

# Umweltstudien mit mikrofokussierter Synchrotronstrahlung

J. Göttlicher<sup>1)</sup>, R.B. Neder<sup>2)</sup>, R. Nüesch<sup>1)</sup>, A. Scheinost<sup>3)</sup>, P. Stemmermann<sup>1)</sup>, P.G. Weidler<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> ITC; <sup>2)</sup> Institut für Mineralogie, Universität Würzburg; <sup>3)</sup> Institut für Terrestrische Ökologie, ETH Zürich, Schweiz

## Einleitung

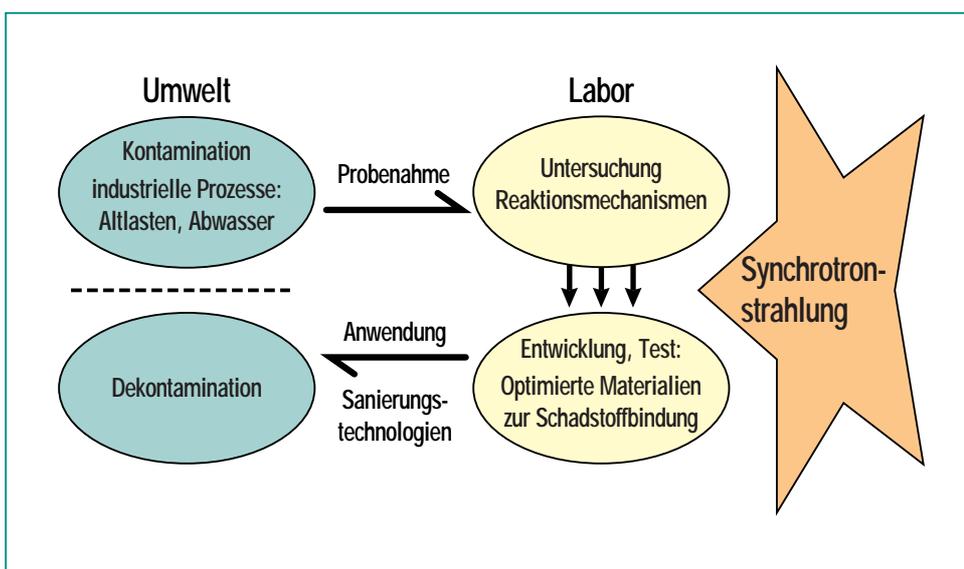
In der materialorientierten Umweltforschung konzentrieren sich Forschungsarbeiten hauptsächlich auf zwei Schwerpunkte. Einerseits verursachen industrielle Prozesse große Mengen an Altlasten, die Böden, Wasser, Atmosphäre und Biosphäre verunreinigen. Aber auch Produkte selbst stellen eine Gefahrenquelle dar, wenn z.B. bei ihrer Herstellung toxische Elemente eingebaut wurden, die in Folge von Witterungseinflüssen wieder an die Umwelt abgegeben werden können. Hier haben Untersuchungen kontaminierter Standorte, bzw. von Produkten mit Kontaminationspotential die Zielsetzung, Bindung und Prozessverhalten ökotoxisch relevanter Substanzen aufzuklären. Aus diesem Verständnis können Empfehlungen zu Risiko-Abschätzungen

und für Handlungsmaßnahmen beschlossen werden. Andererseits werden heute in zunehmendem Maße neue Materialien zur Reinigung von kontaminierten Abwässern entwickelt, in denen Schadstoffe dauerhaft an Festphasen gebunden oder regenerativ über Festphasen bis hin zu Kolloiden abgeschieden werden können. Zu ihrer Entwicklung ist eine exakte Kenntnis der Wechselwirkung zwischen den Festphasen und den Schadstoffen erforderlich.

Für Sanierung und Reinigung gilt gleichermaßen, dass das Verhalten von Schadstoffen entscheidend von der chemischen Bindungsform abhängt, die zudem kleinräumig im 10er- $\mu\text{m}$ -Bereich stark variieren kann. Die Charakterisierung der Bindungsformen erfordert daher eine kombinierte Anwendung verschiede-

ner analytischer Methoden mit hoher räumlicher Auflösung. Von vielen Elementen und chemischen Verbindungen, die in unsere Umwelt gelangen, geht eine Gefährdung für Mensch und Umwelt bereits in geringen Konzentrationen aus. Dies stellt hohe Anforderungen an die Nachweisgrenzen der analytischen Methoden. Für die Lösung dieser Fragestellungen bietet sich deshalb der Einsatz von Synchrotronstrahlung an, da sie die genannten Anforderungen an die Messgenauigkeit in vielen Fällen erfüllen kann (Abb. 1).

Analytische Methoden mit Synchrotronstrahlung tragen deshalb weltweit mit stark steigender Tendenz zur Lösung umweltrelevanter Fragestellungen bei. Entsprechende Veröffentlichungen haben in den letzten vier Jahren stark zugenommen. Im Bereich der Umweltforschung verdoppelte sich die Anzahl von Arbeiten, die an einer Synchrotronquelle ganz oder teilweise vorgenommen wurden. Um dem steigenden Bedarf an Messzeit gerecht zu werden und um verbesserte Messbedingungen zu erreichen, werden heute bei der Planung und Inbetriebnahme von Synchrotronstrahlenquellen die messtechnischen Anforderungen auf das Probenmaterial zugeschnitten. Eigens für Fragestellungen aus den Umweltwissenschaften gestaltete Strahlrohre mit ihren Messkabinen („Beamlines“) sind bisher aber die Ausnahme und befinden sich teilweise noch im Planungsstadium, wie zum Beispiel an der Canadian Light Source (CLS)[1] oder der Swiss Light Source SLS [2].



**Abb. 1:** In einer Prozess- und materialorientierten Umweltforschung werden Kontaminationen erfasst, beurteilt und mit der Entwicklung von Materialien für eine verbesserte Kapazität zur Bindung von Schadstoffen gekoppelt. Daraus können neuartige Sanierungstechnologien entstehen. Die bisher bestehende analytische Lücke wird durch neue hochortsauflösende Untersuchungsmethoden, z.B mit Synchrotronstrahlung geschlossen.

**Welche Eigenschaften zeichnen Synchrotronstrahlung gegenüber Strahlung aus herkömmlichen Quellen aus und worin liegen die Vorteile ihres Einsatzes in der Umweltforschung?**

Leistungsstarke Strahlenquellen liefern an einem Ort konzentriert höhere Werte für den Photonenfluss, die Brightness, die Brillanz und ein weites Spektrum an Wellenlängen vom Röntgenbereich bis zum fernen Infrarot [3], das für unterschiedliche Untersuchungsmethoden nötig ist. Der besondere Vorteil von Synchrotronstrahlung für die Umweltforschung liegt aber darin, dass sie z.B. elementspezifisch eingesetzt werden kann. Die Auswahl der Wellenlänge erlaubt es, Absorptionskanten von Elementen gezielt aufzuzeichnen. Dieses Verfahren wird als Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS: X-ray Absorption Spectroscopy) bezeichnet.

net. Aus dem Verlauf der Kanten kann durch Vergleich mit Referenzspektren die chemische Bindung des zu untersuchenden Elements ermittelt werden. Selbst der Bindungsanteil unterschiedlicher chemischer Umgebungen eines Elements in einer Probe ist heute mit Hilfe der Simulation von Röntgenabsorptionsspektren quantitativ bestimmbar.

