

**Ortsaufgelöste Speziation von Schwermetallen in
geogenen Proben mit
Röntgenabsorptionsspektrometrie (μ -XAS)**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor
der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Gerald Schmidt

geb. in Herdecke

Mainz, 2006

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Dezember 2006

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2002 bis Juli 2006 in der Arbeitsgruppe Umweltgeochemie am Institut für Geowissenschaften im Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Johannes Gutenberg-Universität Mainz unter der Betreuung von ... angefertigt.

Meinem Betreuer danke ich dafür, dass er mir die Arbeit an diesem spannenden Thema ermöglichte. Er ließ mir genug Freiraum, mich in die vielfältigen Fragestellungen zu vertiefen, und verschaffte mir zahlreiche Gelegenheiten, mich in Theorie und Praxis zu betätigen.

Ihm und meinem zweiten Betreuer danke ich auch für die intensiven fachlichen Diskussionen, die mich in meiner Arbeit immer wieder entscheidend vorangebracht haben.

Weiterhin danke ich allen Institutsmitgliedern, die mir bei den analytischen Arbeiten behilflich waren. Dem Leiter des Geo-Labors und seinen Mitarbeiterinnen danke ich für die Unterstützung bei der Verarbeitung der Bodenproben.

Für die Betreuung an den Beamlines danke ich den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor, der Angströmquelle Karlsruhe, der Advanced Light Source und der Photon Factory.

Den Mitarbeitern der Firma Surface Concept GbR danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der Konzeption und der Realisierung der Vakuumkammer für den Imaging-Messaufbau.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Umweltgeochemie sowie der Arbeitsgruppe Petrologie danke ich für das angenehme Arbeitsklima, auch außerhalb des engeren Arbeitsumfelds.

Der Deutschen Forschungsgesellschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Graduiertenkollegs 826/1 „Spurenanalytik von Elementspezies: Methodenentwicklungen und Anwendungen“.

Schließlich danke ich allen, die durch Anregungen, Vorschläge oder sonstige Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Es zeichnet einen gebildeten Geist aus, sich mit jenem Grad an Genauigkeit zufrieden zu geben, den die Natur der Dinge zulässt, und nicht dort Exaktheit zu suchen, wo nur Annäherung möglich ist.

Aristoteles

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektrometrie (XAS)	3
3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlensaurem Düngerkalk mit hohem Anteil an Fe/Mn-Oxiden	7
3.1 Einleitung	7
3.2 Stand der bisherigen Arbeiten	10
3.3 Material und Methoden	14
3.3.1 Gesamtaufschlüsse	14
3.3.2 Teilaufschlüsse	14
3.3.3 Röntgendiffraktometrie	16
3.3.4 Elektronenstrahl-Mikrosonde	16
3.3.5 XANES/EXAFS	16
3.3.6 Versuche zur Mobilisation von Arsen in Boden	19
3.3.7 Chemische Analysen	19
3.4 Ergebnisse	20
3.4.1 Gesamtaufschlüsse	20
3.4.2 Teilaufschlüsse	20
3.4.3 Röntgendiffraktometrie	21
3.4.4 Elektronenstrahl-Mikrosonde	23
3.4.5 XANES/EXAFS	25
3.4.6 Versuche zur Mobilisation von Arsen in Boden	36
3.5 Diskussion	38
3.5.1 Vergesellschaftung und Bindungsform von Arsen	38
3.5.2 Bewertung der Mobilisationsversuche	41
3.6 Zusammenfassung und Ausblick	42
4. Mikro-XAS Imaging	44
4.1 Einleitung	44
4.1.1 Halbleiter-Detektoren	44
4.2 Bisher entwickelte Messaufbauten	46
4.2.1 Funktionsweise von direkt belichteten Röntgen-CCDs	46
4.2.2 Funktionsweise von MCPs	47
4.2.3 Der Messaufbau am HASYLAB	48
4.2.4 Der Messaufbau an der Photon Factory	49

4.3	Der neu entwickelte Messaufbau	49
4.3.1	Anforderungen an den Messaufbau.....	49
4.3.2	Beschreibung des Messaufbaus.....	51
4.3.3	Betrieb des Messaufbaus	58
4.4	Datenverarbeitung	61
4.4.1	Untergrundkorrektur der Bilddaten	61
4.4.2	Auswahl des Bildbereichs und Zusammenfassung des Bilderstapels	62
4.4.3	Fehlerbereinigung.....	63
4.4.4	Berechnung der Absorptionskoeffizienten aus den I0- und I1-Daten.....	63
4.4.5	Berechnung von Durchschnittswerten aus Mehrfachmessungen.....	64
4.4.6	Statistische Verarbeitung.....	64
4.4.7	Auswahl von Flächen, deren XAS-Spektren zusammengefasst werden.....	66
4.4.8	Berechnung der Spektren	68
4.5	Messungen an der Photon Factory im Juni 2004	69
4.5.1	Einleitung	69
4.5.2	Durchführung	69
4.5.3	Ergebnisse	70
4.6	Messungen an der ANKA im April 2005.....	74
4.6.1	Einleitung	74
4.6.2	Durchführung	74
4.6.3	Ergebnisse	77
4.7	Diskussion aller Imaging-Ergebnisse und Ausblick	92
5.	Zusammenfassung und Ausblick	96
	Literatur	99
	Anhang	107
A:	Speziation und Mobilität von Arsen in kohlensaurem Düngekalk mit hohem Anteil an Fe/Mn-Oxiden	107
B:	Mikro-XAS Imaging	111
	Zu Abschnitt 4.3.3: Einbindung der CCD-Kamerasteuerung in die Steuerung der Beamline durch die Software Spec über das Input-Output-Zubehörteil	111
	Zu Abschnitt 4.4: Programmcodes der IDL-Programme, die zur Auswertung der Messdaten geschrieben wurden.....	115
	Zu Abschnitt 4.6.2: Durchführung der Imaging-Messungen an der ANKA.....	120
	Abbildungsverzeichnis	121
	Tabellenverzeichnis	122

1. Einleitung

Die Erkenntnis, dass die Verteilung, Mobilität und Bioverfügbarkeit von Elementen in der Umwelt nicht einfach von deren Konzentrationen in diversen Umweltmedien abhängt, sondern ganz entscheidend auch von ihrer chemischen Bindungsform, hat erst in den letzten Jahrzehnten allmählich weite Verbreitung in der Forschung gefunden (Ure & Davidson 2002). Sie hat die Entwicklung verschiedenster Methoden der Elementspeziation vorangetrieben. In diesem Zusammenhang steht auch die Arbeit des interdisziplinären DFG-Graduiertenkollegs 826 „Spurenanalytik von Elementspezies: Methodenentwicklungen und Anwendungen“, die 2002 an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz begann und in dessen Rahmen die vorliegende Arbeit angefertigt wurde.

Unter dem Begriff der „Elementspeziation“ wird die Untersuchung der Aufteilung eines Elements in verschiedene Spezies verstanden; als Spezies wiederum können sowohl verschiedene Isotopenzusammensetzungen als auch Wertigkeits- bzw. Oxidationsstufen und allgemein molekulare Konfigurationen verstanden werden (Cornelis et al. 2003). In der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus auf den Oxidationsstufen und den molekularen Verbindungen der betrachteten Elemente.

Je nach Fragestellung und Probenbeschaffenheit eignen sich für Speziesanalytik verschiedene Methoden in unterschiedlichem Maß. Bei indirekten Analysemethoden wird eine ausgewählte Trenntechnik mit einer passenden Nachweisttechnik kombiniert, z.B. verschiedene Arten der Chromatographie mit diversen Methoden der Atomabsorption oder Massenspektrometrie. Das Probenmaterial durchläuft dabei einen sorgfältig definierten Aufbereitungsprozess, dessen Ziel es ist, die in der Probe vorliegenden Spezies für die Analytik optimal getrennt bereitzustellen. Die Verarbeitungsschritte sollten dabei keine bzw. nur möglichst weitgehend definierte und reproduzierbare Veränderungen der Elementspezies bewirken. Die Analyse kann nur an Flüssigproben erfolgen.

Die Röntgenabsorptionsspektrometrie (*X-ray Absorption Spectrometry*, XAS) ist im Gegensatz dazu eine direkte Methode der Elementspeziation. Sie ermöglicht eine zerstörungsfreie Bestimmung von Wertigkeiten und chemischen Bindungsformen einzelner Elemente in fester oder flüssiger Matrix ohne weitere Probenverarbeitung (Teo 1986, Welter 2003). In den letzten Jahren ist zunehmend der Einsatz optimierter Strahlungsquellen verfügbar geworden. Zugleich haben Fortschritte im theoretischen Verständnis der Methode und deren Umsetzung in mathematischen Auswerteverfahren ihre Anwendbarkeit stark verbessert (Rehr & Albers 2000). Eine grundlegende Einführung in die Methode wird zu Beginn der vorliegenden Arbeit gegeben.

In den Geowissenschaften ist XAS für vielerlei mineralogische und geochemische Fragestellungen unverzichtbar geworden (Fenter et al. 2002). Sie ermöglicht eine direkt auf die Molekülstruktur basierende Identifizierung der Bindungsform. Sequentielle Extraktionsmethoden, die sonst häufig für geochemische Speziesanalytik angewandt werden, erlauben dagegen lediglich eine operationelle Bestimmung der Bindungsform, bei der die Selektivität der einzelnen Extraktionsschritte mit gewissen Unsicherheiten behaftet ist (Manceau et al. 1996). Im Gegensatz zur Röntgendiffraktometrie ist darüber hinaus auch die Analyse schwach kristalliner bis amorpher Substanzen möglich.

An sich ist XAS keine Methode der Spurenanalytik, da sie nur bei relativ hohen Konzentrationen des zu untersuchenden Elements in der Probe auswertbare Ergebnisse liefert. Dabei werden jedoch üblicherweise homogenisierte Mischproben betrachtet. Für heterogene Proben, wie sie in den Geowissenschaften häufig vorliegen, ist dagegen eine orts aufgelöste Betrachtung sinnvoll. Hierdurch können einzelne Bereiche in der Probe, die Anreicherungen des zu untersuchenden Elements enthalten, gezielt untersucht werden.

1. Einleitung

Die Erfassung sehr kleiner Probenflächen kann durch eine Fokussierung der Röntgenstrahlung auf einen Strahldurchmesser von wenigen μm erreicht werden, daher auch die Bezeichnung „Mikro-XAS“ bzw. „ μ -XAS“. Die Kombination mit anderen ortsauflösenden Synchrotron-Methoden, z.B. Mikro-Röntgenfluoreszenz (μ -XRF) und Mikro-Röntgendiffraktometrie (μ -XRD) kann zu detaillierten Erkenntnissen über die Heterogenität der Bindungsformen im μm -Bereich führen (z.B. Manceau et al. 2002, Roberts et al. 2002, Strawn et al. 2002, Marcus et al. 2004a, Isaure et al. 2005, Manceau et al. 2005, Nachttegaal et al. 2005, Vantelon et al. 2005, Bernaus et al. 2006, Ryser et al. 2006).

Ziel der vorliegenden Arbeit war, einerseits die etablierten Methoden der XAS und μ -XAS zur Speziation umweltrelevanter Metalle in geogenen Proben einzusetzen, und andererseits eine noch in der Entwicklung begriffene Methode zum XAS Imaging im μm -Bereich weiterzuentwickeln.

Im ersten Teil der Arbeit werden daher die Untersuchungen beschrieben, die an arsenhaltigem Düngekalk durchgeführt wurden. Durch eine detaillierte Charakterisierung der Bindungsform von Arsen und eine Mobilitätsabschätzung sollte das Risiko der Grundwasserkontamination bei der Verwendung des Düngekalks in der Landwirtschaft abgeschätzt werden. Hierbei wurde XAS und Mikropunkt-XAS mit diversen Labormethoden der Mineralogie und Umweltgeochemie kombiniert.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der Entwicklung und der ersten Inbetriebnahme eines neuen Messaufbaus für „Mikro-XAS Imaging“. Unter Imaging ist eine abbildende Methode zu verstehen, bei der die Bildpunkte nicht sequentiell erfasst werden (Mapping oder Scanning), sondern gleichzeitig durch Einsatz eines ortsauflösenden Detektors (CCD-Kamera). Durch Aneinanderreihung vieler Einzelaufnahmen, die bei ausgewählten Energiestufen erstellt werden, entsteht so eine Ansammlung von XAS-Spektren, wobei jeder Pixel der Bildfläche sein eigenes Einzelspektrum enthält. Im Gegensatz zu quasi-punktförmigen μ -XAS-Methoden bietet diese Vorgehensweise den Vorteil, dass eine ausgewählte Probenfläche lückenlos erfasst werden kann, was außerdem deutlich weniger Zeit kostet als die sequentielle Aufzeichnung mehrerer Einzelspektren.

Die vorliegende Arbeit zeigt somit beispielhaft, wie diverse Formen von XAS-Analysen in Kombination mit anderen Methoden in mineralogischen und umweltgeochemischen Fragestellungen angewandt werden können und wie die Weiterentwicklung in Richtung μ -XAS Imaging zu einer besseren Anwendbarkeit für heterogene Feststoffproben führen kann.

2. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektrometrie (XAS)

In der Röntgenabsorptionsspektrometrie wird der Absorptionskoeffizient monochromatischer Röntgenstrahlung beim Durchgang durch eine Probe in Abhängigkeit von der Strahlungsenergie gemessen. Der bei der Messung in kleinen Schritten durchgeführte Energiebereich wird so gewählt, dass er die Bindungsenergie einer inneren Elektronenschale des Elements enthält, das Gegenstand der Untersuchung ist und in der Probe enthalten ist (Zentralatom). Je nach Element, Energiebereich, Probenbeschaffenheit und Messmodus variiert die Untergrenze der Konzentration in Feststoffproben für erfolgreiche Messungen zwischen <1 mg/kg und >1 g/kg. Die Analyse der energieabhängigen Schwankungen des Absorptionskoeffizienten liefert Informationen über die molekulare Nahstruktur in der Umgebung des Zentralatoms.

Da die Messungen eine hohe und gleichmäßige Strahlungsintensität über weite Energiebereiche erfordern, wird Synchrotronstrahlung verwendet. Diese entsteht durch Ablenkung von Elektronen, die sich nahezu mit Lichtgeschwindigkeit bewegen. Die Messungen für die vorliegende Arbeit erfolgten an Synchrotronstrahlungsquellen der 2. und 3. Generation, in denen Elektronen in einem Speicherring beschleunigt werden und verschiedene Ablenkungselemente wie Beugungsmagneten, Wiggler und Undulatoren im Ring ein kontinuierliches Strahlungsspektrum vom Infrarot- bis Röntgenbereich erzeugen. Diese wird anschließend an den Messstationen der Beamlines für verschiedenste Experimente genutzt. Für XAS-Messungen wird die Strahlung durch diverse optische Komponenten gebündelt und in einem Monochromator auf den gewünschten sehr engen Energiebereich eingeschränkt.

Proben, die hohe Konzentrationen des zu untersuchenden Elements in einer gut strahlungsdurchlässigen Matrix enthalten, werden am besten im Transmissionsmodus gemessen. Hierbei wird die Strahlungsintensität vor (I_0) und hinter der Probe (I_1) für jeden Energieschritt aufgezeichnet; der Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ wird nach der Formel $\mu(E) = \log(I_0/I_1)$ berechnet.

Für Proben mit nur geringen Gehalten des zu untersuchenden Elements und/oder mit einer stark absorbierenden Matrix wird vorzugsweise der Fluoreszenzmodus verwendet. Hier wird die Intensität der von der Probenoberfläche abgestrahlten Fluoreszenzstrahlung gemessen und als Maß für den Absorptionskoeffizienten verwendet nach der Formel $\mu(E) \equiv I_1/I_0$.

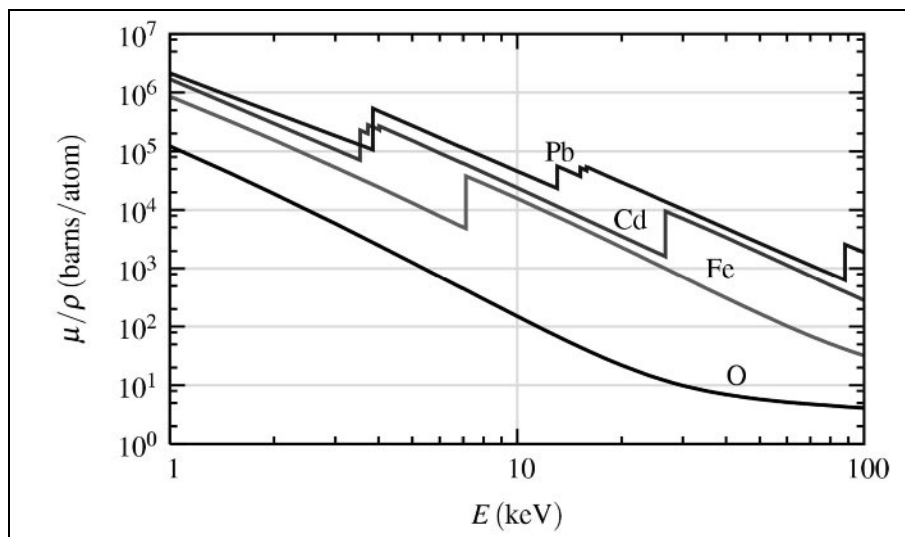


Abb. 1: Absorptionsquerschnitt verschiedener Elemente im Energiebereich 1 bis 100 keV, aus Newville (2002).

Grundsätzlich absorbieren Elemente mit höherer Ordnungszahl die Röntgenstrahlung stärker als „leichtere“ Elemente, und mit steigender Strahlungsenergie nimmt die Absorption ab

2. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektrometrie (XAS)

(Abb. 1). Im Spektrum sind die Bindungsenergien der verschiedenen Elektronenschalen als sprunghafte Anstiegsbereiche (Absorptionskanten) sichtbar. Bei hoher Energieauflösung, also kleiner Schrittweite und gutem Signal-Rausch-Verhältnis (*signal-to-noise ratio*, SNR) zeigt sich die Feinstruktur (*X-ray Absorption Fine Structure*, XAFS) des Kurvenverlaufs im Bereich der Absorptionskante, die das eigentliche Ziel der Messungen ist. Sie wird unterteilt in den Nahkantenbereich (*X-ray Absorption Near Edge Structure*, XANES; jeweils ca. 100 eV unterhalb und oberhalb der Kante) und den Fernkantenbereich (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*, EXAFS; von ca. 100 bis ca. 1200 eV oberhalb der Kante).

Wenn Röntgenphotonen mit der Energie, die der Bindungsenergie bestimmter Elektronenschalen entspricht, auf das Zentralatom treffen, können sie dort Photoelektronen auslösen und ins Kontinuum anheben. Gemäß den quantenmechanischen Erkenntnissen von de Broglie besitzen die bewegten Elektronen Wellencharakter mit der Wellenlänge $\lambda = h/p$ (h = Plancksches Wirkungsquantum, p = Impuls). Durch Rückstreuung dieser Photoelektronen-Wellen von den Nachbaratomen kommt es zur Überlagerung und zu positiver oder negativer Interferenz, abhängig von der Wellenlänge bzw. Energie der Strahlung sowie von der Art und Entfernung der Nachbaratome. Diese Interferenzerscheinungen wirken verstärkend oder hemmend auf die Wahrscheinlichkeit der Mobilisierung von Photoelektronen aus dem Zentralatom. Hierdurch ergeben sich Oszillationen im Absorptionsspektrum $\mu(E)$.

Im XANES-Bereich beeinflussen die Wechselwirkungen mit den nächsten Nachbaratomen die Lage und die Form der Absorptionskante. Bei Ausbildung bestimmter Molekülorbitale kommen hierdurch charakteristische XANES-Verläufe zustande, die über den Vergleich mit bekannten Referenzsubstanzen identifiziert werden können. Im EXAFS-Bereich erzeugt die Rückstreuung von Nachbaratomen im Abstand von bis zu 10 Å Oszillationen des Absorptionskoeffizienten, die mit steigender Energie nachlassen und deren Amplitude, Frequenz und Energieabhängigkeit Rückschlüsse auf die Art, Anzahl und Abstände der Nachbaratome zulassen. Die Auswertung erfolgt entweder durch Vergleich mit Referenzdaten oder durch Abgleich mit einem Modell und Anpassung der freien Modellparameter nach mathematischer Umformulierung der Oszillationen.

Die Datenverarbeitung und Auswertung beinhaltet folgende Schritte (Bunker 2003):

1. **Energiekalibrierung:** Meist sind die vom Monochromator gemeldeten Energiewerte nicht ganz korrekt, sondern um einige eV verschoben, was vor allem bei der XANES-Auswertung stören kann. Anhand der Messdaten eines Materials, dessen genaue Bindungsenergie bekannt ist und im gemessenen Energiebereich liegt (meist Metallfolie), wird die Energieachse kalibriert.
2. **Abzug der Hintergrundabsorption:** Der monoton fallende Verlauf des Absorptionskoeffizienten wird von den Rohdaten abgezogen, da er für die XANES- und EXAFS-Analysen belanglos ist und die bereinigte Form für die weitere Bearbeitung der Daten und zum Vergleich verschiedener Messdaten benötigt wird. Falls eine Blindprobe gemessen wurde, die die gleiche Matrix wie die Probe aufweist, aber das zu untersuchende Element nicht enthält, können deren Messdaten von den Messdaten der Probe abgezogen werden. Sonst erfolgt die Korrektur durch Anpassung einer Funktion oder mehrerer Funktionen an die Messdaten und anschließende Subtraktion dieser Funktion(en). Eine häufig verwendete Funktion ist die *Autobk*-Funktion (Newville et al. 1993). Diese Hintergrundkorrektur ist nur eine erste grobe Annäherung; eine genauere Korrektur erfolgt nach der Umwandlung in den k -Raum (s.u.).
3. **Normierung des Kantensprungs:** Die Proben sollten so präpariert werden, dass sich ein Kantensprung von 1 ergibt. Aufgrund verschiedener experimenteller Faktoren wie Probendicke, Elementkonzentration und Probenmatrix ist der Kantensprung gemessener Spektren jedoch unvermeidlich variabel. Zum Vergleich verschiedener Messdaten sowie zum Abgleich mit Modelldaten muss der Kantensprung daher auf 1 normiert werden.

2. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektrometrie (XAS)

Die Festlegung des Kantensprungs erfolgt durch Anpassung von Polynomfunktionen niedrigen Grades an die Messdaten (meist linear im Vorkantenbereich, quadratisch im Nachkantenbereich) und Extrapolation beider Funktionen bis zu ihrem Zusammentreffen an der Absorptionskante. Oftmals werden hier die gleichen Funktionen verwendet wie beim Abzug der Hintergrundabsorption (2.), so dass beide Schritte auch gleichzeitig erfolgen können.

Für eine Auswertung des XANES-Bereichs ist die Datenverarbeitung hiermit abgeschlossen. Für die Auswertung des EXAFS-Bereichs werden anschließend folgende Berechnungsschritte durchgeführt:

4. **Umwandlung in den k-Raum:** Um die mathematisch modellierbare Form der EXAFS-Oszillationen zu erhalten, wird die Energieachse des Spektrums durch die entsprechende Achse des Wellenvektors k ersetzt. Die Umrechnung erfolgt durch die Gleichung

$$k = \sqrt{\frac{(2\pi m_e)(E - E_0)}{h^2}} \quad (\text{Gl. 1})$$

mit m_e = Elektronenmasse, Energie E und Energie der Absorptionskante E_0 in eV und h = Plancksches Wirkungsquantum.

5. **Abzug der atomaren Absorption:** Die EXAFS-Oszillationen sollen isoliert werden. Daher wird von dem Spektrum der Anteil abgezogen, der auf das Zentralatom zurückzuführen ist. Dabei handelt es sich um eine langsam oszillierende Funktion, die durch eine geeignete Spline-Funktion angenähert werden kann.
6. **Gewichtung:** Um die mit steigendem k abnehmenden Amplituden der Oszillationen zumindest teilweise auszugleichen, werden die Daten je nach Energiebereich und jeweiligen Erfordernissen mit k , k^2 oder k^3 multipliziert.
7. **Fourier-Transformation:** Durch diesen Berechnungsschritt werden die Daten vom k -Raum in den R -Raum transformiert, wobei R für den Radialabstand der Nachbaratome steht. Das Ergebnis ist eine Darstellung des in den EXAFS-Oszillationen vorhandenen Frequenzspektrums. Der Radialabstand R kann nicht direkt abgelesen werden, da bei der Interferenz der Elektronenwellen eine Phasenverschiebung stattfindet; die Korrektur erfolgt im Abgleich mit geeigneten Modelldaten.

Die Interpretation der XANES-Ergebnisse kann über den Vergleich mit Referenzdaten erfolgen, z.B. über eine Linearkombination oder durch visuellen Vergleich des Kurvenverlaufs. Ggf. kann diesem Schritt eine Hauptkomponentenanalyse vorausgehen, wenn nicht bekannt ist, wie viele verschiedene Substanzen in der Probe enthalten sind. Oft liefern auch einzelne Bereiche des Spektrums bestimmte Informationen über die vorliegende Koordination oder bestimmte Molekülorbitale, wie z.B. die Höhe eines Vorkantenpeaks oder der Verlauf der ersten Ableitung nach der Energie im Bereich des Kantensprungs.

Zur Auswertung und Interpretation von EXAFS-Daten wird meist die gewichtete Form im k -Raum und/oder der reale Teil, der imaginäre Teil bzw. der Betrag der Fourier-Transformierten verwendet. Hierbei können Messdaten von bekannten Referenzsubstanzen zum Vergleich herangezogen werden. Ausgehend von Kristallstrukturdaten ähnlicher Substanzen kann zudem ein Modell berechnet werden, das anschließend an die Messdaten angepasst wird.

Beim Vergleich mit Referenzdaten bietet sich vorzugsweise eine Modellierung an, bei der die Messdaten mutmaßlich enthaltener Substanzen in einer Linearkombination zusammengefasst und an die Messdaten der unbekannteren Probe angepasst werden (Manceau et al. 1996). Auch hier kann eine Hauptkomponentenanalyse helfen, die Anzahl der enthaltenen Komponenten zu bestimmen. Die Messbedingungen der unbekannteren Probe und der Referenzproben sollten möglichst ähnlich sein.

2. Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektrometrie (XAS)

Bei der Verwendung von theoretischen Modellen werden meist alle Nachbaratome gleicher Art mit ungefähr gleichem Radialabstand $R=R_0+\Delta R$ (s.u.) zu Schalen zusammengefasst; die Koordinationszahl N bezeichnet die Anzahl der Atome in einer Schale. Die Modellierung basiert auf der EXAFS-Gleichung:

$$\chi(k) = \sum_R (S_0^2 N_R \frac{|f(k)|}{kR^2} \sin(2kR + 2\delta_c + \Phi) e^{\frac{-2R}{\lambda(k)}} e^{-2\sigma^2 k^2}) \quad (\text{Gl. 2}) \quad (\text{Rehr \& Albers 2000}).$$

Die Funktion besteht aus der Summe aller Schwingungsfunktionen, die sich aus den verschiedenen Schalen mit ihrem jeweiligen Radialabstand R ergeben.

Parameter, die aus theoretischen Berechnungen bestimmt werden (Kelly 2005):

$f(k)$	effektive Streuamplitude
δ_c	Phasenverschiebung für den Endzustand des Zentralatoms
$\Phi(k)$	effektive Streuphasenverschiebung
$\lambda(k)$	mittlere freie Weglänge des Photoelektrons
R_0	theoretischer Radialabstand des Streupfads

Parameter, die meist durch Anpassung des Modells an die Messdaten bestimmt werden:

N_R	Koordinationszahl
S_0^2	Passivelektronenreduktionsfaktor
σ^2	mittlere quadratische Abweichung des Radialabstands
E_0	Bindungsenergie, zur Berechnung von k
ΔR	Abweichung des Radialabstands vom theoretischen Wert.

Die durch theoretische Berechnungen bestimmten Parameter ergeben sich z.T. aus bereits bekannten Größen, die in grundlegenden atomphysikalischen Experimenten bestimmt wurden und in Datenbanken vorliegen. Auch kristallographische Berechnungen werden verwendet, sofern Kristallstrukturdaten der untersuchten Substanz oder eines gut vergleichbaren Referenzmaterials vorliegen. Zur Berechnung der EXAFS-Funktion im Modell wird meist das Programm FEFF verwendet (Rehr & Albers 2000). „FEFF“ steht für die effektive Streuamplitude F_{eff} , die in der o.g. Formel als $f(k)$ bezeichnet wird.

Die anzupassenden Parameter werden bestimmt, indem sie sukzessive optimiert werden, so dass die Modellfunktion eine insgesamt minimale Abweichung von den Messdaten aufweist. Meist wird die Methode der geringsten Abweichungsquadrate (*least squares*) angewandt. Hierbei müssen Vorkenntnisse über die Proben substanz in Form von sinnvollen Startwerten, ggf. Verknüpfungen verschiedener Parameter und Einschränkungen eingebracht werden. In jedem Fall ist eine strenge Kontrolle der Ergebnisse auf Plausibilität notwendig.

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlensaurem Düngerkalk mit hohem Anteil an Fe/Mn-Oxiden

3.1 Einleitung

Die Aufbringung von Kalkmehl auf land- und forstwirtschaftlich genutzte Böden spielt eine bedeutende Rolle beim Erhalt bzw. der Verbesserung der Bodenfruchtbarkeit. Ein geregelter Kalkhaushalt ist wichtig für einen optimalen pH-Wert im Boden, eine stabile Bodenstruktur, eine möglichst gute Pflanzenverfügbarkeit von Nährstoffen sowie eine möglichst eingeschränkte Pflanzenverfügbarkeit von Schadstoffen. Da dem Boden durch Auswaschung und Ernte ständig Kalk entzogen wird, muss zur Vermeidung der Bodenversauerung und aller damit verbundenen Probleme immer wieder Kalk aufgebracht werden. In Deutschland legt der Verband Deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungsanstalten (VDLUFA) die Richtlinien für die Kalkung von Böden fest. In der Kalkbedarfsbestimmung wird die Kalkbedarfsmenge eines Bodens ermittelt und eine entsprechende Empfehlung zur Dringlichkeit und Intensität der Kalkung gegeben.

Meist wird Naturkalk, also aus natürlichen Kalkstein-, Dolomit- und Kreidelagerstätten gewonnener Kalk, als Düngerkalk eingesetzt. Er ist in seiner natürlichen Form als kohlenaurer Kalk sowie aufbereitet als Branntkalk oder Mischkalk (Mischung aus kohlensaurem und gebranntem Kalk) mit verschiedenen hohen Nährstoffgehalten und in verschiedenen Mahlfineinheiten im Handel erhältlich. Je nach Beschaffenheit der Lagerstätte enthält der Kalk natürliche Minerale und Spurenelemente, die z.T. auch bei der Düngung vorteilhaft wirken (z.B. Mg).

Als gesetzliche Grundlage für die Anwendung von Düngerkalk gilt in Deutschland die Düngemittelverordnung (DüMV). Diese wurde am 4.12.2003 neu aufgelegt. Eine Neuerung darin war die Tabelle „Grenzwerte für bestimmte Elemente in Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten oder Pflanzenhilfsmitteln“. Diese Tabelle gibt für den Gehalt diverser toxischer Bunt- und Schwermetalle im auszubringenden Material Kennzeichnungs- und Grenzwerte an, ab denen eine Kennzeichnung verlangt bzw. der Einsatz des Materials verboten wird. Für Arsen beträgt der Kennzeichnungswert 20 mg/kg und der Grenzwert 40 mg/kg.

In einem Kalkwerk in der Nähe von Aschaffenburg wird Kalkstein für die Herstellung von natürlichem Düngerkalk abgebaut. Der Kalkstein entstammt der geologischen Schicht des Zechsteindolomits, der unmittelbar auf dem Kupferschiefer aufliegt und offenbar durch dessen hohen Metallgehalt beeinflusst wurde. In den nahe gelegenen Gruben „Segen Gottes“ und „Hilfe Gottes“ wurden in der Vergangenheit zwei kleinere Kupfer-Blei-Silber-Erzlagerstätten abgebaut. In diesen wurde als besondere Mineralisationsphase ein Cu-As-Ag-Subtyp nachgewiesen, der über ein weites stratigraphisches Niveau zu kupfer- und arsenreichen Imprägnationsvererzungen entlang von Nordost – Südwest streichenden Störungen geführt hat (Schmitt 2001). Typische Minerale für diese Phase sind Enargit (Cu_3AsS_4), Löllingit (FeAs_2) und Tennantit ($\text{Cu}_{10}(\text{Fe},\text{Zn})_2\text{As}_4\text{S}_{13}$). Hohe Gehalte an Kupfer und Arsen in den umgebenden Schwelendolomiten weisen auf die hohe Mobilität dieser Elemente durch lösungsführende Kluftsysteme hin.

Der im Kalkwerk abgebaute Kalkstein ist reich an Eisen- und Manganoxid, das häufig auch konzentriert in Form von Dendriten auf Spaltflächen vorkommt (Abb. 2, 3). Stellenweise sind größere Konkretionen aus schwarzem Material (offensichtlich Manganoxid) im Gestein zu finden, die relativ leicht mechanisch abgetrennt werden können. Meist bilden die Dendriten jedoch nur sehr dünne Oberflächen, deren Farben vielerlei Schattierungen zwischen dunkelgrau und hellbraun aufweisen (Abb. 3). Eisenoxid¹⁾-Konkretionen sind im Gestein nicht zu finden. Vielmehr lässt die tiefbraune Färbung vieler Bereiche im Gestein auf eine feine Ver-

¹⁾ Der Begriff „Eisenoxid“ steht hier und im Folgenden vereinfachend auch für Eisenhydroxid.

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlensaurem Düngekalk

teilung von Eisenoxid schließen. Der Düngekalk, der als pulverförmiges Endprodukt vom Kalkwerk vermarktet wird, enthält ebenfalls entsprechend hohe Anteile an Eisen- und Manganoxid, was sich deutlich in der dunkelbraunen Färbung zeigt (Abb. 2).



Abb. 2: Gesteinsstücke mit Dendritflächen und Düngekalk aus dem Kalkwerk.

Vom Kalkwerk in Auftrag gegebene chemische Analysen durch die Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalten Kassel und Speyer ergaben Arsen-Konzentrationen von ca. 60-80 mg/kg. Da diese über dem Grenzwert der DüMV (40 mg/kg) liegen, waren die Betreiber des Kalkwerks dazu angehalten, während einer Übergangsfrist durch nähere Untersuchungen zu klären, inwiefern das im Düngekalk enthaltene Arsen eine potentielle Gefährdung darstellt bzw. wie eine sinnvolle gesetzliche Regelung gefunden werden könnte. Dabei sollte berücksichtigt werden, dass Gefährdungen bekanntlich vor allem von der leicht mobilisierbaren und toxischen dreiwertigen Form ausgehen, während fünfwertige Spezies aufgrund stärkerer Sorption und geringerer Toxizität weniger kritisch zu beurteilen sind.



Abb. 3: Spaltfläche im Kalkstein mit Dendriten, hauptsächlich Eisenoxid (braun), z.T. durchzogen von Manganoxid (grau). Fläche ca. 4,5-0,7 cm².

Das toxische und karzinogene Metalloid Arsen sowie sein Vorkommen und Verhalten in der Umwelt hat in den letzten Jahren zunehmend öffentliche Aufsehen erregt, insbesondere nachdem die weit verbreitete Kontamination von Trinkwasser in Westbengalen und Bangladesch in ihrem vollen Ausmaß bekannt wurde (Smith et al. 2000). Mittlerweile ist klar, dass auch außerhalb von Indien und Bangladesch viele Wasservorkommen mehr oder weniger stark betroffen oder zumindest gefährdet sind, z.B. in Taiwan, China, der Mongolei, Chile, Argentinien, Bolivien, Mexiko und den USA (Alaerts & Khouri 2004, Tien et al. 2004). Die gravierende Gesundheitsgefährdung durch Arsen hat die World Health Organization (WHO) 1984 veran-

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlenstoffreichem Düngerkalk

lasst, einen Grenzwert von 10 µg/L für Trinkwasser zu empfehlen, der in vielen Ländern (auch Deutschland) gesetzlich festgeschrieben wurde.

Im Zuge der vielfältigen Untersuchungen, die bisher zu dem Thema angestellt wurden, zeigte sich immer deutlicher, dass die tatsächlich von Arsen ausgehende Gefährdung von einer Vielzahl von Faktoren abhängt. Einerseits ist die Mobilität ausschlaggebend, also die in Wasser gelösten bzw. als Feststoff fixierten Anteile, die durch vielerlei milieuhängige Lösungs-, Fällungs- und Sorptionsreaktionen gesteuert werden. Andererseits spielt auch die vom Milieu abhängige Speziesverteilung von Arsen selbst eine gewichtige Rolle (van Geen et al. 2004).

Der Einfluss der Milieuverhältnisse auf die Spezies von Arsen wird oft in Prädominanzdiagrammen zusammengefasst, in denen die laut Modellrechnung vorherrschenden Spezies in einem bestimmten Gemisch unter definierten Bedingungen in Abhängigkeit von pH-Wert und Redoxpotential eingezeichnet sind. Je nach Art und Menge der Komponenten in Lösung, die im Modell berücksichtigt werden, können sich dabei sehr unterschiedliche Verteilungen ergeben. Drei Beispiele sind in Abb. 4 aufgeführt. Im ersten (Brookins 1988) wird lediglich das System As-O-H ohne weitere Komponenten betrachtet. Im zweiten (Masscheleyn et al. 1991) diente das Modell zur Abschätzung der As-Spezies in Bodenlösung, daher wurden auch die Komponenten Fe und Mn mit einbezogen. Für das dritte (Kinniburgh & Cooper 2004) wurde schließlich eine umfassende geochemische Modellierung eines Bergbauabwassers vorgenommen, das bestimmte Mengen von Cl, F, SO₄, Ca, Mg, Na, K, Al, Si, Sr, Ba, Li, Fe, Mn, As und Zn enthielt. Auch die Lösung umgebende CO₂ bei atmosphärischem Partialdruck wurde hier berücksichtigt (mit eingeschränkter Aufnahmekapazität der Lösung) und die Adsorption an Eisen- und Aluminiumhydroxide (HFO, HAO) ermöglicht.

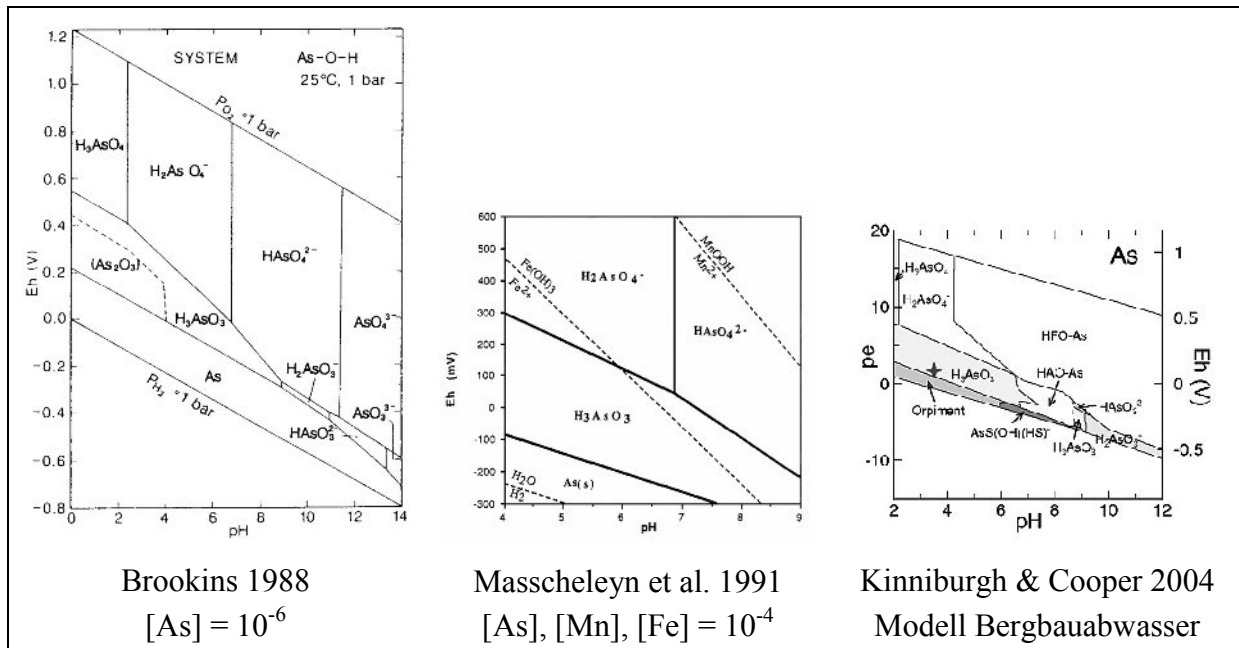


Abb. 4: Prädominanzdiagramme von As-Spezies.

Aus den Diagrammen ist ersichtlich, dass die Anionen HAsO₄²⁻ und H₂AsO₄⁻ in typischen Bodenlösungen eine dominierende Rolle spielen. Die dreifach negativ geladene sowie die ladungsneutrale Spezies kommen nur in extrem basischem bzw. saurem Milieu vor und haben daher in typischen Bodenlösungen keine größere Bedeutung (Sadiq 1997). In Gegenwart von Eisen- und Manganoxiden ist eine weitgehende Adsorption zu erwarten; lediglich bei sehr niedrigem Redoxpotential und vor allem gleichzeitig niedrigem pH kann mit größeren Anteilen in Lösung gerechnet werden.

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlenstoffreichem Düngerkalk

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte geklärt werden, an welche Komponenten im Kalkstein das Arsen gebunden ist, in welcher Oxidationsstufe und Bindungsform es dort vorliegt und wie es sich verhält, wenn es im Düngerkalk auf einen Boden ausgebracht wurde und dort unter reduzierenden Bedingungen gerät. Die Ergebnisse sollten als Grundlage für eine realistischere Einschätzung der vom arsenhaltigen Düngerkalk ausgehenden Gefährdung dienen als der Grenzwert der DüMV, der lediglich auf den Gesamtgehalt an Arsen bezogen ist.

Folgende Fragestellungen wurden im Einzelnen bearbeitet:

- Gesamtgehalt von Arsen und anderen Elementen im Düngerkalk → Gesamtaufschlüsse.
- Vergesellschaftung des Arsens mit Eisen und Mangan → Gesamt- und Teilaufschlüsse von Düngerkalk sowie von mechanisch abgetrenntem Dendritmaterial; Punkt- und Flächenmessungen an Dendritflächen in situ mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde.
- Chemische und mineralogische Charakterisierung des Dendritmaterials → Gesamtaufschlüsse und Röntgendiffraktometrie von mechanisch bzw. chemisch abgetrenntem Dendritmaterial; Punkt- und Flächenmessungen an Dendritflächen in situ mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde; EXAFS.
- Bindungsform von Arsen im Dendritmaterial → XANES, EXAFS.
- Mobilität von Arsen im Boden → Mobilisationsversuche mit wassergesättigtem Boden und Analyse der gelösten Mengen von Fe, Mn, As und As^{3+} im Bodenwasser.

Aus der Interpretation des Mobilisationsversuchs und anhand der aus den anderen Versuchen gewonnenen Erkenntnisse sollte das mit dem vorliegenden Düngerkalk verbundene Kontaminationsrisiko abgeschätzt werden. Darüber hinaus sollte ein Vorschlag formuliert werden, wie der Arsengehalt von Düngerkalk allgemein sinnvoll bewertet werden kann.

3.2 Stand der bisherigen Arbeiten

Zu dem speziell in der vorliegenden Arbeit untersuchten Düngerkalk liegen bisher keine Untersuchungsergebnisse vor, die über die Gesamtgehalte diverser Elemente hinausgehen. Es gibt jedoch zahlreiche Arbeiten, die sich allgemein mit den Bindungsformen von Arsen und dessen Mobilisierbarkeit im Boden beschäftigen.

Das Verhalten von Arsen im Boden ist das Ergebnis vielfältiger Prozesse von Lösung, Fällung, Adsorption, Desorption, Oxidation und Reduktion. Diese betreffen sowohl Arsen selbst als auch andere Komponenten, die in Wechselwirkungen mit Arsen zur Mobilisation oder Festlegung beitragen. Insbesondere sind dabei Eisen- und Manganoxide zu nennen, die eine positive Oberflächenladung aufweisen; organische Substanzen und Tonminerale spielen keine große Rolle, da sie im Boden meist eine negative Nettoladung aufweisen und As-Oxyanionen nicht sorbieren (Sadiq 1997). Neben der Oberflächenladung spielt bei Eisen- und Manganoxiden auch spezifische Sorption eine gewichtige Rolle; die Bildung von Durchdringungskomplexen (*inner-sphere complexes*) wurde besonders für schwach kristalline Oxide und Hydroxide vielfach nachgewiesen und wird im Folgenden noch ausführlicher behandelt. Auch spezielle mikrobielle Oxidations- und Reduktionsvorgänge sind möglich (Masscheleyn et al. 1991, van Geen et al. 2004, Rhine et al. 2005); hierdurch können auch organische As-Spezies gebildet werden, die jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet werden. Die Bedeutung der einzelnen Prozesse in ihrem komplexen Zusammenspiel war und ist Gegenstand vieler Untersuchungen.

Grundsätzlich wird Arsen in einem oxidischen Milieu weitgehend festgelegt, indem es als As^{5+} sorbiert oder mitgefällt wird. Dabei kann die Gegenwart von Manganoxiden die As-Oxidation beschleunigen (Deschamps et al. 2003, Amirbahman et al. 2006). In einem suboxidischen bis anoxidischen Milieu wird Arsen stärker mobilisiert. Dies geschieht einerseits durch Lösung der sorbierenden Fe- und Mn-Oxide, andererseits durch Umwandlung in As^{3+} , das im sauren bis

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlenstoffsaurem Düngerkalk

leicht basischen Milieu weniger stark zur Sorption neigt (Masscheleyn et al. 1991, Dixit & Hering 2003). In einem sulfidischen Milieu wird Arsen in Gegenwart von Fe und S in Sulfiden fixiert (Carbonell-Barrachina et al. 2004).

Masscheleyn et al. (1991) führten umfangreiche systematische redox- und pH-kontrollierte Versuche mit Arsen-kontaminiertem Boden durch (As-Gehalt 560 mg/kg). Die Inkubation mit Wasser erfolgte für 1, 3, 15, 35, 65 und 105 Tage; das Tiefenprofil von pH und E_H wurde zu diesen Zeitpunkten aufgezeichnet und der Lösungsgehalt von Fe, Mn und As und einigen weiteren Elementen nach Zentrifugation und Filtration bestimmt. In den gemessenen Parametern wurden nach 35 Tagen keine wesentlichen Änderungen mehr festgestellt. Der pH stieg während der Inkubation von 5,7 auf 7, während das Redoxpotential von ca. 350 auf knapp unter 0 mV abfiel. Nach drei Tagen setzte eine verstärkte Lösung von Mangan ein, die nach 15 Tagen ihr Maximum erreichte; Eisen wurde erst nach 35 Tagen maximal gelöst. Ebenfalls ab drei Tagen wurde eine erhöhte Lösung von Arsen festgestellt; ab 35 Tagen fand eine auffällig parallel verstärkte Lösung von Eisen und Arsen statt. Nach dem Fe/As-Molverhältnis (0,7-1,8) zu urteilen, war Arsen vermutlich zunächst mit Eisen mitgefällt worden und wurde nach Lösung von Eisen freigesetzt und zu As^{3+} reduziert. Aber auch schon vor dem Einsetzen der verstärkten Lösung von Eisen begann die Mobilisation von Arsen durch Reduktion, vermutlich durch Nutzung als Elektronenakzeptor durch Mikroorganismen (Konkurrenz zu Eisen).

Bei E_H -Werten von 200-500 mV fand nur eine geringe Lösung von Arsen statt, das zu nahezu 100% aus As^{5+} bestand. Bei 0-100 mV oder hohem pH war die Konzentration von Arsen in Lösung abhängig von der Löslichkeit der Fe-Oxide. Bei -200 mV wurde überwiegend As^{3+} in Lösung gefunden.

In Versuchen mit kontrolliertem E_H und pH über zwei Wochen ergab sich zusätzlich die Erkenntnis, dass bei hohem pH eine erhöhte Freisetzung von Arsen erfolgt. Dies ist damit zu erklären, dass bei hohem pH die positive Oberflächenladung der Oxide abgeschwächt wird und folglich die As-Oxyanionen weniger stark sorbiert werden. Eine unklare Rolle spielen dabei organische Komplexbildner; vermutlich sind sie verantwortlich für die gehemmte Reduktion von Fe bei hohem pH und niedrigem E_H . Als Empfehlung für die Praxis ergab sich aus der Arbeit, im Boden einen hohen E_H und nicht zu hohen pH zu einzustellen, um die Mobilität von Arsen zu minimieren.

Reynolds et al. (1999) führten ähnliche Inkubationsversuche durch, wobei der Boden mit Stickstoff geflutet wurde und innerhalb von 41 Tagen einen anoxischen Zustand erreichte. In diesem Zustand wurde kaum Sorption von Arsen beobachtet, nur in Form von $FeAsS$ war es als Feststoff vorhanden. Anschließend wurde der Boden über sieben Tage wieder belüftet und dabei die gelösten Anteile von As, Fe, Mn, Ca, S, P und H_3AsO_3 gemessen. Hierbei wurde ein schneller Niederschlag von Eisen und Sorption von Arsen innerhalb weniger Stunden bei gleichzeitiger Oxidation von As^{3+} zu As^{5+} festgestellt; nach einem Tag fielen auch Manganoxide aus. Die Ergebnisse machten deutlich, dass starke Schwankungen des Redoxpotentials stoßweise größere Mengen von Arsen freisetzen können.

Yan et al. (2000) erstellten Tiefenprofile von gelöstem Arsen im Porenwasser eines grundwasserstauenden Lehmbodens. In den obersten Schichten, in denen oxische Bedingungen herrschten, fanden sie Konzentrationen von ca. 10 $\mu\text{g/L}$, in den tiefsten Schichten unter anoxischen Bedingungen fast 100 $\mu\text{g/L}$. In den obersten und untersten Schichten wurde mehr As^{5+} als As^{3+} gefunden, was für die tiefen Schichten trotz niedrigem E_H durch einen hohen pH und Sorption an Tonmineralen erklärt wurde. Dazwischen dominierte die dreiwertige Spezies. Eine deutliche positive Korrelation aller gelösten As-Spezies mit gelöstem Mn deutet auf die Funktion von Manganoxiden als Oxidationsmittel von Arsen hin.

Smith et al. (2002) untersuchten den Einfluss von Kalk auf die Mobilität von Arsen im Boden. Die Zugabe von Ca reduzierte die Löslichkeit von Arsen im Porenwasser, vermutlich durch

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlenurem Düngekalk

Änderung der Oberflächenladung der Bodenbestandteile. Dies wurde besonders markant für As^{5+} , weniger für As^{3+} nachgewiesen.

Dixit & Hering (2003) studierten die Sorption von Arsen an synthetischem Ferrihydrit, Goethit und Magnetit. In Gegenwart von Fe-Oxiden war As^{3+} – entgegen früherer Annahmen – nicht mobiler als As^{5+} , besonders bei neutralem bis hohem pH. Die Sorption von Arsen an Goethit war nicht unbedingt schwächer als an Ferrihydrit. Bei hoher Kristallinität ist jedoch wegen Verringerung der Oberfläche mit einer geringeren Sorption zu rechnen.

Takahashi et al. (2004) führten Feldversuche durch, in denen sie die Konzentrationen von Fe, Mn und As im Boden- und Grundwasser von Reisfeldern während trockener und überfluteter Phasen bestimmten. Zusätzlich wurde die Speziesverteilung von Arsen durch XANES und sequentielle Extraktion untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass im Bewässerungswasser gelöstes Arsen im Boden zunächst an Fe-Oxide gebunden wird. Nach der Überflutung wurde es unter zunehmend anoxischen Verhältnissen als As^{3+} mobilisiert, wobei keine wesentlich erhöhte Lösung von Eisen beobachtet wurde. Das As/Fe-Molverhältnis in der Bodenlösung war mit bis zu $4,5 \cdot 10^{-3}$ deutlich höher als im Extraktionsschritt, der für die Lösung von Eisenoxiden bestimmt war ($1,9 \cdot 10^{-4}$); XANES-Spektren an der Fe-K-Kante zeigten keine Anzeichen von Reduktion, an der As-K-Kante waren jedoch deutliche Hinweise auf Reduktion festzustellen. Somit ergab sich für den Reisanbau der problematische Befund, dass Reis As^{3+} aufnimmt, nachdem es als As^{5+} aus der Bewässerung zugeführt wurde.

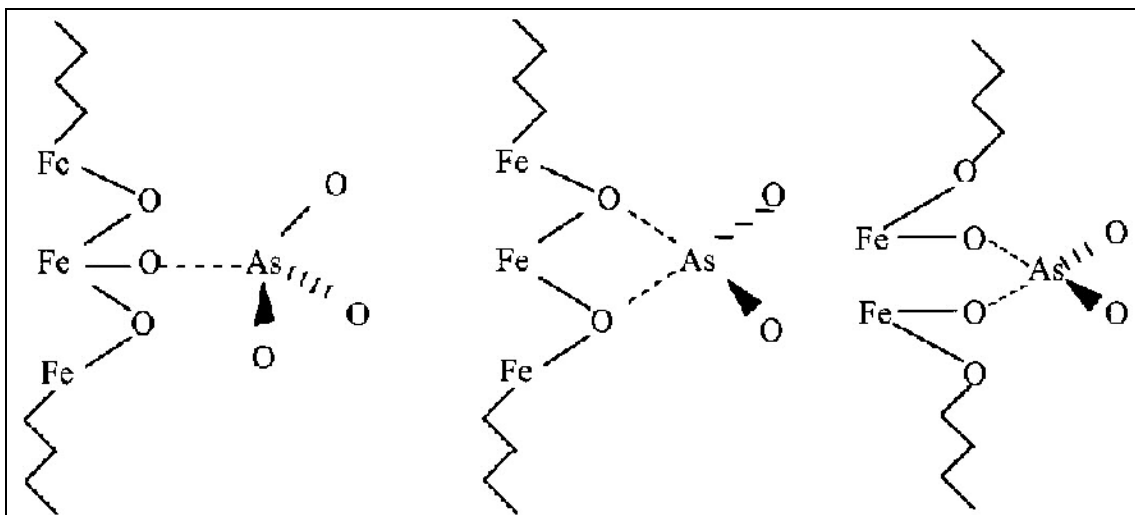


Abb. 5: Drei Formen von Durchdringungskomplexen von Arsenat an Eisenhydroxid: einzählig mononuklear (*single corner sharing*, links); zweizählig mononuklear (*edge sharing*, Mitte) und zweizählig binuklear (*double corner sharing*, rechts), aus O'Reilly et al. (2001).

Die Bildung von Durchdringungskomplexen (*inner-sphere*) bei der Bindung von Arsen-Oxyanionen an Eisenoxide durch Mitfällung oder Sorption ist durch zahlreiche EXAFS-Studien, durch FTIR- und Raman-Spektroskopie und Modellierung vielfach belegt. Für As^{3+} -Anionen wurde zusätzlich die Bildung von Oberflächenkomplexen (*outer-sphere*) festgestellt (z.B. Manning et al. 1998, Goldberg & Johnston 2001). In Durchdringungskomplexen verbinden sich die Sauerstoffhüllen der an der Reaktion beteiligten Ionen; die Kationen und Anionen „teilen sich“ einzelne Sauerstoffatome. Diese Bindungsform ist deutlich stabiler als die der Oberflächenkomplexe. Je nach Orientierung der Metall-Sauerstoff-Polyeder zueinander spricht man von Kantenbindung (*edge sharing complex*) oder Eckenbindung (*corner sharing complex*).

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlensaurem Düngekalk

Tab. 1: As-Fe-Abstände und Koordinationszahlen aus diversen EXAFS-Messungen von As⁵⁺ an Eisenhydroxid, nach Zeitpunkt der Veröffentlichung geordnet.

Referenz	zweizählig mononuklear		zweizählig binuklear		einzählig mononuklear		Anmerkungen
	R [Å]	N	R [Å]	N	R [Å]	N	
Waychunas et al. 1993			3,26-3,3		3,6-3,65		einzählig mononuklear nur bei geringstem As/Fe
Manceau 1995	2,8-2,9	0,6	3,2	1,8			
Fendorf et al. 1997	2,85	0,6- 1,3	3,24	0,96-1,6	3,6	0,41- 1,05	
Foster et al. 1998	2,41	2,6	3,25-3,37	1,5-4	3,47- 3,65	2-3	letzte Schale evtl. aus mineralischem As MS ²⁾ bei 3,05 (N=14), 3,50 (N=8) und 4,35 (N=4)
Foster 2001			3,3	2,9	3,5	1,5	
O'Reilly et al. 2001			3,29-3,3	1,76- 2,54			z.T. auch undeutliche Signale bei 2,85
Randall et al. 2001	2,88- 2,95	0,7- 1,1	3,32-3,47	1,5-2,5			
Farquhar et al. 2002	2,93	0,5	3,3	1			
Manning et al. 2002b			3,34-3,36	2-2,01	3,5-3,53	1	
Jing et al. 2003	2,89	1					
Paktunc et al. 2003	2,85	0,45	3,29	1,29			Goethit
			3,23-3,33	0,12-0,4			Ferrihydrit; MS bei 3,1- 3,13 (N=21,75-22,2)
			3,33-3,36	0,46- 1,11			Sedimentproben; MS bei 3,12-3,14 (N=18,2-23,9)
Sherman & Randall 2003			3,16-3,38	0,4-1,8			As-O-O-As MS bei 2,85
Gräfe et al. 2004			3,27-3,28	1,2-1,5	3,43- 3,47	0,8- 0,9	letzte Schale evtl. zwei- zählig binuklear
Inskeep et al. 2004	2,82- 2,86	0,96- 1,21	3,32-3,33	1,81- 2,49			
Paktunc et al. 2004			3,29-3,34	1,87- 3,11			Fit von 2,8-2,9 möglich, aber keine Verbesserung MS bei 3,1-3,17 (N=18,8- 25,7)
Pfeifer et al. 2004	2,88						
Cancès et al. 2005			3,29-3,3	0,7-1,9			As-O-O MS bei 3,08- 3,12; N=12
Gräfe & Sparks 2005	2,8	0,5- 0,6	3,29-3,32	1,8-2			MS bei 3,21-3,23 (N=18,7-19,2)
Hudson-Edwards et al. 2005	2,88- 2,95	0,7-1	3,22-3,30	1,4-2			
Jing et al. 2005			3,28-3,32	2-2,5			
Beak et al. 2006			3,28-3,32	0,77- 0,82			
deLemos et al. 2006	2,84	1	3,27	1			

Die Ergebnisse einiger EXAFS-Untersuchungen von Arsenat an Eisenhydroxid sind in Tab. 1 zusammengefasst. Alle hier aufgeführten Studien berücksichtigen in erster Linie drei Arten von Durchdringungskomplexen (Abb. 5); weitere sind zwar theoretisch möglich, scheinen jedoch in der Praxis keine gewichtige Rolle zu spielen (Waychunas et al. 1993). Im Einzelnen wurden in den Arbeiten jedoch unterschiedliche Durchdringungskomplexe in verschiedenen

²⁾ Mehrfachstreupfad

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlensaurem Düngerkalk

Anteilen gefunden. Die Beschaffenheit der sorbierenden Phase und des Milieus sind dafür ausschlaggebend, ebenso die relative Bedeutung der Prozesse Mitfällung bzw. Adsorption. Aber auch die Konzentration von Arsen in Lösung und die daraus folgende Beladungsdichte am Adsorbenten spielt eine Rolle (Fuller et al. 1993, Waychunas et al. 1993, Fendorf et al. 1997). Für die Mobilisierbarkeit von Arsen scheint die Beladungsdichte jedoch stärker ausschlaggebend zu sein als die vorherrschende Form der Durchdringungskomplexe.

3.3 Material und Methoden

3.3.1 Gesamtaufschlüsse

Zur Bestimmung des Elementgehalts im Düngerkalk sowie in separat untersuchtem Manganoxid- und Eisenoxid-Material wurden chemische Analysen (Säureaufschluss + Analyse mittels AAS und ICP-MS) durchgeführt.

Vom pulverförmigen Düngerkalk wurden zunächst vier Proben in einem offenen Aufschluss mit je 10 ml konzentrierter HCl (32%) für 24 Std. bei 20°C angesetzt. Die Trockeneinwaage lag zwischen 0,1 und 0,45 g. Nur bei den zwei Proben mit der geringsten Einwaage verlief der Aufschluss rückstandsfrei. Die anderen beiden Proben wurden nicht für die Analyse verwendet. Zusätzlich wurde mit sieben Proben ein geschlossener Mikrowellenaufschluss durchgeführt, ebenfalls in je 10 ml konzentrierter HCl. Die Einwaagemengen lagen hierbei zwischen 0,15 und 0,17 g. Nach Abschluss der Vorreaktion bei geöffneten Behältern wurden diese geschlossen. Die Proben wurden dann im Mikrowellenherd bei 400 W (6 min.) und 900 W (15 min.) erhitzt und nach Abkühlung mit deionisiertem Wasser auf je 20 ml verdünnt. In diesem Fall blieb nur bei einer Probe etwas Rückstand übrig, so dass diese von der Analyse ausgeschlossen wurde. Parallel wurden drei Proben eines zertifizierten Referenzmaterials verarbeitet (Kalkstein, GBW07108 mit Arsen $4,7 \pm 0,9$ mg/kg). Von diesem wurden je 0,12-0,20 g eingewogen; bei allen blieb nach dem Aufschluss ein Rückstand übrig. Die Wiederfindungsrate von Arsen im Vergleich zum zertifizierten Wert betrug im Mittel 80%.

Mechanisch abgetrenntes Manganoxid-Material wurde im Achatmörser zerkleinert. Zwei Proben wurden in einem offenen Aufschluss mit je 10 ml konz. HCl bei 20°C angesetzt (Einwaage 0,12 bzw. 0,21 g). Diese waren nach einigen Tagen vollständig gelöst und wurden anschließend mit HCl und deionisiertem Wasser auf je 50 ml verdünnt.

3.3.2 Teilaufschlüsse

Um die Konzentration von Arsen in den einzelnen Bestandteilen des Düngerkalkpulvers abzuschätzen und das Mobilisationsverhalten von Arsen im Düngerkalk zu charakterisieren, wurde dieses in einer sequentiellen Extraktion stufenweise gelöst. Die dafür verwendete Methode war von Keon et al. (2001) speziell für die Fraktionierung von Arsen entwickelt worden. Sie umfasst in ihrer ursprünglichen Form acht Extraktionsstufen:

1. 1 M MgCl₂, pH 8, 2 h, 25°C, zwei Wiederholungen: ionisch gebundenes As
2. 1 M NaH₂PO₄, pH 5, einmal 16 und einmal 24 h, 25°C: stark adsorbiertes As
3. 1 M HCl, 1 h, 25°C: As gebunden an säurevolatilen Schwefel, Karbonate, Mn-Oxide und amorphe Fe-(Hydr)oxide
4. 0,2 M Ammoniumoxalat / Oxalsäure, pH 3, 2 h, 25°C in Dunkelheit: As gebunden an schwach kristalline Fe-(Hydr)oxide

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlensaurem Düngerkalk

5. 0,05 M Ti^{3+} -Citrat-EDTA-Bicarbonat³⁾, pH 7, 2 h, 25°C, zwei Wiederholungen: As gebunden an kristalline Fe-(Hydr)oxide
6. 10 M HF, 1 und 24 h, 25°C, Zugabe von 5 g Borsäure nach 16 h: As-Oxide und As gebunden an Silikate
7. 16 M HNO_3 , 2 h, 25°C, zwei Wiederholungen: As gebunden an Pyrit und amorphes As_2S_3
8. 16 N HNO_3 + 30% H_2O_2 : Auripigment und verbliebene persistente As-Mineraie.

