

# **Der Einfluss der Koordination von Spurenelementen in silikatischen und aluminosilikatischen Schmelzen auf Elementverteilungsprozesse in magmatischen Systemen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

„doctor rerum naturalium“

(Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdiziplin „Mineralogie“

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Potsdam

von

Dipl.-Min. Sebastian Simon

Potsdam, den 20.06.2016



1. **Gutachter:** Prof. Dr. Max Wilke
2. **Gutachter:** Prof. Dr. Sandro Jahn
3. **Gutachter:** Prof. Stephan Klemme, PhD
4. **Mitglied der Prüfungskommision / Vorsitz:** apl. Prof. Edward Sobel, PhD
5. **Mitglied der Prüfungskommision:** Prof. Dr. Patrick O'Brien
6. **Mitglied der Prüfungskommision:** Prof. em. Dr. Roland Oberhänsli

Unterschrift des Promotionsausschuss :



*„Auskünfte aus erster Hand gibt nur die Natur selbst. Sie ist also zu befragen, will man nicht zeitlebens am Krückstock von Autoritäten humpelnd lernen.“*

Roger Bacon, Mönch, Oxford, 13. Jh.



## Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die beigefügte Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet.

Ich versichere außerdem, dass ich die beigefügte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und, dass diesem Promotionsverfahren kein endgültig gescheitertes Promotionsverfahren vorausgegangen ist.

Postdam, den 20.06.2016

Sebastian Simon



## Danksagung

Eine wissenschaftliche Arbeit ist nie das Werk einer einzelnen Person, deshalb ist es jetzt an der Zeit, mich bei allen Menschen zu bedanken, die mir die Erstellung meiner Dissertation ermöglicht haben. Meinem Doktorvater Prof. Dr. Max Wilke danke ich zu allererst recht herzlich, weil er mir dieses überaus interessante Thema zur Verfügung gestellt hat und mich zu jeder Zeit mit seinem unerschöpflichen Fundus an thematischen und wissenschaftlichen Hinweisen stets in neue Sphären gelenkt hat.

Meinen wissenschaftlichen Kollegen am GFZ Potsdam, Prof. Dr. Sandro Jahn, Dr. Christian Schmidt, Dr. Ilya Veksler, Dr. Sergio Speziale, Dr. Georg Spiekermann, Dr. Julien Dubrail und Dr. Volker Haigis danke ich für die immer zielführenden Diskussionen, durch die ich im Laufe der Zeit meine naturwissenschaftliche Sichtweise erweitern konnte. Ebenso gilt mein Dank dem technischen Personal, Reiner Schulz, Hans Peter Nabein, die mir bei den Experimenten Hilfestellung gewährt haben, sowie Oona Applet die für mich die Mikrosondenmessungen durchgeführt hat. Weiterhin möchte ich mich besonders bei den Kollegen vom ESRF (European Synchrotron Research Facility ) in Grenoble, Dr. Kristina Kvashina und Dr. Pieter Glatzel von Beamline ID 26, sowie den Kollegen vom DESY (Deutschen Elektronen Synchrotron) in Hamburg, Dr. Roman Chernikov und Dr. Edmund Welter von Beamline C und Dr. Wolfgang Caliebe von Beamline W, für ihre Zeit und Unterstützung während den Messung bedanken.

Nicht minder aufreibend waren die vergangenen Jahre für meine Familie, die mich in allen Phasen mit jeder möglichen Unterstützung bedacht haben. Besonders möchte ich mich bei meinen Großeltern bedanken, die leider das Ende der Dissertation nicht mehr erleben konnten.



## Kurzfassung

Das Wissen um die lokale Struktur von Seltenen Erden Elementen (SEE) in silikatischen und aluminosilikatischen Schmelzen ist von fundamentalem Interesse für die Geochemie der magmatischen Prozesse, speziell wenn es um ein umfassendes Verständnis der Verteilungsprozesse von SEE in magmatischen Systemen geht. Es ist allgemein akzeptiert, dass die SEE-Verteilungsprozesse von Temperatur, Druck, Sauerstoffugazität (im Fall von polyvalenten Kationen) und der Kristallchemie kontrolliert werden. Allerdings ist wenig über den Einfluss der Schmelzzusammensetzung selbst bekannt. Ziel dieser Arbeit ist, eine Beziehung zwischen der Variation der SEE-Verteilung mit der Schmelzzusammensetzung und der Koordinationschemie dieser SEE in der Schmelze zu schaffen.

Dazu wurden Schmelzzusammensetzungen von Prowatke und Klemme (2005), welche eine deutliche Änderung der Verteilungskoeffizienten zwischen Titanit und Schmelze ausschließlich als Funktion der Schmelzzusammensetzung zeigen, sowie haplogranitische bzw. haplobasaltische Schmelzzusammensetzungen als Vertreter magmatischer Systeme mit La, Gd, Yb und Y dotiert und als Glas synthetisiert. Die Schmelzen variierten systematisch im Aluminiumsättigungsindex (ASI), welcher bei den Prowatke und Klemme (2005) Zusammensetzungen einen Bereich von 0.115 bis 0.768, bei den haplogranitischen Zusammensetzungen einen Bereich von 0.935 bis 1.785 und bei den haplobasaltischen Zusammensetzungen einen Bereich von 0.368 bis 1.010 abdeckt. Zusätzlich wurden die haplogranitischen Zusammensetzungen mit 4 % H<sub>2</sub>O synthetisiert, um den Einfluss von Wasser auf die lokale Umgebung von SEE zu studieren. Um Informationen über die lokalen Struktur von Gd, Yb und Y zu erhalten wurde die Röntgenabsorptionsspektroskopie angewendet. Dabei liefert die Untersuchung der Feinstruktur mittels der EXAFS-Spektroskopie (engl. Extended X-Ray Absorption Fine Structure) quantitative Informationen über die lokale Umgebung, während RIXS (engl. resonant inelastic X-ray scattering), sowie die daraus extrahierte hoch aufgelöste Nahkantenstruktur, XANES (engl. X-ray absorption near edge structure) qualitative Informationen über mögliche Koordinationsänderungen von La, Gd und Yb in den Gläsern liefert. Um mögliche Unterschiede der lokalen Struktur oberhalb der Glastransformationstemperatur ( $T_G$ ) zur Raumtemperatur zu untersuchen, wurden exemplarisch Hochtemperatur Y-EXAFS Untersuchungen durchgeführt.

Für die Auswertung der EXAFS-Messungen wurde ein neu eingeführter Histogramm-Fit verwendet, der auch nicht-symmetrische bzw. nicht-gaußförmige Paarverteilungsfunktionen beschreiben kann, wie sie bei einem hohen Grad der Polymerisierung bzw. bei hohen Temperaturen auftreten

können. Die Y-EXAFS-Spektren für die Prowatke und Klemme (2005) Zusammensetzungen zeigen mit Zunahme des ASI, eine Zunahme der Asymmetrie und Breite der Y-O Paarverteilungsfunktion, welche sich in sich in der Änderung der Koordinationszahl von 6 nach 8 und einer Zunahme des Y-O Abstand um  $0.13\text{\AA}$  manifestiert. Ein ähnlicher Trend lässt sich auch für die Gd- und Yb-EXAFS-Spektren beobachten. Die hoch aufgelösten XANES-Spektren für La, Gd und Yb zeigen, dass sich die strukturellen Unterschiede zumindest halb-quantitativ bestimmen lassen. Dies gilt insbesondere für Änderungen im mittleren Abstand zu den Sauerstoffatomen. Im Vergleich zur EXAFS-Spektroskopie liefert XANES jedoch keine Informationen über die Form und Breite von Paarverteilungsfunktionen. Die Hochtemperatur EXAFS-Untersuchungen von Y zeigen Änderungen der lokalen Struktur oberhalb der Glasübergangstemperatur an, welche sich vordergründig auf eine thermisch induzierte Erhöhung des mittleren Y-O Abstandes zurückführen lassen. Allerdings zeigt ein Vergleich der Y-O Abstände für Zusammensetzungen mit einem ASI von 0.115 bzw. 0.755, ermittelt bei Raumtemperatur und  $T_G$ , dass der im Glas beobachtete strukturelle Unterschied entlang der Zusammensetzungsserie in der Schmelze noch stärker ausfallen kann, als bisher für die Gläser angenommen wurde.

Die direkte Korrelation der Verteilungsdaten von Prowatke und Klemme (2005) mit den strukturellen Änderungen der Schmelzen offenbart für Y eine lineare Korrelation, wohingegen Yb und Gd eine nicht lineare Beziehung zeigen. Aufgrund seines Ionenradius und seiner Ladung wird das 6-fach koordinierte SEE in den niedriger polymerisierten Schmelzen bevorzugt durch nicht-brückenbildende Sauerstoffatome koordiniert, um stabile Konfigurationen zu bilden. In den höher polymerisierten Schmelzen mit ASI-Werten in der Nähe von 1 ist 6-fache Koordination nicht möglich, da fast nur noch brückenbildende Sauerstoffatome zur Verfügung stehen. Die Überbindung von brückenbildenden Sauerstoffatomen um das SEE wird durch Erhöhung der Koordinationszahl und des mittleren SEE-O Abstandes ausgeglichen. Dies bedeutet eine energetisch günstigere Konfiguration in den stärker depolymerisierten Zusammensetzungen, aus welcher die beobachtete Variation des Verteilungskoeffizienten resultiert, welcher sich jedoch für jedes Element stark unterscheidet. Für die haplogranitischen und haplobasaltischen Zusammensetzungen wurde mit Zunahme der Polymerisierung auch eine Zunahme der Koordinationszahl und des durchschnittlichen Bindungsabstands, einhergehend mit der Zunahme der Schiefe und der Asymmetrie der Paarverteilungsfunktion, beobachtet. Dies impliziert, dass das jeweilige SEE mit Zunahme der Polymerisierung auch inkompatibler in diesen Zusammensetzungen wird. Weiterhin zeigt die Zugabe von Wasser, dass die Schmelzen depolymerisieren,

was in einer symmetrischeren Paarverteilungsfunktion resultiert, wodurch die Kompatibilität wieder zunimmt.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Veränderungen der Schmelzzusammensetzungen in einer Änderung der Polymerisierung der Schmelzen resultieren, die dann einen signifikanten Einfluss auf die lokale Umgebung der SEE hat. Die strukturellen Änderungen lassen sich direkt mit Verteilungsdaten korrelieren, die Trends unterscheiden sich aber stark zwischen leichten, mittleren und schweren SEE. Allerdings konnte diese Studie zeigen, in welcher Größenordnung die Änderungen liegen müssen, um einen signifikanten Einfluss auf den Verteilungskoeffizienten zu haben. Weiterhin zeigt sich, dass der Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die Verteilung der Spurenelemente mit Zunahme der Polymerisierung steigt und daher nicht vernachlässigt werden darf.



## Abstract

Knowledge of the local structure around rare earth elements (REE) in silicate and aluminosilicate melts is of fundamental interest for the geochemistry of magmatic processes, particularly for comprehensive understanding of the partitioning processes of REE in magmatic systems. It is generally accepted that mineral-melt partitioning of REE's is controlled by temperature, pressure, oxygen fugacity (in case of polyvalent cations) and crystal chemistry but less is known about the influence of the melt composition. The aim of this thesis is to establish a relationship between the variation of the REE distribution with the melt composition and the coordination chemistry of this REE in the melt.

For this purpose, melt compositions used by Prowatke und Klemme (2005) which show a significant change in the partitioning coefficients between titanite and melt exclusively as a function of melt composition as well as haplogranitic and haplobasaltic melt compositions as a representative of the magmatic systems were doped with La, Gd, Yb and Y and synthesized as glass. The melt compositions systematically vary in aluminum saturation index (ASI), from 0.115 to 0.768 for the Prowatke und Klemme (2005) compositions, from 0.935 to 1.785 for the the haplogranitic composition and from 0.368 to 1.010 for the haplobasaltic composition. Moreover, haplogranitic compositions were synthesized with 4 wt% H<sub>2</sub>O to study the influence of water on the local structure of REE. To gather information about the local structure of Gd, Yb and Y x-ray absorption spectroscopy was used. While extended x-ray absorption fine structure spectroscopy was used to gather quantitative information of the locale structure around the REE, resonate inelastic x-ray scattering (RIXS) and the extracted high resolution x-ray absorption near edge structure (XANES) was used to gather additional qualitative information on the local environment of La, Gd and Yb in the glasses. Additional high temperature in situ Y-EXAFS was performed to prove, if the local structure of Y above transition region ( $T_G$ ) corresponds to the local structure in the quenched melts.

For the analysis of the EXAFS data a new histogram fit was used, which could describe a non-symmetric respectively non-Gauss-shape pair distribution function, as they may occur with a high degree of polymerization or at high temperatures. The results for Y in the Prowatke und Klemme (2005) compositions show an increase of the width and skewness of the Y-O pair distribution function with increasing polymerization, which goes along with an increase of the coordination number from 6 to 8 while average bond length increases by 0.13 Å. A similar trend is also observed for Gd- and Yb-EXAFS spectra. Furthermore, the high resolution XANES for La, Gd and Yb show that structural difference could be revealed, at least half qualitative,

in particular for changes of the average bond length to the oxygen atoms. However, compared to the EXAFS method, this method does not provide information about the shape and width of pair distribution functions. The high temperature EXAFS investigation of Y reveal no significant changes in the local structure above  $T_G$  except for the thermally induced increase in the average Y-O distance. A comparison of the Y-O distances for compositions with an ASI of 0.115 and 0.755 determined at room temperature and  $T_G$  indicated that the structural changes in the glass along one composition series could be even stronger in the melts.

The direct correlation of the partitioning coefficient from Prowatke und Klemme (2005) with the structural changes in the glass reveals for Y a linear correlation, whereas Yb and Gd show a nonlinear relationship. Because of its ionic radius and charge, the REE is preferably 6-fold coordinated by non-bridging oxygen in low polymerized melts to form stable configurations. In highly polymerized melts with an ASI close to 1, 6-fold coordination is not possible because almost only bridging oxygens are available. The over bonding of bridging oxygen atoms around the REE will be compensated via increasing coordination number and the average REE-O distance. This means that the configuration in the more depolymerized compositions is energetically more favorable, so that the observed variation of the partitioning coefficient results from these differences, which is eventually different for each element. For the haplogranitic and haplobasaltic compositions an increase of the skewness and the asymmetry of the pair distribution function with increase of polymerization of the melt was observed which result in an increase of the coordination number and average distance. This implies, that the respective REE is also getting more incompatible with the increase of the asymmetry in this compositions. Furthermore, the addition of water shows that the melts depolymerize, which resulted in a more symmetrical pair distribution function by which the compatibility increases again.

Finally, the changes in melt composition result in a change of the polymerization of the melt, which has a significant impact on the local environment of the REE. The structural changes can be directly correlated with distribution data, but the trends differ significantly between light, medium and heavy REE . However, this study was able to show what structural change is required to have a significant impact on the partition coefficient. Furthermore, the influence of melt composition on the distribution of trace elements increase with increase of polymerization and should therefore not be neglected .

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>xv</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xvii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Spurenelementverteilung zwischen Kristall und Schmelze . . . . .	1
1.1.1 Struktur von Gläsern und Schmelzen . . . . .	2
1.1.2 Einfluss der Kristallchemie auf die Spurenelementverteilung . . .	5
1.1.3 Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die Spurenelementverteilung . . . . .	7
1.1.4 Koordinationschemie von Spurenelementen in Gläsern und Schmelzen . . . . .	8
1.2 Ziel dieser Arbeit . . . . .	11
<b>2 Methoden und Experimente</b>	<b>13</b>
2.1 Röntgenabsorptionspektroskopie . . . . .	13
2.1.1 Theoretische Grundlagen von XAFS . . . . .	13
2.1.2 Messung der EXAFS-Spektren . . . . .	16
2.1.3 Präparation der Proben für die EXAFS Messung . . . . .	18
2.1.4 Auswertung der EXAFS-Spektren . . . . .	18
2.2 Resonante Inelastische Röntgenstreuung (RIXS) . . . . .	24
2.2.1 Theoretische Grundlagen von RIXS . . . . .	24
2.2.2 Aufnahme der RIXS Spektren von Modellsubstanzen und Gläsern	25
2.2.3 Normierung und Auswertung der XANES - Spektren . . . . .	27
2.3 Probenbeschreibung . . . . .	27
2.3.1 Modellsubstanzen . . . . .	28
2.3.2 Prowatke-und-Klemme-, Haplogranit-, Haplobasalt-Gläser . . . .	28
2.3.3 Kalzium-Alumino-Silikat-Gläser . . . . .	29
2.3.4 Wasserhaltige Haplogranit-Gläser . . . . .	29
2.4 Mikrosonde . . . . .	30

## INHALTSVERZEICHNIS

---

<b>3</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>31</b>
3.1	EXAFS-Spektroskopie . . . . .	31
3.1.1	Modellsubstanzen . . . . .	31
3.1.2	Gläser . . . . .	37
3.1.3	Hochtemperatur Y-EXAFS . . . . .	54
3.1.4	Wavelet-Analyse für ausgewählte Temperaturen . . . . .	64
3.2	XANES-Spektroskopie . . . . .	64
3.2.1	La-XANES . . . . .	64
3.2.2	Gd-XANES . . . . .	67
3.2.3	Yb-XANES . . . . .	69
<b>4</b>	<b>Diskussion</b>	<b>73</b>
4.1	Lokale Umgebung von Seltenen Erden in Gläsern und Schmelzen . . . . .	73
4.1.1	Einfluss der Konzentration auf die lokale Struktur von Y . . . . .	76
4.1.2	Lokale Struktur von Y, Yb und Gd in natürlichen Systemen . . . . .	77
4.1.3	Lokale Struktur von Y in Schmelzen - Unterschiede zum Glas . . . . .	78
4.2	Validierung der Strukturparameter mittels Bindungswalenz-Modell . . . . .	84
4.3	Hochauflösende XANES-Spektroskopie - ein Werkzeug für Einblicke in die lokale und elektronische Struktur . . . . .	86
4.4	Korrelation der strukturellen Parameter mit dem Verteilungskoeffizienten	90
4.5	Bedeutung für bisherige Vorhersagemodelle des Verteilungskoeffizienten	96
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>99</b>
	<b>Referenzen</b>	<b>103</b>
<b>A</b>	<b>Tabellen</b>	<b>111</b>
A.1	Mikrosonde . . . . .	111
A.2	Kristallstrukturdaten . . . . .	116
A.3	XANES-Fits . . . . .	120
A.4	EXAFS-Fits . . . . .	121
A.4.1	Y-EXAFS . . . . .	121
A.4.2	Yb-EXAFS . . . . .	124
A.4.3	Gd-EXAFS . . . . .	127
A.4.4	Konzentrationseffekt . . . . .	130
A.4.5	HT-Y-EXAFS . . . . .	131
A.5	Bond Valenz Summen . . . . .	137

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung des „lattice strain models“ . . . . .	6
2.1	Schematische Prozesse der Absorption von Röntgenstrahlung . . . . .	14
2.2	Absorptionsspektrum von $Y_2O_3$ . . . . .	15
2.3	Schema der Einfach- und Mehrfachstreuung . . . . .	16
2.4	Schematische Darstellung eines Histogramm-Fits . . . . .	20
2.5	Schematische Darstellung von RXES . . . . .	24
2.6	$La_2O_3$ RIXS und HR-XANES . . . . .	26
2.7	Exemplarische Auswertung der HR-XANES Spektren. . . . .	27
3.1	Y-EXAFS und FT der Modellsubstanzen. . . . .	32
3.2	Korrelation von R und N für Y-Modellsubstanzen. . . . .	33
3.3	Yb-EXAFS und FT der Modellsubstanzen . . . . .	34
3.4	Korrelation von R und N für Yb-Modellsubstanzen . . . . .	35
3.5	Gd-EXAFS und FT der Modellsubstanzen . . . . .	36
3.6	Korrelation R und N für Gd-Modellsubstanzen . . . . .	37
3.7	Y-EXAFS und FT der PK-Gläser. . . . .	38
3.8	Yb-EXAFS und FT der PK-Gläser. . . . .	39
3.9	Gd-EXAFS und FT der PK-Gläser. . . . .	39
3.10	Y-O Paarverteilungsfunktion der PK-Gläser. . . . .	40
3.11	Yb-O Paarverteilungsfunktion der PK-Gläser. . . . .	40
3.12	Gd-O Paarverteilungsfunktion der PK-Gläser. . . . .	41
3.13	Y-EXAFS und FT der CAS-Gläser. . . . .	42
3.14	Y-O Paarverteilungsfunktion der CAS-Gläser. . . . .	43
3.15	Y-EXAFS und FT der HPB-Gläser. . . . .	44
3.16	Yb-EXAFS und FT der HPB-Gläser. . . . .	45
3.17	Gd-EXAFS und FT der HPB-Gläser. . . . .	45
3.18	Y-O Paarverteilungsfunktion der ASI-Gläser. . . . .	46
3.19	Yb-O Paarverteilungsfunktion der HPB-Gläser. . . . .	46
3.20	Gd-O Paarverteilungsfunktion der HPB-Gläser. . . . .	46
3.21	Y-EXAFS und FT der wasserfreien und wasserhaltigen HPG-Gläser. . . .	49
3.22	Yb-EXAFS und FT der wasserfreien und wasserhaltigen HPG-Gläser. . .	50

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

3.23 Gd-EXAFS und Fourier-Transformation der wasserfreien und wasserhaltigen HPG-Gläser. . . . .	51
3.24 Y-O Paarverteilungsfunktion der HPG-Gläser. . . . .	52
3.25 Yb-O Paarverteilungsfunktion der HPG-Gläser. . . . .	52
3.26 Gd-O Paarverteilungsfunktion der HPG-Gläser. . . . .	53
3.27 Thermische Ausdehnung von $Y_2O_3$ - $k^3$ - gewichtete Y-EXAFS und Fourier-Transformation . . . . .	55
3.28 Thermische Ausdehnung von $Y_2O_3$ - Vergleich der Bindungsabstände . .	56
3.29 Vergleich der $k^3$ -gewichteten Y-EXAFS für ASI200 und ASI260 mit 0.5 M% bzw. 2 M% Y dotiert. . . . .	57
3.30 Thermische Ausdehnung von NS3 Glas . . . . .	59
3.31 Thermische Ausdehnung von Albit Glas . . . . .	60
3.32 Thermische Ausdehnung von ASI200 Glas . . . . .	62
3.33 Thermische Ausdehnung von ASI260 Glas . . . . .	63
3.34 Wavelet-Analyse von NS3 . . . . .	65
3.35 Wavelet-Analyse von Albit . . . . .	65
3.36 La-XANES der Modellsubstanzen und Gläser . . . . .	68
3.37 Gd-XANES der Modellsubstanzen und Gläser . . . . .	70
3.38 Yb-XANES der Modellsubstanzen . . . . .	72
4.1 Korrelation der strukturellen Parameter für Y in den PK-Gläsern mit deren D. . . . .	91
4.2 Korrelation der strukturellen Parameter für Yb in den PK-Gläsern mit deren D. . . . .	92
4.3 Korrelation der Breite der Paarverteilungsfunktion für Y, Yb und Gd mit dem ASI. . . . .	95

# Tabellenverzeichnis

2.1	Parameter Athena . . . . .	22
2.2	Untersuchte Modellsubstanzen. . . . .	28
A.1	Mikrosonde; PK-Gläser mit La + Yb . . . . .	111
A.2	Mikrosonde; PK-Gläser mit Gd +Y . . . . .	112
A.3	Mikrosonde; HPB-Gläser mit La +Gd . . . . .	112
A.4	Mikrosonde; HPB-Gläser mit Y +Yb . . . . .	112
A.5	Mikrosonde; CAS-Gläser mit Y . . . . .	113
A.6	Mikrosonde; HPG-Gläser mit La +Gd . . . . .	113
A.7	Mikrosonde; HPG-Gläser mit Y . . . . .	113
A.8	Mikrosonde; HPG-Gläser mit Yb . . . . .	113
A.9	Mikrosonde; H <sub>2</sub> O-HPG-Gläser mit Y . . . . .	114
A.10	Mikrosonde; H <sub>2</sub> O-HPG-Gläser mit Yb . . . . .	114
A.11	Mikrosonde; H <sub>2</sub> O-HPG-Gläser mit Gd . . . . .	114
A.12	Mikrosonde; Gläser vor HT-Experiment. . . . .	115
A.13	Mikrosonde; Gläser nach HT-Experiment. . . . .	115
A.14	Liste der Bindungsabstände aus der ICSD für Gd. . . . .	116
A.15	Liste der Bindungsabstände aus der ICSD für La. . . . .	117
A.16	Liste der Bindungsabstände aus der ICSD für Yb . . . . .	118
A.17	Liste der Bindungsabstände aus der ICSD für Y. . . . .	119
A.18	La-XANES; Fit-Ergebnisse. . . . .	120
A.19	Gd-XANES; Fit-Ergebnisse. . . . .	120
A.20	Yb-XANES; Fit-Ergebnisse. . . . .	120
A.21	EXAFS; Strukturparameter Y-Modesubstanzen. . . . .	121
A.22	EXAFS; Strukturparameter Y-PK-Gläser. . . . .	122
A.23	EXAFS; Strukturparameter Y-CAS-Gläser. . . . .	122
A.24	EXAFS; Strukturparameter Y-HPB-Gläser. . . . .	123
A.25	EXAFS; Strukturparameter Y-HPG-Gläser. . . . .	123
A.26	EXAFS; Strukturparameter Yb-Modellsubstanzen. . . . .	124
A.27	EXAFS; Strukturparameter Yb-PK-Gläser. . . . .	125
A.28	EXAFS; Strukturparameter Yb-HPB-Gläser. . . . .	125
A.29	EXAFS; Strukturparameter Yb-HPG-Gläser. . . . .	126