Schadstoffe sind aber z.B. in Böden keineswegs homogen verteilt und können an verschiedenen Stellen der Proben unterschiedlich chemisch gebunden sein. Geringe Korngrößen der Bodenbestandteile erfordern daher eine hohe Ortsauflösung der analytischen Methoden von 10 µm und kleiner. Aus der Kenntnis, der Verteilung und der Zusammensetzung der Bindungsformen in mit Schadstoffen belasteten Böden lassen sich so Rückschlüsse auf die Mobilisierbarkeit von Schadstoffen und ihren Eintrag in Grund- und Ober-

flächenwässer ziehen. Eine Kombination von mikrofokussierender Röntgenabsorptionsspektroskopie und Röntgendiffraktion erlaubt es, gelöste und an Oberflächen adsorbierte Stoffe bis hin zu strukturell gebundenen Elementen zu untersuchen. Prozessabläufe können durch Messungen in Reaktionskammern mit unterschiedlichen Atmosphären (z.B. H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, aber auch Inertgas wie Ar, N<sub>2</sub>) direkt verfolgt werden. Allgemein lässt sich sagen, dass sich die Qualität der Ergebnisse von Experimenten mit Röntgenstrahlung enorm verbessert, wenn Synchrotronstrahlung verwendet wird. Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen sind überhaupt erst an einer Synchrotronquelle effektiv durchführbar. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick mit Schwerpunkt auf mikrofokussierende Methoden.

Methode	Abkürzung	Anwendung
<b>mikrofokussierend*</b>		
Röntgenabsorptionsspektroskopie	µ-XAS (X-ray Absorption Spectroscopy)	elementspezifisch, Charakterisierung von chemischen Bindungsformen
Röntgendiffraktion (Einkristall, Pulver)	µ-XRD (X-ray Diffraction)	Strukturuntersuchung, Nachweis und Identifikation von Mineralphasen
Infrarotspektroskopie	µ-FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)	Moleküleigenschaften
<b>ohne Fokussierung</b>		
alle oben aufgeführten Methoden	XAS, XRD, FTIR	wie oben, aber zusätzlich quantitative Mineralphasenanalyse (XRD)
Röntgenkleinwinkelstreuung	SAXS (Small Angle X-ray Scattering)	poröse und partikuläre Strukturen im nm-Bereich

\* Information aus kleinen Bereichen (µm), ortsaufgelöste Information

**Tab. 1: Analytische Methoden an einer Synchrotronstrahlenquelle mit Schwerpunkt auf Mikrofokussierung.**

Neben den mikrofokussierenden Röntgenmethoden eignet sich mikrofokussierende Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) dazu, orts aufgelöst über Molekülschwingungen auf Mineraloberflächen z.B. Zusammenhänge zwischen bakterieller Aktivität und Schadstoffbindung und -freisetzung aufzuspüren. Auch hier bietet Infrarotstrahlung, die an einem Synchrotron erhalten werden kann, wegen ihrer höheren Intensität Vorteile gegenüber herkömmlichen Infrarotquellen.

Zur Erzeugung von mikrofokussierender Röntgenstrahlung reicht es nicht aus den Strahlungsanteil, der primär am Ablenkmagneten anfällt, zu verwenden. Erst durch den Einbau eines „Strahlverstärkers“ (Undulator) kann Röntgenstrahlung mit hoher Brillanz fokussiert werden. Hierzu wird ein neuartiger Undulator entwickelt [4].

#### **Warum ist es sinnvoll ein Synchrotron-Umweltlabor als Schwerpunkt im Forschungszentrum Karlsruhe einzurichten?**

Der Anteil der Umweltforschung im Forschungszentrum Karlsruhe beträgt ca. 25% und deckt ein weites Spektrum aus den Bereichen Boden, Grundwasser, Abwasser, Altlasten, Recycling, Atmosphäre und Toxikologie ab. In einem Workshop wurden 41 Themenbeiträge von 29 interessierten Nutzergruppen aus dem internationalen Umfeld vorgestellt. Aufgrund des hohen eigenen Nutzungsbedarfs und dem Bedarf auswärtiger Forschergruppen wurde die Einrichtung eines Synchrotronumweltlabors an der ANKA vorge schlagen und genehmigt.

#### **Beispiele Umweltstudien**

Umweltrelevante Fragestellungen, zu deren Lösung sich die Anwendung auf Synchrotronstrahlung basierter Methoden anbietet, finden sich in vielen Anwendungsbereichen, wie z.B. der Kontamination von Böden, der Schadstoffbelastung in Grund- und Oberflächenwässern, der Verwitterung von Baustoffen und der Entwicklung neuer Materialien zur Wasserreinigung. Auch Strukturuntersuchungen an Kristallen sind von grundsätzlicher Bedeutung, da sich die Eigenschaften von Oberflächen aus dem atomaren Aufbau der Kristalle ergeben und damit ihr Verhalten gegenüber der Bindung von Schadstoffen definiert wird.

Im Folgenden werden zu den genannten Fragestellungen Beispiele für den Einsatz von Synchrotronstrahlung gegeben.

#### *Einkristalluntersuchungen mit mikrofokussierter Synchrotronstrahlung zur Aufklärung der Struktur von Tonmineralen*

Tonminerale sind nicht nur durch ihre plättchenförmige Form ein die physikalischen Eigenschaften bestimmender Bestandteil vieler Böden, sondern sie gestalten auch das chemische Milieu in besonderem Maße mit, da sie organische und anorganische Schadstoffe wegen ihrer Ladung und schichtartigen Struktur auf unterschiedlichste Weise zu binden vermögen. Schadstoffbindung an Tonmineralen ist aber immer auch abhängig von ihrem strukturellen Aufbau, der in vielen Fällen fehlgeordnet ist und große Wiederholungsperioden aufweist.

Aufgrund ihrer geringen Größe ( $< 2 \mu\text{m}$ ) entzogen sich die Tonminerale bisher Einkristalluntersuchungen, da für derartige strukturelle Untersuchungen mittels Röntgenbeugung an einer Laborquelle Kristalle von mindestens etwa  $100 \mu\text{m}$  Durchmesser und somit einem Volumen von  $10^6 \mu\text{m}^3$  benötigt werden. Mit modernen Drehanodengeneratoren in Kombination mit CCD-Detektoren lassen sich an gut streuenden Proben noch partielle Daten an Kristallen mit lediglich  $20 \mu\text{m}$  Durchmesser ( $8000 \mu\text{m}^3$  Volumen) messen. Im Falle der Tonminerale liegen aber extrem kleine Mikrokristalle mit typischen Dimensionen von wenigen Kubikmikrometer Volumen vor, die zudem noch von niedriger Symmetrie und plattig ausgebildet sind, keine schweren Atome enthalten und zumeist Fehlordnung zeigen. All diese Eigenschaften erschweren die quantitative Auswertung von Röntgen- und Neutronenpulverdaten, so dass es wünschenswert ist, diese Proben mit Einkristallbeugungsmethoden zu untersuchen.

Für die Untersuchung an Kristallen mit derartig kleiner Streukraft benötigt man einen dedizierten Messplatz an einem Synchrotron der dritten Generation, wie der ESRF oder ANKA, Karlsruhe. Da die Proben maximale Durchmesser von wenigen Mikrometern zeigen, ist ein entsprechend fokussierter Strahl mit hoher Brillanz erforderlich, der z.B. am Messplatz ID13 des ESRF mit einem ellipsoidalen Spiegel auf  $20 \mu\text{m}$  vertikale Höhe fokussiert werden kann. Bei Verwendung des  $10 \mu\text{m}$  Kollimators stehen am

Probenort  $10^{11}$  Photonen/sec im monochromatischen Strahl zur Verfügung. Damit lassen sich Einkristalluntersuchungen an Tonmineralen mit typischen Belichtungszeiten von unter 10 sec pro Aufnahme durchführen. Die bisher kleinste untersuchte Probe hatte ein Volumen von lediglich  $0.4 \mu\text{m}^3$  [5] (also der 2.5-millionste Teil des erforderlichen Volumens für eine Messung an einer herkömmlichen Strahlenquelle). Dabei stellte sich heraus, dass dieser Kristall kein Einkristall sondern ein verzwilligtes Individuum war, und sich dadurch das Volumen noch einmal halbierte. Aus Daten, die an triklinen Einkristallen des Kaolinites aus Keokuk, Iowa, USA, mit nur 8 bzw.  $0.8 \mu\text{m}^3$  Volumen gemessen wurden, konnte die Struktur ohne Einschränkungen inklusive der Wasserstoffpositionen verfeinert werden [6].