Für die vorliegende Arbeit wurde die Methode vereinfacht, da nicht alle aufgeführten As-Spezies in der Probe zu erwarten bzw. von Interesse waren. Das modifizierte Extraktionsverfahren umfasste vier Stufen:

1. 1 M HCl, 1 h, 25°C: Carbonate, Mn-Oxide, amorphe Fe-(Hydr)oxide
2. 0,2 M Ammoniumoxalat / Oxalsäure, pH 3, 2 h, 25°C in Dunkelheit: schwach kristalline Fe-(Hydr)oxide
3. 0,05 M Ti^{3+} -Citrat-EDTA-Bicarbonat, pH 7, 2 h, 25°C, zwei Wiederholungen: kristalline Fe-(Hydr)oxide
4. Aufschluss mit konz. HCl im Mikrowellenherd: verbliebene hierdurch lösliche Fraktion.

Zunächst wurde ein Teil des Düngerkalk-Pulvers im Achatmörser fein gemahlen. Jeweils 0,4 g bei 105°C getrocknetes Pulver wurden in vier 50 ml verschließbare Zentrifugenröhrchen (PP) gegeben. Parallel wurde mit vier Blindproben identisch verfahren.

Nach Zugabe von je 40 ml der jeweiligen Extraktionslösung wurden die Zentrifugenröhrchen verschlossen und für die angegebene Zeit mit einer Schüttelmaschine bewegt. Anschließend wurden die Proben 25 Minuten lang bei 3345 g zentrifugiert und der Überstand dekantiert. Da der Überstand immer klar war, wurde keine Filtration vorgenommen; zur Stabilisierung wurde beim zweiten und dritten Extraktionsschritt je 0,5 ml konzentrierte HCl zugegeben. Dem Rückstand wurde anschließend die jeweils nächste Extraktionslösung zugegeben und das Verfahren entsprechend fortgesetzt.

Im ersten Extraktionsschritt wurde der pH-Wert kontrolliert, um sicherzugehen, dass die zugegebene Säuremenge zur vollständigen Lösung des Carbonatanteils ausreichen würde. Da kein wesentlicher Anstieg des pH zu beobachten war, erschien kein zweiter Durchgang des ersten Schritts notwendig. Im zweiten Schritt wurde der pH mit NaOH eingestellt; die Probengefäße wurden durch Einwickeln in Aluminiumfolie abgedunkelt. Die Lösung für Schritt 3 wurde nach den Angaben von Ryan & Gschwend (1991) hergestellt. Hierfür wurde eine 12%ige TiCl_3 -Lösung in 21%iger HCl verwendet sowie eine Lösung mit je 0,05 M Citrat und Na_4 -EDTA, die eine Stunde lang von Argon durchströmt worden war. Ebenfalls unter Argonzufuhr wurde der pH mit NaOH auf den Wert 7 eingestellt; anschließend wurden 10 Vol.-% 1 M NaHCO_3 als Puffer dazugegeben. Für den letzten Schritt wurde der Rückstand aus der Zentrifugation in PTFE-Röhrchen überführt und, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, ein Mikrowellenaufschluss durchgeführt. Hierbei blieben nur geringe Mengen an Rückstand übrig.

Zur Abtrennung des Carbonat- und Manganoxid-Anteils wurde der erste Extraktionsschritt auch mit größeren Mengen Düngerkalkpulver durchgeführt. Nach der Zentrifugation (10 Minuten bei 3345 g) wurde der Rückstand für weitere Analysen bei 105°C getrocknet. U.a. wurde eine Menge von 0,1 g Trockenmasse mit 10 ml konzentrierter HCl in einem Mikrowellenaufschluss (s.o.) gelöst. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand durch zweifache Zentrifugation abgetrennt (das zweite Mal mit deionisiertem Wasser). Die Lösung wurde mit Wasser auf 25 ml verdünnt.

³⁾ Je 0,05 M TiCl_3 , Citrat, Na_4 -EDTA und Bicarbonat

3.3.3 Röntgendiffraktometrie

Ein Teil des mechanisch abgetrennten Manganoxids und des chemisch abgetrennten Eisenoxids wurde mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Ebenso wurden von der Gesteinsoberfläche abgeschliffenes Eisenoxid, eine Dendritfläche in situ sowie verschiedene Referenzmaterialien analysiert. Das trockene abgetrennte Material wurde im Achatmörser fein gemahlen, auf einen Probenhalter gegeben und flachgedrückt. Bei der Messung in situ wurde eine relativ ebene Fläche in den Strahl gebracht. Zur Analyse wurde ein Seifert XRD 3000 TT Diffraktometer eingesetzt; als Strahlungsquelle diente eine Cu-Kathode bei 40 kV, 30 mA (Wellenlänge 0,154 nm). Bei allen Messungen wurde die bestrahlte Probenoberfläche durch einen automatischen Divergenz-Schlitz konstant gehalten. Der gemessene Winkelbereich (2θ) betrug bei einigen Messungen 5-80°, bei anderen 10-75°. Alle Messungen wurden mit Schrittweite 0,03° und 2 Sekunden Messzeit pro Schritt durchgeführt. Zur Auswertung wurde die Software RayfleX Analyze 2.352 mit der Datenbank PDF2 Release 1996 verwendet.

3.3.4 Elektronenstrahl-Mikrosonde

Eine Spaltfläche im Kalkstein, auf deren Oberfläche vorwiegend Eisenoxid mit nur wenig Manganoxid vorlag (Abb. 3), wurde mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS) untersucht. Abweichend von der üblichen Probenpräparation für Mikrosondenanalysen konnte die Oberfläche nicht geschliffen werden, da sonst die dünne Oxidschicht zerstört worden wäre. Daher musste eine zwar relativ ebene, aber dennoch raue Probenoberfläche in Kauf genommen werden. Aufgrund der unterschiedlichen Blickwinkel der Detektoren in der EMS sind daher Ungenauigkeiten bei den Ergebnissen der quantitativen Analyse unvermeidlich.

Zur Messung wurde eine Jeol JXA 8900 RL Mikrosonde mit fünf Spektrometern eingesetzt. Für die quantitative Messung der Elemente Mg, Al, Si, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, As, Cu und Ba wurde ein neues Messprogramm zusammengestellt und anhand geeigneter Mineralstandards geeicht (für Arsen GaAs). Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV, der Probenstrom 50 nA, der Strahldurchmesser 5 µm.

Unter einem Lichtmikroskop wurde eine Vorauswahl von Punkten getroffen. Diese wurden zunächst mittels EDS überprüft und ihre Elementzusammensetzung halbquantitativ erfasst. Anschließend wurden in verschiedenen Bereichen der Probe 40 Fe-reiche und 30 Mn-reiche Punkte zur quantitativen Analyse ausgewählt. Diese Bereiche wurden außerdem in Flächen-scans aufgenommen, wobei der Punktstrahl mit einer Auflösung von 0,2 µm eingesetzt wurde. Hierbei wurde die Konzentration der Elemente Ca, C, Fe, Mn, Cu und As halbquantitativ erfasst.

3.3.5 XANES/EXAFS

Ein Teil des mechanisch abgetrennten Manganoxids, des chemisch abgetrennten Eisenoxids sowie Material von diversen Referenzproben wurde mittels Röntgenabsorptionsspektrometrie untersucht, indem homogene Proben aus Pulver hergestellt wurden. Das Pulver wurde im Achatmörser mit je ca. 0,2 g Polyethylen-Pulver (Aldrich, spectrophotometric grade) vermischt und zu Tabletten mit 13 mm Durchmesser gepresst (ca. 2 Minuten bei 7-8 t Druck). Die bereits mit der Mikrosonde untersuchte Spaltfläche (Abb. 3) wurde ohne weitere Probenpräparation mittels Mikropunkt-XAS im Fluoreszenzmodus analysiert. Die Probenfläche wurde hierbei zunächst durch zwei Mikro-Fluoreszenz (μ -XRF)-Mapping-Messungen erfasst, um die Konzentrationen bestimmter Elemente (insbesondere As, Fe und Mn) räumlich aufgelöst halbquantitativ zu bestimmen. Die Aufnahmen wurden bei 13 keV mit einer Schrittweite von je 20 µm in x- und y-Richtung durchgeführt; die Verweildauer pro Messpunkt betrug 50 ms und die Scangeschwindigkeit 400 µm/s.

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlenstoffsaurem Düngerkalk

Alle in diesem Zusammenhang untersuchten Pulverproben sind in Tab. 2 aufgeführt. Die Messungen an der Ba-L3-Kante werden der Vollständigkeit halber aufgeführt; sie werden in der vorliegenden Arbeit aber nicht weiter behandelt. Tab. 3 fasst die wesentlichen Parameter der Beamlines zusammen, an denen die Messungen durchgeführt wurden. An allen Beamlines wurde ein Si(111) Doppelkristall-Monochromator verwendet, der zur Unterdrückung der höheren Harmonischen auf Werte zwischen 25% und 70% der maximalen Intensität eingestellt wurde. Die sonstigen Messeinstellungen (Schrittweite, Messzeit pro Schritt etc.) für die Düngerkalk- und Referenzproben sind im Anhang A in Tab. A1 zu finden.

Tab. 2: Proben, an denen XAS-Messungen im Rahmen der Kalkstein-Untersuchungen durchgeführt wurden.

Bezeichnung ⁴⁾	Herkunft	Absorptionskante(n)	Messmodus	Beamline	Einwaage
Manganoxid-Konkretion	Kalkwerk Hufgard	Mn K	Transmission	HASYLAB A1	12 mg
		Ba K	Transmission	ANKA XAS	12 mg
		As K	Fluoreszenz	HASYLAB A1	100%
Eisenoxid-Dendrit	Kalkwerk Hufgard, Rückstand v. HCl-Elution	Fe K	Transmission	HASYLAB A1	18 mg
		As K	Transmission	HASYLAB A1	218 mg
Psilomelan MZ 1104	Lunenburg, Nova Scotia	Mn K	Transmission	ANKA XAS	11 mg
		Ba K	Transmission	ANKA XAS	11 mg
Romanechit H 83928	Romanèche, Frankreich	Mn K	Transmission	ANKA XAS	7 mg
		Ba K	Transmission	ANKA XAS	12 mg
Psilomelan H 108011	Schneeberg, Sachsen	Mn K	Transmission	ANKA XAS	7 mg
Hollandit H 83469	Juab County, Utah	Ba K	Transmission	ANKA XAS	10 mg
Baryt MZ	Grube Clasen, Schwarzwald	Ba K	Transmission	ANKA XAS	6 mg
Buserit	synthetisch	Mn K	Transmission	HASYLAB A1	20 mg (feucht)
Hausmannit MZ 4715	unbekannt	Mn K	Transmission	HASYLAB A1	9,5 mg
Manganit	synthetisch	Mn K	Transmission	HASYLAB A1	6 mg
Pyrolusit	synthetisch	Mn K	Transmission	HASYLAB A1	7 mg
Skorodit MZ 3012	unbekannt	As K	Transmission	HASYLAB A1	38 mg
Auripigment	unbekannt	As K	Transmission	HASYLAB A1	26 mg
Erythrin	unbekannt	As K	Transmission	HASYLAB A1	k.A.
Scherbenkobalt	unbekannt	As K	Transmission	HASYLAB A1	23 mg

Tab. 3: Wesentliche Parameter der Beamlines, an denen die XAS-Messungen durchgeführt wurden.

Beamline	HASYLAB A1	ANKA XAS	ALS 10.3.2
Strahlenergie [GeV]	4,45	2,5	1,9
Strahlstrom (Mittelwert) [mA]	150	180	300
Detektor	Ionisationskammern mit Ar	Ionisationskammern mit N	7 Pixel Ge, Ionisationskammer mit Luft

⁴⁾ zur Verfügung gestellt von: H = Harvard Mineralogical Museum, MZ = Mineraliensammlung der Universität Mainz, jeweils mit der angegebenen Nummer

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlenstoffreichem Düngerkalk

Die Datenverarbeitung erfolgte durch Einsatz der LabView-Software von der Beamline 10.3.2 an der Advanced Light Source (ALS) (Marcus et al. 2004b), WinXAS 3.1 (Ressler 1998), Athena 0.8.049 und Artemis 0.8.006 (Ravel & Newville 2005). Zur Berechnung theoretischer Streupfade wurden die in Artemis integrierten Module von Atoms (Ravel 2001) und FEFF 6.02 (Rehr & Albers 2000) eingesetzt. Die Energiekalibrierung wurde bei den Messungen an der ALS 10.3.2 über bekannte Positionen von Monochromator-Glitches vorgenommen. Sonst erfolgte die Kalibrierung bei den Messungen an der Mn- und Fe-K-Kante meist durch Messung von Mn- bzw. Fe-Folien hinter der Probe, bei den Messungen an der As-K-Kante wurde Au-Folie (L3-Kante) verwendet. Die Nullstelle der zweiten Ableitung der Absorptionskante in den Folienspektren wurde als Kantenenergie zur Kalibrierung anhand von Literaturdaten verwendet.

Die kalibrierten und ggf. glitchbereinigten Spektren von Mehrfachmessungen wurden in WinXAS gemittelt. Der Hintergrund wurde in Athena durch Anwendung der Funktion *Autobk* abgezogen und der Kantensprung auf 1 normiert. Die Kantenenergie E_0 wurde auf die Hälfte des Kantensprungs festgelegt (Manceau et al. 1996). Nach der Umrechnung in den Wellenvektor- (k -)Raum wurde die EXAFS-Struktur durch Abzug einer kubischen Spline-Funktion isoliert und zur Verdeutlichung mit k^3 gewichtet. Die Fourier-Transformation erfolgte unter Einsatz eines Kaiser-Bessel-Fensters. Alle bei der Datenverarbeitung verwendeten Parameter sind in Tab. 4 aufgeführt.

Tab. 4: Bei der Verarbeitung der XANES- und EXAFS-Daten verwendete Parameter.

Messung	Mn K	As K	Fe K
Background removal			
Rbkg	1	1	0.95
k-weight	2	2	2
Pre-edge range	-150 to -30	-150 to -30	-150 to -30
Normalization range	150 to default	150 to default	150 to default
spline range	k=0.5 to default	k=0.5 to default	k=0.5 to default
Forward Fourier transform			
k-weight	3	3	3
dk	4	4	4
k-range	2 to 12.2	2 to 12	2.5 to 12

Die Einstellungen beim Anpassen von Parametern des FEFF-Modells an die Messdaten werden jeweils zusammen mit den Ergebnissen aufgeführt. Zur Beurteilung der Anpassungen wurde der R-Faktor herangezogen. Dieser quantifiziert die mittlere quadratische Abweichung der Modell- von den Messdaten unabhängig von der Anzahl der einzelnen Auswertungen im Fitting-Prozess, der Anzahl der unabhängigen Messpunkte im Spektrum und der Messunsicherheit (Newville 1998). Er sollte bei guten Fits nur wenige Prozent betragen.

Zur Berechnung von Linearkombinationen im k -Raum wurde sowohl Athena (s.o.) als auch LSFITXAFS Version 1.0.20 (Paktunc 2004) eingesetzt. Die dabei ermittelten Anteile der verschiedenen Referenzspektren wurden so berechnet, dass ihre Summe nicht unbedingt 1 ergeben musste. Dies erleichtert die Berücksichtigung von Unterschieden in den Spektren, die durch verschiedene Messeinstellungen zustande kommen (z.B. Transmission / Fluoreszenz), sowie das Erkennen von ggf. nicht berücksichtigten weiteren Bestandteilen der Proben.

3.3.6 Versuche zur Mobilisation von Arsen in Boden

Zur Untersuchung des Mobilisationsverhaltens im Boden wurden Laborversuche durchgeführt, bei denen verschiedene Mengen Düngerkalk bzw. (zum Vergleich) analysenreines CaCO_3 zum Bodenmaterial gegeben wurde.

Das Bodenmaterial wurde aus dem A_h -Horizont eines sauren Lehmbodens (pH ~4) entnommen, der in einem Wald nördlich von Wiesbaden (Eishaus) vorliegt. Frühere Laboruntersuchungen dieses Bodenmaterials (K. Emde, pers. Mitteilung) hatten einen Gehalt an organischem Kohlenstoff von 4 Gew.-% ergeben. Das Material wurde grob gesiebt und von Pflanzenresten, Steinen etc. befreit. Der Kalkbedarf, ermittelt durch Messung des pH-Werts von Suspensionen mit CaCl_2 und Ca-Acetat nach Schachtschabel (VDLUFA-Methode A 5.2.1 im Methodenbuch, Band I), betrug 70 dt CaO pro ha. Bezogen auf eine Krumentiefe von 20 cm und umgerechnet auf CaCO_3 und Labormaßstäbe, wurden Proben mit Düngerkalk bzw. analysenreinem CaCO_3 in den Konzentrationen 8 g/L (entspr. 80 dt CaO pro ha) und 80 g/L (entspr. 800 dt CaO pro ha) angesetzt. Damit wurden ein Szenario der moderaten und eines der sehr hohen Kalkdüngung betrachtet. Als Vergleich wurden eine Probe ohne Kalkzugabe und eine Blindprobe mit deionisiertem Wasser identisch behandelt und untersucht.

Alle Proben wurden vierfach in 50 ml PP-Zentrifugenröhrchen angesetzt, mit deionisiertem Wasser gesättigt (gravimetrisch bestimmter Wassergehalt jeweils 35%) und bei 20°C verschlossen gelagert. Die Entwicklung von pH-Wert und Redoxpotential wurde durch wiederholte Messungen beobachtet. Zur pH-Messung wurde ein WTW inoLab pH-Meter Level 2 mit einer WTW pH-Elektrode Sentix 81 eingesetzt. Das Redoxpotential wurde mit einem WTW Microprocessor pH Meter pH96 und einer Ingold Pt-4805 Elektrode gemessen. Die Messwerte wurden nach Anleitung des Herstellers durch Addition einer temperaturabhängigen Konstante (210 mV bei 20°C) in Standardwerte (Normalwasserstoff-Elektrode) umgerechnet. Nach 1, 20 und 41 Tagen wurde das Wasser durch Zentrifugation (30 Minuten bei 3345 g, bei Bedarf mehrfach wiederholt) und Filtration (Cellulosenitrat-Filter, Durchmesser 50 mm, Porenweite 0,2 μm , Wasserstrahlpumpe) abgetrennt. Zur Stabilisierung wurde zu jeder Probenlösung je 10 Gew.-% HCl suprapur (6 M) gegeben; die Lösungen wurden bis zur Analyse in PE-Behältern bei 4°C in Dunkelheit aufbewahrt (McCleskey et al. 2004).

Zur Bestimmung des Gesamtgehalts von As, Fe und Mn im Boden wurden von jeder Probe zweimal jeweils 0,2 g Trockenmasse in jeweils 10 ml konzentrierter HCl in einem Mikrowellenaufschluss (s.o.) gelöst. Nach Abtrennung des Rückstands durch Zentrifugation (10 Minuten bei 3345 g) wurden die Lösungen mit deionisiertem Wasser auf 25 ml Gesamtmenge verdünnt. Bis zur Analyse wurden sie in PE-Behältern bei 4°C in Dunkelheit aufbewahrt.

3.3.7 Chemische Analysen

Tab. 5: Parameter der AAS-Messungen.

Element	Fe	Mn	As gesamt	As ³⁺
Wellenlänge [nm]	372	279,5	193,7	193,7
Konzentrationen der Standardlösungen	10, 25, 50, 100 mg/L	5, 10, 25, 50 mg/L	1, 5, 10, 20 $\mu\text{g/L}$	1, 5, 10, 20 $\mu\text{g/L}$
Nachweisgrenze ⁵⁾	0,5 mg/L	0,1 mg/L	0,4 $\mu\text{g/L}$	1 $\mu\text{g/L}$

Die Konzentration von Fe und Mn in Lösung wurde mittels Flammen-AAS (Varian SpectrAA 300) bestimmt. Proben- und Standardlösungen wurden in 1 M HCl angesetzt. Die Konzentra-

⁵⁾ Abschätzung nach Empfehlung der IUPAC: Nachweisgrenze = 3 · Standardabweichung der mehrfach wiederholten Messungen von Blindlösungen.

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlenstoffreichem Düngerkalk

tionen der Standardlösungen, die verwendeten Wellenlängen sowie die Nachweisgrenzen sind in Tab. 5 aufgeführt.

Zur Bestimmung von Arsen in Lösung wurde ein Hydridsystem (VGA 76) eingesetzt. Für die Bestimmung des gesamten As-Gehalts wurde das von Varian herausgegebene Verfahren, abgewandelt nach DIN 38405, angewandt. Proben- und Standardlösungen wurden in ca. 12% HCl angesetzt und mit je 10% Vorreduktionsmittel (Kaliumjodid + Ascorbinsäure je 5%) versehen. Nach mindestens 15 Minuten Reduktionszeit wurden die Lösungen analysiert, wobei 0,6% NaBH₄ in 0,5% NaOH-Lösung als Reduktionsmittel und konzentrierte HCl (32%) im Säurebehälter eingesetzt wurden. Für die Bestimmung des As³⁺-Gehalts entfiel der Vorreduktionsschritt; im Hydridsystem wurde statt konzentrierter HCl 0,1-molare Zitronensäure verwendet (Maity et al. 2004). Die Konzentrationen der Standardlösungen, die verwendete Wellenlänge sowie die Nachweisgrenzen beider Verfahren sind in Tab. 5 aufgeführt.

Die Bestimmung von Ba in Lösungen des Manganoxids erfolgte mittels ICP-MS. Die Lösungen des HCl-Aufschlusses (s.o.) wurden 1:1000 mit 0,1-molarer HNO₃ verdünnt. Zur Analyse wurden diese Lösungen wiederum mit dem Faktor 5 verdünnt. Die Messungen erfolgten mit einem VG Element PlasmaQuad 3, Plasma Gas 14 L/Min., Auxiliary Gas 0,9 L/Min., Nebulizer Gas 0,85 L/Min. Die Nachweisgrenze für Ba (Masse 137) betrug 1,24 µg/L; die in den Lösungen gemessenen Konzentrationen lagen über 550 µg/L.

3.4 Ergebnisse

3.4.1 Gesamtaufschlüsse

Die Konzentrationen von Fe, Mn, As und Ba in der Trockenmasse von Kalksteinpulver, mechanisch abgetrenntem Manganoxid und chemisch abgetrenntem Eisenoxid (Rückstand der Elution mit 1 M HCl) sind in Tab. 6 aufgeführt. Aus dem Vergleich der As-Konzentrationen von Düngerkalk und Mangan- und Eisenoxid wird deutlich, dass Arsen im Dendritenmaterial angereichert ist, besonders stark im Eisenoxid. Das Molverhältnis As/Fe im Düngerkalk beträgt $4,7 \cdot 10^{-3}$, im Elutionsrückstand $7,9 \cdot 10^{-3}$. Der hohe Gehalt an Ba im Manganoxid deutet darauf hin, dass es sich um ein Mineral handelt, bei dem Ba ein Hauptbestandteil ist.

Tab. 6: Konzentrationen von Fe, Mn, As und Ba in der Trockenmasse von Kalksteinpulver, Manganoxid und Eisenoxid.

	Fe [g/kg]	Mn [Gew.-%]	As [mg/kg]	Ba [Gew.-%]
Düngerkalk (Mittel aus 8 Proben)	10,8 ± 1,5	0,84 ± 0,23	68 ± 19	n.b.
Manganoxid (Mittel aus 2 Proben)	0,5 ± 0,01	43,0 ± 1,8	354 ± 16	21 ± 1,6
Eisenoxid (Mittel aus 2 Proben)	88,8 ± 1,7	26,1 ± 0,31	936 ± 79	n.b.

3.4.2 Teilaufschlüsse

Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion von Düngerkalk sind in Abb. 6 dargestellt. Aus den Konzentrationswerten der Lösungen wurden jeweils die auf Trockenmasse bezogenen Konzentrationen berechnet und in Relation zur Summe der Konzentrationen aller Extraktionsschritte dargestellt. Im Vergleich zu den aus Gesamtaufschlüssen ermittelten Gehalten ergeben sich Minderbefunde bei Fe und Mn sowie ein geringfügiger Mehrbefund bei As; diese

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlenstoffsaurem Düngerkalk

Abweichungen liegen im Rahmen der Messungenauigkeit mit Ausnahme von Mn, bei dem der Minderbefund fast 40% der Konzentration im Gesamtaufschluss beträgt.

Trotz dieser Abweichungen ergibt sich ein recht deutliches Bild der Bindungsformen von Fe, Mn und As. Eisen wurde zu ca. 1/3 (2,7 g/kg) bereits im ersten Schritt gelöst, was auf amorphe Oxide hinweist. Diese enthielten jedoch offensichtlich relativ wenig Arsen, ebenso wie die Mn-Oxide, die zu über 80% (4,2 g/kg) in diesem Schritt gelöst wurden (As insgesamt 9,3 mg/kg). Der zweite Extraktionsschritt löste kaum Eisen (0,38 g/kg) und jeweils ca. 10% der gesamten Mn- und As-Gehalte (Mn 0,71 g/kg, As 9,0 mg/kg). Im dritten Schritt wurden ca. 60% des Eisengehalts gelöst (5,0 g/kg), was ein deutlicher Hinweis auf die Dominanz kristalliner Oxide ist. Noch stärker dominiert dieser Extraktionsschritt bei As (55 mg/kg, über 70%). Der Mn-Anteil ist dagegen mit 0,1 g/kg sehr gering. Das Molverhältnis As/Fe liegt bei $8,3 \cdot 10^{-3}$. Schließlich wurde im letzten Schritt nur noch ein Anteil von ca. 5% (0,5 g/kg) des Eisengehalts analysiert sowie sehr geringe Anteile von As (1,3 mg/kg) und Mn (19 mg/kg).

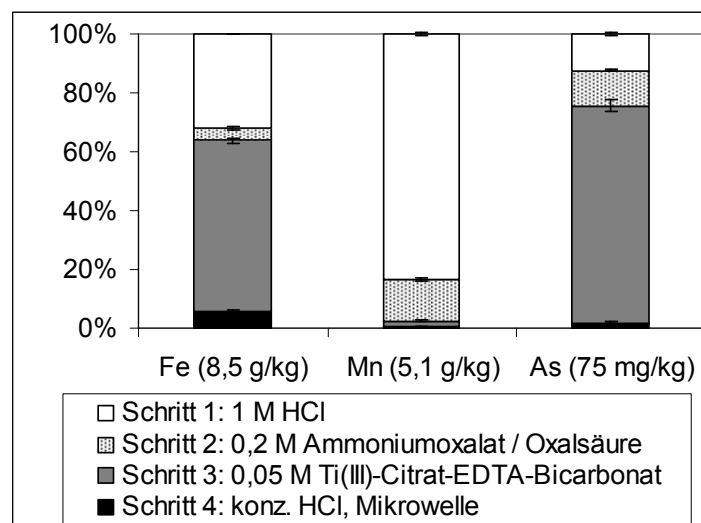


Abb. 6: Anteil der Extraktionsschritte 1-4 an der Gesamtkonzentration (Summe der Konzentrationen aller Extraktionsschritte, in Klammern).

3.4.3 Röntgendiffraktometrie

Die Ergebnisse der Messungen an der mechanisch abgetrennten Manganoxid-Konkretion und einem Referenzmaterial (Romanechit aus Romanèche, Saône et Loire, Frankreich, zur Verfügung gestellt vom Harvard Mineralogical Museum, Nr. 83928) sind in Abb. 7 dargestellt. Zur Verdeutlichung wurden die Diffraktogramme geglättet, indem jeweils eine Trendlinie des Typs Gleitender Durchschnitt mit 7 Perioden erstellt und anstelle der eigentlichen Messdatenlinie dargestellt wurde. Zusätzlich werden die Linien einiger Referenzsubstanzen aus der PDF-Datenbank gezeigt; die jeweilige PDF-Nummer ist in der Legende angegeben.

Aus der Darstellung ist eine weitgehende Übereinstimmung der beiden Diffraktogramme zu erkennen, ebenso wie eine gute Übereinstimmung der Romanechit-Linien aus der PDF-Datenbank mit Diffraktions-Spitzen, die in beiden Messungen enthalten sind. Das Diffraktogramm der Manganoxid-Konkretion enthält zusätzlich noch einige Spitzen, die bei der Referenzprobe nicht vorkommen. Diese zeigen größtenteils eine gute Übereinstimmung mit den PDF-Daten von Kalzit. Romanechit ist ein Manganoxid, das ca. 20% Barium enthält. Es besitzt die Summenformel $Ba_{0,66}Mn^{4+}_{3,68}Mn^{3+}_{1,32}O_{10} \cdot 1,34 H_2O$ und wird auch als Psilomelan bezeichnet.

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlen-saurem Düngerkalk

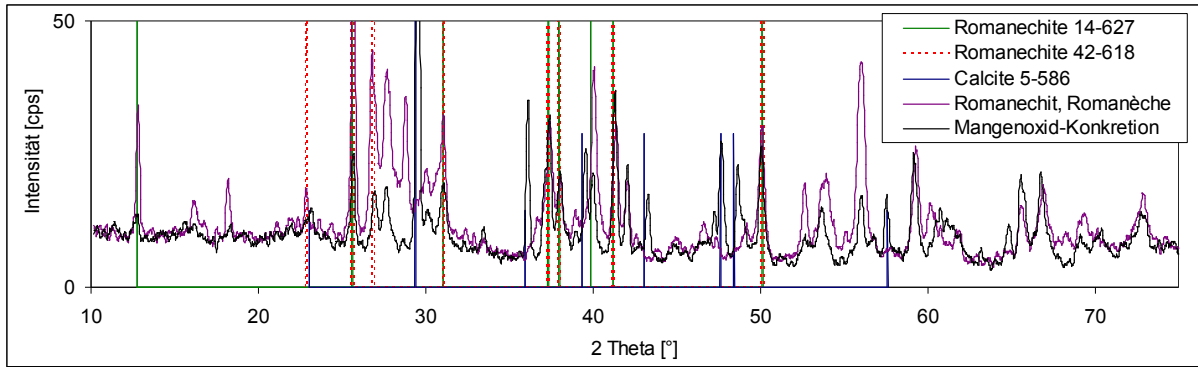


Abb. 7: Röntgendiffraktogramme einer Manganoxid-Konkretion und einer Romanechit-Referenzprobe mit Linien aus der PDF-Datenbank.

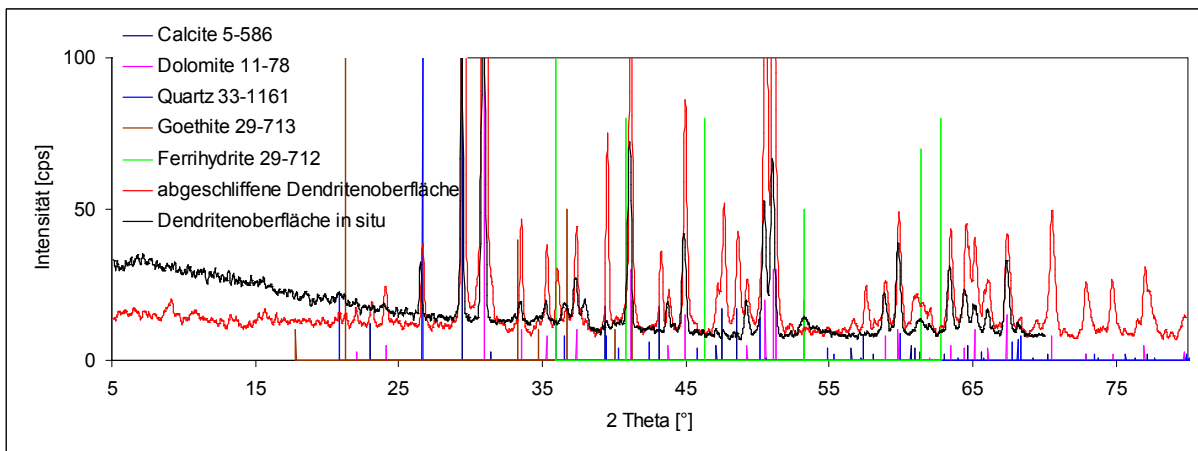


Abb. 8: Röntgendiffraktogramm des nicht aus Manganoxid bestehenden Dendritenmaterials (abgeschliffen und in situ) sowie Linien aus der PDF-Datenbank.

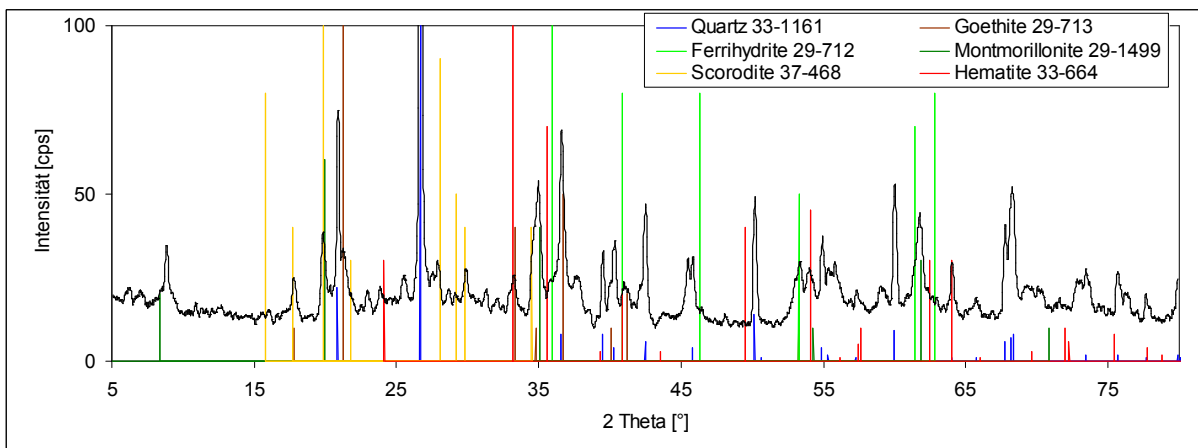


Abb. 9: Röntgendiffraktogramm des Rückstands der Elution von Düngerkalk mit 1 M HCl sowie Linien aus der PDF-Datenbank.

Die Ergebnisse der Messungen zur Charakterisierung des nicht aus Manganoxid bestehenden Dendritmaterials sind in den Abb. 8 und 9 zusammengefasst. Das Diffraktogramm des abgeschliffenen Dendritmaterials ist stark von Kalzit, Dolomit und Quarz dominiert; weitere Spitzen, die Goethit und Ferrihydrit zugeordnet werden können, sind nur sehr klein. Bei der Messung in situ fällt das Signal von Kalzit und Dolomit deutlich schwächer aus. Das Signal von

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlen-saurem Düngerkalk

Goethit und Dolomit ist in etwa mit dem Messergebnis des abgeschliffenen Materials zu vergleichen.

Die Messung am Rückstand der Elution lieferte dagegen ein Diffraktogramm, in dem keine Spuren von Kalzit und Dolomit zu erkennen sind (Abb. 9). Quarz ist dagegen offensichtlich auch hier recht dominant vertreten. Bei den restlichen Spitzen fällt die Zuordnung weniger eindeutig aus. Immerhin lassen sich einigermaßen gute Übereinstimmungen mit den Referenzlinien von Goethit, Hämatit, Ferrihydrit sowie Skorodit finden.

3.4.4 Elektronenstrahl-Mikrosonde

Da die quantitativen EMS-Messungen aufgrund der relativ unebenen Probenoberfläche mit einigen Unsicherheiten behaftet waren, wurden nur die Ergebnisse zur Auswertung verwendet, bei denen die Summe aller gemessenen Anteile in Gew.-% um weniger als 25% von 100% abwich. Dies war bei jeweils 23 Fe-reichen und Mn-reichen Punkten der Fall. Weiterhin wurden sechs Fe-reiche und drei Mn-reiche Punkte aufgrund uneindeutiger Fe/Mn-Verhältnisse von der Auswertung ausgeschlossen. Die Ergebnisse, die als Gewichtsanteile der im Messprogramm definierten Oxide vorlagen, wurden in Gewichtsanteile der jeweiligen Elemente umgerechnet. Diese sind in Tab. 7 dargestellt.

Tab. 7: Aus EMS-Messungen bestimmte Konzentrationen (Mittelwert und Standardabweichung) ausgewählter Elemente in je 17 Fe-reichen und 20 Mn-reichen Punkten [Gew.-%].

	Ca	Mg	Fe	Mn	Ba	Al	Si	Ti	As	Cr	Cu
Mn-reich MW	2,6	2,0	2,1	41,6	9,2	0,3	0,3	0,09	0,11	0,011	11,1
Mn-reich Stabw.	2,5	2,3	1,7	8,2	3,5	0,3	0,2	0,05	0,05	0,004	3,7
Fe-reich MW	6,7	1,9	18,9	1,4	0,9	0,8	2,2	0,03	1,09	0,005	4,1
Fe-reich Stabw.	5,5	2,1	4,6	1,7	0,5	0,6	1,6	0,02	0,58	0,004	1,7

Die aufgrund von EDS-Spektren erfolgte Zuordnung von Messpunkten als Fe-reich bzw. Mn-reich wird durch die gemessenen Fe- und Mn-Gehalte bestätigt und zumindest durch ungefähre quantitative Werte (fast 20% Fe bzw. >40% Mn) ergänzt. Die Mn-reichen Punkte enthalten im Mittel deutlich höhere Ba-Konzentrationen als die Fe-reichen (>9% im Vergleich zu knapp 1%) und eine auffällig hohe Cu-Konzentration von >11% (Fe-Punkte knapp über 4%). Dagegen weisen die Fe-reichen Punkte mit >1% deutlich höhere As-Gehalte auf als die Mn-reichen (0,1%). Aus den relativ hohen Standardabweichungen für alle Elemente ist zu erkennen, dass zwischen den einzelnen Messpunkten eine hohe Variabilität besteht. Diese ist sicher nicht nur auf mineralogische und chemische Eigenschaften der Dendriten zurückzuführen, sondern auch auf die Unebenheit der Probenoberfläche, so dass die hier aufgeführten Werte nicht als präzise Messwerte sondern als ungefähre Quantifizierung betrachtet werden sollten.

Die Ergebnisse der Flächenanalysen sind in Abb. 10 dargestellt. Darin ist auch ein Rückstreuungsbild enthalten, bei dem die Signale beider Detektoren subtrahiert wurden, so dass die Topographie der Probenoberfläche deutlich sichtbar wird (TP). Ansonsten zeigen die Abbildungen die relativen Intensitäten (Zählraten) für die Elemente Mn, Cu, Fe, As, Ca und C.

Die erfasste Probenfläche enthält im Zentrum eine zusammenhängende Manganoxid-Fläche von ca. 250×100 µm² Größe, die von Eisenoxid umgeben ist. Darin liegen weitere kleine Flächen von Manganoxid. Am linken und am unteren Bildrand befinden sich Flächen ohne Dendriten, so dass ein hoher Ca-Gehalt und fast kein Fe und Mn gemessen wurde.

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlenstoffreichem Düngerkalk

Die räumliche Verteilung der Elementgehalte ist auf den Abbildungen deutlich zu sehen. Die Bereiche, in denen bestimmte Elemente dominieren, sind klar gegeneinander abgegrenzt. Kupfer ist sowohl in den Fe-reichen als auch in den Mn-reichen Flächen vorhanden, in letzteren aber deutlich höher konzentriert. Bei Arsen verhält es sich umgekehrt, es zeigt fast genau die gleiche Intensitätsverteilung wie Eisen. Auch im Manganoxid ist es in relativ geringen Konzentrationen vorhanden. Der deutliche Intensitätsunterschied im unteren Bereich der Mn-reichen Fläche dürfte auf topographische Effekte zurückzuführen sein. Der streifenförmige Bereich mit geringerer Intensität ist relativ stark geneigt, wie auf dem TP-Bild zu erkennen

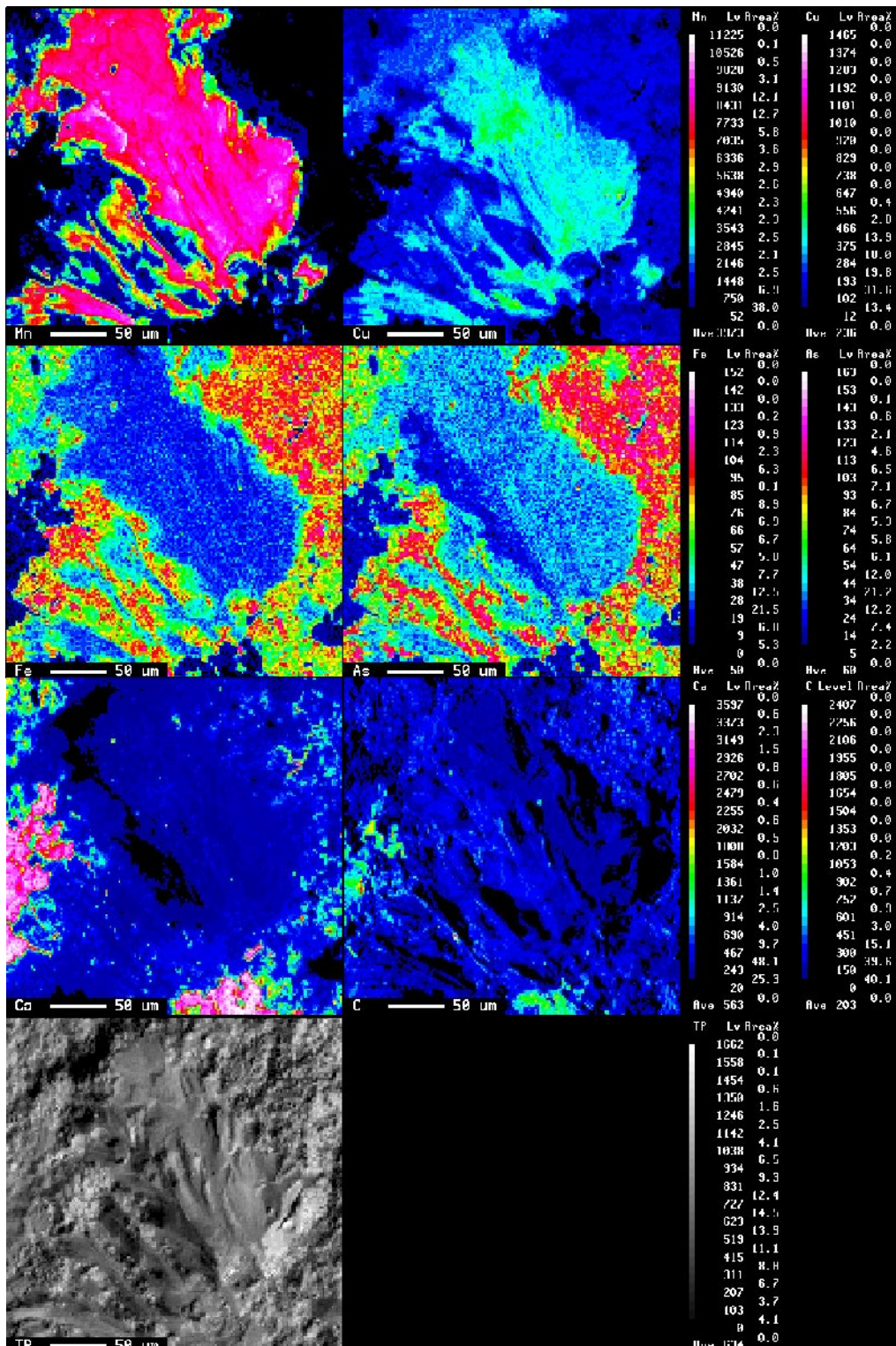


Abb. 10: Ergebnisse der EMS-Flächenanalysen.

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlensaurem Düngerkalk

ist; offensichtlich ergibt sich aus dem Blickwinkel des für die Mn-Messung verwendeten Detektors und der Neigung der Probenoberfläche ein verminderter Strahlungseinfall.

Die Ergebnisse der Flächenanalysen sind zwar nur halbquantitativ zu interpretieren, sie ergänzen aber den Befund der zuvor dargestellten quantitativen Messungen durch die flächenhafte Darstellung der Elementgehalte, wodurch die Vergesellschaftung der Elemente verdeutlicht wird.

3.4.5 XANES/EXAFS

3.4.5.1 Manganoxid-Konkretion, Mn-K-Kante

Bei der Auswertung der EXAFS-Ergebnisse ist zu bedenken, dass die Fe-K-Kante (7112 eV) im EXAFS-Bereich der Messungen an der Mn-K-Kante liegt. Daher werden zunächst die normierten Absorptionsspektren $\mu(E)$ betrachtet, wie sie nach Berechnung der Durchschnitte, Energiekalibrierung und Glitch-Korrektur in WinXAS vorlagen (Abb. 11). Fast alle Absorptionsspektren zeigen im Energiebereich um 7112 eV eine auffällige Spitze. Die meisten im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben waren Minerale natürlichen Ursprungs, bei denen eine Beimengung von Eisen zu erwarten ist. Am auffälligsten ist die Spitze im Spektrum der Manganoxid-Konkretion; sie hat deutlich die Form einer Absorptionskante. Auch die Spektren von Buserit, Hausmannit, Manganit und Pyrolusit weisen Spitzen auf, die eine *white line* von Eisen vermuten lassen. Bei den Spektren von Psilomelan (Schneeberg) und Romanechit (Romanèche) ist dagegen nur eine sehr kleine Kerbe zu sehen.

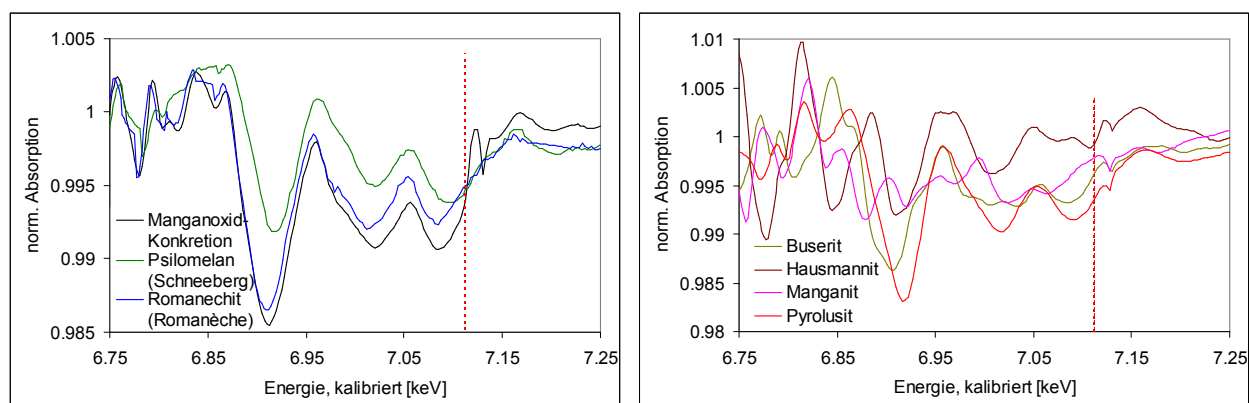


Abb. 11: EXAFS-Bereich der normierten Spektren der Manganoxid-Konkretion und Referenzproben. Die Lage der Fe-K-Kante ist durch eine rote gestrichelte Linie markiert.

In den Diagrammen der Wellenvektorfunktion $\chi(k) \cdot k^3$ (Abb. 12) erscheinen die genannten Spitzen sehr deutlich bei $k=12,5 \text{ \AA}^{-1}$. Aufgrund der Gewichtung mit k^3 wirken sich selbst kleine Unterschiede in diesem k -Bereich stark aus, so dass für den Fall einer Beeinflussung durch Eisen in der Probe eine deutliche Störung der Wellenvektorfunktion im Bereich $k > 12,2 \text{ \AA}^{-1}$ angenommen werden muss. Die Fourier-Transformation wurde daher auf den Bereich $k=2$ bis $12,2 \text{ \AA}^{-1}$ beschränkt. Dennoch zeigen die Diagramme einige klare Übereinstimmungen und Unterschiede zwischen den untersuchten Substanzen.

Insgesamt bestehen weitgehende Übereinstimmungen der Daten, sowohl in der Wellenvektorfunktion als auch in der Fourier-transformierten (FT), von der Manganoxid-Konkretion und von den Referenzproben Psilomelan (Schneeberg) sowie Romanechit (Romanèche). Insbesondere der nahezu identische Verlauf des imaginären Teils der FT deutet darauf hin, dass es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um die gleiche Substanz handelt. Die Frequenz und Amp-

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlenstoffreichem Düngerkalk

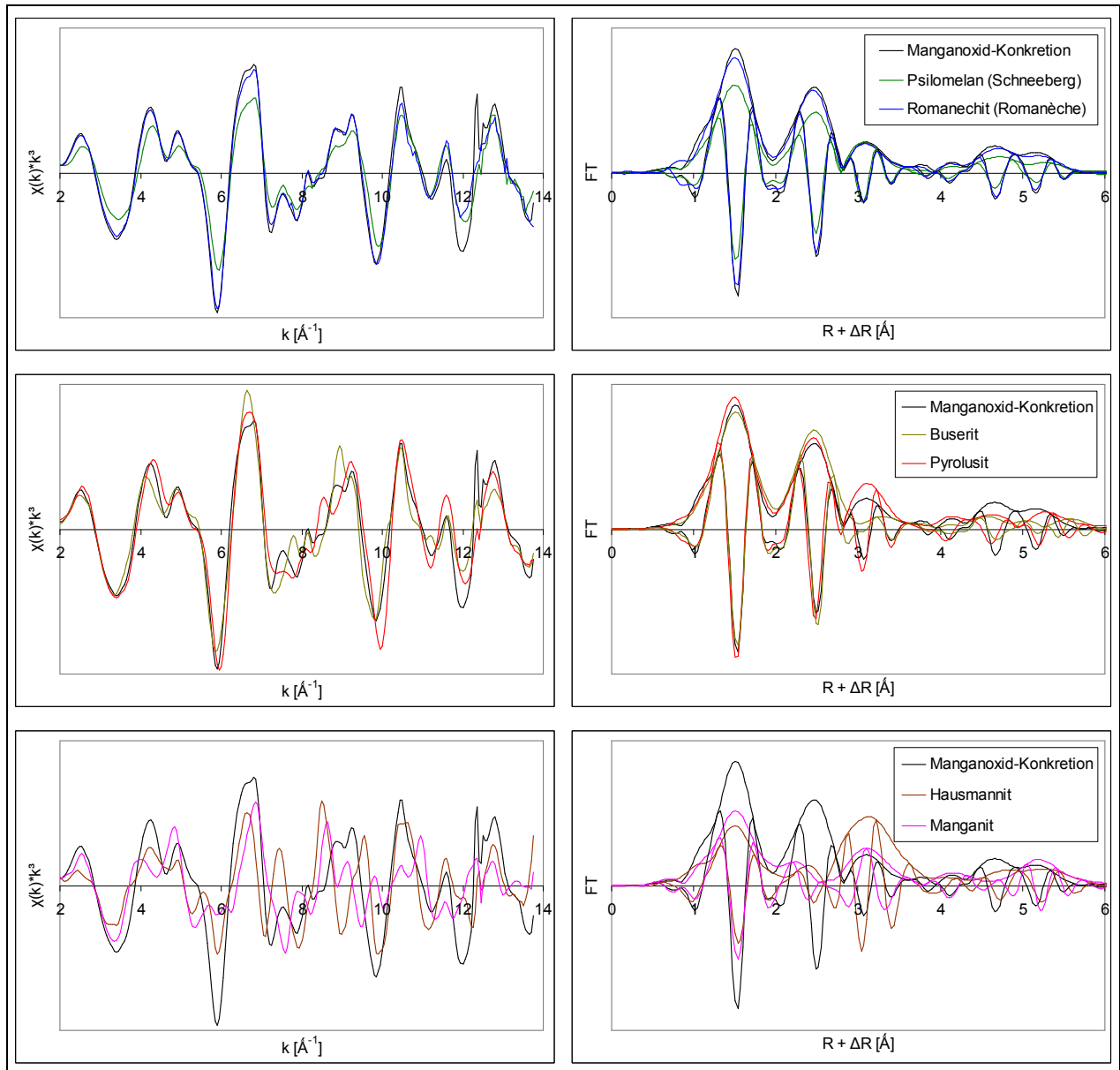


Abb. 12: mit k^3 gewichtete Wellenvektorfunktionen und Fourier-Transformierte (Betrag und imaginärer Teil, nicht phasenkorrigiert) der Spektren der Manganoxid-Konkretion und der Referenzproben.

litute des imaginären Teils hängen besonders empfindlich von der Art und Entfernung der Nachbaratome ab (z.B. Marcus et al. 2004a). Die Daten der Probe Psilomelan (Schneeberg) weisen allerdings besonders im niedrigen k -Bereich eine geringere Amplitude sowie eine leichte Phasenverschiebung im hohen k -Bereich auf. Dies lässt vermuten, dass diese Probe etwas anders beschaffen ist als die beiden anderen. Mischformen mehrerer Manganoxid-Mineralen sind bei natürlichen Proben eine häufige Erscheinung.

Die Spektren der Referenzproben Buserit, Pyrolusit, Hausmannit und Manganit unterscheiden sich dagegen deutlich von denen der Manganoxid-Konkretion. In der Wellenvektorfunktion liefern Unterschiede in bestimmten Bereichen direkte Hinweise auf die Probensubstanz (McKeown & Post 2001, Manceau et al. 2004). Besonders auffällig ist der Bereich um $k=6,7 \text{ \AA}^{-1}$; dort ist bei allen Romanechit-Proben eine Kerbe zu sehen, die durch Überlagerung verschiedener Frequenzen entsteht. Bei allen anderen Proben tritt diese Überlagerung nicht auf. Sie ist

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlensaurem Düngerkalk

ein Anzeichen für den hohen Grad der Polymerisation von MnO_6 -Oktaedern, der aufgrund der Tunnelstruktur von Romanechit vorliegt (Manceau & Combes 1988).

Weitere deutliche Unterschiede sind im Bereich von $k=7,2$ bis $9,3 \text{ \AA}^{-1}$ sichtbar, in dem $\chi(k) \cdot k^3$ bei fast allen Substanzen stufenweise ansteigt. Dieser Bereich ist charakteristisch für Mn-Oxide und kann zur Unterscheidung verschiedener Typen verwendet werden, da er empfindlich auf unterschiedliche Gehalte und Anordnungen von Mn^{3+} in der Manganschicht reagiert (Manceau et al. 2004). Während die Manganoxid-Konkretion und alle Romanechit-Proben einen sehr ähnlichen Verlauf in diesem Bereich aufweisen, sind die deutlichen Unterschiede bei allen anderen Proben ein klarer Hinweis auf deren unterschiedliche Zusammensetzung. Auch Betrag und imaginärer Teil der FT zeigen andere Verläufe.

Für die Daten der Manganoxid-Konkretion wurde ein Parameter-Fit mit einem Kristallstrukturmodell von Romanechit (Turner & Post 1988) durchgeführt. Dabei handelt es sich um eine Tunnelstruktur, ähnlich wie Hollandit und Todorokit, jedoch aus 2×3 MnO_6 -Oktaedern aufgebaut. Für Barium wurde ein Besetzungsfaktor von 0,33 gefunden; der (fast) gleiche Kristallgitterplatz wird sonst von Wasser-Sauerstoff (OH) mit einem Besetzungsfaktor von 0,59 eingenommen (Turner & Post 1988). Daher wurden zwei Kristallstrukturmodelle erstellt, aus denen die Streupfade Mn-Ba bzw. Mn-OH berechnet und bei der Parameteranpassung mit den entsprechenden Gewichtungsfaktoren verwendet wurden.

Die Fitting-Prozedur wurde mit Artemis durchgeführt. Sie erfolgte im R-Raum ($R=1$ bis 4) für die k -Gewichtungen 2 und 3 gleichzeitig, um Abhängigkeiten des Fits von der k -Gewichtung und Korrelationen zwischen den Parametern zu minimieren. Der erste FEFF-Streupfad (Mn-O) wurde für Phasenkorrekturen verwendet, so dass die resultierende Abbildung des Betrags der FT als *radial distribution function* (RDF) angesehen werden kann. Für alle Streupfade wurde die gleiche $E0$ -Verschiebung $\Delta E0$ angenommen. Für jede Schale wurde eine unabhängige Verschiebung ΔR und eine unabhängige Varianz σ^2 der theoretischen Streupfadlänge R_{eff} angenommen ($R = R_{\text{eff}} - \Delta R$). Der Dämpfungsfaktor S_0^2 wurde zunächst auf 0,9 festgesetzt und dann zur Anpassung freigegeben. Die Koordinationszahlen N aller Schalen wurden dem Modell entsprechend festgesetzt und im Fit nicht variiert. Da die Berücksichtigung von Mehrfachstreupfaden die Übereinstimmung eher verschlechterte als verbesserte, wurden nur Einfachstreupfade berücksichtigt. Das Ergebnis des Fits ist in Abb. 13 dargestellt. Die dabei ermittelten Parameter sind in Tab. 8 aufgeführt.

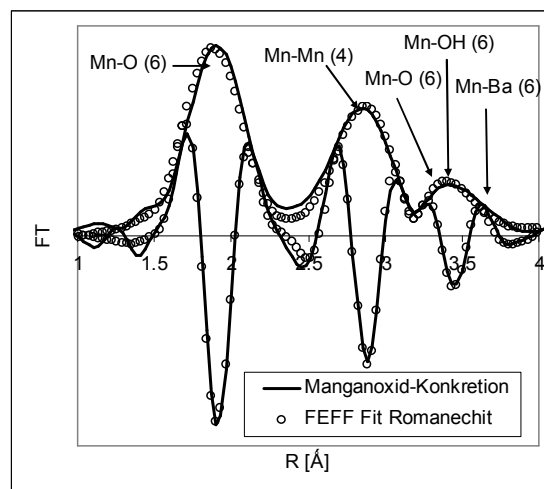


Abb. 13: Betrag und imaginärer Teil der Fourier-Transformierten (RDF) der Manganoxid-Konkretion und FEFF-Fit von Romanechit.

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlen-saurem Düngerkalk

Durch die Phasenkorrektur anhand des ersten FEFF-Streupfades werden die Maxima der RDF um ca. +0,4 Å verschoben. Aus den Ergebnissen ist eine gute Übereinstimmung zwischen dem Modell und den Messdaten zu erkennen. Die Abstände R_{eff} mussten für einige Schalen korrigiert werden, besonders für Mn-Mn, Mn-Ba und Mn-OH. Die zuletzt genannten beiden Schalen weisen eine relativ hohe Varianz σ^2 des Abstands auf, was auf eine relativ geringe Ordnung hinweist; angesichts der Variabilität natürlich vorkommender Romanechit-Varianten ist dies zu erwarten (Turner & Post 1988). Die σ^2 -Werte des FEFF-Modells sind ebenso wie die Besetzungsfaktoren von Ba bzw. OH auf die Probe abgestimmt, aus der die Literaturdaten gewonnen worden waren. Sie sind somit nicht unbedingt auch für jede andere Probe anwendbar. Die Mn-O-Schale bei ~3,42 Å zeigt einen sehr niedrigen σ^2 -Wert, was als Hinweis auf eine höhere Koordinationszahl gedeutet werden kann. Auch dies ist als Ausdruck unterschiedlicher mineralogischer Varianten zu verstehen.

Tab. 8: Ermittelte Parameter für den FEFF-Fit von Romanechit mit den Messdaten der Manganoxid-Konkretion. Für alle Streupfade wurden die Werte $S_0^2 = 0,627$ und $\Delta E_0 = -3,0327$ eV ermittelt. Der R-Faktor betrug 0,0194.

Streupfad	N	σ^2	R_{eff} [Å]	ΔR [Å]	R [Å]
Mn-O	6	0,0034	1,9040	-0,0026	1,9015
Mn-Mn	4	0,0049	2,9602	-0,0595	2,9007
Mn-O	6	0,0002	3,4320	-0,0134	3,4186
Mn-Ba	6	0,0138	3,8631	0,0841	3,9472
Mn-OH	6	0,0126	3,7552	-0,0525	3,7027

3.4.5.2 Manganoxid-Konkretion, As-K-Kante

Aus den Messdaten können nach genauer Energiekalibrierung über die Ermittlung der Kantenlage E_0 Erkenntnisse über die Oxidationsstufe von Arsen in den Proben gewonnen werden. Hierzu wird der XANES-Bereich 11850 bis 11910 eV betrachtet. Die entsprechenden Spektren aus den Messungen der Manganoxid-Konkretion sowie diverser Referenzmaterialien sind in Abb. 14 wiedergegeben. Die Lage von E_0 wurde jeweils als die Hälfte des auf 1 normierten Kantensprungs ermittelt. Die Werte sind in Tab. 9 aufgeführt.

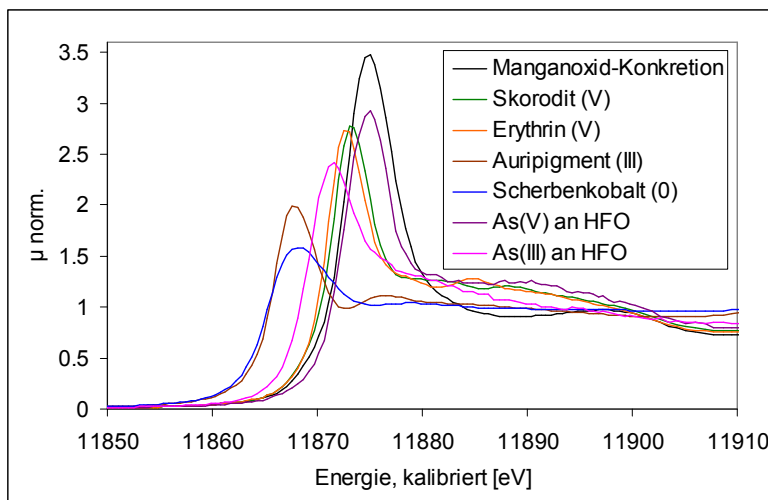


Abb. 14: Energiekalibrierte und normierte As-XANES-Spektren der Manganoxid-Konkretion und Referenzproben.

Tab. 9: Lage von E_0 der energiekalibrierten und normierten As-XANES-Spektren der Manganoxid-Konkretion und Referenzproben in aufsteigender Reihenfolge.

Probe	E_0 [eV]
Scherbenkobalt (⁰)	11863,7
Auripigment (³⁺)	11864,0
As ³⁺ an HFO	11867,0
Erythrin (⁵⁺)	11868,6
Skorodit (⁵⁺)	11868,6
Manganoxid-Konkretion	11869,1
As ⁵⁺ an HFO	11869,9

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlenstoffreichem Düngerkalk

Als Referenzmaterialien wurden verschiedene natürliche Arsen-Mineralien verwendet sowie synthetische Proben von Ferrihydrit (HFO) mit sorbiertem As^{5+} bzw. As^{3+} , deren XANES-Spektren bereits anderweitig gemessen worden waren (Köber et al. 2005).