## TABELLENVERZEICHNIS

---

A.30 EXAFS; Strukturparameter Gd-Modellsubstanzen. . . . .	127
A.31 EXAFS; Strukturparameter Gd-PK-Gläser. . . . .	128
A.32 EXAFS; Strukturparameter Gd-HPB-Gläser. . . . .	128
A.33 EXAFS; Strukturparameter Gd-HPG-Gläser. . . . .	129
A.34 HT-EXAFS; Strukturparameter Y in PK-Gläsern - Konzentrationsvergleich. . . . .	130
A.35 HT-EXAFS; Strukturparameter von Y in $Y_2O_3$ - kumulanten Expansion. . . . .	131
A.36 HT-EXAFS; Strukturparameter Y in $Y_2O_3$ - Histogramm Fit. . . . .	132
A.37 HT-EXAFS; Strukturparameter Y in NS3. . . . .	133
A.38 HT-EXAFS; Strukturparameter Y in Albit. . . . .	134
A.39 HT-EXAFS; Strukturelleparameter Y in ASI200. . . . .	135
A.40 HT-EXAFS; Strukturparameter Y in ASI260. . . . .	136
A.41 Bond Valenz Summe der PK-Gläser . . . . .	137
A.42 Bond Valenz Summe der HPB-Gläser . . . . .	137
A.43 Bond Valenz Summe der CAS-Gläser . . . . .	138
A.44 Bond Valenz Summe der HPG-Gläser . . . . .	138

# 1

## Einleitung

### 1.1 Spurenelementverteilung zwischen Kristall und Schmelze

Die Messungen von Spurenelement-Konzentrationen in Mineralen, Schmelzen und Fluiden liefern wichtige Informationen, für das bessere Verständnis geochemischer und petrologischer Prozesse. Besonders hilfreich sind hierbei Spurenelement-Konzentrationen koexistierender Phasen. Der Gehalt, die An- bzw. Abreicherung von Spurenelementen (engl. trace element, TE) und deren Verteilungsgleichgewichte liefern grundlegende Erkenntnisse zur Genese des Universums, der terrestrischen Planeten und hilft, die Entstehung von metamorphen und magmatischen Gesteinen, sowie andere relevante petrologische Prozesse auf der Erde besser zu verstehen. Der Verteilungskoeffizient ( $D_{\text{Kristall/Schmelze}}$ ), der sich aus dem Quotienten der Konzentration des jeweiligen Spurenelementes im Kristall ( $c_{\text{Kristall}}$ ) zur Konzentration des Spurenelementes in der korrespondierenden Schmelze ( $c_{\text{Schmelze}}$ ) ergibt (Gl.1.1), ist der zentrale Parameter, um die chemische Verteilung des Spurenelements während geologisch relevanter Prozesse zu beschreiben (McIntire, 1963).

$$D_{\text{Kristall/Schmelze}} = \frac{c_{\text{Kristall}}}{c_{\text{Schmelze}}} \quad (1.1)$$

Der Einbau eines Elements in einen Kristall kann thermodynamisch als Mischkristallbildung beschrieben werden. In einer idealen Mischkristallbildung wird keine Mischungsenthalpie frei und die Aktivität des Elements (i) kann mittels des Raoult-Gesetzes (Gl.1.2) mit der Konzentration  $X_i$  (in m%) gleichgesetzt werden.

$$a_i = X_i \quad (1.2)$$

Wenn nun das Element mit dem Wirtskristall interagiert und dessen Eigenschaften beeinflusst, kommt es zum Anstieg bzw. Abfall der Aktivität  $a_i$  vom idealen Wert. Um diese Interaktion zu erfassen, wird der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i$  eingeführt (Gl.1.3).

$$a_i = \gamma_i X_i \quad (1.3)$$

## 1. EINLEITUNG

---

Bei sehr niedriger Konzentration wird das Spurenelement nun so fein dispergiert, dass dessen Anwesenheit die Eigenschaften des Wirtskristalls nicht weiter beeinflusst. Daraus resultiert, dass der Aktivitätskoeffizient konstant bleibt und die Aktivität des Spurenelements direkt proportional zur Konzentration ist. Diese einfache  $a$ - $X$ -Beziehung wird als Henry-Gesetz (Henry, 1803) bezeichnet und impliziert, dass ein Spurenelement im Wirtskristall einen Verteilungskoeffizienten unabhängig von dessen Konzentration besitzt. Wenn nun die Konzentration des Spurenelements einen kritischen Bereich überschreitet, verändert sich die lokale Umgebung um das Spurenelement im Wirtskristall und verursacht eine Abweichung vom Henry-Gesetz. Ist die Konzentration des Spurenelements größer als die, in dem das Henry-Gesetz gültig ist, dann hat ein Element einen Verteilungskoeffizienten, der abhängig von dessen Absolutkonzentration ist.

Im Zusammenhang mit der Definition des Verteilungskoeffizienten zwischen Kristall und Schmelze kann man weiterhin die Begriffe kompatibel und inkompatibel einführen. Kompatible Elemente sind jene, die durch  $(D_{\text{Kristall/Schmelze}}) > 1$  charakterisiert sind und somit stärker im Kristall angereichert, während inkompatible Elemente stärker in die Schmelze partitionieren und durch  $(D_{\text{Kristall/Schmelze}}) < 1$  charakterisiert sind.

### 1.1.1 Struktur von Gläsern und Schmelzen

Bis zum Ende des 19. Jahrhunderts wurde Glas als ein spezieller Festkörper angesehen, der aus einer schnell abgekühlten Schmelze entsteht. Allerdings waren der Zusammenhang und die zu Grunde liegenden Abläufe zwischen Kristall, Schmelze und Glas vollkommen unklar. Man wusste nur, dass die Neigung zur Glasbildung abhängig von der chemischen Zusammensetzung ist. Die systematischen Arbeiten von G. Tammann stellten einen Wendepunkt in der Glasforschung dar und trugen maßgeblich zum Verständnis der Vorgänge während des Glasübergangs bei. Während Tammann (1898a) das Verhältnis zwischen Glas und Kristall untersuchte, entdeckte er, dass die Kristallisation in zwei wesentlichen Schritten abläuft. Zum einen die initiale Keimbildung und zum anderen das Wachstum dieser Keime. Die beide Prozesse sind stark temperaturabhängig und zeigen eine parabelförmige Abhängigkeit zum Grad der Unterkühlung der Schmelze. In verschiedenen Abkühlungsexperimenten untersuchte Tammann (1898b) die Kinetik des Glasübergangs und fand heraus, dass die meisten Schmelzen Gläser bilden, wenn sie nur schnell genug abgekühlt werden. Ausgehend von dieser Beobachtung wurde die Neigung einer Schmelze, ein Glas zu formen, abhängig von der Kristallisationsbereitschaft gemacht und somit wurde ein Glas als eine nicht-kristalline, stark unterkühlte Schmelze definiert. Seit den 1920er Jahren ist es durch die Entdeckung der Röntgenbeugung von 1912 durch Max von Laue und die Entwicklung von Röntgenbeugungsmethoden durch Bragg und Bragg (1913) möglich, die Struktur von kristallinen und nicht-kristallinen Materialien zu bestimmen. Bereits 19 Jahre später veröffentlichte Zachariasen (1932) eine grundlegende Untersuchung zur Struktur von Gläsern mittels Röntgenbeugung. Ausgehend von nur geringen Energie- und Volumenunterschieden zwischen Kristall und Schmelze folgerte er, dass beide Phasen ähnliche strukturelle Grundbausteine besitzen

## 1.1 Spurenelementverteilung zwischen Kristall und Schmelze

---

müssen. Er erkannte, dass sich ein Glas bildet, wenn genug Kationen vorhanden sind, die in Sauerstofftetraedern bzw. Sauerstoffdreiecken koordiniert sind. Diese Koordinationspolyeder teilen sich die Ecken und bilden so ein ungeordnetes Netzwerk. Weiterhin erkannte er, dass zwei Kationen, die über ein Sauerstoffatom verbunden sind, keine weiteren Bindungen eingehen können. Daraus entwickelte er seine Netzwerkhypothese, welche 1934 von Warren experimentell bestätigt wurde. In den Untersuchungen zu  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Glas konnten Warren (1934) und Warren et al. (1936) bestätigen, dass Si vierfach und B dreifach mit Sauerstoff koordiniert ist. Untersuchungen an Natrium-Silikat-Gläsern zeigten, dass zwei unterschiedliche Arten von Sauerstoffen, abhängig von der Bindung zu einem oder zwei Kationen, in der Glasstruktur existieren. Diese Sauerstoffe wurden später als nicht-brückenbildende Sauerstoffe (engl. non bridging oxygens, NBO) bzw. als brückenbildende Sauerstoffe (engl. bridging oxygens; BO) bezeichnet. Warren und Pincus (1940) nutzten die Termini Netzwerkwandler und Netzworkebildner, um die Entmischung in binären Metalloxid- $\text{SiO}_2$ -Systemen in Bezug auf die Bindung von verschiedenen Kationen mit den NBO's zu diskutieren. Dabei erkannten sie, dass der bestimmende Faktor das Verhältnis von Ladung zu Ionenradius  $Z/r_c$  ist. Wenig später führte Dietzel (1942) die Bezeichnung Feldstärke (F) (Gleichung 1.4) ein, wobei Z die Ladung und d der Abstand zwischen Metallkation und Sauerstoff ist. Die Feldstärke wird hierbei benutzt, um die Funktion der jeweiligen Kationen im Glas zu bestimmen.

$$F = Z/d^2 \quad (1.4)$$

Dabei werden Kationen mit einer hohen Feldstärke von 1.4 bis 2.0 als Netzworkebildner bezeichnet, Kationen mit einer Feldstärke von 0.5 bis 1.0 besetzen eine intermediäre Stellung und Kationen mit einer geringen Feldstärke von 0.1 bis 0.4 erfüllen die Aufgabe der Netzwerkwandler. Stevels (1953, 1954) führte den Parameter NBO/T (nicht-brückenbildende Sauerstoffe pro tetraedrisch-koordiniertem Kation) ein und nutzte ihn, um den Grad der Polymerisierung der Schmelze und damit die Änderung von physikalischen Eigenschaften zu erklären. Wie sich später zeigte, ist das Netzwerkmodell von Zachariasen zu einfach, um die mittlere Ordnung der Schmelzstruktur zu erklären, jedoch liefert es für die Nahordnung eine gute Näherung.

Heute ist allgemein akzeptiert, dass Silikat-Schmelzen auf einem polymerisierten Netzwerk von an den Ecken miteinander verbundenen  $\text{SiO}_4^{-4}$  Tetraedern basieren. Der Grad der Polymerisierung hängt dabei stark von der Schmelzzusammensetzung (z.B. Mysen und Richet (2005)) ab und wird explizit vom Verhältnis der netzwerkmodifizierenden Kationen (z.B. Na, K, Ca und Mg) zu netzwerkbildenden Kationen (z.B. Si, Al) definiert. Die Berechnung des NBO/T ist ein simpler und einfacher Weg, um den Grad der Polymerisierung der Schmelze abzuschätzen (Mysen, 1995; Mysen et al., 1985). Der NBO/T wird mittels der Gleichung 1.5 berechnet, wobei NM die Anzahl der netzwerkmodifizierenden Kationen ist,  $T^{(3+)}$  beschreibt die Anzahl der tetraedrisch-koordinierten Kationen, deren Ladung mit Hilfe von Netzwerkwandlern wie  $\text{Al}^{3+}$  bzw.  $\text{Fe}^{3+}$  ausgeglichen werden und  $T^{4+}$  ist die Anzahl der verbleibenden Netzwerk-bildenden Kationen (z.B. Si).

## 1. EINLEITUNG

---

$$\text{NBO/T} = 2(\text{NM} - \text{T}^{3+})/\text{T}^{4+} \quad (1.5)$$

Zum Beispiel beschreibt ein  $\text{NBO/T}=0$  eine nominell voll polymerisierte Schmelze mit vier brückenbildenden Sauerstoffen um die tetraedrisch koordinierten Kationen, während ein  $\text{NBO/T}=4$  eine komplett depolymerisierte Schmelze mit vier nicht-brückenbildenden Sauerstoffen beschreibt. Allerdings sollte beachtet werden, dass der Parameter  $\text{NBO/T}$  aus der chemischen Zusammensetzung der Schmelze berechnet wird und auf vereinfachten Annahmen basiert. Es gibt einige Kationen, die sowohl als Netzwerkbildner als auch als Netzwerkwandler agieren können. Frühere Gleichungen zur Berechnung des  $\text{NBO/T}$  schließen beispielsweise Ti als netzwerkandelndes Kation mit ein. Farges et al. (1996b) berichten, dass die Koordinationszahl von Ti nicht konstant ist, sondern abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Schmelze von  $^{[4]}\text{Ti}$  nach  $^{[4-5]}\text{Ti}$  wechseln kann. Dies ist ein klarer Beweis dafür, dass sich Ti nicht wie ein normales netzwerkandelndes Kation verhält.

In Alumino-Silikatischen Schmelzen ist Al vordergründig  $^{[4]}\text{Al}$  koordiniert und agiert als netzwerkbildendes Kation. Es gibt aber andererseits auch Anzeichen dafür, dass in peraluminösen Zusammensetzungen ein kleiner Anteil von  $^{[5]}\text{Al}$  und  $^{[6]}\text{Al}$  auftreten kann (Neuville et al., 2006; Poe et al., 1992; Risbud et al., 1987; Stebbins et al., 2000). In stark peraluminösen Zusammensetzungen bildet  $^{[4]}\text{Al}$  Aluminium-Tri-Cluster, um die Ladung ohne Metall-Kationen zu kompensieren (Kubicki und Toplis, 2002; Stebbins et al., 2001; Thompson und Stebbins, 2011; Tossell und Horbach, 2005). Beide Beispiele zeigen, dass der Polymerisationsgrad von Schmelzen mit komplexer chemischer Zusammensetzung mit  $\text{NBO/T}$  nicht hinreichend beschrieben werden kann, insbesondere nicht bei komplexen Schmelzzusammensetzungen.

Ein weiteres Modell zur Beschreibung des Grades der Polymerisierung ist die Berechnung des Aluminium-Sättigungs-Indexes (engl. aluminium saturation index: ASI). Der ASI (siehe Gl. 1.6) beschreibt das molekulare Verhältnis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu den netzwerkandelnden Kationen (normalerweise Alkali- und Erdalkalielemente) (Zen, 1986). Bei einem konstanten Si/Al Verhältnis steigt der ASI bis zu einem Wert von eins (metaluminös) an und kann mit den oben genannten Argumenten als Näherungsparameter für den Grad der Polymerisierung genutzt werden.

$$\text{ASI} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO})} \quad (1.6)$$

Bei der Betrachtung spektroskopischer Daten von Gläsern und Schmelzen wird der Polymerisationsgrad anhand von Q-Spezies beschrieben (Mysen et al., 1985). Dabei geben  $\text{Q}^0$  bis  $\text{Q}^4$  die Anzahl der brückenbildenden Sauerstoffe im  $\text{SiO}_2$  Tetraeder an. Das bedeutet also, dass eine  $\text{Q}^0$  Spezies vier nicht-brückenbildende Sauerstoffe besitzt, während eine  $\text{Q}^4$ -Spezies vier brückenbildende Sauerstoffe aufweist.

### 1.1.2 Einfluss der Kristallchemie auf die Spurenelementverteilung

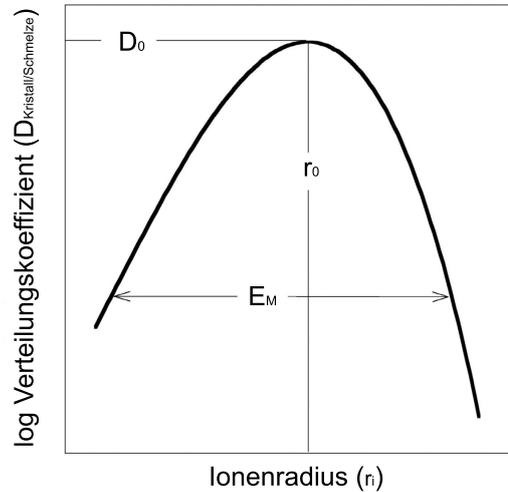
Die Verteilung von Spurenelementen zwischen Kristall und koexistierender Schmelze wird von chemischen und physikalischen Parametern beeinflusst. Um die grundlegenden Prozesse der Elementverteilung besser zu verstehen und richtig zu interpretieren, ist ein prinzipielles Verständnis dieser Parameter erforderlich. Temperatur (T) und Druck (p) sind wichtige physikalische Parameter und Faktoren, die die Elementverteilung steuern. Zu den chemischen Parametern gehört die Sauerstoffugazität ( $f(\text{O}_2)$ , unter geologische relevanten Bedingungen polyvalente Kationen), die Kristallchemie und die Schmelzzusammensetzung, die die Partitionierung von Spurenelementen zwischen Kristall und Schmelze beeinflussen. Einen umfassenden Überblick zu den bisherigen Verteilungsexperimenten der letzten Jahrzehnte liefert Green (1994).

Bereits Goldschmidt (1937) erkannte, dass die Kristallchemie einen wesentlichen Einfluss auf die Partitionierung von Spurenelementen hat. Er entdeckte, dass die Größe und die Ladung des substituierenden Atoms eine wichtige Rolle für die Kompatibilität des Spurenelements in einem Kristall spielen. Erst Onuma et al. (1968) zeigten, dass es eine parabolische Abhängigkeit des  $D_{\text{Kristall/Schmelze}}$  vom Ionenradius des Spurenelementes für eine Kristallart besteht. Sie zeigten für ihr Bronzit/Schmelze Verteilungsexperiment, dass das Maximum der Parabel mit dem Ionenradius von Mg übereinstimmt. In diesem Fall sitzt Mg auf dem sechsfach koordinierten Oktaeder Gitterplatz im Bronzit, an dem auch das Spurenelement eingebaut wird. Je mehr der Ionenradius des Spurenelements sich an den Ionenradius von Mg annähert, desto kompatibler wird das Spurenelement im Bronzit. Diese Beobachtung führte schließlich zur Entwicklung des Modells von Blundy und Wood (1994), welches die Korrelation zwischen dem idealen Verteilungskoeffizient ( $D_i$ ) und dem Ionenradius des Spurenelements mit der idealen Größe des Gitterplatzes verbindet und somit die Berechnung der Kompatibilität des jeweiligen Spurenelements im Kristall erlaubt. Die Variationen von  $D_i$  wurden dabei mittels des sogenannten „lattice strain models“, eingeführt von Brice (1975), erklärt. In diesem Modell wird die Energie, die für die elastische Deformation ( $\Delta G_{\text{Strain}}$ ) des Gitterplatzes benötigt wird, durch die Abweichung des Ionenradius ( $r_i$ ) des zu betrachtenden Spurenelements (i) vom Idealradius ( $r_0$ ) für diesen Gitterplatz, als kontrollierender Parameter für die Elementverteilung benutzt. Dabei ist  $N_A$  die Avogadro Konstante und  $E_M$  das Elastizitätsmodul dieses Gitterplatzes (Gleichung 1.7).

$$\Delta G_{\text{Strain}} = 4\pi N_A E_M \left[ \frac{1}{2} r_0 (r_i - r_0)^2 + \frac{1}{3} (r_i - r_0)^3 \right] \quad (1.7)$$

Für eine Flüssigkeit, in diesem Fall die Schmelze, ist das Elastizitätsmodul und das Schermodul gleich null, so dass keine elastische Deformation für die Substitution von i in der Schmelze stattfindet. Der Verteilungskoeffizient von i,  $D_i (= [i]_{\text{Kristall}} / [i]_{\text{Schmelze}})$  kann daher in Zusammenhang mit  $D_0$ , dem Verteilungskoeffizient für ein Kation (0) mit der selben Ladung und dem Radius  $r_0$ , mittels der Gleichung:

## 1. EINLEITUNG



**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung des „lattice strain model“ zur Spurenelementverteilung. Für ein isovalentes Kation mit dem Radius  $r_i$  kann der Verteilungskoeffizient  $D_i$  mit Hilfe von drei Parametern beschrieben werden:  $r_0$  idealer Kationenradius, die elastische Verzerrung des Kristallgitters (repräsentiert durch das E-Modul  $E_M$ , welche durch Kationen, die größer bzw. kleiner als  $r_0$  hervorgerufen wird) und den idealen Verteilungskoeffizienten  $D_0$  für  $r_0$ . Hierfür liefert Gleichung 1.9 die mathematische Beschreibung.

$$i_{\text{Schmelze}} + 0_{\text{Kristall}} = i_{\text{Kristall}} + 0_{\text{Schmelze}} \quad (1.8)$$

gebracht werden. Ausgehend von der Annahme, dass keine Deformation des Gitterplatzes während der Substitution von  $i$  durch  $0$  stattfindet und dadurch der Aktivitätskoeffizient in der Schmelze konstant bleibt, hängt der Verteilungskoeffizient  $D_i$  nur von  $D_0$  und  $\Delta G_{\text{Strain}}$  ab.

$$D_i = D_0 \times \exp \left( \frac{-4\pi N_A E \left[ \frac{1}{2} r_0 (r_i - r_0)^2 + \frac{1}{3} (r_i - r_0)^3 \right]}{RT} \right) \quad (1.9)$$

Gleichung 1.9 resultiert nun für isovalente Kationen in einer parabolischen Beziehung zwischen dem Verteilungskoeffizienten ( $D_i$ ) und dem Kationenradius ( $r_i$ ) für ein Kristall-Schmelz-Paar, welche durch ein effektives E-Modul ( $E$ ), einen Idealverteilungskoeffizient  $D_0$  und den idealen Kationenradius  $r_0$  beschrieben wird.

In Abbildung 1.1 ist diese Beziehung schematisch dargestellt. Dabei hat das ideale Kation einen Radius  $r_0$  und einen Verteilungskoeffizienten  $D_0$ , der dem Maximum des Peaks entspricht. An diesem Punkt hat das Kation genau die Größe, die im Kristallgitter zur Verfügung steht und kann so ohne Verzerrung des Kristallgitters eingebaut werden. Weicht der Kationenradius  $r_i$  von  $r_0$  ab, nimmt der Verteilungskoeffizient  $D_i$  zu. Der

## 1.1 Spurenelementverteilung zwischen Kristall und Schmelze

Parameter  $r_0$  hängt nur von der Kristallstruktur ab, während  $E_M$  abhängig von Druck ( $p$ ), Temperatur ( $T$ ), Sauerstoff fugazität ( $f(O_2)$ ) und Kristallchemie ist. Das „lattice strain model“ wurde von vielen Autoren benutzt, um Spurenelementverteilungen zwischen unterschiedlichsten Kristallen und Schmelzen zu interpretieren bzw. vorherzusagen (Klemme und Dalpé (2003); Klemme et al. (2002); Van Westrenen et al. (1999); Wood und Blundy (1997)). Es lässt sich dabei beobachten, dass der Parameter  $D_0$  abhängig von der Zusammensetzung der Schmelze ist, eine explizite Beziehung zur Schmelzzusammensetzung wurde aber nicht aufgestellt. In den folgenden Arbeiten wurde das „lattice strain model“ weiter verfeinert und eine maßgebliche Verbesserung durch die Integration der Mg-Konzentration in der Schmelze erreicht (van Westrenen et al., 2001; Wood und Blundy, 1997). Dieses spezielle Modell ist allerdings nur für spezifische Austauschreaktionen von Seltenen Erden Elementen, Sc und Y zwischen Klinopyroxen bzw. Granat und wasserfreien Silikatschmelzen, die auf 6-Sauerstoff Schmelzkomponenten wie zum Beispiel  $CaMgSi_2O_6$ ,  $NaAl_2O_6$  bzw.  $Mg_3Si_{1.5}O_6$  etc., basieren, gültig.

### 1.1.3 Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die Spurenelementverteilung

Die physikalischen und chemischen Einflussfaktoren auf die Spurenelementverteilung wie  $p$ ,  $T$ ,  $f(O_2)$  und Kristallchemie wurden in den bisherigen Arbeiten ausführlich untersucht. Blundy und Wood (2003) haben in einem Übersichtsartikel den Einfluss der einzelnen Faktoren aufgeführt, einzig der Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die Elementverteilung ist noch nicht hinreichend geklärt. Einige Untersuchungen zeigen bereits, dass es einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die Partitionierung von Spurenelementen geben muss (Hart und Davis, 1978; Irving, 1978; Toplis und Corgne, 2002; van Westrenen et al., 2001). Der stärkste Effekt auf die Partitionierung wird dabei durch variierende Gehalte an  $SiO_2$  und  $MgO$  ausgelöst. Allerdings spielen auch Parameter wie das Mg/Fe-Verhältnis oder das Alkalien/Erdalkalien-Verhältnis, sowie das Alkalien/Al-Verhältnis und der P-Gehalt eine wichtige Rolle als kontrollierende Faktoren für  $D_{\text{Kristall/Schmelze}}$  (Mysen, 2004). Weiterhin existieren Anzeichen dafür, dass  $H_2O$ ,  $Cl_2$ ,  $CO_2$  und andere volatile Elemente einen Einfluss auf  $D_{\text{Kristall/Schmelze}}$  haben (Carroll und Webster, 1994).