Neben der hohen Primärintensität ist die Reduktion des Untergrundes der wichtigste Aspekt bei einem Experiment mit Mikrokristallen. Als Quellen für den Untergrund sind vor allem wichtig:

- Streuung des Primärstrahls an der Luft
- Streuung des Primärstrahls an der Probenumgebung.

Die Streuung des Primärstrahls an der Luft kann reduziert bzw. vermieden werden, wenn der freie Weg zwischen Kollimator und Primärstrahlfänger weitestgehend verkürzt wird, der Durchmesser des Primärstrahls mittels eines entsprechenden Kollimators auf lediglich wenige Kristalldurchmesser eingeengt oder alternativ das Experiment im Vaku-

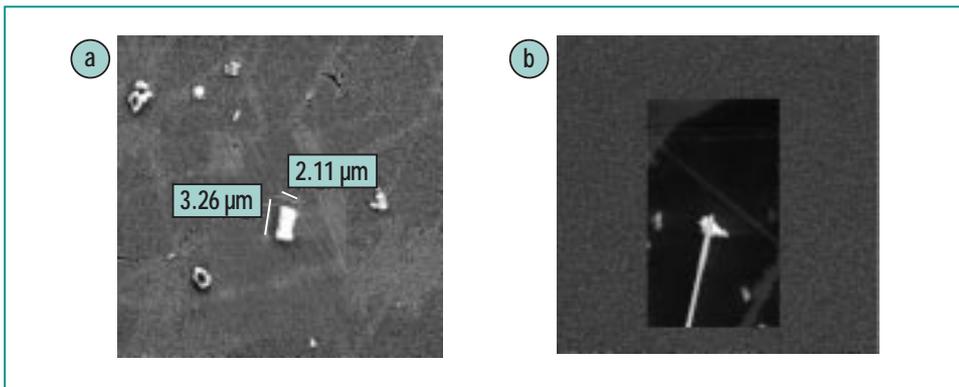
um durchgeführt wird. Die letzte Möglichkeit stellt die beste Lösung dar, bringt allerdings technische Herausforderungen mit sich. Es ist dann erforderlich, entweder den Primärstrahl und die Sekundärstrahlung durch Kaptonfenster zu führen, was zu einer Reduktion der Beweglichkeit des Diffraktometers führt, oder das gesamte Diffraktometer in einer Vakuumkammer aufzubauen. Diese Lösung wird derzeit nur bei Kleinwinkelstreuexperimenten realisiert. An ID13 wurde daher die Lösung eines engen Kollimators in Verbindung mit kurzen Strahlwegen realisiert und führt zu sehr guten Bedingungen.

Wenn nicht Experimente bei extremen Temperaturen geplant werden, können Einkristalle für ein Experiment am sinnvollsten auf eine dünne Nadel geklebt werden. Die Streuung des Primärstrahls an dieser Probenumgebung zu reduzieren, bedeutet somit diese Nadel in ihrer Streuintensität und ihrem Volumen zu reduzieren. Eine Glasspitze, gezogen aus einem Glasstab [7], erfüllt diese Bedingungen ideal. Es lassen sich in einfacher Weise mechanisch stabile Glasfäden ausziehen, die über eine Länge von  $30 \mu\text{m}$  eine Dicke von unter einem  $\mu\text{m}$  besitzen.

Die Präparation von Mikrokristallen mit wenigen Mikrometern Durchmesser erfordert spezielle Techniken, da diese Kristalle für die Montage unter einem konventionellen lichtoptischen Mikroskop zu klein sind. Um kleine Kristalle aufzukleben, benötigt man ein lichtoptisches Mikroskop mit inversem Lichtweg, bei dem zwischen Lichtquelle und dem Ob-

jekt genügend Platz für die Manipulation ist, während das Objektiv von unten nah an die Proben bewegt wird, um eine maximale Vergrößerung von 600fach zu erreichen. Damit lassen sich lediglich Objekte von mindestens  $5 \mu\text{m}$  genügend gut auflösen, um sie gezielt aufkleben zu können. Kleinere Kristalle können mit einem speziell entwickelten Mikromanipulator in einem Rasterelektronenmikroskop auf die oben beschriebenen Glasfäden aufgeklebt werden [7]. Die im Vergleich zum Lichtmikroskop viel höhere Auflösung und bessere Tiefenschärfe gestattet es derzeit, Einkristalle von minimal  $300 \text{ nm}$  Durchmesser zu montieren. Das Volumen dieser Kristalle ist sogar zu klein, um sie an einem Synchrotron der dritten Generation zu untersuchen.

Einkristallexperimente an kleinsten Proben bieten gegenüber Pulverexperimenten eine ganze Reihe von Vorteilen. Viele Tonminerale sind fehlgeordnet. Die Fehlordnung, bei den Tonmineralen zumeist verschiedene Stapelfehler in ihrem schichtartigen Aufbau, äußert sich im Auftreten diffuser Streuung. In einem Pulverexperiment wird schalenweise über den gesamten reziproken Raum integriert, so dass wichtige Information über die Lage der diffusen Streuung verloren geht. An einem sehr stark fehlgeordneten Kaolinit aus Georgia, USA, konnte mit Einkristallexperimenten erstmals gezeigt werden, dass die Stapelfehler nicht unkorreliert verteilt sind [8]. Die entsprechenden Pulverdiagramme geben dazu keinen Aufschluss. Einkristallexperimente erlauben insbeson-



**Abb. 2:** Bild eines Mikrokristalls (a); aufgekittet auf einen Glasfaden mit einem Mikromanipulator im Rasterelektronenmikroskop, Größe des Kristalls ca.  $3 \times 2 \mu\text{m}$  (b).

dere *in situ*-Experimente an einem einzelnen Kristall, um daraus genaue Informationen zur Kinetik von Reaktionen zu erhalten. Studien zu Interkalationsreaktionen an Kaolinit mittels Pulverbeugung konnten bisher keine eindeutige Aussage zum Reaktionsmechanismus ableiten, da die stets vorhandene Korngrößenverteilung keine klare Trennung verschiedener Mechanismen erlaubt.

#### *Untersuchung der mikroskaligen Variation von schwach kristallinen Boden-Mineralphasen zum Verständnis der Schwermetallmobilität in Böden.*

Schwermetalle gelangen über verschiedene Prozesse in Böden und liegen daher bereits von Anfang an als unterschiedliche chemische Spezies vor, z.B. in Form von gelösten Ionen oder als schwer lösliche Festphasen. Diese primären Phasen verändern sich in Böden weiter (sofern sie nicht im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Bodenlösung liegen). Von besonderer Be-

deutung ist die Lösung von Festphasen, die Sorption und Desorption gelöster Ionen und die Fällung von sekundären Mineralen. Häufig findet eine Kette von Mineralumwandlungen statt, wenn zunächst thermodynamisch metastabile Phasen ausfallen und dann stufenweise in stabilere Phasen transformiert werden. Durch die Phasenheterogenität von Böden (feste Matrix, gas- und wassergefüllter Porenraum, Biot) variieren eine Vielzahl von Variablen kleinräumig (z.B. Ionenstärke und Zusammensetzung der Bodenlösung, Redoxzustand, pH, Konzentration von organischen Säuren und Chelaten). Daher wird angenommen, dass auch die auftretenden Metallspezies kleinräumig stark variieren.

