

Tagungsbeitrag zu: DBG-Jahrestagung  
Titel der Tagung: Böden – Lebensgrundlage und Verantwortung  
7.-12. September 2013, Rostock  
Berichte der DBG (nicht begutachtete online-Publikation)  
<http://www.dbges.de>

## Kann Röntgenfotoelektronenspektroskopie (XPS) Veränderungen der Benetzungseigenschaften von biogeochemischen Grenzflächen chemisch charakterisieren?

Susanne K. Woche\*, Marc-O. Göbel\*, Georg Guggenberger\*, Daniel Tunega<sup>#</sup>, Christina Ganz\*, Jörg Bachmann\*

### Zusammenfassung

An Chronosequenz- und durch Wärmebehandlung veränderten Proben konnte gezeigt werden, dass Änderungen in den Benetzungseigenschaften der biogeochemischen Grenzflächen mit charakteristischen Änderungen im XPS-Spektrum verbunden sind.

*Schlüsselworte:* biogeochemische Grenzflächen, Benetzungseigenschaften, Röntgenfotoelektronenspektroskopie (XPS)

### 1 Motivation: Bedeutung biogeochemischer Grenzflächen

Biogeochemische Grenzflächen, bzw. Grenzschichten (BGIs) bilden die Porenoberfläche und sind so der Bereich des Bodens, der mit der flüssigen Phase in direkten Kontakt tritt. Hier finden Sorptions- und Desorptionsprozesse an Partikeloberflächen statt. BGIs als Schicht um die Bodenpartikel unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung mehr oder weniger deutlich von der des Partikels. Sie bestehen aus anorganischen und orga-

nischen, d.h. polaren und nicht-polaren Verbindungen (Abb. 1). Ein entscheidender Faktor für alle BGI-Prozesse sind die Benetzungseigenschaften, die wiederum von der Art der funktionellen Gruppen (polar, nicht-polar) abhängen. Die Dicke von BGIs reicht bis in den  $\mu\text{m}$ -Bereich (Rennert et al., 2012), wobei aber die Benetzungseigenschaften nur von Art und Orientierung der funktionellen Gruppen der äußersten Schicht (1 nm, „Kontaktwinkel-Grenzschicht“ (CA<sub>GS</sub>), Ferguson and Whitesides, 1992) bestimmt werden. Damit kann nur eine chemische Oberflächenanalyse Benetzungseigenschaften und chemische Zusammensetzung der BGI korrelieren. Gängige Techniken wie EDX und ATR-FTIR allerdings erfassen mit einer Analysentiefe von ca. 1  $\mu\text{m}$  neben der CA-GS einen deutlich zu großen Bereich der BGI. Röntgenfotoelektronenspektroskopie (XPS) mit einer Analysentiefe von maximal 10 nm dagegen stellt eine viel versprechende Alternative dar.

Im Folgenden soll an zwei Probensätzen der Zusammenhang zwischen Benetzungseigenschaften und chemischer Zusammensetzung von BGIs getestet werden.

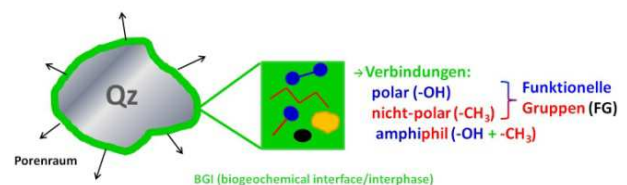


Abb. 1: Schematischer Aufbau von BGIs.

### 2 Methodik

#### 2.1 Benetzungseigenschaften

Die Benetzungseigenschaften wurden über den Kontaktwinkel (CA; Abb. 2) charakterisiert. Mit einem Kontaktwinkelmikroskop mit Videokamera (OCA20, DataPhysics, Filderstadt, Deutschland) wird der CA 33<sup>ms</sup> (initialer CA), 1000 ms und 5000 ms nach Aufsetzen eines Wassertropfens bestimmt („Sessile Drop Method“). Die Auswertung mehrerer Zeitpunkte erlaubt eine Abschätzung der Stabilität des CA als Funktion der Zeit.