Der Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die Elementverteilung wird üblicherweise Unterschieden in der Schmelzstruktur zugeordnet und dies impliziert somit eine mögliche Änderung der lokalen Umgebung um das Spurenelement. Mysen (2004) beschreibt eine deutliche Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten zwischen Kristall und Schmelze vom Parameter  $NBO/T$  (siehe dazu Abschnitt 1.1.1). Er entdeckte, dass es eine Korrelation zwischen  $NBO/T$ , der Schmelze und dem Austauschgleichgewicht von Elementpaaren gibt. Die Fe-Mg- und Ca-Mn-Austauschgleichgewichte zwischen Olivin und Schmelze zeigen einen parabolischen Verlauf mit zunehmenden  $NBO/T$ , mit einem Maximum (Fe-Mg) und einem Minimum (Ca-Mn) für Schmelzen mit einem  $NBO/T$  von ca. eins. Da diese Extrema in etwa einem Maximum im Gehalt der  $Q^3$  Spezies

## 1. EINLEITUNG

---

(SiO<sub>4</sub> - Tetraedern mit einem NBO) zu finden sind, zeigt sich hier einerseits ein starker Einfluss der Art der in der Schmelze vorhandenen NBO (NBO aus Q<sup>3</sup>, Q<sup>2</sup> oder Q<sup>0</sup>) und andererseits eine unterschiedliche Affinität der Kationen zu den vorhandenen NBO.

Allerdings ist es bei den bisherigen Studien schwierig, den reinen Schmelz-Effekt auf die Verteilung von anderen Faktoren eindeutig zu trennen. Um nur den Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die Verteilung von Spurenelementen zu untersuchen, gestalteten Prowatke und Klemme (2005) ein spezielles Experiment. Dabei untersuchten sie die Verteilung einer Vielzahl von Spurenelementen zwischen Titanit (CaTiSiO<sub>5</sub>) und verschiedenen koexistierenden Schmelzen. Während des Experiments wird nur der ASI (siehe dazu Abschnitt 1.1.1) der Schmelzen variiert, wobei die anderen Parameter wie p, T und die Zusammensetzung von Titanit über den gesamten Schmelzbereich konstant gehalten wurden. Für einige der untersuchten Spurenelemente beobachteten Prowatke und Klemme (2005) eine klare Korrelation zwischen  $D_{\text{Titanit/Schmelze}}$  und dem ASI der Schmelzen und berichten, dass  $D_{\text{Titanit/Schmelze}}$  für die Seltenen Erden Elemente (engl. rare earth elements, SEE) und von Th, Nb und Ta stark durch die Schmelzzusammensetzung beeinflusst werden. Bei den Seltenen Erden variiert der  $D_{\text{Titanit/Schmelze}}$  über zwei Größenordnungen für z.B. La und Yb und über drei Größenordnungen für z.B. Gd und Sm. Für die HFS-Elemente (high field strength elements: HFSE), wie z.B. Nb und Ta, variiert  $D_{\text{Titanit/Schmelze}}$  über eine Größenordnung und für Th über zwei Größenordnungen. Im Gegensatz dazu wird der Verteilungskoeffizient für Cs, Sr, Zr und Hf nicht signifikant von der sich ändernden Schmelzzusammensetzung beeinflusst.

Ein weiterer wichtiger Hinweis für den Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die Spurenelement-Verteilung wurde durch die Untersuchung von nicht mischbaren Schmelzen, wie z.B. das System K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-SiO<sub>2</sub> (Ryerson und Hess, 1978; Schmidt et al., 2006; Watson, 1976) gewonnen. Hierbei zeigte sich, dass das Spurenelement, welches aufgrund von Ladung und Ionenradius nicht in die SiO<sub>4</sub> Tetraeder des polymerisierten Netzwerks eingebaut werden kann, in die stärker depolymerisierte Schmelze fraktioniert. Das bedeutet, dass Kationen mit einer hohen Ladungsdichte wie Übergangsmetalle, SEE und HFSE die basischen Schmelzen bevorzugen, während die Elemente mit einer niedrigen Ladungsdichte wie z.B. Cs mehr in die SiO<sub>2</sub>-reiche Schmelze fraktionieren. Kationen mit einer mittleren Ladungsdichte wie z.B. Ba oder Sr zeigen so gut wie keine Fraktionierung zwischen den beiden unmischbaren Schmelzen. Der Grad der Fraktionierung hängt hierbei von der Weite der Mischungslücke für koexistierende Schmelzen ab. Die Betrachtung von Spurenelement-Austauschgleichgewichten führt zu einer klaren Beziehung der Elementverteilung zum Gehalt der netzwerk wandelnden Kationen (Schmidt et al., 2006) und damit zum Grad der Polymerisierung der Schmelze.

### 1.1.4 Koordinationschemie von Spurenelementen in Gläsern und Schmelzen

Der Lösungsmechanismus der Spurenelemente in silikatischen Schmelzen lässt sich zum Teil aus deren Verteilungsdaten ableiten (z.B. (Mysen, 2004), (Schmidt et al., 2006)).

## 1.1 Spurenelementverteilung zwischen Kristall und Schmelze

---

Weiterhin existieren auch einige Studien, in denen der Einbaumechanismus von geologisch relevanten Spurenelementen direkt untersucht wird. Ein großer Teil der Studien zu Koordinationschemie beschäftigt sich jedoch mit technisch relevanten, silikatischen und phosphatischen Gläsern, bei denen das Seltene-Erden-Element eine Hauptkomponente der Gläser darstellt (z. B. (Anderson et al., 1998; Bowron et al., 1996; Karabulut et al., 2005; Marchi et al., 2005; Mountjoy et al., 2001; Park und Corrales, 2002; Peters und Houde-Walther, 1997; Schaller und Stebbins, 1998; Sen, 2000; Sen und Stebbins, 1995; Wilding et al., 2007)). Diese Studien zeigen, dass die Seltenen Erden aufgrund ihres großen Ionenradius und der hohen Ladungsdichte eine netzwerkandelnde Funktion mit einer Koordinationszahl von sechs und größer aufweisen. Aufgrund der hohen Konzentration (>2 M%) der Seltenen Erden in den technischen Gläsern sind die Ergebnisse nur bedingt auf Spurenelemente anwendbar. Um die lokale Struktur von Spurenelementen (<5000 ppm) in Gläsern und Schmelzen zu untersuchen, eignet sich hervorragend die EXAFS-Spektroskopie (siehe Abschnitt 2.1.4). Ponader und Brown (1989) waren die ersten, die EXAFS-Spektroskopie nutzten, um die lokale Struktur von Seltenen Erden (La, Gd und Yb) in vereinfachten natürlichen Schmelzzusammensetzungen zu untersuchen. Sie zeigten, dass der SEE-O-Abstand und somit die Koordinationszahl und die Unordnung um die Seltenen Erden abhängig von der Polymerisierung des Glases/der Schmelze ist. Beispielsweise ändert sich die Koordinationszahl von Gd mit Änderung der Schmelzzusammensetzung von NS3 zu Albit von  $^{[8]}\text{Gd}$  zu  $^{[6]}\text{Gd}$ , einhergehend mit der Abnahme des durchschnittlichen Bindungsabstands von 2.43 Å nach 2.30 Å. Ponader und Brown (1989) erklärten mit diesem Wechsel der Koordination die Änderungen in der Kristall-Schmelz-Verteilung im Allgemeinen. Farges et al. (1991) untersuchten unterschiedliche inkompatible Elemente in abgeschreckten Schmelzen und berichteten von einem Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die lokale Umgebung des Spurenelements. Für Th ändert sich die Koordinationszahl von  $^{[6]}\text{Th}$  zu  $^{[8]}\text{Th}$  gemeinsam mit dem Anstieg des durchschnittlichen Bindungsabstands von  $2.32 \pm 0.02$  Å zu  $2.42 \pm 0.02$  Å mit ansteigendem NBO/T für die Schmelzen/Gläser (Farges, 1991b). Weiterhin wurde eine Änderung der Zr Koordination mit Zunahme der Polymerisierung der Schmelze von  $^{[6]}\text{Zr}$  zu  $^{[8]}\text{Zr}$ , einhergehend mit dem Anstieg des durchschnittlichen Bindungsabstands von  $2.07 \pm 0.01$  Å zu  $2.22 \pm 0.01$  Å, beobachtet. Die Ergebnisse von Ponader und Brown (1989) und Farges (1991b) zeigen allerdings gegenteilige Trends mit Zunahme der nominellen Polymerisierung, während der durchschnittliche Bindungsabstand und die Koordinationszahl bei Ponader und Brown (1989) abnehmen, nimmt er bei Farges (1991b) zu. Diese Inkonsistenz lässt sich auf eine unzureichende Datenauswertung von Ponader und Brown (1989) zurückführen (siehe dazu Kapitel 2.1.4). Im Gegensatz dazu zeigt die Koordination der SEE in den technischen Gläsern keine Abhängigkeit von der Polymerisierung, sondern nur vom Wechsel der Netzwerkbildner von z. B. silikatischen zu phosphatischen Gläsern.

Diese vorangegangenen Untersuchungen erfolgten alle unter der Annahme, dass die lokale Struktur der Spurenelemente in den Gläsern der lokalen Struktur oberhalb der

## 1. EINLEITUNG

---

Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) in den Schmelzen entspricht (Brown et al., 1995). Dies impliziert weiterhin, dass keine signifikante strukturelle Neuorganisation während des Übergangs stattfindet, abgesehen von der thermischen Ausdehnung der Bindungsabstände zu den Nachbaratomen mit Zunahme der Temperatur (Hazen und Finger, 1982). Um diese Annahme zu überprüfen, sind Hoch-Temperatur (HT) Untersuchungen der lokalen Struktur notwendig. Aufgrund der anspruchsvollen Experimentiertechnik, ist die in situ Untersuchung von lokalen Strukturen in Schmelzen bis dato noch nicht etabliert. Einige Autoren berichten (Brown et al., 1995), dass die lokale Struktur von spezifischen Kationen in Gläsern nicht der in der Schmelze oberhalb  $T_G$  entspricht. Die Feldstärke (F) des jeweiligen Ions ist dabei die treibende Kraft und beeinflusst mögliche Änderungen in der Koordination zwischen Glas und Schmelze. Die Klassifizierung der Kationen nach Funktion im Netzwerk mittels der Feldstärke (Dietzel, 1942) wurde von Brown et al. (1995) weiterentwickelt, indem sie auch stark geladene Kationen wie Zr, Th und Mo, aufgrund ihres großen Ionenradius als Netzwerkwandler hinzufügten.

Kürzlich veröffentlichte XAFS-Untersuchungen an geologisch relevanten Schmelzzusammensetzungen zeigen, dass Koordinationsänderungen stark von der Feldstärke beeinflusst werden. Im Speziellen zeigen divalente netzwerkmodifizierende Kationen, dass sich ihre Koordination während des Übergang von Schmelze zu Glas ändern kann. Farges et al. (1994) beobachteten während ihrer Untersuchung der lokalen Umgebung von Ni in  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (NS2) Glas/Schmelze, dass sich die Ni-Koordination von einer Mischung aus  $^{4}\text{Ni}/^{5}\text{Ni}$  im Glas zu  $^{4}\text{Ni}$  in der Schmelze ändert. Der Wechsel der Koordination geht einher mit einem minimalen Anstieg der Ni-O Bindungslänge von  $1.97\pm 0.02$  Å zu  $2.00\pm 0.02$  Å. Das Experiment wurde mittels einer Widerstandsheizung durchgeführt und die Ni-XANES Spektren von 293 K bis zu 1250 K aufgenommen. Für Elemente mit einer hohen Feldstärke wie Ti untersuchten Farges et al. (1996a) die Ti-Koordination in unterschiedlichen K-, Na-, und Ca-Ti-Silikat Gläsern/Schmelzen von 293 K bis zu 1650 K. Sie beobachteten, dass die Anharmonizität um Ti mit dem Wechsel von  $^{4}\text{Ti}$  zu  $^{6}\text{Ti}$  zunimmt. Allerdings ist diese Änderung der Koordination eine Funktion der Zusammensetzung und ändert sich nicht oberhalb von  $T_G$ . Im Gegensatz dazu wurde eine Reorganisation der Kationen im mittleren Abstand beim Übergang von Glas zur Schmelze beobachtet. Weiterhin untersuchten Farges et al. (2006) die Koordination von Mo in Gläsern/Schmelzen mittels XANES-Spektroskopie von 293 K bis zu 1210 K in vereinfachten natürlichen Schmelzzusammensetzungen (unter oxidierenden Bedingungen), die dabei von NS2 bis zu Basalt reichen. Sie beobachteten keine signifikante Änderung der  $^{6}\text{Mo}$  Koordination während des Glasübergangs. Dies wird mittels der relativ hohen Feldstärke von Mo erklärt.

Für die Elemente der Aktinoid Reihe (HFSE) beobachteten Farges et al. (1997), dass keine signifikante Änderung der Koordination von U und Th während des Glasüberganges stattfindet. Die lokale Umgebung von Th in NS2 und  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (NS3)-Zusammensetzungen zwischen Raumtemperatur und 1550 K untersuchten sie mittels EXAFS und XANES. Dabei beobachteten sie, dass Th in beiden Gläsern sowohl als  $^{8}\text{Th}/$

als auch  $^{63}\text{Th}$  koordiniert ist. Für U konnte nur XANES aufgenommen werden, dabei ergab sich das U in Uranylgruppen ( $\text{UO}_2\text{O}_4$ ) im Glas vorherrscht und sich die Koordination auch nicht beim Glasübergang oder mit Erhöhung der Konzentration ändert. Darüber hinaus untersuchten Farges et al. (1997) die lokale Umgebung von  $^{63}\text{Zr}$  in NS2 und NS3 Glas/Schmelze von 293 K bis zu 1550 K, fanden aber keine signifikanten Änderungen.

## 1.2 Ziel dieser Arbeit

Bisher existiert keine Studie, in welcher die Elementverteilung zwischen Kristall und Schmelze direkt mit strukturellen Parametern der betrachteten Elemente in den existierenden Schmelzen korreliert wurde. Daher ist bisher unklar, wie stark sich die Koordinationschemie der Spurenelemente in der Schmelze tatsächlich verändert, um signifikante Veränderungen im Partitionierungsverhalten zu induzieren. Ziel dieser Arbeit ist, eine Beziehung zwischen der Variation der Seltenen Erden Element-Verteilung mit der Schmelzzusammensetzung und der Koordinationschemie dieser Seltenen Erden Elemente in der Schmelze zu schaffen.

In dieser Arbeit werden experimentelle Daten präsentiert, durch welche der Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die Koordinationschemie von Seltenen Erden (La, Gd, Y, Yb) in den Schmelzen charakterisiert wird. Diese Parameter werden dann in direkten Bezug zu beobachteten Variationen von  $D_{\text{Kristall/Schmelze}}$  gesetzt. Dies bedeutet, dass die zu untersuchenden Schmelzzusammensetzungen sich direkt aus bestehenden Datensätzen zur Elementverteilung ergeben. Einen zentralen Datensatz stellen die Schmelzzusammensetzungen aus der Studie von Prowatke und Klemme (2005) dar. Die dort beobachtete Variation für die Verteilungskoeffizienten einiger Spurenelemente zwischen Titanit und Schmelze kann dann in direkte Beziehung zu den beobachteten Veränderungen in der lokalen Umgebung dieser Elemente gesetzt werden. Zusätzlich zum Datensatz von Prowatke und Klemme (2005), werden Untersuchungen an vereinfachten natürlichen Zusammensetzungen wie Haplobasalt und Haplogranit präsentiert, um eine Beziehung zwischen Koordinationschemie und der Bandbreite natürlich vorkommender Magmen herzustellen.



## 2

# Methoden und Experimente

## 2.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie

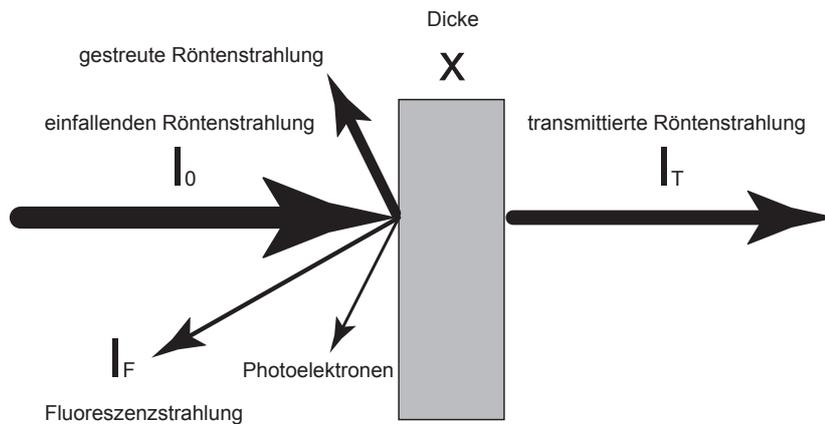
Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl., x-ray absorption spectroscopy: XAS) umfasst eine Vielzahl verschiedener Methoden, die unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen Röntgenstrahlung und Materie nutzen, um Informationen über geometrische Strukturen oder elektronische Zustände zu erhalten (Beran und Libowitzky, 2004; Hawthorne, 1988). Bei dieser Arbeit fanden vor allem die Röntgen-Absorptions-Feinstruktur-Spektroskopie (englisch, x-ray absorption fine structure: XAFS) und die Resonante Inelastische Röntgen Streuung (engl., resonant inelastic x-ray scattering: RIXS) Verwendung. Beide Methoden liefern, unabhängig vom Aggregatzustand der Materie, Informationen über die elektronische Struktur der Atome und helfen somit, die lokale Struktur der atomaren Bindungen besser zu verstehen.

### 2.1.1 Theoretische Grundlagen von XAFS

XAFS beruht darauf, dass bei einem Atom ein kernnahes Elektron auf ein höheres Energieniveau, z.B. in einen unbesetzten Zustand im Valenzband angehoben, bzw. in das Kontinuum emittiert wird. Dieser Prozess wird durch die Ionisierung des Atoms, in diesem Fall durch die Absorption von Röntgenstrahlung, hervorgerufen. Das entstandene Kernloch wird anschließend durch ein Elektron, welches aus einem höheren Energieniveau zurückspringt, wieder aufgefüllt. Beim Zurückspringen wird ein Photon frei, welches als Fluoreszenzstrahlung bezeichnet wird.

Abbildung 2.1 zeigt eine schematische Übersicht der Prozesse, die beim Auftreffen der Röntgenstrahlen auf die Probe ablaufen. Dabei wird auf die Streuung, die den größten Anteil der Wechselwirkung ausmacht, nicht weiter eingegangen. Grundsätzlich misst man während des Experiments den linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu$ . Dieser wird aus der Intensität der einfallenden Röntgenstrahlung  $I_0$  und der transmittierten Röntgenstrahlung  $I_T$ , die nicht in der Probe mit der Dicke  $x$  absorbiert wurde, bestimmt

## 2. METHODEN UND EXPERIMENTE



**Abbildung 2.1:** Schematische Prozesse, die während der Absorption von Röntgenstrahlung in der Probe mit der Dicke  $x$  auftreten. Die einfallende Röntgenstrahlung ( $I_0$ ) interagiert mit der Probe und wird zum Teil gestreut bzw. absorbiert, wobei teilweise Photoelektronen emittiert werden. Im zweiten Schritt wird dann Fluoreszenzstrahlung durch Auffüllen des entstandenen Kernlochs frei. Je nach Konzentration des zu untersuchenden Elementes wird nur die transmittierte Röntgenstrahlung ( $I_T$ ) oder die Fluoreszenzstrahlung ( $I_F$ ) gemessen.

(siehe Abb. 2.1 und Gleichung 2.1). Diese Methode setzt allerdings voraus, dass die Probe dünn genug ist und somit die einfallende Röntgenstrahlung nicht komplett absorbiert wird.

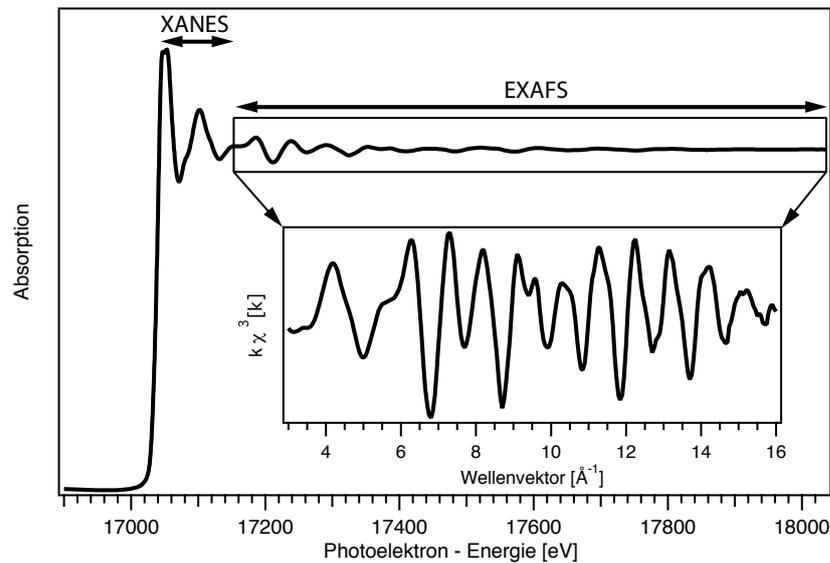
$$\mu \cdot x = \ln\left(\frac{I_0}{I_T}\right) \quad (2.1)$$

Eine weitere Möglichkeit, um den Absorptionskoeffizienten zu bestimmen, ist die Messung der emittierten Fluoreszenzstrahlung, die bei niedriger Konzentration des Elements proportional zur Absorption und unabhängig von der Dicke ist. Der Absorptionskoeffizient wird aus dem Verhältnis von Intensität der Fluoreszenzstrahlung  $I_F$  zu einfallender Röntgenstrahlungsintensität  $I_0$  berechnet (Gleichung 2.2).

$$\mu \approx \frac{I_F}{I_0} \quad (2.2)$$

Der Absorptionskoeffizient ist dabei abhängig von der mittleren Ordnungszahl des Atoms und der Dichte des untersuchten Materials. Bei der Fluoreszenz-Messung ist die Konzentration des zu untersuchenden Elements zu beachten, da es bei hohen Konzentrationen zu Sättigung bzw. Selbstabsorption kommt (Tröger et al., 1992).

In Abbildung 2.2 ist beispielhaft ein Absorptionsspektrum von  $Y_2O_3$  dargestellt. Prinzipiell wird während der Messung die Energie der einfallenden Röntgenstrahlung systematisch erhöht. Sobald die Energie der einfallenden Röntgenstrahlung mit der Bindungsenergie eines kernnahen Elektrons übereinstimmt (z.B. K-, L-, M-Schale), wird das Atom ionisiert und das Elektron auf einen energiereicheren Zustand in ein unbesetztes



**Abbildung 2.2:** Normalisiertes Absorptionsspektrum von  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , der XANES und EXAFS Bereich sind dabei markiert. Aufgrund der relativ kleinen Änderung in der Absorption ( $< 1\%$ ) wird die EXAFS-Oszillation dreifach gewichtet, um die Änderungen, die durch die konstruktive bzw. destruktive Interferenz entstehen, darzustellen.

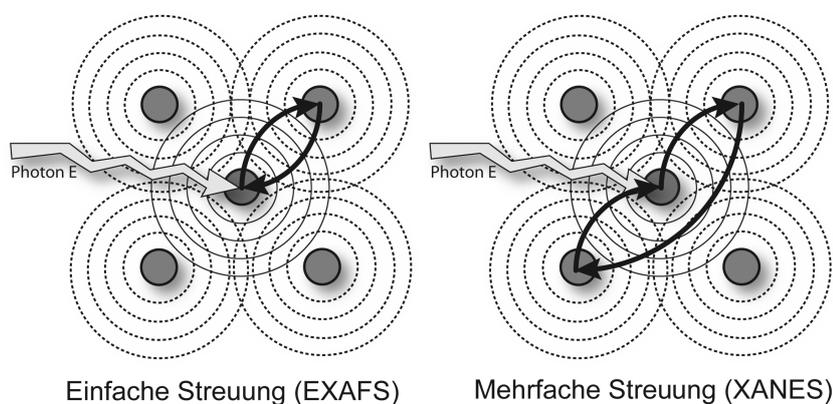
Valenzband angehoben bzw. in das Kontinuum emittiert. Daraufhin registriert man einen starken Anstieg der Absorption, welcher als Absorptionskante bezeichnet wird (im Fall von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  bei ca. 17038 eV, K-Kante). Die Sprunghöhe der Absorptionskante ist abhängig von der Konzentration des untersuchten Elementes, während die Intensität, der sogenannten white line, von der Anzahl der unbesetzten Zustände abhängt. Die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons  $E_{\text{kin}}$  ist dabei abhängig von der Differenz der einfallenden Energie der Röntgenstrahlung  $E_{\text{RQ}}$  und der Bindungsenergie des kernnahen Elektrons  $E_{\text{BE}}$  (Gleichung 2.3).