Das Verständnis dieser kleinräumigen Variabilität ist aus zwei Gründen von großer Bedeutung. Erstens finden Transportvorgänge in Böden entlang präferentieller Bahnen statt. So erfolgt z.B. der Transport ins Grundwasser entlang von Makroporen. Der Transport zu oberirdischer Pflanzenmasse verläuft entlang der

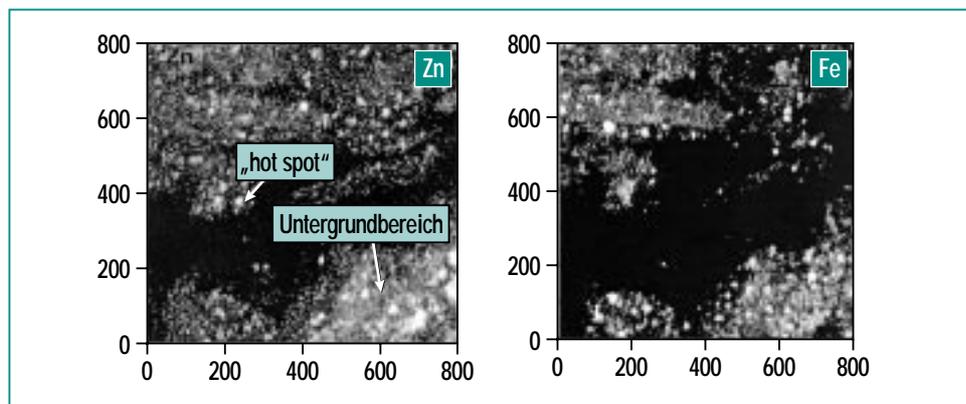
Wurzelbahnen. Hier sind ausgeprägte Gradienten an Metallkonzentration, pH, Redoxzustand, organische Säuren etc. und daher auch an Metallspezies zu erwarten. Die Prognose der Transportvorgänge erfordert daher die Kenntnis der Metallspezies speziell auf ihren Transportbahnen. Zweitens gibt das lokale Verteilungsmuster der Metallspezies Hinweise auf die thermodynamischen und kinetischen Faktoren, die zu ihrer Verteilung geführt haben. Dies wiederum ermöglicht gezielte Prozessstudien an einfachen Laborsystemen, und letztendlich ein besseres Verständnis der zeitlichen Veränderung der Metallspezies.

Synchrotron-Röntgenstrahlung ist außerordentlich gut geeignet, um die kleinräumige Variabilität von Metallspezies in Böden zu beschreiben. Mittels Fokussierung des Strahls auf 1 bis  $10 \mu\text{m}$  können wichtige Gradienten, z.B. an Porenwänden, Aggregatoberflächen und Wurzeln sowie die reaktiven Partikel der Tonmineralfraktion räumlich aufgelöst werden. Die Kombination von Mikroröntgenfluoreszenzspektroskopie ( $\mu\text{-XRF}$ ), Mikroröntgenabsorptionsspektroskopie ( $\mu\text{-XAS}$ ) und Mikroröntgendiffraktion ( $\mu\text{-XRD}$ ) sollte eine weitgehende Metall-Speziation und Strukturauflösung der typischerweise wenig kristallinen Bodenminerale entlang dieser Gradienten ermöglichen.

Böden sind häufig anthropogen mit Metallen kontaminiert, wobei die Metallkonzentration zukünftig, trotz verbesserter Rückhaltmaßnahmen im Produktions- und Konsumbereich, noch zunehmen

wird. Gesamtgehalte sagen jedoch nicht zwangsläufig auch etwas über die ökologische Verfügbarkeit dieser Metalle aus. Zur Abschätzung des Gefährdungspotential muss vielmehr die Metallspeziation bekannt sein. Herkömmliche Röntgenabsorptionsspektroskopie hat diesbezüglich bedeutende Fortschritte gebracht. Erste Ergebnisse mit mikrofokussierter Röntgenstrahlung haben jedoch gezeigt, dass Metalle in Böden unter Umständen kleinräumig sehr heterogen verteilt sind und in unterschiedlichen Bindungsformen nebeneinander vorkommen [9]. Unsere Hypothese ist, dass Metallspezies an den Porenwänden von Makroporen oder an Wurzeloberflächen eine viel größere Bedeutung für die Mobilität dieser Metalle haben als Metallspezies z.B. im Innern von Bodenaggregaten. Außerdem kann aus dem räumlichen Verteilungsmuster auch auf Mechanismen und die zeitliche Dynamik der Metallspeziation zurückgeschlossen werden. Wir erwarten daher, dass unsere Untersuchungen zu einer verbesserten Risikoanalyse von Schwermetallen in Böden führen und zu verbesserten Sanierungsmethoden beitragen.

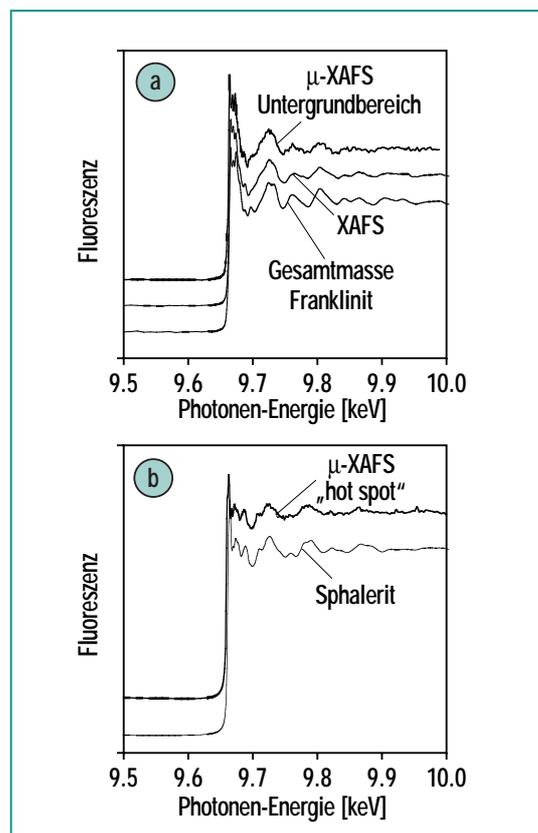
In Acrylharz eingebettete Boden-Dünnschliffe wurden an der Beamlinie 10.3.2 der ALS (Advanced Light Source, Berkeley) mittels  $\mu$ -XRF und  $\mu$ -XAS untersucht [9]. Der Boden stammt aus dem Palmertongebiet (Pennsylvania), und weist aufgrund des 90-jährigen Betriebs einer Zn-Schmelze hohe Konzentrationen an Schwermetallen auf (6000 ppm Zn, 6500 ppm Pb, 700 ppm Cu, 70 ppm Cd). Die Elementkarten des Ober-



**Abb. 3:** 800 x 800 µm Elementkarte von Zn (links) und Fe (rechts) des Palmerton-Oberbodens (Dünnschliff). Weiß zeigt die höchsten, Schwarz die niedrigsten Metallkonzentrationen an. Pfeile markieren Bereiche an denen  $\mu$ -XAFS-Spektren gesammelt wurden.

bodens zeigen eine relativ gleichmäßige Verteilung von Ca, K, Al, Si, Mn und Fe über Bodenaggregate, die vorwiegend aus organischer Substanz bestehen (siehe Fe-Verteilung in Abb. 3). Die Zn-Verteilung korreliert überwiegend mit der Fe-Verteilung. An wenigen Stellen treten jedoch hohe Zn-Konzentrationen unabhängig von hohen Fe-Konzentrationen auf. Diese „hot spots“ haben weniger als 2 µm Durchmesser. Das Zn- $K_{\alpha}$  XAS-Spektrum eines dieser Stellen (siehe Pfeil „hot spot“ in Abb. 3) ist sehr ähnlich zum Spektrum von Sphalerit (ZnS) (Abb. 4 b). In den Bereichen jedoch, in denen Zn und Fe räumlich assoziiert sind, deutet das Zn- $K_{\alpha}$  XAS-Spektrum auf Franklinit ( $ZnFe_2O_4$ ) hin (Abb. 4 a).