Die Spektren und die E_0 -Werte zeigen deutlich den bekannten Zusammenhang zwischen der Oxidationsstufe von Arsen und der Lage der Absorptionskante E_0 (z.B. Foster et al. 1998, Köber et al. 2005): Je höher die Oxidationsstufe, desto höher ist auch E_0 und desto weiter rechts im Diagramm liegt die Absorptionskante. Während E_0 von dreiwertigen Verbindungen zwischen 11864 und 11867 eV liegt, beträgt sie für fünfwertige Verbindungen 11869 bis 11870 eV. Das Spektrum der Manganoxid-Konkretion weist einen E_0 -Wert von 11869,1 eV auf, was ein deutlicher Hinweis auf eine fünfwertige Verbindung ist. Auch die Form der Absorptionskante ist charakteristisch für As^{5+} -Verbindungen, die eine höhere und schmalere *white line* aufweisen als As^{3+} -Verbindungen (Foster et al. 1998).

Der EXAFS-Bereich der Spektren aus den Messungen der Manganoxid-Konkretion war aufgrund des geringen As-Gehalts so stark verrauscht, dass keine Auswertung möglich war.

3.4.5.3 Eisenoxid, Fe-K-Kante

Das braune, offensichtlich überwiegend aus Eisenoxid bestehende Material wurde einerseits durch eine Elution in 1 M HCl abgetrennt (siehe Abschnitt 3.3.2) und nach Durchführung der Röntgendiffraktometrie-Messungen (s.o.) als homogene Pulvertablette für EXAFS-Messungen in Transmission verwendet. Andererseits wurden braune Bereiche einer Spaltfläche (Abb. 3) mittels Mikropunkt-XAS im Fluoreszenzmodus *in situ* analysiert (Abschnitt 3.3.5). Die Ergebnisse werden im Folgenden gemeinsam dargestellt. Nicht abgebildet werden die Messdaten von einem Mn-reichen Punkt, an dem nur ein sehr verrauschtes Spektrum an der Fe-K-Kante gewonnen werden konnte. Der dennoch deutlich sichtbare Kantensprung beweist aber, dass an dem Punkt kein reines Mn-Oxid gemessen wurde. Zum Vergleich wurden auch Messdaten verschiedener Referenzmaterialien (Goethit und Ferrihydrit) verarbeitet: Goethit aus der Farrel Lytle Memorial Database⁶⁾ und Goethit, 2-Linien-Ferrihydrit sowie 6-Linien-Ferrihydrit aus der Sammlung von Referenzspektren an der ALS Beamline 10.3.2⁷⁾. Weitere Referenzspektren, die aufgrund der deutlichen Abweichung von den Probenspektren hier nicht betrachtet werden, stammten von den Mineralen Hämatit, Ferrosmechtit, Nontronit und Lepidokrokit. Diese konnten somit in der Probe nicht nachgewiesen werden.

Die energiekalibrierten und auf einen Kantensprung von 1 normierten $\mu(E)$ -Spektren im XANES-Bereich (7110 bis 7160 eV) sowie deren erste Ableitung nach der Energie sind in Abb. 15 dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Spektren vertikal versetzt.

Alle Spektren zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf, nur die aus der Elution gewonnene Probe führte zu einer etwas höheren *white line* mit einem steileren Verlauf kurz vor dem Maximum. Da dieses Spektrum als einziges an einer anderen Beamline aufgenommen wurde, sind Einflüsse der unterschiedlichen Messeinstellungen auf den Spektrenverlauf wahrscheinlich.

Die Lage der Absorptionskante (Hälfte des Kantensprungs) liegt bei allen Spektren zwischen 7122,6 eV (2L-Ferrihydrit) und 7123,2 eV (6L-Ferrihydrit). In den XANES-Spektren ist keine Schulter in der Absorptionskante zu sehen, die in der ersten Ableitung zu zwei ausgeprägten Maxima bei ca. 7122 und 7129 eV führen würde (Manceau & Gates 1997). Dies wäre ein Anzeichen für tetraedrische Koordination (z.B. FePO_4 , FeCO_3 , Fe_3O_4). Die hier vorliegende breite Form des Maximums der ersten Ableitung mit dem steilen Abfall nach 7126 eV deutet vielmehr auf oktaedrische Koordination hin. Auch der Vorkantenpeak ist charakteristisch für oktaedrisch koordiniertes Fe; seine Position lässt Rückschlüsse auf die Oxidationsstufe zu

⁶⁾ Quelldatei feooh.036, geladen am 10.4.06 von http://ixs.iit.edu/database/data/Farrel_Lytle_data

⁷⁾ Zur Verfügung gestellt von T. Borch, C. Hansel, S. Benner, B. Bostick, D. Bond, S. Fendorf und M. Marcus

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlenstoffreichem Düngerkalk

(Manceau et al. 1992, Bajt et al. 1994). Bei allen hier dargestellten Spektren befindet sich der Vorkantenpeak zwischen 7113 und 7114 eV, was ein klarer Hinweis auf Fe^{3+} ist. Bei zweiwertigen Fe-Verbindungen träte der Vorkantenpeak bei ~ 2 eV niedrigeren Energien auf.

Im Vergleich mit den Referenzspektren und entsprechenden veröffentlichten Spektren (Manceau & Gates 1997, Hansel et al. 2001) zeigt sich eine weitgehende Übereinstimmung des Verlaufs der ersten Ableitung mit dem von Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$, oktaedrisch, Fe^{3+}).

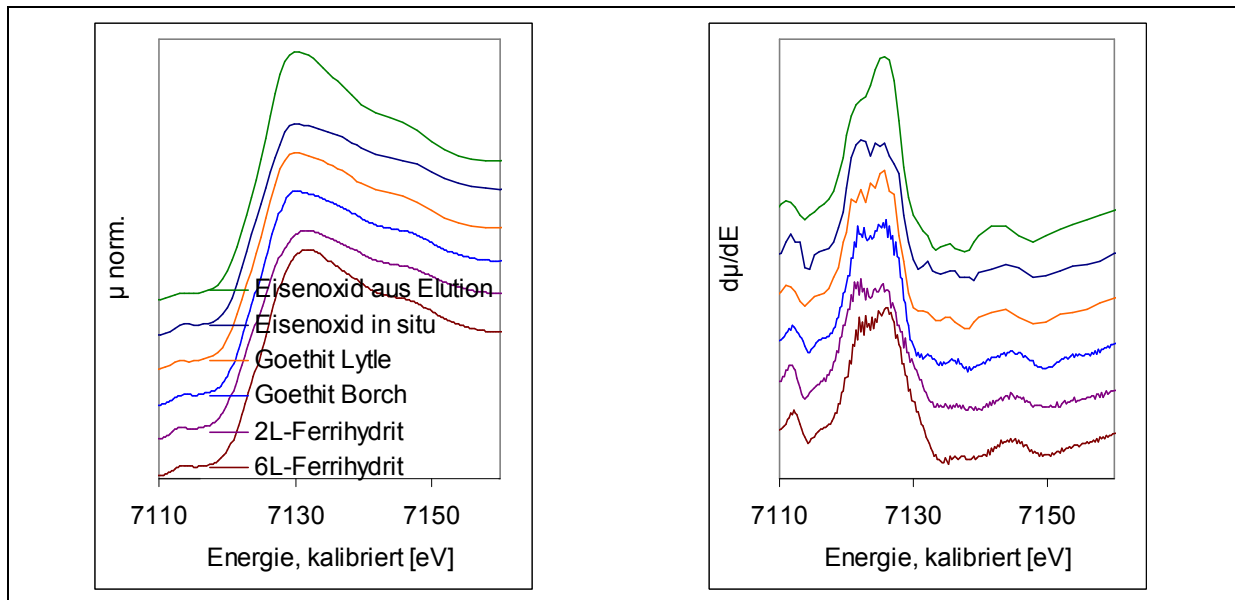


Abb. 15: Normierte Fe-XANES-Spektren der Eisenoxid-Proben und diverser Referenzproben sowie deren erste Ableitung nach der Energie.

Der in Abb. 16 dargestellte Vergleich der Wellenvektorfunktion mit verschiedenen Referenz- und Literaturdaten (z.B. Suzuki et al. 2001, Châtellier et al. 2004) liefert weitere deutliche Hinweise auf Goethit. Teilweise sind auch weitgehende Ähnlichkeiten mit Ferrihydrit-Spektren festzustellen ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5(\text{H}_2\text{O})$); diese zeigen jedoch insbesondere in den Bereichen um $k=4 \text{ \AA}^{-1}$, $k=5 \text{ \AA}^{-1}$ und $k=7,5 \text{ \AA}^{-1}$ einen meist deutlich abweichenden Verlauf.

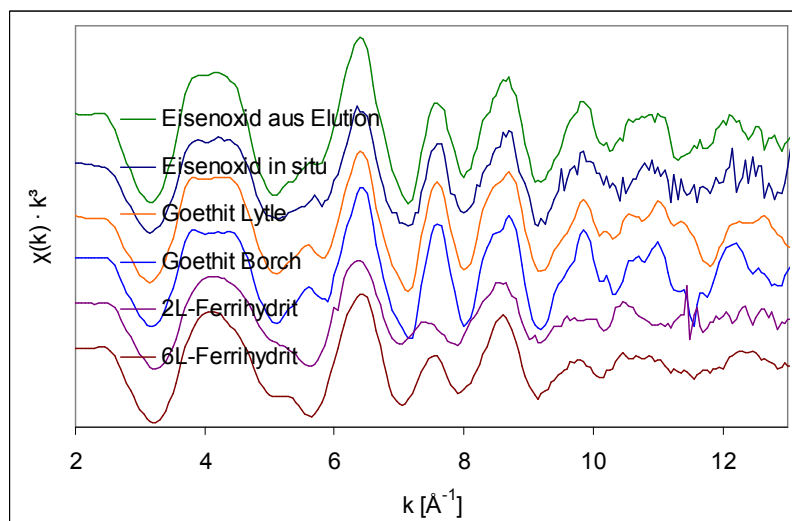


Abb. 16: Wellenvektorfunktion der Fe-EXAFS-Messungen der Eisenoxid-Proben und diverser Referenzproben.

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlenurem Düngkalk

Für eine quantitative Abschätzung der Zusammensetzung wurden die Funktionen $\chi(k) \cdot k^3$ mehrerer Referenzmessungen als Linearkombinationen im k -Bereich 3 bis 11 \AA^{-1} an die Messdaten angepasst (LC Fit). Die Berechnungen mit Athena und mit LSFITXAFS ergaben gut übereinstimmende Ergebnisse. Sie sind in Abb. 17 wiedergegeben.

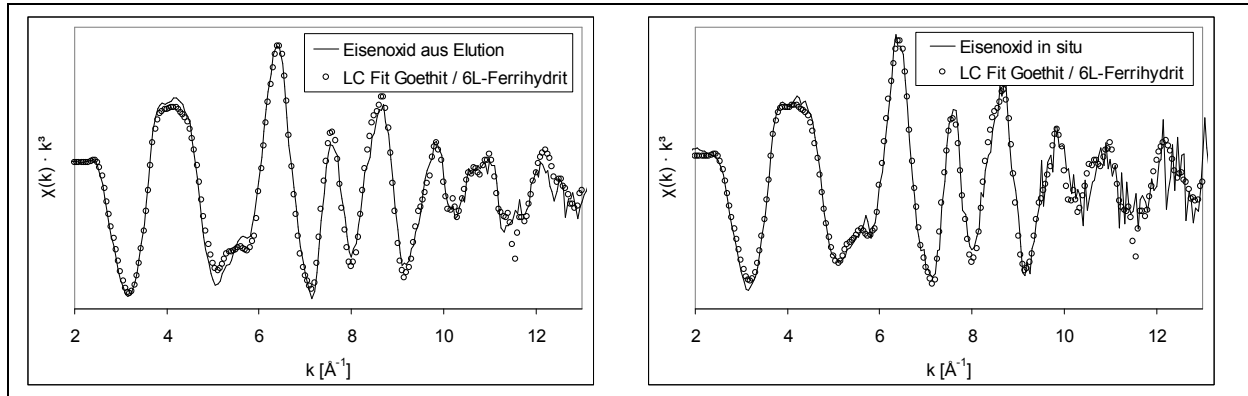


Abb. 17: Ergebnisse der Linearkombinationen der Wellenvektorfunktionen von Referenzproben in Anpassung an die Messdaten von Eisenoxid aus Elution (links) und in situ (rechts).

Die LC Fits mit den Wellenvektorfunktionen beider Proben ergaben die beste Übereinstimmung mit Mischungen von Goethit (Borch) und 6L-Ferrihydrit. Als Einzelkomponente zeigte Goethit (Lytle) die beste Übereinstimmung, doch die Hinzunahme von 6L-Ferrihydrit verbesserte sie deutlich, und die Verwendung der Daten von Goethit (Borch) anstelle der Daten aus der Lytle Database führte zu einer weiteren Verbesserung der LC Fits. Für 2L-Ferrihydrit ergaben sich in keinem Fall nennenswerte Anteile. Folgende Werte wurden berechnet:

- Eisenoxid aus Elution:
70% Goethit, 51% 6L-Ferrihydrit, Summe der Abweichungsquadrate = 28
- Eisenoxid in situ:
61% Goethit, 27% 6L-Ferrihydrit, Summe der Abweichungsquadrate = 21.

In beiden Fällen weicht die Summe der berechneten Anteile von 100% ab. Dies ist sehr wahrscheinlich auf Dickeeffekte und die unterschiedlichen Messmodi zurückzuführen. Die Messung der Eisenoxid-Dendriten in situ zeigt aufgrund von sog. Selbstabsorption⁸⁾ eine verringerte Amplitude der EXAFS-Schwingungen, daher ergibt sich als Summe der Komponenten ein Wert von nur 88%. Die Messung des Eisenoxids aus der Elution war im Transmissionsmodus durchgeführt worden; gegenüber den Referenzproben, die im Fluoreszenzmodus gemessen worden waren, führt die höhere Amplitude zu einem Summenwert von 121%.

Als Verhältnis Goethit/Ferrihydrit ergibt sich für den Elutionsrückstand 1,4 und für die Dendritfläche 2,3. Dieser Unterschied ist sicher nicht nur durch die Probenpräparation zu erklären, sondern auch durch die unterschiedliche Vergleichbarkeit mit den Referenzdaten.

Eine gute Übereinstimmung mit den Referenzdaten von Goethit zeigt sich auch in der FT, insbesondere in der weitgehend genauen Übereinstimmung des imaginären Teils (Abb. 18). Die Ferrihydrit-Referenzproben weisen dagegen deutliche Unterschiede sowohl untereinander als auch zu den untersuchten Proben auf.

Das auf der Spaltfläche in situ gemessene braune Material ist nach den vorliegenden Ergebnissen nicht völlig identisch mit dem, was durch die Elution mit HCl aus dem Düngkalkpul-

⁸⁾ „Selbstabsorption“ ist der für diesen Effekt gebräuchliche Begriff. Er ist eigentlich irreführend, da nicht die Fluoreszenzstrahlung absorbiert wird, die ja eine Energie unterhalb der Absorptionskante aufweist. Der Effekt beruht auf der verstärkten Absorption der einfallenden Strahlung. „Überabsorption“ wäre treffender, ist aber nicht gebräuchlich (Meitzner & Fischer 2002).

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlen-saurem Düngerkalk

ver-gewonnen wurde, doch in beiden Fällen handelt es sich offensichtlich um eine Mischung von Goethit und Ferrihydrit, wobei Goethit überwiegt.

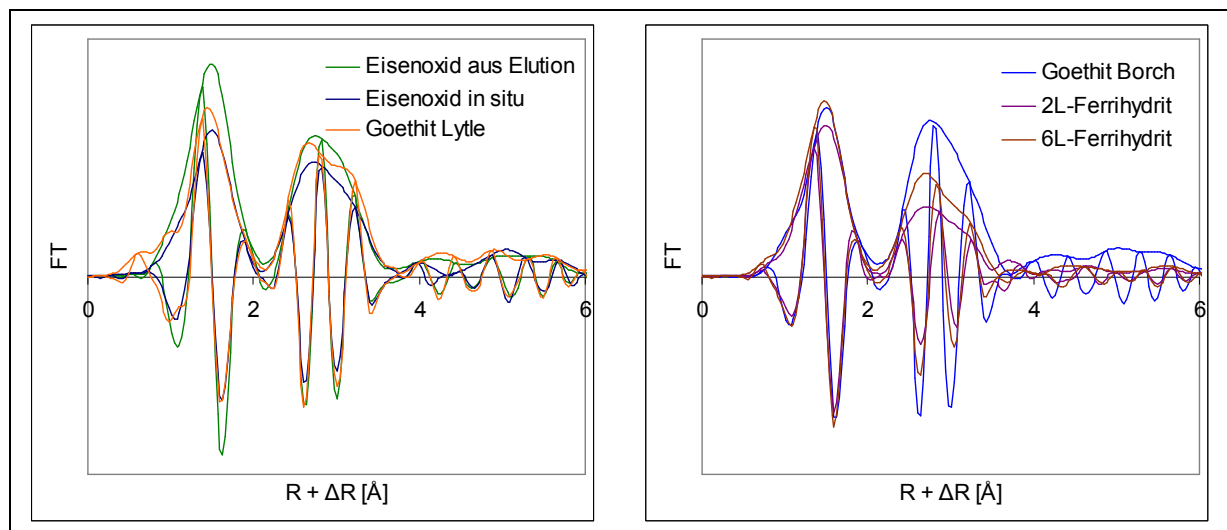


Abb. 18: Fourier-Transformierte (Betrag und imaginärer Teil, nicht phasenkorrigiert) der Fe-EXAFS-Spektren der Eisenoxid- und Referenzproben.

Auf eine FEFF-Modellierung und Anpassung der Parameter wurde in diesem Fall verzichtet, da die Oxidphase durch die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie und der EXAFS-Linearkombination mit guter Übereinstimmung charakterisiert werden konnte. Ein wesentlicher Beitrag von Arsen zum Verlauf der Spektren ist nicht zu erwarten. Waychunas et al. (1993) zeigten, wie sich das As/Fe-Molverhältnis auf den Betrag der FT auswirkt. Eine Reduzierung des zweiten Maximums durch destruktive Interferenz der zurückgestreuten Photoelektronenwellen von Fe- und As-Nachbaratomen ist im vorliegenden Fall nicht zu erkennen, was auf ein relativ niedriges As/Fe-Molverhältnis ($<0,1$) schließen lässt. Das Molverhältnis im Düngerkalk betrug $4,7 \cdot 10^{-3}$, im Elutionsrückstand $7,9 \cdot 10^{-3}$ (siehe Abschnitt 3.4.1); für die Dendritfläche ist eine ähnliche Größenordnung zu erwarten.

3.4.5.4 Eisenoxid, As-K-Kante

Analog zur Untersuchung des Arsens in der Manganoxid-Konkretion (siehe Abschnitt 3.4.5.2) wird zunächst der XANES-Bereich betrachtet. In Abb. 19 sind die bereits in Abb. 14 gezeigten Referenzspektren zu sehen, hier zusammen mit dem Spektrum der Probe aus dem Rückstand der Elution von Kalksteinpulver mit 1 M HCl. Die entsprechenden E_0 -Werte, ermittelt als die Hälfte des Kantensprungs, sind (analog zu Tab. 9) in Tab. 10 aufgeführt.

Die Messungen am Dendritenmaterial in situ erfolgten mittels Mikropunkt-XAS. Hier werden die Ergebnisse von vier Messpunkten präsentiert, die auf einer μ -XRF Map nach ihren jeweiligen Elementgehalten ausgewählt worden waren (Abb. 20). Die Punkte 1 und 4 enthielten relativ hohe Konzentrationen von Fe und As, die Punkte 2 und 3 enthielten weniger Fe und bestanden hauptsächlich aus Mn (dunkelgraue Bereiche auf Abb. 3).

Diese Messungen sind aufgrund der unterschiedlichen Messbedingungen nicht unmittelbar vergleichbar mit denen des Elutionsrückstands. Die XANES-Spektren der beiden Fe-reichen und der zusammengefassten Mn-reichen Punkte werden daher separat in Abb. 20 gezeigt. Die Spektren wurden jeweils aus den Durchschnittswerten mehrerer Messungen an den Punkten gebildet.

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlen-saurem Düngerkalk

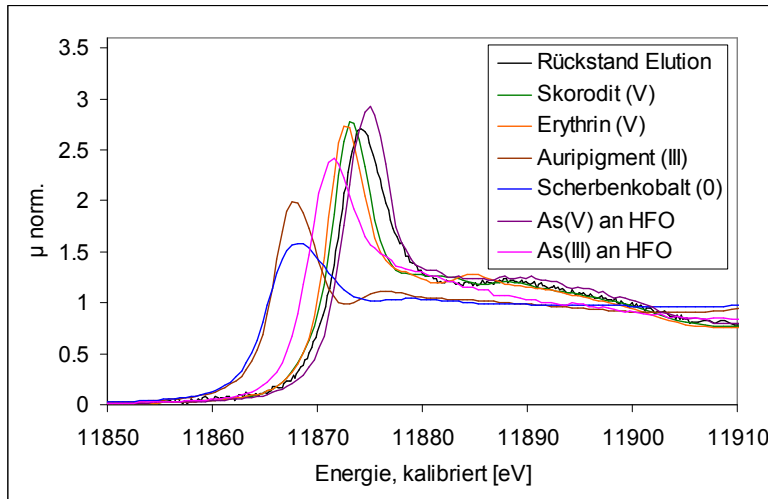


Abb. 19: Energiekalibrierte und normierte As-XANES-Spektren des Elutionsrückstands und Referenzproben.

Tab. 10: Lage von E0 der energiekalibrierten und normierten As-XANES-Spektren des Elutionsrückstands und Referenzproben in aufsteigender Reihenfolge.

Probe	E0 [eV]
Scherbenkobalt (⁰)	11863,7
Auripigment (³⁺)	11864,0
As ³⁺ an HFO	11867,0
Erythrin (⁵⁺)	11868,6
Skorodit (⁵⁺)	11868,6
Rückstand d. Elution	11869,5
As ⁵⁺ an HFO	11869,9

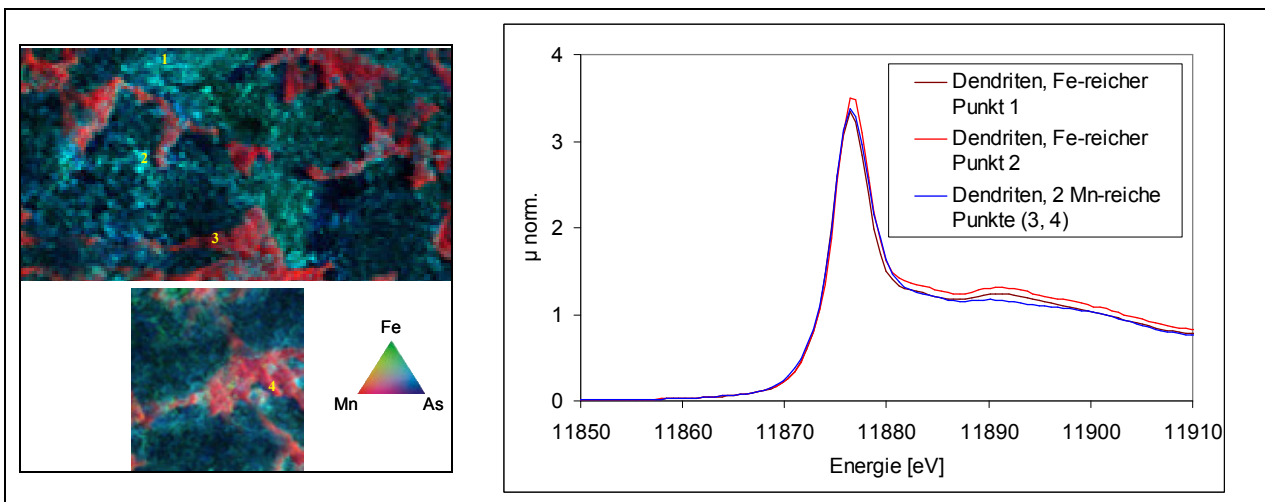


Abb. 20: links: μ -XRF Map der Dendritenoberfläche mit halbquantitativer Darstellung der Elementkonzentrationen und Bezeichnung der Messpunkte. Bildflächen: oben $3 \times 2 \text{ mm}^2$, unten $1 \times 1 \text{ mm}^2$. Rechts: Energiekalibrierte und normierte As- μ -XANES-Spektren aus den Mittelwerten mehrerer Messungen an den ausgewählten Punkten.

Bei den Mikropunkt-Messungen in situ ergeben sich als E0-Werte für beide Fe-reiche Punkte 11871,8 eV und für die zusammengefassten Mn-reichen Punkte 11871,6 eV. Der Unterschied ist minimal und liegt im Rahmen der Messgenauigkeit. Auch der Verlauf im Energiebereich oberhalb der *white line* weist nur sehr geringfügige Unterschiede auf. Gegenüber den Werten, die für den Elutionsrückstand, die Manganoxid-Konkretion und die Referenzsubstanzen ermittelt worden waren, scheinen die E0-Werte um ca. +2 eV verschoben, was vermutlich auf die unterschiedliche Kalibrierung und die verschiedenen Messmodi zurückzuführen ist. Für alle Proben ergibt sich das deutliche Muster von As⁵⁺ mit der Kantenenergie um 11870 eV und der schmalen und hohen *white line*.

Aufgrund der niedrigen As-Konzentration konnten die im Transmissions-Modus erzielten Messergebnisse der Probe aus dem Elutionsrückstand nicht im EXAFS-Bereich ausgewertet werden. Die Fluoreszenz-Spektren aus den Mikropunkt-Messungen der Dendriten in situ sind jedoch geeignet für EXAFS-Untersuchungen.

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlensaurem Düngerkalk

In Abb. 21 sind die EXAFS-Ergebnisse der Mikropunkt-Messungen als Wellenvektorfunktion und FT dargestellt. Die Spektren stimmen weitgehend überein und zeigen nur geringfügige Abweichungen in einzelnen Bereichen. Die Frequenz des imaginären Teils der FT stimmt sehr genau überein, nur die Amplitude zeigt vereinzelt leichte Unterschiede. Besonders deutlich ist die Abweichung im Bereich um 2,7 Å.

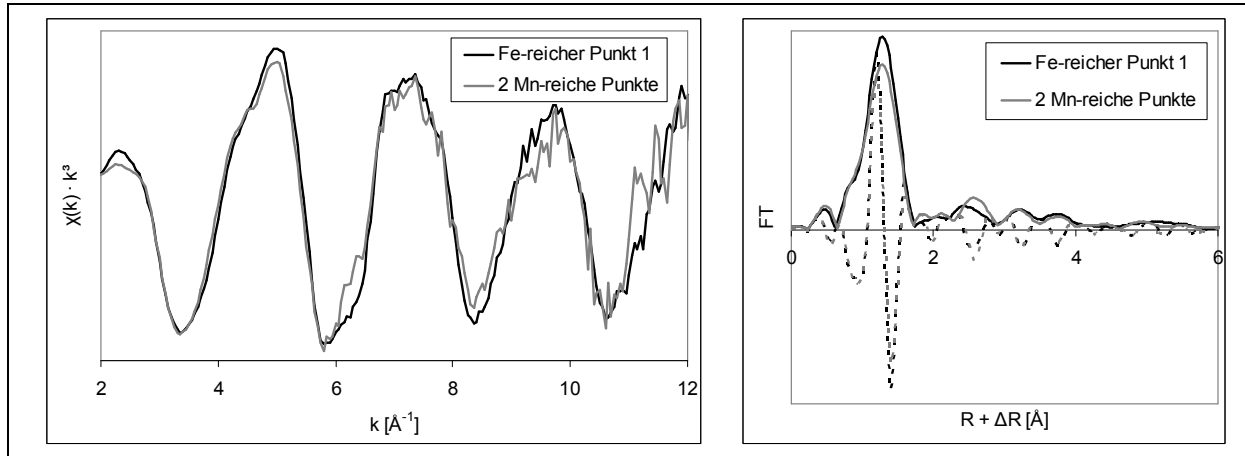


Abb. 21: Wellenvektorfunktion und Fourier-Transformierte (Betrag und imaginärer Teil, nicht phasenkorrigiert) der As-EXAFS-Spektren der Eisenoxid-Proben.

Für beide Spektren wurde ein Parameter-Fit mit einem Kristallstrukturmodell von Skorodit (Kitahama et al. 1975) durchgeführt. Dieses Modell wird oft für die Arbeit mit fünfwertigen Arsenverbindungen an Eisenoxiden verwendet, da seine AsO_4 -Tetraederstruktur meist sehr genau zur ersten Schale passt und die verschiedenen As-Fe-Streupfade ebenfalls als Grundlage zur Anpassung dienen können (z.B. Manceau 1995, O'Reilly et al. 2001, Arčon et al. 2005). Da an Mn-reichen Punkten auch Spektren an der Fe-K-Kante gemessen werden konnten und somit deren relativ hoher Eisengehalt belegt ist (siehe Abschnitt 3.4.5.3), wurde das gleiche Modell auch für die Messdaten dieser Punkte verwendet.

Die Fitting-Prozedur wurde mit Artemis durchgeführt. Sie erfolgte im R-Raum ($R=1$ bis 4) für die k -Gewichtungen 2 und 3 gleichzeitig. Der erste FEFF-Streupfad (As-O) wurde für Phasenkorrekturen verwendet. Aus diesem Streupfad wurde auch die $E0$ -Verschiebung $\Delta E0$ ermittelt, die anschließend für den gesamten Fit festgesetzt wurde. Für jede Schale wurde eine unabhängige Verschiebung ΔR der Streupfadlänge R_{eff} angenommen. Die Abstands-Varianz σ^2 der As-O-Schale wurde frei bestimmt, nachdem die Koordinationszahl $N = 4$ fest vorgegeben war. Für die As-Fe-Schalen wurde er zunächst auf 0,004 festgesetzt und die Koordinationszahlen zur Anpassung freigelassen, anschließend wurden die ermittelten N festgesetzt und die σ^2 frei bestimmt. Die beste Anpassung (geringster R-Faktor) ergab sich schließlich bei Festsetzung der optimierten σ^2 und freier Bestimmung der Koordinationszahlen. Der Dämpfungsfaktor S_0^2 wurde zunächst freigelassen und dann in allen Modellen auf 1 festgesetzt. Zunächst wurden nur Einfachstreupfade berücksichtigt, dann wurde die letzte Berechnung unter Einbeziehung der As-O-O-As-Mehrfachstreuung im Arsenat-Tetraeder wiederholt, was zu einer geringfügigen Verbesserung der Übereinstimmung führte (Verringerung des R-Faktors um 0,2%). Das Ergebnis der Fits ist in Abb. 22 dargestellt. Die dabei ermittelten Parameter sind in Tab. 11 aufgeführt.

Durch die Phasenkorrektur anhand des ersten FEFF-Streupfades werden die Maxima der RDF um ca. +0,4 Å verschoben. Aus den Ergebnissen ist eine gute Übereinstimmung zwischen dem Modell und den Messdaten zu erkennen. Das sehr dominante erste Maximum ist charakteristisch für As^{5+} -Verbindungen, ebenso wie die in der Anpassung ermittelten Parameter,

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlenstoffreichem Düngerkalk

also der Abstand von $\sim 1,7$ Å bei Koordinationszahl 4 (z.B. Waychunas et al. 1993, Fendorf et al. 1997, Foster et al. 1998, O'Reilly et al. 2001, Sherman & Randall 2003). As^{3+} -Verbindungen würden dagegen einen Abstand von $\sim 1,8$ Å bei Koordinationszahl 3 aufweisen (z.B. Manning et al. 1998, Ona-Nguema et al. 2005, Thoral et al. 2005).

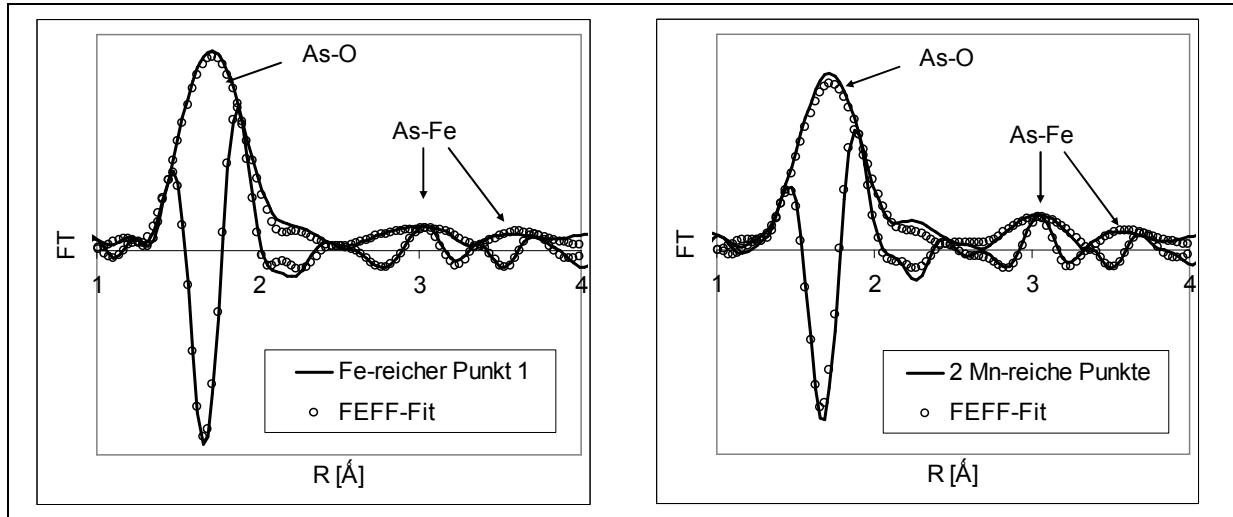


Abb. 22: Betrag und imaginärer Teil der Fourier-Transformierten (RDF) der Mikropunkt-Messungen in situ und FEFF-Fits.

Tab. 11: Ermittelte Parameter für die FEFF-Fits mit den Messdaten der Dendrit-Punkte in situ. Für alle Streupfade wurden die Werte $S_0^2 = 1$ und $\Delta E_0 = 8,5$ eV ermittelt.

Fe-reicher Punkt (R=0,0175)				Mn-reiche Punkte (R=0,0381)			
Streupfad	N	σ^2	R [Å]	Streupfad	N	σ^2	R [Å]
As-O	4,0	0,0024	1,69	As-O	4,0	0,0040	1,70
As-O-O-As	12,0	0,0024	3,10	As-O-O-As	12,0	0,0040	3,11
As-Fe	1,3	0,0091	2,75	As-Fe	1,5	0,0088	2,73
As-Fe	1,9	0,0095	2,92	As-Fe	2,6	0,0085	2,92
As-Fe	2,0	0,0092	3,57	As-Fe	2,1	0,0094	3,56

Die für die As-Fe-Streupfade ermittelten Parameter N und σ^2 können nur als Abschätzung verstanden werden, da keine vergleichbare Referenzmessung an einem bekannten Material zur Bestimmung der σ^2 erfolgt war und die ermittelten Abstände relativ stark von denen des Skorodit-Modells abweichen. So ist z.B. gut denkbar, dass die Abstandsvarianzen der As-Fe-Streupfade zu hoch sind, womit gleichzeitig auch die Koordinationszahlen zu hoch wären. Letztere sind durch EXAFS-Analysen ohnehin nur ungenau bestimmbar.

Dennoch ergeben die Fits einige deutliche Hinweise. Der Verlauf der RDF im Bereich ~ 3 Å konnte im Modell durch einen As-Fe-Streupfad nur unbefriedigend angenähert werden; erst bei Hinzunahme eines zweiten, etwas weiter entfernten Fe-Rückstreuers ergab sich eine gute Übereinstimmung. Der nachfolgende Bereich, in dem der imaginäre Teil der RDF noch gut definiert ist, konnte mit einem weiteren As-Fe-Streupfad angepasst werden. Für beide Spektren resultiert eine einfach koordinierte As-Fe-Schale bei $\sim 2,7$ Å und eine etwas höher (bis über zweifach) koordinierte bei $\sim 2,9$ Å. Eine dritte bei $\sim 3,55$ Å weist Koordinationszahlen von etwa 2 auf. Die Modellierung des Mehrfachstreupfads mit der Weglänge $\sim 3,1$ Å verändert das Ergebnis der Anpassung nur unwesentlich; sein Beitrag zur RDF ist sehr gering.

3.4.6 Versuche zur Mobilisation von Arsen in Boden

Zur Beurteilung der im Porenwasser gemessenen Konzentrationen von Arsen, Eisen und Mangan wurden zunächst deren Gehalte im Boden durch Gesamtaufschluss bestimmt (siehe Abschnitt 3.3.6). Aus der jeweils zugegebenen Menge Düngerkalk wurden außerdem die jeweils zu erwartenden Werte berechnet. Dabei wurde die aus drei luftgetrockneten Proben bestimmte Lagerungsdichte des Bodens von $0,82 \text{ g/cm}^3$ zugrunde gelegt. Die gemessenen und berechneten Werte sind in Tab. 12 angegeben.

Der Arsengehalt des unbehandelten Bodens liegt im Bereich natürlicher Hintergrundwerte (Bissen & Frimmel 2003). Für alle drei Elemente gilt, dass durch die Zugabe von Düngerkalk ihre Konzentration im Boden nicht wesentlich erhöht wird. Teilweise ergeben sich sogar niedrigere Werte, was im Fall von Arsen offenbar durch Messungenauigkeiten bedingt ist. Für Eisen ist ein Verdünnungseffekt zu erwarten, da der Fe-Gehalt im Düngerkalk niedriger ist als im Boden.

Tab. 12: Im Gesamtaufschluss der Bodenproben gemessene Gehalte von As, Fe und Mn. Für die gekalkten Proben sind auch die laut Berechnung erwarteten Werte (erw.) angegeben.

Probe	Boden ohne Kalk		mit Düngerkalk 8 g/L			mit Düngerkalk 80 g/L		
	Anzahl Einzelproben							
	MW	Stabw.	MW	Stabw.	erw.	MW	Stabw.	erw.
As [mg/kg]	8,03	0,91	5,61	0,55	8,61	9,72	2,89	9,10
Fe [g/kg]	14,9	2,97	11,5	0,28	14,8	11,5	0,51	13,6
Mn [mg/kg]	681	68,1	669	15,4	756	1003	15,5	837

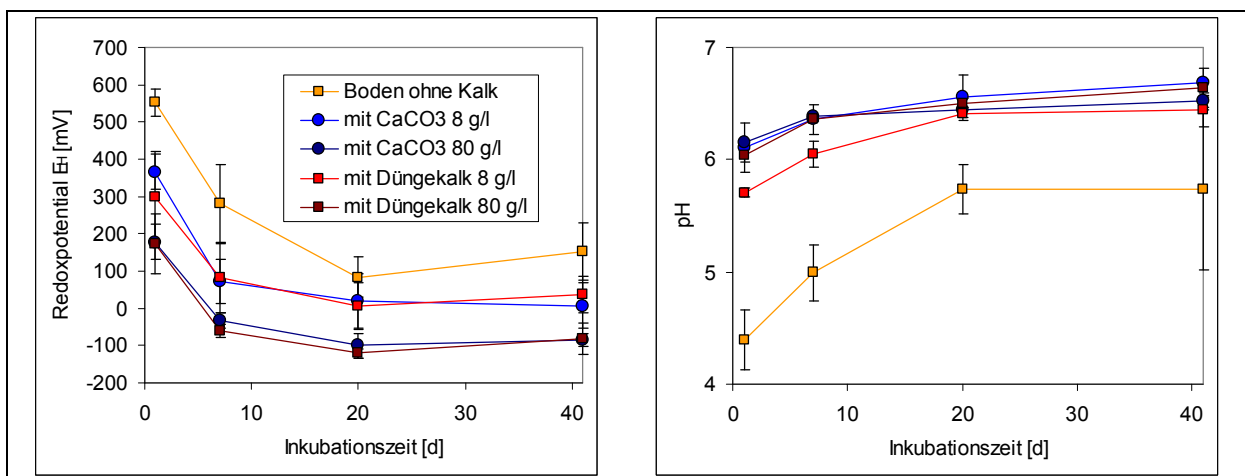


Abb. 23: pH und Redoxpotential der wassergesättigten Bodenproben im zeitlichen Verlauf.

In Abb. 23 sind die Milieubedingungen pH-Wert und Redoxpotential in Bezug zur Normal-elektrode (E_H) dargestellt, die sich in den Bodenproben zu verschiedenen Zeitpunkten eingestellt hatten (siehe Abschnitt 3.3.6). Die Mittelwerte und Standardabweichungen (abgebildet als Fehlerindikatoren) wurden aus den Messungen der jeweils vier identisch behandelten Proben berechnet. Die verbindenden Linien zwischen den Messpunkten dienen lediglich zur Veranschaulichung.

Die mit Kalk versetzten Proben weisen deutlich höhere pH-Werte auf als die unbehandelten Proben, nahezu unabhängig von der Art und Menge des zugegebenen Kalkpulvers. In diesen Proben steigt der pH von anfangs ca. 6 im Verlauf des Versuchs auf ca. 6,5 an. In den unbehandelten Proben ist ein deutlicherer Anstieg von 4,4 auf 5,7 zu verzeichnen.

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlenstoffreichem Düngerkalk

Das Redoxpotential der gekalkten Proben liegt in allen Fällen unter dem der unbehandelten Proben. Für die Proben mit der moderaten Zugabe von 8 g/L beträgt der Unterschied ca. 100-200 mV, für die Proben mit der hohen Zugabe von 80 g/L ca. 250-400 mV. In allen Proben sank das Redoxpotential im Versuchszeitraum deutlich ab (z.B. ohne Kalk von 550 auf 80 mV; mit Düngerkalk 8 g/L von 300 auf 40 mV). Nach 20 Tagen ist jedoch kein absinkender Trend mehr festzustellen.

Die im abgetrennten Porenwasser gemessenen Gehalte von Gesamt-Arsen, dreiwertigem Arsen, Eisen und Mangan sind in Abb. 24 zusammengefasst. Die Mittelwerte und Standardabweichungen (abgebildet als Fehlerindikatoren) wurden aus den Messungen der jeweils vier identisch behandelten Proben berechnet, wobei die einzelnen Proben je nach zur Verfügung stehender Lösungsmenge z.T. mehrfach analysiert worden waren. Die verbindenden Linien zwischen den Messpunkten dienen lediglich zur Veranschaulichung.

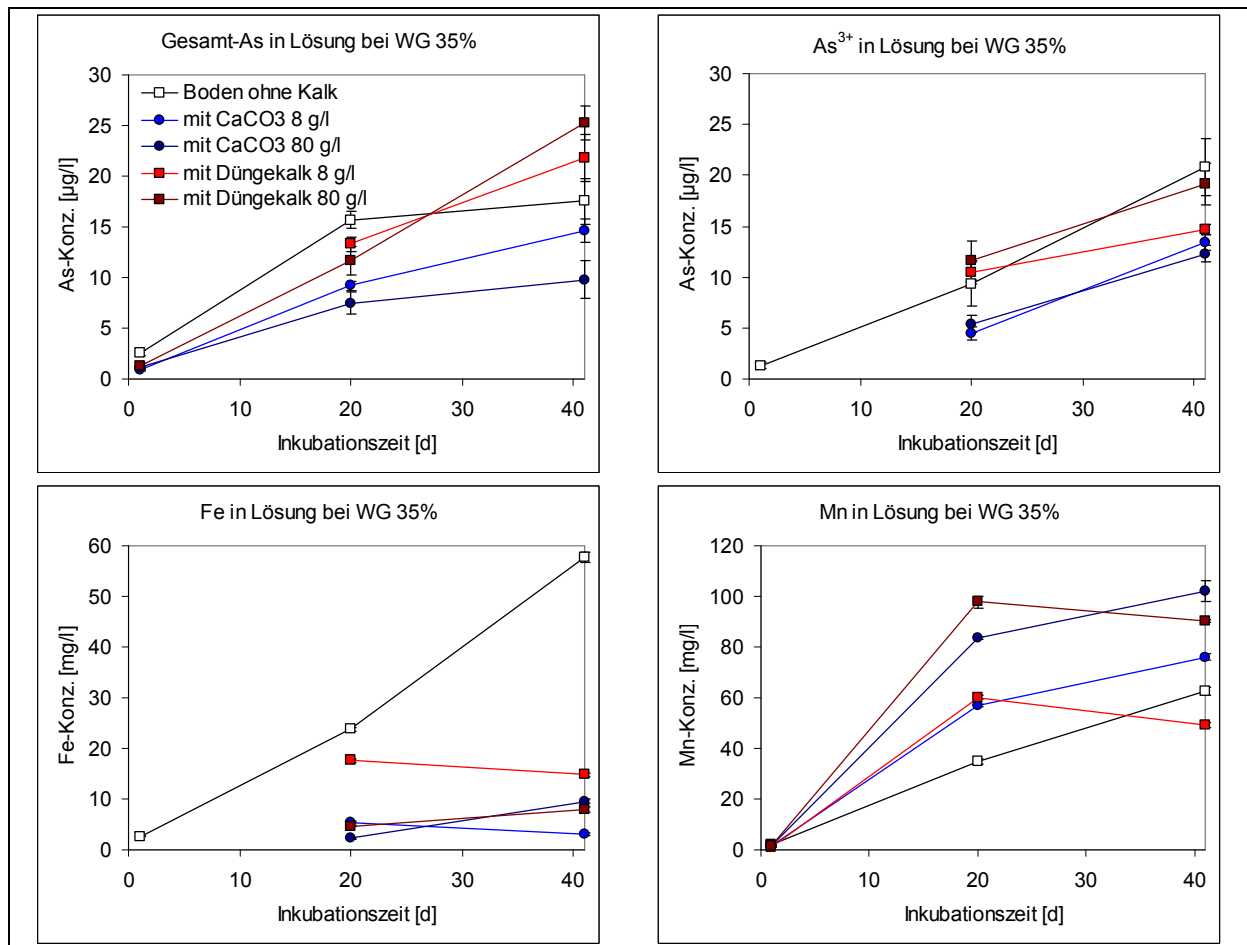


Abb. 24: Konzentrationen von Gesamt-As, As³⁺, Fe und Mn im Porenwasser verschieden behandelter Bodenproben im zeitlichen Verlauf.

Nach einem Tag enthielten alle Porenwasserproben nur sehr geringe Konzentrationen von Gesamt-As (max. 2,6 µg/L), As³⁺ (max. 1,3 µg/L, in den meisten Proben nicht nachweisbar), Fe (max. 2,7 mg/L, in den meisten Proben nicht nachweisbar) und Mn (max. 1,9 mg/L).

Nach 20 Tagen wurden durchgehend höhere Werte gemessen, wobei sich z.T. deutliche Unterschiede zwischen den Proben zeigten. Die Proben mit reinem CaCO₃ zeigten die geringsten Arsen-Konzentrationen (Gesamt-As ca. 9 µg/L, As³⁺ ca. 5 µg/L). Die in den anderen Proben gemessenen Konzentrationen lagen jeweils ca. 5 µg/L höher und dicht beieinander, wobei die höchste Konzentration in den unbehandelten Proben gemessen wurde. Dies gilt auch für die

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlenstoffsaurem Düngerkalk

Fe-Konzentration. Hier lag der Messwert der Proben mit Düngerkalk 8 g/L ebenfalls nahe am Maximalwert von ca. 20 mg/L, während alle anderen Proben deutlich unter 10 mg/L enthielten. Mn wurde dagegen in den unbehandelten Proben am wenigsten gelöst (ca. 35 mg/L), während die Proben mit moderater Kalkung ca. 60 mg/L und die mit hoher Kalkung bis zu 100 mg/L enthielten.

Nach 41 Tagen setzte sich für die mit CaCO_3 versetzten Proben der Trend der As-Konzentrationen fort, indem sie zwar etwas höhere Werte erreichten als nach 20 Tagen, aber immer noch die geringsten im Vergleich mit den anderen Proben. Die Messwerte von Gesamt-As der Proben ohne Kalk und mit CaCO_3 80 g/L liegen etwas unterhalb der entsprechenden Messwerte von As^{3+} , was auf einen Messfehler oder eine zu starke Verdünnung der Analysenlösung hindeutet. Die anderen Proben zeigen deutlich stärker steigende Tendenzen der Gesamt-As-Konzentration, so dass die mit Düngerkalk versetzten Proben mit 25 $\mu\text{g/L}$ die höchsten Werte erreichen. Der As^{3+} -Gehalt der unbehandelten Proben liegt allerdings mit >20 $\mu\text{g/L}$ noch knapp über dem der Proben mit hoher Düngerkalk-Zugabe, während die Proben mit moderater Düngerkalk-Zugabe einen nur wenig höheren Wert aufweisen als die mit CaCO_3 versetzten Proben. Eisen wurde aus den unbehandelten Proben sehr viel stärker gelöst als nach 20 Tagen (fast 60 mg/L), während die Gehalte in allen anderen Proben weitgehend konstant blieben. Bei den Mn-Konzentrationen fällt auf, dass die mit Düngerkalk versetzten Proben etwas niedrigere Werte erreichen als nach 20 Tagen, während in allen anderen Proben mehr Mn gelöst wurde. So erreichen die Mn-Konzentrationen der mit CaCO_3 80 g/L versetzten Proben einen Wert von >100 mg/L, während die entsprechend hoch dosierten Düngerkalk-Proben darunter abfallen. In den Proben mit Düngerkalk 8 g/L wurde mit knapp 50 mg/L der niedrigste Wert gemessen.

Der Anteil von As^{3+} an Gesamt-As lag in den Proben ohne Kalkzugabe und mit CaCO_3 nach 20 Tagen bei ca. 50% und stieg an, so dass er nach 41 Tagen nahe 100% lag. Die mit Düngerkalk behandelten Proben wiesen dagegen nach 20 Tagen bereits Anteile von 80-100% auf, die nach 41 Tagen wieder auf ca. 70% abgesunken waren.

In Abb. 25 sind die Messwerte des gelösten Gesamt-As gegen das Redoxpotential bzw. den pH-Wert, die Fe-Konzentration und die Mn-Konzentration aufgetragen. Klare Zusammenhänge lassen sich daraus nicht erkennen, jedoch grobe Tendenzen zu erhöhter Lösung von Arsen bei niedrigem Redoxpotential, hohem pH und hoher Konzentration von gelöstem Eisen. Eine eindeutige Tendenz für den Zusammenhang mit gelöstem Mn ist nicht erkennbar.

3.5 Diskussion

3.5.1 Vergesellschaftung und Bindungsform von Arsen

Bereits die Ergebnisse der Gesamtaufschlüsse zeigen, dass das im Düngerkalk enthaltene Arsen im Manganoxid ca. fünffach und im Eisenoxid über zehnfach angereichert ist. Die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion unterstützen diesen Befund ebenso wie die semiquantitativen Messungen und Elementverteilungsbilder der EMS. In den EXAFS-Ergebnissen zeigt sich die Vergesellschaftung von Arsen mit Eisen ebenfalls sehr deutlich, wobei die aus anderen Arbeiten bekannte Bindungsform der Durchdringungskomplexe gefunden wurde. An dem niedrigen As/Fe-Molverhältnis (Größenordnung 1:1000) ist zu erkennen, dass die Arsenbelastung dennoch relativ gering ist. Für sorbiertes Arsen in Ferrihydrit ist ein maximales As/Fe-Molverhältnis von 0,2 möglich, für mitgefälltes Arsen sogar 0,6 (Fuller et al. 1993, Paktunc et al. 2003, 2004). Demnach sind im vorliegenden Fall offensichtlich noch erhebliche Sorptionskapazitäten frei.

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlensaurem Düngekalk

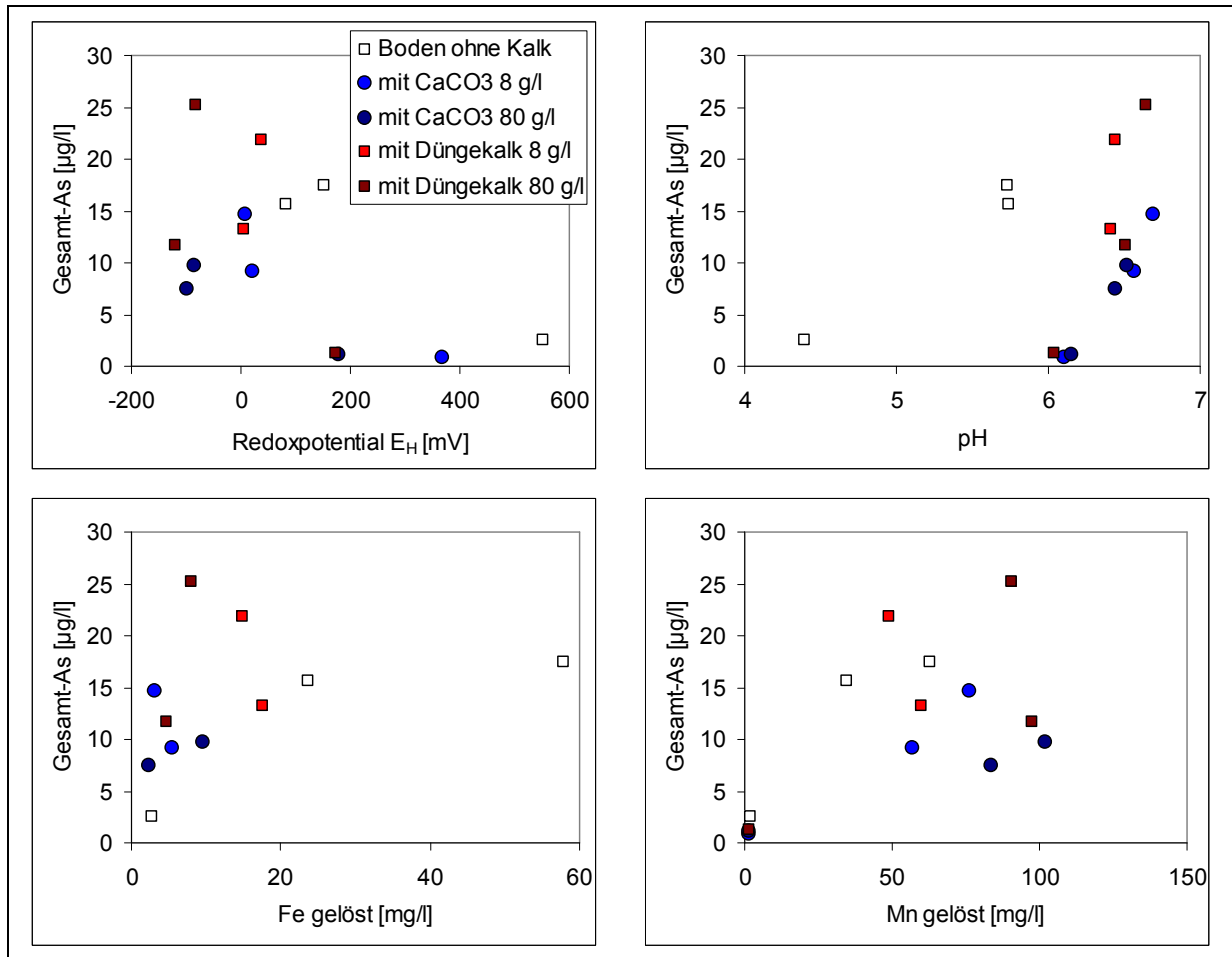


Abb. 25: Konzentration von Gesamt-As in der Bodenlösung gegen Redoxpotential, pH, Fe- und Mn-Konzentration aufgetragen.

Obwohl die Eisenoxid-Phase in der Röntgendiffraktometrie nur schwache Signale lieferte, ergab sich aus den EXAFS-Messungen an der Fe-K-Kante, dass es sich vorwiegend um Goethit handelt. Arsen wurde offensichtlich beim Ausfällen des zunächst amorphen Eisenhydroxids mitgefällt, jedoch nicht in so hohen Konzentrationen, dass es die Polymerisierung zu Goethit gravierend gestört hätte (Waychunas et al. 1993).

Von solchermaßen gebundenem Arsen ist zu erwarten, dass es nur durch Lösung der Eisenhydroxid-Phase mobilisiert werden kann, was durch die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion auch bekräftigt wird.

Aus den XANES- und EXAFS-Untersuchungen an der As-K-Kante ergibt sich übereinstimmend, dass Arsen sowohl am Manganoxid als auch am Eisenoxid in fünfwertiger Form vorliegt. Die charakteristischen Merkmale hierfür sind die Lage des Kantensprungs bei Energien von ca. 11870 eV, eine schmale und hohe *white line* und als Ergebnis der EXAFS-Auswertung eine vierfache Koordination der As-O-Schale mit einer Weglänge von knapp 1,7 Å. All dies wurde in den vorliegenden Ergebnissen zweifelsfrei gefunden.

Die μ -EXAFS-Untersuchungen an den Eisenoxid-Dendritflächen in situ ergaben zudem deutliche Hinweise auf eine starke Bindung als Durchdringungskomplex. Die ermittelten Weglängen der As-Fe-Streupfade weisen auf verschiedene Bindungsformen hin, die parallel vorliegen und auch in diversen vergleichbaren Arbeiten gefunden wurden (siehe Tab. 1). Die kürzeren Abstände von 2,73-2,92 Å sind als zweizählige mononukleare Komplexe zu interpretieren (Manceau 1995, Fendorf et al. 1997, Randall et al. 2001, Farquhar et al. 2002, Jing et al. 2003, Paktunc et al. 2003, Inskeep et al. 2004, Pfeifer et al. 2004, Gräfe & Sparks 2005, Hud-

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlenstoffreichem Düngerkalk

son-Edwards et al. 2005, deLemos et al. 2006). Der weitere Abstand von 3,56-3,57 Å weist auf einzähnige mononukleare Verbindungen hin (Waychunas et al. 1993, Fendorf et al. 1997, Foster et al. 1998, Foster 2001, Manning et al. 2002b, Gräfe et al. 2004). Die dritte Bindungsform, die in den meisten in Tab. 1 aufgeführten Veröffentlichungen gefunden worden war, nämlich die zweizähnige binukleare Bindung mit Abständen von ca. 3,2-3,4 Å, scheint in den hier behandelten Proben nicht vorzuliegen. Auch die Weglänge von As-Fe in Skorodit um 3,4 Å wurde nicht gefunden, so dass die entsprechende Zuordnung der Linien in den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie (siehe Abschnitt 3.4.3) nicht bestätigt wird.

Mehrfachstreupfade (MS) werden nur in einigen der in Tab. 1 aufgeführten Veröffentlichungen aufgeführt, erstmals von Foster et al. (1998). Meist handelt es sich dabei um Mehrfachstreuung im Arsenat-Tetraeder zwischen As und den umgebenden O-Atomen mit Streupfadlängen von ca. 3,1 Å. Die Berücksichtigung dieser MS führt zuweilen zur Verbesserung der Anpassung, doch ihr Gesamtbeitrag zur modellierten RDF ist meist nur gering; so auch in der vorliegenden Arbeit. Die einzige Ausnahme ist die Veröffentlichung von Sherman & Randall (2003), in der die As-O-O-As-MS ausschließlich für das RDF-Maximum bei 2,85 Å verantwortlich gemacht werden. Die postulierten MS weichen in ihrer Länge jedoch stark vom Kristallstrukturmodell ab, in dem die Länge >3 Å beträgt. Diese Abweichung wäre nur durch eine erhebliche Verzerrung der Tetraederstruktur möglich, die nach derzeitigen Kenntnissen nicht belegt und daher schwer vorstellbar ist. Da die beteiligten Atome nicht linear angeordnet sind, ist außerdem kein so wesentlicher Beitrag der MS zur RDF zu erwarten, dass hierdurch ein klarer einzelner Peak erzeugt würde. Daher erscheint die konventionelle Interpretation des Peaks bei ca. 2,85 Å als einfache As-Fe-Streuung bei zweizähniger mononuklearer Anordnung einleuchtender. In der vorliegenden Arbeit ergibt sich die beste Übereinstimmung von Modell- und Messdaten durch Berücksichtigung sowohl der Einfach- als auch der Mehrfachstreuung bei jeweils nur geringen Abweichungen von den Weglängen laut Modell.

Waychunas (1993) und Fendorf et al. (1997) fanden einen Zusammenhang zwischen der Beladungsdichte von Arsen auf der Goethit-Oberfläche und den Anteilen der jeweils identifizierten Bindungsformen. Proben mit sehr niedriger As-Konzentration wiesen den höchsten Anteil der einzähnigen mononuklearen Bindungsform auf. Mit steigender As-Konzentration dominierten dagegen zunehmend die zweizähnigen Komplexe, von denen der binukleare höhere Anteil aufwies als der mononukleare.

Der fehlende Hinweis auf den zweizähnigen binuklearen Komplex bei der vorliegenden Arbeit überrascht daher, auch angesichts der Tatsache, dass die meisten in Tab. 1 aufgeführten Arbeiten diesen in ihren Ergebnissen enthalten. Dennoch zeigt die Vielzahl und Verschiedenheit der veröffentlichten Ergebnisse auch, dass die drei aufgeführten Bindungsformen in sehr unterschiedlichen Anteilen auftreten können. Die Beschaffenheit des Sorbents, insbesondere seine Kristallinität, spielt dabei ebenso eine Rolle wie die Konzentration und Speziesverteilung des gelösten Arsens und die sonstigen Reaktionsbedingungen. Bei der vorliegenden Probe sind die Rahmenbedingungen der Prozesse, die zur Bildung der arsenhaltigen Dendriten geführt haben, weitgehend unbekannt. So ist auch nicht auszuschließen, dass die Dendriten das Resultat mehrerer verschiedener Ausfällungs- und/oder Sorptionsprozesse sind, bei denen unterschiedliche Reaktionsbedingungen herrschten, so dass mal die eine, mal die andere Bindungsform bevorzugt gebildet wurde. Da offensichtlich zwei verschiedene Eisenhydroxide vorliegen (Goethit und Ferrihydrit), erscheint das Vorkommen zweier verschiedener Bindungsformen von Arsen plausibel. Eine Möglichkeit ist, dass Arsen zunächst in geringen Konzentrationen mit Eisen mitgefällt und auch später am gealterten Material sorbiert wurde.

Bei den As-EXAFS-Ergebnissen für die Mn-reichen Punkte ist anzumerken, dass sie vermutlich keine Bindung von Arsenat an reines Manganoxid wiedergeben, sondern vielmehr von der Bindung an Eisenoxid dominiert sind. Hierauf deuten mehrere Befunde hin:

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlenstoffreichem Düngerkalk

- Die untersuchte Fläche (siehe Abb. 3, Abb. 20) bestand aus einer fast flächendeckenden Schicht von Eisenoxid; Manganoxid war auf dessen Oberfläche in einzelnen, feingliedrigen und dünnen Dendritmustern zu finden.
- EXAFS-Messungen eines Mn-reichen Punktes an der Fe-K-Kante (Abb. 20) ergaben einen deutlichen Kantensprung und ein EXAFS-Muster, allerdings mit einem relativ hohen Rauschanteil (siehe Abschnitt 3.4.5.3).
- Die chemischen Analysen hatten gezeigt, dass das Manganoxid nur relativ geringe As-Konzentrationen enthält (siehe Abschnitt 3.4.1). Dies wurde auch aus den XAS-Messungen der Manganoxid-Konkretion an der As-K-Kante deutlich, die aufgrund des hohen Rauschanteils nur im XANES-Bereich auswertbar waren (siehe Abschnitt 3.4.5.2).