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{RQ}} - E_{\text{BE}} \quad (2.3)$$

Durch die Absorption eines einfallenden Photons am Atom entsteht eine sphärische Photoelektronenwelle, die dann anschließend an den umliegenden Nachbarn gestreut wird. Dabei kommt es abwechselnd zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz und somit auch zur Änderung der Absorption, abhängig von der Zeit. Diese Änderungen sind im Energiebereich oberhalb der Absorptionskante bis zu einigen hundert eV messbar. Der Bereich von der Absorptionskante bis zu ca. 50 eV oberhalb wird als XANES bezeichnet und lässt sich einer Mehrfachstreuung der sphärischen Photoelektronenwelle zuordnen (siehe Abb. 2.3 rechts). Der Bereich nach der Absorptionskante bis zu einigen hundert eV oberhalb wird als EXAFS bezeichnet und ist nur noch von einfacher Streuung dominiert (siehe Abb. 2.3 links). Aufgrund der Tatsache, dass die Änderungen maximal 10 % der

## 2. METHODEN UND EXPERIMENTE

---



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung der Entstehung der Feinstruktur, bei der durch Absorption einer einfallenden Photons am Atom eine sphärische Photoelektronenwelle entsteht, die dann anschließend an den umliegenden Nachbarn gestreut wird. Dabei lässt sich die Mehrfachstreuung dem XANES-Bereich zuordnen und die Einfachstreuung dem EXAFS-Bereich.

Gesamtabsorption betragen, wird dieser Bereich auch allgemein als Feinstruktur bezeichnet. Weiterhin ist anzumerken, dass der Bereich  $\pm 100$  eV um die Absorptionskante nicht ausschließlich der Mehrfachstreuung zuzuordnen ist, sondern zum Teil auch stark durch interatomare Absorptionsbänder bestimmt sein kann. Der Anteil der zuvor beschriebenen Mehrfachstreuung der Photoelektronen im XANES-Bereich kann dann in den Hintergrund treten. Während die hohe Intensität der Hauptkante den dipolaren Übergängen von s nach p entspricht, wird die Vorkante häufig einem Quadrupol-Übergang zugeordnet. Die direkte Emission eines Photoelektrons ist in diesem Energiebereich allerdings im klassischen Sinne noch nicht möglich (Rehr und Albers, 2000).

### 2.1.2 Messung der EXAFS-Spektren

Die Messung der Röntgenabsorption setzt eine hoch-energetische, kontinuierliche und justierbare Röntgenquelle voraus. Dafür wird üblicherweise die Synchrotronstrahlung eines Elektronenspeicherrings benutzt. Der prinzipielle Aufbau und die Funktionsweise eines Synchrotrons sind von Wiedemann (2007) ausführlich beschrieben worden.

#### Aufnahme der EXAFS-Spektren bei Gläsern

Die Messungen der EXAFS-Spektren für die Y und Yb dotierten Gläser wurden am Hamburger Synchrotron-Strahlungslabor (DESY, Hamburg, Deutschland) an der Beamline C durchgeführt. Y wurde an der K-Kante (17038 eV) und Yb aufgrund der hohen Anregungsenergie der K-Kante (61332 eV) an der  $L_3$ -Kante (8944 eV) gemessen. Der Speicherring von Doris III arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von 4.5 GeV und einem Positronenstrom von 80-120 mA. Ein Si (111) Zwei-Kristall Monochromator wurde

für die Messung beider Elemente verwendet und die Strahlgröße auf 1.5 mm vertikal und 8 mm horizontal festgelegt (Rickers et al., 2007). Der zweite Kristall des Monochromators wurde auf 50 % der Intensität des einfallenden Strahls eingestellt, um höherharmonische Wellenlängen des Strahls zu vermindern. Die Intensität des einfallenden und des transmittierten Röntgen-Photonen wurde mittels zweier Ionenkammern, die mit Ar- bzw. Kr als Absorptionsgas gefüllt wurden, gemessen. Die Modellsubstanzen wurden in Transmission gemessen. Dazu wurde die Probe im 90° Winkel zum Strahl zwischen der ersten und der zweiten Ionenkammer platziert. Die Gläser wurden in Fluoreszenz gemessen, dazu wurde die Probe im 45° Winkel zum Strahl nach der ersten Ionenkammer platziert und 90° zum Strahl der Stern-Heald-Fluoreszenzdetektor (Lytle et al., 1984). Während jeder Messung wurde eine Y- bzw. Yb-Referenzfolie zwischen der zweiten und der dritten Ionenkammer platziert, um eine interne Energiekalibrierung für den Monochromator zu gewährleisten. Der Winkel des Monochromator wird mittels eines Heidenhain Encoder bestimmt. Die Spektren für die Modellsubstanzen wurden von 250 eV unterhalb der Kante bis zu 1200 eV oberhalb der Kante gemessen. Für die Gläser wurden die Spektren von 250 eV unterhalb der Kante bis zu 900 eV oberhalb der Kante gemessen und aus 2 Wiederholungen für die Modellsubstanzen und 6-8 Wiederholungen für die Messung der Gläser der Durchschnitt gebildet, um eine ausreichende Zählstatistik und ein aussagekräftiges Signal-zu-Rauschverhältnis zu erzielen. Die Messung der EXAFS-Spektren für die Gd-dotierten Gläser wurde am European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, Frankreich) an der Beamline ID 26 durchgeführt. Gd wurde aufgrund der hohen Anregungsenergie der K-Kante (50239 eV) an der L<sub>3</sub>-Kante (7243 eV) gemessen. Der Speicherring des ESRF arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von 6 GeV und einem Elektronen Strom von bis zu 200 mA. Ein Si (111) Zwei-Kristall Monochromator wurde für die Messung verwendet und die Strahlgröße auf 1.5 mm vertikal und 5 mm horizontal festgelegt. Um höher harmonische Wellenlängen des Strahls zu vermindern, wurden Spiegel verwendet. Die Messung der Modellsubstanzen erfolgte analog zu den Messungen von Y und Yb, genauso wie die Messung der Gläser, mit dem Unterschied, dass ein Wellenlängen-dispersives Spektrometer mit vier sphärisch gebogen Si-Kristallen (333) in Laue-Geometrie (Glatzel et al., 2009) verwendet wurde. Die Spektren für die Modellsubstanzen wurden von 200 eV unterhalb der Kante bis zu 800 eV oberhalb der Kante gemessen. Für die Gläser wurden die Spektren von 200 eV unterhalb der Kante bis zu 800 eV oberhalb der Kante gemessen und aus 2 Wiederholungen für die Modellsubstanzen und 4 Wiederholungen für die Messung der Gläser der Durchschnitt gebildet um, eine ausreichende Zählstatistik und ein aussagekräftiges Signal-zu-Rauschverhältnis zu erzielen.

### **Aufnahme der Hochtemperatur-EXAFS-Spektren bei Schmelzen**

Für die Hochtemperaturmessungen wurde ein Widerstandsheizler nach dem Vorbild von Farges et al. (1999) benutzt. Dazu wurde 1.5 mm Pt<sub>90</sub>-Rh<sub>10</sub> Draht in der Mitte über ca. 30 mm abgeflacht und zu einer Schleife gebogen, welche die Probe aufnimmt.

## 2. METHODEN UND EXPERIMENTE

---

Der Draht wurde mittels des Joule-Effekts geheizt, wobei ein stabilisiertes Netzteil mit konstanter Spannung (2V) und einer regelbaren Stromstärke (0-50A) zum Einsatz kam. Um das Fluoreszenzsignal aufzunehmen, wurde die Schleife um 45° zum einfallenden Strahl gedreht. Als Startmaterial wurde ein Glasbruchstück in die Spitze der Schleife geklebt und über den Schmelzpunkt erhitzt, um das Thermoelement in der Mitte des Schmelztropfen zu platzieren und im Anschluss darauf zum Glas abgekühlt (Temperaturgradient von der Außenseite des Schmelztropfen zur Innenseite beträgt ca. < 50 K). Für jedes untersuchte Glas wurde die Temperatur schrittweise von Raumtemperatur (293 K) auf 473 K, 673 K und anschließend in 100 K Schritten auf 1373 K erhöht. Die Höhe der Temperatur ist durch das Einsetzen von Konvektion in der Schmelze und die dadurch hervorgerufene Bewegung der Probe limitiert. Der Temperaturgradient von der Außenseite des Schmelztropfen zur Innenseite wird auf < 50 K geschätzt.

Die Hochtemperaturmessung von  $Y_2O_3$  wurde im selben Aufbau durchgeführt, jedoch wurde  $Y_2O_3$  mit Ceramabond ( $Al_2O_3$  Keramik-Kleber) vermischt und in die Spitze der Schleife geklebt. Um Selbstabsorption zu vermeiden, wurde die Probe in einem streifenden Winkel platziert, sodass nur eine geringe Tiefe mit dem Fluoreszenz-Detektor beprobt wurde. Für  $Y_2O_3$  konnte kein Thermoelement benutzt werden, sodass die Temperatur mittels der angelegten Stromstärke, welche den jeweiligen Temperaturen in den Gläser/Schmelzen entspricht, abgeschätzt wurde. Alle Spektren wurden von 250 eV unterhalb der Kante bis zu 900 eV oberhalb der Kante aufgenommen. Die Gläser/Schmelzen wurden, nachdem sie das thermische Gleichgewicht erreicht hatten, für 1 h mit 2 Wiederholungen und  $Y_2O_3$  für 30 Minuten mit 2 Wiederholungen für jeden Temperaturschritt aufgenommen.

### 2.1.3 Präparation der Proben für die EXAFS Messung

Für die Messungen wurden die Modellsubstanzen in einem Achat Mörser zerkleinert und gesiebt, um eine gleichmäßige Korngröße (<50  $\mu m$ ) zu erreichen. Entsprechend einer Absorptionslänge wurde ein zuvor berechneter Anteil der jeweiligen Modellsubstanz (Ravel und Newville, 2005; Tröger et al., 1992) mit ca. 100 mg Zellulose vermischt und zu einer Tablette ( $\varnothing$  13 mm) gepresst die mit Kapton-Klebeband auf beiden Seiten fixiert wurde. Die Glasproben wurden ebenfalls im Mörser zermahlen, gesiebt und in einem 5 mm dicken PVC Halter auf einer Fläche von 3 x 16 mm<sup>2</sup> verdichtet und von beiden Seiten mit Kapton-Klebeband fixiert. Die wasserhaltigen HPG-Gläser wurden im Stück gemessen, da aufgrund der Herstellung in der Kapsel immer genügend große Glasbruchstücke für die Messung zur Verfügung standen.

### 2.1.4 Auswertung der EXAFS-Spektren

#### Theoretische Grundlagen der EXAFS-Datenauswertung

Um strukturelle Informationen aus dem EXAFS-Signal zu bekommen, müssen die gemessenen Spektren an ein strukturelles Modell angepasst werden. Für geordnete Strukturen,

wie bei kristallinen Materialien, benutzt man einen harmonischen Ansatz, basierend auf einer symmetrischen gaussförmigen Paarverteilungsfunktion (Lee et al., 1981; Stern, 1974). Gleichung 2.4 ist die hierfür verwendete EXAFS-Gleichung, die für jede einzelne Koordinationsschale (j) gelöst wird. Diese resultiert dann in  $R_j$  für den durchschnittlichen Bindungsabstand zum Absorber,  $N_j$  für dessen Koordinationszahl und  $\sigma_j^2$  für den Debye-Waller-Faktor, der die mittlere thermische und strukturelle Abweichung des Atoms von seiner Position beschreibt. Die Rückstreuamplitude ( $f_j$ ) und die Phasenverschiebung ( $\phi(k)$ ) werden entweder experimentell bestimmt (Stern und Sayers, 1975) oder theoretisch aus bekannten Kristallstrukturen berechnet (Rehr und Ankudinov, 2001).

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{-2R_j/\lambda(k)}}{k R_j^2} \sin[2kR_j + \phi(k)] \quad (2.4)$$

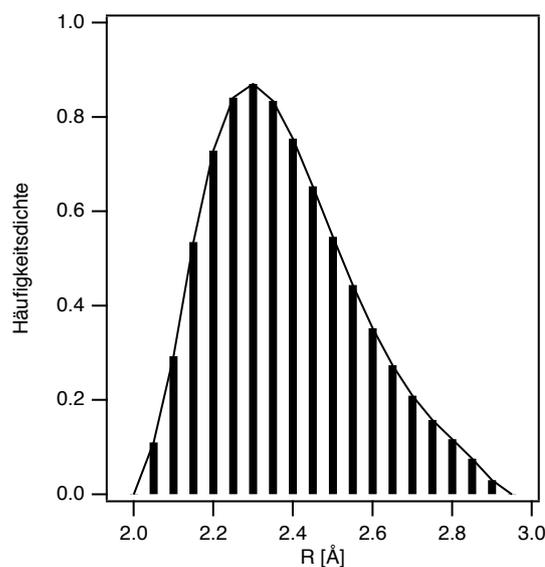
Mit diesem harmonischen Ansatz kann man bereits kleine thermische und strukturelle Abweichungen mittels des Debye-Waller-Faktors erfassen (Sevillano et al., 1979). Wenn jedoch die thermische oder strukturelle Unordnung zu groß wird, wie beispielsweise in einer Schmelze, kann dieser harmonische Ansatz aufgrund einer deutlich asymmetrischeren Paarverteilungsfunktion oder stärkeren anharmonischen Schwingungszuständen versagen. In diesem Fall führt die EXAFS-Analyse zu systematisch zu niedrigen Bindungsabständen und zu niedrigen Koordinationszahlen (Brown et al., 1995). Dennoch gibt es einige Möglichkeiten, die durch thermische und strukturelle Unordnung hervorgerufene Anharmonizität und Asymmetrie in der Paarverteilungsfunktion zu beschreiben.

Der einfachste Weg, um strukturelle Unordnung für eine Koordinationsschale zu modellieren, ist die Koordinationsschale in weitere Unterschalen aufzuteilen, sodass diese ein stark deformiertes Koordinationspolyeder mit unterschiedlichen Bindungsabständen beschreibt (Teo, 1986). Jedoch ist dieser Ansatz durch das Nyquist-Theorem (Gl. 2.5) limitiert, welches besagt, dass die Anzahl von unabhängigen Parametern in den Daten größer sein muss als die Anzahl der verwendeten Variablen, die zum Modellieren benutzt werden. Daraus folgt, dass jeder Unterschale zusätzliche Variablen hinzugefügt werden und die Anzahl der Unterschalen dadurch limitiert ist.

$$N_{idp} \approx \frac{2\Delta k \Delta R}{\Pi} \quad (2.5)$$

Für moderate, strukturell oder thermisch induzierte, anharmonische Vibrationen kann die Kumulanten-Expansion genutzt werden. Diese modelliert durch Hinzufügen von zusätzlichen Faktoren zur EXAFS-Gleichung (Gl. 2.4) die Abweichung von der idealen gaussförmigen Paarverteilungsfunktion (Bunker, 1983; Fornasini et al., 2001). Die einzelnen Kumulanten parameterisieren die Verteilung der interatomaren Abstände und können somit mit dem effektiven Paarpotential verbunden werden (Stern et al., 1991). Der Kumulanten-Ansatz wird jedoch mit Zunahme der Unordnung oder Schiefe der Verteilung immer ungenauer. Farges und Brown (1996) entwickelten dazu ein empirisches Modell, um die starke Anharmonizität besser zu beschreiben. Dabei extrahierten

## 2. METHODEN UND EXPERIMENTE



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung eines Histogramm-Fits mit äquidistanten Bins, die im Abstand von  $0.05\text{\AA}$  über die Paarverteilungsfunktion verteilt wurden.

sie die thermisch hervorgerufene Anharmonizität bei hohen Temperaturen von Ni in kristallinen Substanzen und entwickelten daraus eine Gleichung, um die Phasenverschiebung als Funktion der Temperatur zu korrigieren. Der Korrekturfaktor basiert dabei auf dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Hazen und Finger (1982). Rossano et al. (2000) benutzten einen anderen Ansatz und zeigten in einer kombinierten EXAFS- und MD-Untersuchung, dass verlässliche Parameter für  $\text{Fe}^{2+}$  ermittelt werden können, wenn man eine asymmetrische Paarverteilungsfunktion, basierend auf einer Gamma-ähnlichen Verteilung, mittels des GNXAS-Codes modelliert (Filipponi et al., 1995). Für diese Arbeit wird ein ähnlicher Ansatz, basierend auf einem Histogramm-Fit mit äquidistanten Bins (konstante Bereiche des durchschnittlichen Bindungsabstands von  $0.05\text{\AA}$  Breite), die über die gesamte Breite der Paarverteilungsfunktion platziert werden, gewählt. In Abbildung 2.4 ist exemplarisch ein Histogramm-Fit gezeigt. Jeder Bin wird als ein eigenständiger Rückstreupfad behandelt, für den die EXAFS-Gleichung (Gl. 2.4) gelöst und entsprechend seines Beitrags zur Paarverteilungsfunktion gewichtet wird. Die Gesamtform der Paarverteilungsfunktion wird dabei durch die Gamma Funktion (D'Angelo et al., 1994; Filipponi, 2001) definiert.

$$P(R) = N_c \frac{\sqrt{p}}{\sigma \Gamma(p)} \left[ p + \left( \frac{R - R_c}{\sigma} \right) \sqrt{p} \right]^{p-1} \exp \left[ -p - \left( \frac{R - R_c}{\sigma} \right) \sqrt{p} \right] \quad (2.6)$$

Gleichung 2.6 zeigt die hierfür verwendete mathematische Grundlage, wobei  $p=4/\beta^2$ ,  $R_c$  der durchschnittliche Bindungsabstand von Absorber und  $N_c$  dessen Koordinationszahl darstellt.  $\sigma$  bzw.  $\beta$  stellen die Breite bzw. die Schiefe der Verteilung dar. Die

Gleichung ist nur gültig für Verteilungen bei den  $\beta(R-R_c) > -2\sigma$  für  $P(R) = 0$ .  $\Gamma(p)$  beschreibt dabei die Eulersche Gamma-Funktion.

Um die Daten auszuwerten, wurde das ATHENA/ARTHEMIS Software Paket von Ravel und Newville (2005) verwendet. ARTHEMIS behandelt jedes Bin als einen einzelnen Rückstreupfad. Die Amplitude und die Phasenverschiebung werden hierbei mittels FEFF6 de Leon et al. (1991); Zabinsky et al. (1995) theoretisch berechnet. Der Abstand der Bins wurde schrittweise um  $0.05\text{\AA}$  erhöht und die Höhe der Amplitude während des Fits entsprechend angepasst. Für jeden Rückstreupfad wurde der Amplituden-Reduktionsfaktor  $S^2_0$  auf 1, die Abweichung von N auf 1 und der Debye-Waller-Faktor auf 0 festgelegt.  $\Delta R$  wurde auf die Differenz der Position des Bins und des Referenz-Bindungsabstands festgelegt.  $\Delta E_0$  gibt hierbei die Abweichung zum theoretisch berechneten Fermi-Level an. Schlussendlich werden die resultierenden  $\chi(k)$  für jeden Rückstreupfad addiert und mit der Summe der Besetzungsdichte normiert. Diese Fitroutine resultiert in einer guten Näherung für den Beitrag aller Atome, deren Verteilung mittels eines Histogramms beschrieben werden kann (Price et al., 2012; Yevick und Frenkel, 2010).

### Extraktion der EXAFS-Spektren

Die praktische Auswertung der Daten erfolgt in mehreren, aufeinander aufbauenden Schritten. Zuerst werden die Modellsubstanzen mit bekannten Strukturen ausgewertet, um beide Fit-Modelle (siehe 2.1.4) bei Raumtemperatur und bei höheren Temperaturen zu testen. Des Weiteren kann an den Modellsubstanzen die theoretisch berechnete Phase und Amplitude für das jeweilige Element mittels FEFF6 (Rehr und Albers, 2000) getestet werden. Durch den Vergleich der Ergebnisse aus verschiedenen Fit-Methoden an den Modellsubstanzen lassen sich beide Fit-Modelle validieren. Die EXAFS-Oszillation wurde mittels des AUTOBK Algorithmus, der Teil der ATHENA Softwaresammlung ist, extrahiert (Ravel und Newville, 2005). Für die Untergrundkorrektur und die Normierung der Spektren wurde eine Pseudo-Voigt Funktion zum Beschreiben der Absorptionskante und eine Splinefunktion für den Bereich oberhalb der Kante benutzt (verwendete Bereiche siehe Tab.2.1). Daraufhin wurde die Sprunghöhe aller Spektren auf eins festgesetzt und die Fermi-Energie auf die Hälfte der Sprunghöhe. Um die niedrig frequente Oszillation zu unterdrücken, wurde der RBKG-Wert im AUTOBK für einen Wert festgesetzt. Dadurch werden alle Signale im Realraum, die kleiner als dieser Wert sind, unterdrückt (verwendete Werte siehe Tab.2.1). Die  $k^3$ -gewichtete EXAFS-Oszillation wurde in einem festen Bereich abhängig von dem jeweiligen Seltenen Erden Element für die Modellsubstanzen und für die Gläser mittels eines Kaiser-Bessel Fenster eine Fourier-Transformation (FT) durchgeführt (verwendete Bereiche siehe Tab.2.1). Die Fouriertransformation zeigt dabei die einzelnen Pfadbeiträge ähnlich einer radialen Verteilungsfunktion an, jedoch sind die Abstände nicht phasenkorrigiert dargestellt.

## 2. METHODEN UND EXPERIMENTE

**Tabelle 2.1:** Verwendeten Parameter für den AUTOBK Algorithmus von Athena.

Parameter	Gd-Modell	Gd-Glas	Y-Modell	Y-Glas	Yb-Modell	Yb-Glas
Vorkante [eV]	-150 – -30	-150 – -30	-200 – -30	-200 – -30	-120 – -30	-120 – -30
EXAFS [eV]	150 – 450	150 – 450	150 – 975	150 – 800	200 – 900	200 – 590
RBKG [Å]	1.4	1.4	1.2	1.2	1.4	1.4
FT - Bereich [Å <sup>-1</sup> ]	3 – 10	3 – 9	3 – 15	3 – 13.5	3 – 14	3 – 11

### Auswertung der EXAFS-Spektren der Modellsubstanzen

Um die EXAFS-Spektren der Modellsubstanzen zu fitten, wurde ein harmonischer Ansatz, basierend auf einer gaussförmigen symmetrischen Paarverteilungsfunktion, benutzt (siehe auch dazu Kapitel 2.1.4). Damit lässt sich für jede Paarkorrelation die Koordinationszahl ( $N$ ), der durchschnittliche Bindungsabstand ( $R$ ), der Debye-Waller-Faktor ( $\sigma^2$ ) und die Abweichung vom theoretischen Fermi Level ( $\Delta E_0$ ) bestimmen. Die Rückstreuamplitude und die Phasenverschiebung für das jeweilige Atom wurden theoretisch mittels FEFF 6 bestimmt, welches Teil des ARTHEMIS Software Paketes ist. Weiterhin wird ARTHEMIS benutzt, um jede einzelne Koordinationsschale zu erfassen und zu fitten. Zuerst werden alle Koordinationsschalen mit dem harmonischen Ansatz beschrieben, um die theoretisch berechneten Phasen und Amplituden der jeweiligen Pfadbeiträge zu validieren. Im zweiten Schritt werden die erste Koordinationsschale mit dem Histogramm-Fit und die höheren Koordinationsschalen mit dem harmonischen Modell modelliert, um den Histogramm-Fit für das jeweilige Element zu validieren. Ein erfolgreicher Fit zeigt sich in einer kleinen Abweichung zur theoretisch berechneten Fermi Energie und einer guten Wiedergabe der bekannten kristallographischen Daten.

### Auswertung der EXAFS-Spektren der Gläser

Bei den Gläsern fand ausschließlich der Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale Anwendung, während bei der zweiten Schale die strukturellen Parameter mittels der Kumulanten-Expansion ermittelt wurden. Prinzipiell wurde die zweite Schale nur in den Fit mit einbezogen, um die Qualität des Fits für die erste Schale zu verbessern, da sich die Pfadbeiträge der ersten und zweiten Schale stark überlagern, sodass die Fouriertransformationen der EXAFS-Signale nicht komplett voneinander getrennt werden können. Zum Auswerten der Daten wurde wiederum ARTHEMIS verwendet, welches jeden Bin des Histogramms als einen einzelnen Rückstreupfad behandelt. Die verwendete Amplitude und die Phasenverschiebung wurden mittels FEFF6 theoretisch berechnet. Der Abstand der Bins zueinander beträgt  $0.05\text{Å}$  und die Höhe der Amplitude jedes Bins wurde während des Fits angepasst. Für jeden Rückstreupfad wurde der Amplituden-Reduktionsfaktor  $S^2_0$  von ATHENA auf 1,  $N$  auf 1, der Debye-Waller-Faktor auf 0 und  $\Delta R$  auf die Differenz der Position des Bins und des Referenz-Bindungsabstands festgelegt. Während des Fits wird jeder einzelne Bin an die Verteilungsfunktion, wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben, angefitet und aufsummiert. Der globale Fit resultiert dann

in der Breite der Verteilung  $\sigma$ , der Schiefe der Verteilung  $\beta$ , in der Koordinationszahl  $N$ , dem durchschnittlichen Abstand  $R$ .  $\Delta E_0$  gibt hierbei die Abweichung zum theoretisch berechneten Fermi-Levels an (siehe Abbildung 2.4).