\*Institut für Bodenkunde, Leibniz Universität Hannover, Herrenhäuser Str. 2, 30419 Hannover

<sup>#</sup>Institut für Bodenforschung, Universität für Bodenkultur, Peter-Jordan-Str. 82, 1190 Wien  
e-mail: [woche@ifbk.uni-hannover.de](mailto:woche@ifbk.uni-hannover.de)



Abb. 2: Kontaktwinkel CA (Sessile Drop Method SDM).

## 2.2 Röntgenfotoelektronenspektroskopie (XPS)

Beschuss der Probenoberfläche mit Röntgenstrahlen resultiert in der Emission von Fotoelektronen (Abb. 3). Die Bindungsenergie (BE) der Fotoelektronen ist elementspezifisch, wobei der genaue Wert eine Funktion des Bindungspartners und auch des Oxidationszustandes ist. Da ab einer Emissionstiefe von >10 nm die Fotoelektronen unelastisch gestreut werden, liegt die XPS-Analysetiefe bei maximal 10 nm, was neben der CA\_GS einen deutlich geringeren Bereich der gesamten BGI erfasst als EDX oder ATR-FTIR.

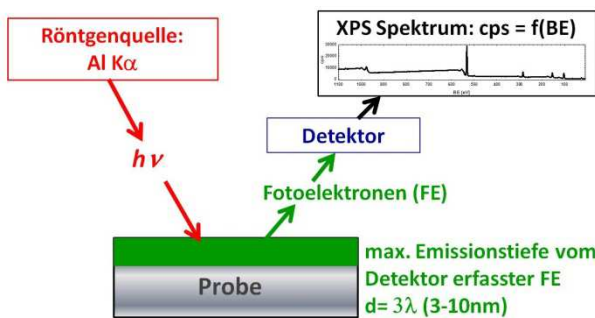


Abb. 3: Funktionsprinzip des XPS.

Aufgenommen werden können Survey-Spektren über den gesamten Energiebereich (Abb. 4) oder hoch aufgelöste Elementspektren.

Für die Auswertung wurden Survey-Spektren auf den Si 2p-Peak korrigiert (103 eV, Quarz) und auf O 1s normiert.

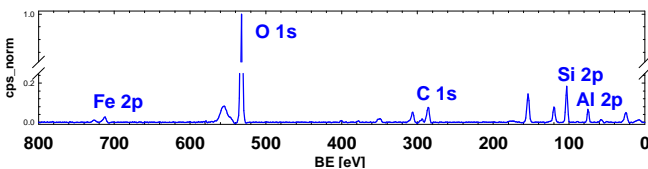


Abb. 4 XPS-Survey-Spektrum mit Kennzeichnung der Hauptkomponenten. Weitere Elemente sind N, Ca, K und Mg.

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Chronosequenz: BGI-Entwicklung

Das Vorfeld des Damma-Gletschers wurde in verschiedenen Abständen vom Gletscherrand entsprechend einer Chronosequenz von 0-120 Jahren beprobt (Schurig et al., 2013). Der CA steigt als Funktion des Bodenalters (Abb. 5). Die XPS-Spektren zeigen vor allem zunehmende C und N- und abnehmende K-Konzentrationen als Funktion des Bodenalters (Abb. 6).

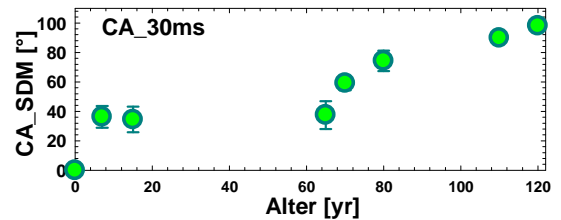


Abb. 5: Initialer CA (30 ms) als Funktion des Alters.