Beide Minerale stammen vermutlich aus dem Schmelzprozess. Das Vorhandensein von Sphalerit mehr als 30 Jahre nach dem Einbau effektiver Rückhaltefilter ist insofern erstaunlich, als Sphalerit im Oberboden relativ rasch oxidiert und damit in andere Mineralphasen umgebaut werden sollte.



**Abb. 4:**  $\mu$ -XAFS an der Zn-Kante des Untergrundbereiches (a) und des „hot spot“-Bereiches (b, vgl. Pfeile in Abb. 3), im Vergleich mit einem Gesamtmassen-XAFS der gleichen Bodenprobe und einer Sphalerit (ZnS) und Franklinit ( $ZnSiO_4$ ) Referenzprobe.

Die Protonenfreisetzung aus diesem Oxidationsprozess ist vermutlich verantwortlich für den anhaltenden Misserfolg von Wiederbegrünungsmaßnahmen, die zur Eindämmung von Erosion durchgeführt werden.

Im Gegensatz zu  $\mu$ -XAS zeigt das konventionelle XAS-Spektrum („bulk“ in Abb. 4 a) nur die Anwesenheit von Franklinit, und gibt keinen Hinweis auf die Existenz von Sphalerit. Daher hätte eine Studie mit konventionellem XAS eine entscheidende Komponente der Umweltprobleme im Palmertongebiet nicht gefunden.

#### *Schwermetalleinbau und Verwitterung zementgebundener Baustoffe*

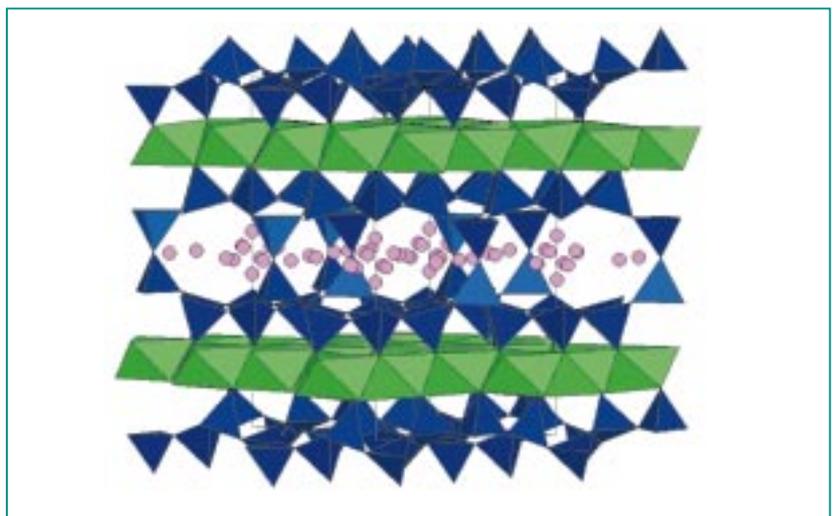
Gering geordnete Calciumsilikahydrate (C-S-H) bilden den Hauptbestandteil von hydratisiertem Portlandzement (OPC). OPC wird einerseits als Baustoff, andererseits aber auch zur Stabilisierung und Immobilisierung zementgebundener Abfallformen eingesetzt [10]. Allerdings sind C-S-H in Gegenwart von gelöstem Luft- $\text{CO}_2$  metastabil und werden langfristig in  $\text{CaCO}_3$  und amorphes  $\text{SiO}_2$  umgewandelt. Als direkte Folge der Karbonatisierung treten Bauschäden von volkswirtschaftlicher Dimension auf. Auch zementgebundene Abfallformen sind der Karbonatisierung unterworfen. Der Verbleib der primär gebundenen Schadstoffe ist unsicher. Durch den zunehmenden Einsatz schadstoffhaltiger Reststoffe im Baubereich treten Bauschäden und potentielle Schadstofffreisetzung gekoppelt auf [11]. Da zum Einsatz von OPC keine technologischen Al-

ternativen zur Verfügung stehen und die thermodynamischen Randbedingungen nicht verändert werden können, muss das Problem durch eine Steuerung der Reaktionskinetik gelöst werden. Dazu ist zunächst eine genaue mineralogische Kenntnis der Ausgangsstoffe und der Bindungsformen von Schadstoffen notwendig. Auf diesem Gebiet wurden in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht [12]. Andererseits muss der genaue Karbonatisierungsmechanismus bekannt sein.

Bisher wird in der Literatur stets von einer direkten Umwandlung einer an Calcium verarmten C-S-H-Phase in Calcit und amorphes  $\text{SiO}_2$  ausgegangen [13]. Eigene Untersuchungen zeigen allerdings, dass der Karbonatisierungsprozess über mehrere Zwischenstufen verläuft, die bisher nicht exakt bekannt sind [14]. Die genaue Kenntnis der Strukturen dieser Zwischenprodukte ist aber

unabhängbare Voraussetzung um z.B. über Inhibitoren oder Puffer Einfluss auf die Reaktionskinetik zu nehmen. Neben der Kristallstruktur sind die auftretenden Gefüge zur Steuerung der Reaktionskinetik entscheidend. Weiterhin ist der Einbau von Schadstoffen in Zwischenprodukte unbekannt.

Auf Basis der bisherigen Untersuchungen insbesondere an kristallinen Analoga der C-S-H (Abb. 5) wurden mehrere strukturelle Modelle der Karbonatisierungsreaktion entwickelt [14], die einen nur partiellen Schadstoffeinbau in Zwischenprodukte vorhersagen. Ein Test dieser Modelle ist nur mit Hilfe von Einkristallstrukturuntersuchungen möglich. Besondere experimentelle Schwierigkeiten ergeben sich aus der geringen Partikelgröße (einige  $\mu\text{m}$ ) und Stabilität (nur in  $\text{CO}_2$ -freier Atmosphäre bei kontrolliertem Wasserdampfdruck). Diese Probleme lassen sich durch den



**Abb. 5:** Kristallstruktur von Reyerit, einem potentiellen kristallinen Analogon für eine nahezu amorphe Zwischenstufe der Karbonatisierung von C-S-H. Reyerit ist, ähnlich wie Tonminerale, aus Wechsellagen von Tetraeder- und Oktaederschichten aufgebaut.

Einsatz von mikrofokussierter Synchrotronstrahlung lösen. Zur Untersuchung von Reaktionskinetik und Gefüge sollen außerdem XAS- und  $\mu$ -XAS-Messungen unter kontrollierten Gasatmosphären durchgeführt werden, die eine Lokalisierung von Schwermetallen erlauben [15,16,17]. Mit der Alkali-Silica-Reaktion existiert ein weiterer Verwitterungsprozess, der analog zur Karbonatisierung potentiell zur Zerstörung von C-S-H führt. Auch dieser Prozess ist bisher kaum verstanden. Klar ist jedoch, dass der steigende Einsatz technischer Rückstände im Baubereich mit ihrer schwankenden chemischen Zusammensetzung zur beschleunigten Verwitterung führt.

Die Kenntnis der Einbaukapazitäten und Bildungskinetik von Zwischenprodukten der Karbonatisierung, insbesondere für Schwermetalle, erlaubt es zum einen den Austrag von Schadstoffen aus C-S-H zeitaufgelöst zu prognostizieren. Damit wird die Anwendung thermodynamischer Modelle möglich, die zusätzlich die Bindung von Schadstoffen als Hydroxid bzw. Karbonat einbeziehen. Für den jeweiligen Abfall können maßgeschneiderte Mindestanforderungen an die zementgebundene Abfallform (minimaler Zementgehalt, max. Oberfläche, tolerierbarer Schadstoffgehalt) definiert werden. Zum anderen liefert die Entwicklung von Karbonatisierungsinhibitoren einen Schlüssel zum Schutz bewehrter Betonbauten. Die Inhibitoren werden nach der Fertigstellung bzw. konventionellen Sanierung des Bauwerks aufgebracht und mit der Porenlösung von

Außen eingetragen. Die erzielbaren höheren Standzeiten würden nachhaltig zur Schonung der Ressourcen natürlicher Baustoffe beitragen.