### Auswertung der EXAFS-Spektren der Schmelzen

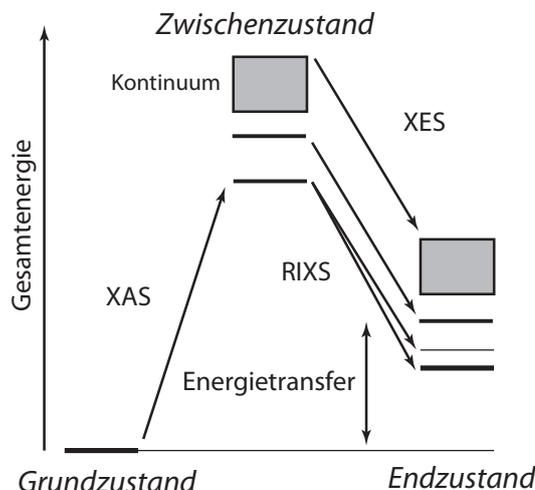
Die Extraktion und Normierung der EXAFS-Spektren der Schmelzen wird analog zu den Gläsern durchgeführt, wobei der Bereich der Vorkante für  $Y_2O_3$  und der Gläser/Schmelzen auf -30 bis -150 eV, der Bereich oberhalb der Kante für  $Y_2O_3$  auf 250 bis 900 eV und für die Gläser/Schmelzen auf 200 bis 790 eV festgelegt wurde. Der RBKG Wert wurde für alle Gläser und Schmelzen auf  $1.2 \text{ \AA}$  festgelegt. Die FT wurde für  $Y_2O_3$  im Bereich  $3 - 14 \text{ \AA}^{-1}$ , für NS3 im Bereich  $3 - 13 \text{ \AA}^{-1}$  für ASI 200 im Bereich  $3 - 12 \text{ \AA}^{-1}$  und für ASI260 und Albit im Bereich  $3 - 11 \text{ \AA}^{-1}$  des EXAFS-Spektrums mittels eines Kaiser-Bessel Fensters durchgeführt.

### Korrelation der Parameter im EXAFS-Fit

In beiden verwendeten Fit-Methoden sind die resultierenden Parameter  $N$ ,  $R$ ,  $\sigma$  und  $\beta$  bzw.  $N$ ,  $R$ ,  $\sigma^2$  und  $C_3$  der ersten Koordinationsschale, sowie die Parameter  $N$ ,  $R$ ,  $\sigma^2$  und  $C_3$  der weiteren Koordinationsschalen, stark miteinander korreliert. Um die statistische Abweichung der Parameter, die von besonderem Interesse sind, zu minimieren, ist es zweckmäßig, einige dieser Parameter im Laufe des Fits zu fixieren. Unter anderem ist es zulässig, bei kristallinen Substanzen die Koordinationszahl auf den Wert der Kristallstruktur festzusetzen (Hazen und Finger, 1982). Ebenso ist es zulässig, bei Hochtemperatur-Untersuchungen die Koordinationszahl festzusetzen (Hazen und Finger, 1982), wenn bekannt ist, dass dieser Wert sich z.B. durch einen Phasenübergang nicht ändert. Bei ungeordneten Materialien wie Gläsern ist die Unsicherheit der Koordinationszahl, die mittels des EXAFS-Fits ermittelt wird, ohnehin sehr hoch ( $\pm 1$ ) und wird mit Zunahme der Temperatur noch größer. Daher wurde  $N$  während des Fits festgelegt. Als Prüfkriterium wurde das Verhältnis von  $N$  zu  $R$  verwendet, welches mittels der Untersuchung von Kristallstrukturen für das jeweilige Element bestimmt wurde (Brown und Altermatt, 1985). Weiterhin wird die Koordinationszahl in positiver und negativer Richtung variiert und der Wert mit dem niedrigsten statistischem Fehler wird fixiert.

### Kontinuierliche Cauchy Wavelet Analyse

Für ein umfassendes Verständnis der EXAFS-Spektren ist es möglich, die Daten mit Hilfe der kontinuierlichen Cauchy Wavelet Transformation (CCWT) darzustellen. Diese Methode erlaubt eine 3-D Darstellung des EXAFS-Spektrums unter Verwendung des Wellenvektors (Reziproker Raum), der interatomaren Abstände mit unkorrigierter Phasenverschiebung (Real Raum) und der CCWT (entspricht der kontinuierlichen Zerlegung des Amplitudenteils). Die CCWT erlaubt eine bessere quantitative Analyse des EXAFS-Signals, speziell um spektrale Artefakte, multiple Streuungen, multielektronische



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung der Prozesse, die während der Röntgenabsorption (XAS) bzw. Röntgenemission (XES) ablaufen. XAS stellt dabei den Bereich der Absorption der Röntgenstrahlung und die Anregung des Elektrons auf höhere Energieniveaus bzw. das Kontinuum dar. Diese Vorgänge sind im Zwischenzustand als Absorptionskante sichtbar. Im Bereich der XES wird in die Anregung in lokalisierte Zustände und das Kontinuum unterschieden. Die feinen Linien stellen dabei einen Endzustands-Effekt dar, dieser wird auch als RIXS bezeichnet.

Anregungen oder Rauschen zu analysieren (Munoz et al., 2003). Für diese Untersuchung fand die CCWT Verwendung, um das spektrale Artefakt bei  $7.5 \text{ \AA}^{-1}$  im  $k$ -Raum zu analysieren. Dieses Artefakt lässt sich nicht bei niedrigen Temperaturen oder bei Proben mit einem starken EXAFS-Signal, wie NS3 bei RT, detektieren, wird aber dominant bei Proben mit einem schwachen EXAFS-Signal wie Albit oder bei hohen Temperaturen.

## 2.2 Resonante Inelastische Röntgenstreuung (RIXS)

### 2.2.1 Theoretische Grundlagen von RIXS

RIXS ist eine relativ neue und sich schnell entwickelnde Analysemethode, um die elektronische Struktur von Atomen und Molekülen zu untersuchen. RIXS ist eine Photonen-In/Photonen-Out Spektroskopie, bei der gleichzeitig die Änderung der Anregungsenergie und des Impulses des gestreuten Photoelektrons erfasst werden. Wird nun Materie mittels hoch energetischer Röntgenstrahlung systematisch untersucht, kann man spezifische Anregungen anhand des Energie- und Impulsverlusts des Photons detektieren. RIXS ist ein zweistufiger Prozess, der in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt ist.

Der Ausgangszustand beginnt mit der Röntgenabsorption (XAS, engl. x-ray absorption spectroscopy), bei der Röntgenstrahlung absorbiert und ein Elektron in einen höheren energetischen Zustand angehoben bzw. ins Kontinuum emittiert wird. Dies führt

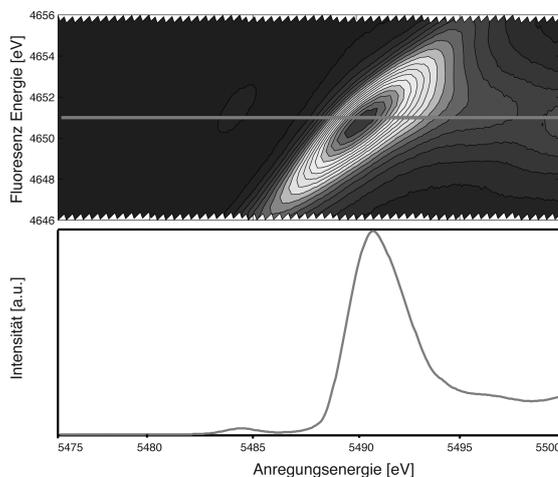
zu einem Zwischenzustand, in dem ein kernnahes Elektron fehlt und sich ein sogenanntes Kernloch bildet. Von diesem Zustand gelangt man durch Zurückspringen eines Elektrons aus höheren Energieniveaus und der dabei frei werdenden Emission eines Photons, zum Endzustand (XES, engl. x-ray emission spectroscopy). In dieser vereinfachten Darstellung liefert der Absorptionsprozess Informationen über den unbesetzten Zustand, während der Emissionsprozess Informationen über den besetzten Zustand liefert. Wenn man RIXS misst, kann man gleichzeitig beide Informationen erfassen, welche stark durch das Kernlochpotential im Zwischenzustand beeinflusst werden. Würde man nun die gesamte frei werdende Emission wie bei XAFS messen, würden mögliche Zwischenzustände nicht aufgelöst. Erst durch die gezielte Kontrolle der Anregungsenergie und selektive Messung der frei werdenden Emissionsenergie können diese Zwischenzustände sowie Endzustands-Effekte erfasst werden. Die Energieauflösung von RIXS ist im Gegensatz zu XAFS nicht abhängig vom entstehenden Kernloch, sondern wird von der Lebenszeit des Endzustands bestimmt. Bei XAFS wird die Energieauflösung oft durch die kurze Lebenszeit des Kernlochs im Endzustand beeinflusst. Da bei RIXS kein Kernloch im Endzustand auftritt, führt dies zu sehr scharfen Spektren, bei denen die Energieauflösung nur von der instrumentellen Auflösung abhängt (Ament et al., 2011; De Groot und Kotani, 2008; Glatzel et al., 2009; Schülke, 2007). Dazu kann man z.B. die emittierte Fluoreszenzstrahlung mittels eines Kristall-Analysators aufnehmen und somit die einzelnen Fluoreszenzlinien wellenlängendispersiv registrieren. Durch die selektive Aufnahme der Fluoreszenz ist es unter anderem möglich, störende Hintergrundstrahlung zu eliminieren und nur noch die Photonen, die von Interesse sind, zu detektieren (Kvashnina et al., 2011). In Abbildung 2.6 ist beispielhaft eine resultierende RIXS Ebene für  $\text{La}_2\text{O}_3$  an der  $L_3$ -Absorptionskante und der  $L_\alpha$  Fluoreszenzlinie dargestellt. Neben der Hauptabsorptionskante erkennt man weitere Anregungen, die sich in diesem Fall der Vorkante zuordnen lassen. Wenn man nun entlang der Haupt-Fluoreszenzlinie die gemessenen Daten intrigiert, erhält man hochauflösende XANES-Spektren (HR-XANES), welche mehr Informationen als die konventionelle XANES-Spektroskopie bereitstellen.

### 2.2.2 Aufnahme der RIXS Spektren von Modellsubstanzen und Gläsern

Die Messung der RIXS-Spektren für die La und Gd dotierten Gläser wurde am ESRF (European Synchrotron Research Facility in Grenoble, Frankreich) an der Beamline ID 26 durchgeführt. Der Kristallspektrometer an Beamline ID 26 kann je nach Element mit bis zu fünf sphärischen Kristallen in Johann-Geometrie ausgestattet werden (Glatzel et al., 2009). Im Experiment selbst kann man nun das Spektrometer auf die Haupt-Fluoreszenzlinie festsetzen und die Anregungsenergie schrittweise scannen oder man setzt die Anregungsenergie fest und scannt die Fluoreszenzenergie. Weiterhin ist es auch möglich, gleichzeitig die Anregungsenergie und die Fluoreszenzenergie um den gesamten Bereich um die Vorkante bzw. Absorptionskante zu erfassen (Kvashnina et al. (2011)). Dadurch erhält man eine komplette RIXS-Ebene (siehe Abb.2.6). La wurde aufgrund der

## 2. METHODEN UND EXPERIMENTE

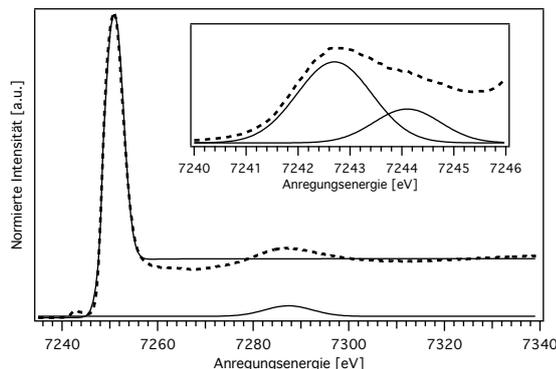
---



**Abbildung 2.6:** Komplette RIXS Ebene für  $\text{La}_2\text{O}_3$  an der  $L_3$ -Absorptionskante und der  $L_\alpha$  Fluoreszenzlinie. Dabei erkennt man die Vor- und Hauptabsorptionskante von  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Um das HR-XANES Spektrum zu erhalten, werden die Daten an der Haupt-Fluoreszenzlinie (rot) extrahiert.

hohen Anregungsenergie der K-Kante (38925 eV) an der  $L_3$ -Kante (5483 eV) gemessen. Da auch Gd eine sehr hohe Anregungsenergie an der K-Kante (50239 eV) aufweist, wurde auch Gd an der  $L_3$ -Kante (7234 eV) gemessen. Die Messung der Modellsubstanzen und der Gläser erfolgte analog zu den Messungen von Gd-EXAFS, mit dem Unterschied, dass nur ein Si-Kristall (111) für La Verwendung fand. Das Kristall-Spektrometer wurde auf die Hauptfluoreszenzlinie von La (4651 eV) bzw. Gd (6057 eV) festgesetzt und die Anregungsenergie gescannt, so dass in diesem Fall keine komplette RIXS-Ebene aufgenommen wurde.

Die RIXS-Spektren für Yb wurden am DESY (Deutsches Elektronen Synchrotron in Hamburg, Deutschland) an der Beamline W1 aufgenommen. Das Spektrometer an Beamline W1 ist auch in Johann-Geometrie aufgebaut, kann aber im Gegensatz zum ESRF nur einen Analysekristall (für Yb Si (111)) nutzen. Die Fluoreszenz wird mit einem CCD-Detektor aufgenommen, während die Anregungsenergie gescannt wird (Welter et al., 2005). Das HR-XANES-Spektrum wird im Anschluss durch Integrieren über einen bestimmten Bereich entlang der Haupt-Fluoreszenzlinie extrahiert (siehe Abb. 2.6). Aufgrund der hohen Anregungsenergie der K-Kante (61332 eV) wurde auch Yb an der  $L_3$ -Kante (8944 eV) gemessen. Dazu wurde das Spektrometer auf die Hauptfluoreszenzlinie (7415 eV) justiert und die Fluoreszenz mit dem CCD-Detektor aufgenommen, während die Anregungsenergie gescannt wurde. Um das HR-XANES zu extrahieren wurde 3 eV über die Hauptfluoreszenzlinie integriert. Die Spektren für die Modellsubstanzen und Gläser wurden von 50 eV unterhalb der Kante bis zu 200 eV oberhalb der Kante aufgenommen. Für die Modellsubstanzen und Gläser war eine Wiederholung ausreichend, um eine gute Zählstatistik und ein aussagekräftiges Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erzielen.



**Abbildung 2.7:** Exemplarische Auswertung der HR-XANES-Spektren, die gestrichelte Linie zeigt dabei die gemessenen und normierten Daten an, die durchgezogene Linie die einzelnen Fit-Funktionen, die für die Beschreibung der Spektren verwendet wurden. Dabei wurden der Bereich der Vorkante und der Bereich der Absorptionskante getrennt voneinander betrachtet.

### 2.2.3 Normierung und Auswertung der XANES - Spektren

Um die extrahierten HR-XANES-Spektren untereinander vergleichen zu können und mögliche Intensitätsunterschiede auszugleichen, müssen die Spektren vorher normiert werden. Dazu wurden die Spektren mittels einer Kombination aus einer Arkustangens- und einer Pseudo-Voigt-Funktion erfasst und die Sprunghöhe der Vorkante zum Nahbereich auf ein a.u. festgelegt. Um nun die einzelnen Merkmale der Spektren miteinander vergleichen zu können, muss das gesamte Spektrum mittels einer Kombination von verschiedenen Funktionen angefitet werden. Dabei wird die Vorkante mit einer Kombination aus zwei gaußförmigen Funktionen beschrieben, wobei das erste Maximum als Vergleichswert für die Position der Vorkante dient. Weiterhin wurden die Absorptionskante und die erste EXAFS-Oszillation mit einer Kombination aus Pseudo-Voigt- und Arkustangens-Funktion, sowie einer Kombination aus zwei gaußförmigen Funktionen für die EXAFS-Oszillation modelliert. Dabei beschreibt die erste Gauß Funktion das Abfallen der Intensität nach der Absorptionskante, während das zweite Maximum als Vergleichswert für die Position der ersten EXAFS-Oszillation dient. In Abbildung 2.7 ist ein solcher Fit exemplarisch dargestellt. Dabei stellt die gestrichelte Linie die gemessenen Daten und die durchgehende Linie die einzelnen Funktionen dar. Die Vorkante und die Absorptionskante mit der EXAFS-Oszillation werden dabei getrennt voneinander betrachtet.

## 2.3 Probenbeschreibung

Für die Experimente wurden kristalline Modellsubstanzen, sowie abgeschreckte und in-situ Schmelzen untersucht. Die Modellsubstanzen setzen sich aus chemisch reinen Metalloxiden, -karbonaten und -nitratn und aus synthetisch hergestellten dotierten

## 2. METHODEN UND EXPERIMENTE

Aluminiumgranaten zusammen. Die Schmelzen wurden im Labor unter kontrollierten Bedingungen synthetisiert und mit den jeweiligen Spurenelementen (La, Gd, Y, Yb) in verschiedenen Konzentrationen (0.5 M% und 2 M%) dotiert.

### 2.3.1 Modellsubstanzen

Die kristallinen Modellsubstanzen wurden unter dem Aspekt ausgewählt, eine möglichst breite Palette an Seltenen Erden-Koordinations zur Verfügung zu stellen. Dazu fanden chemisch reine Substanzen von Merck oder Alfa Aesar bzw. im Labor synthetisierte, mit Y bzw. Yb dotierte Aluminiumgranate (Leihgabe von H. Marquardt (Marquardt et al., 2008)) Verwendung. Für La wurden  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , für Gd wurde  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  und  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , für Yb wurde  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  und für Y wurde  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  und  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  untersucht. In Tabelle 2.2 sind die Modellsubstanzen, die zur Charakterisierung der verschiedenen Koordinationsumgebungen untersucht wurden, mit ihren strukturellen Parametern aufgelistet.

**Tabelle 2.2:** Verwendeten Modellsubstanzen mit der jeweiligen Seltenen Erden-Koordinationszahl, dem durchschnittlichen Bindungsabstand (SEE-O) und der Referenz für die verwendete Kristallstruktur.

Modellsubstanz	SEE-Koordinationszahl	ØSEE-O Abstand[Å]	ICSD-Nummer	Referenz
$\text{La}_2\text{O}_3$	6	$2.5254 \pm 0.1500$	26864	Zachariasen (1926)
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9	$2.6173 \pm 0.0441$	25030	Eriksson et al. (1980)
$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10	$2.6063 \pm 0.0183$	22224	Shinn und Eick (1968)
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	6	$2.3363 \pm 0.0167$	94892	Heiba et al. (2002)
$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9	$2.399 \pm 0.0839$	71846	Ma et al. (1991)
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	6	$2.2445 \pm 0.005$	163730	Farhat et al. (2009)
$\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	8	$2.347 \pm 0.002$	170159	Dobrzycki et al. (2004)
$\text{Y}_2\text{O}_3$	6	$2.281 \pm 0.003$	77081	Kevorkov et al. (1995)
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	8	$2.371 \pm 0.059$	20090	Emiraliev et al. (1976)
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9	$2.429 \pm 0.003$	170159	Ribar et al. (1980)

### 2.3.2 Prowatke-und-Klemme-, Haplogranit-, Haplobasalt-Gläser

Die für die Untersuchungen verwendeten Prowatke-und-Klemme (PK)-, trockene Haplogranit (HPG)-, Haplobasalt(HBP)-Glaszusammensetzungen wurden aus getrockneten Oxiden ( $\text{SiO}_2$  (99.9%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{TiO}_2$  (99.99%)) und Karbonaten ( $\text{K}_2\text{CO}_3$  (99.999%),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99.995%),  $\text{CaCO}_3$  (99.95%)) hergestellt. Die Zusammensetzung der Prowatke-und-Klemme Gläser wurde aus der Arbeit von Prowatke und Klemme (2005) übernommen. Die Zusammensetzung der weiteren Modellsysteme beruht dabei auf dem Haplobasaltische System mit den den zwei Eutektischen Endgliedern  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  und  $\text{An}_{42}\text{Di}_{58}$  als Stellvertreter der Basalte, sowie auf dem Haplogranitische System als Stellvertreter der Granite, mit einer normativen Zusammensetzung von  $\text{Qz}_{25}\text{Ab}_{30}\text{Or}_{45}$  am peritektischer

Punkt bei 2 kbar nach Holtz et al. (1992). Das Hapolgranitische System wurde dabei um den ASI von 0.8 über 1.2 zu 1.6 variiert. Die entsprechenden Zusammensetzungen der jeweiligen Gläser wurden im Achatmörser mit Aceton vermischt und zermahlen, um eine homogene Startmischung für die Glassynthese bereitzustellen. Das Pulver wurde im Ofen in einem Platin-Gold-Tiegel bei 1273 K für vier Stunden dekarbonatisiert und anschließend bei 1873 K aufgeschmolzen und für 48 Stunden equilibriert. Danach wurde der Tiegel in ein Wasserbad gestellt, um die Schmelze als Glas abzuschrecken. Nach dem Schmelzen des Grundglases wurde dieses mit einem Achatmörser abermals zerkleinert und mit den jeweiligen Seltenen Erden in Form eines hochreinen Oxides (99.999% Reinheit) mechanisch vermischt. Bei den niedrig konzentrierten Proben (0.5 M%) wurden jeweils zwei Elemente kombiniert: La + Yb bzw. Gd + Y. Bei den höher konzentrierten Proben (2 M%) ist nur jeweils ein SEE mit dem Grundglas vermischt worden. Das so präparierte Pulver wurde nun bei 1873 K aufgeschmolzen und für 24 Stunden bei konstanter Temperatur gehalten, um die Gläser ausreichend zu homogenisieren. Im Anschluss folgte das Abschrecken der Schmelze im Wasserbad. Die verwendeten Probenamen bei den PK-Gläsern wurden von (Prowatke und Klemme, 2005) übernommen, während sich die Bezeichnung bei den HPG-Gläsern auf den ASI-Wert und bei den HBP-Gläsern auf die Zusammensetzung bezieht.

### 2.3.3 Kalzium-Alumino-Silikat-Gläser

Die Kalzium-Alumino-Silikat (CAS)-Gläser wurden aufgrund des hohen Schmelzpunktes der Aluminium-reicheren Phasen und der dadurch erforderlichen schnellen Abkühlraten mittels eines Laser-Leviations-Ofens synthetisiert. Dazu wurden die Komponenten in Form von Oxiden ( $\text{SiO}_2$  (99.5%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.99%)) und Karbonat ( $\text{CaCO}_3$  (99.95%); Reinheit) mit 0.5 M% Y (hochreines Oxid, 99.999% Reinheit) im Achatmörser mit Aceton vermischt, um das Pulver zu homogenisieren. Die Mischung wurde bei 1273 K für 4 Stunden in einem Platin-Gold Tiegel dekarbonatisiert und im Anschluss zu einer Pulvertablette gepresst. Ein Bruchstück dieser Tablette wurde danach in einem kontaktlosen Leviations-Ofen bei ca. 2273 K mittels eines  $\text{CO}_2$ -Lasers im Argon-Strom aufgeschmolzen. Das Aufschmelzen dauerte ca. 30 s und das Abschrecken zum Glas erfolgte innerhalb von ca. 0.5 s durch Abschalten des Lasers. Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur und der Durchführung des Experimentes kann bei Landron et al. (2000) nachgelesen werden. Die verwendeten Probenamen beziehen sich auch hier auf die Zusammensetzung.

### 2.3.4 Wasserhaltige Haplogranit-Gläser

Um die wasserhaltigen HPG-Gläser zu synthetisieren, fand ein intern beheizter Gasdruck-Autoklav (IHPV) Verwendung. Dazu wurde zunächst eine Platinkapsel (30 mm x 6 mm) mit dem zuvor hergestellten, zermahlenen SEE dotierten HPG-Glas gefüllt und mit dem entsprechenden Wassergehalt (ca. 4 M%) gemischt und verschweißt. Die Kapsel wurde anschließend bei 0.2 GPa auf 1473 K erhitzt und für 48 Stunden equilibriert. Das

## 2. METHODEN UND EXPERIMENTE

---

Abschrecken der Schmelze zum Glas erfolgte durch Abschalten des Heizer-Stroms. Die anschließende isobare Abkühlung mit einer Abkühlrate von 200 K/min dauerte ca. 5-6 Minuten.