Da das aus den Messungen an den Mn-reichen Punkten gemittelte As-EXAFS-Spektrum nur einzelne kleine Unterschiede zu dem des Fe-reichen Punktes aufwies, wurde auch das gleiche FEFF-Modell zur Anpassung der Parameter verwendet. Die Übereinstimmung ist insgesamt nicht so gut (um ca. 2% höherer R-Faktor) und die ermittelten Parameter weichen ein wenig von denen des Fe-reichen Punktes ab. Die Einbeziehung eines As-Mn-Streupfads, entnommen aus dem Kristallstrukturmodell von Allaktit (Moore 1968), führte jedoch bei keiner modellierten Streupfadlänge zu einer besseren Übereinstimmung.

Manganoxide wurden bisher sehr viel weniger intensiv durch EXAFS auf Bindungsformen von Arsenat untersucht als Eisenoxide. Versuche mit Psilomelan bzw. Romanechit wurden bisher nicht veröffentlicht. Manning et al. (2002a) fanden für an synthetischem Birnessit sorbiertes Arsen einen zweifach koordinierten As-Mn-Streupfad bei 3,22 Å. Foster et al. (2003) konnten diesen bei synthetischem Vernadit und K-Birnessit nicht finden; stattdessen ergaben sich aus ihren Messdaten As-Mn-Streupfade bei 2,72-2,79 Å ($N < 0,5$) und 3,16 Å ($N = 2$). Keine dieser veröffentlichten Streupfadlängen konnte in den vorliegenden Daten gefunden werden. Dies bekräftigt die Vermutung, dass die Messdaten auch am Mn-reichen Punkt von den Signalen der As-Fe-Bindung dominiert werden.

3.5.2 Bewertung der Mobilisationsversuche

Die Ergebnisse der Mobilisationsversuche zeigen, dass bei Einsetzen anoxischer Verhältnisse eine Mobilisierung von Arsen stattfindet, auch aus dem Boden, zu dem kein Kalk gegeben worden war. Die Befunde zeigen eine gute Übereinstimmung mit denen von Masscheleyn et al. (1991), die in Abschnitt 3.2 vorgestellt wurden, wobei im vorliegenden Fall ein sehr viel niedrigeres As/Fe-Molverhältnis vorlag.

Bei Zugabe von reinem CaCO_3 fielen die As-Konzentrationen in der Bodenlösung etwas geringer aus, was durch Zugabe des Düngerkalks nicht erreicht wurde. Durch Erhöhung des pH und Änderung der Ladungsverhältnisse der Bodenpartikel ist bei Ca-Zugabe eine verstärkte Adsorption von Arsen zu erwarten (Smith et al. 2002). Düngerkalk enthält diverse natürliche Beimengungen und daher relativ weniger Calcium im Vergleich zu reinem CaCO_3 , daher ist auch ein schwächerer Einfluss von Calcium zu erwarten. Der pH-Einfluss zeigt sich sehr deutlich in den Ergebnissen für Eisen, das im Boden ohne Kalkzugabe deutlich stärker mobilisiert wurde als in den gekalkten Proben.

Die Zugabe von Düngerkalk löste jedoch auch keine erhöhte Freisetzung von Arsen aus. Ein Zusammenhang des gelösten Arsens mit gelöstem Eisen war nur undeutlich zu erkennen. Etwas deutlicher zeigten sich eine negative Korrelation mit dem Redoxpotential sowie eine positive mit dem pH-Wert. Die Milieuverhältnisse trugen in jedem Fall wesentlich stärker zu unterschiedlichen Elementkonzentrationen in Lösung bei als die unterschiedliche Zusammen-

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlenstoffsaurem Düngerkalk

setzung der Bodenproben, mit Ausnahme von Eisen, das in allen gekalkten Proben offensichtlich durch pH-Erhöhung immobilisiert wurde (siehe Abb. 24).

Das Molverhältnis der Gesamtkonzentrationen von As/Fe im Boden betrug $4,0 \cdot 10^{-4}$, in Schritt 3 der sequentiellen Extraktion $8,3 \cdot 10^{-3}$. In den Porenwasser-Proben lag es im Bereich $2,3 \cdot 10^{-4}$ bis $3,6 \cdot 10^{-3}$. Diese Werte liegen unter denen von Takahashi et al. (2004), die aus ihren Ergebnissen den Schluss zogen, dass die Mobilisierung von Arsen nicht ausschließlich auf die Lösung von Fe-Oxiden durch Reduktion zurückzuführen sei, sondern zu einem bedeutenden Anteil auf die Umwandlung von As^{5+} in As^{3+} ohne gleichzeitige Lösung des Sorbenten. Dieser Vorgang wurde bereits von Masscheleyn et al. (1991) für die Mobilisierung von Arsen bei absinkendem E_H vor der Mobilisierung von Eisen verantwortlich gemacht. Im vorliegenden Fall zeigen sich jedoch keine Anzeichen von Arsen-Mobilisierung unabhängig von Eisenlösung, weder im Boden noch im Düngerkalk. Im ersten Schritt der sequentiellen Extraktion von Düngerkalk liegt das Molverhältnis As/Fe mit $2,5 \cdot 10^{-3}$ ebenfalls im Bereich der entsprechenden Werte der Porenwasser-Proben.

Die Ergebnisse des Mobilisationsversuchs lassen vermuten, dass die Lösung von Arsen aus Bestandteilen des Düngerkalks gegenüber der Lösung von Arsen aus dem Boden allenfalls eine geringe Rolle spielt. Ein zweifelsfreier Beweis wäre nur durch Verwendung eines völlig As-freien Bodenmaterials zu erzielen. Die Vermutung wird jedoch durch die Ergebnisse der Gesamt- und Teilaufschlüsse, der EMS und der EXAFS-Messungen unterstützt, wonach Arsen im Düngerkalk vorwiegend an kristalline Fe-Oxide gebunden vorliegt. Solche werden erst bei sehr niedrigerem Redoxpotential bzw. niedrigem pH-Wert gelöst, was beides in landwirtschaftlich bewirtschafteten Böden i.d.R. nicht zu erwarten ist. Eine kontinuierliche Überflutung eines Ackerstandorts für mehr als 41 Tage sollte zumindest in Deutschland selten vorkommen.

Der Prüfwert von gelöstem Arsen zur Beurteilung des Wirkungspfads Boden-Grundwasser laut Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV) Anhang 2 3.1 beträgt $10 \mu\text{g/L}$. In allen Proben aus anoxischen Verhältnissen liegen die Konzentrationen darüber. Allerdings ist die gegen bedingte Hintergrundsituation der jeweiligen Grundwasserregion bei der Anwendung der Prüfwerte zu berücksichtigen (BBodSchV Anhang 2 3.2 f). As-Konzentrationen von einigen $10 \mu\text{g/L}$ in Bodenlösung sind für unbelastete Böden durchaus normal (Sadiq 1997). Da die unbehandelte Probe nach 41 Tagen Inkubationszeit nur unwesentlich niedrigere Werte aufweist als die mit Düngerkalk behandelten, ist keine Kontamination durch die Kalkung nachweisbar.

3.6 Zusammenfassung und Ausblick

Eine akute Gefahr der Grundwasserkontamination durch Arsen-Mobilisierung nach Einsatz des Düngerkalks ist nach den vorliegenden Ergebnissen nicht zu erwarten, obwohl im Düngerkalk der Grenzwert der DüMV für den Gesamtgehalt von Arsen überschritten wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Arsen im Düngerkalk relativ stabil an Eisenoxide gebunden ist, die unter für landwirtschaftlich genutzte Böden typischen Bedingungen nicht gelöst werden.

Für die Anwendung des Düngerkalks kann die Empfehlung gegeben werden, diesen nicht auf Böden auszubringen, in denen langfristig reduzierende Bedingungen und/oder sehr hohe oder extrem niedrige pH-Werte zu erwarten sind. In diesen Fällen kann eine erhöhte Mobilisierung von Arsen aus dem Düngerkalk nicht ausgeschlossen werden.

Anstelle des auf die Gesamtkonzentration bezogenen Grenzwerts wäre für Düngerkalk und andere in der DüMV aufgeführte Substanzen eine Überprüfung des Zusammenhangs von Arsen mit Eisenoxiden sinnvoll. Diese könnte in der Praxis sicher nicht mit aufwändigen Methoden wie sequentieller Extraktion und XAS durchgeführt werden. Sie könnte stattdessen darin bestehen, dass bei Überschreitung des Grenzwerts laut DüMV eine zusätzliche Unersu-

3. Speziation und Mobilität von Arsen in kohlensaurem Düngerkalk

chung durch einen Teilaufschluss erfolgt, z.B. wie in der vorliegenden Arbeit durch 1 M HCl im Verhältnis 1:100. Der As- und Fe-Gehalt des Elutionsrückstands wäre durch geeignete chemische Analysen (z.B. Gesamtaufschluss + AAS oder ICP-MS) zu bestimmen. Auch der Anteil des dabei gelösten As müsste bestimmt werden; er dürfte einen Grenzwert von ca. 25% des Gesamtgehalts nicht überschreiten. Auch für das As/Fe-Molverhältnis im Rückstand könnte ein Grenzwert festgelegt werden, der deutlich unter 0,2 liegen sollte (Paktunc et al. 2004). Ein Faktor von 10 (also 0,02) sollte weitgehende Sicherheit bieten.

Für eine genauere Ermittlung sinnvoller Grenzwerte müssten mit der vorliegenden Arbeit vergleichbare Mobilisationsversuche im Boden mit verschiedenen Arten von Düngerkalk durchgeführt werden, die jeweils verschiedene Konzentrationen von Arsen und Eisen enthalten. Wenn ein Düngerkalk so hohe As- und so geringe Fe-Konzentrationen enthält, dass die As-Bindung bei längerer Überflutung instabil wird, müsste ein deutlicher Beitrag des Düngerkalks zur As-Konzentration in der Bodenlösung nachweisbar sein.

4. Mikro-XAS Imaging

4.1 Einleitung

In herkömmlichen XAS-Experimenten werden für die Quantifizierung der Strahlungsintensität üblicherweise Ionisationskammern und Multielement-Fluoreszenzdetektoren verwendet. Je nach Bauweise und Gasbefüllung können sie für verschiedenste Energiebereiche und Strahlungsintensitäten eingesetzt werden. Für orts aufgelöste Messungen sind sie jedoch nur einsetzbar, wenn es sich um Punktmessungen handelt.

Flächenhafte Untersuchungen sind auch durch Aneinanderreihung vieler Punktmessungen möglich, wobei die zu untersuchende Fläche durch ein Raster von ausgewählten Messpunkten abgedeckt wird. Die Probe wird auf einem beweglichen Probenhalter befestigt, alle Rasterpunkte werden nacheinander in den fein fokussierten Strahl gefahren, und an jedem Punkt wird ein XAS-Spektrum aufgenommen. Dies ist ein Imaging-Verfahren durch Scanning, das durch die hohe Anzahl hintereinander ausgeführter XAS-Messungen mit einem hohen Zeitaufwand verbunden ist (Sakurai 1999).

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Weiterentwicklung einer Imaging-Methode ohne Scanning, sondern mit einer parallelen orts aufgelösten Darstellung von Probenflächen, d.h. einer gleichzeitigen Erfassung aller zur Probenfläche gehörenden Messpunkte. Zu den einfachsten Methoden des parallelen Imaging gehören fotografische Aufnahmen, die vor allem in der Medizin vielfach auch mit Röntgenstrahlung durchgeführt werden. Eine weitergehende Auswertung der Bilder, wie im vorliegenden Fall, erfordert jedoch digitale Aufzeichnungsmethoden. Bei XAS-Imaging ohne Scans werden die XAS-Spektren aller zur Probenfläche gehörenden Messpunkte gleichzeitig aufgezeichnet. Wie bei herkömmlichen XAS-Experimenten wird ein ausgewählter Energiebereich der Strahlung stufenweise durchfahren und jeweils die Strahlungsintensität vor der Probe (I_0) und hinter der Probe bzw. die Fluoreszenzstrahlung (I_1) aufgezeichnet. In diesem Fall wird jedoch statt eines I_1 -Signals ein Bild aufgenommen, in dem jeder Messpunkt seinen eigenen I_1 -Wert erhält. Das Spektrum jedes Messpunkts ergibt sich aus Aneinanderreihung der I_1 -Werte über den gewählten Energiebereich, das Absorptionsspektrum $\mu(E)$ aus der Aneinanderreihung der aus I_0 und I_1 berechneten μ -Werte. Diese Vorgehensweise wird bereits seit einigen Jahren erfolgreich in der spektralen Röntgenmikroskopie eingesetzt, wobei Flächen im $\text{Sub-}\mu\text{m}^2$ -Bereich untersucht werden (Jacobsen et al. 2000, Lerotic et al. 2004, Plaschke et al. 2005, Schumacher et al. 2005). Für den Bereich von einigen μm^2 bis zu einigen mm^2 gibt es bisher nur wenige Entwicklungen, die im Folgenden näher betrachtet werden.

4.1.1 Halbleiter-Detektoren

Die Grundidee des digitalen parallelen Imaging mit Auswertung der spektralen Informationen führt unmittelbar zu einer Auswahl an Detektoren, die Röntgenstrahlung über flächenhaft angeordnete Sensoren aufnehmen und die räumliche Verteilung der Strahlungsintensität in digitaler Form als Raster aus Messpunkten quantifizieren können (Ponpon 2005). Die gängigsten Geräte dieser Art sind Silicon Drift Detectors (SDD), Charge Coupled Devices (CCD), Charge Injection Devices (CID) und Complementary Metal Oxide Semiconductors (CMOS). All diese Detektoren enthalten Halbleitersensoren (*picture elements*, kurz Pixel), in denen auftreffende Photonen elektrische Ladungen erzeugen, die beim Auslesen über die Messung des Stromflusses quantifiziert werden. Hierbei unterscheidet man zwischen direkt und indirekt belichteten Systemen. Bei ersteren trifft die Röntgenstrahlung unmittelbar auf den Sensor und erzeugt dort elektrische Ladungen. Bei indirekt belichteten Systemen treffen die Röntgenphotonen zunächst auf einen Szintillator und setzen dort Photonen im sichtbaren

4. Mikro-XAS Imaging

Spektralbereich frei, die dann zum Sensor geleitet werden; dieser ist selbst nicht empfindlich für Röntgenstrahlung.

Der wesentliche Unterschied zwischen SDD- und CCD-Detektoren ist das Auslesen der Ladungen. Während im SDD eine angelegte Spannung ein möglichst konstantes Potentialgefälle erzeugt und die Ladungen kontinuierlich zum Rand abgeführt und ausgelesen werden, erfolgt das Auslesen im CCD schubweise nach einer Phase der Akkumulation von Ladungen. In CIDs findet dagegen kein Ladungstransport zwischen den Pixeln statt, sondern die Pixel werden einzeln angesteuert und ausgelesen, wobei die Ladungen zunächst erhalten bleiben, also auch mehrfach bestimmt werden können. Zur Entladung der Pixel werden die Ladungen schließlich in das Substrat injiziert. In CMOS-Detektoren beinhalten die Pixel Transistoren, die ebenfalls eine individuelle Ansprache der Pixel ermöglichen und die Ladungen vor dem Auslesen bereits in Spannungen umwandeln.

SDD-Detektoren für den Röntgenbereich werden vor allem für Messungen verwendet, die eine gute Energieauflösung erfordern, etwa Röntgenfluoreszenz, energiedispersive Mikroskopie oder Astronomie (Strüder 2000). Ihr dynamischer Bereich ist allerdings um mehrere Größenordnungen kleiner als der von CCDs.

CID-Detektoren sind als direkte Detektoren nur für weiche Röntgenstrahlung erhältlich. Für Strahlungsenergien oberhalb ~ 8 keV wird ein Szintillator benötigt. Die Auslesetechnik macht sie unempfindlich gegenüber Störungen durch Ladungsüberlauf, zumindest wirkt sich dieser nur auf die unmittelbar betroffenen Pixel aus. Zugleich ist das individuelle Auslesen einzelner Pixel aber auch mit einem erhöhten Ausleserauschen verbunden.

Ähnlich verhält es sich mit CMOS-Detektoren. Allerdings sind für den gesamten Röntgenbereich keine direkten, sondern ausschließlich mit Szintillatoren gekoppelte Detektoren erhältlich. Sie werden gerne für medizinische Zwecke eingesetzt.

Grundsätzliche Verbesserungen der Technik von abbildenden Röntgendetektoren erfolgen durch Fortschritte in der Fertigung des Halbleitermaterials sowie der Ausleseelektronik (Ponpon 2005). Neue spezialisierte Entwicklungen gehen zudem in verschiedene Richtungen, wobei versucht wird, die verschiedenen und teilweise widersprüchlichen steigenden Anforderungen an Röntgendetektoren zu erfüllen (Lewis 2003). Die Strahlungsempfindlichkeit wird in Photon-Counting-Detektoren maximiert, die tatsächlich jedes eintreffende Photon einzeln nachweisen können und ein extrem geringes Rauschen aufweisen. Andererseits werden auch Detektoren für hohe Strahlungsintensitäten optimiert, da Strahlungsquellen mit hohem Photonenfluss bzw. Brillanz an Synchrotronanlagen zunehmend verfügbar werden. Eine Kombination beider Eigenschaften scheint derzeit kaum möglich.

Ein Beispiel für neue Entwicklungen in Richtung erhöhter Empfindlichkeit und reduzierter Belichtungszeit bei niedrigem Rauschen ist der XSTRIP-Detektor, der für energiedispersive EXAFS entwickelt wurde (Salvini et al. 2005). Er bietet insbesondere auch in hohen Energiebereichen eine bessere Leistung und höhere Belastbarkeit als vergleichbare CCD-Detektoren. Allerdings besitzt er nur einen schmalen Streifen als Detektorfläche; für Imaging-Anwendungen wäre also eine Kombination mehrerer Detektoren erforderlich.

Ein Versuch, sowohl die Empfindlichkeit als auch die Verarbeitung hoher Strahlungsintensitäten zu verbessern, ist die Entwicklung von *hybrid pixel detectors*, wie das derzeit an der ESRF betriebene XPAD-Projekt (*X-ray Pixel Chip with Adaptable Dynamics*, Boudet et al. 2003). Die bisher entwickelten Prototypen auf CMOS-Basis bieten einen deutlich erweiterten dynamischen Bereich, insbesondere in Richtung hoher Strahlungsintensitäten. Dies ist mit einer verringerten räumlichen Auflösung verbunden; zunächst wurden Pixelgrößen im 100er Mikrometer-Bereich verwendet, was für die bevorzugten Anwendungen in der Proteinkristallographie auch ausreichte. Mit zunehmendem Interesse an weiteren Anwendungen sowie Fortschritten im Aufbau und in der Fertigungstechnik der Detektoren ist jedoch die Realisierung immer kleinerer Pixelgrößen zu erwarten.

In der vorliegenden Arbeit kamen die erwähnten und weitere Neuentwicklungen nicht ernsthaft in Betracht. Für die Aufgabenstellung im vorgegebenen zeitlichen und finanziellen Rahmen boten sich vielmehr bewährte und kommerziell erhältliche Detektoren an.

4.2 Bisher entwickelte Messaufbauten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst zwei Messaufbauten verwendet, die bereits in den vergangenen Jahren entwickelt und in Betrieb genommen worden waren; der erste am HASYLAB in Hamburg, der zweite an der Photon Factory in Tsukuba, Japan. Ein weiterer Messaufbau für Mikro-XAS Imaging, der an der ESRF in Grenoble entwickelt worden war, wurde für diese Arbeit nicht eingesetzt. Eine Beschreibung für Messungen im Transmissionsmodus sowie die Ergebnisse erster Versuchsmessungen sind bei Rau et al. (2003) nachzulesen.

Beide im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Messaufbauten beinhalten einen direkt belichteten CCD als Detektor sowie eine Mikrokanalplatte (*microchannel plate*, MCP) als Kollimator; auch für den neuen Messaufbau wurden diese Komponenten gewählt. Daher wird im Folgenden zunächst die Funktionsweise von CCDs und MCPs behandelt, bevor die Messaufbauten genauer beschrieben werden.

4.2.1 Funktionsweise von direkt belichteten Röntgen-CCDs

Ein CCD besteht aus einer Matrix lichtempfindlicher Zellen (Pixel) aus Halbleitermaterial, i.d.R. p-dotiertes Silizium. Durch eintreffende Photonen angeregte Elektronen werden vom Valenzband ins Leitungsband angehoben (innerer Fotoeffekt); damit entstehen Elektronen-Loch-Paare. Röntgenphotonen erzeugen durch ihre hohe Energie so stark angeregte Elektronen, dass diese bei ihrer Bewegung durch den Halbleiter wiederum weitere Elektronen-Loch-Paare verursachen. Der Zusammenhang zwischen Photonenenergie und erzeugtem Strom ist im Röntgenbereich nahezu linear. Durchschnittlich entsteht in Silizium pro 3,65 eV Photonenenergie ein Elektronen-Loch-Paar (Strüder 2000). Die Linearität dieses Zusammenhangs ist ein wesentliches Qualitätskriterium des Detektors.

Die freigesetzten Elektronen werden in den Pixeln zunächst in Ladungspools gespeichert, die durch elektrische Felder abgegrenzt sind. Deren Speicherkapazität ist jedoch beschränkt, daher müssen die Ladungen möglichst vor Erreichen der Sättigung abgeführt und ausgelesen werden. Dies erfolgt, indem die Ladungen schrittweise von einem Pixel zum nächsten und schließlich an den Rand des CCD verschoben und dort in Elektroden seriell ausgelesen werden. Während dieser Zeit dürfen in den beteiligten Pixeln keine weiteren Ladungen durch Fotoelektronen entstehen, da sonst Ladungen aus verschiedenen Pixeln vermischt werden. Die seriell ausgelesenen Stromstärken werden über einen Signalverstärker und einen Analog-Digital-Wandler zum Steuerungscomputer weitergeleitet. Dort werden die seriellen Signale durch die Kamerasoftware wieder zu parallelen Signalen (Matrizen) zusammengesetzt.

Die Empfindlichkeit eines CCD-Detektors für Photonen bestimmter Energie hängt vom Material und von der Bauweise der Sensoren sowie von der Betriebstemperatur ab. Als Messgröße dient die Quantenausbeute oder Quanteneffizienz (QE), d.h. der Anteil der auf den Detektor auftreffenden Photonen, der Elektronen-Loch-Paare erzeugt.

Das Verhältnis zwischen messbarem Maximum und Minimum des Signals ist der dynamische Bereich des Detektors, der bei der Umwandlung von analogen zu digitalen Signalen in Stufen (Bits) aufgeteilt wird. Die Anzahl der Bits, angegeben als Logarithmus zur Basis 2, bemisst die Anzahl der unterscheidbaren Intensitätsstufen zwischen Maximum und Minimum. Das Maximum wird durch die Sättigungsladung (*Full Well Capacity*, FWC) bestimmt, die maximale Anzahl der Elektronen, die in einem Pixel gespeichert werden können.

4. Mikro-XAS Imaging

Ionisationskammern können durch Anpassen des elektronischen Verstärkers über mehrere Zehnerpotenzen auf den Intensitätsbereich der nachzuweisenden Strahlung optimiert werden. Sie haben daher einen weiten Messbereich und auch einen hoch aufgelösten dynamischen Bereich. Bei einem CCD-Detektor dagegen stellt jedes einzelne Pixel einen eigenständigen Detektor dar. Der Messbereich ist somit begrenzt durch die Speicherkapazität jedes Pixels, während der dynamische Bereich durch den Analog-Digital-Wandler festgelegt wird. Eine Anpassung des Signalverstärkers ist nicht möglich. Die Speicherkapazität hängt direkt mit der Pixelgröße zusammen; größere Flächen ermöglichen die Speicherung höherer Ladungen.

Störungen entstehen in CCD-Detektoren durch das Schrotrauschen, den Dunkelstrom, das Dunkelrauschen und das Ausleserauschen. Dazu kommt das Auftreten vereinzelter fehlerhafter Pixel, insbesondere unempfindliche (*dead pixels*) und solche, die einen erhöhten Dunkelstrom aufweisen (*hot pixels*).

Das Schrotrauschen ist die immer vorhandene Schwankung des Messsignals; es tritt bei allen Vorgängen auf, bei denen Strom fließt, und rührt daher, dass der Stromfluss aus der Summe der Bewegungen einzelner Elektronen entsteht. Diese Summierung ist ein statistischer Prozess, der durch eine Poissonverteilung charakterisiert werden kann. Das Schrotrauschen lässt sich quantifizieren durch die Gleichung

$$i_{\text{rausch}} = \sqrt{2eI\Delta f} \quad (\text{Gl. 3})$$

mit e = Elementarladung, I = der im Leiter fließende Strom, Δf = Bandbreite der Messung. Somit ist das Schrotrauschen abhängig von der Signalstärke.

Dunkelstrom und Dunkelrauschen entstehen durch thermische Schwingungen in der Siliziumschicht des CCD. Sie sind daher stark temperaturabhängig und können durch Kühlung deutlich reduziert werden, so dass sie im Idealfall vernachlässigbar sind.

Ausleserauschen entsteht durch elektronische Störungen während des Auslesevorgangs und der A/D-Wandlung, die baubedingt sind und nicht vollständig vermieden werden können. Es hängt vor allem von der Ausleserate ab (steigt mit der Frequenz der Auslesevorgänge), geringfügig auch von der Temperatur.

4.2.2 Funktionsweise von MCPs

Bei Fluoreszenzaufnahmen wird nicht die Synchrotronstrahlung direkt zur Messung verwendet, sondern die durch Anregung von der Probe abgestrahlte Fluoreszenzstrahlung, die divergent in alle Raumrichtungen abgegeben wird. Um eine Abbildung mit räumlicher Auflösung zu erhalten, ist also eine optische Vorrichtung erforderlich, die durch Bündelung der Strahlung ein möglichst klares Bild der fluoreszierenden Probenfläche auf den Sensor leitet (Kollimator). Zu diesem Zweck bieten sich Glaskapillarplatten (*microchannel plates*, MCPs) an (Chapman et al. 1991), die bereits mehrfach für Röntgenfluoreszenzaufnahmen in verschiedenen Zusammenhängen eingesetzt wurden (Wroblewski et al. 1995, Martin et al. 1999, Sakurai 1999, Skala 2000, Martin et al. 2001, Price et al. 2004). Die bündelnde Wirkung ergibt sich daraus, dass die Strahlung in dem relativ dicken Glasmaterial vollständig absorbiert wird und nur durch die offenen Kapillaren gelangen kann, so dass nur ein enger Winkel offen bleibt. Dieser ist abhängig von Kapillardurchmesser und -länge. Die erreichbare räumliche Auflösung ergibt sich aus dem Divergenzwinkel der Strahlung, die durch die Kapillaren gelangen kann, und aus den Entfernungen Probe-MCP und MCP-Detektor. Ein Strahlungsdurchgang zwischen den Kapillaren (Crosstalk) ist soweit möglich zu verhindern. Zudem ist der Effekt der Totalreflexion zu berücksichtigen, der bei Einfallswinkeln unterhalb des von Strahlungsenergie und Material abhängigen kritischen Winkels auftritt.

4.2.3 Der Messaufbau am HASYLAB

Anfang der 1990er Jahre wurde am HASYLAB ein Messaufbau für Röntgendiffraktometrie-Imaging zur Untersuchung polykristalliner Proben entwickelt, der zunächst noch keinen CCD-Detektor enthielt, sondern einen Image Plate Detektor (Wroblewski et al. 1995). Mit der Weiterentwicklung durch den CCD, der kompakter ist als ein Image Plate Detektor, eine bessere Auflösung und eine Online-Beobachtung der Ergebnisse bietet, wurden erstmals auch Fluoreszenzaufnahmen möglich. Durch gezielten Einsatz monochromatischer Strahlung bestimmter Energieniveaus wurde die Konzentrationsverteilung bestimmter Elemente auf Probenoberflächen sichtbar gemacht und die Erweiterung der Methode zum Fluoreszenz-XAS-Imaging (bezeichnet als XAFS Topographie) vorgeschlagen (Wroblewski 1996).

Im Messaufbau am HASYLAB wurde eine sechseckige MCP verwendet, die hexagonal angeordnete Kapillaren enthielt. Diese wurde vor den CCD-Chip einer Hamamatsu C4880-Kamera montiert. Weitere technische Daten sind in Tab. 13 aufgelistet.

Tab. 13: Technische Daten des Messaufbaus am HASYLAB (Wroblewski 1996).

CCD Pixelgröße	12×12 μm^2
CCD Anzahl der Pixel	1024×1024
CCD Dynamischer Bereich	14 Bits
MCP Durchmesser	19 mm
MCP Dicke	4 mm
Durchmesser der Kapillaren	10 μm
Mittlerer Abstand der Kapillaren	12,5 μm
Anteil der offenen Flächen	58%
Bündelungswinkel der Kapillaren	2,5 mrad

Der Messaufbau wurde nach und nach optimiert und vorwiegend für Diffraktometrieaufnahmen eingesetzt (Wroblewski et al. 1999, 2000). Zudem wurden einige Versuche des XAS Imaging (bzw. XAFS Topographie) unternommen. Die Proben waren Anschliffe von Manganknollen aus der Mecklenburger Bucht, Ostsee, die ein Wachstumsmuster aus alternierenden Mn- und Fe-reichen Bändern aufweisen (Kersten & Wroblewski 1999). Aus den Ergebnissen der Messungen an der Fe- und Mn-K-Kante war die Inhomogenität der Probe zu erkennen, was auf verschiedene nebeneinander vorliegende Bindungsformen dieser beiden Elemente hindeutet. Eine weitergehende Auswertung der Messdaten war nicht möglich, da der Strahl im Verlauf der langen Messungen räumlich instabil war. Dies wirkte sich als Intensitätsschwankung der Messsignale auf einige Bereiche der Probenfläche aus, so dass die XAS-Spektren der Pixel in diesen Bereichen verfälscht wurden.

Messungen im Transmissionsmodus wurden ebenfalls durchgeführt, wobei die Proben als Dünnschliffe durchstrahlt wurden. Der Kollimator (MCP) wurde im Transmissionsmodus nicht verwendet. Die Auswertung der Ergebnisse scheiterte daran, dass der dynamische Bereich der Kamera nicht für den weiten Bereich der Strahlungsintensität ausreichte.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden am HASYLAB (Beamline G3) erneut Messungen im Transmissionsmodus durchgeführt. Hierbei wurde der Messaufbau dahingehend modifiziert, dass eine Ionisationskammer (I1) zwischen die Probe und die CCD-Kamera geschaltet wurde. Die Messung der Strahlungsintensität I1 wurde mit einem schnellen Shutter gekoppelt, so dass dieser nach Erreichen einer vorgegebenen Anzahl von Zählimpulsen geschlossen wurde. Auf diese Weise wurde das Problem stark unterschiedlicher auf den CCD einwirkender Strahlungsintensitäten umgangen. Insgesamt war das Signal jedoch von so starkem Rauschen überlagert, dass die Messergebnisse höchstens qualitativ auswertbar waren und in dieser Arbeit nicht näher auf dieses Experiment eingegangen wird.

4.2.4 Der Messaufbau an der Photon Factory

Inspiziert von den Arbeiten mit dem Messaufbau am HASYLAB wurde auch in Japan ein ähnlicher Messaufbau entwickelt, der zunächst speziell für Fluoreszenz-Imaging in Totalreflexion (TXRF) vorgesehen war (Sakurai 1999). Der wesentliche Unterschied zu dem Aufbau am HASYLAB war der sehr flache Einfallswinkel der Strahlung auf die Probenoberfläche (max. 2°), was eine nähere Positionierung des Detektors an der Probe und den Einsatz einer dünneren MCP ermöglichte. Diese wurde in den evakuierten Kamerakopf eingebaut, mit möglichst geringen Abständen zum Fenster und zum CCD, um den Abstand zwischen Probe und Detektor zu minimieren und somit eine bestmögliche räumliche Auflösung zu erhalten.

Durch gezielte Verwendung monochromatischer Strahlung wurden schließlich auch elementselektive Fluoreszenz-Bilder erzeugt, in denen die Konzentrationsverteilung bestimmter Elemente auf der Probenoberfläche sichtbar wurde (Sakurai & Eba 2003). Aufgrund der kurzen Belichtungszeiten erschien die Methode besonders geeignet für zeitabhängige Experimente, bei denen physikalische oder chemische Prozesse eine Veränderung der räumlichen Verteilung von Elementkonzentrationen innerhalb weniger Minuten bis Stunden bewirken.

Unter Verwendung eines neuen CCD-Chips wurden erste Versuche des XAS Imaging durchgeführt (Mizusawa & Sakurai 2004). Gegenstand der Untersuchungen war Gabbro-Gestein vom Berg Tsukuba-San. Aus den Fluoreszenz-Aufnahmen eines polierten Anschliffs um die Fe-K-Kante wurden zwei Flächen ausgewählt, die in Voruntersuchungen als Feldspat und Amphibol identifiziert worden waren, und jeweils das über die ausgewählte Fläche gemittelte EXAFS-Spektrum untersucht. Die Auswertung war immerhin bis $k=12 \text{ \AA}^{-1}$ möglich. Die technischen Daten des Messaufbaus sind in Tab. 14 zusammengefasst.

Tab. 14: Technische Daten des Messaufbaus an der Photon Factory (Sakurai & Eba 2003, Mizusawa & Sakurai 2004).

CCD Typ	Marconi CCD47-10 Class 1
CCD Pixelgröße	$13 \times 13 \text{ \mu m}^2$
CCD Anzahl der Pixel	1024×1024
CCD Dynamischer Bereich	14 Bits
MCP Dicke	1 mm
Durchmesser der Kapillaren	6 \mu m
Bündelungswinkel der Kapillaren	6 mrad
räumliche Auflösung	$15\text{-}20 \text{ \mu m}$

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden an der Photon Factory (Beamline 16A) ebenfalls XAS-Messungen im Fluoreszenzmodus mit dem oben beschriebenen Messaufbau durchgeführt. Die Experimente werden im Abschnitt 4.5.2 näher behandelt.

4.3 Der neu entwickelte Messaufbau

4.3.1 Anforderungen an den Messaufbau

Ziel der vorliegenden Arbeit war ein Messaufbau, der orts aufgelöste XAS-Messungen von Probenflächen durch parallele Detektion sowohl im Transmissions- als auch im Fluoreszenzmodus ermöglicht. Die gesamte erfassbare Fläche sollte im cm^2 -Bereich liegen, die Auflösung im Sub-mm^2 -Bereich. Der Energiebereich, in dem die meisten umweltgeochemisch interessanten Elemente untersucht werden können, liegt zwischen 5 und 25 keV; in diesem Bereich sollte der Messaufbau daher gut verwendbar sein. Als weitere erwünschte Eigenschaften sind ein geringer Verschleiß, flexible Einsetzbarkeit für verschiedene Messarten und Proben sowie

4. Mikro-XAS Imaging

die Möglichkeit zur flexiblen Anpassung an diverse Erfordernisse zu nennen. Zunächst wurde der Einsatz an der ANKA XAS Beamline angestrebt, doch letztendlich sollte er an der neuen SUL Beamline betrieben werden, die zum Zeitpunkt der Fertigstellung des Messaufbaus noch nicht betriebsbereit war.

Der oben beschriebene Arbeitsbereich, der sowohl Transmission als auch Fluoreszenz beinhaltet, ist mit einer weiten Spanne von Strahlungsintensitäten verbunden. Dies erfordert einerseits eine hohe QE, damit auch Strahlung sehr geringer Intensität quantifiziert werden kann, ohne dass die Belichtungszeit allzu sehr verlängert werden muss. Dies ist insbesondere bei Messungen im Fluoreszenzmodus zu erwarten, da nur ein kleiner Bruchteil der Fluoreszenzstrahlung durch die MCP auf den Detektor gelangt. Andererseits ist ein hohes Sättigungsniveau (FWC) erforderlich, etwa für Messungen im Transmissionsmodus, bei denen im Energiebereich unterhalb der Absorptionskante ein hoher Anteil der Synchrotronstrahlung unmittelbar auf den Chip trifft. Der dynamische Bereich sollte daher möglichst weit und in der A/D-Umwandlung fein unterteilt sein, so dass in jedem Intensitätsbereich eine gute Auflösung erreicht werden kann. Derzeit sind Detektoren im Handel erhältlich, die einen dynamischen Bereich von bis zu 16 Bits aufweisen.

Eine weitere wichtige Anforderung an den Detektor ist ein möglichst geringer Einfluss von Störsignalen auf die Messergebnisse. Die oben beschriebenen Störquellen Schrotrauschen, Dunkelstrom, Dunkelrauschen und Ausleserauschen sollten soweit möglich minimiert werden. Gerade bei Aufnahmen im Fluoreszenzmodus, wenn mit geringer Strahlungsintensität und längeren Belichtungszeiten zu rechnen ist, kommt der Vermeidung von Störsignalen eine besondere Bedeutung zu.

Der geplante Einsatz für Messungen im Transmissions- wie auch im Fluoreszenzmodus stellt zudem besondere Anforderungen an die optische Verarbeitung der Strahlung. Im Transmissionsmodus sind keine optischen Maßnahmen erforderlich. Die Divergenz der verwendeten Synchrotronstrahlung ist auch nach dem Durchgang durch die Probe so gering, dass sie auf dem Detektor ein Bild erzeugt, auf dem die Probenstruktur wiedergegeben wird. Im Fluoreszenzmodus dagegen wird ein Kollimator benötigt, wie oben beschrieben. Dieser ist so auf den Sensor abzustimmen, dass die gewünschte Auflösung im Sub-mm²-Bereich über eine Gesamtfläche im cm²-Bereich erreicht werden kann. Diese optische Vorrichtung muss jedoch flexibel veränderbar sein, so dass zwischen Transmission (ohne Kollimator) und Fluoreszenz (mit Kollimator) umgestellt werden kann.

Die Auslesezeit des Detektors spielt für die Verwendung im vorliegenden Zusammenhang keine dominierende Rolle. Natürlich ist es wichtig, die Auslesezeit relativ kurz zu halten, so dass sie in XAS-Messreihen nicht zum beherrschenden Zeitfaktor wird. Derzeit handelsübliche Detektoren weisen jedoch in der Regel schon ausreichend kurze Auslesezeiten auf. Wichtiger für den Zeitaufwand ist eine ausreichende Empfindlichkeit, so dass bei geringer Strahlungsintensität allzu lange Belichtungszeiten vermieden werden können.

Wie im Folgenden ausgeführt wird, bietet sich für die Aufgabenstellung dieser Arbeit in erster Linie ein direkt belichteter CCD-Detektor an. Die oben genannten Anforderungen können damit am besten als Gesamtheit erfüllt werden.

Bei einem indirekt belichteten Detektor müsste der Szintillator sehr dünn sein, um eine gute räumliche Auflösung zu bieten; dies verringert jedoch die Strahlungsempfindlichkeit und somit die QE (Kocsis & Snigirev 2004). Dieser Effekt wird noch verstärkt durch die Weiterleitung der Signale (sichtbares Licht) vom Szintillator zum Detektor, die meist durch Glaskapillaren erfolgt und unvermeidlich mit Intensitätsverlusten verbunden ist. Auch für die räumliche Auflösung, die ohnehin im Szintillator durch energieabhängige Vorgänge (*blooming*) beeinträchtigt wird, bedeutet die optische Kopplung zum Detektor eine weitere Einschränkung. Angesichts der ohnehin notwendigen optischen Komponente im Fluoreszenzmodus (MCP)

4. Mikro-XAS Imaging

erschien die Verwendung eines indirekt belichteten Detektors im vorliegenden Fall nicht sinnvoll.

4.3.2 Beschreibung des Messaufbaus

Um den o.g. Anforderungen gerecht zu werden, wurde die CCD-Kamera (Andor DO420) als Sonderanfertigung geliefert und in einen angepassten Messaufbau integriert (Firma Surface Concept GbR). Die einzelnen Komponenten werden im Folgenden detailliert beschrieben.

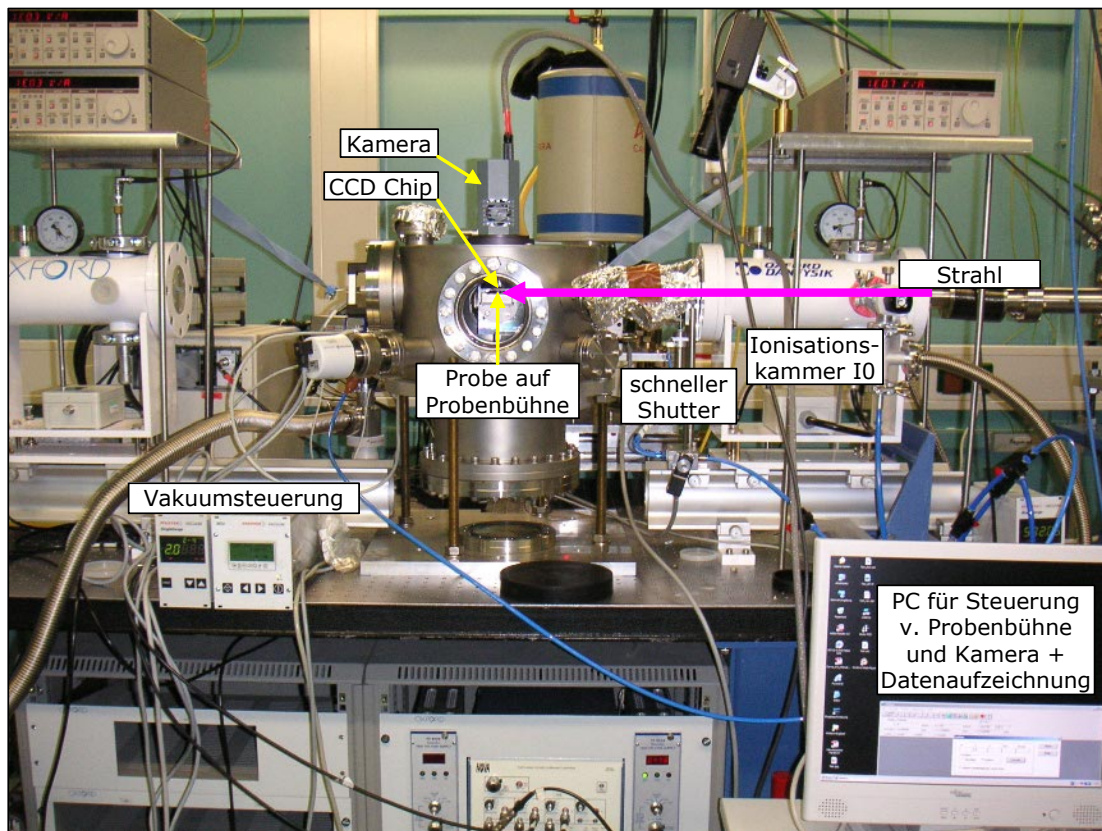


Abb. 26: Der Messaufbau an der ANKA XAS Beamline, hier im Fluoreszenzmodus.

Der Aufbau beinhaltet (siehe auch Abb. 26):

- eine CCD-Kamera mit separater Stromversorgung für die Kühlung
- einen schnellen Shutter
- eine MCP
- eine Vakuumkammer mit einer elektronisch gesteuerten Probenbühne
- mehrere Probenhalter
- einen PC zur Steuerung von Kamera und Probenbühne
- ein Input-Output-Zubehörteil zwischen Kamera, PC und Steuerung von Beamline und Shutter
- einen VGA-Extender zur Bedienung des PCs von der Kontrollhütte aus.

Die technischen Daten der CCD-Kamera sind in Tab. 15 aufgelistet. Als Chip wurde ein *Back-Illuminated Deep Depletion CCD* (Andor EEV30-11) gewählt. Im Gegensatz zu *Front-Illuminated CCDs* befinden sich hier die Elektroden auf der nicht bestrahlten Seite. Vorteile dieser Bauweise sind, dass die Elektroden den Strahlungseinfluss auf die Sensoren nicht behin-

4. Mikro-XAS Imaging

dern und dass auf die glatte Oberfläche der Sensoren eine Reflexionen hemmende Schicht aufgetragen werden kann; beides führt zu erhöhter QE. Außerdem sind die Elektroden, die bei direkter Bestrahlung im Lauf der Zeit geschädigt werden, in der *Back-Illuminated*-Bauweise besser geschützt, was die Lebensdauer des CCD verlängert. Auch die *Deep Depletion*-Bauweise, eine im Vergleich zu herkömmlichen CCDs dickere Siliziumschicht (in diesem Fall ca. 40 μm) aus einem speziellen hoch dotierten Material, erhöht die QE und führt zu längerer Lebensdauer, da die Absorption der Röntgenstrahlung erhöht wird. Der Nachteil dieser Bauweise ist ein erhöhter Dunkelstrom, der durch verstärkte Kühlung zu kompensieren ist. Der Dunkelstrom des CCD ist in Abb. 27 dargestellt.

Tab. 15: Technische Daten der CCD-Kamera für den neuen Messaufbau (Angaben des Herstellers).

Pixelgröße	26×26 μm^2
Anzahl der Pixel	1024×255
FWC	619621 e/Pixel
Dynamischer Bereich	16 Bits
Linearität	besser als 1%
Spektralbereich	0,001-30 keV
typisches Ausleserauschen bei 16 μs Auslesezeit	6,34 e/Pixel
Controller-Rauschen bei 16 μs Auslesezeit	0,5 A/D-Impulse
Dunkelstrom bei -60°C	ca. 7 e/(Pixel·s)

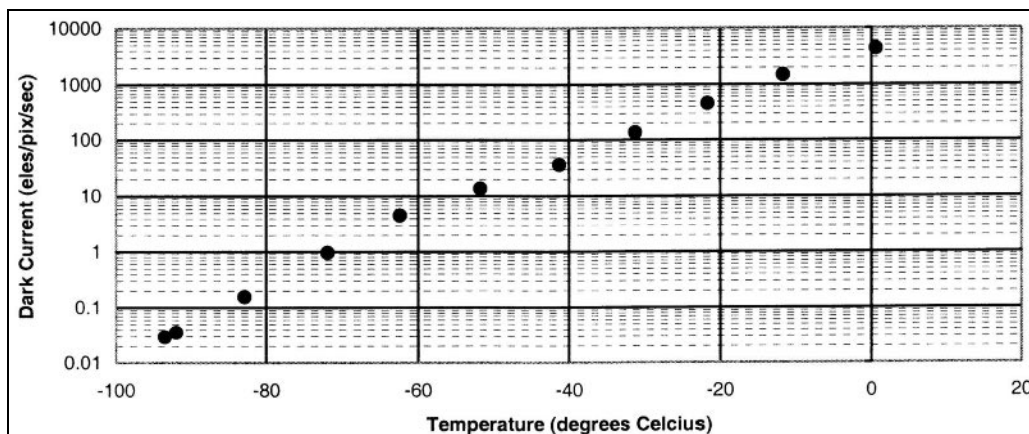


Abb. 27: Dunkelstrom des verwendeten *Deep Depletion* CCD in Abhängigkeit von der Temperatur (Angaben des Herstellers).

Bei einer Betriebstemperatur von -60°C, die durch thermoelektrische Kühlung erreicht werden kann, ist demnach ein Dunkelstrom von ca. 7 Elektronen pro Pixel in der Sekunde zu erwarten. Als Vergleich kann die zu erwartende Signalstärke abgeschätzt werden. Sie hängt von der Strahlungsenergie ab, einerseits durch die QE, die in Abb. 28 dargestellt ist, und andererseits durch die bereits erwähnte durchschnittlich erforderliche Energie zur Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paares von 3,65 eV für Silizium-Detektoren, so dass

$$p_{he} = E/3,65$$

mit p_{he} = Anzahl der Photoelektronen und E = Energie des absorbierten Photons in eV.

Für 10 keV ergibt sich ein Wert von $0,5 \cdot 10000 / 3,65 = 1370$ Photoelektronen; dies entspricht bei -60°C einem über 196 Sekunden integrierten Dunkelstrom.

4. Mikro-XAS Imaging

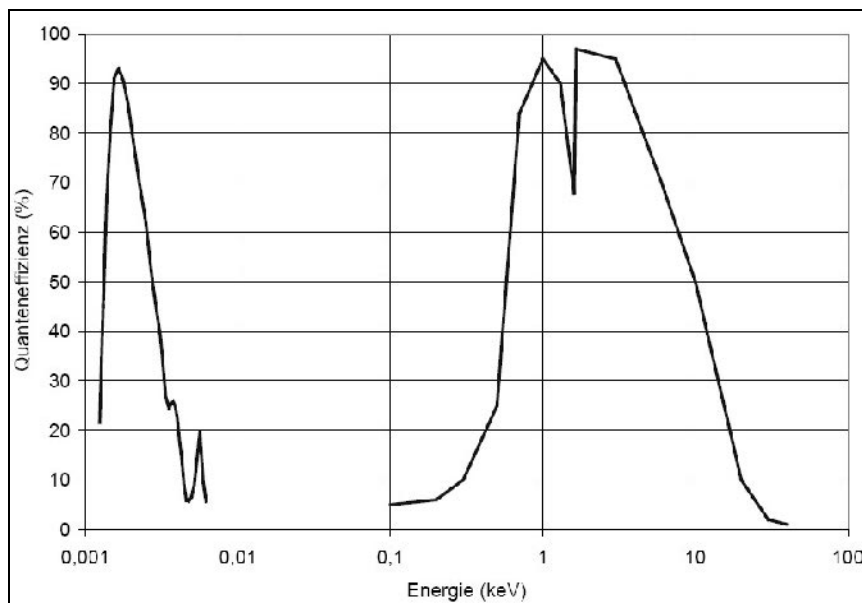


Abb. 28: Quanteneffizienz von *Deep Depletion* CCDs von Andor in Abhängigkeit von der Strahlungsenergie (Angaben des Herstellers).

Die Pixelgröße des CCD beträgt $26 \times 26 \mu\text{m}^2$. Der Sensor bietet damit eine weniger feine Auflösung als andere gängige Röntgen-CCDs, die z.B. Pixelgrößen von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ aufweisen. Hier wurde ein Kompromiss gewählt zwischen der Empfindlichkeit und dem Messbereich einerseits und der Auflösung andererseits. Die relativ große Pixelfläche bietet neben der durch die Bauart bedingten hohen Empfindlichkeit eine hohe FWC (619621 e/Pixel) für die erzeugten Ladungen, so dass ein weiter Messbereich nutzbar ist. Der A/D-Wandler bietet zudem eine hohe Auflösung, so dass sich ein dynamischer Bereich von 16 Bits ($2^{16} = 65536$) ergibt.

Die Kühlung des CCD-Chips auf -60°C erfordert den Betrieb im Vakuum, damit der Chip nicht durch Verschmutzungen (Kondensation, Vereisung) beeinträchtigt wird. Vom Hersteller wird ein Vakuum im Bereich von 10^{-6} mbar empfohlen. Um dies zu erreichen und zugleich den flexiblen Einsatz wahlweise im Transmissions- oder Fluoreszenzmodus zu ermöglichen, wurde die CCD-Kamera so angefertigt, dass der Chip 4 cm über einen Flansch hinausragt. Dieser wird für Messungen an eine Vakuumkammer angeschlossen, in der sich auch die Probe befindet. Der Strahl tritt durch ein Kaptonfenster ein und trifft auf die Probe. Je nach Messmodus kann die Kamera in verschiedenen Positionen an die Vakuumkammer angeschlossen werden. Die Position der Probe wird über eine mit Vakuumschrittmotoren (Micos) gesteuerte Probenbühne entsprechend eingestellt. Das Vakuumsystem besteht aus einer ölfreien Vorpumpe (Varian TriScroll), einer Turbomolekularpumpe (TMU 071 P, Pfeiffer Vacuum) sowie einem Druckmesser, kombinierte Kaltkathode – Compact FullRange CC Gauge (PKR 261, Pfeiffer Vacuum).

In Abb. 29 ist der Messaufbau schematisch dargestellt. Der Eintritt des Strahls erfolgt durch das Kaptonfenster unabhängig vom Messmodus. Das Kaptonfenster ist nur wenig größer als der Strahl, so dass hier bereits eine recht genaue Positionierung vorgenommen werden kann (z.B. mit Hilfe von röntgenempfindlichem Fotopapier). Die Vakuumkammer hängt in einem Rahmen, dessen Höhe über vier Schrauben genau eingestellt werden kann.

Im **Transmissionsmodus** (Abb. 30a) ist die Kamera am gegenüberliegenden Flansch angebracht; die lange Seite des Chips ist entsprechend der Strahlgeometrie waagrecht ausgerichtet. Die Probe, normalerweise ein Dünnschliff oder eine Folie, wird in einem rahmenförmigen Probenhalter befestigt, der in die Probenbühne eingeschoben wird. Diese wird so gedreht, dass die Probenfläche senkrecht zum Strahl steht. Nach dem Probendurchgang trifft der Strahl direkt auf den CCD-Chip.

4. Mikro-XAS Imaging

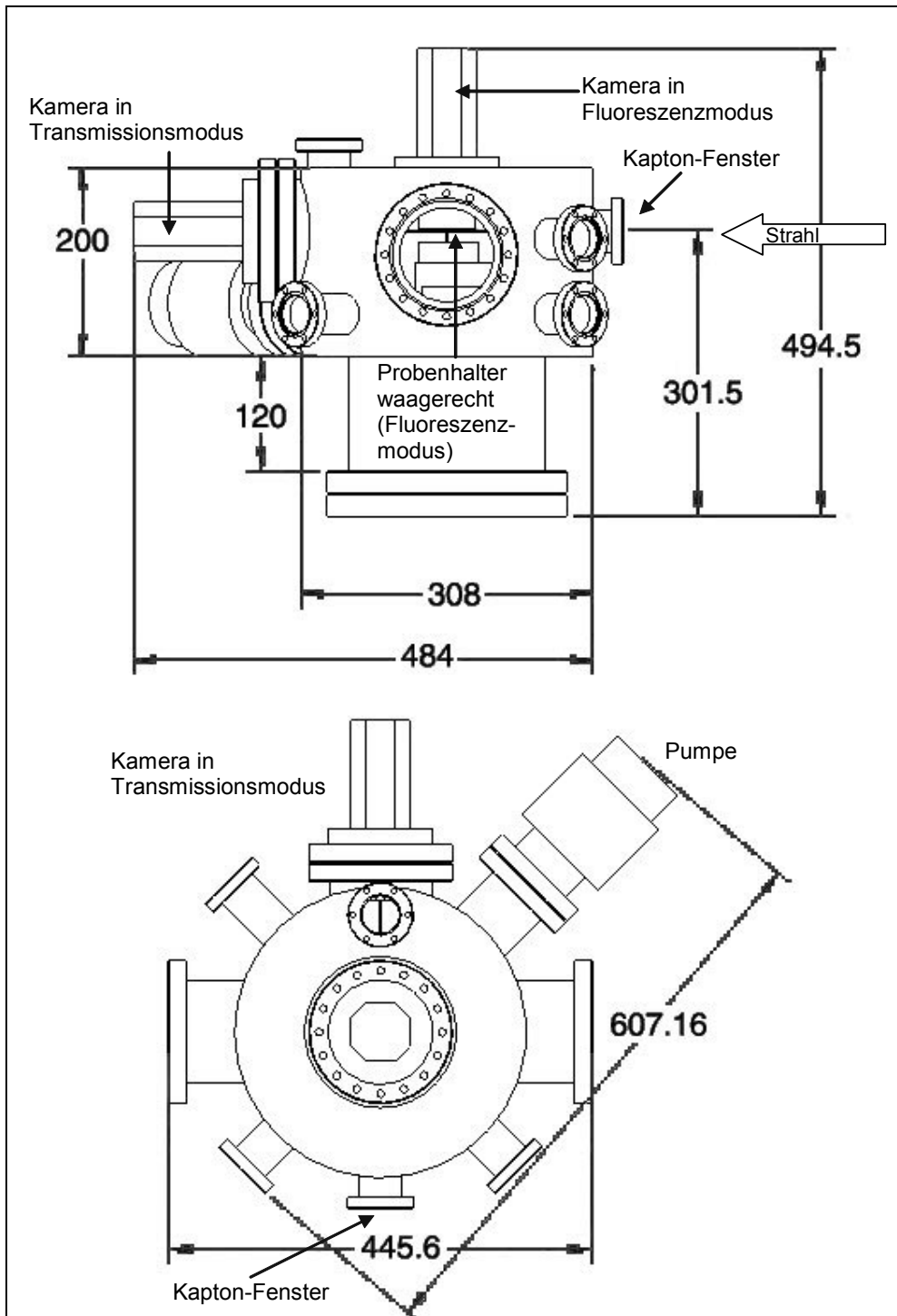


Abb. 29: Skizzen des Messaufbaus in Seitenansicht (oben) und Aufsicht (unten). Die Maßangaben sind in mm. Modifizierte Skizze von Surface Concept GbR.

Im **Fluoreszenzmodus** (Abb. 30b) ist die Kamera auf der Oberseite der Vakuumkammer angebracht; je nach Erfordernissen kann die lange Seite des Chips entweder in Strahlrichtung oder quer dazu ausgerichtet sein. Die Probe, normalerweise ein gut polierter Anschliff, wird auf der glatten Fläche eines Probenhalters befestigt, der in die Probenbühne eingeschoben wird. Diese wird so gedreht, dass die Probenfläche fast waagrecht zum Strahl steht. Die Ausleuchtung der Probe erfolgt durch Kippung um ca. 2° zum Strahl.

4. Mikro-XAS Imaging

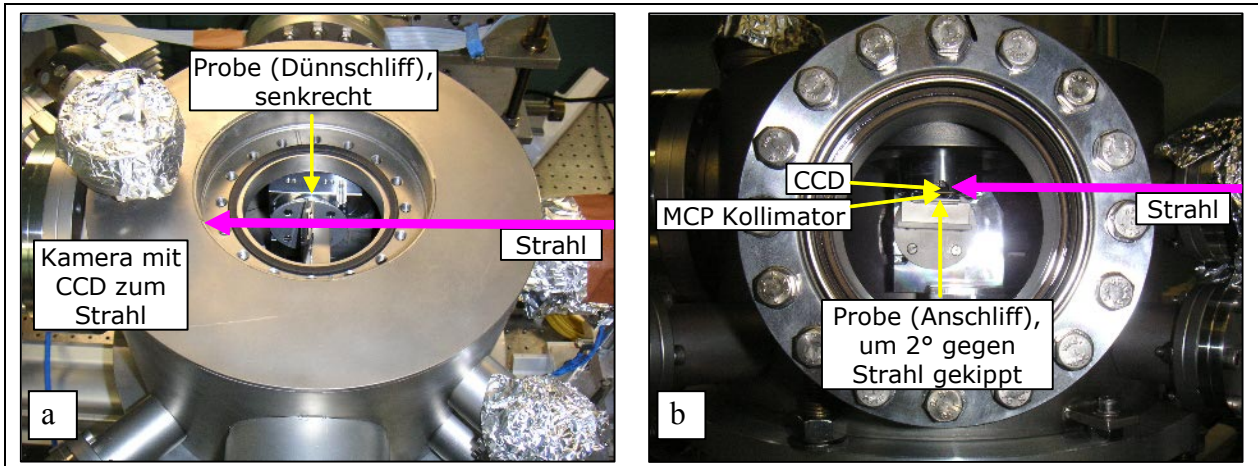


Abb. 30: Detailansichten des Messaufbaus. a) Transmissionsmodus, Blick von oben durch geöffneten Flansch; b) Fluoreszenzmodus, Blick von der Seite durch Fensterflansch.

Vor dem CCD-Chip wird im Fluoreszenzmodus eine Glaskapillarplatte (*microchannel plate*, MCP) angebracht, um die Ortsauflösung der Fluoreszenzstrahlung zu erreichen. Bei dem hier beschriebenen Messaufbau wurde eine 1 mm dicke Bleioxid-MCP verwendet, die zylinderförmige Löcher mit einem Durchmesser von je 10 μm enthält (Abb. 31). Die technischen Daten sind in Tab. 16 aufgeführt. Diese Kapillarplatte wurde von Collimated Holes Inc., Campbell, Kalifornien, USA, durch Ätzung löslicher Glaskapillaren in einer unlöslichen Bleioxidglas-Matrix im Säurebad angefertigt.



Abb. 31: Lichtmikroskopaufnahme (Auflicht) einer MCP, Lochdurchmesser 10 μm . Bildfläche: 574 \times 450 μm^2 .

Um die Ausleuchtung der Probe und die räumliche Auflösung des Fluoreszenz-Bildes zu optimieren, wird die Probenoberfläche so dicht an die MCP gefahren, dass der Strahl gerade noch ungehindert auftreffen kann und die gewünschte Fläche (maximal von der Größe des CCD-Chips) ausgeleuchtet wird. Dieser Abstand Probe-MCP beträgt im vorliegenden Fall ca. 1 mm. Eine genaue Optimierung von Höhe, Abstand und Neigungswinkel der Probe erfolgt

4. Mikro-XAS Imaging

über Feineinstellung der Höhe der Vakuumkammer sowie Fernsteuerung der Probenbühne bei Beobachtung von Live-Bildern der Kamera.

Die optische Wirkung der MCP lässt sich folgendermaßen abschätzen:

Der Strahlungsdurchgang kann mit Hilfe eines Berechnungsverfahrens vom Center for X-Ray Optics (http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants) modelliert werden. Hierfür wird das in Tab. 16 aufgeführte Gemisch in molare Anteile umgerechnet und als chemische Formel eingegeben ($\text{Al}_{0,39}\text{Na}_{1,29}\text{B}_{1,44}\text{K}_{1,91}\text{Pb}_{1,25}\text{Si}_{9,32}\text{O}_{24,24}$). Nach Angabe von Dicke und Dichte der durchstrahlten Schicht wird der Anteil der durchgehenden Strahlung für einen gewünschten Energiebereich berechnet, wobei die in Datenbanken gespeicherten, teils experimentell, teils theoretisch bestimmten Werte für die atomaren Streufaktoren verwendet werden.

Tab. 16: Technische Daten der MCP für den neuen Messaufbau (Angaben des Herstellers).

Gesamtfläche	28×12 mm ²
Dicke	1 mm
Kapillardurchmesser	10 µm
mittl. Abstand der Kapillarenzentren	14,5 µm
min. Schichtdicke zwischen Kapillaren	3 µm
Anteil der offenen Flächen	ca. 50%
Dichte	3,05 g/cm ³
Ungefähre Zusammensetzung:	
SiO ₂	~56%
PbO	~28%
K ₂ O	~9%
B ₂ O ₃	~5%
Na ₂ O	~4%
Al ₂ O ₃	~2%

Einige Werte für den Anteil der durchgehenden Strahlung bei verschiedenen Energiestufen sind in Tab. 17 aufgeführt. Hieraus ist ersichtlich, dass bei einer Dicke der MCP von 1 mm praktisch keine Strahlung durch das Material dringen kann, so dass die Kapillaren eine wirk-same Strahlungsbündelung erreichen können. Die tatsächlich erreichbare Bündelung hängt jedoch, wie oben erwähnt, noch von weiteren Faktoren ab, nämlich von den Abständen Probe-MCP und MCP-CCD, von der Strahlungsdurchlässigkeit der Wände zwischen den Kapillaren (Crosstalk) sowie von den Auswirkungen von Totalreflexion an den Kapillarwänden.

Tab. 17: Berechnete Werte für den Anteil der Strahlung, der durch das Bleioxid-Glas der MCP dringt, abhängig von Strahlungsenergie und Dicke der Glasschicht.