Bisherige Untersuchungen zur Karbonatisierung sind im wesentlichen auf die Untersuchung hydratisierter Zementproben im  $\text{cm}^3$ -Maßstab und auf die einwirkenden Lösungen, häufig in reinen  $\text{CO}_2$ -Atmosphären, beschränkt. MAS-NMR-Untersuchungen liefern lediglich eine über die gesamte Probe gemittelte Information [18]. Hochortsaufgelöste Untersuchungen und Strukturanalysen waren bisher experimentell nicht durchführbar. Zur Freisetzung von Schwermetallen aus zementgebundenen Abfallformen wurden meist Elutionsversuche durchgeführt, die den zugrundeliegenden Prozess vernachlässigen (z.B. [19]). Die analytische Lücke kann nun einerseits durch den Einsatz von Synchrotronstrahlung und zum anderen durch direkt abbildende Methoden wie die Rasterkraftmikroskopie in Flüssigkeiten (Atomic Force Microscopy AFM) und Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) unter kontrollierten Atmosphären geschlossen werden.

Mit Hilfe des ESEMs ist erstmals die direkte Beobachtung der Karbonatisierung unter realitätsnahen Bedingungen möglich. Erste Ergebnisse zeigen, dass die Karbonatisierung tatsächlich ausschließlich an spezifisch kristallographisch orientierten Flächen angreift. Damit ist eine wichtige Voraussetzung zur Entwicklung von Inhibitoren gegeben. Auch die aus theoretischen Berech-

nungen abgeleiteten Zwischenstufen der Karbonatisierung wurden bestätigt [20]. Eine Klärung ihrer Struktur ist allerdings bisher nicht möglich.

### *Mikroporöse Aggregate aus Nanoteilchen zur Wasserreinigung*

Schwermetalle und toxische Verbindungen in wässrigen Medien (z.B. Grundwasser, Deponiesickerwässern) stellen eine potentielle Umweltgefährdung dar. Zur Minderung der Schadstoffkonzentrationen werden diverse organische und anorganische Sorbentien eingesetzt [21]. Einerseits ist aus Effektivitätsgründen eine hohe spezifische Oberfläche erwünscht, andererseits aber muss dadurch mit sehr kleinen Teilchen im Bereich weniger Nanometer hantiert werden. Dies geschieht teilweise mittels Filter bzw. dem Beschichten von Filtern mit Nanoteilchen, führt aber auch zu Nachteilen, wie z.B. geringem Durchsatz bei Verstopfen der Poren. Ein Ausweg liegt im Einsatz von Eisenoxiden, die sich aus wässrigen Suspensionen mittels Magnetseparation vollständig entfernen lassen [22,23]. Magnetische Partikel weisen allerdings gewisse Nachteile auf. Sie besitzen z.B. eine relativ geringe spezifische Oberfläche und ein eingeschränktes Sorptionsverhalten. Ein Ausweg besteht in der Herstellung eines magnetischen mikroporösen Aggregates aus Nanoteilchen mit maßgeschneiderten Sorptions- und Manipulationseigenschaften zur späteren Aufarbeitung. Zur Auswahl stehen z.B. Fe(hydr)oxide wie Ferrihydrit, Al- und Ti-oxide, und mi-

kroporöse SiO<sub>2</sub>-Kügelchen. Diese Nanoteilchen bilden mikroporöse Aggregate [24,25], die aufgrund ihrer oberflächenchemischen Eigenschaften ein breites Spektrum an Sorbaten abdecken. Desweiteren werden Sorbate in der mikroporösen Struktur gespeichert. Die homogene Verteilung in den Aggregaten dürfte bei geeigneter Materialauswahl eine Nachbehandlung resp. Wiedergewinnung zulassen. Die Verbindung der Aggregate mit magnetischen Teilchen zur Magnetseparation erlaubt es, Aggregate direkt im wässrigen Medium fein zu dispergieren und damit die effektive Reaktionsfläche deutlich gegenüber Filteranwendungen zu steigern. Zur Charakterisierung der verwendeten Materialien sowie der Reaktionsprodukte kommen folgende Methoden am Synchrotron zum Einsatz:

Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction – XRD) und mikrofokussierende XRD ( $\mu$ -XRD) zur Charakterisierung der Matrix und ev. Ausfällungen an den Aggregatoberflächen bzw. im Porenraum. Kleinwinkelröntgenbeugung (small angle x-ray scattering – SAXS) zur Bestimmung der Aggregatstruktur mittels Ansätzen der Fraktalen Geometrie (Fraktale Dimension) [26]. Adsorptionsspektroskopie (XAS und  $\mu$ -XAS) zur Bestimmung der Bindungsformen in Hinsicht auf Fixierung, Umwandlung der Sorbate und Charakterisierung eventueller Ausfällungsprodukte. Als Ergebnis sollen Daten zur Modellierung des Langzeitverhaltens der Sorbate gewonnen werden [27,28].

### *Gefährdung von Grund und Oberflächenwasser durch Altlasten der Industrie und des Bergbaus*

In einem weiten Kontext ist das Verhalten von Eisensulfathydroxiden (Jarosite<sup>1)</sup>) und ihrer Umwandlungsprodukte bei der Immobilisierung und Remobilisierung von Schadstoffen in Kontakt mit Grund- und Oberflächenwässern bedeutsam. Die Fällung von Jarosit wird in der Metallurgie (Zinkaufbereitung) seit Jahrzehnten erfolgreich zur Entfernung von Eisen aus den Prozesslösungen eingesetzt [29,30]. Dabei gelangen auch Schwermetalle in die Fällungsprodukte. Für die Wiederverwertung von Jarosit gibt es aber bis heute keine ökonomisch akzeptablen Alternativen, so dass weltweit jährlich ca. 2,7 Mio. t dieser Substanz auf Monodeponien verbracht werden müssen, wo Schwermetallemissionen – verursacht durch Leckagen – eine Gefährdung für Grund- und Ober-

flächenwässer darstellen [31]. Jarosite bilden sich auch in sulfidreichen Kippensedimenten (Abb. 6) und Restseen als Folge des extensiven Braunkohlentagebaus insbesondere im Mitteldeutschen und Lausitzer Revier und beeinträchtigen dort ebenfalls die Qualität von Grund- und Oberflächenwasser [32].

In beiden Fällen sind Jarosite unter sauren Bedingungen (niedrige pH-Werte) stabil und können in ihrer Kristallstruktur Schadstoffe, z.B. Chrom und Arsen speichern. Bei einer pH-Anhebung durch Kontakt mit Grund- oder Oberflächenwasser löst sich Jarosit auf. Eisen-Oxyhydroxide fallen aus. Neben Protonen und Sulfat werden Schadstoffe aus dem Jarosit freigesetzt. Schadstoffe können zum Teil in den Eisen-Oxyhydroxiden gebunden werden. Mikrobiell katalysierte Umsetzung von Jarositen in Eisensulfiden stellt dort eine Alternative zur Bindung von Schwefel, Eisen und