### 2.4 Mikrosonde

Alle untersuchten Gläser wurden in Epoxidharz eingebettet, geschliffen und bis zu einer Körnung von 0.25  $\mu\text{m}$  (Diamantpaste) poliert. Die polierten Schlitze wurden anschließend mit Kohlenstoff bedampft und mittels einer Elektronenstrahlmikrosonde (ESM) (JEOL JXA-8500F) untersucht. Die Hauptbestandteile wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 15 keV, einem Strahlstrom von 5 nA und mit einem auf 10  $\mu\text{m}$  defokussiertem Strahl gemessen. Dazu wurde 10 s auf der Haupt-Fluoreszenzlinie von Al, Si, Ti, Mg, Ca und K und 5 s auf dem Untergrund gezählt. Um den Effekt der Na-Migration zu vermindern, wurde Na zuerst gemessen und die Zählzeit halbiert auf 5 s auf dem Hauptpeak der Na-Fluoreszenzlinie, sowie 2.5 s auf dem Untergrund gezählt. Um die ESM zu kalibrieren, fanden die Standards Albit (Na), Orthoklas (K), Korund (Al), Periklas (Mg), Wollastonite (Ca, Si) und Rutil (Ti) Verwendung. Im Anschluss daran wurde der Spurenelementgehalt für La, Gd, Yb und Y mit einer Beschleunigungsspannung von 15 keV, einem Strahl-Strom von 40 nA, einem auf 10  $\mu\text{m}$  defokussiertem Strahl, 80 s auf der Haupt-Fluoreszenzlinie und mit 40 s auf dem Untergrund analysiert. Um die Homogenität der Gläser zu bestimmen, wurden zwei Profile mit jeweils 20 Punkten über die Probe gelegt. Eine niedrige Standardabweichung der Messpunkte zueinander zeigt eine hohe Homogenität der Haupt- und Spurenelemente in der untersuchten Probe an (siehe Tabelle A.1, A.2, A.3, A.4, A.6, A.7, A.8, A.9, A.10). Die PK-, CAS- und die wasserhaltigen HPG-Gläser waren frei von Blasen, einzig die wasserfreien HPG-Gläser sowie die HPB-Gläser besaßen aufgrund der hohen Viskosität einige Blasen, jedoch wiesen alle hergestellten Gläser keine Anzeichen von Kristallisation unter dem SEM auf.

## 3

# Ergebnisse

Dieses Kapitel gliedert sich in zwei Hauptteile: die Ergebnisse der EXAFS-Spektroskopie und die Ergebnisse der XANES-Spektroskopie. Beide Spektroskopie-Teile zeigen zuerst die Messungen der jeweiligen Spurenelemente für die Modellsubstanzen und anschließend die Messungen der Spurenelement-dotierten Gläser. Zusätzlich werden für Y exemplarisch die Ergebnisse aus den Hochtemperatur EXAFS-Untersuchungen in den Schmelzen gezeigt.

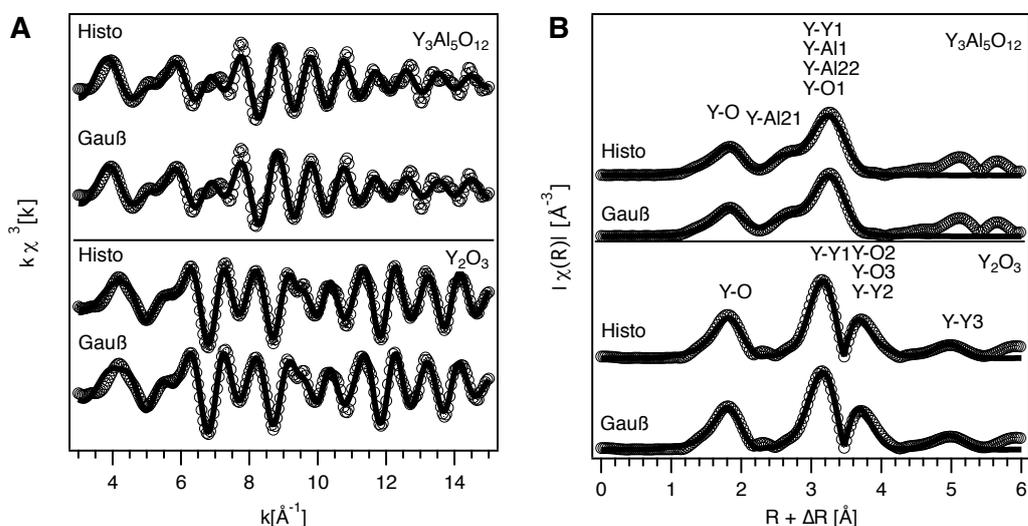
### 3.1 EXAFS-Spektroskopie

#### 3.1.1 Modellsubstanzen

Die Spektren der Modellsubstanzen wurden, basierend auf den Strukturdaten aus der ICSD (Tab.2.2), mit den beiden Fit-Modellen, die in Kapitel 2.1.4 eingeführt wurden, gefittet. Die ermittelten EXAFS-Strukturparameter für die Modellsubstanzen sind in Tabelle A.21 für Y, in Tabelle A.26 für Yb und in Tabelle A.30 für Gd aufgelistet. Nur diejenigen Koordinationsschalen, die einen signifikanten Beitrag zu EXAFS-Oszillation zeigten, wurden in den Fit mit einbezogen und sind in den Grafiken dargestellt.

In Abbildung 3.1 werden die  $k^3$ -gewichteten EXAFS-Oszillationen mit den resultierenden Fourier-Transformationen (FT) und den zugehörigen Fits dargestellt.  $^{63}\text{Y}_2\text{O}_3$  zeigt dabei starke Oszillation bis zu  $15 \text{ \AA}^{-1}$ , die dazugehörige FT resultiert dabei in vier Maxima. Das erste Maximum kann der ersten Y-O Koordinationsschale und die weiteren Maxima, zwei Y-Y und ein Mix aus Y-O und Y-Y Paarkorrelationen für die höheren Schalen, zugeordnet werden. In der kubischen Kristallstruktur von  $^{63}\text{Y}_2\text{O}_3$  (Raumgruppe Ia-3) besetzt Y zwei unterschiedliche Gitterplätze, einer davon in einem regelmäßigen Oktaeder mit sechs O und einem verzerrten Oktaeder mit  $3 \times 2$  O (Bindungsabstände siehe A.17), welcher in einem durchschnittlichen Abstand von  $2.280 \text{ \AA}$  für die erste Koordinationsschale resultiert. Um die erste Schale zu fitten, wurden beide Y-Koordinationsumgebungen mit vier verschiedenen Abständen einbezogen und jeweils eine FEFF-Berechnung durchgeführt. Für die zweite (Y-Y1), dritte (Y-O2, Y-O3 und Y-Y2)

### 3. ERGEBNISSE

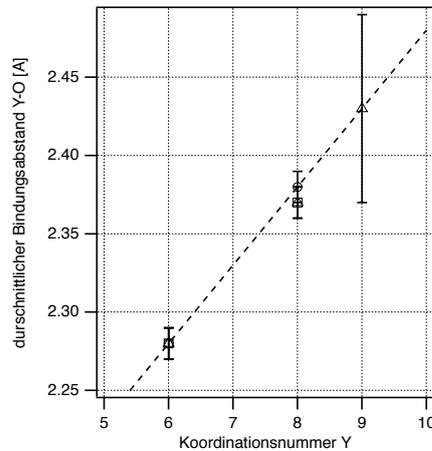


**Abbildung 3.1:** A:  $k^3$ -gewichtete Y-EXAFS und B: FT der Y-EXAFS von  $^{[6]}\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $^{[8]}\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Die runden Markierungen zeigen die Datenpunkte und die durchgehende Linie die jeweiligen Fits an. Die Maxima in der Fourier-Transformation sind mit den jeweiligen Atom-Paarkorrelationen beschriftet. Die Position der Maxima wurde nicht auf die Phasenverschiebung korrigiert.

und vierte Schale (Y-Y3) wurde jeweils ein Bindungsabstand in den Fit mit einbezogen (siehe Abb.3.1B und Tab. A.21).

$^{[8]}\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  zeigt im EXAFS-Spektrum eine klare Oszillation bis zu  $15 \text{ \AA}^{-1}$ , ab  $11 \text{ \AA}^{-1}$  ist eine leichte Dämpfung der Schwingung zu beobachten. Die zugehörige FT zeigt zwei Maxima, die der ersten Koordinationsschale mit Y-O und der zweiten Koordinationsschale mit einer Mischung von Y-Al, Y-O und Y-Y-Paarkorrelationen zugeordnet werden können. Die zwei weiteren Maxima bei  $5.2$  und  $5.7 \text{ \AA}$  lassen sich aufgrund vieler in diesem Bereich überlappender Pfadbeträge, nicht eindeutig zuordnen. Y in der ersten Koordinationsschale ist 8-fach koordiniert in einem leicht verzogenen Dodekaeder mit vier O, die in einem durchschnittlichen Bindungsabstand von  $2.35 \text{ \AA}$  resultieren (Bindungsabstände siehe A.17). Für den Fit wurden zwei Y-O-Paarkorrelationen mit zwei unterschiedlichen Bindungslängen einbezogen (siehe Tab. A.21). Um die zweite Koordinationsschale zu modellieren, wurden fünf Paarkorrelationen (Y-Al<sub>21</sub>, Y-Al<sub>22</sub>, Y-Al<sub>1</sub>, Y-O<sub>1</sub> und Y-Y<sub>1</sub>) mit jeweils einem Bindungsabstand einbezogen (siehe Abb. 3.1B und Tab. A.21).

Abbildung 3.2 zeigt die Korrelation aus dem ermittelten durchschnittlichen Bindungsabstand für beide Fit-Methoden (siehe Tab.A.21) und aus der Kristallstruktur für die erste Koordinationsschale (siehe Tab.A.17) mit der zugehörigen Koordinationszahl für  $^{[6]}\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $^{[8]}\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  und  $^{[9]}\text{YN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Die gute Qualität der Fits wird durch den kleinen R-Faktor, den kleinen  $\text{red.}\chi^2$  und den geringen  $\Delta E_0$  Wert unterstützt. Aufgrund von Dehydrierung konnte für  $^{[9]}\text{YN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kein Spektrum aufgenommen werden

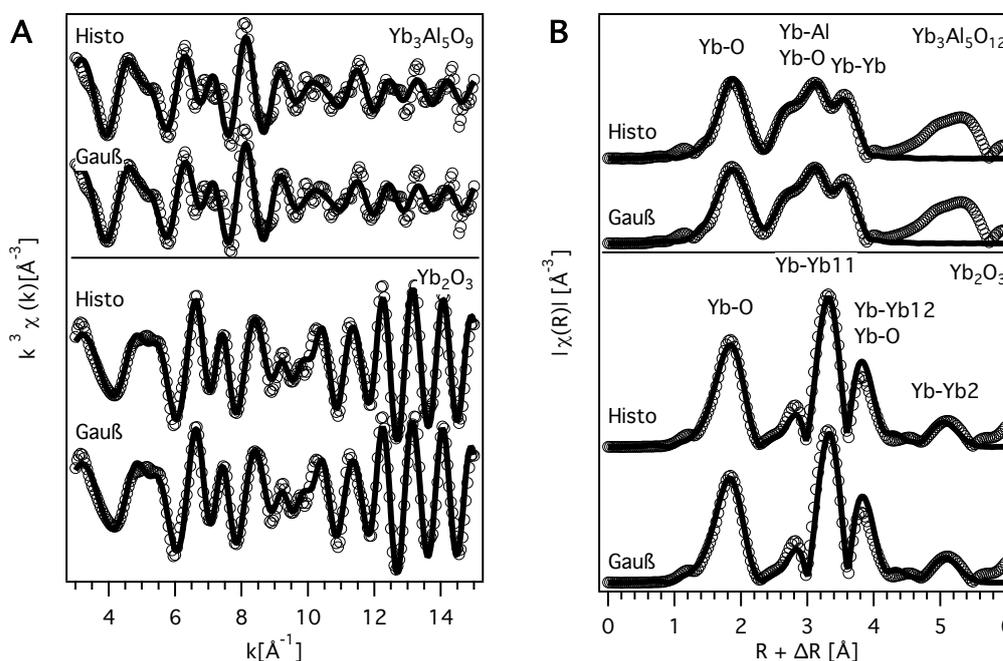


**Abbildung 3.2:** Korrelation aus dem durchschnittlichen ermittelten Bindungsabstand und der korrespondierenden Koordinationszahl für  $^{[6]}\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $^{[8]}\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  und  $^{[9]}\text{YN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Der Kreis markiert die Werte aus den Histogramm-Fit, das Quadrat die Werte aus dem Gauss-Fit und das Dreieck die Werte aus der Kristallstruktur. Die gestrichelte Linie verbindet die resultierenden Werte aus dem Histogramm-Fit, um eine erste Abschätzung für die Koordinationszahl aus den ermittelten durchschnittlichen Bindungsabstand für die Gläser zu bekommen.

und nur der Wert aus der Kristallstruktur wurde verwendet. Die ermittelten Werte für den durchschnittlichen Bindungsabstand aus beiden Fit-Methoden und die Werte aus der Kristallstruktur sind innerhalb des Fehlers konsistent. Es zeigt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen der Koordinationszahl und dem durchschnittlichen Bindungsabstand. Diese Korrelation aus dem Bindungsabstand und der Koordinationszahl für den Histogramm-Fit wird im Folgenden dazu benutzt, eine Koordinationszahl für Y in den jeweiligen Gläsern festzulegen.

In Abbildung 3.3 werden die  $k^3$ -gewichteten EXAFS-Oszillationen mit der resultierenden FT und den zugehörigen Fits dargestellt.  $^{[6]}\text{Yb}_2\text{O}_3$  zeigt eine starke Oszillation bis zu  $10 \text{ \AA}^{-1}$ , die dazugehörige FT resultiert dabei in fünf Maxima (Abb.3.3B). Das erste Maximum kann der ersten Yb-O Koordinationsschale zugeordnet werden. Die weiteren Maxima können zwei Yb-Yb zugeordnet werden, sowie einem Mix aus Yb-O und Yb-Yb Paarkorrelationen für die höheren Koordinationsschalen. In der kubischen Kristallstruktur von  $^{[6]}\text{Yb}_2\text{O}_3$  (Raumgruppe Ia-3) besetzt Yb zwei unterschiedliche Gitterplätze, Yb1 ist in einem regelmäßigen Oktaeder mit sechs O und Yb2 in einem verzerrten Oktaeder mit  $3 \times 2$  O koordiniert. Daraus resultiert ein durchschnittlicher Yb-O Abstand von  $2.25 \text{ \AA}$  für die erste Koordinationsschale (Bindungsabstände siehe A.16). Um die erste Schale zu beschreiben, wurden beide Yb Gitterplätze und die vier verschiedenen Bindungsabständen mit einbezogen und jeweils eine FEFF-Berechnung durchgeführt. Für die zweite/dritte (Yb-Yb<sub>1</sub>), vierte (Yb-O<sub>1</sub>, Yb-O<sub>3</sub> und fünfte (Yb-Yb<sub>2</sub>) Koordinationsschale

### 3. ERGEBNISSE

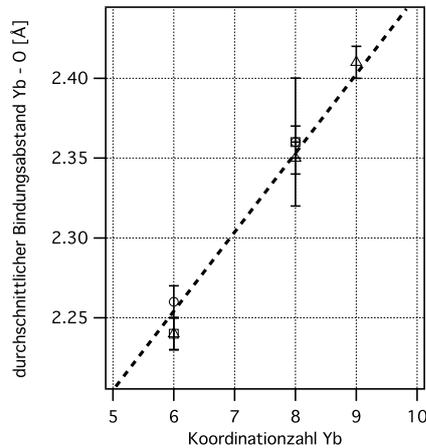


**Abbildung 3.3:** **A:**  $k^3$ -gewichtete Yb-EXAFS und **B:** FT der Yb-EXAFS von  $^{[6]}$ Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $^{[8]}$ Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Die runden Markierungen zeigen die gemessenen Datenpunkte und die durchgehende Linie die jeweiligen Fits dazu an. Die Maxima in der FT sind mit den zugehörigen Atom-Paarkorrelationen beschriftet. Die Positionen der Maxima wurden nicht um die Phasenverschiebung korrigiert.

wurde jeweils ein Bindungsabstand in den Fit mit einbezogen (siehe Abb.3.3B und Tab. A.26).

$^{[8]}$ Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> zeigt im EXAFS-Spektrum klare Oszillation bis zu 10 Å<sup>-1</sup>. Die zugehörige FT zeigt drei Maxima, die der ersten Koordinationsschale mit Yb-O und der zweiten Koordinationsschale mit einer Mischung von Yb-Al, Yb-O und Yb-Yb Paarkorrelationen zugeordnet werden können. Ein weiteres Maximum bei 5.6 Å lässt sich aufgrund vieler Pfadbeträge, die in diesem Bereich überlappen, nicht eindeutig zuordnen. Yb in der ersten Koordinationsschale ist in einem leicht verzogenen Dodekaeder 8-fach mit O koordiniert. Dies resultiert in einem durchschnittlichen Bindungsabstand von 2.35 Å (Bindungsabstände siehe A.16). Für den Fit wurden zwei Yb-O Paarkorrelationen mit zwei unterschiedlichen Bindungslängen einbezogen (siehe Tab.A.26). Um die zweite Koordinationsschale zu modellieren, wurden fünf Paarkorrelationen (Y-Al<sub>1</sub>, Y-Al<sub>2</sub>, Y-O<sub>1</sub> und Y-Y<sub>1</sub>) mit jeweils einem Bindungsabstand einbezogen (siehe Abb.3.3B und Tab. A.26).

Abbildung 3.4 zeigt die Korrelation für  $^{[6]}$ Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $^{[8]}$ Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> aus dem ermittelten durchschnittlichen Bindungsabstand für beide Fit-Methoden (siehe Tab.A.26) und den Kristallstrukturen für die erste Koordinationsschale (siehe Tab.A.16) mit der zugehörigen Koordinationszahl. Die gute Qualität der Fits wird durch den kleinen R-Faktor, den

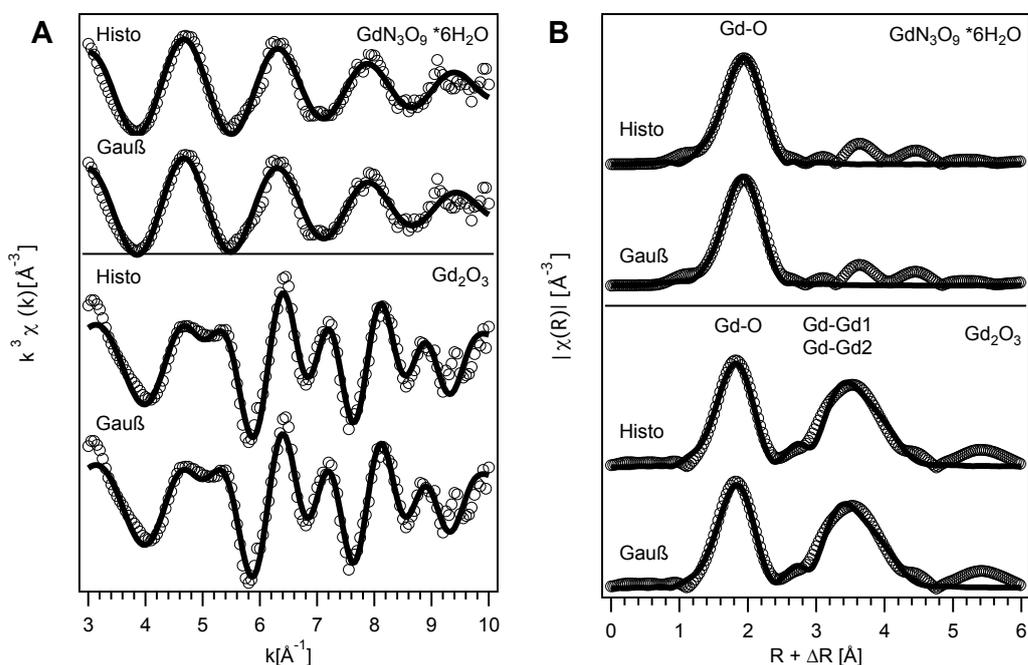


**Abbildung 3.4:** Korrelation aus dem durchschnittlichen ermittelten Bindungsabstand und der korrespondierenden Koordinationenzahl für  $^{[6]}\text{Yb}_2\text{O}_3$  und  $^{[8]}\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Die Kreise markieren die resultierenden Werte aus dem Histogramm-Fit, die Quadrate die Werte aus dem Gauss-Fit und die Dreiecke die Werte aus der Kristallstruktur. Die gestrichelte Linie verbindet die resultierenden Werte aus dem Histogramm-Fit, um eine erste Abschätzung für die Koordinationenzahl aus dem ermittelten durchschnittlichen Bindungsabstand für die Gläser zu erhalten.

kleinen  $\text{red.}\chi^2$  und den geringen  $\Delta E_0$  Wert unterstützt. Aufgrund von Dehydrierung konnte für  $^{[9]}\text{YbN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kein Spektrum aufgenommen werden und nur der Wert aus der Kristallstruktur wurde verwendet. Die ermittelten Werte für den durchschnittlichen Bindungsabstand aus beiden Fit-Methoden und die Werte aus der Kristallstruktur sind innerhalb des Fehlers konsistent. Allerdings sind die durch den Histogramm-Fit ermittelten Werte  $0.01 \text{ \AA}$  größer als die Werte aus der Kristallstruktur. Es zeigt sich jedoch eine lineare Abhängigkeit zwischen der Koordinationenzahl und dem durchschnittlichen Bindungsabstand. Diese Korrelation aus dem Histogramm-Fit wird im Folgenden dazu benutzt, um eine Koordinationenzahl für Yb in den jeweiligen Gläsern abzuschätzen.

In Abbildung 3.5 wird die  $k^3$ -gewichtete EXAFS-Oszillation mit der resultierenden FT und den zugehörigen Fits dargestellt.  $^{[6]}\text{G}_2\text{O}_3$  zeigt dabei starke Oszillation bis zu  $10 \text{ \AA}^{-1}$ , die dazugehörige Fourier-Transformation resultiert dabei in drei Maxima (Abb.3.5B). Das erste Maximum kann der ersten Gd-O Koordinationsschale und das zweite Maximum zwei Gd-Gd Paarkorrelationen zugeordnet werden. Das dritte Maximum lässt sich nicht eindeutig zuordnen und wird deshalb nicht in den Fit mit einbezogen. In der kubischen Kristallstruktur von  $^{[6]}\text{G}_2\text{O}_3$  (Raumgruppe Ia-3) besetzt Gd zwei unterschiedliche Gitterplätze, Gd1 ist in einem regelmäßigen Oktaeder mit sechs O und Gd2 in einem verzerrten Oktaeder mit  $3 \times 2$  O koordiniert. Daraus resultiert ein durchschnittlicher Gd-O Abstand von  $2.336 \text{ \AA}$  für die erste Koordinationsschale (Bindungsabstände siehe A.14). Um die erste Schale zu fitten, wurden beide Gd Gitterplätze und die vier verschiedenen Bindungsabständen einbezogen (siehe Abb.3.5B) und jeweils eine FEFF-Berechnung

### 3. ERGEBNISSE

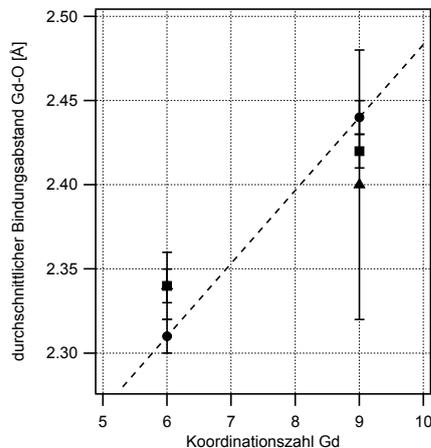


**Abbildung 3.5:** A:  $k^3$ -gewichteten Gd-EXAFS und B: FT der Gd-EXAFS von  $[^6]\text{Gd}_2\text{O}_3$  und  $[^9]\text{GdN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Die runden Markierungen zeigen die gemessenen Datenpunkte und die durchgehende Linie die jeweiligen Fits dazu an. Die Maxima der FT sind mit den zugehörigen Atom-Paarkorrelationen beschriftet. Maxima mit mehreren Beschriftungen gehören zu überlappenden Atom-Paarkorrelation. Die Positionen der Maxima wurden nicht um die Phasenverschiebung korrigiert.

durchgeführt. Für das zweite Maximum wurden Gd-Gd1 und Gd-Gd2 jeweils mit einem Bindungsabstand in den Fit einbezogen (siehe Abb.3.5B und Tab. A.30).

$[^9]\text{GdN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zeigt im EXAFS-Spektrum klare Oszillation bis zu  $9 \text{ \AA}^{-1}$ , darüber ist eine leichte Streuung der Daten zu beobachten. Die zugehörige Fourier-Transformation zeigt ein Maximum, welches der ersten Gd-O Koordinationsschale zugeordnet werden kann und mehrere kleinere Maxima, die als Artefakte aus der Fourier-Transformation identifiziert wurden. Gd ist in der ersten Koordinationsschale 9-fach koordiniert mit neun verschiedenen Bindungslängen (Bindungslängen siehe A.14), welche in einen durchschnittlichen Gd-O Bindungsabstand von  $2.340 \text{ \AA}$  resultieren. Für den Fit wurden alle neun Bindungslängen einbezogen und eine FEFF-Berechnung durchgeführt (siehe Abb.3.5B und Tab. A.30).

