076	4.00	1.96
	Zn-O	3.086	0.0076	1.00	3.05
	Zn-Si	3.101	0.0076	1.30	3.06
	Zn-Si	3.127	0.0076	1.00	3.09
	Zn-Si	3.260	0.0076	1.00	3.22
	Zn-Zn	3.331	0.0076	2.00	3.29
	Zn-O	3.351	0.0076	1.00	3.31
	Zn-Si-O	3.369	0.0076	1.00	3.33
	Zn-Zn	3.461	0.0076	1.00	3.42
	Zn-Zn	3.466	0.0076	1.00	3.41
	Zn-O	3.590	0.0076	1.00	3.55
	Zn-O	3.646	0.0076	1.00	3.60
Willemite, ZnSiO_4	Zn-O	1.94	0.0054	4.00	1.90
	Zn-Si	3.03	0.0060	4.00	3.10 - 3.23
	Zn-Zn	3.11	0.0087	1.00	3.11
	Zn-Zn	3.23	0.0045	3.00	3.21 – 3.24
	Si-Zn	3.15	0.0073	4.00	
Calcite, CaCO_3	Ca-O	2.36	0.0074	6.00	2.37
Portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Ca-O	2.369	0.0108	6.00	2.37
	Ca-Ca	3.594	0.0108	6.00	3.59
	Ca-O-O	3.914	0.0108	12.00	3.91
	Ca-Ca-O	4.166	0.0108	16.00	4.16

Tobermorite, CSH	Si-O	1.62	0.0074	4.00	2.37 – 2.73
	Ca-O	2.38	0.013	6.00	
	Si-Si	3.225	0.053	2.66	
	Si-Ca	3.197	0.036	3.02	
	Si-Ca	3.361	0.053	4.75	
	Ca-Ca				
Opal, SiO ₂ ·nH ₂ O	Si-O	1.62	0.0020	4.00	
Hyalite, SiO ₂ ·nH ₂ O	Si-O	1.62	0.005	4.00	
Si(OH) ₄ (am.)	Si-O	1.61	0.0076	4.00	
Pectolite, NaCa ₂ Si ₃ O ₈ (OH)	Si-O	1.62	0.001	4.00	

Probe	Literatur
Hardystonit	Libowitzky, E.; Kohler, T.; Armbruster, T.; Rossmann, G.R. (1997) <i>Eur.J. Mineral.</i> , 9 , 803-810.
Klinohedrit	Louisnathan, S.J. (1976) <i>Z.Kristallogr.</i> , 144 , 377-392.
Zinkit	Sabine, T.M.; Hogg, S. (1969) <i>Acta Cryst.</i> , B25 , 2254-2256
ZnCO ₃	Effenberger, H. ; Meireiter, K.; Zeman, J. (1981) <i>Z. Kristallogr.</i> , 156 , 223-243.
CaZn ₂ (OH) ₆ ·2H ₂ O	Libau, F.; Amel-Zadeh, A. (1972) <i>Krist.Tech.</i> , 7 , 221-227.
Hemimorphit	Venetopoulos, C.C.; Rentzeperis, P.J. (1976) <i>Z.Kristallogr.</i> 144 , 377-392.
Willemit	Simonov, M.A.; Sandomirskii, P.A.; Egorov-Tismenko, Y.K.; Beloy, N.V. (1977) <i>Sov.Phys. Dokl.</i> , 22 , 622-623.
CaCO ₃	Lequeux, N.; Moreau, A.; Philippot, S. ; Boch, Ph. (1999) <i>J.Am.Ceram.Soc.</i> , 82 , 1299-1306.
Ca(OH) ₂	Lequeux, N.; Moreau, A.; Philippot, S. ; Boch, Ph. (1999) <i>J.Am.Ceram.Soc.</i> , 82 , 1299-1306.
Tobermorit	Libau, F. (1985) <i>Structural Chemistry of Silicates</i> . Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

D2: Mit Hilfe des UWXAFS-Programmpaketes verfeinerte Referenzphasen (gemessen an der Arsen- und Eisen K-Kante)

Probe	Schale	R[Å]	σ [Å]	N
FeAsS	As-Fe	2.372	0.071	3.00
	As-As	3.366	0.048	2.00
	As-Fe	3.766	0.090	4.00
As ₂ S ₃	As-S	2.281	0.043	3.00
	As-As	3.57	0.073	3.00
As ₂ O ₃	As-O	1.73	0.07	3.00
	As-As	2.67	0.07	1.3
	As-As	3.28	0.07	2.1
Fe ₃ O ₄	Fe-Fe	2.982	0.1	2.00
	Fe-Fe	3.497	0.1	4.00
	Fe-O	3.524	0.1	
	Fe-Fe	3.652	0.1	
	Fe-O	3.701	0.1	
	Fe-O-Fe-O	3.653	0.1	
Lepidokrokit	Fe-Fe	3.049	0.057	6.00
	Fe-Fe	3.87	0.050	2.00
Goethit	Fe-Fe	3.03	0.046	2.00
	Fe-Fe	3.268	0.052	2.00
	Fe-Fe	3.445	0.076	4.00
Epidot	Fe-O	1.880	0.0788	1.00
	Fe-O	1.950	0.0788	1.00
	Fe-O	1.99	0.0788	2.00
	Fe-O	2.22	0.0788	2.00
	Fe-Al	2.977	0.0788	2.00
	Fe-Si	3.25	0.0788	1.00
	Fe-Ca	3.284	0.0788	1.00
	Fe-O	3.340	0.0788	1.00
	Fe-Si-O-Fe	3.429	0.0788	4.00
	Fe-O-Si-O-Fe	3.444	0.0788	1.00
	Fe-Si	3.448	0.0788	2.00
	Fe-O	3.467	0.0788	2.00
	Fe-Ca	3.639	0.0788	1.00
	Fe-O-O-Fe	3.790	0.0788	2.00
Fe-Ca	3.851	0.0788	2.00	