	5 keV	8 keV	12 keV
1 mm	$1,1 \cdot 10^{-41}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
130 µm	$4,8 \cdot 10^{-6}$	0,03	0,31
167 µm	$1,5 \cdot 10^{-7}$	0,01	0,22
184 µm	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	0,19
194 µm	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	0,17

Im vorliegenden Fall, der in Abb. 32 schematisch dargestellt ist, beträgt der Abstand Probe-MCP 1 mm. Für den direkten Durchgang der Strahlung durch die Kapillaren ergibt sich somit ein Winkel α von max. 10 mrad (Strahlengang a) und ein maximales „Sichtfeld“ jeder Kapil-lare von einem Kreis mit 30 µm Durchmesser. Der Strahlengang b stellt den Fall des Cross-

4. Mikro-XAS Imaging

talks dar, in dem die kürzestmögliche Strecke durch das Bleioxid-Glas durchstrahlt wird; diese beträgt (nach geometrischen Berechnungen) 130 μm . Der Einstrahlwinkel β beträgt 23 mrad, der Abstand d auf der Probenoberfläche 46 μm . In diesem Fall ist, je nach Energie, schon eine gewisse Transmission der Strahlung zu erwarten (Tab. 17). Für 5 keV ist der Anteil mit $4,8 \cdot 10^{-6}$ immer noch sehr gering; bei 8 keV beträgt er immerhin schon 3%, und bei 12 keV fast ein Drittel. In höheren Energiebereichen ist also mit einer eingeschränkten Wirksamkeit der Kapillaren durch erhöhten Crosstalk zu rechnen. Eine weitere Ausbreitung des Crosstalks über mehr als zwei benachbarte Kapillaren wird jedoch nur eine geringe Rolle spielen, da dann längere Strecken von Bleioxid-Glas durchstrahlt werden müssen und die Absorption entsprechend zunimmt (Tab. 17). Der Anteil der Transmission ist nur auf den Strahlungsanteil bezogen, der im Winkel 23 mrad einfällt (minimale Wegstrecke durch die Glaswand).

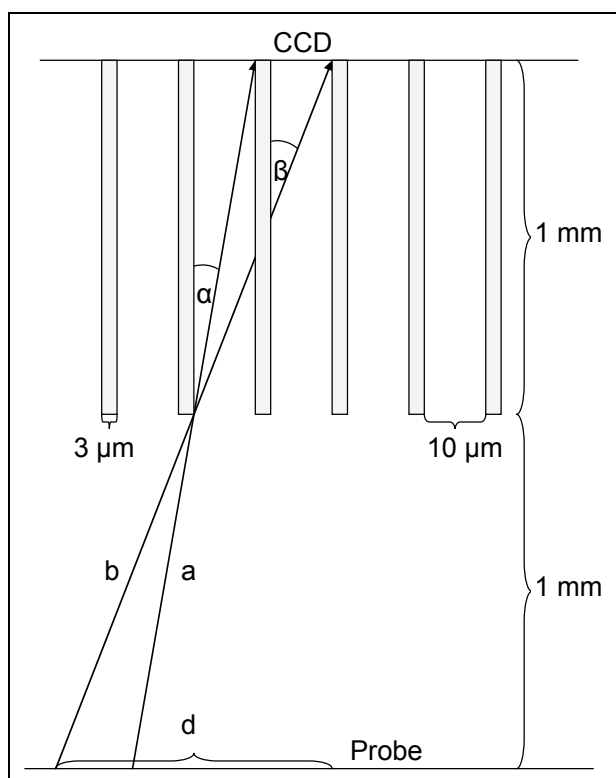


Abb. 32: Schematischer Querschnitt durch die Kapillaren der MCP mit beispielhafter Darstellung von Strahlengängen (a, b), nicht maßstabsgetreu.

Totalreflexion von Strahlung an glatten Oberflächen findet statt, wenn die Strahlung in einem sehr flachen Winkel unterhalb eines kritischen Winkels auf die Oberfläche trifft. Der kritische Winkel θ_c ist abhängig vom Material bzw. dessen Dichte ρ und von der Strahlungsenergie E . Im Röntgenbereich ist er immer sehr klein und kann durch die Gleichung

$$\theta_c = 20,3 \frac{\sqrt{\rho}}{E} \quad (\text{Gl. 4})$$

mit θ_c in mrad, ρ in g/cm^3 und E in keV abgeschätzt werden (Chevallier et al. 1999). Mit höheren Energien wird der kritische Winkel kleiner. Im vorliegenden Zusammenhang ergibt sich für Strahlung von 5 keV der Wert $\theta_c = 7,1$ mrad. Dieser Winkel ist kleiner als der oben berechnete maximale Winkel für direkten Strahlendurchgang durch die Kapillaren, α (10 mrad); für höhere Energien ergeben sich noch kleinere Winkel. Somit ist mit Totalreflexion nur in einem Winkelbereich zu rechnen, in dem die Strahlung ohnehin direkt auf den Chip trifft, so dass die strahlungsbündelnde Wirkung der MCP hierdurch nicht weiter eingeschränkt wird.

4. Mikro-XAS Imaging

Letztendlich kann die Auflösung des Gesamtsystems aus MCP und CCD nicht präzise berechnet werden, da Größe, Form und Anordnung der Kapillaren in der MCP und der Pixel im CCD unterschiedlich sind und nicht genau überlagert werden können. Die hier angestellten Abschätzungen zeigen jedoch, dass mit der MCP eine Auflösung erreicht werden kann, die zum verwendeten CCD passt und die Anforderungen an den Messaufbau erfüllt.

4.3.3 Betrieb des Messaufbaus

Zur Installation des Messaufbaus wird an der Beamline ausreichend Platz benötigt, um den Shutter, die Vakuumkammer und die daran befestigten Pumpen sowie die Kamera unterzubringen. An der ANKA XAS Beamline werden dafür alle Komponenten hinter der ersten Ionisationskammer (in Strahlrichtung) entfernt bzw. so weit wie möglich nach hinten verschoben. Die Vakuumkammer wird nun in ihrer Aufhängung so positioniert, dass der Strahl optimal durch das Kaptonfenster eintreten kann. Die Position für die Aufhängung ist auf dem Tisch der ANKA XAS Beamline bereits markiert; die Höhe kann ggf. schon per Augenmaß auf den Austrittsspalt der ersten Ionisationskammer abgestimmt werden. Eine genauere Voreinstellung der Höhe erfolgt durch Belichtung eines röntgenempfindlichen Fotopapiers, das vor dem Kaptonfenster befestigt wird. Zwischen der ersten Ionisationskammer und der Vakuumkammer wird der schnelle Shutter installiert.

Der Anschluss des Vakuumsystems erfolgt nach Anleitung des Handbuchs zur Vakuumkammer von Surface Concept GbR, das zusammen mit den Komponenten des Messaufbaus aufbewahrt wird und als Datei auf dem Steuerungs-PC gespeichert ist. Dabei ist zu empfehlen, einen Schlauch von der Ar- oder N-Versorgung der Beamline an das Belüftungsventil anzuschließen, da eine Belüftung mit trockenem Gas hilft, die zum Abpumpen notwendige Zeit zu verringern. Die Vakuumschrittmotoren werden mit dem Controller am Steuerungs-PC verbunden. Der PC wird mit Monitor, Tastatur und Maus direkt neben der Beamline aufgestellt und über die Kabelschächte mit dem VGA-Extender verkabelt, der in der Kontrollhütte der Beamline steht. Über einen Umschalter können dort Monitor, Tastatur und Maus eines anderen PCs mitgenutzt werden. Auch die zusätzliche Stromversorgung für die Kamerakühlung wird an den Kamera-Controller im Steuerungs-PC angeschlossen. Die Verkabelung mit der Kamera sollte erst erfolgen, wenn diese am vorgesehenen Flansch befestigt ist und keine weiteren Änderungen des Aufbaus erforderlich sind, um den Stecker nicht zu belasten. Der Controller enthält auch den Anschluss für das Input-Output-Zubehörteil. Dieses wird über seine BNC-Anschlüsse mit den entsprechenden Beamline-Steuerungseinheiten und dem Shutter verbunden. Genauere Angaben dazu sind im Anhang B zu finden.

Bei der ersten Inbetriebnahme der Vakuumkammer nach längerer Zeit dauert es sehr lange, bis ein Vakuum erreicht wird, das für den Kamerabetrieb bei -60°C ausreicht (10^{-6} mbar). Daher sollten die Pumpen an der Vakuumkammer bereits 1-2 Tage vor Beginn der Messungen eingeschaltet werden. Beim Betrieb kann die notwendige Abpumpzeit kurz gehalten werden, indem mit trockenem Gas (Ar oder N) belüftet wird, indem die Vakuumkammer nur kurzzeitig geöffnet wird (schneller Probenwechsel) und indem alle Teile, die ins Innere der Vakuumkammer gelangen, sauber gehalten werden (mit Handschuhen anfassen, ggf. mit Aceton abwischen). Unter diesen Umständen kann das erforderliche Vakuum bereits innerhalb von zehn Minuten erreicht werden. Das Handbuch zur Vakuumkammer enthält weitere Hinweise zur Bedienung des Vakuumsystems.

Die Steuerung der Kamera erfolgt über die dafür vorgesehene Software, Andor SOLIS, die auf dem Steuerungs-PC installiert ist. Über das Input-Output-Zubehörteil ist die Kamera außerdem an die Beamlinesteuerung durch die Software Spec gekoppelt. Die Koppelung erfolgt durch das Makro *beckhoff_abs.mac*, das speziell für diesen Zweck geschrieben wurde (Anhang B). Wenn das erforderliche Vakuum erreicht und die Kamera an die zusätzliche Strom-

4. Mikro-XAS Imaging

versorgung angeschlossen ist, kann die Kühlung eingeschaltet und auf -60°C gestellt werden. Niedrigere Temperaturen (bis zu -70°C) sollten ebenfalls möglich sein, wurden aber im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht eingestellt. Dies sollte nur bei besonders guten Vakuumverhältnissen erfolgen. Vor Belüftung der Vakuumkammer muss der Chip wieder auf über 0°C aufgewärmt werden. Der Abkühl- und Aufwärmvorgang dauert jeweils ca. fünf Minuten.

Die Kamera ist bereit für Aufnahmen, wenn sie ihre Betriebstemperatur (-60°C oder kälter) erreicht hat, was an der grün unterlegten Temperaturanzeige der Steuerungssoftware zu erkennen ist. Da die Kamera auch für sichtbares Licht sehr empfindlich ist, muss die Vakuumkammer komplett abgedunkelt werden. D.h. alle Fensterflansche müssen mit schwarzen Plastikklappen und ggf. zusätzlich Aluminiumfolie abgedeckt werden. Das Kaptonfenster kann z.B. durch Aluminiumfolie nach den Seiten abgeschirmt werden; der Eintritt des Synchrotronstrahls darf dabei natürlich nicht behindert werden.

Die Feineinstellung der Strahlposition auf Probe und Detektor erfolgt bei geöffnetem Shutter durch Einzelaufnahmen (*Single Scan*) oder *Real Time*-Aufnahmen. Im Transmissionsmodus ist darauf zu achten, dass der Strahl nicht direkt auf den Chip treffen sollte, sondern durch Folien abgeschwächt wird. Im Fluoreszenzmodus muss eine Probe mit glatter Oberfläche verwendet werden, die bei der gewählten Strahlungsenergie Fluoreszenzstrahlung abgibt.

Die Steuerung der Probenbühne erfolgt ebenfalls über eine auf dem Steuerungs-PC installierte Software, WinPos. Eine kurze Anleitung zur Bedienung ist im Handbuch zur Vakuumkammer enthalten; eine ausführliche Dokumentation ist in diversen pdf-Dateien bzw. über das Hilfsmenü verfügbar. Die Probenbühne wird über zwei Motoren gesteuert, den Linearmotor (vertikale Bewegung) und den Rotator (Verkipfung gegen die Strahlrichtung).

Als Grundposition mit den Koordinaten 0, 0, 0 wird am besten eine Position gewählt, in der die Probenbühne genau waagrecht steht und sich in einer Höhe befindet, die eine freie Rotation ermöglicht, auch wenn die Kamera in der Fluoreszenz-Position darüber hängt. Bei allen Bewegungen der Probenbühne ist dringend darauf zu achten, dass kein Teil der Probenbühne, des Probenhalters oder der Probe selber die MCP oder gar den CCD berührt. Eine Sicherung über Grenzwerte in der Software wäre zwar möglich, aber nicht sinnvoll, da bei unterschiedlichen Probendicken die Höhe variiert, die zum Erreichen des Abstands Probe-MCP von ca. 1 mm einzustellen ist.

Wenn die waagrechte Position in der Steuerungssoftware 0° entspricht, sollte für Fluoreszenzaufnahmen zunächst die Position -2° eingestellt werden. Per Sichtkontrolle kann die Probe dann vorsichtig an die MCP herangefahren werden, bis ein Abstand von ca. 1 mm erreicht ist. Bei geöffnetem Shutter und durch Fernbedienung des Steuerungs-PCs über den VGA-Extender ist nun die Ausleuchtung der Probe zu optimieren. Gegebenenfalls muss dafür auch die Höhe der Vakuumkammer über die Schrauben an der Aufhängung korrigiert werden. Wenn diese einmal richtig eingestellt ist, kann sie für alle nachfolgenden Messungen sowohl im Fluoreszenz- als auch im Transmissionsmodus beibehalten werden. Die Höhe und Verkipfung der Probenbühne sollte im Fluoreszenzmodus für jede neue Probe genau eingestellt werden (im Bereich einiger Zehntel mm bzw. Grad), so dass die Ausleuchtung der Probenoberfläche im gewünschten Bereich optimiert wird.

Vor dem Beginn einer XAS-Messung ist zu empfehlen, im gewählten Energiebereich zunächst einige Testaufnahmen zu machen, um die Belichtungszeit zu optimieren, entweder als Einzelaufnahmen bei ausgewählten Energieniveaus oder als groben Energiescan. Neben den Signalen des CCD sind dabei auch die Messwerte der Ionisationskammer vor der Vakuumkammer (I0) zu berücksichtigen und ggf. deren Verstärkungsfaktor anzupassen.

Die eigentliche Messung wird folgendermaßen gestartet:

Im Andor MCD Programm sollte unter dem Menüpunkt *File – Virtual Memory* die Speicherung des Arbeitsspeichers auf Festplatte aktiviert sein (*Enable*); die Einstellung des *Threshold* auf einen niedrigen Wert (z.B. 1 MB) bewirkt, dass die Messdaten häufig zwischengespei-

4. Mikro-XAS Imaging

chert werden und im Fall eines Absturzes nicht verloren gehen. Unter dem Punkt *Acquisition – Setup Auto Save* wird angegeben, wo und unter welchem Namen die Messdaten gespeichert werden. Durch Aktivierung der *Auto-Increment*-Funktion wird sichergestellt, dass bei Mehrfachmessungen keine Dateien überschrieben werden.

Mit der Funktion *Acquisition – Setup Acquisition* wird nun eine *Kinetic Series* ausgewählt. Der *Readout Mode* sollte i.d.R. auf *Imaging* stehen, um die volle räumliche Auflösung zu erhalten. Mit dem *Setup* der *Imaging*-Funktion kann ein *Sub-Image* definiert werden, so dass nicht interessierende Bereiche der CCD-Fläche nicht ausgelesen werden; dies verkürzt die Auslesezeit. *Binning* ist i.d.R. nicht zu empfehlen, es sei denn, dies wird ausdrücklich gewünscht. Dabei ist zu bedenken, dass die Ladungen der als Superpixel zusammengefassten Einzelpixel addiert werden; die FWC der Superpixel entspricht jedoch derjenigen der Einzelpixel, so dass es leichter zu einem Ladungsüberlauf kommen kann. Die *Readout time per pixel* sollte auf mind. 16 μs eingestellt werden, um das Ausleserauschen gering zu halten. Laut Angaben des Kameraherstellers beträgt das Ausleserauschen bei 16 μs 6,34 e/Pixel (siehe Tab. 15), bei 32 μs ist es mit 5,55 e/Pixel noch etwas geringer. Allerdings werden alle Messsignale bei 32 μs Auslesezeit mit dem Faktor 2 multipliziert; auch hier ist also darauf zu achten, dass kein Überlauf entsteht. Der *Trigger Mode* muss für Einzelmessungen oder *Real Time*-Beobachtungen auf *Internal* stehen, für XAS-Messungen auf *External*. In den *Acquisition Parameters* wird die Belichtungszeit (*Shutter Time*), die Anzahl der Wiederholungen pro Energieschritt (i.d.R. 1) und die Anzahl der Einzelmessungen in der Serie (z.B. 200) angegeben. Im Menü *Hardware – Shutter Control* ist die Einstellung *Fully Auto* zu wählen. Als Zeit zum Öffnen und Schließen des Shutters kann die Voreinstellung 10 ms verwendet werden.

Häufig verwendete Einstellungen können in *Configuration Files* gespeichert und bei Bedarf wieder geladen werden.

Wenn alle Einstellungen für eine XAS-Messung vorgenommen sind, wird die Kamera mit dem Befehl *Take Signal* bereit gemacht. Wenn der *Trigger Mode* auf *External* steht, wird die Belichtung damit noch nicht ausgelöst, aber über das Input-Output-Zubehörteil wird der Beamline-Steuerungssoftware Spec die Bereitschaft der Kamera zur Belichtung signalisiert. In dieser wird nun ein Makro gestartet, das die Messung in Gang setzt. In dem Makro werden Anfangs- und Endenergie, Energieschrittweite und Belichtungszeit pro Energieschritt definiert. Die hier angegebene Belichtungszeit sollte ca. 0,05 bis 0,1 Sekunden kürzer sein als die in der Kamerasoftware eingegebene *Shutter Time*, um sicherzugehen, dass der Shutter zu Beginn des Auslesevorgangs geschlossen ist.

Eine XAS-Messung läuft nach dem folgenden sich wiederholenden Schema ab:

Bereitschaft der Kamera → Öffnen des Shutters → Schließen des Shutters → Auslesen des CCD → Verfahren des Monochromators zur nächsten Energiestufe.

Zwischen dem Öffnen und dem Schließen des Shutters wird der CCD belichtet, gleichzeitig wird das Signal der Ionisationskammer I0 akkumuliert. Der gesamte Vorgang wird wiederholt, bis die letzte Energiestufe erreicht ist und der Zyklus mit dem Auslesen des CCD beendet wird.

Die Messdaten werden in Dateien mit der Endung *.sif* gespeichert. Diese können mit dem Programm SOLIS (und nur mit diesem) zur Sichtung der Messergebnisse geöffnet werden. Um sie auch für die Verarbeitung durch andere Software nutzbar zu machen, müssen sie umgewandelt werden. Dies geschieht durch den Befehl *File – Batch Conversion*. Das Format, in das die Daten konvertiert werden sollen, kann aus mehreren Optionen ausgewählt werden; zu empfehlen ist das Tiff-Format. Im anschließenden Schritt können noch weitere Optionen angegeben werden. Hier sollte das Format *16-bit grey* gewählt werden. Als *Data Range* kann entweder *0-65535* oder *Min-Max* gewählt werden; im ersten Fall bleiben die Messwerte für jedes Pixel unverändert; im letzteren Fall werden sie so umgerechnet, dass sie auf den jeweils gemessenen Minimal- und Maximalwert normiert werden. Dies kann Vorteile bei der Be-

4. Mikro-XAS Imaging

trachtung in Bildverarbeitungsprogrammen haben; für die weitere Auswertung der Daten ist aber unerheblich, welche Option gewählt wird. Durch die Umwandlung werden alle Einzelaufnahmen aus einer Sequenz als einzelne Bilddateien gespeichert, wobei sie am Ende des Dateinamens ab 0000 automatisch durchnummeriert werden.

4.4 Datenverarbeitung

Die Verarbeitung der Messdaten aus einem XAS Imaging-Experiment ist komplexer als die Auswertung der Daten aus herkömmlichen XAS-Experimenten, da zunächst umfangreiche Bildersequenzen vorliegen, aus denen sowohl spektrale als auch räumliche Informationen gewonnen werden müssen. Diese sind derart miteinander zu verknüpfen, dass sich aus der räumlichen Verteilung ähnlicher Spektren eine sinnvolle, d.h. der in der Probe vorliegenden Speziesverteilung entsprechende Gruppierung ergibt, in der die Spektren der einzelnen Pixel zu Durchschnittsspektren zusammengefasst werden können. Ziel der Datenverarbeitung ist eine farbige Karte, die die Verteilung der verschiedenen Spezies in der Probe zeigt, sowie das zu jeder Spezies gehörende XAS-Spektrum, zunächst in Rohform. Im Einzelnen beinhaltet die Datenverarbeitung folgende Schritte:

1. Untergrundkorrektur der Bilddaten
2. Auswahl des Bildbereichs und Zusammenfassung des Bilderstapels
3. Fehlerbereinigung
4. Berechnung der Absorptionskoeffizienten aus den I0- und I1-Daten
5. Berechnung von Durchschnittswerten aus Mehrfachmessungen
6. Statistische Verarbeitung
7. Auswahl von Flächen, deren XAS-Spektren zusammengefasst werden
8. Berechnung der Spektren.

Die hierdurch erhaltenen Spektren können je nach ihrer Beschaffenheit weiter ausgewertet werden wie herkömmliche XANES- oder EXAFS-Messdaten.

Für die vorliegende Arbeit wurden die Schritte 1, 2 und 4 mit der Software Interactive Data Language (IDL) durchgeführt, die Schritte 3 und 5-8 mit der Fernerkundungs-Software ENVI, beide aus dem Hause Research Systems Incorporated (RSI). Für IDL wurden einige Programme geschrieben, mit denen die Bearbeitungsschritte bequem durchgeführt werden können. Teilweise basieren sie auf IDL-Programmen, die bereits im Zusammenhang mit dem Messaufbau am HASYLAB von Thomas Wroblewski und Bernd Hasse entwickelt worden waren (siehe Abschnitt 4.2.3). Die Durchführung der einzelnen Schritte wird im Folgenden beschrieben. Die Programmcodes sind im Anhang B abgedruckt.

4.4.1 Untergrundkorrektur der Bilddaten

Wenn zusammen mit den Bildersequenzen auch Dunkelbilder bei geschlossenem Shutter aufgenommen wurden, können deren Messwerte von denen der Bildersequenzen abgezogen werden, um evtl. Störungen durch Dunkelstrom oder Lichteinfall herauszurechnen. Als Dunkelbild kann entweder eine Einzelaufnahme oder der Durchschnitt aus mehreren Einzelaufnahmen verwendet werden.

Zu diesem Zweck wurde das Programm *bgimages* geschrieben. Nach dem Aufruf wird zunächst eingegeben, ob es sich um eine oder zwei Dunkelbilder handelt, anschließend wird die Länge der Bildersequenz angegeben. Die Dunkelbild-Datei(en) sowie die erste Datei der Bildersequenz werden ausgewählt und ggf. ein Präfix für die neuen Dateien angegeben, anschließend läuft die Berechnung ab. Die korrigierten Bilddateien werden mit dem Anhang „_bc“ (für *background corrected*) und einer automatischen Nummerierung ab 001 versehen.

4. Mikro-XAS Imaging

Die Untergrundkorrektur ist nicht zu empfehlen, falls die Messdaten so niedrige Werte enthalten, dass nach der Subtraktion negative Werte entstehen würden. Im verwendeten Datenformat *unsigned integer* ergeben sich dann keine negativen Werte, sondern hohe Werte knapp unterhalb von 2^{16} . Diese sind leicht als weiße Pixel zu erkennen.

4.4.2 Auswahl des Bildbereichs und Zusammenfassung des Bilderstapels

Die Messdaten werden immer als Bilddateien mit den Pixelzahlen des CCD (1024·256) gespeichert, auch wenn bei der Aufzeichnung bereits ein Sub-Image definiert wurde. Um die nachfolgenden Berechnungsschritte zu vereinfachen, sollten die Bilddaten auf die eigentlich interessierende Fläche (*Region of Interest*, ROI) beschränkt werden. Dies kann auf verschiedene Weisen erfolgen.

Zunächst sind die Eckkoordinaten der ROI zu bestimmen. Dies kann mit einem Bildbearbeitungsprogramm geschehen, indem eine Datei aus der Bildersequenz geöffnet wird und die Positionen der Pixel am Rand der ROI ermittelt werden. Für die weitere Verarbeitung sollten die Koordinaten des Pixels links oben (x_0, y_0) sowie die Anzahl der Pixel in x (rechts)- und y (unten)-Richtung bis zum Pixel rechts unten (n_x, n_y) notiert werden. Diese werden in IDL als Array-Variable *dim* nach dem Muster $dim=[x_0, y_0, n_x, n_y]$ eingegeben.

Alternativ kann in IDL ein Bild aus der Sequenz mit dem *read_tiff*-Befehl eingelesen werden, z.B. `data=read_tiff('Dateiname');` anschließend wird das Programm *selroi* aufgerufen, um die ROI festzulegen, z.B. `dim=selroi(data)`. Die Bildfläche und ein Auswahlkasten, der die Begrenzung der ROI darstellt, werden in einem separaten Fenster angezeigt. Der Kasten wird mit der linken Maustaste verschoben, mit der mittleren wird seine Größe verändert, und mit der rechten wird die aktuelle Einstellung übernommen und in der Variable *dim* gespeichert, womit das Programm beendet ist. Bei Bedarf kann *dim* durch den o.g. Befehl manuell verändert werden.

Für spätere Verwendung kann es sinnvoll sein, *dim* als Datei zu speichern; dies geschieht durch den Befehl `save,filename='<Dateiname>.sav',dim`. Durch den Befehl `restore,filename='<Dateiname>'` wird *dim* wieder aufgerufen.

Wenn die ROI festgelegt ist, können die Bilddateien zugeschnitten werden. Auch hier gibt es verschiedene Möglichkeiten. Sollen die zugeschnittenen Bilddateien weiterhin als einzelne Dateien vorliegen, so kann das Programm *crop* verwendet werden, das mit Hinweis auf die Variable *dim* gestartet wird (`crop,dim`). In dem Programm wird die Länge der Bildersequenz eingegeben, die erste Datei ausgewählt und ggf. ein Präfix für die neuen Dateien angegeben; anschließend läuft die Prozedur ab. Die zugeschnittenen Bilddateien werden mit dem Anhang „_cr“ (für *cropped*) und einer automatischen Nummerierung ab 001 versehen.

Sollen die Bilddateien einer XAS-Messung für die weitere Verarbeitung mit ENVI zu einer Stapeldatei zusammengefasst werden, so ist der Befehl `buildrawtiffstack,dim` zu verwenden. Das Programm *buildrawtiffstack* kann auch ohne die Variable *dim* aufgerufen werden; dann wird die gesamte Fläche der Bilddateien übernommen. Die erste und die letzte Datei der zusammenzufassenden Sequenz werden ausgewählt und ggf. ein Präfix für die neue Datei angegeben. Diese erhält automatisch den Anhang „_st.dat“. Die Daten werden im ENVI-Datenformat 12 (*unsigned integer*) gespeichert. Die von ENVI benötigte Header-Datei mit dem gleichen Dateinamen und der Endung „_dat.hdr“ wird gleichzeitig erstellt.

In ENVI kann die Stapeldatei mit dem Befehl *File – Open Image File* geöffnet werden. Die einzelnen Bilder sind als sogenannte Bänder enthalten; jedes Band kann durch Doppelklick auf den entsprechenden Eintrag in der *Available Bands List* angezeigt werden. Mit der Funk-

tion *Z Profile (Spectrum)* (Menü *Tools* oder rechte Maustaste) wird das Spektrum des aktuell ausgewählten Pixels angezeigt.

4.4.3 Fehlerbereinigung

In den Bildersequenzen können verschiedene Fehler enthalten sein, die bei der Auswertung stören. Daher ist zu empfehlen, diese möglichst frühzeitig vor dem Durchführen weiterer Bearbeitungsschritte zu identifizieren und zu beseitigen. Mit ENVI können die Bildersequenzen in den zuvor erzeugten Stapeldateien recht komfortabel untersucht werden.

Falls eine Bildersequenz ein **unbelichtetes Bild** enthält, so ist dies im Spektrum (s.o.) sofort zu sehen. Die Stapeldatei sollte dann neu erstellt werden, wobei die Datei mit dem unbelichteten Bild durch eine Kopie der Datei von einem benachbarten Energiepunkt ersetzt wird. Alternativ kann das unbelichtete Bild aus dem Stapel entfernt werden, indem ein *Spectral Subset* gewählt wird, in dem es nicht enthalten ist (Menü *Basic Tools – Resize Data (Spatial/Spectral)*); dann muss auch der entsprechende Messwert in den I0-Daten manuell gelöscht werden. Dieser Korrekturschritt muss in allen Bildersequenzen von Mehrfachmessungen vorgenommen werden, wenn diese anschließend gemittelt werden sollen (s.u.).

Die im Folgenden beschriebenen manuellen Korrekturen der Daten einzelner Pixel können auch zunächst unterbleiben; falls viele Pixel von Störungen betroffen sind, wird diese Vorgehensweise zu aufwändig. Nach einer statistischen Auswertung der Daten können Pixel mit fehlerhaften oder störenden Daten identifiziert und bei einer Wiederholung der Auswertung gezielt ausgeschlossen werden. Diese Vorgehensweise wird im Abschnitt 4.4.6 beschrieben.

Fehlerhafte Pixel fallen beim Betrachten mehrerer Einzelbilder in Folge auf. Bei einigen Messdaten aus der vorliegenden Arbeit war beispielsweise ein *hot pixel* enthalten, das auch ohne Belichtung einen Ladungsüberlauf zeigte (erhöhter Dunkelstrom); auch einige benachbarte Pixel waren davon betroffen. Da die Extremwerte solcher Pixel bei der statistischen Auswertung der Daten stören, ist es sinnvoll, sie zu ersetzen. Dies ist mit dem *Spectral Pixel Editor* möglich. Hier kann das Spektrum eines ausgewählten Pixels durch das eines beliebigen anderen Pixels oder durch das Durchschnitts-Spektrum mehrerer anderer Pixel ersetzt werden. Sinnvollerweise sollten dafür Spektren aus der unmittelbaren Nachbarschaft des betroffenen Pixels gewählt werden.

Auch **Diffractions-Reflexe** können sich störend auswirken. Sie treten auf, wenn der Röntgenstrahl auf Kristallflächen trifft, die durch den Winkel θ , in dem sie positioniert sind, die Bragg-Bedingung $n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta)$ bei der Wellenlänge λ der eintreffenden Strahlung erfüllen. In polykristallinen Proben treten solche Reflexe häufig auf (Mizusawa & Sakurai 2004); meist sind sie jedoch auf einzelne Pixel bei einzelnen Energiestufen beschränkt. Dann wirken ihre Messwerte sich nicht allzu stark auf die Statistik aus und verschwinden bei der Berechnung von Mittelwerten rasch. Zuweilen können jedoch auch sehr starke Reflexe auftreten, die mehrere benachbarte Pixel betreffen und sich über mehrere Energiestufen erstrecken. Sie können durch Verwendung eines Z-1-Filters (Folie aus dem Element mit der Ordnungszahl 1 weniger als das gemessene Element) verringert werden. Solche Reflexe stören die statistische Auswertung und verfälschen die gemittelten XAS-Spektren. Auch in diesem Fall können die betroffenen Pixel mit dem *Spectral Pixel Editor* bearbeitet werden – oder sie werden von der Auswertung ausgeschlossen, wie in Abschnitt 4.4.6 beschrieben.

4.4.4 Berechnung der Absorptionskoeffizienten aus den I0- und I1-Daten

Wie bei herkömmlichen XAS-Messungen wird der Absorptionskoeffizient μ aus den Messdaten der Strahlungsintensität vor der Probe (I0) und hinter der Probe bzw. der Fluoreszenzstrahlung (I1) berechnet. Die Formel lautet $\mu = \log(I0/I1)$ für Transmission bzw. $\mu = I1/I0$ für

4. Mikro-XAS Imaging

Fluoreszenz. Die I0-Werte werden für jeden Energieschritt in der Ionisationskammer vor der Probe ermittelt und in einer Textdatei gespeichert, die z.B. am HASYLAB und an der ANKA die Endung „.fio“ erhält und daher im Folgenden auch als *Fio-file* bezeichnet wird. Die I1-Werte sind die für jedes Pixel gespeicherten Intensitätswerte in den Bilddateien aus jedem Energieschritt.

Für die Berechnung wurde das IDL-Programm *sti0* geschrieben. Nach Aufruf des Programms wird zuerst die Stapeldatei mit der Bildersequenz (*Image stack File*, Endung „.st.dat“) ausgewählt, anschließend die Textdatei mit den I0-Daten (*Fio-file*, Endung „.dat“). Als nächstes wird die Nummer der Spalte angegeben, in der die I0-Daten im *Fio-file* stehen, und ob es sich um Messdaten im Transmissions- oder Fluoreszenzmodus handelt. Die Berechnung läuft ab; als Ergebnis wird eine Datei mit dem gleichen Präfix wie die Stapeldatei mit der Bildersequenz und der Endung „.sts.dat“ erstellt. Die Daten werden im ENVI-Datenformat 4 (*floating point*) gespeichert. Die von ENVI benötigte Header-Datei mit dem gleichen Dateinamen und der Endung „.dat.hdr“ wird gleichzeitig erstellt.

4.4.5 Berechnung von Durchschnittswerten aus Mehrfachmessungen

Mehrfachmessungen sind zu empfehlen, um das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) zu verbessern. Für die vorliegende Arbeit wurden Mehrfachmessungen so durchgeführt, dass die Aufzeichnung der Bildersequenzen durch den gewählten Energiebereich wiederholt wurde; darauf wurde auch die Datenverarbeitung ausgerichtet. Alternativ wäre es auch möglich, jede Einzelaufnahme bei bestimmter Strahlungsenergie zu wiederholen und den Energiebereich nur einmal zu durchfahren; dann müsste die Datenverarbeitung entsprechend angepasst werden.

Wenn für jede Bildersequenz zugleich die I0-Daten aufgezeichnet wurden, sollte zuerst die Berechnung der Absorptionskoeffizienten erfolgen, anschließend die Berechnung der Durchschnittswerte. Liegt nur eine Serie von I0-Daten für eine wiederholte Bildersequenz vor (wie bei den Messungen an der Photon Factory im Rahmen der vorliegenden Arbeit), ist es einfacher, zuerst die Durchschnittswerte und daraus die Absorptionskoeffizienten zu berechnen.

Zur Berechnung der Durchschnittswerte werden die entsprechenden Stapeldateien in ENVI geöffnet. In der Funktion *Basic Tools – Band Math* wird als *expression* der mathematische Ausdruck für die Berechnung des Durchschnitts nach dem Muster $(b1+b2+\dots+bn)/n$ eingegeben (n ist die Anzahl der Dateien, aus denen der Durchschnitt berechnet werden soll). Anschließend werden die Variablen *b1* bis *bn* mit dem Befehl *Map Variable to Input File* den einzelnen Stapeldateien zugeordnet. Zur Berechnung müssen alle Variablen die gleiche Anzahl von Bändern (also einzelnen Bildern) enthalten; ggf. ist die Auswahl der Bänder über die Funktion *Spectral Subset* anzupassen. Das Ergebnis wird als neue Datei gespeichert, wobei die Header-Datei automatisch gleichzeitig erstellt wird.

4.4.6 Statistische Verarbeitung

Im Normalfall sind Teilflächen verschiedener Elementspezies in der Probe aus den Messdaten nicht ohne weiteres zu unterscheiden. In den Einzelbildern der Sequenzen, die nach den oben beschriebenen Verarbeitungsschritten vorliegen, sind nur dann klare Konturen zu sehen, wenn die Probenoberfläche deutlich getrennte Flächen unterschiedlicher Materialien enthält, z.B. mit zwei sehr unterschiedlichen Konzentrationen des Elements, an dessen Absorptionskante die XAS-Messung vorgenommen wurde. Sonst beschränken sich die Unterschiede in den Daten auf relativ geringe Variationen im spektralen Verlauf, die bei visueller Betrachtung der Bilder kaum auffallen. Hier ist eine statistische Verarbeitung mit dem Ziel der Datenreduktion und der Unterscheidung zwischen Rauschen, Störungen und materialbedingten Unterschieden in den XAS-Spektren sehr hilfreich.

4. Mikro-XAS Imaging

Die $\mu(E)$ -Daten selbst bleiben dabei unverändert und gehen auch ohne weitere Umrechnung in die flächenbezogene Berechnung der XAS-Spektren (siehe nächster Abschnitt) ein. Die statistische Verarbeitung dient lediglich dazu, die Auswahl der Flächen, die dabei zusammengefasst werden, zu erleichtern. Darüber hinaus können Flächen oder einzelne Pixel identifiziert werden, deren Spektren durch Störungen wie z.B. Diffraktions-Reflexe beeinträchtigt sind, so dass sie von der Auswertung ausgeschlossen werden sollten.

Als erster Schritt ist eine multivariate statistische Transformation über den gesamten spektralen Bereich zu empfehlen. Das Ziel ist eine Reduzierung der Daten auf wenige Komponenten, die tatsächliche (also nicht durch Rauschen bedingte) Unterschiede in den XAS-Spektren repräsentieren und aus denen die räumliche Verteilung der Spezies und evtl. vorhandener Störungen klarer erkannt werden kann als aus den Originaldaten. Beispiele für diese Vorgehensweise gibt es bereits in Arbeiten mit der spektralen Röntgenmikroskopie, in denen XANES-Spektren im Nanometerbereich untersucht werden. Dabei kommt beispielsweise die Hauptkomponentenanalyse (*Principal Component Analysis*, PCA) und Clusteranalyse zur Anwendung (Lerotic et al. 2004, Schumacher et al. 2005).

In den ersten Arbeiten mit dem Messaufbau am HASYLAB hatte sich bereits die Methode der *Minimum Noise Fraction* (MNF)-Transformation bewährt (Sarzyński et al. 2000, Wroblewski et al. 2000, Wroblewski & Bjeoumikhov 2004). Sie wurde dort vorwiegend für die Auswertung von Diffraktometrie-Daten verwendet, versuchsweise aber auch für Fluoreszenz- und XAS-Daten.

Die MNF-Transformation wurde für die Fernerkundung entwickelt und wird dort angewandt, um die Ermittlung von Klassen (z.B. Vegetationstypen) aus den spektralen Daten von Bildersequenzen zu erleichtern. Der Vorteil gegenüber einer einfachen PCA besteht darin, dass die ermittelten Hauptkomponenten damit zuverlässig nach abnehmendem SNR geordnet werden (Green et al. 1988). Durch die Transformation wird die inhärente Dimensionalität der Daten bestimmt, der Rauschanteil kann abgetrennt werden, und durch Datenreduktion wird die weitere Verarbeitung vereinfacht (Bachari et al. 2004). In der Fernerkundung bedeutet Dimensionalität die Anzahl der verschiedenen Oberflächen-Klassen, die in den Aufnahmen erfasst wurden. Im vorliegenden Fall bedeutet sie (im Idealfall) die Anzahl der verschiedenen XAS-Spektren, die sich im ausgewählten Energiebereich nicht durch Rauschen, sondern durch charakteristische Merkmale unterscheiden.

In ENVI wird die MNF-Transformation als eine Abfolge zweier Hauptkomponentenanalysen realisiert, abgewandelt nach Green et al. (1988). Hierfür muss zunächst die Kovarianz-Matrix des Rauschens abgeschätzt werden. Im ersten Schritt werden dann die Daten so transformiert, dass das Rauschen eine Varianz von 1 und keine Korrelation zwischen den Bändern aufweist. Im zweiten Schritt werden die so normierten Daten wiederum einer PCA unterzogen. Im Ergebnis werden die Eigenbilder nach abnehmendem Eigenwert (also auch abnehmendem SNR) geordnet. Die Bilder mit Eigenwerten >1 zeigen meist recht deutliche räumliche Strukturen; aus ihrer Anzahl lässt sich die Dimensionalität der Daten erkennen. In den Bildern mit Eigenwerten <1 ist meist keine klare Struktur zu erkennen; sie enthalten hauptsächlich Rauschen. Während das erste Eigenbild meist von charakteristischen Unterschieden der durchschnittlichen Signalintensität dominiert ist, sind ab dem zweiten Eigenbild durch spektrale Charakteristiken erzeugte Unterschiede zu finden (Wroblewski & Bjeoumikhov 2004).

Die Prozedur *MNF Rotation – Forward MNF – Estimate Noise Statistics from Data* wird in ENVI wahlweise aus dem *Transform-* oder dem *Spectral-*Menü gestartet. Als *Input File* wird die Stapeldatei mit der Bildersequenz des Absorptionskoeffizienten gewählt, zunächst ohne Definition eines *Spatial Subset* oder *Spectral Subset*. Als *Number of Output MNF Bands* genügt im Normalfall 10; alle weiteren Eigenbilder wären von Rauschen dominiert und daher nicht von Interesse. Nach Durchführung der MNF-Transformation wird der Verlauf der Eigenwerte angezeigt; die entsprechenden Eigenbilder werden als Bänder in die *Available*

4. Mikro-XAS Imaging

Bands List aufgenommen. Meist ist in den ersten drei bis vier Eigenbildern die räumliche Verteilung verschiedener Phasen auf der Probenoberfläche als Flächen verschiedener Graustufen zu erkennen. Im Idealfall kann diese Verteilung direkt als Grundlage zur Auswahl von Flächen dienen, aus denen die durchschnittlichen XAS-Spektren berechnet werden (siehe nächster Abschnitt). Oft zeigen die Ergebnisse aber auch den Einfluss von Störungen, z.B. durch leichte Unebenheiten auf der Probenoberfläche oder durch Diffraktions-Reflexe (s.o.). Dann ist es sinnvoll, die Pixel, deren Daten solche Störungen enthalten, bei einer erneuten Berechnung auszuschließen.

Störungen äußern sich auf den MNF-Bildern als einzelne besonders helle oder besonders dunkle Flecken oder Pixel. Sie können mit Hilfe von 2D-Scatterplots der ersten drei bis vier MNF-Bänder leicht erfasst werden (im Fenster mit der Darstellung eines MNF-Bandes: *Tools – 2D Scatter Plots...*). Meist ist in den Scatterplots eine deutliche Häufung von Punkten im zentralen Bereich zu sehen. Andere Punkte liegen außerhalb dieses Bereichs und sind oft in strahlenähnlichen Linien nach außen angeordnet. Durch Auswahl solcher äußerer Bereiche im Scatterplot (mit gedrückter linker Maustaste umrahmen, durch Klick mit rechter Maustaste auswählen) und Überprüfung der Spektren in den entsprechenden Pixeln der $\mu(E)$ -Bildersequenz mit der Funktion *Z Profile (Spectrum)* kann festgestellt werden, ob bzw. wie Störungen auftreten.

Nachdem die äußeren Bereiche im Scatterplot, die Pixel mit fehlerhaften XAS-Spektren enthalten, bekannt sind, kann der innere Bereich durch Anpassen der Achsenskalierung vergrößert und anschließend als Klasse ausgewählt werden. Dies sollte sehr sorgfältig geschehen, damit keine „guten“ Spektren verloren gehen. Mit dem Befehl *Options – Export Class* wird die gewählte Klasse als ROI definiert. Im *ROI Tool*, das nun erscheint, kann diese ROI gespeichert werden (*File – Save ROIs...*). Außerdem kann mit dem Befehl *File – Subset Data via ROIs* eine neue Stapeldatei aus der $\mu(E)$ -Bildersequenz erstellt werden, in der alle Pixel außerhalb der ROI den Wert 0 erhalten und somit bei einer erneuten Berechnung der MNF-Transformation keine störenden Daten mehr einbringen. Hierfür wird die ursprüngliche Stapeldatei aus den Absorptionskoeffizienten (Endung „_sts.dat“) als *Input File* gewählt, die Option *Mask Pixels outside ROI?* wird auf *Yes* gestellt und *Mask Background Value* bei 0 belassen (Voreinstellung). Gegebenenfalls muss die gesamte Prozedur iterativ wiederholt werden, bis alle Pixel mit störenden Spektren gefunden und ausgeschlossen sind. Die Beurteilung der Spektren ist eine Ermessensfrage; zwischen extrem gestörten und „normal“ verlaufenden Spektren gilt es, eine sinnvolle Grenze zu ziehen.

Wenn schließlich die MNF-Transformation der endgültigen Datei durchgeführt wird, kann gezielt nach Unterschieden in bestimmten Energiebereichen der Spektren gesucht werden, beispielsweise im Bereich des Vorkantenpeaks zur Unterscheidung von Chrom-Spezies. Im *Z Profile (Spectrum)* Fenster kann ggf. mit dem Befehl *Options – Set Z Profile Avg Window...* ein Durchschnitts-Spektrum angezeigt werden, in dem der näher zu untersuchende Bereich recht klar zu erkennen sein sollte. Daraus lässt sich ablesen, welche Bänder besonders interessant, also bei der MNF-Transformation als *Spectral Subset* auszuwählen sind, nachdem der *Input File* markiert wurde. Das Ergebnis der Transformation unter Ausschluss fehlerhafter Spektren sollte besser verwendbar sein als das Ergebnis der ersten Transformation; in den Scatterplots sollten keine Punkte extrem weit außerhalb des zentralen Bereichs liegen.

4.4.7 Auswahl von Flächen, deren XAS-Spektren zusammengefasst werden

Die Eigenbilder aus der MNF-Transformation können auf verschiedene Weise genutzt werden, um Flächen auszuwählen, die jeweils verschiedenen Spezies in der Probe entsprechen, so

4. Mikro-XAS Imaging

dass die Spektren der entsprechenden Pixel jeweils als Durchschnittswerte zusammengefasst werden können.

Manuelle Auswahl

Im einfachsten Fall dienen die Bilder zum rein visuellen Vergleich mit Mikroskopaufnahmen, wenn auf diesen die unterschiedlichen Spezies in der Probe gut zu erkennen sind. Für jede Spezies können dann die entsprechenden Flächen manuell ausgewählt werden. Im *ROI Tool* wird für jede Spezies eine eigene ROI vom Typ *Polygon* definiert. Die entsprechenden Teilflächen werden durch Umrahmen (linke Maustaste) und Abschließen (Doppelklick rechte Maustaste) von Polygonen der jeweils ausgewählten ROI zugeordnet. Korrekturen sind mit der mittleren Maustaste möglich. Dabei sollten die Formen der sichtbaren Teilflächen möglichst genau nachgezeichnet werden. Hierfür ist zu empfehlen, das *Zoom*-Fenster zu verwenden und seine Größe sowie den Zoomfaktor optimal einzustellen.

Automatische Klassifizierung

In manchen Fällen ist es sinnvoll, anschließend an die manuelle Auswahl von ROI eine automatische Klassifizierung durchzuführen. Dies ist besonders dann zu empfehlen, wenn die Probenoberfläche möglichst vollständig für die Berechnung von Durchschnittsspektren genutzt werden soll und eine manuelle Zuordnung zu aufwändig oder unmöglich wäre aufgrund der Vielzahl von Teilflächen oder weil diese in Lichtmikroskopaufnahmen nicht unterschieden werden können. Eine sorgfältige Auswahl einiger möglichst homogener Musterflächen, die die verschiedenen in der Probe vorhandenen Spezies in möglichst reiner Form enthalten, ist wichtig als Grundlage für eine *supervised* automatische Klassifizierung. Zur Überprüfung der Auswahl können die Funktionen *Export ROIs to the n-D Visualizer* und/oder *Compute ROI Separability* verwendet werden (Genauerer dazu ist in der ENVI-Hilfe nachzulesen).

Fehlt jegliche Vorabinformation über die Speziesverteilung, so kann eine *unsupervised* Klassifizierung vorgenommen werden; dies wurde im vorliegenden Fall nicht durchgeführt. Da diese auf der Ermittlung und Verwendung von *Endmember* Spektren basiert, ist eine sorgfältige Fehlerbereinigung dann sehr wichtig, da sonst die von starkem Rauschen oder Diffraktions-Reflexen beeinflussten Spektren als *Endmember* verwendet würden.

Für die *supervised* automatische Klassifizierung stehen unter dem Menü *Classification – Supervised* mehrere verschiedene Verfahren zur Verfügung. Welches davon am besten geeignet ist, muss im Einzelfall ausprobiert werden, ebenso wie die Einstellungen, die dabei gewählt werden können. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit wurden mit den Verfahren *Mahalanobis Distance* und *Maximum Likelihood* die besten Ergebnisse erzielt. Beide Verfahren beruhen auf einer Abschätzung der wahrscheinlichsten Zugehörigkeit jedes Pixels zu einer bestimmten Klasse, ausgehend von den a priori vorhandenen Informationen aus der manuellen Klassifizierung (Richards & Jia 1999). Die wesentlichen Qualitätskriterien zur Beurteilung der Ergebnisse sind die Übereinstimmung der räumlichen Verteilung der Klassen mit der Verteilung der verschiedenen Spezies in der Probe, die z.B. aus Mikroskopaufnahmen hervorgeht, sowie der Verlauf der aus den Klassen berechneten XAS-Spektren (s.u.).

Scatterplots

Als alternative oder zusätzliche Vorgehensweise können 2D-Scatterplots verwendet werden. Wie schon oben beschrieben, werden die Daten zweier MNF-Bänder (z.B. 1 und 2, 2 und 3 oder 3 und 4) im Scatterplot dargestellt. In diesem Fall dienen sie jedoch nicht zur Identifikation fehlerhafter Daten (diese sollten bereits vorher entfernt worden sein), sondern zum Auffinden charakteristischer Unterschiede in den Spektren. Die stärksten Ausprägungen von Unterschieden sind in den äußeren Bereichen des Scatterplots zu finden; in der Fernerkundung werden die entsprechenden Spektren als *endmembers* bezeichnet (Bachari et al. 2004). Zur

4. Mikro-XAS Imaging

farbigen Darstellung der Punktdichte im Scatterplot ist zu empfehlen, die Option *Density Slice* zu aktivieren.

Als erste Orientierung können ggf. vorher festgelegte ROIs in den Scatterplot importiert werden (*File – Import ROIs...*), allerdings werden dabei nicht nur genau die Pixel farbig markiert, die in den ROIs enthalten sind, sondern auch weitere Pixel mit jeweils ähnlichen spektralen Eigenschaften. Die hierdurch angezeigten Bereiche können jedoch zur groben Orientierung verwendet werden, wo die verschiedenen Klassen im Scatterplot liegen.

Durch die manuelle Auswahl von Klassen in verschiedenen Farben im Scatterplot und Vergleich des eingefärbten MNF-Eigenbilds z.B. mit geeigneten Mikroskopaufnahmen können alle zur Auswertung geeigneten Pixel in Klassen zusammengefasst werden, die anschließend als Grundlage zur Berechnung der Durchschnittsspektren dienen. Die Auswahl von Klassen erfolgt über die Unterpunkte des *Class*-Menüs. Schließlich ist zu empfehlen, die definierten Klassen als ROIs zu exportieren (*Export Class* oder *Export All*) und diese ROIs zu speichern, so dass sie jederzeit wieder aufgerufen werden können.

4.4.8 Berechnung der Spektren

Je nachdem, welche Vorgehensweise im vorangegangenen Schritt gewählt wurde, werden die Durchschnittsspektren auf unterschiedliche Weise berechnet.

Bei **manueller Auswahl** von ROIs wird zunächst über die Funktion *Options – Create Class Image from ROIs...* ein Bild der Klassen aus den ausgewählten ROIs erstellt. Dieses wird geöffnet; über den Befehl *Overlay – Classification...* und Auswahl des *Class Image* als *Input File* wird das *Interactive Class Tool* gestartet. Dieses bietet die Möglichkeit, bei Bedarf Klassen zu verändern, z.B. zu löschen, neue hinzuzufügen oder die Farben zu ändern. Außerdem können diverse statistische Berechnungen mit den Klassen angestellt werden, die ggf. interessante Informationen liefern können. Zur Berechnung der Durchschnittsspektren dient der Befehl *Options – Mean for all classes*. Wenn das *Interactive Class Tool* erstmals nach dem Start von ENVI verwendet wird, muss die $\mu(E)$ -Stapeldatei als *Input File* angegeben werden, aus deren Daten die Spektren gemittelt werden sollen. Das Ergebnis wird im *Class Means*-Fenster angezeigt.

Bei der Durchführung einer **automatischen Klassifizierung** wird direkt ein *Class Image* erstellt, das als Band in der *Available Bands List* aufgeführt wird. Die weiteren Schritte mit dem *Interactive Class Tool* erfolgen wie bereits beschrieben.

Bei Festlegung der Klassen im **2D-Scatterplot** wird das *Class Image* zwar nicht explizit als neues Band erstellt, aber das angezeigte MNF-Band wird mit den im Scatterplot definierten Klassen in den entsprechenden Farben überlagert. Die Durchschnittsspektren können über den Befehl *Options – Mean All* direkt aus dem Scatterplot-Fenster berechnet werden. Bei der ersten Berechnung muss die entsprechende $\mu(E)$ -Stapeldatei als *Input File* angegeben werden.

Die gemittelten Spektren müssen für die weitere Verarbeitung als **Zahlenwerte gespeichert** werden. In dem Fenster, in dem die Spektren angezeigt werden, wird hierzu der Befehl *File – Save Plot As – ASCII...* verwendet. Die Klassen, deren Daten gespeichert werden sollen, werden ausgewählt; die *X Precision* kann auf 1 reduziert werden, die *y Precision* sollte auf 9 erhöht werden, da die μ -Werte erfahrungsgemäß sehr niedrig sind. In der Textdatei sind die Daten nach einem Kopfzeilen-Abschnitt in durch Leerzeichen getrennten Spalten aufgeführt, links die Bandnummer, rechts davon nacheinander die Werte der einzelnen Klassen. Für die Bearbeitung der XAS-Spektren ist die erste Spalte (Bandnummer) durch die Energieskala zu ersetzen. Diese kann aus den I0-Daten entnommen werden; ggf. wird sie noch durch eine Kalibrierung angepasst, sofern entsprechende Referenzmessungen durchgeführt wurden.

4.5 Messungen an der Photon Factory im Juni 2004

4.5.1 Einleitung

An der Beamline 16A1 der Photon Factory in Tsukuba, Japan, wurden im Juni 2004 Messungen mit dem im Abschnitt 4.2.4 beschriebenen Messaufbau durchgeführt.

Unter anderem wurde die Reduktion von Kaliumchromat in Polyacrylamid-Hydrogel durch Mn^{2+} -Lösung untersucht. In dem Gel kann ein relativ langsamer diffusiver Transport der Mn^{2+} -Lösung stattfinden, so dass die Reaktion mit dem Kaliumchromat räumlich und zeitlich differenziert abläuft.

Die Fragestellung der Reaktionskinetik ist von Bedeutung für das Verständnis der chemischen Vorgänge bei der Reduktion hexavalenter Chromverbindungen. Aufgrund ihrer hohen Toxizität, ihrer karzinogenen, mutagenen und teratogenen Eigenschaften sowie relativ guter Wasserlöslichkeit weisen Cr^{6+} -haltige Substanzen ein hohes Gefährdungspotential auf. Daher gelten strenge gesetzliche Grenzwerte, z.B. 0,05 mg/L in Trinkwasser (WHO; deutsche Trinkwasserverordnung). Da Cr^{6+} jedoch weite industrielle Anwendung findet, besteht ein großes Interesse an Reduktionsprozessen, die zur trivalenten Form führen. Diese ist sehr viel weniger toxisch und kann leicht immobilisiert werden (Farmer et al. 1999). Eine Vielzahl von Substanzen, die als Reaktionspartner für die Reduktion in Frage kommen, wurde und wird untersucht, darunter auch Fe^{2+} (Wielinga et al. 2001, Gaberell et al. 2003) und Mn^{2+} kombiniert mit organischen Komplexbildnern (Huber & Haight 1976, Babu et al. 2004). Reaktionsmechanismus und -kinetik sowie die Rolle von Zwischenprodukten wie Cr^{6+} und Mn^{3+} sind derzeit noch nicht vollständig geklärt.

Die hier beschriebenen Untersuchungen sollten zeigen, welche räumliche Verteilung von Cr^{6+} und Cr^{3+} sich unter den gegebenen Versuchsbedingungen einstellt. Damit sollte eine erste Abschätzung vorgenommen werden, inwiefern die Methode des Mikro-XAS Imaging zur Untersuchung dieser Thematik geeignet ist.

4.5.2 Durchführung

Polyacrylamid-Hydrogel wurde als glatte Schicht mit Kaliumchromat-Lösung (K_2CrO_4) getränkt und in einer versiegelten Petrischale transportiert. Wenige Stunden vor Beginn der Messungen wurde ein Tropfen Mn^{2+} -Lösung (MnCO_3) in der Mitte aufgegeben.

Die Strahlung an der Beamline 16A1 wird von einem 53-pole-Wiggler erzeugt. Ein flacher (nicht fokussierender) Si 111 Doppelkristallmonochromator wurde verwendet, und die fokussierenden Spiegel wurden so eingestellt, dass ein relativ breiter Strahl (ca. 13 mm breit, 0,6 mm hoch) genutzt werden konnte. Die Messungen wurden bei einer Strahlenergie von 2,5 GeV und einem Strahlstrom von 424 mA durchgeführt.

Mit dem Monochromator wurde ein Energiebereich von 5968 bis 6101 eV in 221 gleichen Schritten durchfahren. Die Belichtungszeit betrug 10 Sekunden pro Energiestufe. Die technischen Daten des verwendeten Messaufbaus sind in Tab. 14 in Abschnitt 4.2.4 angegeben. Die CCD-Kamera wurde bei -30°C betrieben. Die I0-Daten wurden durch eine mit Luft gefüllte Ionisationskammer ermittelt, allerdings nicht gleichzeitig mit der Aufzeichnung der Bildersequenz, sondern in einem erneuten Durchlauf des Energiebereichs bei gleicher Belichtungszeit.

Die Datenverarbeitung erfolgte wie oben beschrieben mit einer Bildfläche von 609×578 Pixeln $\approx 7,9 \times 7,5 \text{ mm}^2$. Aufgrund des hohen Rauschanteils in den Einzelspektren konnte allerdings keine Fehlerbereinigung durchgeführt werden. Die resultierenden Spektren wurden mit WinXAS (Ressler 1998) Version 3.1 bearbeitet, um sie vergleichbar zu machen. Die Hintergrundkorrektur wurde durch Subtraktion einer linearen Funktion durchgeführt, anschließend wurden die Spektren auf Kantensprung = 1 normiert.

4.5.3 Ergebnisse

Aus den Ergebnissen wird zunächst ein Problem der Versuchsdurchführung deutlich: Bei separater Erfassung der I0-Daten nach Aufzeichnung der Bildersequenz ist ein identischer Verlauf der Strahlungsintensität nicht gewährleistet. Im vorliegenden Fall ist in den I0-Daten bei 5989,15 eV ein deutlicher und scharfer Abfall von ca. 219000 auf 214000 Zählimpulse zu beobachten (Abb. 33); in der Bildersequenz ist jedoch kein entsprechender Intensitätsabfall enthalten. Offensichtlich handelt es sich also um eine in der Ionisationskammer aufgetretene Störung. Bei Berechnung der Absorptionskoeffizienten ($\mu=I1/I0$) führt dieser Effekt zu einem zweiten Vorkantenpeak im $\mu(E)$ -Spektrum, dessen Energie geringfügig unter der Energie des Vorkantenpeaks liegt, der auch in den Rohdaten der Bildersequenz zu sehen ist.

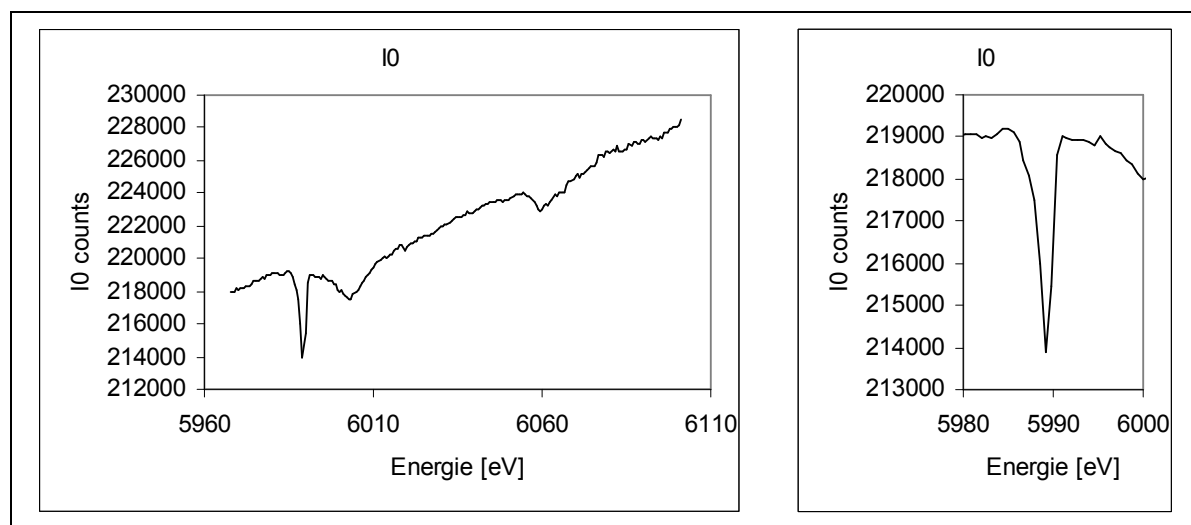


Abb. 33: Intensitätsspektrum der Ionisationskammer vor der Probe (I0) aus dem XAS Imaging Experiment mit $K_2CrO_4^-$ und Mn^{2+} -Lösung auf Polyacrylamid-Hydrogel.

In Abb. 34 sind Spektren dargestellt, die über die gesamte Bildfläche der Probe gemittelt und auf Kantenhub =1 normiert wurden. Das Spektrum der Rohdaten (vor Berechnung von μ) wird gemeinsam mit dem Spektrum des Absorptionskoeffizienten μ sowie mit Referenzdaten von K_2CrO_4 aus der Newville Database⁹⁾ abgebildet.

Die beiden experimentellen Spektren zeigen einen nahezu identischen Verlauf mit Ausnahme des erwähnten Vorkantenpeaks, der bei Berechnung von $\mu(E)$ durch den Verlauf der I0-Daten eine zusätzliche Spitze erhält. Der Vergleich deutet darauf hin, dass bei der Aufzeichnung der I0-Daten eine Störung auftrat, die bei der vorangegangenen Aufzeichnung der Bildersequenz nicht aufgetreten war. Die Doppelspitze des Vorkantenpeaks ist somit ein Artefakt, das die Daten verfälscht und die Auswertung behindert. Da der Verlauf der Spektren sonst aber fast identisch ist, erscheint es sinnvoll, für die Auswertung, die ohnehin auf eine qualitative Betrachtung vor allem des Vorkantenbereichs beschränkt ist, die Rohdaten zu verwenden und die I0-Daten zu verwerfen.

Der Vergleich mit den Referenzdaten zeigt deutliche Abweichungen der experimentellen Spektren. Einerseits sind deren Vorkantenpeaks und Hauptkanten zu niedrigeren Energiewerten verschoben. Dies deutet auf Ungenauigkeiten der Energieskala des Monochromators bzw. der Umrechnung von Neigungswinkel der Kristalle in Energiewerte hin. Eine Kalibrierung anhand eines Referenzspektrums (z.B. Cr-Folie) war nicht erfolgt, wäre aber offensichtlich sinnvoll gewesen. Im höheren Energiebereich zeigen sich dann auch Abweichungen des In-

⁹⁾ Quelldatei cr005a_1.xmu, geladen am 1.8.2005 von <http://cars9.uchicago.edu/~newville/ModelLib/search.html>

4. Mikro-XAS Imaging

tenitätsverlaufs: Das deutliche Absinken von $\mu(E)$ im Referenzspektrum oberhalb 6042 eV ist in keinem der experimentellen Spektren zu sehen. Die wahrscheinlichste Erklärung ist, dass die Cr-Konzentration in der Probe zu hoch war, so dass sog. Selbstabsorption zur Verringerung der XAS-Amplitude im Fluoreszenzspektrum geführt hat. Eine qualitative Auswertung der Messdaten ist dennoch möglich, da nicht die Position des Vorkantenpeaks sondern dessen Höhe Rückschlüsse auf die Cr-Wertigkeit zulässt.