Abbildung 3.6 zeigt die Korrelation aus dem ermittelten durchschnittlichen Bindungsabstand für beide Fit-Methoden (siehe Tab.A.30) und der Kristallstruktur für die erste Koordinationsschale (siehe Tab.A.14) mit der zugehörigen Koordinationszahl für  $[^6]\text{Gd}_2\text{O}_3$  und  $[^9]\text{GdN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Die gute Qualität der Fits wird durch den kleinen R-Faktor, den kleinen  $\text{red.}\chi^2$  und den geringen  $\Delta E_0$  Wert unterstützt. Die ermittelten Werte



**Abbildung 3.6:** Korrelation aus dem durchschnittlichen ermittelten Bindungsabstand und der korrespondierenden Koordinationszahl für  $^{[6]}\text{Gd}_2\text{O}_3$  und  $^{[9]}\text{GdN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Die Kreise markieren die resultierenden Werte aus dem Histogramm-Fit, die Quadrate die Werte aus dem Gauss-Fit und die Dreiecke die Werte aus der Kristallstruktur. Die gestrichelte Linie verbindet die resultierenden Werte aus dem Histogramm-Fit, um eine erste Abschätzung für die Koordinationszahl aus dem ermittelten durchschnittlichen Bindungsabstand für die Gläser zu erhalten.

für den durchschnittlichen Bindungsabstand aus beiden Fit-Methoden und die Werte aus der Kristallstruktur sind innerhalb des Fehlers konsistent. Wobei die Werte aus der Kristallstruktur für  $^{[6]}\text{Gd}_2\text{O}_3$   $0.02 \text{ \AA}$  größer und für  $^{[9]}\text{GdN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tendenziell  $0.02 \text{ \AA}$  (Gauss) bzw.  $0.04 \text{ \AA}$  (Histo) kleiner sind, als mittels beider Fit-Methoden bestimmt wurde. Es zeigt sich jedoch eine lineare Abhängigkeit zwischen der Koordinationszahl und dem durchschnittlichen Bindungsabstand. Diese Korrelation aus dem Bindungsabstand und der Koordinationszahl für den Histogramm-Fit wird im Folgenden dazu benutzt, um eine Koordinationszahl für Gd in den jeweiligen Gläsern festzulegen.

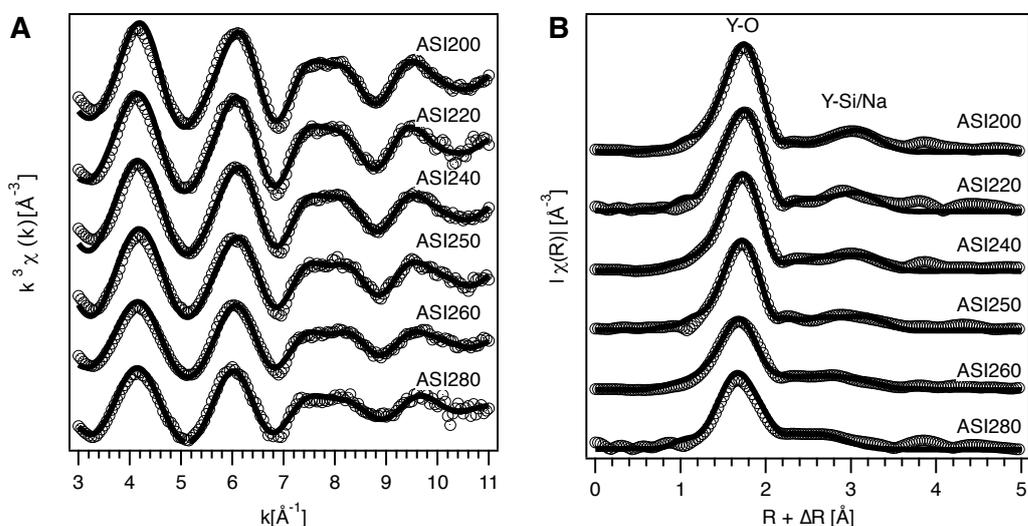
### 3.1.2 Gläser

#### Prowatke-und-Klemme-Gläser

Die  $k^3$ -gewichteten EXAFS-Spektren mit den zugehörigen FT und den resultierenden Fits für die Y-dotierten PK-Gläser werden in Abbildung 3.7 für die Yb-dotierten PK-Gläser, in Abbildung 3.8 und für die Gd-dotierten PK-Gläser in Abbildung 3.9 gezeigt. Die EXAFS-Spektren von Y (Abb. 3.7A), Yb (Abb. 3.8A) und Gd (Abb. 3.9A) besitzen alle eine ähnliche Wellenlänge, unterscheiden sich jedoch in der Höhe der Amplitude, die von ASI200 zu ASI280 deutlich abnimmt.

Die Position des ersten Maximums der FT, welches sich der SEE-O Paarkorrelation zuordnen lässt, verschiebt sich von ASI200 zu ASI280 bei den Y-dotierten PK-Gläser (Abb. 3.7B) von  $1.75 \text{ \AA}$  nach  $1.65 \text{ \AA}$ , bei Yb-dotierten PK-Gläser (Abb. 3.8B) von  $1.78 \text{ \AA}$

### 3. ERGEBNISSE

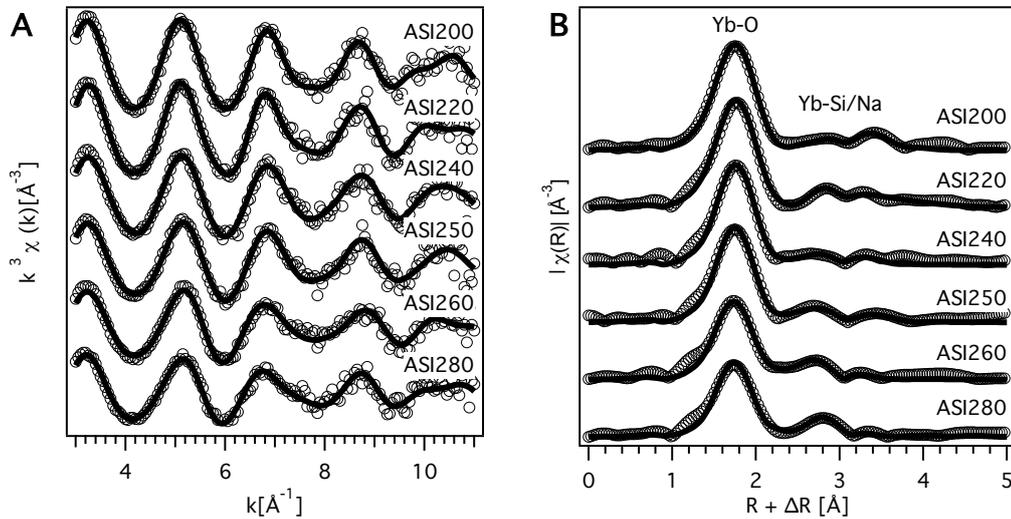


**Abbildung 3.7:** **A:**  $k^3$ -gewichtete Y-EXAFS und **B:** Fourier-Transformation der Y-EXAFS von ASI200, ASI220, ASI240, ASI250, ASI260 und ASI280. Die runden Markierungen zeigen die gemessenen Datenpunkte und die durchgehende Linie die jeweiligen Fits dazu an. Die Maxima in der FT sind mit den jeweiligen Atom-Paarkorrelationen beschriftet. Die Positionen der Maxima wurden nicht um die Phasenverschiebung korrigiert.

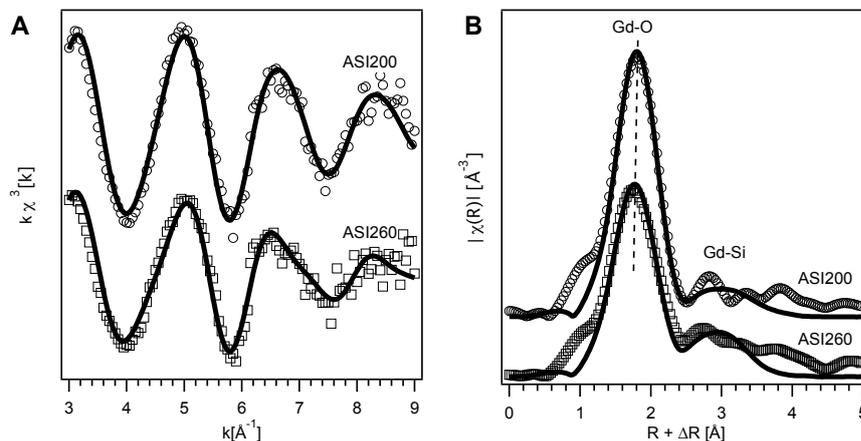
nach 1.71 Å und bei den Gd-dotierten PK-Gläser (Abb. 3.9B) von 1.81 Å für ASI200 nach 1.73 Å für ASI260. Weiterhin zeigt das erste Maximum eine deutliche Abschwächung der Magnitude von ASI200 zu ASI 280 bei Y von 5.26 a.u. nach 3.49 a.u., bei Yb von 5.49 a.u. nach 3.76 a.u. und bei Gd von 4.45 a.u. für ASI200 nach 3.21 a.u. für ASI260 bei gleichzeitiger Verbreiterung des Peaks von ASI200 nach ASI280 bzw ASI260.

Das zweite Maximum der FT lässt sich einer Mischung aus Y-Na und Y-Si sowie Yb-Na und Yb-Si Paarkorrelationen bzw. Gd-Si Paarkorrelationen für die zweite Koordinationsschale zuordnen. Hier nimmt die Magnitude bei von ASI200 zu ASI280 für Y von 1.04 a.u. auf 0.79 a.u., für Yb von 0.62 a.u. auf 1.00 a.u. und bei Gd von 0.68 a.u. für ASI200 auf 0.84 a.u. für ASI260 zu. Parallel dazu verschiebt sich das Maximum von ASI280 zu ASI200 bei Y von 2.98 Å nach 2.61 Å, bei Yb von 2.85 Å nach 2.82 Å und bei Gd von von 2.70 Å für ASI260 nach 2.82 Å für ASI200. Die aus dem Fit resultierenden strukturellen Parameter sind in für die Y-dotierten PK-Gläser in Tabelle A.22, für die Yb-dotierten PK-Gläser in Tabelle A.27 und für die Gd-dotierten PK-Gläser in Tabelle A.31 aufgelistet

Die resultierende Y-O Paarverteilungsfunktion für die erste Koordinationsschale ist in Abbildung 3.10, für die Yb-O Paarverteilungsfunktionen in Abbildung 3.11 und für die

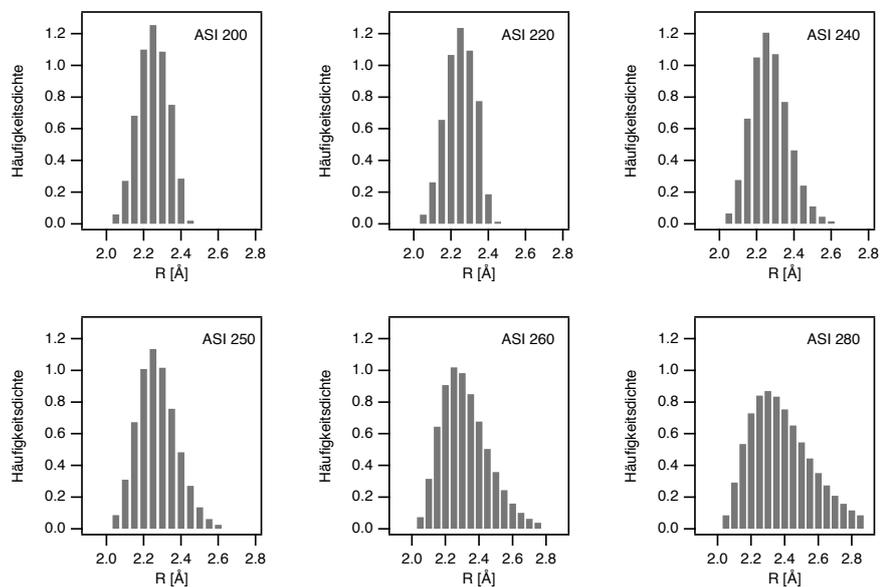


**Abbildung 3.8:** **A:**  $k^3$ -gewichtete Yb-EXAFS und **B:** FT der Yb-EXAFS von ASI200, ASI220, ASI240, ASI250, ASI260 und ASI280. Die runden Markierungen zeigen die gemessenen Datenpunkte und die durchgehende Linie die jeweiligen Fits dazu an. Die Maxima der FT sind mit den zugehörigen Atom-Paarkorrelationen beschriftet. Die Positionen der Maxima wurden nicht um die Phasenverschiebung korrigiert.

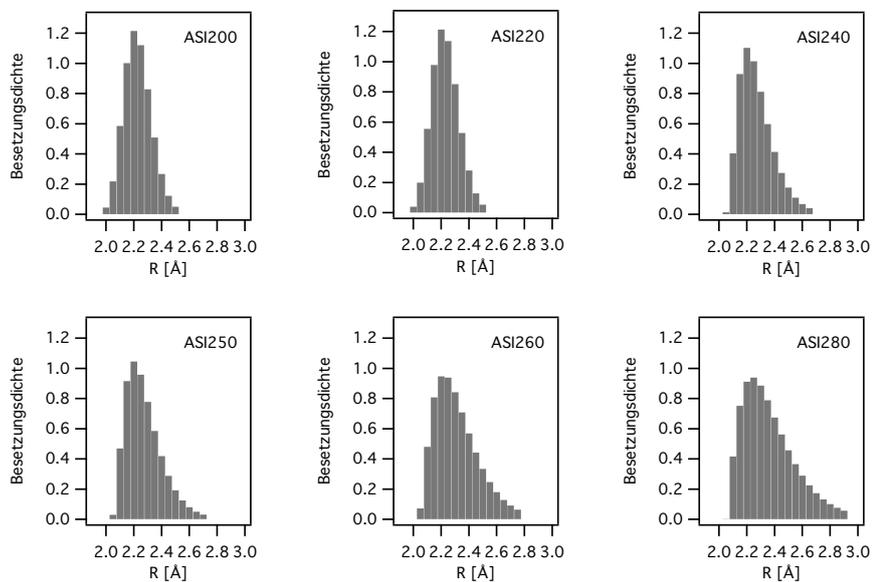


**Abbildung 3.9:** **A:**  $k^3$ -gewichtete Gd-EXAFS und **B:** FT der Gd-EXAFS von ASI200 und ASI260. Die runden Markierungen zeigen die gemessenen Datenpunkte und die durchgehende Linie die jeweiligen Fits dazu an. Die Maxima in der Fourier-Transformation sind mit den zugehörigen Atom-Paarkorrelationen beschriftet. Die Positionen der Maxima wurden nicht um die Phasenverschiebung korrigiert.

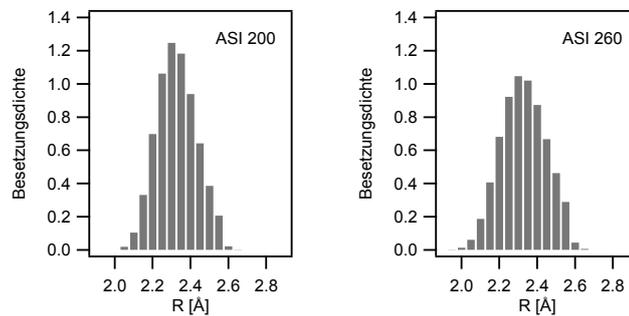
### 3. ERGEBNISSE



**Abbildung 3.10:** Y-O Paarverteilungsfunktionen für ASI200, ASI220, ASI240, ASI250, ASI260 und ASI280 die aus den Histogramm-Fits für die erste Koordinationsschale resultieren. Die jeweilige Zusammensetzung ist beschriftet.



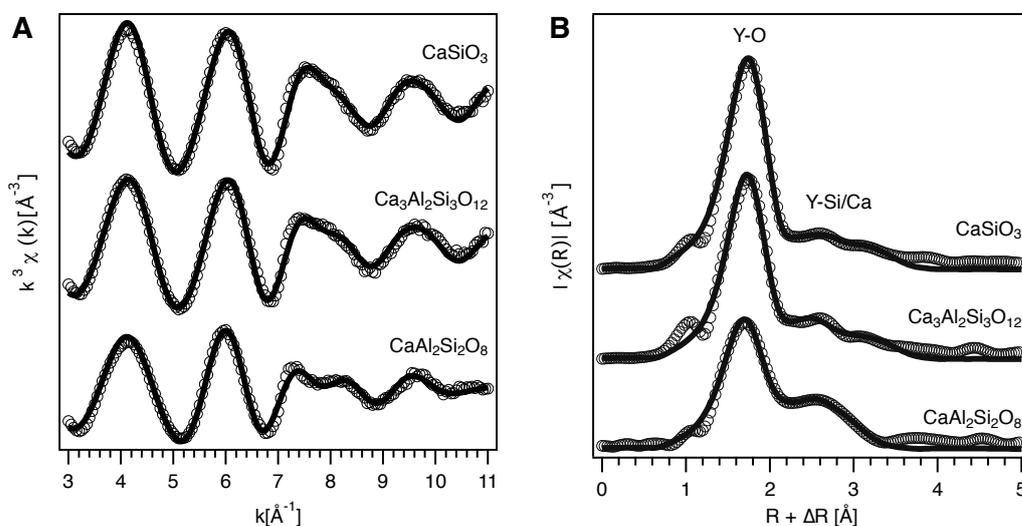
**Abbildung 3.11:** Yb-O Paarverteilungsfunktionen für ASI200, ASI220, ASI240, ASI250, ASI260 und ASI280, die aus dem Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale resultieren. Die jeweilige Zusammensetzung ist beschriftet.



**Abbildung 3.12:** Gd-O Paarverteilungsfunktionen für ASI200 und ASI260 die aus dem Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale resultieren. Die jeweilige Zusammensetzung ist beschriftet.

Gd-O Paarverteilungsfunktionen in Abbildung 3.12 als Histogramm dargestellt. Für Y liegt das Maximum der Paarverteilungsfunktion bei ca. 2.25 Å, für Yb bei ca. 2.2 Å und für Gd bei ca. 2.3 Å. Die für die Y-dotierten PK-Gläser ist die Paarverteilungsfunktion von ASI200 und ASI 220 ist fast symmetrisch, während die vier anderen Zusammensetzungen eine zunehmende Asymmetrie und Verbreiterung zeigen, welche sich im  $\beta$ -Parameter ausdrückt, der von  $0.40 \pm 0.01$  für ASI200 zu  $1.00 \pm 0.16$  für ASI280 zunimmt, sowie in einer Zunahme des  $\sigma$ -Parameters von  $0.093 \pm 0.004$  für ASI200 nach  $0.206 \pm 0.023$  für ASI280. Die Form der Paarverteilungsfunktion für die Yb-dotierten PK-Gläser ändert sich von einem schmalen und relativ symmetrischen Histogramm für ASI200 zu einem breiten und stark asymmetrischen Histogramm für ASI280. Dies zeigt sich gut in der Zunahme von  $\sigma$  von  $0.101 \pm 0.002$  für ASI200 zu  $0.199 \pm 0.003$  für ASI280. Zusätzlich dazu nimmt  $\beta$  von  $0.40 \pm 0.01$  für ASI200 zu  $1.32 \pm 0.05$  für ASI280 zu. Im Gegensatz dazu ändert sich die Form der Paarverteilungsfunktion für die Gd-dotierten PK-Gläser von ASI200 zu ASI 260 nur minimal. Dies zeigt sich in der geringen Zunahme der Breite ( $\sigma$ ) von  $0.113 \pm 0.004$  für ASI200 zu  $0.142 \pm 0.007$  für ASI260, während die Schiefe ( $\beta$ ) konstant bei  $0.40 \pm 0.01$  bleibt. Die Zunahme der Asymmetrie und Breite der Verteilung resultiert in einem größeren durchschnittlichen Bindungsabstand der für Y-O von  $2.27 \pm 0.01$  Å für ASI200, ASI220 und ASI240,  $2.29 \pm 0.01$  Å für ASI250,  $2.32 \pm 0.01$  Å für ASI260 und  $2.40 \pm 0.02$  Å für ASI280 und für Yb von  $2.23 \pm 0.01$  Å für ASI200 nach  $2.37 \pm 0.01$  Å für ASI280 zunimmt. Mittels der Korrelation aus Abbildung 3.2 und 3.4 resultiert aus dem ermittelten Bindungsabstand für ASI200, ASI220, ASI240 und ASI250 eine Koordinationszahl von 6, für ASI260 einen Koordinationszahl von 7 und für ASI280 eine Koordinationszahl von 8, was mit den Fit-Ergebnissen konsistent ist (siehe Tab. A.22 bzw. Tab. A.27). Im Gegensatz dazu resultiert die geringe Zunahme der Breite der Verteilung in einem minimal größeren durchschnittlichen Gd-O Bindungsabstand der von  $2.33 \pm 0.01$  Å für ASI200 nach  $2.34 \pm 0.01$  Å für ASI260 zunimmt. Mittels der Korrelation aus Abbildung 3.6 resultiert aus dem ermittelten Bindungsabstand für ASI200 und ASI260 eine Koordinationszahl von 7, die wiederum mit den ermittelten Fit-Ergebnissen konsistent ist (siehe Tab. A.31).

### 3. ERGEBNISSE

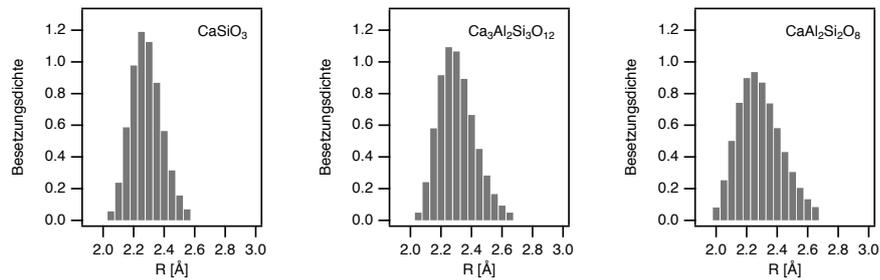


**Abbildung 3.13:** A:  $k^3$ -gewichtete Y-EXAFS und B: FT der Y-EXAFS von  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Die runden Markierung zeigen die gemessenen Datenpunkte und die durchgehende Linie die jeweiligen Fits dazu an. Die Maxima in der Fourier-Transformation sind mit den jeweiligen Atom-Paarkorrelationen beschriftet. Die Positionen der Maxima wurden nicht um die Phasenverschiebung korrigiert.

#### Kalzium-Aluminium-Silikat-Gläser

Abbildung 3.13 zeigt die  $k^3$ -gewichteten EXAFS-Spektren mit den zugehörigen FT und den resultierenden Fits für die Y-dotierten CAS-Gläser. Die EXAFS-Oszillationen zeigen alle eine ähnliche Wellenlänge, unterscheiden sich jedoch in der Höhe der Amplitude, die von  $\text{CaSiO}_3$  zu  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  deutlich abnimmt (Abb. 3.13A). Die Position des ersten Maximums, welches sich der Y-O Paarkorrelation zuordnen lässt, verschiebt sich von 1.75  $\text{\AA}$  für  $\text{CaSiO}_3$  nach 1.69  $\text{\AA}$  für  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Des Weiteren zeigt das erste Maximum eine deutliche Abschwächung der Magnitude von 4.64 a.u. für  $\text{CaSiO}_3$  nach 2.89 a.u. für  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  und eine signifikante Verbreiterung des Peaks von  $\text{CaSiO}_3$  nach  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (Abb. 3.13B). Das zweite Maximum in der FT lässt sich einer Mischung von Y-Ca und Y-Si Paarkorrelationen für die zweite Koordinationsschale zuordnen. Auch hier nimmt die Magnitude von 0.80 a.u. für  $\text{CaSiO}_3$  zu 1.11 a.u. für  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  zu. Zusätzlich ist eine Verschiebung von 2.64  $\text{\AA}$  für  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  nach 2.58  $\text{\AA}$  für  $\text{CaSiO}_3$  zu beobachten. Die aus dem Fit resultierenden strukturellen Parameter sind in Tabelle A.23 aufgelistet.

Die resultierenden Y-O Paarverteilungsfunktion für die erste Koordinationsschale ist in Abbildung 3.14 als Histogramm dargestellt. Für alle Zusammensetzungen liegt das Maximum der Paarverteilungsfunktion bei ca. 2.25  $\text{\AA}$ . Die Paarverteilungsfunktion von  $\text{CaSiO}_3$  ist fast symmetrisch.  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  und  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  zeigen eine zunehmende Asymmetrie, welche sich im  $\beta$  Parameter ausdrückt, der von  $0.40 \pm 0.01$  für  $\text{CaSiO}_3$  zu



**Abbildung 3.14:** Y-O Paarverteilungsfunktionen für  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  und  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , die aus dem Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale resultieren. Die jeweilige Zusammensetzung ist beschriftet.