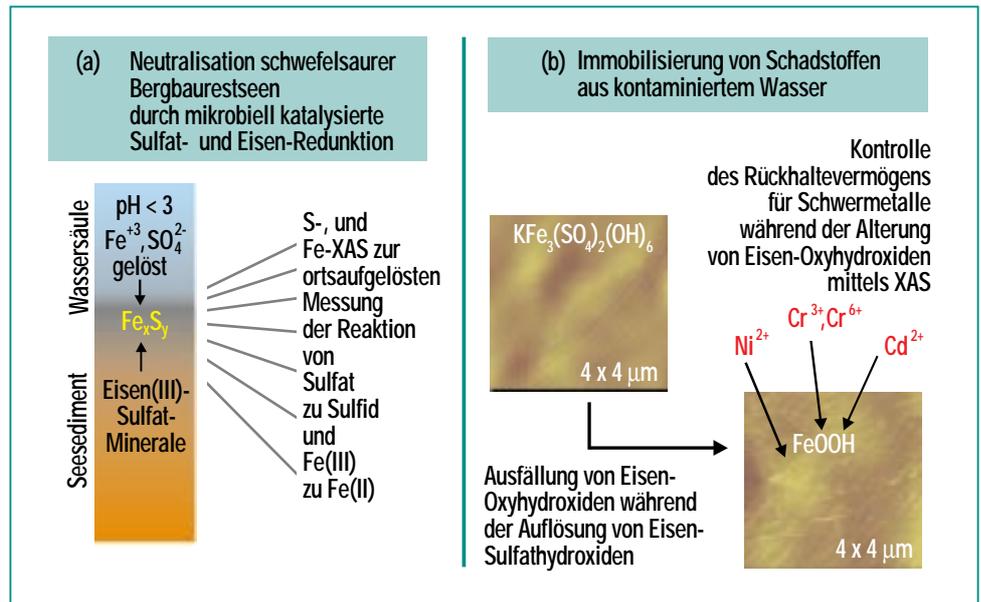
**Abb. 6: Eisensulfatreiche Zonen (Jarosit, Eisen-Oxyhydroxide) im Uferbereich eines schwefelsauren Braunkohletagebau-Restsees.**

<sup>1)</sup>: AM<sub>3</sub>(TO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, A=Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>,H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,TI<sup>+</sup>,1/2Pb<sup>2+</sup>,1/2Hg<sup>2+</sup>; M<sup>3+</sup>=Fe,Al,Cr, T=S,Cr,As

Schadstoffen dar, wo anoxische (sauerstoffarme, sauerstofffreie) Verhältnisse eingestellt sind und über lange Zeitspannen anhalten, z.B. an der Sediment-Wasser-Grenze in Bergbaurestseen bzw. in tieferem Grundwasser. Dabei wirken protonenverbrauchende Reaktionen neutralisierend. Gelöste Schwermetalle werden sulfidisch gebunden. Die Umsetzungen des dreiwertigen Eisens und des Sulfates über verschiedene Zwischenstufen zum stabilen Eisendisulfid ( $\text{FeS}_2$ ) sollen mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ortsaufgelöst an Originalproben aber auch in Laborversuchen verfolgt werden (Abb. 7a).

In zunehmenden Maße wird auch der Einfluss von Bakterien bei der Schadstoff-Immobilisierung an Mineraloberflächen erkannt und untersucht. In orts- und zeitaufgelösten FTIR-Messungen an einer Synchrotronquelle konnten Korrelationen zwischen Bakterien und der Reduktion von  $\text{Cr(VI)}$  zu  $\text{Cr(III)}$  nachgewiesen werden [33]. Auch im Falle der Reduktion von Sulfat aus Jarosit könnten derartige Untersuchungen dazu beitragen, den bakteriellen Einfluss aufzuklären.

Darüber hinaus ist eine Anwendung von Jarosit zur Kontrolle der Fällungs- und Flockungs-Kinetik bei der Reinigung kontaminierter Trink- und Abwässer denkbar. Die Aufklärung der Alterungsprozesse der im Zuge der Jarositauflösung gebildeten Eisen-Oxyhydroxid- / Eisensulfidphasen mittels  $\mu$ -FTIR-Spektroskopie, Röntgendiffraktion (XRD) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und ihre Auswirkungen auf



**Abb. 7: Synchrotronstrahlung „erleuchtet“ die Forschung zur Schadstoffmineralisierung in belastetem Wasser. (a) XAS-Untersuchungen tragen dazu bei, Reaktionen im Umfeld der Sanierung / Neutralisation schwefelsaurer Bergbaurestseen und (b) das Verhalten von mit Schwermetallen belasteten Wässern bei der Bildung von Eisen-Oxyhydroxiden aus Eisen-Sulfathydroxiden (Jarosite) aufzuklären (Abbildungen der Jarositoberflächen [34]).**

die Schadstoffbindung sind wesentliche Kriterien, die darüber entscheiden, ob dieser Prozess konkurrenzfähig im Vergleich zu Verfahren mit leicht wasserlöslichen Eisen(III)-Sulfaten sein wird (Abb. 7b).

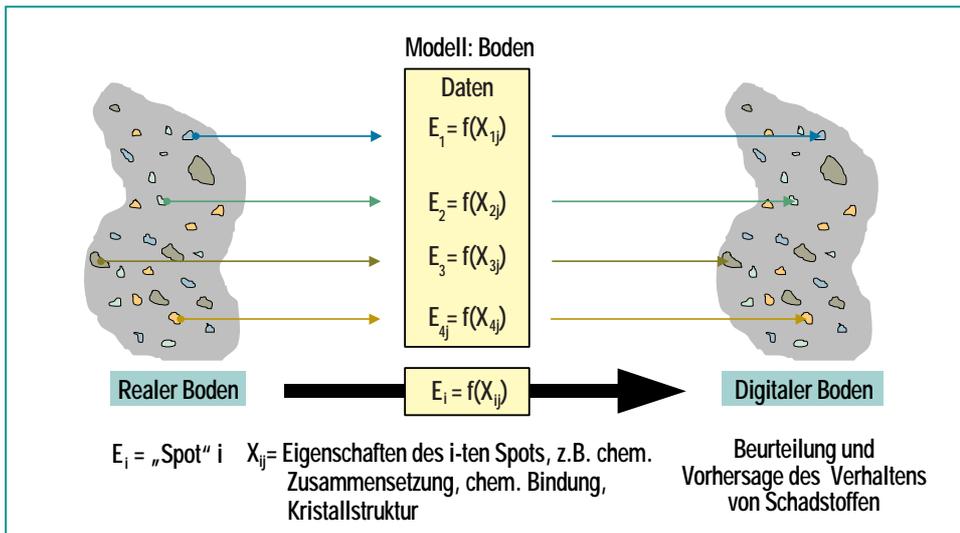
Aus dem kombinierten Einsatz von Röntgendiffraktion, FTIR-Spektroskopie und Röntgenabsorptionsspektroskopie mit Synchrotronstrahlung wird ein umfangreiches Prozesswissen erarbeitet. Damit sollte es gelingen, Schadstoffemissionen aus Jarosit-Monodeponien und Sulfatbelastung in sauren Bergbaurestseen und Kippen vorauszusagen und zu vermindern. Die Ergebnisse in Bezug auf die Mineralreaktionen unter anoxischen Bedingungen tragen dazu bei, Dauer und Umfangs biotechnologischer

Sanierungsmaßnahmen zur Neutralisierung schwefelsaurer Bergbaurestseen abzuschätzen und Empfehlungen für die Optimierung von Sanierungsstrategien geben. Darüber hinaus ist ein Einsatz von Jarosit in der Aufbereitung kontaminierter Wässer zu prüfen.

### Zusammenfassung und Ausblick

Die Beispiele zeigen, wie Synchrotronstrahlung in einem breiten methodischen Spektrum eingesetzt werden kann, um unterschiedliche Fragestellungen des Verhaltens von Schadstoffen in der Umwelt aufzuklären.