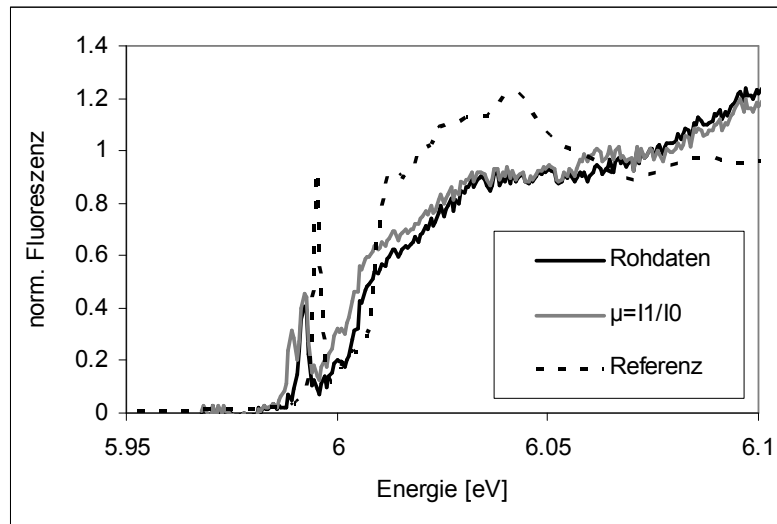


Abb. 34: Über die Gesamtfläche gemittelte normierte Spektren mit und ohne Berechnung des Absorptionskoeffizienten im Vergleich mit Referenzdaten.

Die Berechnung einer MNF-Transformation unter Berücksichtigung des Energiebereichs 5980-6050 eV ergab eine Reihe von Eigenbildern, in denen eine deutliche Struktur zu erkennen ist (Abb. 35). Im Zentrum ist der Bereich, auf den die Mn^{2+} -Lösung aufgegeben wurde, als Oval zu sehen; außen herum verläuft im Abstand von ca. 1,5 mm eine offensichtlich etwas unebene ringförmige Struktur. Diese war bereits vor Beginn des Experiments sichtbar geworden, nachdem der aufgegebenene Tropfen Mn^{2+} -Lösung zu einer schwärzlichen Verfärbung geführt hatte. Im ersten Eigenbild sind recht deutliche Licht- und Schatteneffekte zu erkennen; der Strahlungseinfall erfolgte von rechts. Die kleinsten erkennbaren Strukturen auf der Probenoberfläche umfassen ca. 2×2 Pixel, also $16 \times 16 \mu m^2$, was die gute räumliche Auflösung von MCP und CCD belegt.

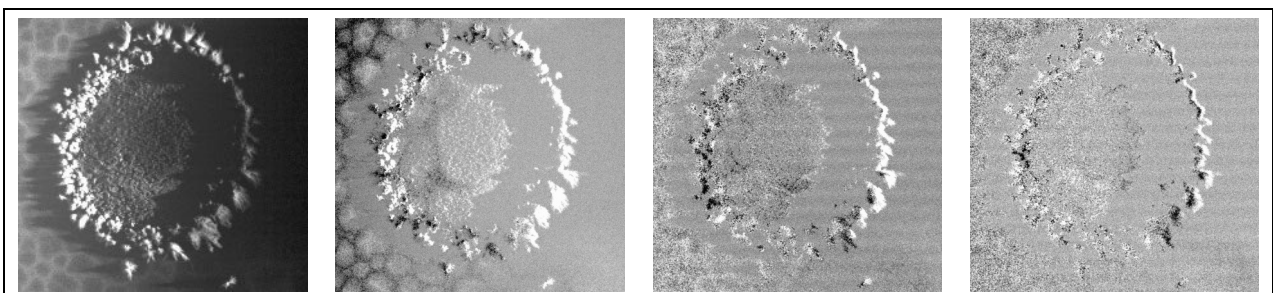


Abb. 35: Erstes bis viertes Eigenbild (v.l.n.r.) der MNF-Transformation der Rohdaten. Bildfläche jeweils 609×578 Pixel $\approx 7,9 \times 7,5$ mm².

Zur Auswahl der Klassen, die bei der Berechnung der Spektren zusammengefasst werden sollen, wurde der Scatterplot der Eigenbilder 2 und 3 verwendet (Abb. 36a). Die dichteste

4. Mikro-XAS Imaging

Häufung der Punkte findet sich in der Mitte des Scatterplots; dies entspricht Pixeln, die in beiden Eigenbildern den Wert 0 (mittelgrau) annehmen. Außen herum sind die restlichen Punkte mit abnehmender Dichte in einem Oval angeordnet; für Werte >0 (heller) ist zudem eine positive Korrelation zu sehen.

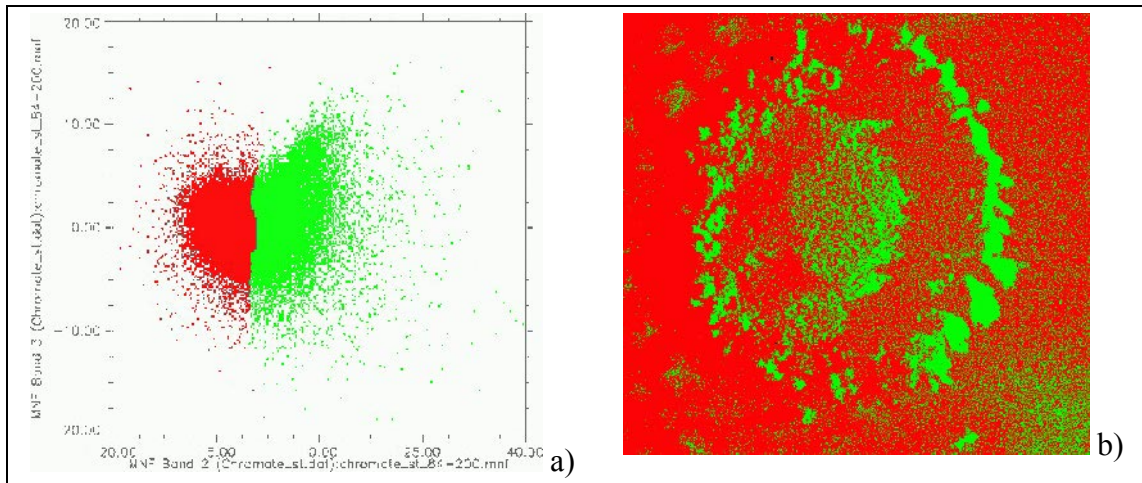


Abb. 36: a) Scatterplot der Eigenbilder 2 und 3 mit ausgewählten Klassen 1 (rot) und 2 (grün); b) Verteilungsbild der klassifizierten Pixel auf der Probenfläche. Bildfläche s.o.

Durch Zusammenfassen des zentralen Bereichs mit der höchsten Punktdichte und aller Punkte mit Werten <2 im zweiten Eigenbild als Klasse 1 sowie aller übrigen Punkte als Klasse 2 ergibt sich ein Verteilungsbild, das in Abb. 36b) dargestellt ist. Das ovale Zentrum der Probe wird weitgehend Klasse 2 zugeordnet, umgeben von einem ringförmigen Bereich, in dem Klasse 1 überwiegt. Außen herum befindet sich ein schmaler Ring, der größtenteils Klasse 2 zugeordnet wird; dieser ist ungleichmäßig breit und an einigen Stellen unterbrochen.

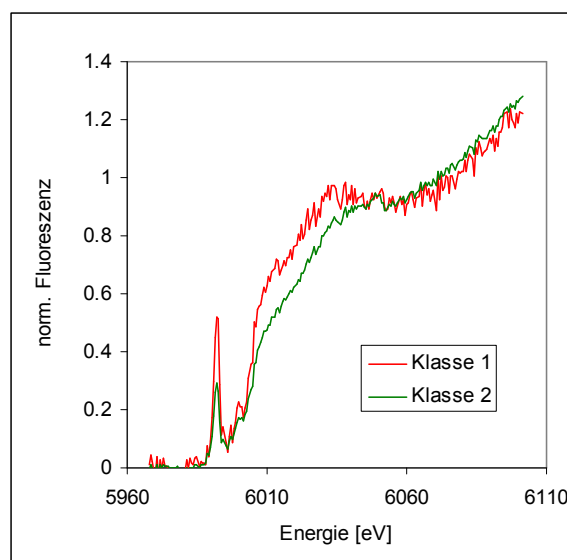


Abb. 37: Gemittelte, hintergrundkorrigierte und normierte Spektren der Klassen 1 und 2.

Die hintergrundkorrigierten und normierten Spektren, die sich aus den Mittelwerten der Einzelspektren aller Pixel in beiden festgelegten Klassen ergeben, sind in Abb. 37 dargestellt. Unterschiede sind vor allem in der Höhe des Vorkantenpeaks sowie im Verlauf der Hauptkan-

4. Mikro-XAS Imaging

te bis ca. 6050 eV zu sehen; das Spektrum der Klasse 2 liegt in beiden Fällen deutlich unter dem der Klasse 1. Ansonsten verlaufen die Spektren weitgehend gleich; Klasse 1 weist allerdings ein höheres Rauschen auf als Klasse 2.

Die oben erwähnte Unebenheit der Probe im Bereich des Mn^{2+} -Tropfens macht sich dadurch bemerkbar, dass die etwas erhöhten Bereiche, die meist Klasse 2 zugeordnet werden, aufgrund eines steileren Strahlungseinfalls mehr Fluoreszenzstrahlung abgeben. Bereits in den Rohdaten ist dieser Intensitätsunterschied deutlich zu sehen. In den normierten Spektren wird er jedoch herausgerechnet, so dass die von der Intensität unabhängigen Unterschiede der Spektren sichtbar werden. Lediglich das höhere Rauschen des Spektrums von Klasse 1 deutet auf die schwächeren Signale von den entsprechenden Flächen hin.

In Cr^{6+} -Substanzen ist Cr tetraedrisch ohne Inversionssymmetrie koordiniert; die 3d-Orbitale des Chroms vermischen sich mit den 2p-Orbitalen der Sauerstoff-Liganden. So wird der Elektronenübergang aus dem 1s-Orbital in ein Molekularorbital möglich, was sich im XANES-Spektrum als scharfer Resonanzpeak im Vorkantenbereich äußert. Die Höhe dieses Vorkantenpeaks ist so charakteristisch für Cr^{6+} -Substanzen, dass sie als Maß für deren Anteil in einem Gemisch verschiedener Wertigkeiten verwendet werden kann (Bajt et al. 1993).

Im vorliegenden Fall deutet der niedrigere Vorkantenpeak der Klasse 2 zugeordneten Flächen darauf hin, dass dort der Anteil an Cr^{6+} abgenommen hat. Mit der relativ langsamen Reduktion von Cr^{6+} findet zugleich eine Oxidation des Mn^{2+} zu Mn^{4+} statt. Das Gemisch aller Komponenten bewegt sich im Hydrogel diffusiv vom Zentrum nach außen. Die Überlagerung der Redoxreaktion mit der Diffusion ergibt in der Momentaufnahme des XAS-Experiments ein Bild, in dem offensichtlich im Zentrum des Tropfens sowie im äußeren Randbereich seiner Ausbreitung die Redoxreaktion am weitesten fortgeschritten ist. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Mn-Reaktionsprodukte als Kolloide ausfallen und bei Übersättigung schließlich nicht weiter transportiert werden können. Die Ansammlung dieser Kolloide im Randbereich führt zu verstärkter Adsorption von Cr^{3+} . Jang et al. (2001) berichten von der Reaktion von K_2CrO_4 mit $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{KMn}_2(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$, einer kristallinen Phase, die als dunkelbraunes Pulver ausfällt. Diese Reaktion erfolgt langsam, im Verlauf einiger Tage. Für den hier beschriebenen Fall ist eine ähnliche Reaktion anzunehmen, die in den wenigen Stunden vor Durchführung der Messungen noch nicht weit fortgeschritten war. In einem späteren Stadium wären ein vollständiges Verschwinden des Vorkantenpeaks sowie eine Verlagerung der Hauptkante zu niedrigeren Energien zu erwarten. In der Diffusionszone zwischen dem Zentrum und dem Randbereich verbleibt das Kaliumchromat offenbar weitgehend unverändert. Während reduzierte Cr-Anteile an der Oberfläche in den Randbereich abtransportiert werden, wird Cr^{6+} aus dem getränkten Hydrogel nachgeliefert.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Kombination von Diffusion und Reduktion/Oxidation im Zeitraum einiger Stunden zu einer Speziesverteilung auf der Probenoberfläche führt, die mit der hier beschriebenen Methode untersucht werden kann. Durch Präparation verschiedener Proben und wiederholte Messungen in bestimmten zeitlichen Abständen können systematische Untersuchungen der Reaktionskinetik durchgeführt werden. Ein Problem besteht allerdings in dem von Referenzspektren abweichenden Verlauf der Spektren im höheren Energiebereich. Außerdem sind die Spektren stark durch Rauschen beeinträchtigt. Aus den grafischen Darstellungen lässt sich bei geeigneter Skalierung die Amplitude des Rauschens A_{noise} ablesen und daraus das SNR nach folgender Gleichung berechnen:

$$\text{SNR (dB)} = 20 \log_{10} (A_{\text{signal}}/A_{\text{noise}}) \quad (\text{Gl. 5})$$

Als A_{signal} wird die Höhe des Kantensprungs (=1) verwendet. Dabei ergeben sich die in Tab. 18 aufgeführten Werte. Angesichts der hohen Zahl der zur Mittlung verwendeten Einzelspektren ist das SNR sehr niedrig; für eine weitergehende Auswertung des XANES- oder gar EXAFS-Bereichs wäre es keinesfalls ausreichend.

4. Mikro-XAS Imaging

Tab. 18: SNR der normierten Fluoreszenz-Spektren verschieden großer Pixelgruppen.

	Klasse 1	Klasse 2	Gesamtfläche
Anzahl der Einzelspektren	270587	81394	$609 \times 578 = 352002$
SNR [dB]	22	30	26

Wahrscheinlich hängt der hohe Rauschanteil mit der sehr niedrigen Signalintensität zusammen. In den Rohdaten werden vor der Kante ca. 450-500 und hinter der Kante ca. 470-900 Zählimpulse erreicht. Der dynamische Bereich des Detektors (14 bit, also 16384) wurde bei den Messungen nicht ausgereizt. Durch längere Belichtungszeiten hätte eine höhere Signalstärke erreicht werden können.

Zur Optimierung der Methode ist dafür zu sorgen, dass die Probenoberfläche auch nach Aufbringen der Mn^{2+} -Lösung möglichst eben bleibt. Damit wäre gewährleistet, dass die Messsignale nicht durch Beleuchtungsverhältnisse dominiert sind und die charakteristischen Unterschiede in den Spektren der verschiedenen Spezies klarer hervortreten. Die Cr-Konzentration in der Probe ist so zu wählen, dass sog. Selbstabsorption vermieden wird. Eine Verbesserung des SNR ist eine weitere wichtige Maßnahme, um genauere Spektren zu erhalten und deren statistische Verarbeitung zu erleichtern. Falls dies nicht durch Optimierung der Bestrahlung und längere Belichtungszeiten erreicht werden kann, sollte ggf. ein Detektor mit einem höheren dynamischen Bereich und/oder vermindertem Rauschen verwendet werden. Schließlich wäre für die Berechnung des Absorptionskoeffizienten auch eine verlässliche Messung der I0-Daten wichtig, damit Probleme wie die im vorliegenden Fall aufgetretene Störung im Vorkantenbereich vermieden werden. Dies beinhaltet eine Optimierung der Ionisationskammer (z.B. Gasbefüllung, Druck, Spannung und Signalverstärkung) sowie die gleichzeitige Messung der I0-Signale mit der Aufzeichnung der Bildersequenz.

4.6 Messungen an der ANKA im April 2005

4.6.1 Einleitung

Die hier beschriebenen Messungen an der ANKA XAS Beamline dienen dazu, den neu entwickelten Messaufbau (siehe Abschnitt 4.3) erstmals in Betrieb zu nehmen, seine Funktionalität zu testen und soweit möglich zu optimieren. Daher wurden in erster Linie Proben mit bekannter Zusammensetzung verwendet. Ein Großteil der Messzeit wurde dafür verwendet, den Aufbau und die Messeinstellungen zu optimieren. Hier werden lediglich ausgewählte Experimente beschrieben, die die grundsätzliche Vorgehensweise bei Messung und Auswertung sowie die Leistungsfähigkeit der Methode demonstrieren.

4.6.2 Durchführung

Die XAS Beamline erhält ihre Strahlung über einen Beugungsmagneten im 2,5 GeV-Speicherring der ANKA. Für die Messungen wurde ein Si (111) Doppelkristallmonochromator mit elektronischer Stabilisierung (MOSTAB) verwendet. Zur Unterdrückung der höheren Harmonischen wurde die Stabilisierung auf Werte zwischen 25% und 70% der maximalen Intensität eingeregelt. Der Strahl wurde nicht fokussiert, so dass ein Strahlquerschnitt von ca. 1 cm Breite und etwas über 1 mm Höhe zur Verfügung stand.

Der Messaufbau wurde entsprechend der Beschreibung in den Abschnitten 4.3.2 und 4.3.3 eingerichtet. Die Ionisationskammer vor der Probe (I0) war mit N_2 bei 800 mbar befüllt.

4. Mikro-XAS Imaging

Transmission

Im Transmissionsmodus wurden Messungen von Eisenfolie, die sonst zur Kalibrierung von XAS-Messungen verwendet wird, an der Fe-K-Kante durchgeführt. Um einen Intensitätsüberlauf des Detektors zu vermeiden, musste die Strahlung zusätzlich durch zwei Bleifolien abgeschirmt werden. Die Eisenfolie wurde am Probenhalter in der Vakuumkammer angebracht, die Bleifolie außerhalb der Vakuumkammer vor dem Kaptonfenster. Die Messungen erfolgten im Energiebereich 7070-7270 eV in Schritten von 1 eV.

Um die Reproduzierbarkeit zu testen und verschiedene Messeinstellungen zu vergleichen, wurde die erste Messung nach 30 Stunden wiederholt, nachdem zwischendurch andere Messungen gelaufen waren. Im weiteren Verlauf wurden verschiedene Kombinationen von MOSTAB-Einstellung, Belichtungszeit und Auslesezeit verwendet (Tab. 19).

Tab. 19: Einstellungen bei wiederholten Messungen von Eisenfolie in Transmission. Wenn nicht anders angegeben, wurde kein Binning verwendet und die Auslesezeit pro Pixel betrug 16 μ s.

Nr.	Belichtung	MOSTAB	CCD Auslesen	Wiederholungen	Anmerkungen
0, 1	0,5 s	50%		2	
3	0,5 s	50%		1	30 Stunden nach der ersten Messung
4	0,5 s	50%	32 μ s, \cdot 2 Gain	1	Vorkantenbereich übersättigt
7, 8	1 s	25%		2	
9, 10	0,2 s	70%		2	
11	0,3 s	50%	Binning X und Y je 2	1	Vorkantenbereich übersättigt
13, 14	1 s	30%		9	

Bei der Verarbeitung der Bildersequenzen wurde keine Untergrundkorrektur durch Dunkelbilder vorgenommen. Für den auszuwertenden Bildbereich wurde die Variable $dim = [286,86,425,40]$ gewählt; damit wurde der belichtete Bereich optimal erfasst (425×40 Pixel = $11,05 \times 1,04$ mm²). In allen oben aufgeführten Bildersequenzen waren insgesamt sechs unbelichtete Bilder enthalten, die jeweils durch eine Kopie des Bildes vom nächsten Energiepunkt ersetzt wurden. Ansonsten waren keine Fehlerkorrekturen vorzunehmen.

Nach Berechnung der Absorptionskoeffizienten wurden die Daten aus wiederholten Messungen gemittelt. Da es sich bei der Eisenfolie um eine homogene Probe handelt, wurde keine statistische Datenbearbeitung durchgeführt. Die Auswahl von Flächen zur Berechnung der XAS-Spektren erfolgte manuell je nach Fragestellung. Dabei interessierte in erster Linie das SNR als Qualitätskriterium für die Ergebnisse in Abhängigkeit von den gewählten Messeinstellungen und der Anzahl der gemittelten Einzelspektren.

Alle in ENVI erzeugten Spektren wurden zunächst mit der Energieachse aus den I0-Daten versehen. Diese Rohdaten wurden in WinXAS weiterbearbeitet. Die Hintergrundkorrektur wurde durch ein Polynom ersten Grades durchgeführt, anschließend wurden die Spektren auf Kantensprung 1 normiert. Für die Energiekalibrierung wurde das Durchschnittsspektrum der Messungen 13 und 14 (insgesamt 9 Wiederholungen) über die Gesamtfläche der Probe verwendet. Der Energiewert bei der Hälfte des Kantensprungs (nach Normierung 0,5) wurde als experimenteller E0-Wert gewählt und über den in WinXAS gespeicherten Literaturwert für die Fe-K-Kante (7,112 keV) die Kalibrierung durchgeführt. Die so korrigierte Energieachse

4. Mikro-XAS Imaging

wurde für alle Fe-Spektren verwendet. Eine entsprechende Kalibrierung wurde mit den Referenzdaten (Newville Database) vorgenommen.

Fluoreszenz

Für die Messungen im Fluoreszenzmodus wurde ein Anschliff verwendet, der aus zwei verschiedenen Chrom-Mineralen hergestellt worden war. Krokoit (PbCrO_4) und Magnesiochromit (MgCr_2O_4) wurde zu Körnern mit Durchmessern von <1 mm zerkleinert, diese wurden gemischt und in Harz (Araldit) eingegossen, gefasst von einem Rundhalter aus Messing mit ca. 2,2 cm Innendurchmesser. Nach Aushärten des Harzes wurde die Oberfläche geschliffen und poliert.

Die Probe wurde mit vakuumfestem Klebeband auf dem Probenhalter in der Vakuumkammer befestigt. Der Messaufbau entsprach im Wesentlichen der im Abschnitt 4.3.2 wiedergegebenen Beschreibung. Abweichend davon wurde jedoch eine MCP mit einer Gesamtfläche von 13×13 mm² (statt 28×12 mm²) verwendet. Die nicht von der MCP bedeckten Flächen des CCD wurden durch 0,5 mm dicke Bleifolie abgeschirmt. Die Messungen erfolgten im Energiebereich 5950-6150 eV in Schritten von 1 eV. Der MOSTAB wurde auf 70% der maximalen Intensität eingestellt; die Belichtungszeit betrug 32 s pro Bild, die Auslesezeit 16 μ s pro Pixel ohne Binning. Insgesamt wurden zwei Bildersequenzen bei gleichen Einstellungen aufgezeichnet; vor und nach jeder Bildersequenz wurde ein Dunkelbild erstellt.

Zur Datenverarbeitung wurde der Bildbereich durch die Variable $dim = [300,1,400,255]$ festgelegt; somit wurde eine Fläche von 400×255 Pixeln = $10,4 \times 6,63$ mm² betrachtet. Von den Rohdaten beider Bildersequenzen wurde jeweils der Durchschnitt der beiden dazugehörigen Dunkelbilder abgezogen. In der zweiten Bildersequenz wurden zwei unbelichtete Bilder jeweils durch eine Kopie des Bildes vom nächsten Energiepunkt ersetzt. Anschließend wurden die Absorptionskoeffizienten in beiden einzelnen Bildersequenzen berechnet und diese zu einem Durchschnitt zusammengefasst.

Zur Fehlerbereinigung wurde die in Abschnitt 4.4.6 beschriebene Methode der MNF-Transformation mit anschließender Maskierung derjenigen Pixel, die in den Eigenbildern Extremwerte aufwiesen, sechs mal iterativ wiederholt. Dabei wurden die Spektren eines *hot pixels* sowie der betroffenen umgebenden Pixel auf Null gesetzt, außerdem die Spektren vieler einzelner Gruppen von je ca. 2-10 Pixeln, die über die ganze Probe verteilt waren und in denen in verschiedenen Energiebereichen stark ausgeprägte Diffraktionsspitzen auftraten. Anschließend wurde eine weitere MNF-Transformation durchgeführt, in der die Erfassung der statistischen Daten auf die Bänder 41-60 beschränkt war, d.h. auf den Energiebereich 5990-6009 eV, in dem der Vorkantenpeak von Cr^{6+} sowie der Beginn der Hauptkante liegt.

Die dabei erhaltene Bildersequenz wurde auf mehrere verschiedene Weisen weiter verwendet, um diverse Funktionen von ENVI für die Klassifizierung von Teilflächen zu erkunden und ihre Eignung für vergleichbare Fälle zu demonstrieren. In jedem Fall wurden drei Klassen definiert, die den drei Phasen Krokoit, Magnesiochromit und Araldit in der Probe entsprechen. Folgende Auswerteverfahren wurden durchgeführt:

- Manuelle Auswahl von ROIs. Mit Hilfe der MNF-Eigenbilder im Vergleich mit Lichtmikroskop-Aufnahmen wurden markante Flächen von Krokoit, Magnesiochromit und Araldit manuell ausgewählt und drei verschiedenen ROIs des Typs Polygon zugeordnet.
- Automatische Klassifikation 1. Basierend auf der manuellen Auswahl wurde eine *Supervised Classification* nach der Methode *Maximum Likelihood* durchgeführt. Dabei wurde kein Grenzwert für die Wahrscheinlichkeit (*Probability Threshold*) angegeben, so dass alle Pixel klassifiziert wurden; der *Data Scale Factor* wurde bei 1 belassen.

4. Mikro-XAS Imaging

- Automatische Klassifikation 2. Basierend auf der manuellen Auswahl wurde eine *Supervised Classification* nach der Methode *Mahalanobis Distance* durchgeführt. Dabei wurde kein Grenzwert für die maximale Entfernung (*Max Distance Error*) angegeben, so dass alle Pixel klassifiziert wurden.
- Auswahl von Klassen im Scatterplot von MNF-Eigenbildern. Aus den Eigenbildern 2 und 3 wurde ein Scatterplot erstellt. Nachdem zunächst die manuell ausgewählten ROIs (s.o.) importiert und so die Bereiche, in denen die drei Klassen liegen, grob abgeschätzt worden waren, wurden drei neue Klassen im Scatterplot manuell ausgewählt.

Für jedes Auswerteverfahren wurden die Durchschnittsspektren der Pixel in allen drei Klassen berechnet. Die Spektren wurden mit der Energieachse aus den I0-Daten versehen. Die Rohdaten wurden in WinXAS weiterbearbeitet. Die Hintergrundkorrektur wurde durch ein Polynom ersten Grades durchgeführt, anschließend wurden die Spektren auf Kantensprung 1 normiert.

Zum Vergleich wurden an der Beamline A1 des HASYLAB Bulk-EXAFS-Messungen beider Minerale einzeln durchgeführt. Die Strahlung wurde durch einen Beugungsmagneten erzeugt und die Energie durch einen elektronisch stabilisierten Si 111 Doppelkristallmonochromator ausgewählt, der zur Unterdrückung der höheren Harmonischen auf 50% der maximalen Intensität eingestellt war. Die Proben wurden als Tabletten mit PE-Pulver gepresst (46 mg Krokoit, 12 mg Magnesiochromit), mit Kaptonfolie im Probenhalter befestigt und in Transmissionsmodus bei Raumtemperatur gemessen. Die jeweils 10 cm langen Ionisationskammern waren mit Argon befüllt, I0 mit 50 mbar, I2 mit 156 mbar und I3 mit 500 mbar. Die Messungen erfolgten im Energiebereich 5880-6500 eV. Weitere Messeinstellungen sind im Anhang B in Tab. B1 aufgeführt. Die Messung von Krokoit wurde zweimal wiederholt. Die weitere Verarbeitung erfolgte mit WinXAS. Die Ergebnisse wiederholter Messungen wurden gemittelt, der Hintergrund wurde durch Subtraktion eines Polynoms ersten Grades vor der Kante und zweiten Grades hinter der Kante entfernt und der Kantensprung auf 1 normiert.

Der Anschliff mit den gemischten Chrommineralen wurde zusätzlich mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Dabei wurde ein Zeiss DSM 962 bei 20 kV Beschleunigungsspannung eingesetzt. Die Erfassung von Rückstreuelektronenbildern (BSE) sowie energiedispersiven Spektren (EDS) erfolgte mit Hilfe der Software INCA Version 4.05.

4.6.3 Ergebnisse

Transmission, Fe-Folie

Ein Beispiel für die CCD-Aufnahmen von der Fe-Folie ist in Abb. 38 zu sehen. Offenbar war die Kamera gegenüber dem Strahl geringfügig verkippt, was aber bei Bedarf durch Rotation der Einzelaufnahmen ausgeglichen werden könnte, da nur der mittlere Bereich des Chips belichtet wurde. Die sichtbare Struktur kann auf Falten oder Dickeunterschiede sowohl in der Eisenfolie als auch in den beiden zur Strahlungsabschwächung verwendeten Bleifolien zurückgeführt werden. Sie demonstriert die räumliche Auflösung im Transmissionsmodus.



Abb. 38: Ausgewählter Bereich (425×40 Pixel = $11,05 \times 1,04$ mm²) der Aufnahme bei 7089 eV in Messung Nr. 3.

In Abb. 39 sind Absorptionsspektren $\mu(E)$ einzelner Pixel und Durchschnittsspektren mehrerer Pixel beispielhaft dargestellt. Diese Zusammenfassung erfolgte nicht beim Auslesen des

4. Mikro-XAS Imaging

CCD durch Binning, sondern erst bei der Datenverarbeitung in ENVI. Ausgehend vom Mittelpunkt (Pixel-Koordinaten 212:20) wurden die Spektren aus verschiedenen großen Pixelgruppen gemittelt, bis hin zur Gesamtfläche der Probe (425×40). Vor der Normierung betrug der Kantensprung ca. 1,5.

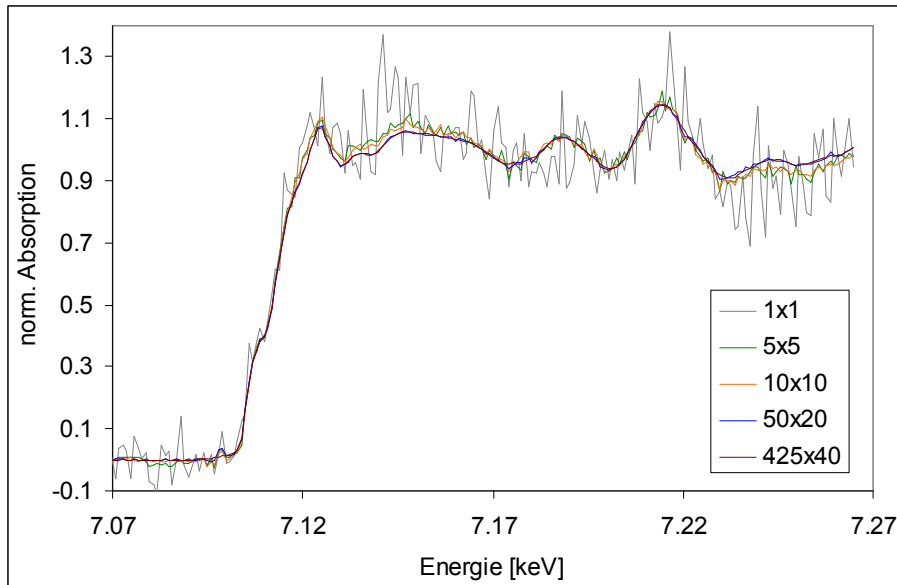


Abb. 39: Hintergrundkorrigierte und normierte Spektren verschieden großer Pixelgruppen aus Messung Nr. 3.

In dem Diagramm ist deutlich sichtbar, dass Einzelspektren einen hohen Rauschanteil aufweisen, der bei Zusammenfassung mehrerer Spektren als Durchschnitte abnimmt, so dass sich die Spektren einer glatten Kurve annähern.

Zur Quantifizierung des Rauschanteils wurde das SNR nach Gleichung 5 berechnet. Die Amplitude A des Rauschens wurde bestimmt, indem kleine Bereiche der Spektren (Energiebereich 7,15 bis 7,17 keV) in hoher Auflösung grafisch dargestellt wurden, so dass ein repräsentativer Wert für das Rauschen abgelesen werden konnte. Als Amplitude des Signals wurde die Höhe des Kantensprungs (=1) verwendet.

Für die Spektren in Abb. 39 ergeben sich die in Tab. 20 aufgeführten SNR-Werte. Schon ab 100 Pixeln wird das SNR der Messungen an der Photon Factory erreicht; bei Verwendung größerer Pixelgruppen zur Mittelung verbessert sich das SNR noch erheblich.

Tab. 20: SNR der hintergrundkorrigierten und normierten $\mu(E)$ -Spektren verschieden großer Pixelgruppen aus Messung Nr. 3.

Pixelzahl	1	5×5 = 25	10×10 = 100	50×20 = 1000	425×40 = 17000
SNR [dB]	10	26	28	40	50

Aus den Daten in Tab. 20 lässt sich empirisch ein logarithmischer Zusammenhang zwischen der Anzahl der gemittelten Spektren und dem SNR ermitteln, der in Abb. 40 dargestellt ist. Die Gleichung der Trendlinie ist angegeben, wobei $y = \text{SNR [dB]}$ und $x = \text{Anzahl der gemittelten Spektren}$; das Bestimmtheitsmaß R^2 beträgt 0,9913.

Der Zusammenhang zwischen der Anzahl der gemittelten Spektren und dem SNR dürfte stark von der Strahlungsintensität abhängen, so dass sich für verschiedene Proben und Messeinstellungen verschiedene Zusammenhänge ergeben werden. Diese können zur Abschätzung die-

4. Mikro-XAS Imaging

nen, wie groß die Teilflächen, deren Spektren zusammengefasst werden, mindestens sein müssen, um eine sinnvolle Auswertung der Daten zu ermöglichen. Das jeweils erforderliche SNR hängt davon ab, welche Art der Auswertung mit den Daten geschehen soll; eine Betrachtung des EXAFS-Bereichs wird z.B. ein höheres SNR erfordern als die Auswertung des XANES-Bereichs.

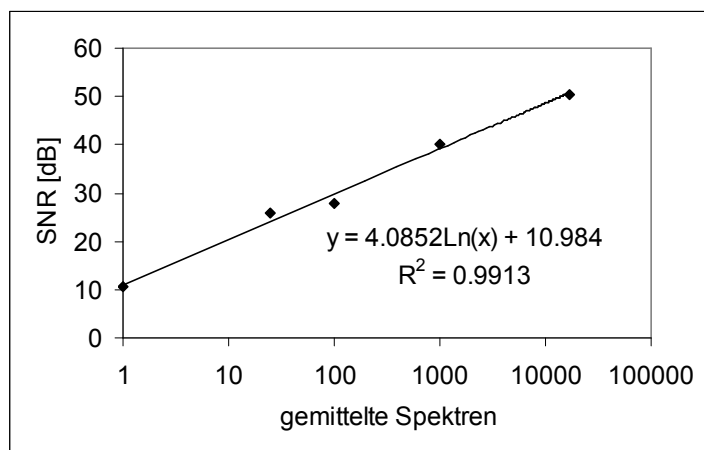


Abb. 40: SNR der hintergrundkorrigierten und normierten $\mu(E)$ -Spektren verschieden großer Pixelgruppen aus Messung Nr. 3 abhängig von der Anzahl der gemittelten Spektren.

Für den Vergleich zwischen wiederholten Messungen sowie zwischen Messungen bei verschiedenen Einstellungen (siehe Tab. 19) werden hier die über die Gesamtfläche gemittelten Spektren betrachtet. In Abb. 41 sind die Messungen Nr. 0, 1 und 3 gemeinsam dargestellt. Diese drei Messungen waren mit jeweils gleichen Einstellungen durchgeführt worden, wobei 0 und 1 unmittelbar hintereinander gemessen wurden und Nr. 3 nach 30 Stunden, in denen andere Messungen gelaufen waren.

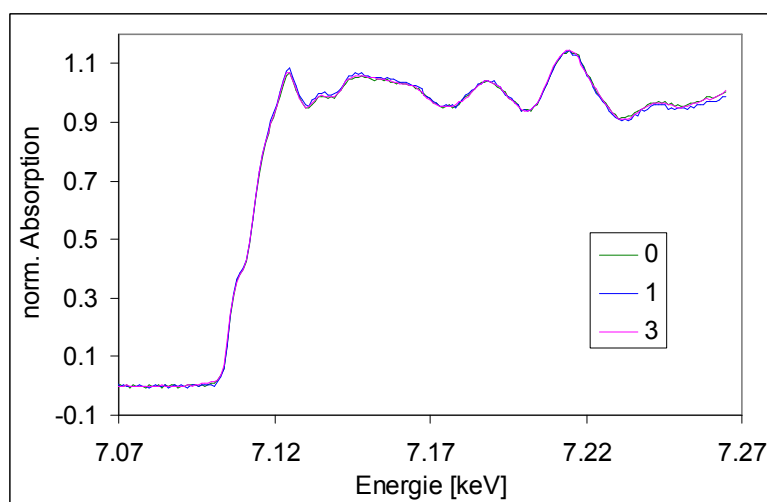


Abb. 41: Hintergrundkorrigierte und normierte $\mu(E)$ -Spektren der Gesamtflächen aus den Messungen Nr. 0, 1 und 3.

Die Spektren stimmen weitgehend sehr genau überein; geringfügige Abweichungen sind vor allem in den Energiebereichen 7,13-7,16 keV und über 7,23 keV zu beobachten, verbunden mit erhöhtem Rauschen. Dabei liegt das Spektrum Nr. 3 i.d.R. zwischen den Spektren 0 und 1; es weist außerdem ein geringeres Rauschen auf. Dies zeigt, dass bei zeitlich auseinander

4. Mikro-XAS Imaging

liegenden Messungen mit gleichen Messeinstellungen gleiche Spektren resultieren, die aber unterschiedlich starke Rauschteile aufweisen können. Statistisch ausgedrückt, sind Messungen mit gleicher Richtigkeit aber unterschiedlicher Präzision zu erwarten. Die wahrscheinlichste Erklärung für das geringere Rauschen in Messung Nr. 3 ist, dass diese kurz nach einer Neuinjektion von Elektronen in den Speicherring stattgefunden hatte. Der Strahlstrom lag mit ca. 150 mA über dem der Messungen 0 und 1 (ca. 125 mA), so dass die entsprechend höhere Strahlungsintensität ein stabileres Signal ermöglicht hat.

Die Auswirkungen verschiedener Kombinationen von MOSTAB, Belichtungszeit, ggf. Binning und Auslesezeit (siehe Tab. 19) sowie der Mittelwertberechnung aus wiederholten Messungen auf das SNR können aus den Daten in Tab. 21 ermittelt werden. Diese Daten wurden, ebenso wie die weiter oben aufgeführten SNR-Werte, aus geeignet skalierten grafischen Darstellungen der Spektren im Energiebereich 7,15-7,17 keV bestimmt. Zusammenfassend ergeben sich folgenden Feststellungen:

- Die ersten beiden Messungen (0 und 1) weisen das niedrigste SNR auf. Wie bereits weiter oben erwähnt, wurden diese Messungen bei niedrigerem Strahlstrom durchgeführt als die restlichen.
- Bei Wiederholungen von Messungen unter gleichen Bedingungen treten Variationen des SNR von ± 2 dB auf.
- Bei Übersättigung des Vorkantenbereichs (Messung 4 durch $\cdot 2$ Gain, Messung 11 durch Binning) ergibt sich ein niedrigeres SNR als bei Vergleichsmessungen. Zudem unterscheidet sich der Verlauf der Spektren, da die lineare Funktion für die Hintergrundkorrektur an den Vorkantenbereich angepasst wird.
- Die Kombinationen von 1 s Belichtungszeit mit der MOSTAB-Einstellung 25% (Messungen 7 und 8) sowie 0,2 s Belichtungszeit mit MOSTAB 70% (Messungen 9 und 10) ergeben etwas niedrigere SNR als 0,5 s Belichtungszeit mit MOSTAB 50% (Messung 3) oder 0,3 s Belichtungszeit mit MOSTAB 30% (Messungen 13 und 14).
- Die Berechnung von Mittelwerten aus den Daten wiederholter Messungen führt zur Erhöhung des SNR um bis zu 6 dB.
- Der höchste SNR-Wert ist 54 dB. Dieser wird bereits in einigen Einzelmessungen erreicht (Nr. 3, 14a und 14d), sonst nur in gemittelten Spektren (7, 8 sowie 13, 14).

Tab. 21: SNR der hintergrundkorrigierten und normierten $\mu(E)$ -Spektren über die Gesamtflächen aus allen Einzelmessungen und aus gemittelten Daten der wiederholten Messungen.

Messung	0	1	0, 1	3	4	7	8	7, 8	9	10	9, 10	11
SNR [dB]	42	40	46	54	46	50	48	54	48	48	50	40
Messung	13	14a	14b	14c	14d	14e	14f	14g	14h	13, 14		
SNR [dB]	52	54	52	52	54	50	50	52	52	54		

Tab. 22: SNR der hintergrundkorrigierten und normierten $\mu(E)$ -Spektren eines Pixels aus verschiedenen gemittelten Daten der Messungen 13 und 14.

Messung	14a	14a, b	14a, d	14a-c	14a-d	14a-e	14a-f	14a-g	14a-h	13, 14
SNR [dB]	12	16	16	14	16	18	20	21	22	22

Die in Tab. 22 aufgeführten Werte charakterisieren den Einfluss der Mittelwertbildung aus unterschiedlich vielen Einzelmessungen auf das SNR des Spektrums eines einzelnen Pixels. Auch hier gilt die o.g. Feststellung: Je mehr Spektren gemittelt werden, desto höher wird das

4. Mikro-XAS Imaging

SNR (mit der Ausnahme 14a-c, im Rahmen der Messungenauigkeit nicht weiter überraschend). Bei der Zusammenfassung von 8-9 Einzelspektren (alle Messungen 13 und 14) wird schließlich ein SNR von 22 erreicht. Dies liegt immer noch unter dem Wert, der weiter oben für eine Gruppe von 5×5 Pixeln ermittelt wurde (26). Die Mittelwertbildung aus mehreren Pixeln einer Messung ist also in jedem Fall notwendig und nicht ersetzbar durch mehrfache Wiederholung der Messung, vor allem da die zur Verfügung stehende Strahlzeit i.d.R. eng begrenzt ist. Die Auswertung von Spektren einzelner Pixel ist nicht sinnvoll.

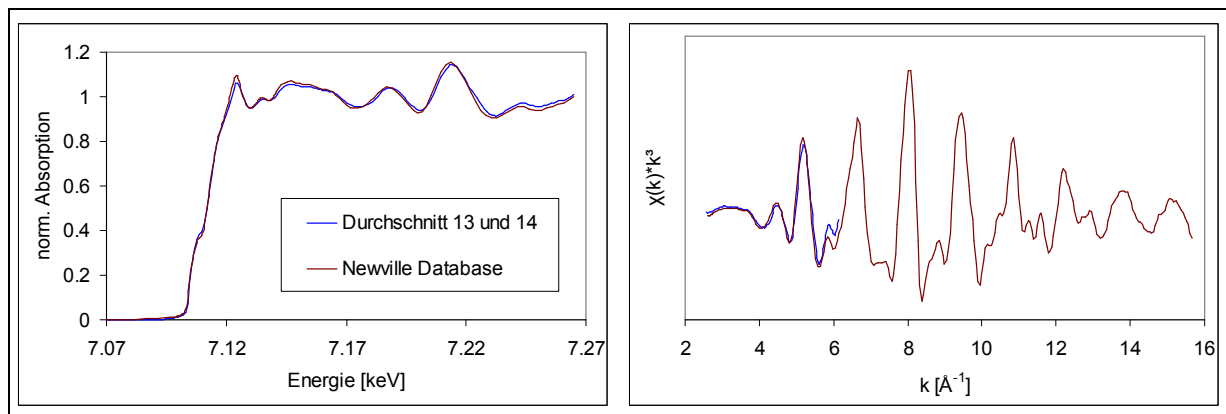


Abb. 42: Durchschnitt aus den Messungen 13 und 14 (9 Wiederholungen), Gesamtfläche, im Vergleich mit Referenzdaten aus der Newville Database. Links Rohspektrum $\mu(E)$, kalibriert, hintergrundkorrigiert und normiert; rechts mit k^3 gewichtete Wellenvektorfunktion.

In Abb. 42 ist zu erkennen, dass die Messdaten gut mit Referenzdaten aus der Newville Database¹⁰⁾ übereinstimmen. Da nur im XANES-Bereich gemessen wurde, ist kein kompletter Vergleich der Wellenvektorfunktion möglich. Die Qualität der Messdaten erscheint aber ausreichend für eine Auswertung des EXAFS-Bereichs, wobei eine in k äquidistante Energieschrittweite vorteilhaft wäre.

Fluoreszenz, Cr-Minerale

In Abb. 43 wird eine Makro-Fotografie der untersuchten Probenfläche den ersten drei Eigenbildern aus der MNF-Transformation der fehlerbereinigten Messdaten gegenübergestellt. Bei der MNF-Transformation war die statistische Verarbeitung auf den Energiebereich 5990-6009 eV beschränkt worden, um die beiden Chromminerale anhand der bekannten charakteristischen Unterschiede im XANES-Bereich (Vorkantenpeak, Position der Hauptkante) unterscheiden zu können.

Auf der Makro-Fotografie sind die Minerale Krokoit (orange) und Magnesiochromit (schwarz) deutlich zu sehen. Das umgebende Harz Araldit ist durchsichtig, daher ist in der Aufnahme nicht gut zu erkennen, welche Teile der Mineralkörner an der Oberfläche liegen. In der Lichtmikroskop-Aufnahme (Abb. 44) sind die Oberflächen von Krokoit, Magnesiochromit und Araldit besser zu unterscheiden. Da ein Ölobjektiv verwendet wurde, werden hier die Farben nicht naturgetreu wiedergegeben. Krokoit erscheint rötlich-dunkelgrau, Magnesiochromit hellgrau und Araldit mittelgrau.

¹⁰⁾ Quelldatei fe_rt02.xmu, geladen am 5.7.2005 von <http://cars9.uchicago.edu/~newville/ModelLib/search.html>

4. Mikro-XAS Imaging

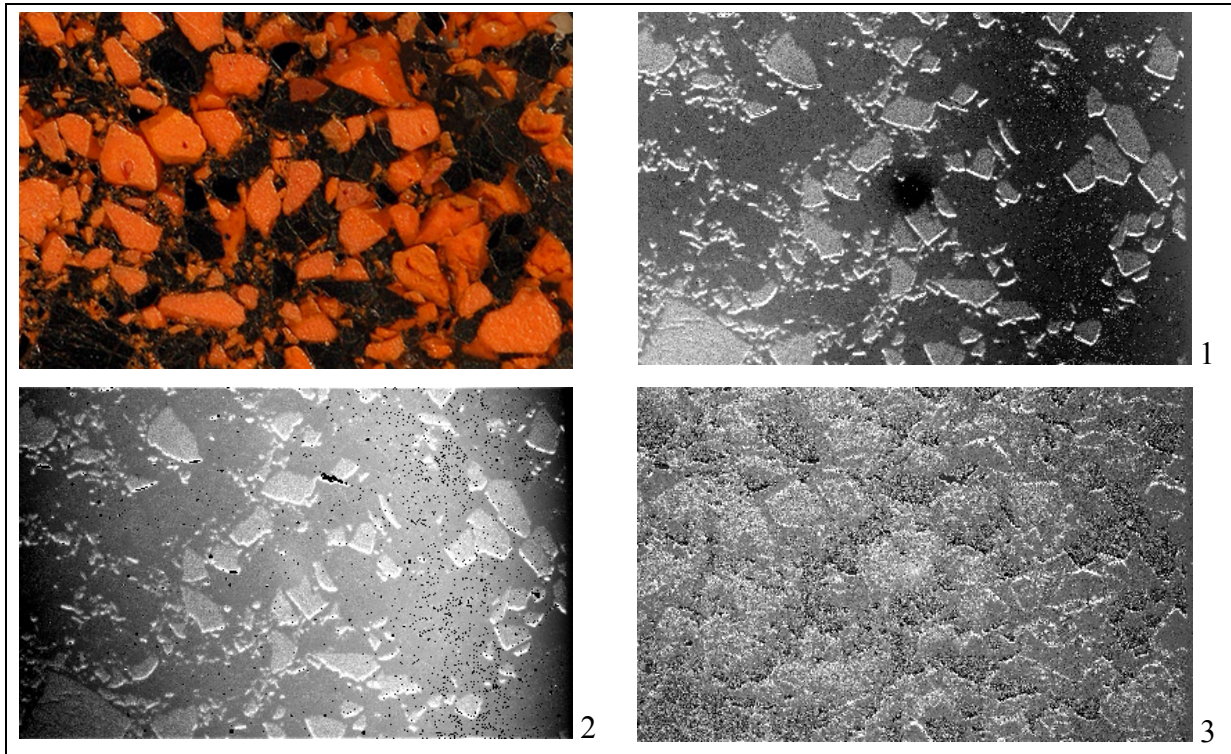


Abb. 43: Makro-Fotografie der untersuchten Probenfläche sowie erstes bis drittes Eigenbild der MNF-Transformation der fehlerbereinigten Rohdaten aus dem XAS Imaging Experiment mit Krokoit und Magnesiochromit. Statistische Erfassung des Energiebereichs 5990-6009 eV, Bildfläche jeweils 400×255 Pixel = $10,4 \times 6,63$ mm².

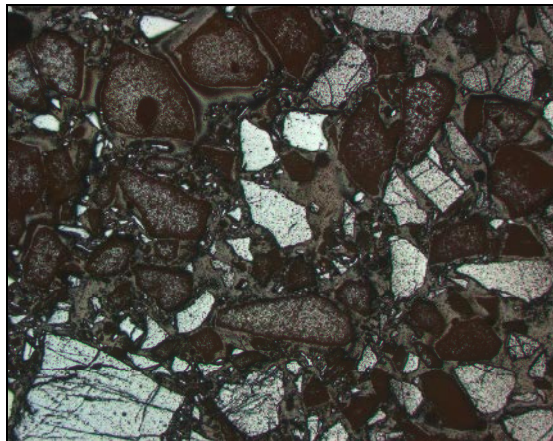


Abb. 44: Lichtmikroskop-Aufnahme eines Ausschnitts der Probenoberfläche, Ölobjektiv 1,25 \times , Bildfläche $6,60 \times 5,23$ mm².

Im ersten und zweiten Eigenbild der MNF-Transformation treten die Magnesiochromit-Flächen besonders deutlich als helle Flächen hervor. Im zweiten Eigenbild sind zudem viele schwarze Punkte zu sehen. Dabei handelt es sich um die Pixel, die im Zuge der Fehlerkorrektur mit dem Wert 0 maskiert wurden, hauptsächlich um Diffraktionssignale auszuschließen. Beide Eigenbilder lassen zudem Beleuchtungseffekte erkennen, die durch den sehr flachen Strahlungseinfall auf die Probe entstehen, da die Oberfläche offensichtlich trotz Politur noch kleine Unebenheiten enthält. So erscheinen die unteren Ränder aller Magnesiochromit-Flächen in den Abbildungen weiß. Im dritten Eigenbild treten die Konturen der Krokoit-Flächen hervor, allerdings heben sich diese Flächen nicht so deutlich ab wie die Magnesiochromit-Flächen in den ersten beiden Eigenbildern und der Rauschanteil ist bedeutend höher.

4. Mikro-XAS Imaging

Die weiteren Eigenbilder (ab 4) enthalten vorwiegend Rauschen, daher werden sie hier nicht wiedergegeben.

Während in den Bildersequenzen (Rohdaten und Absorptionskoeffizienten) allenfalls verschwommene und stark von Rauschen überlagerte Konturen zu erkennen sind, weisen die ersten drei MNF-Eigenbilder z.T. sehr klar abgegrenzte Flächen auf. Damit ist bewiesen, dass mit der Kombination von MCP und CCD im Messaufbau eine gute räumliche Auflösung erreicht werden kann. Die kleinsten auf den Abbildungen erkennbaren Strukturen umfassen ca. 2×2 Pixel, also $52 \times 52 \mu\text{m}^2$. Offensichtlich sind die kleinräumigen Unterschiede in der Strahlungsintensität jedoch so gering, dass sie ohne eine Trennung von Rauschen und Signal durch ein statistisches Verfahren kaum sichtbar sind.

Bei Betrachtung der Spektren fällt zunächst eine Störung ins Auge, die bei den Messungen aufgetreten war und mit der generell bei Anwendung der Messmethode gerechnet werden muss. Dabei handelt es sich um einen Glitch, also eine Multireflexion in den Kristallflächen des Monochromators, die in bestimmten eng begrenzten Winkelbereichen auftritt. Dieser Effekt ist wohlbekannt und stellt in normalen XAS-Experimenten meist kein größeres Problem dar. Die kurzzeitige sprunghafte Erhöhung und/oder Verminderung der Strahlungsintensität kann bereits durch die elektronische Monochromator-Stabilisierung (MOSTAB) weitgehend ausgeglichen werden, was auch an der ANKA XAS Beamline durch Abgleich der I0-Signale geschieht. Daher ist in den I0-Daten der hier beschriebenen Messungen kein Hinweis auf einen Glitch zu finden. Untersuchungen des Glitch-Effekts haben gezeigt, dass die Schwankung der Strahlungsintensität in Abhängigkeit vom Winkel der Monochromatorkristalle das Strahlprofil senkrecht durchläuft (Li et al. 1994). Da Ionisationskammern keine räumlich differenzierten Messwerte liefern, wird vom MOSTAB nur die über das gesamte Strahlprofil gemittelte Gesamtintensität konstant gehalten. Die CCD-Kamera dagegen zeichnet ein räumlich differenziertes Bild der Intensitätsschwankung auf – im Transmissionsmodus direkt das Strahlprofil, im Fluoreszenzmodus die flache Projektion des Strahls auf die Probenoberfläche.

Bei den oben beschriebenen Messungen im Transmissionsmodus (Fe-K-Kante) waren keine Anzeichen von Glitches zu erkennen. In den Messungen an der Cr-K-Kante tritt jedoch im Energiebereich 6,03-6,04 keV ein Glitch auf. Die Auswirkungen auf die Spektren werden in Abb. 45 verdeutlicht. Zur Berechnung von Durchschnittsspektren wurden drei schmale Bereiche auf der Probenfläche (links, Mitte, rechts) ausgewählt. Zwischen den verschiedenen Chrommineralen wird in diesem Fall nicht unterschieden.

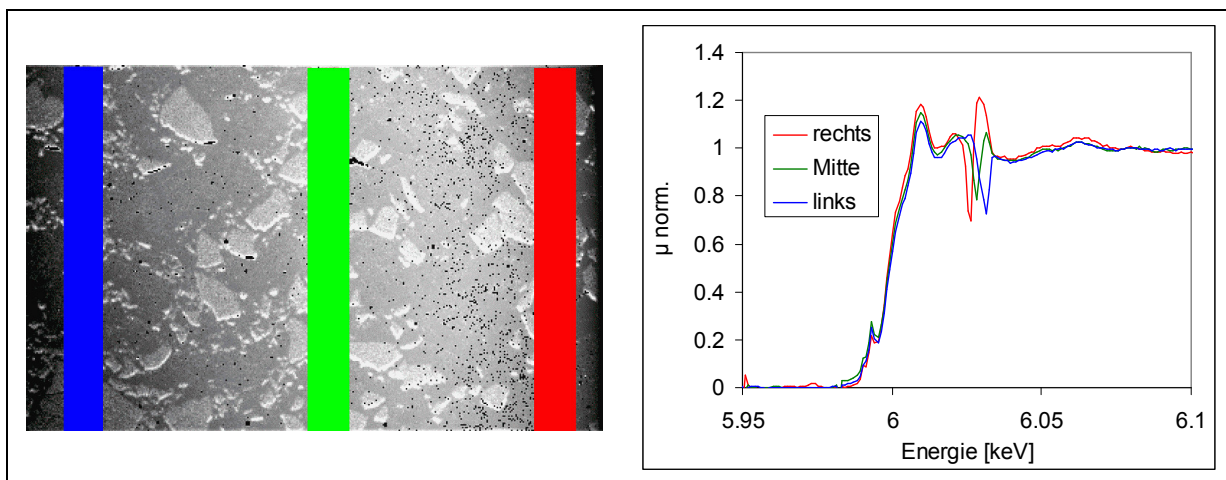


Abb. 45: Zweites MNF-Eigenbild mit manuell ausgewählten ROIs in drei Bereichen der Probe sowie die entsprechenden XAS-Spektren mit deutlicher Verschiebung des Glitches.

4. Mikro-XAS Imaging

Aus der deutlich erkennbaren Verschiebung des Glitches ist nachzuvollziehen, wie die Intensitätsschwankung im Strahlprofil mit zunehmender Strahlungsenergie von rechts nach links auf die Probe projiziert wurde. Offensichtlich handelt es sich um eine recht scharf begrenzte Schwankung, die aber durch den flachen Einfall der Strahlung in die Breite gezogen wurde.

Im Vergleich zu XAS-Messungen ohne Ortsauflösung stellt ein Glitch wie in diesem Beispiel ein ernsthaftes Problem für die Auswertung dar. Seine Breite und Amplitude sind so beträchtlich, dass er nicht einfach, wie sonst üblich, durch Anpassen eines Polynoms ersten oder zweiten Grades ersetzt werden kann, ohne dass wesentliche Informationen des Spektrums verloren gehen. Bei Berechnung von Durchschnittsspektren über breitere Probenflächen verbreitert und verflacht sich die Schwankung in den Spektren, so dass sie ggf. einer EXAFS-Oszillation sehr ähnlich sieht. Für Messungen an der Cr-K-Kante müsste daher ein anderer Monochromator verwendet werden, um den Glitch zu vermeiden.

Die Zählraten in den Pixeln der einzelnen Aufnahmen liegen im Bereich von ca. 700-1700 vor der Cr-K-Kante und ca. 1500-2400 hinter der Kante. Bei den Aufnahmen der Fe-Folie in Transmission wurden deutlich höhere Zählraten erreicht (ca. 25000-60000 vor der Fe-K-Kante und 5000-15000 hinter der Kante). Mit den niedrigeren Zählraten ist naturgemäß ein niedrigeres SNR verbunden. Bei den Fluoreszenzaufnahmen treten außerdem sehr viel deutlichere Unterschiede zwischen den Spektren einzelner Pixel auf als bei den Transmissionsaufnahmen. Manche Pixel enthalten ein sehr verrauschtes Spektrum, während das von Pixeln aus der unmittelbaren Umgebung sehr glatt aussehen kann.

In Tab. 23 wird daher nur eine grobe Abschätzung des SNR für einige repräsentative Pixelgruppen aufgeführt; die Ermittlung des SNR erfolgte analog zur Vorgehensweise bei den Transmissionsmessungen von Fe-Folie. Die SNR-Werte sind denen aus den Transmissionsmessungen sehr ähnlich, nur teilweise etwas niedriger. In Transmission konnten z.T. SNR >50 erreicht werden; dies ist bei den hier vorgestellten Fluoreszenzmessungen nicht der Fall.

Tab. 23: SNR der hintergrundkorrigierten und normierten $\mu(E)$ -Spektren verschieden großer Pixelgruppen aus dem Durchschnitt zweier Messungen.

Pixelzahl	1	5×5 = 25	10×10 = 100	50×20 = 100	340×50 = 17000	400×255 = 102000
SNR [dB]	14-20	20-23	26-30	40	43	50

Abb. 46 zeigt die farbigen Polygon-ROIs, die zur Repräsentation der drei verschiedenen Komponenten der Probe (Krokoit, Magnesiochromit und Araldit) manuell ausgewählt wurden, vor dem Hintergrund des zweiten MNF-Eigenbildes. Die Auswahl erfolgte durch visuellen Vergleich der ersten drei MNF-Eigenbilder mit diversen Lichtmikroskop-Aufnahmen, in denen die Komponenten gut zu unterscheiden waren. Die ROIs wurden als Grundlage für eine automatische Klassifizierung verwendet, die nach zwei verschiedenen Methoden durchgeführt wurde (*Maximum Likelihood* und *Mahalanobis Distance*). Für eine weitere Möglichkeit der Klassifizierung, nämlich über die Auswahl von Klassen im Scatterplot zweier Eigenbilder, wurden die in den Scatterplot importierten ROIs als erste Orientierung verwendet. Alle resultierenden Verteilungsbilder sowie die verwendeten Scatterplots sind in Abb. 47 zusammengefasst. Zum Vergleich ist auch die Makro-Fotografie noch einmal abgebildet.

Alle Verteilungsbilder zeigen ein ähnliches Muster, in dem die Komponenten der Probe ähnlich wie in der Makro-Fotografie zu erkennen sind. Besonders deutlich werden die Magnesiochromit-Flächen wiedergegeben. Die Flächen mit Krokoit und Araldit werden je nach Methode unterschiedlich genau erfasst.

4. Mikro-XAS Imaging

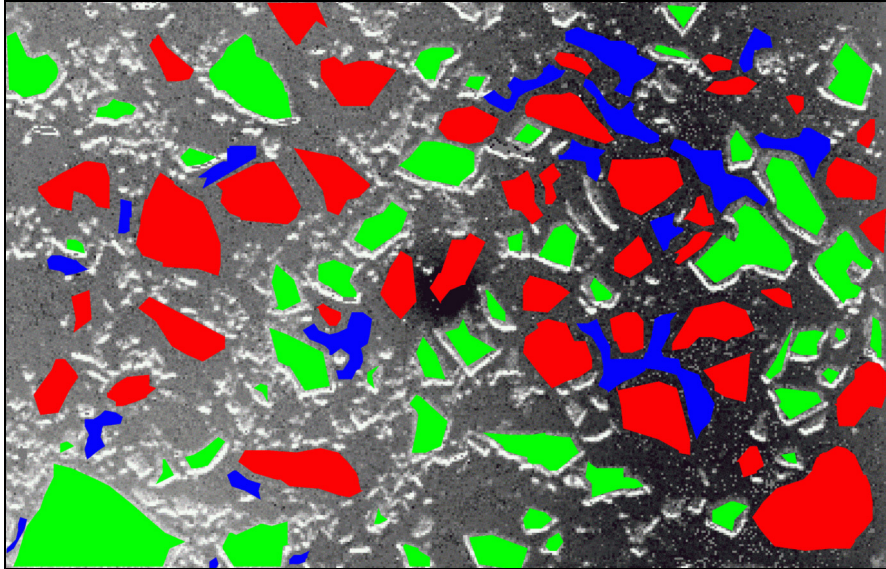


Abb. 46: Manuell ausgewählte ROIs im zweiten MNF-Eigenbild zur Unterscheidung zwischen den verschiedenen Komponenten der Probe. Rot = Krokoit, grün = Magnesiochromit, blau = Araldit.