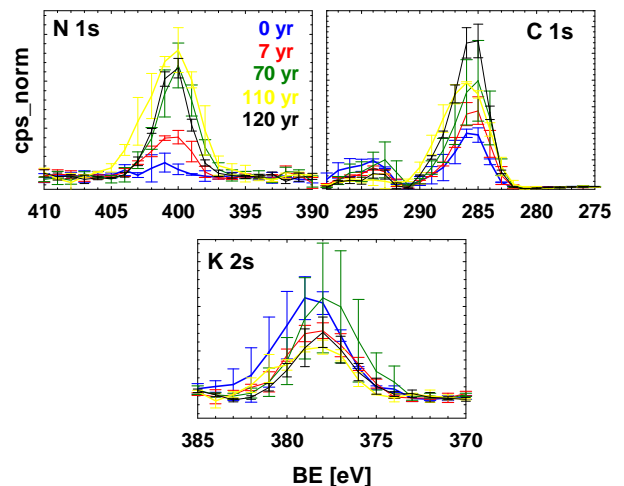


Abb. 6: XPS-Survey-Spektren: N-, C- und K-Peak als Funktion des Alters.

### 3.2 Wärmebehandlung: Veränderung der BGI

Nach 24 h bei 105°C ändern sich die Benetzungseigenschaften eines sandigen Podsoles deutlich, indem der CA nicht nur ansteigt, sondern vor allem stabiler wird (Abb. 7). Das XPS-Spektrum zeigt eine gegenüber dem Ausgangsmaterial höhere C-Konzentration bei unveränderter N-Konzentration (Abb. 8), was zu einem Anstieg des C/N- und einer Abnahme des O/C-Verhältnisses führt.

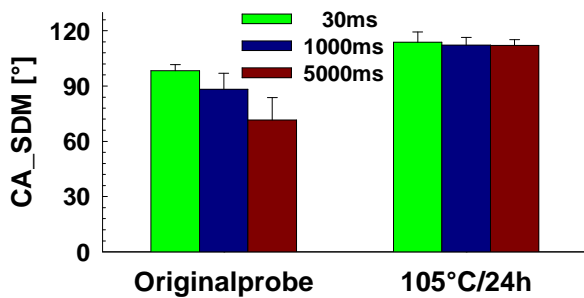


Abb. 7: CA vor und nach 105°C/24 h.

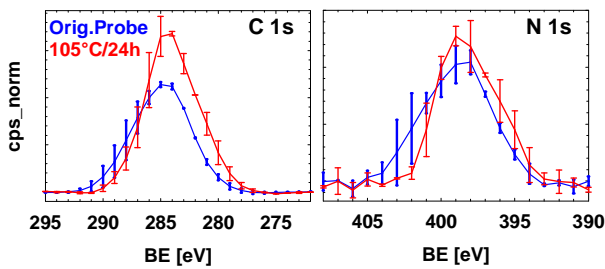


Abb. 8: XPS-Survey-Spektren: C- und N-Peak vor und nach 105°C/24 h.

## 5 Fazit und Ausblick

Mit einer Analysentiefe von maximal 10 nm erlaubt XPS die chemische Charakterisierung der obersten Schicht biogeochemischer Grenzflächen, die nur wenig dicker ist als der für die Benetzungseigenschaften relevante Bereich (1 nm). Tatsächlich sind Änderungen in den Benetzungseigenschaften mit Änderungen im XPS-Spektrum, also Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der obersten 10 nm verbunden. Die gefundenen Beziehungen müssen an weiteren Proben verschiedener Körnung überprüft werden. Auch fehlt vor allem noch die Anpassung des C-Peaks zur Bestimmung des Anteils von C in polarer (z.B. COO<sup>-</sup>) und nicht-polarer (z.B. CH<sub>3</sub>) Bindung.

## Literatur

Ferguson GS and Whitesides GM. 1992. *In* Modern Approaches to Wettability Theory and Applications, Malcolm E. Schrader, George Loeb eds., Plenum Press New York, 1992.

Rennert T, Totsche KU, Heister K, Kersten M, Thieme J. 2012. Advanced spectroscopic, microscopic, and tomographic characterization techniques to study biogeochemical interfaces in soil. *J Soils Sediments* 12: 3–23.

Schurig Ch., Smittenberg RH, Berger J, Kraft F, Woche SK, Goebel M-O, Heipieper HJ, Miltner A, Kaestner M. 2013. Microbial cell-envelope fragments and the formation of soil organic matter: a case study from a glacier forefield. *Biogeochem.* 113: 595–612.