Eine Synchrotronquelle „vor der Haustür“ bietet enorme Vorteile bei der Planung und Umsetzung



**Abb. 8: Mikrofokussierende Synchrotronstrahlung eignet sich besonders dazu, im heterogenen System Boden an seinen Einzelpartikeln z.B. Schwermetallgehalte und ihre Bindungsformen zu bestimmen. Anschließend kann aus diesen Daten das Modell eines „Digitalen Bodens“ erstellt werden, das entscheidend zur Einschätzung des von Kontaminationen ausgehenden Gefährdungspotentials und möglicher Konsequenzen für eine Sanierung beiträgt.**

von Messexperimenten für umweltrelevante Fragestellungen, da viele Experimente unter speziellen Gas-Atmosphären durchgeführt werden müssen, z.B., wenn es darum geht, die Wirkung von Mikroorganismen unter Ausschluss von Sauerstoff in wässriger Umgebung auf die Schad-

stoffbindung an Oberflächen zu untersuchen oder unter reaktiven Gasatmosphären die Freisetzung von Schadstoffen aus Materialien (z.B. Baustoffen) zu ermitteln.

Die Entscheidung, den Schwerpunkt der Einrichtung von Messplätzen für Röntgendiffraktion

und Röntgenabsorption auf mikrofokussierter Strahlung zu konzentrieren, trägt der Erkenntnis Rechnung, dass in zunehmendem Maße auch die kleinräumige Variabilität des Verhaltens von Schadstoffen in der Umwelt erfasst werden muß, damit Maßnahmen zur Schadstoffminderung maßgeschneidert gestaltet und eingesetzt werden können (Abb. 8).

Dieses Konzept bietet den Instituten des Forschungszentrums und den beteiligten Partnern einen infrastrukturellen Vorteil gegenüber der bisherigen Situation der langen Wege von der Probe zur Messung. Die gesamte labor-technische Einrichtung in räumlicher Nähe zur Synchrotronquelle erhöht die Variationsbreite und Effektivität bei der Durchführung von Experimenten unter Einsatz von Synchrotronstrahlung. Hierin sehen wir eine gute Perspektive des Forschungszentrums Karlsruhe in der Analytik mit Synchrotronstrahlung unter „Realbedingungen“ eine führende Rolle einzunehmen.

## Literatur

- [1] Canadian Light Source CLS: Report on the Workshop January 23, 1998, British Columbia: <http://saskatoon.about.com/about/canada/saskatoon/gi/dynamic/offsite.htm?site=http%3A%2F%2Fwww.cisr.ca%2F>
- [2] Information über SLS: [http://www1.psi.ch/www\\_sls\\_hn/](http://www1.psi.ch/www_sls_hn/)
- [3] H.O. Moser, Nachrichten – Forschungszentrum Karlsruhe Jahrg. 28 4/96 (1996), 269
- [4] H.O. Moser, B. Krevet, H. Holzapfel, (1991) Mikroundulator, Patentschrift DE 4101094
- [5] R.B. Neder, M. Burghammer, T. Grasl, H. Schulz, A. Bram, S. Fiedler, Ch. Riekel, Zeitschrift für Kristallographie, 211 (1996) p. 763
- [6] R.B. Neder, M. Burghammer, Th. Grasl, H. Schulz, A. Bram, S. Fiedler, Clays and Clay Minerals, 47 (1999) p. 487

- [7] R.B. Neder, M. Burghammer, T. Grasl, H. Schulz, *Zeitschrift für Kristallographie*, 211 (1996) p. 365
- [8] T. Grasl, R.B. Neder, H. Schulz, M. Burghammer, *Zeitschrift für Kristallographie, Supplement* 15, (1998) p. 136
- [9] D. R. Roberts, A. C. Scheinost, G. M. Lamble, D. L. Sparks *Environmental Science & Technology*, submitted. (2000)
- [10] M.D. LaGrega, P.L. Buckingham, J.C. Evans, *Hazardous waste management. – 1146 S., McGraw-Hill, Inc. 1994.*
- [11] J.J.J.M Goumans, H.A. van der Sloot, Th. G. Aalbers (Hrsg.), *Environmental aspects of construction with waste materials.-988 S., Elseviers, 1994.*
- [12] I.G. Richardson, G.W. Groves, *Cem.Con.Res.*, 23 (1993) p.131
- [13] H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry.-Academic Press, 475 S., London, 1990.*
- [14] P. Stemmermann, *Terra Nova*, 9, Suppl 1, (1997) p. 637
- [15] P.G. Allen, J.J. Bucher, S.B. Clark, M.A. Denecke, N.M. Edelstein, C.A. Langton, H. Nitsche, T. Reich, D.K. Shuh, G.S. Siemering, *Stanford Synchrotron Radiation Laboratory 1996 Activity Report*, (1997) p. A-276
- [16] P.G. Allen, G.S. Siemering, D.K. Shuh, J.J. Bucher, N.M. Edelstein, C.A. Langton, S.B. Clark, T. Reich, M.A. Denecke, *Radiochimica Acta* 76, (1997) p. 77
- [17] D.K. Shuh, N. Kaltsoyannis, J.J. Bucher, N.M. Edelstein, S.B. Clark, H. Nitsche, T. Reich, E.A. Hudson, I. Al Mahamid, P. Torretto, W. Lukens, K. Roberts., B.C. Yee, D.E. Carlson, A. Yee, B.B. Buchanan, T. Leighon, W.-S. Yang, J.C. Bryan, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 344, (1995) p. 323
- [18] S. Thomas, K. Meise-Gresch, W. Müller-Warmuth, *J. Am. Ceram. Soc.* 76[8], (1993) p. 1998
- [19] R.B. Heimann, D. Conrad, L.Z. Florence, M. Neuwirth, D.G. Ivey, R.J. Mikula, W.W. Lam, *J. Haz. Mat.*, 31, (1992) p. 39
- [20] G. Beuchle, P. Stemmermann, *Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, Vol. 11, (1999)
- [21] G.H. Bolt, M.F. De Boedt, M.H.B. Hayes, M.B. McBride, *Interactions at the Soil Colloid — Soil Solution Interface. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London. NATO ASI Series, Series E: Applied Science - Vol. 190 (1991)*
- [22] M. Franz, M. Franzreb, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 34, No. 6, (1998) p. 3902
- [23] M. Franzreb, W.H. Höll, K.P. Jüngst, S.H. Eberle, *Investigations on the Magnetic Proceedings of the International Conference on Electromagnetic Devices and Processes in Environment Protection ELMECO '94, Poland, Lublin 8th - 9th September (1994).*
- [24] F. Funk, G.J. Long, D. Hautot, R. Büchi, Iso Christl, P.G., Weidler, *Journal of Material Chemistry*, submitted (2000)
- [25] P.G. Weidler, H. Stanjek, *Clay Minerals*, 33, (1998) p. 277
- [26] P.G., Weidler, G. Degovics, P. Laggner, *Journal of Colloid and Interface Science*, 197(1)}, (1998) p. 1
- [27] T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, *Journal of Colloid and Interface Science*, 179, (1996) p. 488
- [28] P. Venema, T. Hiemstra, P.G. Weidler, W.H. van Riemsdijk, *Journal of Colloid and Interface Science*. 198(2), (1998) p. 282
- [29] V. Arregui, A. Gordon, G Steintveit, *Lead-Zinc-Tin*, 80, AIME 1980, S. 97-123, (1980)
- [30] J.E. Dutrizac, *Lead-Zinc-Tin*, 80, AIME 1980, S. 532-564, (1980)
- [31] S. Sudhölter, J. Krüger, K Neumann, *Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Oberflächennahe umweltrelevante Prozesse*, 27./28.11.1997, Tagungsband, V.1, 1-15, (1997)
- [32] J. Göttlicher, B. Gasharova, M. Pohlmann, *Schriftenreihe des Universitätszentrums für Umweltwissenschaften, Halle, im Druck, (2000)*
- [33] H.-Y. Holman, D. Perry, M. Martin, G. Lamble, W. McKinney, J. Hunter-Cevera, *Geomicrobiology Journal*, 16, 307-324, (1999)
- [34] B. Gasharova, J. Göttlicher, *Chemical Geology, in Vorbereitung*