Beide Methoden der automatischen Klassifikation führen zu einer Dominanz der Klasse 3 (blau) in der rechten Bildhälfte, so dass die Klasse 1 (rot) entsprechend unterrepräsentiert ist. Bei der Klassifikation nach der *Mahalanobis Distance*-Methode ist dafür die Klasse 1 in der linken Bildhälfte überrepräsentiert. Im Gegensatz zur *Maximum Likelihood*-Methode wird bei der *Mahalanobis Distance* angenommen, dass die Kovarianzen aller Klassen gleich sind (Richards & Jia 1999). Diese vereinfachende Annahme führt zu einer schnelleren Berechnung. Ob die daraus resultierende Abweichung von der tatsächlichen Verteilung akzeptabel ist, muss im Einzelfall entschieden werden. Im vorliegenden Fall scheint die Zuordnung der Flächen durch die *Mahalanobis Distance*-Methode weniger gut zu stimmen, die resultierenden Spektren unterscheiden sich jedoch kaum. Dies ist verständlich, da die Spektren unabhängig von der verwendeten Methode der Klassenbildung nur geringe Unterschiede zeigen (s.u.), was den Vorgang der automatischen Klassifizierung erschwert haben dürfte.

Bei Festlegung der Klassen über den Scatterplot sind die Klassen gleichmäßiger verteilt als bei der automatischen Klassifizierung, allerdings ist die Klasse 1 insgesamt nur schwach vertreten im Vergleich zur Fotografie. Die Auswahl eines größeren Bereichs im Scatterplot bewirkt jedoch eine schlechtere Übereinstimmung mit der tatsächlichen Probenstruktur.

Die aus den jeweils festgelegten Klassen berechneten Durchschnittsspektren sind in Abb. 48 dargestellt, links nur hintergrundkorrigiert, rechts nach Normierung des Kantensprungs auf 1, wobei der Vorkantenbereich jeweils noch einmal vergrößert dargestellt wird.

In den nicht normierten Diagrammen ist an den niedrigen Werten für den Absorptionskoeffizienten zu erkennen, dass die Signalintensität der CCD-Aufnahmen deutlich geringer ist als bei den Aufnahmen von Fe-Folie im Transmissionsmodus. In allen Fällen weisen die Spektren der Klasse 2 (Magnesiochromit) die höchste Intensität auf, gefolgt von den Spektren der Klasse 1 (Krokoit), die aber nur geringfügig oberhalb der Spektren der Klasse 3 (Araldit) liegen. Obwohl Araldit an sich kein Chrom enthält, ergibt die Auswertung der ausgewählten Flächen ein Spektrum mit deutlichem Kantensprung. Dies kann folgende Ursachen haben:

1. Bei der Probenpräparation wurde Staub von den Chrommineralen mit dem Harz vermischt oder auf der Probenoberfläche verteilt.

4. Mikro-XAS Imaging

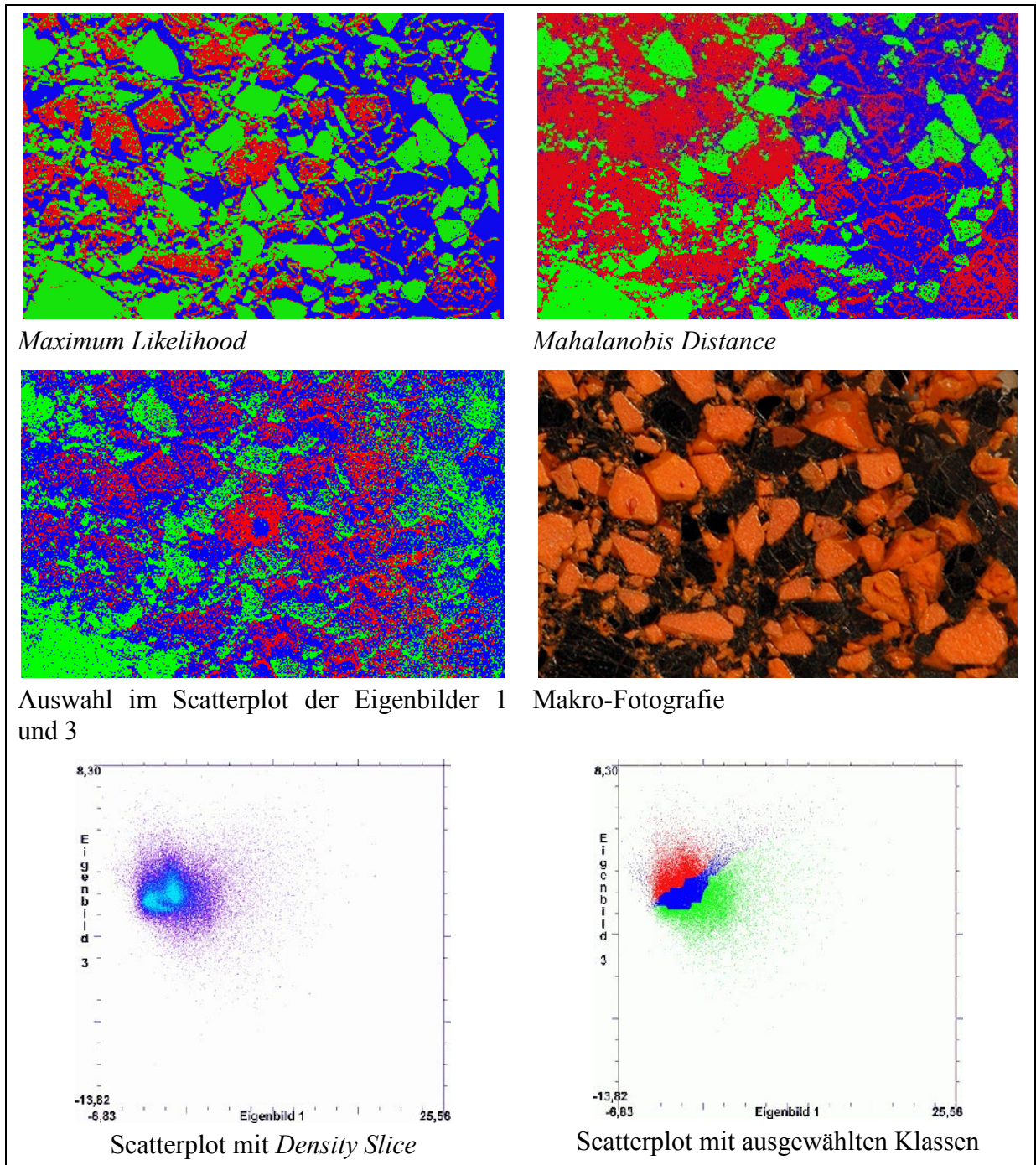


Abb. 47: Verteilung der Klassen auf der Fläche der Chromprobe bei verschiedenen Klassifizierungsmethoden. Rot = Klasse 1 (Krokoit), grün = Klasse 2 (Magnesiochromit), blau = Klasse 3 (Araldit).

2. Die Funktion der MCP als Kollimator war nicht vollständig, so dass die Strahlung von verschiedenen Bereichen der Probenfläche teilweise vermischt wurde.

Eine Diskussion dieser Erklärungsansätze erfolgt weiter unten, da hierbei noch weitere Befunde aus den Messergebnissen zu berücksichtigen sind. Eine Fluoreszenz-Anregung von Mineralen unter der Harzoberfläche kann aufgrund des flachen Strahlungseinfalls ausgeschlossen werden.

4. Mikro-XAS Imaging

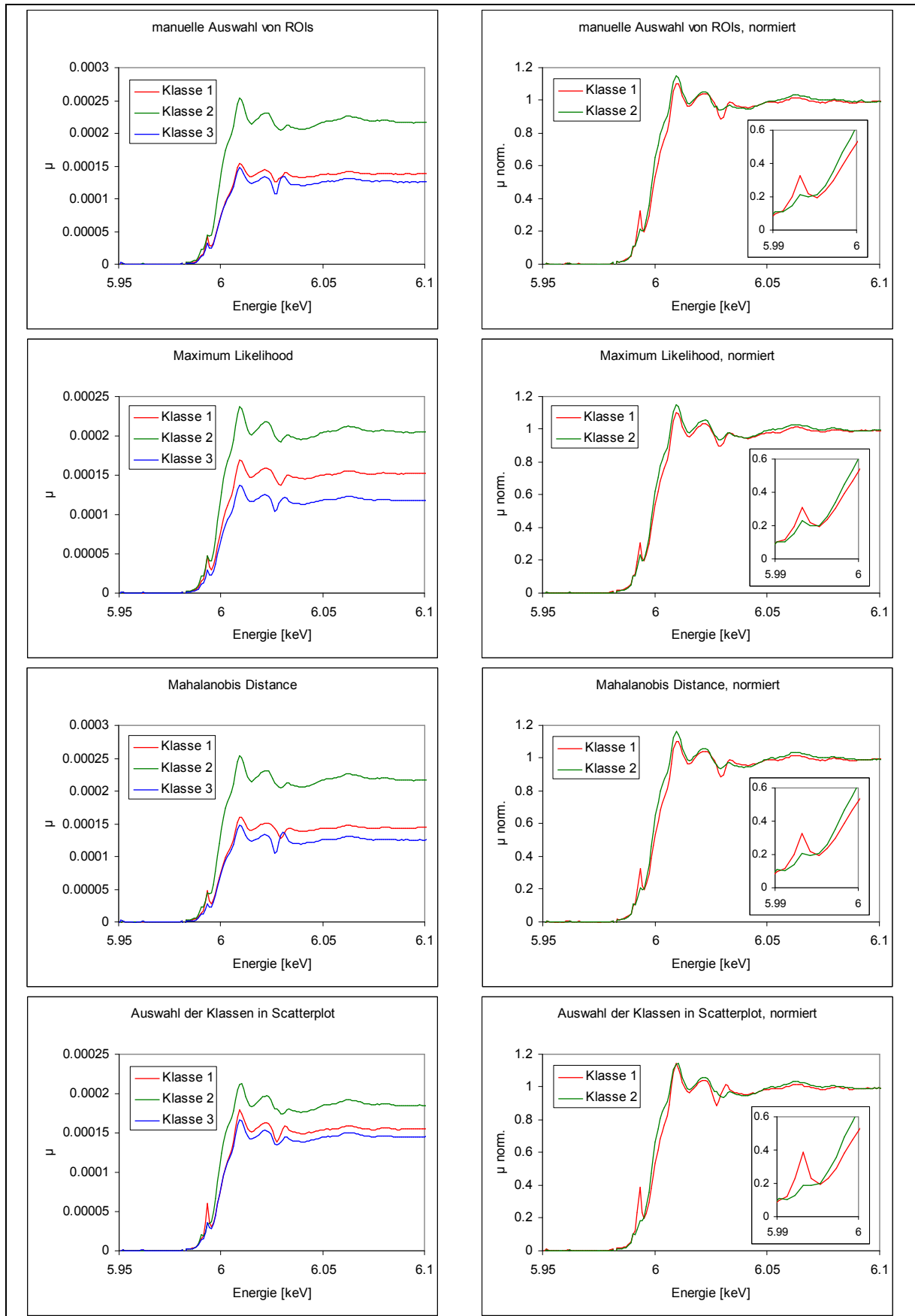


Abb. 48: Hintergrundkorrigierte und (rechts) normierte XAS-Spektren der nach verschiedenen Methoden definierten Klassen.

4. Mikro-XAS Imaging

Das Signal von den Krokoit-Flächen ist nur geringfügig stärker als das von den Araldit-Flächen. Alle Spektren der Klasse 1 weisen einen relativ kleinen, aber deutlich ausgeprägten Vorkantenpeak bei 5,993 keV sowie eine geringfügige Verlagerung der Hauptkante zu höheren Energien auf. In den Spektren der Klasse 2 ist der Vorkantenpeak allenfalls als Andeutung zu sehen; in denen der Klasse 3 ist er deutlich kleiner als in Klasse 1.

Die für Chromspezies verschiedener Oxidationsstufen charakteristischen Merkmale, Vorkantenpeak und Position der Hauptkante, sind in den normierten Spektren (rechts) deutlicher zu sehen, in denen nur die Klassen 1 und 2 dargestellt sind. Je nach Methode der Zusammenfassung von Spektren zur Durchschnittsberechnung ergeben sich unterschiedlich starke Ausprägungen dieser charakteristischen Merkmale.

Die manuelle Auswahl von ROIs und die automatische Klassifizierung nach der *Mahalanobis Distance*-Methode führen zwar zu unterschiedlichen Verteilungsbildern der Klassifizierung, aber zu fast gleichen XAS-Spektren. Die automatische Klassifizierung nach der *Maximum Likelihood*-Methode ergibt einen niedrigeren Vorkantenpeak für Klasse 1 und einen höheren für Klasse 2, also eine Verringerung der Unterschiede zwischen den Klassen. Der deutlichste Unterschied ist in den Spektren zu sehen, die nach Auswahl der Klassen im Scatterplot der Eigenbilder 1 und 3 berechnet wurden.

Der Vorkantenpeak und die Verschiebung der Kante zu höheren Energien in den Spektren der Klasse 1 sind typische Merkmale für sechswertige Chromspezies (Bajt et al. 1993). Allerdings sind diese Merkmale in allen Spektren aus den Imaging-Messungen schwächer ausgeprägt als zu erwarten wäre. In Abb. 49 sind die Spektren, die sich durch Auswahl der Klassen im Scatterplot ergeben hatten, zusammen mit den Spektren aus den Vergleichsmessungen der einzelnen Minerale dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass die Spektren der Klassen 1 und 2 nicht mit den Spektren der Minerale Krokoit und Magnesiochromit übereinstimmen. Sie erscheinen wie Spektren von Mischungen der beiden Minerale. Im Energiebereich 6,03-6,04 keV ist der Verlauf aufgrund des oben besprochenen Glitches ohnehin nicht vergleichbar. Die wesentlichen Kriterien sind daher die Höhe des Vorkantenpeaks sowie die Position der Hauptkante (E_0). Das Spektrum von Krokoit als Reinsubstanz weist einen Vorkantenpeak von über 0,8 auf; E_0 liegt bei 6004,4 eV. Dagegen reicht der Vorkantenpeak des Spektrums von Klasse 1 nur bis ca. 0,4 und E_0 liegt bei 5999,7 eV. Das Spektrum von Magnesiochromit als Reinsubstanz enthält keinen Vorkantenpeak; E_0 liegt bei 5997,7 eV. Im Spektrum der Klasse 2 ist eine Andeutung eines Vorkantenpeaks zu sehen; hier liegt E_0 bei 5998,3 eV. Insgesamt ähnelt der Verlauf der Spektren beider Klassen mehr dem von Magnesiochromit als an dem von Krokoit.

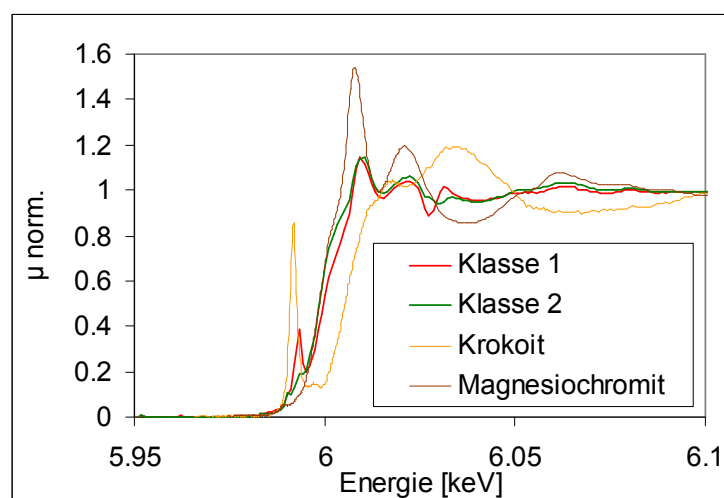


Abb. 49: Hintergrundkorrigierte und normierte XAS-Spektren der Klassen 1 und 2 nach Auswahl im Scatterplot sowie der einzeln gemessenen Chromminerale.

4. Mikro-XAS Imaging

Die Ergebnisse deuten somit auf eine Vermischung der Messsignale hin. Das bereits in Abb. 49 gezeigte Beispiel der Spektren nach Auswahl der Klassen im Scatterplot wird daher in Abb. 50 noch einmal näher betrachtet. In WinXAS wurde ein *LC XANES Fit* durchgeführt (Anpassung einer Linearkombination von Referenzspektren), wobei die hintergrundkorrigierten und normierten Spektren der Reinsubstanzen als Referenzspektren geladen wurden. Der Fit wurde auf einen engen XANES-Bereich beschränkt, so dass der Glitch ausgeschlossen wurde. Die freien Parameter waren die E0-Verschiebung sowie die jeweiligen Anteile der Referenzspektren. Die E0-Verschiebung war in allen Fällen vernachlässigbar gering. Als Anteile der Referenzspektren ergab die Anpassung für Klasse 1 0,33 (Krokoit) und 0,67 (Magnesiochromit); für Klasse 2 entsprechend 0,27 und 0,73. Diese Zahlen bestätigen den oben formulierten Befund aus dem visuellen Vergleich, wonach die Spektren beider Klassen eher dem von Magnesiochromit ähneln als dem von Krokoit. Auffällig ist allerdings die deutlich niedrigere *white line* des Magnesiochromit-Spektrums in Abb. 49. Dieser Unterschied wurde mit Sicherheit durch die unterschiedlichen Messbedingungen hervorgerufen. Im Fluoreszenzmodus tritt bei dicken Proben mit hoch konzentrierten Substanzen der Effekt der sog. Selbstabsorption auf, durch den die Amplituden der *white line* und der XAFS-Schwingungen herabgesetzt werden (Meitzner & Fischer 2002). Dies führt dazu, dass beim XANES Fit ein höherer Anteil von Krokoit berechnet wird, so dass das modellierte Spektrum auch einen Vorkantenpeak von fast 0,4 erhält. Die Übereinstimmung des modellierten Spektrums mit dem experimentellen ist für Klasse 2 daher nicht so gut wie für Klasse 1. Bei Vernachlässigung der Höhenunterschiede der *white line* ergäbe der Fit einen geringeren Anteil von Krokoit.

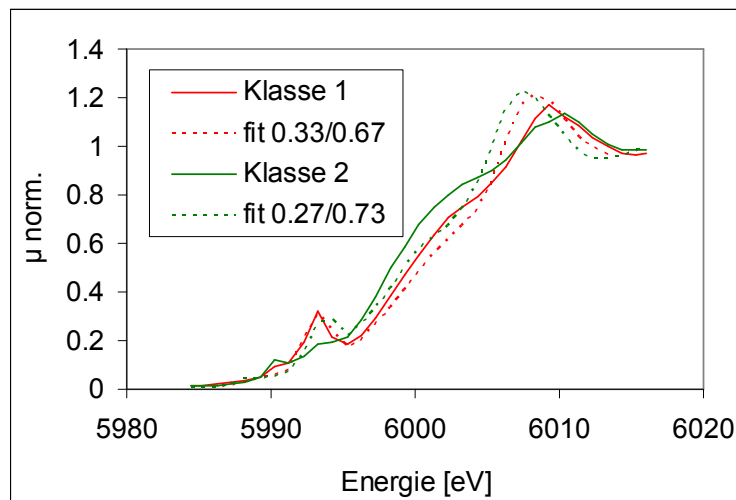


Abb. 50: Hintergrundkorrigierte und normierte XANES-Spektren der Klassen 1 und 2 nach Auswahl im Scatterplot im Vergleich mit modellierten Mischspektren der Reinsubstanzen Krokoit und Magnesiochromit.

Weiter oben wurden bereits zwei mögliche Gründe dafür aufgeführt, dass auch die Pixel, in denen die Araldit-Flächen der Probe abgebildet werden, Fluoreszenzspektren liefern. Diese werden hier unter Berücksichtigung aller beschriebenen Befunde z.T. neu formuliert.

1. Bei der Probenpräparation wurde Staub von den Chrommineralen über die gesamte Probenoberfläche verteilt. Dabei überwiegt der Anteil von Magnesiochromit-Staub.
2. Die Funktion der MCP als Kollimator war nicht vollständig, so dass die Strahlung von verschiedenen Bereichen der Probenfläche teilweise vermischt wurde.

Für die erste These spricht, dass Magnesiochromit ein deutlich härteres Material ist als Krokoit (5,5 bzw. 2,5-3 auf der Mohs-Skala). Daher ist gut vorstellbar, dass beim Schleifen oder Polieren der Probe Staubpartikel des härteren Materials in das weichere gedrückt wurden. Zur

4. Mikro-XAS Imaging

Überprüfung wurde die Probe mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 51 beispielhaft dargestellt. Auf dem Rückstreuelektronenbild sind auf der hellen Krokoit-Fläche viele schwarze Punkte von ca. 1 µm Durchmesser zu sehen. Diese zeigen jedoch das gleiche EDS-Spektrum wie ihre Umgebung, in dem nur die Bestandteile von Krokoit zu erkennen sind. Genauere Untersuchungen zeigten, dass es sich bei den Punkten um Unebenheiten (Löcher) in der Probenoberfläche handelt. Eine Verunreinigung der Probenoberfläche mit Magnesiochromit-Staub konnte somit nicht nachgewiesen werden.

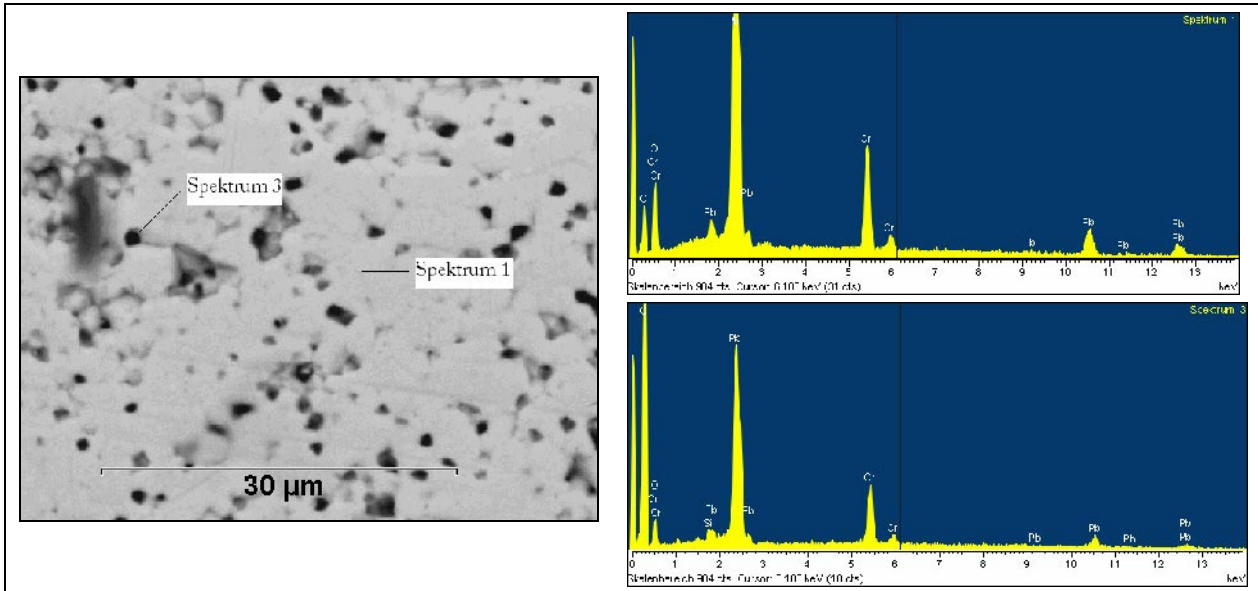


Abb. 51: Rückstreuelektronenbild einer Krokoit-Fläche und EDS-Spektren von zwei Punkten.

Die poröse Struktur der Krokoit-Flächen dürfte jedoch für die Messergebnisse von Bedeutung gewesen sein. In Abb. 52 ist eine Lichtmikroskop-Aufnahme zu sehen, bei der die Probe von der Seite beleuchtet wurde, in einem ähnlich flachen Winkel wie bei den XAS Imaging-Aufnahmen. Dabei sind in den Krokoit-Flächen deutliche Unebenheiten zu sehen. Die Magnesiochromit-Flächen (in der Abbildung grau) sind dagegen größtenteils sehr glatt. Dies ist eine nahe liegende Erklärung dafür, dass die Spektren von den Magnesiochromit-Flächen durchgehend höhere Intensitäten aufweisen als die von allen anderen Flächen.

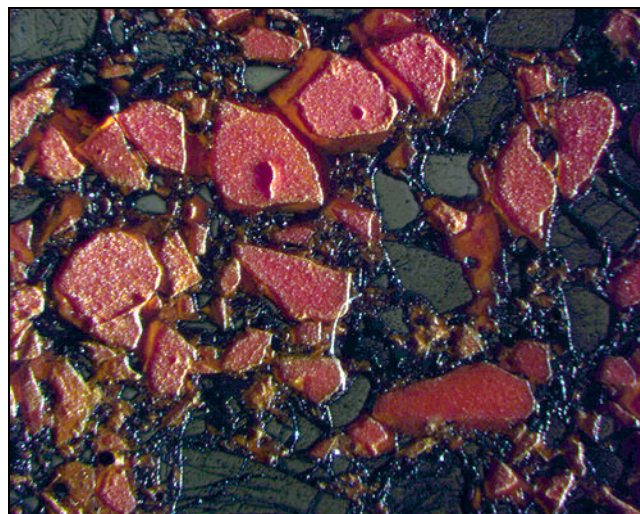


Abb. 52: Lichtmikroskop-Aufnahme eines Ausschnitts der Probenoberfläche mit seitlicher Beleuchtung, Objektiv 1,25×, Bildfläche 6,60×5,23 mm².

4. Mikro-XAS Imaging

Im Abschnitt 4.3.2 wurde die MCP detailliert beschrieben und ihre Wirkung als Kollimator abgeschätzt. Dabei ergab sich aus dem Material und dem Aufbau der Platte die Abschätzung, dass bei geeignet kleinem Abstand zur Probe eine Auflösung von ca. $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ erreicht werden kann. Bei Strahlungsenergien unterhalb von 8 keV ist kein Durchdringen ungebündelter Strahlung sowie nur ein sehr geringer Crosstalk zwischen den Kapillaren zu erwarten. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Struktur der Probe auf den Bildern klar wiedergegeben wird, so dass die Kollimationsleistung der MCP bewiesen ist. Die Ergebnisse zeigen aber auch, dass dennoch ein Problem besteht, da offensichtlich die Spektren aller ausgelesenen Pixel von einem Signal überlagert werden, das wie ein Mischspektrum beider Minerale mit Dominanz von Magnesiochromit aussieht.

Dies legt die Vermutung nahe, dass der CCD zusätzlich zur gebündelten Strahlung (MCP) auch diffus gestreute Strahlung erhalten und aufgezeichnet hat. Von der gesamten Fluoreszenzstrahlung der Probe kann aufgrund des kleinen Kollimationswinkels der Kapillaren in der MCP nur ein sehr geringer Anteil gebündelt auf den CCD gelangen; im Verhältnis dazu ist diese gesamte Strahlung also sehr intensiv. Bei den ersten Versuchsaufnahmen im Fluoreszenzmodus bestanden einzelne kleine Lücken zwischen der MCP und der umgebenden Bleifolie, so dass in den Aufnahmen überbelichtete Streifen erschienen. Diese Lücken wurden geschlossen. Dennoch ist es möglich, dass diffus gestreute Strahlung an der Bleifolie vorbei und schließlich auf den CCD gelangt ist. Die MCP war mit der umgebenden Bleifolie auf die CCD-Halterung aufgelegt und mit Klebeband befestigt worden (Abb. 53). Beim Einsetzen der Kamera mit dem CCD nach unten kann durch Wirkung der Schwerkraft eine Lücke zwischen MCP und CCD sowie zwischen Bleifolie und CCD-Halterung entstanden sein, durch die diffuse Strahlung eindringen konnte. Wenn die MCP nicht direkt auf dem CCD aufliegt, kann es außerdem zur Rückstreuung von Strahlung zwischen den beiden Oberflächen kommen.

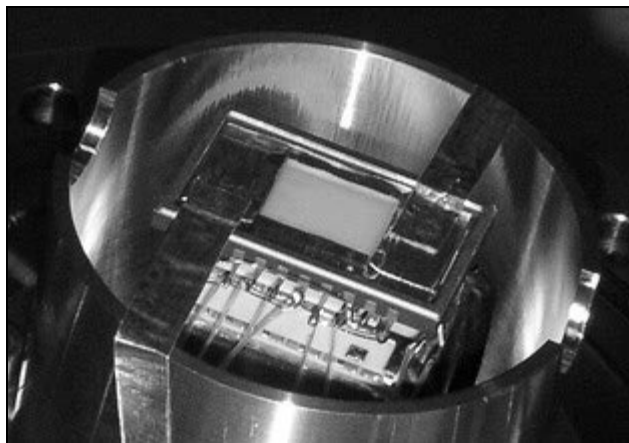


Abb. 53: Befestigung der MCP auf dem CCD.

Der Nachweis dieses Effekts kann für die hier besprochenen Messungen an der Chrom-Probe nicht direkt erbracht werden, da die Bereiche des CCD außerhalb der von der MCP bedeckten Fläche nicht ausgelesen wurden. Die Ergebnisse einer anderen Messung im Fluoreszenzmodus (Anschliff mit gemischten Eisenmineralen und Eisenfolie) liefern jedoch einen deutlichen Hinweis. In Abb. 54 ist beispielhaft eine Fluoreszenz-Aufnahme zu sehen. Am linken und rechten Rand der Aufnahme befinden sich die Bereiche des CCD, die außerhalb der MCP lagen und bei der Messung von Bleifolie abgeschirmt wurden. Ebenfalls beispielhaft ist das Spektrum eines Pixels im äußersten linken Bildbereich zu sehen.

Die Ränder der Bleifolie neben der MCP sind auf der Abbildung deutlich daran zu erkennen, dass die Struktur der Probe an den Seiten nicht mehr abgebildet wird. Besonders am rechten Rand wird jedoch deutlich, dass diffuse Strahlung auf den CCD gelangt ist, deren Intensität

4. Mikro-XAS Imaging

nach außen abnimmt. Das abgebildete Spektrum stammt von einem Pixel im äußersten linken Bildbereich, der auf der Abbildung schwarz erscheint; dennoch weisen alle Pixel in dem Bereich ein ähnliches Signal auf. Das Spektrum zeigt deutlich die Absorptionskante von Eisen, es ist also offensichtlich aus der Fluoreszenzstrahlung von der Probe entstanden. Die Strahlungsintensität beträgt ungefähr die Hälfte der in der Mitte der Probe gemessenen Intensität (Kantensprung dort von 2200 auf 3500). Am rechten Rand erreicht die diffuse Strahlung jedoch teilweise eine Intensität von über 2000 Zählimpulsen (Kantensprung von 1800 auf 2200). Für den zentralen Bereich des CCD ist daher ein ähnlich hoher Beitrag diffuser Strahlung anzunehmen. Durch Überlagerung der gebündelten Strahlung aus der MCP und der diffusen Strahlung bleibt zwar die Struktur der Probe auf den Abbildungen sichtbar, aber die Unterschiede in den resultierenden Spektren werden verwischt. Dies entspricht genau dem Befund aus den oben behandelten Messdaten.

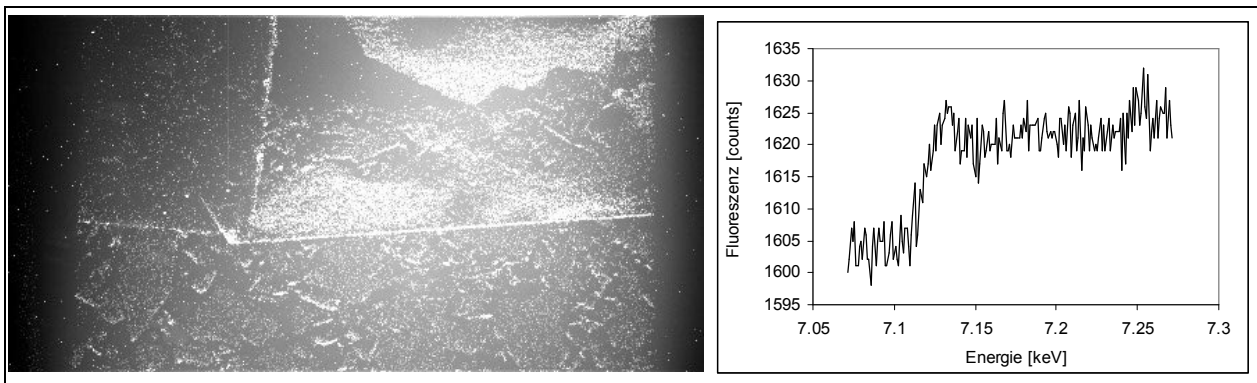


Abb. 54: Fluoreszenz-Bild einer Probe mit gemischten Fe-Mineralen und Fe-Folie bei 7185 eV und Spektrum eines Pixels im äußersten linken Bildbereich.

Bei Verwendung der MCP, die nach Durchführung der hier beschriebenen Messungen in den Maßen des CCD-Chips angefertigt wurde, dürfte das Problem diffus gestreuter Strahlung relativ leicht zu vermeiden sein. Die MCP muss dafür so auf dem CCD befestigt werden, dass sie dessen Fläche vollständig bedeckt und direkt aufliegt. Eine Maskierung mit Bleifolie ist nicht mehr erforderlich. Vorsicht ist geboten, um ein Verkratzen des CCD zu vermeiden.

4.7 Diskussion aller Imaging-Ergebnisse und Ausblick

Mikro-XAS Imaging ist eine noch stark in der Entwicklung begriffene Methode, die bisher selten angewandt und noch nicht im Detail charakterisiert wurde. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, wie sich die verschiedenen Bedingungen des Messaufbaus und der Messeinstellungen zusammen auf die Messergebnisse auswirken. Daraus können Vorgaben für die weitere Anwendung und Entwicklung der Methode abgeleitet werden. Anhand ausgewählter Beispiele wurde die Leistungsfähigkeit des neu entwickelten Messaufbaus demonstriert, Probleme bei den Messungen identifiziert und Lösungsmöglichkeiten aufgezeigt.

Wie gezeigt wurde, bietet die Mikro-XAS Imaging-Methode die Möglichkeit, Informationen der Elementspeziation aus XANES- und EXAFS-Experimenten direkt an topographische Informationen im Sub-mm²-Bereich gekoppelt zu erhalten, wobei alle Punkte der Probenfläche gleichzeitig erfasst werden.

Grundsätzliche Herausforderungen ergeben sich aus dem Gegensatz zwischen dem für XAS-Experimente erforderlichen hohen SNR und der für Imaging-Methoden erwünschten feinen räumlichen Auflösung, durch die das SNR unvermeidlich eingeschränkt wird. Eine weitere Herausforderung ist die Verarbeitung der vielen Einzelspektren und deren sinnvolle Zusam-

4. Mikro-XAS Imaging

menfassung. An den neu entwickelten Messaufbau bestand zudem die Anforderung der Verwendbarkeit im Transmissions- und Fluoreszenzmodus, was mit sehr unterschiedlichen Signalstärken verbunden ist. Daher wurde ein Detektor gewählt, der sowohl eine hohe Empfindlichkeit für Röntgenphotonen als auch eine relativ hohe *Full Well Capacity* bei einem weiten dynamischen Bereich aufweist. So wurde ein Kompromiss zwischen möglichst kleiner Pixelgröße und möglichst hohem SNR für alle Messmodi gefunden.

In Abb. 55 ist das SNR aller in diesem Kapitel beschriebenen Imaging-Messungen im Vergleich dargestellt, jeweils in Abhängigkeit von der Anzahl der Einzelspektren, die zur Berechnung der gemittelten Spektren zusammengefasst wurden. Die verschiedenen Messaufbauten und Messmodi können so miteinander verglichen werden.

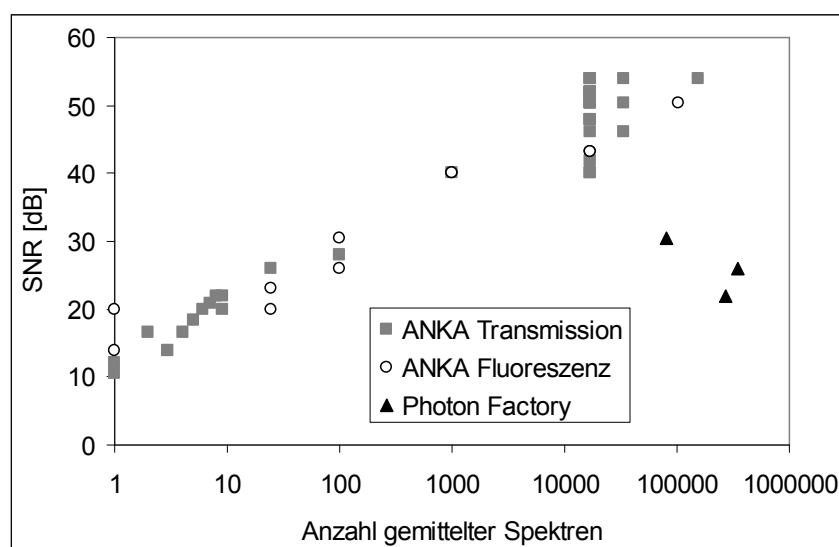


Abb. 55: SNR der Spektren aus den Messungen an der Photon Factory und an der ANKA in Abhängigkeit von der Anzahl der gemittelten Einzelspektren.

Für die Spektren aus den Messungen an der ANKA ergibt sich ein deutlicher logarithmischer Zusammenhang zwischen der Anzahl der Einzelspektren und dem SNR. Die mit verschiedenen Einstellungen mehrfach wiederholte Messung von Fe-Folie in Transmission ist an der relativ breiten Streuung des SNR bei Mittelung über die Gesamtfläche ($425 \times 40 = 17000$ Pixel) gut zu erkennen. Sonst liegen die Werte für Transmissions- und Fluoreszenzmessungen sehr nah beieinander auf einer Geraden, die sich bei der logarithmischen Darstellung abzeichnet.

Die Spektren aus den Messungen an der Photon Factory weisen deutlich niedrigere SNR auf. Hier ist kein Zusammenhang mit der Anzahl der Einzelspektren zu erkennen. Dies rührt daher, dass die Spektren der beiden ausgewählten Klassen stark unterschiedliche Intensitäten aufweisen. Klasse 2 enthält deutlich weniger Einzelspektren, diese besitzen jedoch durch die höhere Strahlungsintensität ein höheres SNR als die der Klasse 1. In der Zusammenfassung beider Klassen ergibt sich daher ein mittlerer SNR-Wert.

Der Vergleich der Messungen an der Photon Factory und an der ANKA zeigt, dass mit dem Aufbau an der Photon Factory zwar eine feinere räumliche Auflösung erreicht werden konnte als an der ANKA ($26 \times 26 \mu\text{m}^2$ gegenüber $52 \times 52 \mu\text{m}^2$). Die resultierenden Spektren der Messungen an der Photon Factory sind jedoch so stark von Rauschen beeinträchtigt, dass ihre Auswertung erschwert wird. Auch der stark vom Referenzspektrum abweichende Verlauf im höheren Energiebereich (vermutlich durch sog. Selbstabsorption) und der durch die Störung in der separaten I0-Messung erzeugte doppelte Vorkantenpeak erschweren die Auswertung.

4. Mikro-XAS Imaging

Bei den Messungen an der ANKA sind die Einzelspektren zwar auch z.T. von Rauschen überlagert, im Gegensatz zu den Einzelspektren der Messungen an der Photon Factory zeigen die meisten aber einen relativ klaren Verlauf mit deutliche geformter Absorptionskante, und einzelne gestörte Spektren (z.B. durch Diffraktionsspitzen) können leicht identifiziert und von der Auswertung ausgeschlossen werden. Bei der Zusammenfassung von Einzelspektren zu Mittelwerten wird bereits ab 1000 Einzelspektren ein SNR von 40 erreicht, was eine weitgehende Auswertung der Spektren ermöglicht.

Im Folgenden werden noch einmal alle bei den Messungen aufgetretenen Probleme sowie jeweils vorgeschlagene Lösungsansätze zusammengefasst.

- Ein Unterschiedlicher Verlauf der Strahlungsintensität bei separater Aufzeichnung der Bilddaten und der I0-Daten führt zu Störungen im $\mu(E)$ -Spektrum (Photon Factory). Dies kann durch Optimierung des I0-Detektors vermieden werden, und indem die Daten gleichzeitig mit der Bildersequenz aufgezeichnet werden.
- Ein hoher Rauschanteil und von Referenzspektren abweichender Verlauf des Spektrums erschwert die Datenauswertung (Photon Factory). Durch eine optimierte Belichtungszeit kann die Signalstärke erhöht werden; der Rauschanteil ist am wirkungsvollsten durch Kühlung zu reduzieren. Eine Kalibrierung des Monochromators anhand von Messungen mit Metallfolie ist wichtig für die Vergleichbarkeit der Spektren.
- Eine unebene Probenoberfläche bei Messungen im Fluoreszenzmodus führt zu unterschiedlichen Signalintensitäten und somit zu speziesunabhängigen Unterschieden in den Spektren, die eine statistische Verarbeitung erschweren. Bei der Probenpräparation ist darauf zu achten, dass die Oberfläche flach ist und bleibt.
- Bei hoch konzentrierten, dicken Proben tritt im Fluoreszenzmodus der Effekt der sog. Selbstabsorption auf. Bis zu einem gewissen Grad kann dies bei der Auswertung durch geeignete Softwarefunktionen korrigiert werden; besser ist jedoch ein Vermeiden des Effekts durch geeignete Wahl von Probenmaterial und -dicke.
- Ein Monochromator-Glitch im Messbereich kann zur gravierenden Störung der Spektren aus den Bilddaten führen (hier: Fluoreszenzmessungen an der ANKA, gilt aber allgemein, auch für Transmission). Das Problem kann nur durch Verwendung eines anderen Monochromators vermieden werden.
- Diffraktionsspitzen in den Spektren aus Messungen an polykristallinen Proben im Fluoreszenzmodus erschweren die Datenauswertung. Sie können durch die Verwendung eines Z-1-Filters (Folie aus dem Element mit der Ordnungszahl 1 weniger als das gemessene Element) verringert, aber nicht vollständig vermieden werden; hierbei wird allerdings auch die Signalintensität reduziert. Einzelne betroffene Pixel oder kleinere Pixelgruppen können bei der Datenauswertung durch statistische Verfahren identifiziert und von der Auswertung ausgeschlossen werden.
- Durch Überlagerung der durch die MCP gebündelten Strahlung mit diffus gestreuter Strahlung (ANKA, Fluoreszenz) werden charakteristische Unterschiede zwischen den Spektren der verschiedenen Spezies verwischt. Durch direktes Aufliegen der MCP auf dem CCD und komplette Abschirmung des CCD vor diffuser Strahlung kann diese Störung vermieden werden.
- Für Messungen im Transmissionsmodus stellt grundsätzlich die Heterogenität der Probe ein Problem dar. Bei den hier beschriebenen Messungen an der ANKA wurde das Problem vermieden, da eine homogene Probe (Fe-Folie) verwendet wurde. Bei heterogenen Proben ist damit zu rechnen, dass sie kleinräumig stark unterschiedliche Strahlungsdurchlässigkeit aufweisen. Eine Optimierung der Probendicke, die für Messungen im Transmissionsmodus grundsätzlich wichtig ist, fällt dann schwer, ebenso wie der Vergleich der Spektren, die in den verschiedenen Bereichen der Probe gemessen werden

4. Mikro-XAS Imaging

(Rau et al. 2003). Zur Auswertung ist eine Zusammenfassung von Teilflächen mit ähnlicher Durchlässigkeit sinnvoll (Plaschke et al. 2005, Schumacher et al. 2005).

Insgesamt bietet die Mikro-XAS Imaging-Methode in der hier beschriebenen Weiterentwicklung vielfältige Möglichkeiten zur orts aufgelösten Elementspeziation in Feststoffproben. Der Anwendungsbereich wird abgegrenzt durch die genannten Anforderungen an die Probenbeschaffenheit und an die Einsatzweise des Messaufbaus; Messungen erfordern daher eine entsprechend sorgfältige Vorbereitung.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Arsen in Düngerkalk

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Bindungsform von Arsen in kohlensaurem Düngerkalk aus einem Kalkwerk untersucht, insbesondere in Zusammenhang mit den Dendriten aus Eisen- und Manganoxid, die in dem Kalkstein vorhanden sind. Durch ergänzende Untersuchungen zur Mobilisierbarkeit von Arsen im Boden wurde das Risiko der Grundwasserkontamination bei Anwendung in der Landwirtschaft abgeschätzt.

Aufgrund der geologischen Situation des Kalkwerks (Zechsteindolomit) ist Arsen aus natürlichem Vorkommen im Kalkstein in relativ hohen, aber stark variablen Konzentrationen vorhanden. Die chemischen Analysen von Gesamtaufschlüssen ergaben einen Mittelwert von ca. 70 mg/kg, was deutlich über dem Grenzwert der DüMV von 40 mg/kg liegt. Dendriten aus Manganoxid zeigten eine ca. fünffache Anreicherung, Dendriten aus Eisenoxid eine über zehnfache Anreicherung von Arsen. Halbquantitative Punktmessungen und Flächenanalysen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde bestätigten dieses Ergebnis. Dennoch ergibt sich selbst für die Fe-Dendriten ein sehr niedriges As/Fe-Molverhältnis (Größenordnung 1:1000).

Vergesellschaftung und Bindungsform von Arsen

Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie- und EXAFS-Messungen an der Mn-K-Kante mit Anpassung eines FEFF-Modells lieferten klare Hinweise darauf, dass es sich beim Manganoxid um kristallines Romanechit handelt, ein bariumreiches Manganoxid mit einer Tunnelstruktur aus 2×3 MnO_6 -Oktaedern. Das Eisenoxid konnte durch Röntgendiffraktometrie und EXAFS-Messungen an der Fe-K-Kante mit Modellierung durch Linearkombination von Referenzspektren als Mischung aus schwach kristallinem, nahezu röntgenamorphem Goethit (dominierend) und Ferrihydrit identifiziert werden.

Arsen ist sowohl im Manganoxid als auch im Eisenoxid in fünfwertiger Form gebunden, wie die Auswertung der XANES- und EXAFS-Messungen ergab. μ -EXAFS-Untersuchungen von Arsen an Eisenoxid ergaben zudem klare Hinweise auf Durchdringungskomplexe. Die ermittelten Weglängen der As-Fe-Streupfade sind 2,73-2,92 Å, was als zweizählige mononukleare Komplexe interpretiert wird, und 3,56-3,57 Å, was auf einzählige mononukleare Verbindungen hinweist. Die Berücksichtigung von Mehrfachstreupfaden im Arsenat-Tetraeder mit der Weglänge 3,10 Å führte nur zu einer geringfügigen Verbesserung der Anpassung.

Löslichkeit von Arsen

Die bekanntlich starke Bindung von Arsen an kristalline Eisenoxide in Durchdringungskomplexen führt dazu, dass die Mobilisation von Arsen an die Lösung der Eisenoxide gekoppelt ist. Dies wurde durch eine sequentielle Extraktion des Düngerkalks bestätigt, bei der 60% des enthaltenen Eisens und 70% des enthaltenen Arsens im dritten Extraktionsschritt (0,05 M Ti^{3+} -Citrat-EDTA-Bicarbonat, pH 7) gelöst wurden. Dieser zielt speziell auf die Lösung kristalliner Eisenoxide ab.

Mobilisationsversuche mit Bodenmaterial ergaben Hinweise darauf, dass die moderat anoxischen Bedingungen, die sich im wassergesättigten Boden nach 41 Tagen Inkubationszeit einstellten, keine nennenswerte Mobilisierung von Fe und As aus dem Düngerkalk herbeiführten. Die Konzentration von As in Bodenlösung betrug bei einem Redoxpotential von ca. 500 mV max. 2,6 $\mu\text{g/L}$ und nahm unter anoxischen Bedingungen deutlich zu bis max. 25 $\mu\text{g/L}$ bei ca. -100 mV. Hierbei stieg der Anteil an dreiwertigem Arsen auf bis zu 100%. Der Vergleich der Fe- und As-Konzentrationen im zeitlichen Verlauf mit Proben ohne Kalkzugabe bzw. mit Zugabe von analysenreinem CaCO_3 führte jedoch zu dem Schluss, dass das gelöste Arsen

5. Zusammenfassung und Ausblick

überwiegend aus dem Boden mobilisiert wurde, in dem Arsen in für unbelastete Böden typischen Konzentrationen von ca. 8 mg/kg vorhanden war, nicht aus dem Düngekalk.

Zusammengefasst zeigen die Ergebnisse, dass bei der Anwendung des Düngekalks in der Landwirtschaft keine Grundwasserkontamination durch Arsen zu befürchten ist, da eine starke Bindung an relativ schwer lösliche Eisenoxide vorliegt und das As/Fe-Molverhältnis sehr niedrig ist. Für eine Beurteilung von Arsen in Düngekalk allgemein ergibt sich daraus die Empfehlung, anstelle des As-Gesamtgehalts die Vergesellschaftung von As mit Fe durch einfache Analysen zu überprüfen. Bei Überschreitung des Grenzwerts laut DüMV könnte eine Lösung in 1 M HCl mit anschließender Analyse des As-Gehalts in Lösung und im Rückstand erfolgen. Wenn in der Lösung <25% des As-Gehalts und im Rückstand ein As/Fe-Molverhältnis von <0,02 gefunden wird, sollte keine erhöhte Gefahr der As-Mobilisierung zu befürchten sein. Die hier angegebenen Grenzwerte sind jedoch nur erste Abschätzungen, die durch weitere Versuche analog zu den in der vorliegenden Arbeit präsentierten präzisiert werden sollten.

Mikro-XAS Imaging

Im zweiten Teil der Arbeit wurde gezeigt, wie die speziellen Anforderungen an einen Messaufbau für Mikro-XAS Imaging von geogenen Proben umgesetzt wurden. Als Kompromiss zwischen teilweise widersprüchlichen Anforderungen wie z.B. hohe Quanteneffizienz, geringes Rauschen und hohe Sättigungsladung bei möglichst feiner räumlicher Auflösung wurde ein direkt belichteter Back-Illuminated Deep Depletion CCD-Chip (Andor EEV30-11) mit 1024×255 Pixeln von je 26×26 µm² in eine Andor DO420-Kamera integriert. Für Messungen im Fluoreszenzmodus wurde dem vertikal über der Probe hängenden Chip eine Glaskapillarplatte vorgeschaltet, die durch Einschränkung der Strahlungsdivergenz auf ca. 10 mrad eine weitgehend scharfe Abbildung der fluoreszierenden Probenoberfläche ermöglichte.

Besonderheiten des Messaufbaus und der Datenverarbeitung

Um im Fluoreszenzmodus einen minimalen Abstand zwischen der Probe und dem Detektor und somit eine optimale räumliche Auflösung zu gewährleisten und gleichzeitig das Vereisen des CCD bei Kühlung auf -60°C (Unterdrückung des Dunkelstroms) zu vermeiden, wurde die Kamera an eine Vakuumkammer angeschlossen, in der sich auch der Probenhalter befand. Dieser wurde über ferngesteuerte Vakuumschrittmotoren gesteuert. Für Messungen im Transmissionsmodus wurde die Kamera ohne Glaskapillarplatte so an die Vakuumkammer angeschlossen, dass der Röntgenstrahl nach Probendurchgang direkt auf den CCD traf.

Über eine Koppelung der Software zur Beamlinesteuerung mit der Kamerasoftware und einem schnellen Shutter wurde die Erfassung von XAS-Messdaten ermöglicht, wobei die Signale der Ionisationskammer vor der Probe (I0) gleichzeitig mit den Bilddaten der CCD-Kamera (I1) aufgezeichnet wurden.

Die Datenverarbeitung erfolgte durch speziell angefertigte IDL-Programme; für die weitere Verarbeitung und Auswertung wurde zudem die Fernerkundungs-Software ENVI verwendet. Diese bietet zahlreiche Möglichkeiten zur mathematischen Verarbeitung, Fehleranalyse und -korrektur sowie zur statistischen Analyse der multispektralen Daten, die vor der Berechnung durchschnittlicher XAS-Spektren in charakteristische Klassen unterteilt werden müssen. Besonders bedeutend ist hierbei eine *Minimum Noise Fraction*-Transformation, die meist eine gute Identifizierung materialbedingter (nicht durch Rauschen beeinflusster) Unterschiede der XAS-Spektren einzelner Pixel ermöglicht. Die XAS-Spektren, die letztlich aus den Durchschnittswerten der jeweils zusammengefassten Pixelklassen berechnet werden, können schließlich wie herkömmliche XAS-Daten weiter verarbeitet werden.

Testmessungen und Ergebnisse

Mikro-XAS Imaging-Messungen wurden sowohl an einem Prototyp an der Photon Factory als auch am neu entwickelten Messaufbau an der ANKA durchgeführt.

An der Photon Factory wurde eine Probe von Kaliumchromat in Polyacrylamid-Hydrogel untersucht, die durch Zugabe eines Tropfens Mn^{2+} -Lösung reduziert wurde. Die Messungen an der Cr-K-Kante erfolgten im Fluoreszenzmodus. Die Ergebnisse waren beeinträchtigt durch die Unebenheit der Probe, ein relativ geringes SNR und einen teilweise untypischen Verlauf der Spektren. Dennoch ließ sich beim Zusammenfassen geeigneter Pixelklassen die Reduktion durch Abnahme des Vorkantenpeaks erkennen.

An der ANKA wurden Messungen im Transmissionsmodus (Eisenfolie, Fe-K-Kante) und im Fluoreszenzmodus (Anschliff mit Magnesiochromit und Krokoit, Cr-K-Kante) durchgeführt.

Im Transmissionsmodus war die Empfindlichkeit des CCD für die direkt auftreffende Strahlung nach Durchgang durch die Fe-Folie so hoch, dass zwei Bleifolien vorgeschaltet werden mussten. Dennoch ergaben die Messungen deutliche Spektren. Das SNR zeigte eine starke Abhängigkeit von der Anzahl der gemittelten Einzelspektren; bei einer Auswahl von 1000 Einzelspektren ergab sich z.B. ein SNR von 40 dB, was bereits für EXAFS-Auswertungen ausreichen dürfte. Im Vergleich verschiedener Messeinstellungen ergab eine Kombination der MOSTAB-Einstellung von 30% mit 0,3 s Belichtungszeit das beste SNR. Die Daten zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit Referenzdaten von elementarem Eisen.

Im Fluoreszenzmodus waren die Magnesiochromit- und Krokoit-Flächen in den ersten Eigenbildern der MNF-Transformation deutlich zu unterscheiden. Ausgehend von manuell nachgezeichneten Polygonen auf der Grundlage dieser Eigenbilder wurden verschiedene Klassifizierungsmethoden angewandt, um Klassen von Pixeln zu bilden, deren Spektren bei der Berechnung von Durchschnittswerten zusammengefasst werden sollten. Die verschiedenen Methoden führten zu teilweise unterschiedlichen Klasseneinteilungen; die resultierenden XANES-Spektren waren jedoch weitgehend ähnlich. Die Spektren der Krokoit-Flächen besaßen einen mehr oder weniger stark ausgeprägten Vorkantenpeak, jedoch nicht in der Höhe, die für Krokoit zu erwarten wäre. Der Vergleich mit Referenzspektren der Reinsubstanzen (in Transmissionsmodus gemessen) machte deutlich, dass die Spektren aller Teilflächen, sogar solcher, die nur das Präparationsharz Araldit enthielten, eine weitgehende Übereinstimmung mit dem Spektrum von Magnesiochromit zeigten. Nur der Vorkantenpeak, der in den Spektren der Krokoit-Flächen etwas deutlicher ausfiel als in den Spektren der übrigen Flächen, ließ Unterschiede erkennen. Diese Tatsache sowie die Messergebnisse anderer Proben, bei denen auch in Pixeln außerhalb des belichteten Bereichs Signale aufgezeichnet wurden, führen zu dem Schluss, dass die Messsignale durch diffus gestreute Strahlung überlagert waren. Die Ursache wird in einer Lücke zwischen der Glaskapillarplatte und dem CCD vermutet.

Der neue Messaufbau erwies sich insgesamt als gut verwendbar, und die Messergebnisse zeigten für jeden Messmodus ein deutlich höheres SNR als die Ergebnisse der Messungen an der Photon Factory, das eine Auswertung nicht nur im XANES- sondern auch im EXAFS-Bereich ermöglicht. Aufgrund der größeren analysierbaren Probenfläche und der relativ hohen Empfindlichkeit des CCD erscheint der Einsatz im Fluoreszenzmodus lohnender als im Transmissionsmodus. Bei den Messungen aufgetretene Schwierigkeiten wie z.B. Glitches, unbelichtete Bilder, fehlerhafte Pixel, Diffraktionsreflexe sowie entsprechende Lösungsansätze werden in der vorliegenden Arbeit aufgezeigt, so dass bei einer weiteren Verwendung des Messaufbaus eine gute Chance auf erfolgreiche Messungen besteht.

Literatur

- Alaerts, G.J., Khouri, N. (2004): Arsenic contamination of groundwater: Mitigation strategies and policies. *Hydrogeology Journal* 12 (1), 103-114.
- Amirbahman, A., Kent, D.B., Curtis, G.P., Davis, J.A. (2006): Kinetics of sorption and abiotic oxidation of arsenic(III) by aquifer materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (3), 533-547.
- Arčon, I., van Elteren, J.T., Glass, H.J., Kodre, A., Šlejkovec, Z. (2005): EXAFS and XANES study of arsenic in contaminated soil. *X-Ray Spectrometry* 34 (5), 435-438.
- Babu, P.S.S., Khan, Z., Kabir-ud-Din (2004): Electron transfer reaction in the chromium(VI)-manganese(II) system in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). *Transition Metal Chemistry* 29 (8), 885-892.
- Bachari, N.I., Khodja, S., Belbachir, A.H. (2004): Multispectral Analysis of Satellite Images. In *Geo-Imagery Bridging Continents: XXth ISPRS Congress, 12-23 July 2004 Istanbul, Turkey, Commission 4, 1071-1073*. www.isprs.org/istanbul2004/comm4/papers/501.pdf, 31.10.2005.
- Bajt, S., Clark, S.B., Sutton, S.R., Rivers, M.L., Smith, J.V. (1993): Synchrotron x-ray microprobe determination of chromate content using x-ray absorption near-edge structure. *Analytical Chemistry* 65 (13), 1800-1804.
- Bajt, S., Sutton, S.R., Delaney, J.S. (1994): X-ray microprobe analysis of iron oxidation states in silicates and oxides using X-ray absorption near edge structure (XANES). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (23), 5209-5214.
- Beak, D.G., Basta, N.T., Scheckel, K.G., Traina, S.J. (2006): Bioaccessibility of Arsenic(V) Bound to Ferrihydrite Using a Simulated Gastrointestinal System. *Environ. Sci. Technol.* 40 (4), 1364-1370.
- Bernaus, A., Gaona, X., Esbrí, J.M., Higuera, P., Falkenberg, G., Valiente, M. (2006): Microprobe Techniques for Speciation Analysis and Geochemical Characterization of Mine Environments: The Mercury District of Almadén in Spain. *Environ. Sci. Technol.* 40 (13), 4090-4095.
- Bissen, M., Frimmel, F.H. (2003): Arsenic – a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 31 (1), 9-18.
- Boudet, N., Berar, J.-F., Blanquart, L., Breugnot, P., Caillot, B., Clemens, J.-C., Koudobine, I., Delpierre, P., Mouget, C., Potheau, R., Valin, I. (2003): XPAD: a hybrid pixel detector for X-ray diffraction and diffusion. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 510 (1-2), 41-44.
- Brookins, D.G. (1988): *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Springer, Berlin.
- Bunker, G. (2003): XAFS Tutorial. <http://gbxafs.iit.edu/training/tutorials.html>, 21.12.04.
- Cancès, B., Juillot, F., Morin, G., Laperche, V., Alvarez, L., Proux, O., Hazemann, J.-L., Brown Jr., G.E., Calas, G. (2005): XAS Evidence of As(V) Association with Iron Oxyhydroxides in a Contaminated Soil at a Former Arsenical Pesticide Processing Plant. *Environ. Sci. Technol.* 39 (24), 9398-9405.
- Carbonell-Barrachina, A.A., Rocamora, A., García-Gomis, C., Martínez-Sánchez, F., Burló, F. (2004): Arsenic and zinc biogeochemistry in pyrite mine waste from the Aznalcóllar environmental disaster. *Geoderma* 122, 195-203.
- Chapman, H.N., Nugent, K.A., Wilkins, S.W. (1991): X-ray focusing using square channel-capillary arrays. *Review of Scientific Instruments* 62 (6), 1542-1561.

- Châtellier, X., West, M., Rose, J., Fortin, D., Leppard, G.G., Ferris, F.G. (2004): Characterization of Iron-Oxides Formed by Oxidation of Ferrous Ions in the Presence of Various Bacterial Species and Inorganic Ligands. *Geomicrobiology Journal* 21, 99-112.
- Chevallier, P., Populus, P., Firsov, A. (1999): Hard X-Ray Microbeam Production with Synchrotron Radiation: Application to Microanalysis. *X-Ray Spectrometry* 28, 348-351.
- Cornelis, R., Caruso, J., Crews, H., Heumann, K. (Hrsg.) (2003): *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology*. Wiley, Chichester.
- deLemos, J.L., Bostick, B.C., Renshaw, C.E., Stürup, S., Feng, X. (2006): Landfill-Stimulated Iron Reduction and Arsenic Release at the Coakley Superfund Site (NH). *Environ. Sci. Technol.* 40 (1), 67-73.
- Deschamps, E., Ciminelli, V.S.T., Weidler, P.G., Ramos, A.Y. (2003): Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals. *Clays and Clay Minerals* 51 (2), 197-204.
- Dixit, S., Hering, J.G. (2003): Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility. *Environ. Sci. Technol.* 37 (18), 4182-4189.
- Dixit, S., Hering, J.G. (2006): Sorption of Fe(II) and As(III) on goethite in single- and dual-sorbate systems. *Chemical Geology* 228 (1-3), 6-15.
- Farmer, J.G., Graham, M.C., Thomas, R.P., Licon-Manzur, C., Paterson, E., Campbell, C.D., Geelhoed, J.S., Lumsdon, D.G., Meeussen, J.C.L., Roe, M.J., Conner, A., Fallick, A.E., Bewley, R.J.F. (1999): Assessment and modelling of the environmental chemistry and potential for remediative treatment of chromium-contaminated land. *Environmental Geochemistry and Health* 21, 331-337.
- Farquhar, M.L., Charnock, J.M., Livens, F.R., Vaughan, D.J. (2002): Mechanisms of Arsenic Uptake from Aqueous Solution by Interaction with Goethite, Lepidocrocite, Mackinawite, and Pyrite: An X-ray Absorption Spectroscopy Study. *Environ. Sci. Technol.* 36 (8), 1757-1762.
- Fendorf, S., Eick, M.J., Grossl, P., Sparks, D.L. (1997): Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 1. Surface Structure. *Environ. Sci. Technol.* 31 (2), 315-320.
- Fenter, P.A., Rivers, M.L., Sturchio, N.C., Sutton, S.R. (Hrsg.) (2002): *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 49. Geochemical Society, Mineralogical Society of America.
- Foster, A.L. (2001): Synchrotron-based spectroscopic studies of metal species in solid phases: The case of Arsenic. In: *USGS Workshop on Arsenic in the Environment*. <http://wwwbrr.cr.usgs.gov/Arsenic/finalabstracts.htm>, 14.1.03.
- Foster, A.L., Brown Jr., G.E., Tingle, T.N., Parks, G.A. (1998): Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *American Mineralogist* 83, 553-568.
- Foster, A.L., Brown, G.E., Parks, G.A. (2003): X-ray absorption fine structure study of As(V) and Se(IV) sorption complexes on hydrous Mn oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (11), 1937-1953.
- Fuller, C.C., Davis, J.A., Waychunas, G.A. (1993): Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57 (10), 2271-2282.
- Gaberell, M., Chin, Y.P., Hug, S.J., Sulzberger, B. (2003): Role of Dissolved Organic Matter Composition on the Photoreduction of Cr(VI) to Cr(III) in the Presence of Iron. *Environ. Sci. Technol.* 37 (19), 4403-4409.

- Goldberg, S., Johnston, C.T. (2001): Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* 234 (1), 204-216.
- Gräfe, M., Nachttegaal, M., Sparks, D.L. (2004): Formation of Metal-Arsenate Precipitates at the Goethite-Water Interface. *Environ. Sci. Technol.* 38 (24), 6561-6570.
- Gräfe, M., Sparks, D.L. (2005): Kinetics of zinc and arsenate co-sorption at the goethite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (19), 4573-4595.
- Green, A.A., Berman, M., Switzer, P., Craig, M.D. (1988): A transformation for ordering multispectral data in terms of image quality with implications for noise removal. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 26 (1), 65-74.
- Hansel, C.M., Fendorf, S., Sutton, S., Newville, M. (2001): Characterization of Fe Plaque and Associated Metals on the Roots of Mine-Waste Impacted Aquatic Plants. *Environ. Sci. Technol.* 35 (19), 3863-3868.
- Huber, C.F., Haight Jr., G.P. (1976): The Oxidation of Manganese(II) by Chromium(VI) in the Presence of Oxalate Ion. *J. Am. Chem. Soc.* 98 (14), 4128-4131.
- Hudson-Edwards, K.A., Jamieson, H.E., Charnock, J.M., Macklin, M.G. (2005): Arsenic speciation in waters and sediment of ephemeral floodplain pools, Ríos Agrío-Guadiamar, Aznalcóllar, Spain. *Chemical Geology* 219, 175-192.
- Inskeep, W.P., Macur, R.E., Harrison, G., Bostick, B.C., Fendorf, S. (2004): Biomineralization of As(V)-hydrous ferric oxyhydroxide in microbial mats of an acid-sulfate-chloride geothermal spring, Yellowstone National Park. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (15), 3141-3155.
- Isaure, M.-P., Manceau, A., Geoffroy, N., Laboudigue, A., Tamura, N., Marcus, M.A. (2005): Zinc mobility and speciation in soil covered by contaminated dredged sediment using micrometer-scale and bulk-averaging X-ray fluorescence, absorption and diffraction techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (5), 1173-1198.
- Jacobsen, C., Wirick, S., Flynn, G., Zimba, C. (2000): Soft X-ray spectroscopy from image sequences with sub-100 nm spatial resolution. *Journal of Microscopy* 197, 173-184.
- Jang, M.H., Weakley, T.J.R., Doxsee, K.M. (2001): Aqueous crystallization of manganese(II) group 6 metal oxides. *Chemistry of Materials* 13 (2), 519-525.
- Jing, C., Korfiatis, G.P., Meng, X. (2003): Immobilization Mechanisms of Arsenate in Iron Hydroxide Sludge Stabilized with Cement. *Environ. Sci. Technol.* 37 (21), 5050-5056.
- Jing, C., Liu, S., Patel, M., Meng, X. (2005): Arsenic Leachability in Water Treatment Adsorbents. *Environ. Sci. Technol.* 39 (14), 5481-5487.
- Kelly, S. (2005): Basics of EXAFS Data Analysis. http://cars9.uchicago.edu/xafs/APS_2005/Kelly_Analysis.pdf, 29.3.06.
- Keon, N.E., Swartz, C.H., Brabander, D.J., Harvey, C., Hemond, H.F. (2001): Validation of an Arsenic Sequential Extraction Method for Evaluating Mobility in Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 35 (13), 2778-2784.
- Kersten, M., Wroblewski, T. (1999): Two-dimensional XAFS Topography of amorphous oxyhydroxide layers in Mn/Fe-nodules. In Laasch, W., Materlik, G., Schneider, J.R., Schulte-Schrepping, H. (Hrsg.): HASYLAB Annual Report 1998. Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB, Hamburg.
- Kinniburgh, D.G., Cooper, D.M. (2004): Predominance and Mineral Stability Diagrams Revisited. *Environ. Sci. Technol.* 38 (13), 3641-3648.
- Kitahama, K., Kiriya, R., Baba, Y. (1975): Refinement of the crystal structure of scorodite. *Acta Cryst.* B31, 322-324.

- Köber, R., Welter, E., Ebert, M., Dahmke, A. (2005): Removal of Arsenic from Groundwater by Zerovalent Iron and the Role of Sulfide. *Environ. Sci. Technol.* 39 (20), 8038-8044.
- Kocsis, M., Snigirev, A. (2004): Imaging using synchrotron radiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 525, 79-84.
- Lerotic, M., Jacobsen, C., Schäfer, T., Vogt, S. (2004): Cluster analysis of soft x-ray spectromicroscopy data. *Ultramicroscopy* 100 (1-2), 35-57.
- Lewis, R. (2003): Position sensitive detectors for synchrotron radiation studies: the tortoise and the hare? *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 513, 172-177.
- Li, G.G., Bridges, F., Wang, X. (1994): Monochromator-induced glitches in EXAFS data II. Test of the model for a pinhole sample. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 340 (2), 420-426.
- Maity, S., Chakravarty, S., Thakur, P., Gupta, K.K., Bhattacharjee, S., Roy, B.C. (2004): Evaluation and standardisation of a simple HG-AAS method for rapid speciation of As(III) and As(V) in some contaminated groundwater samples of West Bengal, India. *Chemosphere* 54 (8), 1199-206.
- Manceau, A. (1995): The mechanism of anion adsorption on iron oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(O, OH)₆ edges. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (17), 3647-3653.
- Manceau, A., 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., Gorshkov, A.I., Drits, V.A. (1992): Structural chemistry of Mn, Fe, Co, and Ni in manganese hydrous oxides: Part I. Information from XANES spectroscopy. *American Mineralogist* 77 (11-12), 1133-1143.
- Manceau, A., Boisset, M.-C., Sarret, G., Hazemann, J.-L., Mench, M., Cambier, P., Prost, R. (1996): Direct Determination of Lead Speciation in Contaminated Soils by EXAFS Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 30 (5), 1540-1552.
- Manceau, A., Gates, W.P. (1997): Surface structural model for ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals* 45 (3), 448-460.
- Manceau, A., Tamura, N., Marcus, M.A., MacDowell, A.A., Celestre, R.S., Sublett, R.E., Sposito, G., Padmore, H.A. (2002): Deciphering Ni sequestration in soil ferromanganese nodules by combining X-ray fluorescence, absorption and diffraction at micrometer scales of resolution. *American Mineralogist* 87, 1494-1499.
- Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N., Proux, O., Geoffroy, N., Lanson, B. (2004): Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (11), 2467-2483.
- Manceau, A., Tommaseo, C., Rihs, S., Geoffroy, N., Chateigner, D., Schlegel, M., Tisserand, D., Marcus, M.A., Tamura, N., Chen, Z. (2005): Natural speciation of Mn, Ni, and Zn at the micrometer scale in a clayey paddy soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (16), 4007-4034.
- Manning, B.A., Fendorf, S.E., Goldberg, S. (1998): Surface Structures and Stability of Arsenic(III) on Goethite: Spectroscopic Evidence for Inner-Sphere Complexes. *Environ. Sci. Technol.* 32 (16), 2383-2388.
- Manning, B.A., Fendorf, S.E., Bostick, B., Suarez, D.L. (2002a): Arsenic(III) Oxidation and Arsenic(V) Adsorption Reactions on Synthetic Birnessite. *Environ. Sci. Technol.* 36 (5), 976-981.

- Manning, B.A., Hunt, M.L., Amrhein, C., Yarmoff, J.A. (2002b): Arsenic(III) and Arsenic(V) Reactions with Zerovalent Iron Corrosion Products. *Environ. Sci. Technol.* 36 (24), 5455-5461.
- Marcus, M.A., Manceau, A., Kersten, M. (2004a): Mn, Fe, Zn and As speciation in a fast-growing ferromanganese marine nodule. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (14), 3125-3136.
- Marcus, M.A., MacDowell, A.A., Celestre, R., Manceau, A., Miller, T., Padmore, H.A., Sublett, R.E. (2004b): Beamline 10.3.2 at ALS: a hard X-ray microprobe for environmental and materials sciences. *J. Synchrotron Rad.* 11, 239-247.
- Martin, A.P., Brunton, A.N., Fraser, G.W., Holland, A.D., Keay, A., Hill, J., Nelms, N., Turcu, I.C.E., Allott, R., Lisi, N., Spencer, N. (1999): Imaging X-Ray Fluorescence Spectroscopy Using Microchannel Plate Relay Optics. *X-Ray Spectrometry* 28, 64-70.
- Martin, A.P., Brunton, A.N., Fraser, G.W., Abbey, A.F. (2001): Imaging X-ray fluorescence spectroscopy: laboratory measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 460, 316-325.
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D., Patrick, W.H. (1991): Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* 25 (8), 1414-1419.
- McCleskey, R.B., Nordstrom, D.K., Maest, A.S. (2004): Preservation of water samples for arsenic (III/V) determinations: an evaluation of literature and new analytical results. *Applied Geochemistry* 19, 995-1009.
- McKeown, D.A., Post, J.E. (2001): Characterization of manganese oxide mineralogy in rock varnish and dendrites using X-ray absorption spectroscopy. *American Mineralogist* 86, 701-713.
- Meitzner, G.D., Fischer, D.A. (2002): Distortions of fluorescence yield X-ray absorption spectra due to sample thickness. *Microchemical Journal* 71 (2-3), 281-286.
- Mizusawa, M., Sakurai, K. (2004): XAFS imaging of Tsukuba gabbroic rocks: area analysis of chemical composition and local structure. *J. Synchrotron Rad.* 11, 209-213.
- Moore, P.B. (1968): Crystal chemistry of the basic manganese arsenate minerals: II. The crystal structure of allactite. *American Mineralogist* 53 (5-6), 733.
- Nachtegaal, M., Marcus, M.A., Sonke, J.E., Vangronsveld, J.E., Livi, K.J.T., van Der Lelie, D., Sparks, D.L. (2005): Effects of in situ remediation on the speciation and bioavailability of zinc in a smelter contaminated soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (19), 4649-4664.
- Newville, M. (1998): FEFFIT: Using FEFF to model XAFS data. <http://cars9.uchicago.edu/~newville/feffit/feffit.ps>, 27.4.2006.
- Newville, M. (2002): Fundamentals of XAFS. http://cars9.uchicago.edu/xafs/xas_fun/xas_fundamentals.pdf, 7.10.04.
- Newville, M., Livins, P., Yacoby, Y., Rehr, J., Stern, E.A. (1993): Near-edge X-ray absorption fine structure of Pb: A comparison of Theory & Experiment. *Physical Review B* 47, 14126-14131.
- O'Reilly, S.E., Strawn, D.G., Sparks, D.L. (2001): Residence Time Effects on Arsenate Adsorption/Desorption Mechanisms on Goethite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65, 67-77.
- Ona-Nguema, G., Morin, G., Juillot, F., Calas, G., Brown Jr., G.E. (2005): EXAFS Analysis of Arsenite Adsorption onto Two-Line Ferrihydrite, Hematite, Goethite, and Lepidocrocite. *Environ. Sci. Technol.* 39 (23), 9147-9155.
- Paktunc, D. (2004): A computer program for analysing complex bulk XAFS spectra and for performing significance tests. *J. Synchrotron Rad.* 11 (3), 295-298.

- Paktunc, D., Foster, A., Laflamme, G. (2003): Speciation and Characterization of Arsenic in Ketz River Mine Tailings Using X-ray Absorption Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 37 (10), 2067-2074.
- Paktunc, D., Foster, A., Heald, S., Laflamme, G. (2004): Speciation and characterization of arsenic in gold ores and cyanidation tailings using X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (5), 969-983.
- Pfeifer, H.-R., Gueye-Girardet, A., Reymond, D., Schlegel, C., Temgoua, E., Hesterberg, D.L., Chou, J.W. (2004): Dispersion of natural arsenic in the Malcantone watershed, Southern Switzerland: field evidence for repeated sorption-desorption and oxidation-reduction processes. *Geoderma* 122, 205-234.
- Plaschke, M., Rothe, J., Altmaier, M., Denecke, M.A., Fanghänel, T. (2005): Near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) of model compounds for the humic acid/actinide ion interaction. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 148, 151-157.
- Ponpon, J.P. (2005): Semiconductor detectors for 2D X-ray imaging. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 551, 15-26.
- Price, G.J., Fraser, G.W., Pearson, J.F., Nussey, J.P., Hutchinson, I.B., Holland, A.D., Turner, K., Pullan, D. (2004): Prototype imaging x-ray fluorescence spectrometer based on micro-channel plate optics. *Review of Scientific Instruments* 75 (7), 2314-2319.
- Randall, S.R., Sherman, D.M., Ragnarsdottir, K.V. (2001): Sorption of As(V) on green rust (Fe₄(II)Fe₂(III)(OH)12SO₄ · 3H₂O) and lepidocrocite (γ-FeOOH): Surface complexes from EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (7), 1015-1023.
- Rau, C., Somogyi, A., Simionovici, A. (2003): Microimaging and tomography with chemical speciation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 200, 444-450.
- Ravel, B. (2001): ATOMS: crystallography for the X-ray absorption spectroscopist. *J. Synchrotron Rad.* 8, 314-316.
- Ravel, B., Newville, M. (2005): ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Rad.* 12, 537-541.
- Rehr, J.J., Albers, R.C. (2000): Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Reviews of Modern Physics* 72 (3), 621-654.
- Ressler, T. (1998): WinXAS: a Program for X-ray Absorption Spectroscopy Data Analysis under MS-Windows. *J. Synchrotron Rad.* 5 (2), 118-122.
- Reynolds, J.G., Naylor, D.V., Fendorf, S.E. (1999): Arsenic Sorption in Phosphate-Amended Soils during Flooding and Subsequent Aeration. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63 (5), 1149-1156.
- Rhine, E.D., Garcia-Dominguez, E., Phelps, C.D., Young, L.Y. (2005): Environmental Microbes Can Speciate and Cycle Arsenic. *Environ. Sci. Technol.* 39 (24), 9569-9573.
- Richards, J.A., Jia, X. (1999): *Remote Sensing Digital Image Analysis: An Introduction*. 3rd Edition. Springer, Berlin.
- Roberts, D.R., Scheinost, A.C., Sparks, D.L. (2002): Zinc Speciation in a Smelter-Contaminated Soil Profile Using Bulk and Microspectroscopic Techniques. *Environ. Sci. Technol.* 36 (8), 1742-1750.
- Ryan, J.N., Gschwend, P.M. (1991): Extraction of Iron Oxides from Sediments Using Reductive Dissolution by Titanium (III). *Clays and Clay Minerals* 39, 509-518.
- Ryser, A.L., Strawn, D.G., Marcus, M.A., Fakra, S., Johnson-Maynard, J.L., Möller, G. (2006): Microscopically Focused Synchrotron X-ray Investigation of Selenium Speciation in Soils Developing on Reclaimed Mine Lands. *Environ. Sci. Technol.* 40 (2), 462-467.
- Sadiq, M. (1997): Arsenic Chemistry in Soils: An Overview of Thermodynamic Predictions and Field Observations. *Water, Air, & Soil Pollution* 93, 117-136.

- Sakurai, K. (1999): Total-reflection X-ray fluorescence imaging. *Spectrochimica Acta B* 54, 1497-1503.
- Sakurai, K., Eba, H. (2003): Micro X-ray Fluorescence Imaging without Scans: Toward an Element-Selective Movie. *Anal. Chem.* 75, 355-359.
- Salvini, G., Headspith, J., Thomas, S.L., Derbyshire, G., Dent, A., Rayment, T., Evans, J., Farrow, R., Diaz-Moreno, S., Ponchut, C. (2005): Detectors for energy-dispersive EXAFS (EDE) experiments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 551, 27-34.
- Sarzyński, N., Kersten, M. Pałoz, B., Wroblewski, T. (2000): Remote-Sensing methods in X-ray fluorescence and diffraction experiments. In Materlik, G., Schneider, J.R., Schulte-Schrepping, H., Franz, H. (Hrsg.): *HASYLAB Annual Report 1999*. Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB, Hamburg.
- Schmitt, R.T. (2001): Zur Petrographie, Geochemie und Buntmetallmineralisation des Zechstein 1 (Werra-Folge) im Gebiet Huckelheim - Großkahl (Nordwestlicher Spessart). *Mitt. naturwiss. Mus. Aschaffenburg* 20. Naturwissenschaftlicher Verein Aschaffenburg.
- Schumacher, M., Christl, I., Scheinost, A.C., Jacobsen, C., Kretzschmar, R. (2005): Chemical Heterogeneity of Organic Soil Colloids Investigated by Scanning Transmission X-ray Microscopy and C-1s NEXAFS Microspectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 39 (23), 9094-9100.
- Sherman, D.M., Randall, S.R. (2003): Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (22), 4223-4230.
- Skala, M. (2000): Imaging X-Ray Fluorescence Using Microchannel Plate (MCP) Optics. <http://www.lns.cornell.edu/public/reu/2000reports/skala.pdf>, 20.5.2003.
- Smith, A.H., Lingas, E.O., Rahman, M. (2000): Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. *Bulletin of the World Health Organization* 78 (9), 1093-1103.
- Smith, E., Naidu, R., Alston, A.M. (2002): Chemistry of Inorganic Arsenic in Soils II. Effect of Phosphorus, Sodium, and Calcium on Arsenic Sorption. *Journal of Environmental Quality* 31, 557-563.
- Strawn, D.G., Doner, H., Zavarin, M., McHugo, S. (2002): Microscale investigation into the geochemistry of arsenic, selenium, and iron in soil developed in pyritic shale materials. *Geoderma* 108, 237-257.
- Strüder, L. (2000): High-resolution imaging X-ray spectrometers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 454, 73-113.
- Suzuki, S., Suzuki, T., Kimura, M., Takagi, Y., Shinoda, K., Tohji, K., Waseda, Y. (2001): EXAFS characterization of ferric oxyhydroxides. *Applied Surface Science* 169-170, 109-112.
- Takahashi, Y., Minamikawa, R., Hattori, K.H., Kurishima, K., Kihou, N., Yuita, K. (2004): Arsenic Behavior in Paddy Fields during the Cycle of Flooded and Non-flooded Periods. *Environ. Sci. Technol.* 38 (4), 1038-1044.
- Teo, B.K. (1986): EXAFS: Basic Principles and Data Analysis. *Inorganic Chemistry Concepts* 9. Springer, Berlin.
- Thoral, S., Rose, J., Garnier, J.M., van Geen, A., Refait, P., Traverse, A., Fonda, E., Nahon, D., Bottero, J.Y. (2005): XAS Study of Iron and Arsenic Speciation during Fe(II) Oxidation in the Presence of As(III). *Environ. Sci. Technol.* 39 (24), 9478-9485.
- Tien, V.N., Chaudhary, D.S., Ngo, H.H., Vigneswaran, S. (2004): Arsenic In Water: Concerns And Treatment Technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 10 (3), 337-348.

- Turner, S., Post, J.E. (1988): Refinement of the substructure and superstructure of roman-echite. *American Mineralogist* 73, 1155-1161.
- Ure, A.M., Davidson, C.M. (Hrsg.) (2002): *Chemical Speciation in the Environment*. Second Edition. Blackwell Science, Oxford.
- van Geen, A., Rose, J., Thoraj, S., Garnier, J.M., Zheng, Y., Bottero, J.Y. (2004): Decoupling of As and Fe release to Bangladesh groundwater under reducing conditions. Part II: Evidence from sediment incubations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (17), 3475-3486.
- Vantelon, D., Lanzirrotti, A., Scheinost, A.C., Kretzschmar, R. (2005): Spatial Distribution and Speciation of Lead around Corroding Bullets in a Shooting Range Soil Studied by Micro-X-ray Fluorescence and Absorption Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 39 (13), 4808-4815.
- Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C., Davis, J.A. (1993): Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 2251-2269.
- Welter, E. (2003): Direct Speciation of Solids: X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy for Species Analysis in Solid Samples. In Cornelis, R. et al. (Hrsg.): *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology*. Wiley, Chichester.
- Wielinga, B., Mizuba, M.M., Hansel, C.M., Fendorf, S. (2001): Iron Promoted Reduction of Chromate by Dissimilatory Iron-Reducing Bacteria. *Environ. Sci. Technol.* 35 (3), 522-527.
- Wroblewski, T. (1996): An X-ray Camera. *Synchrotron Radiation News* 9 (2), 14-19.
- Wroblewski, T., Geier, S., Hessmer, R., Schreck, M., Rauschenbach, B. (1995): X-ray imaging of polycrystalline materials. *Rev. Sci. Instrum.* 66 (6), 3560-3562.
- Wroblewski, T., Clauss, O., Crostack, H.A., Ertel, A., Fandrich, F., Genzel, C., Hradil, K., Ternes, W., Woldt, E. (1999): A new diffractometer for materials science and imaging at HASYLAB beamline G3. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A* 428 (2-3), 570-582.
- Wroblewski, T., Wild, E., Poeste, T., Pyzalla, A. (2000): Processing of X-ray diffraction imaging data using remote sensing techniques. *Journal of Materials Science Letters* 19 (11), 975-977.
- Wroblewski, T., Bjeoumikhov, A. (2004): Small-angle X-ray imaging. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 521, 571-575.
- Yan, X.-P., Kerrich, R., Hendry, M.J. (2000): Distribution of arsenic(III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in porewaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (15), 2637-2648.

Anhang

A: Speziation und Mobilität von Arsen in kohlensaurem Düngekalk mit hohem Anteil an Fe/Mn-Oxiden

Tab. A1: Zu Abschnitt 3.3.5: Messeinstellungen bei den XAS-Messungen, die im Rahmen der Kalkstein-Untersuchungen durchgeführt wurden.

Messung	Energie [eV]	Schrittweite [eV]	Messzeit [s]	Kante [eV] ¹¹⁾	Steigerung der Messzeit ¹¹⁾
Mn-Dendriten + Referenz	6280	10	3		
Pulver, Mn K	6500	0,5	3		
HASYLAB A1	6570	0,7	3	6539	$t = -0,0062k^2 + 0,2628k + 2,354$
	7500	0	0		
Mn-Referenz	6389	5	2		
Pulver, Mn K	6489	2	2		
ANKA XAS	6519	0,5	2		
	6559	0,5	2	6539	$t = -0,0108k^2 + 0,546k + 1,9674$
	7514	0	0		
Mn-Dendriten + Referenz	5100	5	2		
Pulver, Ba L3	5197	2	2		
ANKA XAS	5230	0,5	2		
	5267	0,5	2	5247	$t = -0,0186k^2 + 0,6453k + 1,6963$
	5623	0	0		
Mn-Dendriten + Referenz	11650	5	7		
Pulver, As K	11830	0,5	7		
HASYLAB A1	11900	0,8	7	11867	$t = -0,0171k^2 + 0,8234k + 4,8793$
	12900	0	0		
Fe-Dendriten	7000	2	0,2		
Pulver, Fe K	7090	0,2	0,2		
HASYLAB A1	7140	0,5	0,2		
	7182	0,818	0,2	7112	$t = 0,0029E - 20,287$
	8100	0	0		
Fe-Dendriten	11650	2	0,2		
Pulver, As K	11850	0,2	0,2		
HASYLAB A1	11900	0,5	0,2		
	11927	0,818	0,2	11867	$t = 0,0033E - 39,481$
	12900	0	0		

¹¹⁾ Bei den Messungen an HASYLAB A1 wurde ab der Kantenenergie eine in k äquidistante Schrittweite verwendet. An HASYLAB A1 und ANKA XAS wurde die Messzeit pro Schritt ab der angegebenen Energie nach der angegebenen Formel gesteigert.

Anhang

(Forts. Tab. A1)

Mn/Fe-Dendriten	7009	5	3
Fläche, Fe K	7109	0,7	2
ALS 10.3.2	7142	2	2
	7255	0,5	2
	7270	2,4	3
	7362	2,8	5
	7472	3,2	7
	7582	3,5	11
	7642	4	13
	7802	4,6	15
	7912	0	0
Mn/Fe-Dendriten	11767	5	2
Fläche, As K	11847	0,6	3
ALS 10.3.2	11920	2	3
	11961	2,3	3
	12025	2,6	3
	12089	2,9	3,5
	12153	3,2	4,5
	12217	3,6	5,5
	12281	3,8	6
	12345	4	7
	12409	4,3	8
	12473	0	0

Tab. A2: Zu Abschnitt 3.4.2, Abb. 6: Auf Trockenmasse bezogene Gehalte an Fe, Mn und As [mg/kg] (Mittelwert, Standardabweichung), die in den einzelnen Schritten der sequentiellen Extraktion gelöst wurden.

		Schritt 1: 1 M HCl	Schritt 2: 0,2 M Ammoniumoxalat / Oxalsäure	Schritt 3: 0,05 M Ti ³⁺ -Citrat-EDTA- Bicarbonat	Schritt 4: konz. HCl, Mikrowelle
Fe	MW	2712	377	4961	497
	Stabw.	24,1	47,0	66,4	33,4
Mn	MW	4244	710	110	18,7
	Stabw.	30,0	35,1	22,7	1,47
As	MW	9,27	8,96	55,4	1,34
	Stabw.	0,60	0,33	1,33	0,21

Anhang

Tab. A3: Zu Abschnitt 3.4.6, Abb. 23: pH-Werte (Mittelwert, Standardabweichung) im zeitlichen Verlauf.

Tage		1	7	20	41
Blindprobe	MW	4,85	4,66	4,30	4,56
	Stabw.	0,48	0,62	0,71	0,41
Boden ohne Kalk	MW	4,39	4,99	5,74	5,73
	Stabw.	0,27	0,25	0,22	0,72
mit CaCO ₃ 8 g/l	MW	6,11	6,36	6,56	6,69
	Stabw.	0,22	0,14	0,19	0,12
mit CaCO ₃ 80 g/l	MW	6,15	6,39	6,44	6,52
	Stabw.	0,03	0,04	0,03	0,05
mit Düngekalk 8 g/l	MW	5,71	6,05	6,41	6,44
	Stabw.	0,04	0,12	0,06	0,15
mit Düngekalk 80 g/l	MW	6,04	6,37	6,51	6,64
	Stabw.	0,06	0,03	0,04	0,07

Tab. A4: Zu Abschnitt 3.4.6, Abb. 23: E_H-Werte (Mittelwert, Standardabweichung) im zeitlichen Verlauf.

Tage		1	7	20	41
Blindprobe	MW	738,33	700,00	650,00	692,5
	Stabw.	38,57	14,14	28,28	9,57
Boden ohne Kalk	MW	552,50	281,25	83,75	152,5
	Stabw.	36,21	106,16	54,76	76,32
mit CaCO ₃ 8 g/l	MW	366,67	72,50	20,00	7,5
	Stabw.	47,55	60,42	73,29	62,38
mit CaCO ₃ 80 g/l	MW	178,33	-32,50	-100,00	-85
	Stabw.	47,45	20,53	32,07	17,32
mit Düngekalk 8 g/l	MW	300,00	81,25	6,25	37,5
	Stabw.	119,62	91,41	63,46	49,92
mit Düngekalk 80 g/l	MW	172,50	-60,00	-121,25	-82,5
	Stabw.	79,56	18,52	11,26	41,93

Tab. A5: Zu Abschnitt 3.4.6, Abb. 24: Konzentrationen von Gesamt-As [$\mu\text{g/l}$] (Mittelwert, Standardabweichung) im Porenwasser verschieden behandelter Bodenproben im zeitlichen Verlauf.

Tage		1	20	41
Boden ohne Kalk	MW	2,59	15,7	17,5
	Stabw.	0,23	0,8	2,3
mit CaCO ₃ 8 g/l	MW	0,89	9,18	14,60
	Stabw.	0,07	0,44	1,13
mit CaCO ₃ 80 g/l	MW	1,12	7,50	9,77
	Stabw.	0,16	1,06	1,86
mit Düngekalk 8 g/l	MW	n.n.	13,3	21,8
	Stabw.	n.n.	0,7	2,3
mit Düngekalk 80 g/l	MW	1,3	11,7	25,2
	Stabw.	0,2	1,4	1,7

Anhang

Tab. A6: Zu Abschnitt 3.4.6, Abb. 24: Konzentrationen von As^{3+} [$\mu\text{g/l}$] (Mittelwert, Standardabweichung) im Porenwasser verschieden behandelter Bodenproben im zeitlichen Verlauf.

Tage		1	20	41
Boden ohne Kalk	MW	1,32	9,30	20,8
	Stabw.	0,33	2,18	2,8
mit CaCO_3 8 g/l	MW	n.n.	4,44	13,4
	Stabw.	n.n.	0,67	0,8
mit CaCO_3 80 g/l	MW	n.n.	5,40	12,3
	Stabw.	n.n.	0,80	0,8
mit Düngekalk 8 g/l	MW	n.n.	10,46	14,7
	Stabw.	n.n.	1,10	0,49
mit Düngekalk 80 g/l	MW	n.n.	11,65	19,2
	Stabw.	n.n.	1,90	2,0

Tab. A7: Zu Abschnitt 3.4.6, Abb. 24: Konzentrationen von Fe [mg/l] (Mittelwert, Standardabweichung) im Porenwasser verschieden behandelter Bodenproben im zeitlichen Verlauf.

Tage		1	20	41
Boden ohne Kalk	MW	2,68	23,7	57,8
	Stabw.	0,13	0,5	1,0
mit CaCO_3 8 g/l	MW	n.n.	5,50	3,05
	Stabw.	n.n.	0,07	0,18
mit CaCO_3 80 g/l	MW	n.n.	2,27	9,56
	Stabw.	n.n.	0,09	0,36
mit Düngekalk 8 g/l	MW	n.n.	17,7	14,8
	Stabw.	n.n.	0,4	0,3
mit Düngekalk 80 g/l	MW	n.n.	4,7	8,0
	Stabw.	n.n.	0,2	0,5

Tab. A8: Zu Abschnitt 3.4.6, Abb. 24: Konzentrationen von Mn [mg/l] (Mittelwert, Standardabweichung) im Porenwasser verschieden behandelter Bodenproben im zeitlichen Verlauf.

Tage		1	20	41
Boden ohne Kalk	MW	1,91	34,7	62,6
	Stabw.	0,02	0,9	1,5
mit CaCO_3 8 g/l	MW	1,47	57,15	76,1
	Stabw.	-	0,48	1,3
mit CaCO_3 80 g/l	MW	1,63	83,58	102,0
	Stabw.	0,01	0,63	4,0
mit Düngekalk 8 g/l	MW	0,88	60,1	49,2
	Stabw.	0,02	0,9	0,8
mit Düngekalk 80 g/l	MW	1,6	97,7	90,4
	Stabw.	0,01	2,2	0,4

B: Mikro-XAS Imaging

Zu Abschnitt 4.3.3: Einbindung der CCD-Kamerasteuerung in die Steuerung der Beamline durch die Software Spec über das Input-Output-Zubehörteil

Anschluss von Kabeln mit BNC-Steckern

- **Shutter:** Abfrage, ob der schnelle Shutter geöffnet (1) oder geschlossen (0) ist, bzw. Öffnen und Schließen des schnellen Shutters.
- **Arm Monitor:** Abfrage, ob die Kamera aufnahmebereit ist (1) oder nicht (0).
- **Ext. Trig:** Abfrage, ob der Aufnahmemodus der Kamera auf externen Trigger eingestellt ist (1) oder nicht (0), bzw. Auslösen der Kamera, falls diese aufnahmebereit ist.

Abdruck des Spec-Makros *beckhoff_abs.mac*

```
def ts_in_shutter_open() '{
    local ts_tmp
    ts_tmp = beck_dig_in("in_camera_shutter")
    return ts_tmp
}'

def ts_in_remote_camera_ready() '{
    local ts_tmp
    ts_tmp = beck_dig_in("in_remote_camera_ready")
    return ts_tmp
}'

def ts_out_shutter_open() '{
    beck_dig_out("out_shutter_camera",1)
}'

def ts_out_shutter_close() '{
    beck_dig_out("out_shutter_camera",0)
}'

def ts_in_ext_trigger_state() '{
    local ts_tmp
    ts_tmp = beck_dig_in("out_ext_trigger")
    return ts_tmp
}'

def ts_out_ext_trigger_high() '{
    beck_dig_out("out_ext_trigger",1)
}'

def ts_out_ext_trigger_low() '{
    beck_dig_out("out_ext_trigger",0)
}'

def ts_one_shot(ts_timeout) '{

# notwendige lokale Variablen
#####
# ts_timeout = max Wartezeit für einen Warteprozess

    local ts_kamera_fertig
    local ts_wunsch_shutter
    local ts_wartezeit
```

Anhang

```
#####

#####
print "Auslesen der Kamera oder warten auf -Take Signal-"
# arm monitor ist dann 0, Zeit kann genutzt werden
#####
ts_wartezeit = time()
for(;;){
    ts_kamera_fertig = ts_in_remote_camera_ready()
    ts_wunsch_shutter = ts_in_shutter_open()
    sleep(0.5)
    print ts_kamera_fertig ts_wunsch_shutter
    if (ts_kamera_fertig == 1)
        break
    if((time()-ts_wartezeit) > ts_timeout){
        print "ERROR: Kameraserver reagiert nicht (Wartezeit -arm monitor-)"
        exit
    }
}
#####

#
#
#

#####
#
print "Messe jetzt..."
#
#Beginne mit Messzyklus
#Schritt 1: Auslösen des Triggers
#####
ts_kamera_fertig = ts_in_remote_camera_ready()
if(ts_kamera_fertig == 1)
if(1 == ts_in_ext_trigger_state()) {
    ts_out_ext_trigger_low()
    sleep(0.5)
}
ts_out_ext_trigger_high()
#####

#
#
#

#####
#
#Schritt 2: warten bis die Kamera fertig ist
#####
ts_wartezeit = time()
for(;;){
    ts_kamera_fertig = ts_in_remote_camera_ready()
    ts_wunsch_shutter = ts_in_shutter_open()
    if(ts_wunsch_shutter == 1)
        ts_out_shutter_open()
    if(ts_wunsch_shutter == 0)
        ts_out_shutter_close()

#
#
#

print ts_kamera_fertig ts_wunsch_shutter
sleep(0.5)
```

Anhang

```
if ((ts_kamera_fertig == 0) && (ts_wunsch_shutter == 0))
    break
if((time()-ts_wartezeit) > ts_timeout){
    print "ERROR: Kameraserver reagiert nicht (shutter)"
    exit
}
}
#####

#####
#
#den naechsten Trigger vorbereiten
#####
ts_out_ext_trigger_low()
print "wieder fertig"
#####

#
#
#

}'

def ts_one_shot_measure0(ts_timeout) '{

# notwendige lokale Variablen
#####
# ts_timeout = max Wartezeit für einen Warteprozess

    local ts_kamera_fertig
    local ts_wunsch_shutter
    local ts_wartezeit

#####

#####
# print "Auslesen der Kamera oder warten auf -Take Signal-"
# arm monitor ist dann 0, Zeit kann genutzt werden
#####
ts_wartezeit = time()
for(;;){
    ts_kamera_fertig = ts_in_remote_camera_ready()
    ts_wunsch_shutter = ts_in_shutter_open()
    if (ts_kamera_fertig == 1)
        break
    if((time()-ts_wartezeit) > ts_timeout){
        print "ERROR: Kameraserver reagiert nicht (Wartezeit arm monitor)"
        exit
    }
}

#####
#
# print "Messe jetzt..."
#
#Beginne mit Messzyklus
#Schritt 1: Auslösen des Triggers
#####
ts_kamera_fertig = ts_in_remote_camera_ready()
if(ts_kamera_fertig == 1)
if(1 == ts_in_ext_trigger_state()) {
```

Anhang

```
    ts_out_ext_trigger_low()
    sleep(0.5)
}
ts_out_ext_trigger_high()
#####
ts_wartezeit = time()
for(;;){
    ts_wunsch_shutter = ts_in_shutter_open()
    if(ts_wunsch_shutter == 1){
        ts_out_shutter_open()
        break
    }
    if((time()-ts_wartezeit) > ts_timeout){
        print "ERROR: Kameraserver reagiert nicht (Wartezeit shutter
oeffnen)"
        exit
    }
}
}'
```

```
def ts_one_shot_measure2(ts_timeout) '{
# notwendige lokale Variablen
#####
# ts_timeout = max Wartezeit für einen Warteprozess

    local ts_kamera_fertig
    local ts_wunsch_shutter
    local ts_wartezeit

#####

#####
#
#Schritt 2: warten bis die Kamera fertig ist
#####
ts_wartezeit = time()
#####
#ts_wunsch_shutter = ts_in_shutter_open()
#if(ts_wunsch_shutter == 1)
# ts_out_shutter_open()
#if(ts_wunsch_shutter == 0)
# ts_out_shutter_close()
#####
for(;;){
    ts_kamera_fertig = ts_in_remote_camera_ready()
    ts_wunsch_shutter = ts_in_shutter_open()
    if(ts_wunsch_shutter == 1)
        ts_out_shutter_open()
    if(ts_wunsch_shutter == 0)
        ts_out_shutter_close()

    if ((ts_kamera_fertig == 0) && (ts_wunsch_shutter == 0))
        break
    if((time()-ts_wartezeit) > ts_timeout){
        print "ERROR: Kameraserver reagiert nicht (Wartezeit shutter
schliessen)"
        exit
    }
}
#####
#
#den naechsten Trigger vorbereiten
#####
ts_out_ext_trigger_low()
```

```
}'
```

```
def ts_multi_shot() '{
  for(i=0 ; i<3; i++){
    print "shot " i
    ts_one_shot(30)
  }
}'
```

Zu Abschnitt 4.4: Programmcodes der IDL-Programme, die zur Auswertung der Messdaten geschrieben wurden

bgimages.pro

```
; Copyright (c)2005 Gerald Schmidt, Uni Mainz
;   Unauthorized reproduction prohibited.
;
; NAME:
;   BGIMAGES
;
; PURPOSE:
;   Reads a series of images collected
;   with X-ray CCD-camera as sequence name***.tif in 16 bit mode.
;   Subtracts background from 1 or 2 dark images.
;
; CATEGORY:
;   Input/Output
;
; CALLING SEQUENCE:
;   bgimages
;
; INPUTS:
;
; KEYWORDS and PARAMETERS:
;
; OUTPUTS:
;   BGIMAGES creates files containing the difference between the original
images and the background
;
; PROCEDURE:
;   Requires SETUPB (by TW) for setting the associated files.
;   Uses STRINGFILL by Daniel Luebbert.
;
; MODIFICATION HISTORY:
;   Written by Gerald Schmidt, 2005.
;
;-

PRO bgimages

;get number of dark images (bg) and length of series (los)
bg=1
los=0
READ, bg, PROMPT='Number of dark images (1 or 2): '
READ, los, PROMPT='Length of image series: '

;Get name(s) of dark image file(s)
IF bg EQ 1 THEN BEGIN
  dark1=DIALOG_PICKFILE(/read,title='Dark image file:',filter='*.tif',
  $
  get_path=newpath)
  IF dark1 EQ '' THEN GOTO, stop
```

Anhang

```
        dark=read_tiff(dark1)
ENDIF
IF bg EQ 2 THEN BEGIN
    dark1=DIALOG_PICKFILE(/read,title='First dark image
file:',filter='*.tif', $
    get_path=newpath)
    IF dark1 EQ '' THEN GOTO, stop
    dark2=DIALOG_PICKFILE(/read,title='Second dark image
file:',filter='*.tif',path=newpath)
    IF dark2 EQ '' THEN GOTO, stop
    dark01=read_tiff(dark1)
    dark02=read_tiff(dark2)
    dark=(dark01+dark02)/2
ENDIF
cd,newpath

;Get names of first file of series and extract /path/name
anf=DIALOG_PICKFILE(/read,title='First File of image
series:',filter='*.tif')
IF anf EQ '' THEN GOTO, stop
name=strmid(anf,strlen(newpath),strlen(anf)-7-strlen(newpath))
k01=fix(strmid(anf,strlen(anf)-7,3)) ;number of first file in series
kn1=k01+los-1 ;number of last file in series

print,'first image file of series: No. ',k01
print,'last image file of series: No. ',kn1
namel=name
print,'Current filename prefix: ',namel
READ, namel, PROMPT='New filename prefix: '
if namel EQ '' THEN namel=name

;Read images, calculate and write background corrected images
i=1
FOR j=k01,kn1 DO BEGIN
    imfile=strcompress(newpath+name+stringfill(j,3,'0')+'.tif',/REMOVE_AL
L)
    image=read_tiff(imfile)
    image=image-dark
    file=strcompress(newpath+namel+'_bc'+stringfill(i,3,'0')+'.tif',/REMO
VE_ALL)
    print,file
    WRITE_TIFF,file,image,/short
    i=i+1
ENDFOR

stop:
end
```

selroi.pro

```
; $Id: selroi.pro,v 1.0 1999/1/18 12:06:16 dan Exp $

; Copyright (c) Thomas Wroblewski, HASYLAB@DESY
;   Unauthorized reproduction prohibited.
;+
; NAME:
;   SELROI
;
; PURPOSE:
;
;   Selects rectangular ROI from image
;
; CATEGORY:
;   Input/output.
;
; CALLING SEQUENCE:
```

Anhang

```
; Result = SELROI(image)
;
; OUTPUTS:
;
;     SELROI returns an array containing the data of a rectangular ROI.
;
; OPTIONAL OUTPUTS:
;
;     DIM: [x0,y0,nx,ny] of ROI
;
;
; SIDE EFFECTS:
;
;     Calls BOX_CURSOR
;
; EXAMPLE:
;     Select ROI from an image and return its dimensions
;
;         d=SELROI(image) ;select ROI and return its dimensions
;
;
; MODIFICATION HISTORY:
;     TW, Written in 1999.
;-
```

```
FUNCTION SELROI,image
ON_ERROR,2
s=size(image)
ws=size(image,/dimensions)
window,0,xsize=ws[0],ysize=ws[1]
tvsc1,image
BOX_CURSOR,x0,y0,nx,ny
dim=[x0,abs((s(2)-ny)*!ORDER-y0),nx,ny]
return,dim
end
```

crop.pro

```
; Copyright (c)2005 Gerald Schmidt, Uni Mainz
;     Unauthorized reproduction prohibited.
;
; NAME:
;     CROP
;
; PURPOSE:
;     Reads a series of images collected
;     with X-ray CCD-camera as sequence name***.tif in 16 bit mode.
;     Crops to selected ROI.
;
; CATEGORY:
;     Input/Output
;
; CALLING SEQUENCE:
;     crop,dim
;
; INPUTS:
;     dim = dimensions of associated file
;         LONG[firstsample,firstline,nsamples,nlines,0,nbands]
;
; KEYWORDS and PARAMETERS:
;
; OUTPUTS:
```

Anhang

```
; CROP creates image files cropped to the selected ROI
;
; PROCEDURE:
; Requires SETUPB (by TW) for setting the associated files.
; Uses STRINGFILL by Daniel Luebbert.
;
; MODIFICATION HISTORY:
; Written by Gerald Schmidt, 2005.
;
;-

PRO crop,dim

;get length of series (los)
los=0
READ, los, PROMPT='Length of image series: '

;Get names of first file of series and extract /path/name
anf=DIALOG_PICKFILE(/read,title='First File of image
series:',filter='*.tif', $
get_path=newpath)
IF anf EQ '' THEN GOTO, stop
cd,newpath

name=strmid(anf,strlen(newpath),strlen(anf)-7-strlen(newpath))
k01=fix(strmid(anf,strlen(anf)-7,3)) ;number of first file in series
kn1=k01+los-1 ;number of last file in series

print,'first image file of series: No. ',k01
print,'last image file of series: No. ',kn1

;Define ROI
x0=dim(0) & y0=dim(1)
nx=dim(2) & ny=dim(3)
xe=x0+nx-1
ye=y0+ny-1

name1=name
print,'Current filename prefix: ',name1
READ, name1, PROMPT='New filename prefix: '
if name1 EQ '' THEN name1=name

;Read images, crop and write cropped images
i=1
FOR j=k01,kn1 DO BEGIN
    imfile=strcompress(newpath+name+stringfill(j,3,'0')+'.tif',/REMOVE_AL
L)
    image=read_tiff(imfile)
    image=image(x0:xe,y0:ye)
    file=strcompress(newpath+name1+'_cr'+stringfill(i,3,'0')+'.tif',/REMO
VE_ALL)
    print,file
    WRITE_TIFF,file,image,/short
    i=i+1
ENDFOR

stop:
end
```

buildrawtiffstack.pro

```
; Copyright (c)1999,2003 Thomas Wroblewski, Bernd Hasse, HASYLAB@DESY
; modified 2005 by Gerald Schmidt, Uni Mainz
; Unauthorized reproduction prohibited.
;
; NAME:
```

Anhang

```
; BUILDRAWTIFFSTACK (original name: BUILDIXTIFFSTACK)
;
; PURPOSE:
; Reads a series of images or ROIs of these images
; as sequence name***.tif in 16 bit mode.
; Stores stack file of images (unsigned integer format) + ENVI header
file.
;
; CATEGORY:
; Input/Output
;
; CALLING SEQUENCE:
; buildrawtiffstack,dim
;
; INPUTS:
; dim = dimensions of associated file
; LONG[firstsample,firstline,nsamples,nlines,0,nbands]
;
; KEYWORDS and PARAMETERS:
;
; OUTPUTS:
; BUILDRAWTIFFSTACK creates files containing a stack of images
; dim = dimensions of associated file
; LONG[firstsample,firstline,nsamples,nlines,0,nbands]
;
; PROCEDURE:
; straightforward
;
; MODIFICATION HISTORY:
; Written by Thomas Wroblewski, 1999.
; Rewritten by Bernd Hasse, August 2003.
; BH, IXAFS variables added, August 2003.
; BH, Changing imageformat from *.img to *.tif, 02. September 2003.
; BH, Adding keyword back, 03. September 2003.
; GS, modified for raw images, April/May 2005.
;
;-

PRO buildrawtiffstack,dim

;Get names of first and last file of series and extract /path/name
anf=DIALOG_PICKFILE(/read,title='First File:',filter='*.tif', $
get_path=newpath)
IF anf EQ '' THEN GOTO, stop
cd,newpath

en=DIALOG_PICKFILE(/read,title='Last File:',filter='*.tif')
IF en EQ '' THEN GOTO, stop

name=strmid(anf,strlen(newpath),strlen(anf)-7-strlen(newpath))
k0=fix(strmid(anf,strlen(anf)-7,3))
kn=fix(strmid(en,strlen(en)-7,3))
i0=read_tiff(anf)
intf=''
print,'File prefix: ',name
read,intf,prompt='Stack file prefix:'
if intf ne '' then intfile=intf+'_st.dat' else intfile=name+'_st.dat'
headstfile=intfile+'.hdr'

;Define ROI
IF KEYWORD_SET(dim) THEN BEGIN
x0=dim(0) & y0=dim(1)
nx=dim(2) & ny=dim(3)
ENDIF ELSE BEGIN
s=size(i0,/dimensions)
x0=0 & y0=0
nx=s[0] & ny=s[1]
```

Anhang

```

ENDELSE
xe=x0+nx-1
ye=y0+ny-1

;Open associated file
openw,intunit,intfile,/GET_LUN
st=assoc(intunit,uintarr(nx,ny))

;Read images
i=0
FOR j=k0,kn DO BEGIN
    file=strcompress(newpath+name+stringfill(j,3,'0')+'.tif',/REMOVE_ALL)
    print,file,j
    image=read_tiff(file)
    st(i)=image(x0:xe,y0:ye)
    i=i+1
ENDFOR

FREE_LUN,intunit

dim=LONG([x0,y0,nx,ny,0,i])

openw,headunit,headstfile,/GET_LUN
str='ENVI'+string(10B)+
    'samples = '+string(nx)+string(10B)+
    'lines = '+string(ny)+string(10B)+
    'bands = '+string(i)+string(10B)+
    'data type = 12'+string(10B)+
    'x-start = '+string(x0)+string(10B)+
    'y-start = '+string(y0)+string(10B)+
    'header offset = 0'+string(10B)+
    'interleave = bsq'+string(10B)+
    'byte order = 0'
WRITEU,headunit,str
FREE_LUN,headunit

stop:
end

```

Zu Abschnitt 4.6.2: Durchführung der Imaging-Messungen an der ANKA

Tab. B1: Einstellungen für die Messungen von Cr-Mineralen am HASYLAB als Referenz für die Imaging-Messungen an der ANKA.

Energie [eV]	Schrittweite [eV]	Messzeit [s]	Kante [eV]	Steigerung der Messzeit
5880	2	0,2		
5970	0,2	0,2		
5989	0,2 (konstant k)	0,2	5989	t = 0,0028E - 17,054
6020	0,5			
6059	0,818			
6500	0	0		

Abbildungsverzeichnis

1: Absorptionsquerschnitt verschiedener Elemente im Energiebereich 1 bis 100 keV	3
2: Gesteinsstücke mit Dendritflächen und Düngekalk aus dem Kalkwerk Hufgard	8
3: Spaltfläche im Kalkstein mit Dendriten.....	8
4: Prädominanzdiagramme von As-Spezies.....	9
5: Drei Formen von Durchdringungskomplexen von Arsenat an Eisenhydroxid.....	12
6: Anteil der Extraktionsschritte 1-4 an der Gesamtkonzentration.....	21
7: Röntgendiffraktogramme einer Manganoxid-Konkretion und einer Romanechit-Referenzprobe mit Linien aus der PDF-Datenbank	22
8: Röntgendiffraktogramm des nicht aus Manganoxid bestehenden Dendritenmaterials sowie Linien aus der PDF-Datenbank	22
9: Röntgendiffraktogramm des Rückstands der Elution von Düngekalk mit 1 M HCl sowie Linien aus der PDF-Datenbank	22
10: Ergebnisse der EMS-Flächenanalysen.....	24
11: EXAFS-Bereich der normierten Spektren der Manganoxid-Konkretion und Referenzproben	25
12: mit k^3 gewichtete Wellenvektorfunktionen und Fourier-Transformierte der Spektren der Manganoxid-Konkretion und der Referenzproben.....	26
13: Betrag und imaginärer Teil der Fourier-Transformierten (RDF) der Manganoxid-Konkretion und FEFF-Fit von Romanechit	27
14: Energiekalibrierte und normierte As-XANES-Spektren der Manganoxid-Konkretion und Referenzproben	28
15: Normierte Fe-XANES-Spektren der Eisenoxid-Proben und diverser Referenzproben sowie deren erste Ableitung nach der Energie	30
16: Wellenvektorfunktion der Fe-EXAFS-Messungen der Eisenoxid-Proben und diverser Referenzproben	30
17: Ergebnisse der Linearkombinationen der Wellenvektorfunktionen von Referenzproben in Anpassung an die Messdaten von Eisenoxid aus Elution und in situ	31
18: Fourier-Transformierte der Fe-EXAFS-Spektren der Eisenoxid- und Referenzproben.....	32
19: Energiekalibrierte und normierte As-XANES-Spektren des Elutionsrückstands und Referenzproben	33
20: links: μ -XRF Map der Dendritenoberfläche mit halbquantitativer Darstellung der Elementkonzentrationen und Bezeichnung der Messpunkte. Rechts: Energiekalibrierte und normierte As- μ -XANES-Spektren aus den Mittelwerten mehrerer Messungen an den ausgewählten Punkten	33
21: Wellenvektorfunktion und Fourier-Transformierte der As-EXAFS-Spektren der Eisenoxid-Proben.....	34
22: Betrag und imaginärer Teil der Fourier-Transformierten (RDF) der Mikropunkt-Messungen in situ und FEFF-Fits.....	35
23: pH und Redoxpotential der wassergesättigten Bodenproben im zeitlichen Verlauf	36
24: Konzentrationen von Gesamt-As, As^{3+} , Fe und Mn im Porenwasser verschieden behandelter Bodenproben im zeitlichen Verlauf	37
25: Konzentration von Gesamt-As in der Bodenlösung gegen Redoxpotential, pH, Fe- und Mn-Konzentration aufgetragen	39
26: Der Messaufbau an der ANKA XAS Beamline, hier im Fluoreszenzmodus	51
27: Dunkelstrom des verwendeten <i>Deep Depletion</i> CCD in Abhängigkeit von der Temperatur.....	52
28: Quanteneffizienz von <i>Deep Depletion</i> CCDs von Andor in Abhängigkeit von der Strahlungsenergie	53
29: Skizzen des Messaufbaus in Seitenansicht und Aufsicht.....	54
30: Detailansichten des Messaufbaus.....	55

Verzeichnisse

31: Lichtmikroskopaufnahme einer MCP, Lochdurchmesser 10 μm	55
32: Schematischer Querschnitt durch die Kapillaren der MCP mit beispielhafter Darstellung von Strahlengängen	57
33: Intensitätsspektrum der Ionisationskammer vor der Probe (I0) aus dem XAS Imaging Experiment mit K_2CrO_4^- und Mn^{2+} -Lösung auf Polyacrylamid-Hydrogel.....	70
34: Über die Gesamtfläche gemittelte normierte Spektren mit und ohne Berechnung des Absorptionskoeffizienten im Vergleich mit Referenzdaten.....	71
35: Erstes bis viertes Eigenbild der MNF-Transformation der Rohdaten.....	71
36: a) Scatterplot der Eigenbilder 2 und 3 mit ausgewählten Klassen 1 und 2; b) Verteilungsbild der klassifizierten Pixel auf der Probenfläche.....	72
37: Gemittelte, hintergrundkorrigierte und normierte Spektren der Klassen 1 und 2.....	72
38: Ausgewählter Bereich der Aufnahme bei 7089 eV in Messung Nr. 3.....	77
39: Hintergrundkorrigierte und normierte Spektren verschieden großer Pixelgruppen aus Messung Nr. 3	78
40: SNR der hintergrundkorrigierten und normierten $\mu(\text{E})$ -Spektren verschieden großer Pixelgruppen aus Messung Nr. 3 abhängig von der Anzahl der gemittelten Spektren.....	79
41: Hintergrundkorrigierte und normierte $\mu(\text{E})$ -Spektren der Gesamtflächen aus den Messungen Nr. 0, 1 und 3.....	79
42: Durchschnitt aus den Messungen 13 und 14, Gesamtfläche, im Vergleich mit Referenzdaten aus der Newville Database	81
43: Makro-Fotografie der untersuchten Probenfläche sowie erstes bis drittes Eigenbild der MNF-Transformation der fehlerbereinigten Rohdaten aus dem XAS Imaging Experiment mit Krokoit und Magnesiochromit	82
44: Lichtmikroskop-Aufnahme eines Ausschnitts der Probenoberfläche.....	82
45: Zweites MNF-Eigenbild mit manuell ausgewählten ROIs in drei Bereichen der Probe sowie die entsprechenden XAS-Spektren mit deutlicher Verschiebung des Glitches	83
46: Manuell ausgewählte ROIs im zweiten MNF-Eigenbild zur Unterscheidung zwischen den verschiedenen Komponenten der Probe	85
47: Verteilung der Klassen auf der Fläche der Chromprobe bei verschiedenen Klassifizierungsmethoden	86
48: Hintergrundkorrigierte und normierte XAS-Spektren der nach verschiedenen Methoden definierten Klassen.....	87
49: Hintergrundkorrigierte und normierte XAS-Spektren der Klassen 1 und 2 nach Auswahl im Scatterplot sowie der einzeln gemessenen Chromminerale	88
50: Hintergrundkorrigierte und normierte XANES-Spektren der Klassen 1 und 2 nach Auswahl im Scatterplot im Vergleich mit modellierten Mischspektren der Reinsubstanzen Krokoit und Magnesiochromit.....	89
51: Rückstreuелектronenbild einer Krokoit-Fläche und EDS-Spektren von zwei Punkten	90
52: Lichtmikroskop-Aufnahme eines Ausschnitts der Probenoberfläche mit seitlicher Beleuchtung.....	90
53: Befestigung der MCP auf dem CCD.....	91
54: Fluoreszenz-Bild einer Probe mit gemischten Fe-Mineralen und Fe-Folie bei 7185 eV und Spektrum eines Pixels im äußersten linken Bildbereich	92
55: SNR der Spektren aus den Messungen an der Photon Factory und an der ANKA in Abhängigkeit von der Anzahl der gemittelten Einzelspektren.....	93

Tabellenverzeichnis

1: As-Fe-Abstände und Koordinationszahlen aus diversen EXAFS-Messungen von As^{5+} an Eisenhydroxid.....	13
---	----

Verzeichnisse

2: Proben, an denen XAS-Messungen im Rahmen der Kalkstein-Untersuchungen durchgeführt wurden	17
3: Wesentliche Parameter der Beamlines, an denen die XAS-Messungen durchgeführt wurden	17
4: Bei der Verarbeitung der XANES- und EXAFS-Daten verwendete Parameter	18
5: Parameter der AAS-Messungen	19
6: Konzentrationen von Fe, Mn, As und Ba in der Trockenmasse von Kalksteinpulver, Manganoxid und Eisenoxid	20
7: Aus EMS-Messungen bestimmte Konzentrationen ausgewählter Elemente in je 17 Fe-reichen und 20 Mn-reichen Punkten	23
8: Ermittelte Parameter für den FEFF-Fit von Romanechit mit den Messdaten der Manganoxid-Konkretion	28
9: Lage von E0 der energiekalibrierten und normierten As-XANES-Spektren der Manganoxid-Konkretion und Referenzproben	28
10: Lage von E0 der energiekalibrierten und normierten As-XANES-Spektren des Elutionsrückstands und Referenzproben	33
11: Ermittelte Parameter für die FEFF-Fits mit den Messdaten der Dendrit-Punkte in situ	35
12: Im Gesamtaufschluss der Bodenproben gemessene Gehalte von As, Fe und Mn	36
13: Technische Daten des Messaufbaus am HASYLAB (Wroblewski 1996)	48
14: Technische Daten des Messaufbaus an der Photon Factory	49
15: Technische Daten der CCD-Kamera für den neuen Messaufbau	51
16: Technische Daten der MCP für den neuen Messaufbau	56
17: Berechnete Werte für den Anteil der Strahlung, der durch das Bleioxid-Glas der MCP dringt, abhängig von Strahlungsenergie und Dicke der Glasschicht	56
18: SNR der normierten Fluoreszenz-Spektren verschieden großer Pixelgruppen	74
19: Einstellungen bei wiederholten Messungen von Eisenfolie in Transmission	75
20: SNR der hintergrundkorrigierten und normierten $\mu(E)$ -Spektren verschieden großer Pixelgruppen aus Messung Nr. 3	78
21: SNR der hintergrundkorrigierten und normierten $\mu(E)$ -Spektren über die Gesamtflächen aus allen Einzelmessungen und aus gemittelten Daten der wiederholten Messungen	80
22: SNR der hintergrundkorrigierten und normierten $\mu(E)$ -Spektren eines Pixels aus verschiedenen gemittelten Daten der Messungen 13 und 14	80
23: SNR der hintergrundkorrigierten und normierten $\mu(E)$ -Spektren verschieden großer Pixelgruppen aus dem Durchschnitt zweier Messungen	84
A1: Zu Abschnitt 3.3.5: Messeinstellungen bei den XAS-Messungen, die im Rahmen der Kalkstein-Untersuchungen durchgeführt wurden	107
A2: Zu Abschnitt 3.4.2, Abb. 6: Auf Trockenmasse bezogene Gehalte an Fe, Mn und As, die in den einzelnen Schritten der sequentiellen Extraktion gelöst wurden	108
A3: Zu Abschnitt 3.4.6, Abb. 23: pH-Werte im zeitlichen Verlauf	109
A4: Zu Abschnitt 3.4.6, Abb. 23: E_H -Werte im zeitlichen Verlauf	109
A5: Zu Abschnitt 3.4.6, Abb. 24: Konzentrationen von Gesamt-As im Porenwasser verschieden behandelter Bodenproben im zeitlichen Verlauf	109
A6: Zu Abschnitt 3.4.6, Abb. 24: Konzentrationen von As^{3+} im Porenwasser verschieden behandelter Bodenproben im zeitlichen Verlauf	110
A7: Zu Abschnitt 3.4.6, Abb. 24: Konzentrationen von Fe im Porenwasser verschieden behandelter Bodenproben im zeitlichen Verlauf	110
A8: Zu Abschnitt 3.4.6, Abb. 24: Konzentrationen von Mn im Porenwasser verschieden behandelter Bodenproben im zeitlichen Verlauf	110
B1: Einstellungen für die Messungen von Cr-Mineralen am HASYLAB als Referenz für die Imaging-Messungen an der ANKA	120

Lebenslauf

Gerald Thomas Schmidt

Geburtsdatum, Ort 30.03.1974, Herdecke
Staatsangehörigkeit deutsch
Anschrift privat Adam-Karrillon-Str. 1-3
55118 Mainz
Tel. 06131/6235804
E-Mail g.t.s at gmx.net



Ausbildung

1980 bis 1993 Rudolf-Steiner-Schule Nürnberg
Abschluss mit der Allgemeinen Hochschulreife (Abitur)

1994 Camphill Rudolf Steiner Schools bei Aberdeen, Schottland
ganzjährig Foundation Year Course

1995 bis 2002 Technische Universität Braunschweig
Studium Diplom-Geoökologie
Diplomarbeit am Institut für Geowissenschaften
AG Geochemie (Prof. Dr. D.W. Zachmann)
Titel: „Geochemische Untersuchungen zur industriellen Beeinflussung der
Sedimente im Reservoir Lagoa da Pampulha, Belo Horizonte (Brasilien) und
deren Konsequenzen für Nutzung und Sanierung“

1998 bis 1999 University of Edinburgh
Studium M.Sc. Environmental Sustainability
Teilnahme als „Non-Graduating Student“, daher kein Master-Abschluss

2002 bis 2005 Universität Mainz
Stipendiat im interdisziplinären DFG-Graduiertenkolleg 826: „Spurenanalytik
von Elementspezies: Methodenentwicklungen und Anwendungen“

Tätigkeiten

1994 ganzjährig Camphill Rudolf Steiner Schools bei Aberdeen, Schottland
Mitarbeiter zur Betreuung körperlich und geistig behinderter Kinder (Ehrenamt)

1998, 2000 bis 2002 Technische Universität Braunschweig, Institut für Geographie und Geoökologie
Wissenschaftliche Hilfskraft

Herbst 2000 Bezirksregierung Braunschweig
sechswöchiges Praktikum, Dezernat Naturschutz

2005 bis Dezember 2006 Universität Mainz
Wissenschaftliche Hilfskraft

Januar bis März und Oktober bis November 2006 UFZ Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Wissenschaftliche Hilfskraft

2001 bis 2006 Verband für Geoökologie in Deutschland (VGöD) e.V.
Redakteur der Mitgliederzeitschrift „Forum der Geoökologie“, bis Ende 2005
Chefredakteur (Ehrenamt)

seit Januar 2007 Mitarbeiter Werkstoffanalytik, Karl-Winnacker-Institut, DECHEMA,
Frankfurt/Main