$0.68 \pm 0.01$  für  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  zunimmt, sowie in einer Verbreiterung der Paarverteilungsfunktion ( $\sigma$ ) von  $0.105 \pm 0.003$  für  $\text{CaSiO}_3$  nach  $0.154 \pm 0.009$  für  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Die Zunahme der Asymmetrie und Breite der Verteilung resultiert in einem größeren durchschnittlichen Y-O Bindungsabstand von  $2.28 \pm 0.01$  Å für  $\text{CaSiO}_3$ ,  $2.31 \pm 0.01$  Å für  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  und  $2.34 \pm 0.01$  Å für  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Die durchschnittliche Koordinationszahl für die CAS-Gläser, die mittels der MD-Simulation von Haigis et al. (2013) bestimmt wurden, zeigen verglichen mit den vorherigen Ergebnissen den gleichen Trend wie die Ergebnisse aus der EXAFS-Untersuchung. Aufgrund dessen wurden die Koordinationszahlen auf die Werte aus der MD-Simulation von 6.2 für  $\text{CaSiO}_3$ , 6.6 für  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  und 6.9 für  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  festgelegt, um die Ergebnisse besser vergleichen zu können (siehe Tab. A.23).

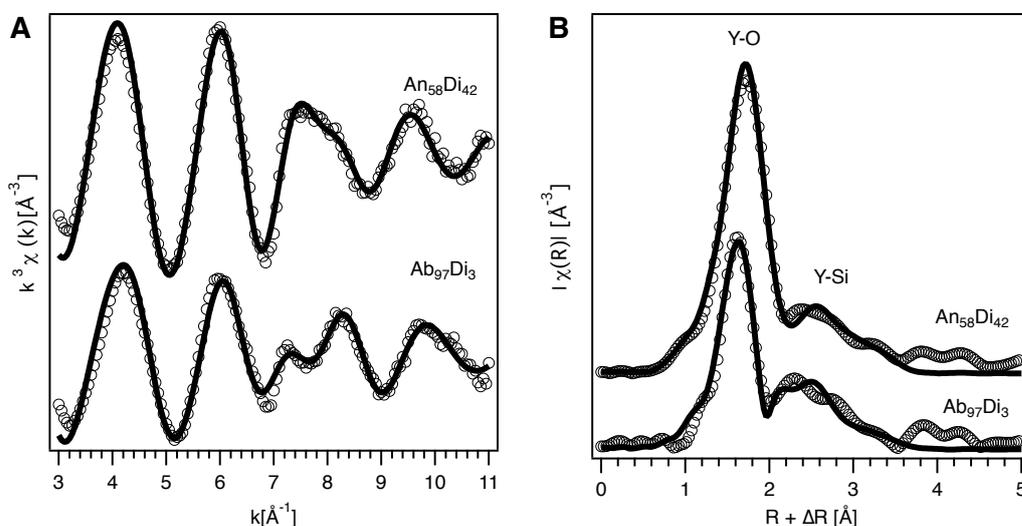
### Haplobasalt-Gläser

Die  $k^3$ -gewichteten EXAFS-Spektren mit den resultierenden FT und den zugehörigen Fits für die Y-dotierten HPB-Gläser werden in Abbildung 3.15, für die Yb-dotierten HPB-Gläser in Abbildung 3.16 und für die Gd-dotierten HPB-Gläser in Abbildung 3.17 gezeigt. Die EXAFS-Oszillationen von Y (Abb. 3.15A), Yb (Abb. 3.16A) und Gd (Abb. 3.17A) besitzen eine ähnliche Wellenlänge, unterscheiden sich allerdings in der Höhe der Amplitude die von  $\text{An}_{58}\text{Di}_{42}$  nach  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  deutlich abnimmt.

In der FT verschiebt sich die Position des ersten Maximums, welches der SEE-O Paarkorrelation zugeordnet werden kann, von  $\text{An}_{58}\text{Di}_{42}$  nach für  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  für Y (Abb. 3.15B) von  $1.72$  Å nach  $1.63$  Å, für Yb (Abb. 3.16B) von  $1.75$  Å nach  $1.66$  Å und für Gd von  $1.78$  Å nach  $1.66$  Å (Abb. 3.17B). Weiterhin zeigt sich eine deutliche Abschwächung der Amplitude und Verbreiterung des ersten Maximums von  $\text{An}_{58}\text{Di}_{42}$  nach  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  für Y von  $3.85$  a.u. nach  $1.63$  a.u., für Yb von  $4.19$  a.u. nach  $3.13$  a.u. und für Gd von  $4.14$  a.u. nach  $2.55$  a.u..

Das zweite Maximum lässt sich Y-Si, Yb-Na und Yb-Si bzw. Gd-Si Paarkorrelation für die zweite Koordinationsschale zuordnen. Hier nimmt die Magnitude von  $\text{An}_{58}\text{Di}_{42}$  nach  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$ , für Y von  $0.84$  a.u. nach  $0.94$  a.u., für Yb von  $0.75$  a.u. nach  $0.78$  a.u. und für Gd von  $0.64$  a.u. nach  $0.84$  a.u. zu. Zusätzlich ist eine Verschiebung des zweiten

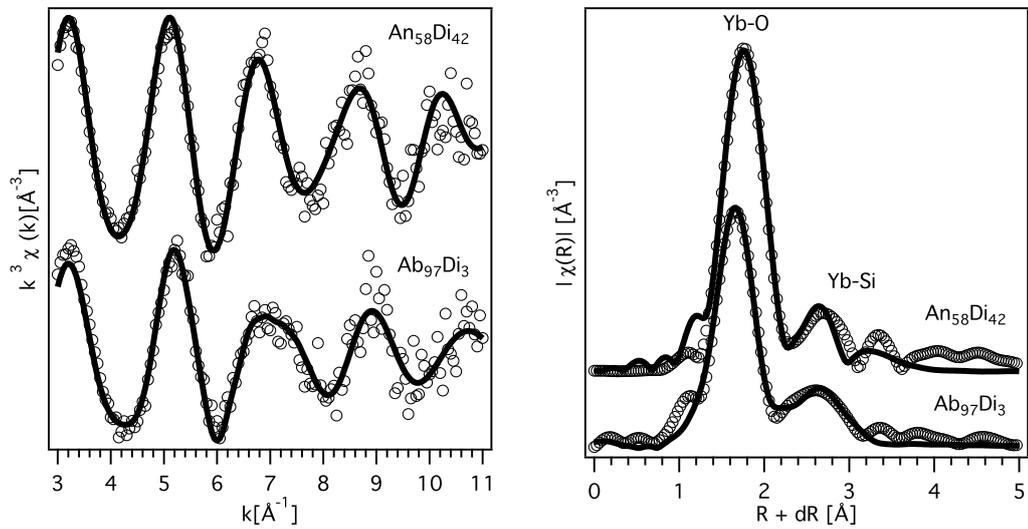
### 3. ERGEBNISSE



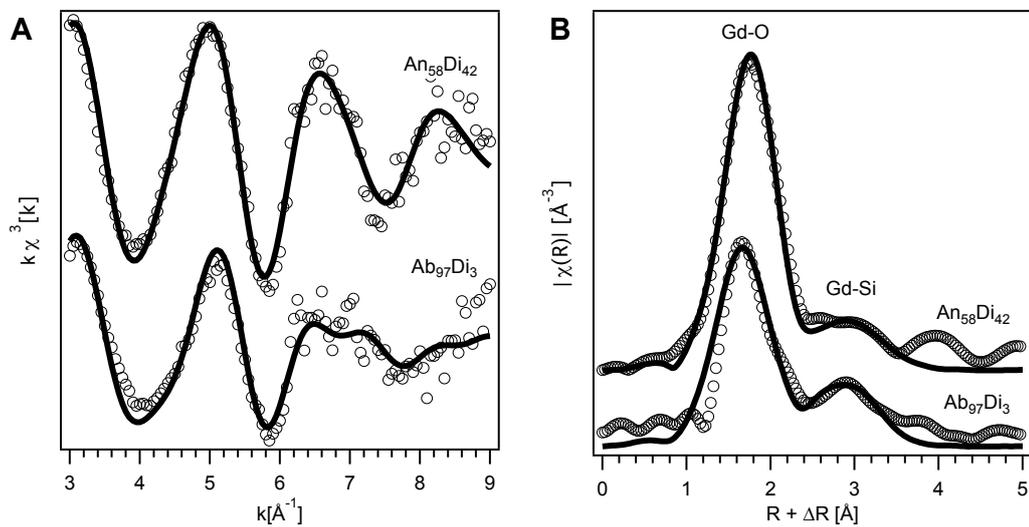
**Abbildung 3.15:** A:  $k^3$ -gewichtete Y-EXAFS und B: FT der Y-EXAFS von  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  und  $\text{An}_{58}\text{Di}_{42}$ . Die runden Markierungen zeigen die gemessenen Datenpunkte und die durchgehende Linie die jeweiligen Fits an. Die Maxima in der FT sind mit den zugehörigen Atom-Paarkorrelationen beschriftet. Die Positionen der Maxima wurden nicht um die Phasenverschiebung korrigiert.

Maximums von  $\text{An}_{58}\text{Di}_{42}$  nach  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  für Y von 2.39 Å nach 2.30 Å, für Yb von 2.73 Å nach 2.34 Å und für Gd von 2.97 Å nach 2.88 Å zu beobachten. Die aus dem Fit resultierenden strukturellen Parameter sind für Y-dotierten HPB-Gläser in Tabelle A.24, für die Yb-dotierten HPB-Gläser in Tabelle A.28 und für die Gd-dotierten HPB-Gläser in Tabelle A.32 aufgelistet.

Die aus dem Fit resultierenden Paarverteilungsfunktionen sind für die Y-dotierten HPB-Gläser in Abbildung 3.18, für die Yb-dotierten HPB-Gläser in Abbildung 3.19 und für die Gd-dotierten HPB-Gläser in Abbildung 3.20 als Histogramm dargestellt. Das Maximum der Paarverteilungsfunktionen für Y sowie Gd liegt bei ca. 2.3 Å während es für Yb bei 2.25 Å liegt. Die Form des Histogramms für Y bzw. Yb ändert sich von einer fast symmetrischen Form bei  $\text{An}_{42}\text{Di}_{58}$  zu einer asymmetrischen und breiteren Verteilung bei  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$ . Dies zeigt sich in der Zunahme des  $\beta$  Parameters für Y von  $0.40 \pm 0.01$  für  $\text{An}_{42}\text{Di}_{58}$  zu  $1.31 \pm 0.05$  für  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  sowie einer Zunahme des  $\sigma$  Parameters von  $0.129 \pm 0.009$  für  $\text{An}_{42}\text{Di}_{58}$  zu  $0.230 \pm 0.022$  für  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  und für Yb in der Zunahme der Breite ( $\sigma$ ) von  $0.129 \pm 0.009$  für  $\text{An}_{42}\text{Di}_{58}$  zu  $0.266 \pm 0.036$  für  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$ . Zusätzlich dazu nimmt die Asymmetrie ( $\beta$ ) von  $0.39 \pm 0.01$  für  $\text{An}_{42}\text{Di}_{58}$  nach  $1.33 \pm 0.01$  für  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  zu. Die Zunahme der Asymmetrie und Breite der Verteilung resultiert in einer Zunahme des



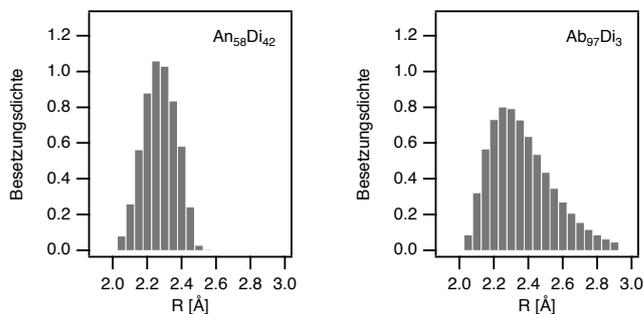
**Abbildung 3.16:** **A:**  $k^3$ -gewichtete Yb-EXAFS und **B:** Fourier-Transformation der Yb-EXAFS von  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  und  $\text{An}_{58}\text{Di}_{42}$ . Die runden Markierungen zeigen die gemessenen Datenpunkte und die durchgehende Linie die jeweiligen Fits an. Die Maxima der FT sind mit den zugehörigen Atom-Paarkorrelationen beschriftet. Die Positionen der Maxima wurden nicht um die Phasenverschiebung korrigiert.



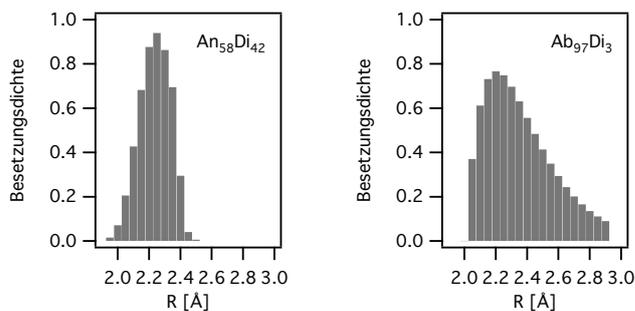
**Abbildung 3.17:** **A:**  $k^3$ -gewichtete Gd-EXAFS und **B:** FT der Gd-EXAFS von  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  und  $\text{An}_{58}\text{Di}_{42}$ . Die runden Markierungen zeigen die gemessenen Datenpunkte und die durchgehende Linie die jeweiligen Fits an. Die Maxima in der FT sind mit den zugehörigen Atom-Paarkorrelationen beschriftet. Die Positionen der Maxima wurden nicht um die Phasenverschiebung korrigiert.

### 3. ERGEBNISSE

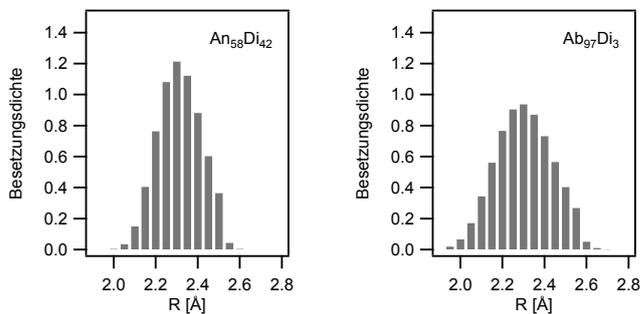
---



**Abbildung 3.18:** Y-O Paarverteilungsfunktionen für  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  und  $\text{An}_{58}\text{Di}_{42}$ , die aus dem Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale resultieren. Die jeweilige Zusammensetzung ist beschriftet



**Abbildung 3.19:** Yb-O Paarverteilungsfunktionen für  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  und  $\text{An}_{58}\text{Di}_{42}$ , die aus dem Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale resultieren. Die jeweilige Zusammensetzung ist beschriftet.



**Abbildung 3.20:** Gd-O Paarverteilungsfunktionen für  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  und  $\text{An}_{58}\text{Di}_{42}$ , die aus dem Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale resultieren. Die jeweilige Zusammensetzung ist beschriftet.

Bindungsabstand, der für Y von  $2.27 \pm 0.02$  Å für  $\text{An}_{42}\text{Di}_{58}$  nach  $2.35 \pm 0.02$  Å für  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  zunimmt und für Yb von  $2.27 \pm 0.02$  Å für  $\text{An}_{42}\text{Di}_{58}$  nach  $2.38 \pm 0.04$  Å für  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  zunimmt. Mittels der Korrelation aus Abbildung 3.2 bzw. 3.4 resultiert aus dem ermittelten Bindungsabstand für  $\text{An}_{42}\text{Di}_{58}$  eine Koordinationszahl von 6 und für  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  von 7, welche mit den ermittelten Ergebnissen konsistent sind (siehe Tab. A.24, A.28). Im Gegensatz dazu ändert sich die Form des Histogramms für Gd nur minimal von  $\text{An}_{42}\text{Di}_{58}$  zu  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$ . Dies zeigt sich in der geringen Zunahme der Breite ( $\sigma$ ) von  $0.126 \pm 0.006$  für  $\text{An}_{42}\text{Di}_{58}$  zu  $0.165 \pm 0.005$  für  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$ , während die Asymmetrie ( $\beta$ ) konstant bei  $0.40 \pm 0.01$  bleibt. Die geringe Zunahme der Breite resultiert in einem minimal größeren durchschnittlichen Gd-O Bindungsabstand der von  $2.32 \pm 0.01$  Å für  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  nach  $2.33 \pm 0.01$  Å für  $\text{An}_{42}\text{Di}_{58}$  zunimmt. Mittels der Korrelation aus Abbildung 3.6 resultiert aus dem ermittelten Bindungsabstand für  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  und  $\text{An}_{42}\text{Di}_{58}$  eine Koordinationszahl von 7, die mit den ermittelten Ergebnissen konsistent ist (siehe Tab. A.32).

#### Wasserfreie und wasserhaltige Haplogranit-Gläser

##### Y-dotierte wasserfreie und wasserhaltige Haplogranit-Gläser

Die  $k^3$ -gewichteten EXAFS-Spektren mit den resultierenden FT und den zugehörigen Fits für die wasserfreien und wasserhaltigen Y-dotierten HPG-Gläser werden in Abbildung 3.21, für die wasserfreien und wasserhaltigen Yb-dotierten HPG-Gläser in Abbildung 3.22 und für die wasserfreien und wasserhaltigen Gd-dotierten HPG-Gläser in Abbildung 3.23 gezeigt. Die EXAFS-Oszillationen für Y (Abb. 3.21A), Yb (Abb. 3.22A) und Gd (Abb. 3.23A) besitzen eine ähnliche Wellenlänge, unterscheiden sich allerdings in der Höhe der Amplitude, die von HPG08 nach HPG16 bzw. von HPG08+H<sub>2</sub>O zu HPG16+H<sub>2</sub>O und jeweils von HPG08+H<sub>2</sub>O nach HPG08, von HPG10+H<sub>2</sub>O nach HPG10 und von HPG16+H<sub>2</sub>O nach HPG16 deutlich abnimmt.

In der FT der EXAFS-Spektren verschiebt sich die Position des ersten Maximums, welches der SEE-O Paarkorrelation zugeordnet werden kann von HPG08 über HPG10 nach HPG16, für Y (Abb.3.21B) von  $1.69$  Å über  $1.56$  Å nach  $1.44$  Å, für Yb (Abb.3.22B) von  $1.72$  Å über  $1.50$  Å nach  $1.44$  Å und für Gd (Abb.3.23B) von  $1.72$  Å über  $1.57$  Å nach  $1.53$  Å. Bei den wasserhaltigen SEE dotierten-HPG Gläsern verschiebt sich das erste Maximum von HPG08+H<sub>2</sub>O über HPG10+H<sub>2</sub>O nach HPG16+H<sub>2</sub>O für Y von  $1.75$  Å über  $1.84$  Å nach  $1.78$  Å, für Yb von  $1.78$  Å über  $1.75$  Å nach  $1.82$  und für Gd und von  $1.81$  Å über  $1.84$  Å nach  $1.92$  Å. Weiterhin zeigt sich eine deutliche Abschwächung der Amplitude und Verbreiterung des ersten Maximums der wasserfreien SEE-dotierten HPG-Gläser von HPG08 über HPG10 nach HPG16 für Y von  $4.75$  a.u. über  $1.81$  a.u. nach  $1.10$  a.u., für Yb von  $4.83$  a.u. über  $1.98$  a.u. nach  $1.00$  a.u. und für Gd von  $4.17$  a.u. über  $1.98$  a.u. nach  $1.48$  a.u.. Die wasserhaltigen SEE-dotierten HPG-Gläser zeigen eine Abschwächung des Maximums von HPG08+H<sub>2</sub> über HPG10+H<sub>2</sub>O nach HPG16+H<sub>2</sub>O für Y von  $6.03$  a.u. über  $4.64$  a.u. nach  $3.07$  a.u., für Yb von  $6.61$  a.u. über  $3.58$  a.u. nach  $4.58$  a.u. und für Gd von  $3.87$  a.u. über  $3.56$  a.u. nach  $4.12$  a.u.. Für HPG10 und HPG16 besteht der Bereich

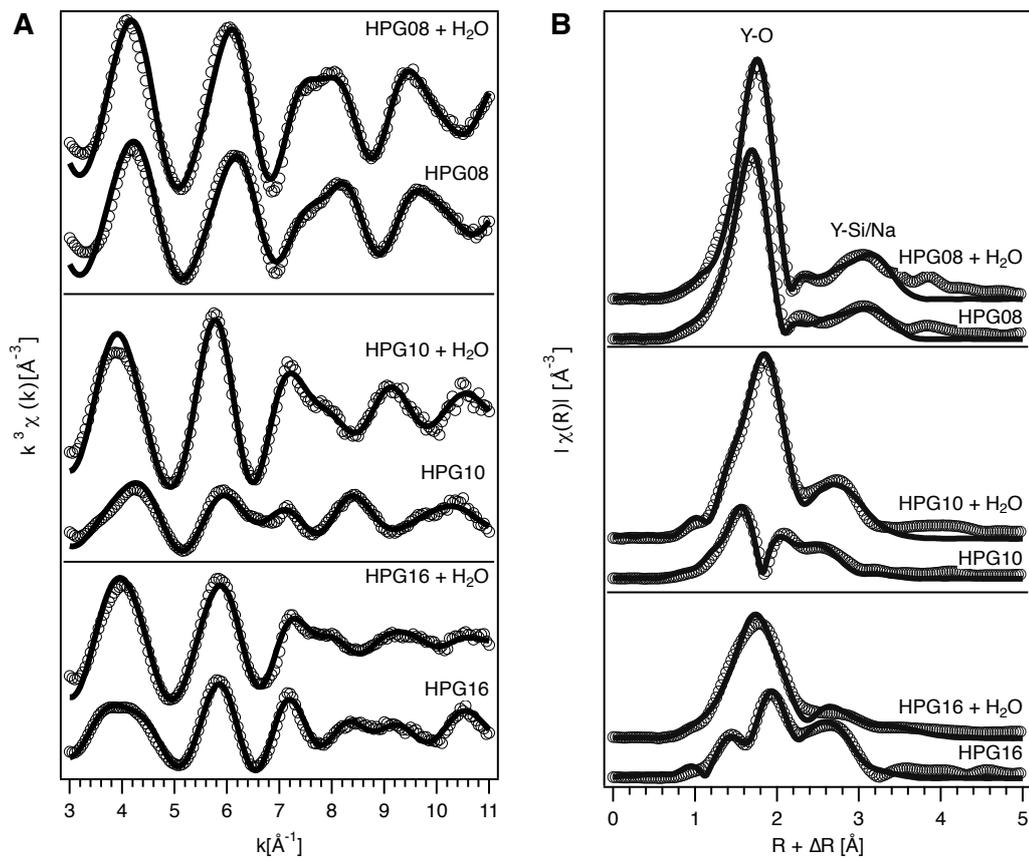
### 3. ERGEBNISSE

---

der ersten Koordinationsschale aus zwei Maxima, für die Beschreibung wird allerdings nur das erste Maximum mit einbezogen. Das zweite Maximum für HPG08, HPG08+H<sub>2</sub>O bzw. das dritte Maximum für HPG10, HPG10+H<sub>2</sub>O und HPG16, HPG16+H<sub>2</sub>O in der FT lässt sich einer Mischung aus Y-Na und Y-Si bzw. Yb-Na und Yb-Si Paarkorrelationen sowie Gd-Si Paarkorrelation für die zweite Koordinationsschale zuordnen. Auch hier ändert sich die Höhe der Magnitude für die wasserfreien HPG Gläser von HPG08 über HPG10 nach HPG16 für Y von 0.84 a.u. über 0.87 a.u. nach 1.31 a.u., für Yb von 0.62 a.u. über 0.94 a.u. nach 1.81 a.u. und für Gd von 0.66 a.u. über 1.10 a.u. nach 1.63 a.u.. Für die wasserfreien HPG Gläser ändert sich die Magnitude von HPG08+H<sub>2</sub>O über HPG10+H<sub>2</sub>O nach HPG16+H<sub>2</sub>O für Y von 1.13 a.u. über 1.47 a.u. nach 0.80 a.u., für Yb von 1.14 a.u. über 1.16 a.u. nach 2.15 a.u. und für Gd von 0.78 a.u. über 1.08 a.u. nach 1.93 a.u.. Weiterhin zeigt sich eine Verschiebung des zweiten Maximums der wasserfreien HPG Gläser von HPG08 über HPG10 nach HPG16 für Y von 3.07 Å über 2.45 Å nach 2.73 Å, für Yb von 2.67 Å über 2.82 Å nach 2.70 Å und für Gd von 3.01 Å über 2.96 Å nach 2.82 Å. Auch die wasserhaltigen HPG-Gläser zeigen dabei eine Verschiebung des Maximum von HPG08+H<sub>2</sub>O über HPG10+H<sub>2</sub>O nach HPG16+H<sub>2</sub>O für Y von 3.13 Å für über 2.76 Å nach 2.64 Å, für Yb von 2.85 Å über 2.76 Å nach 2.70 Å und für Gd von 2.76 Å über 2.85 Å nach 1.92 Å.

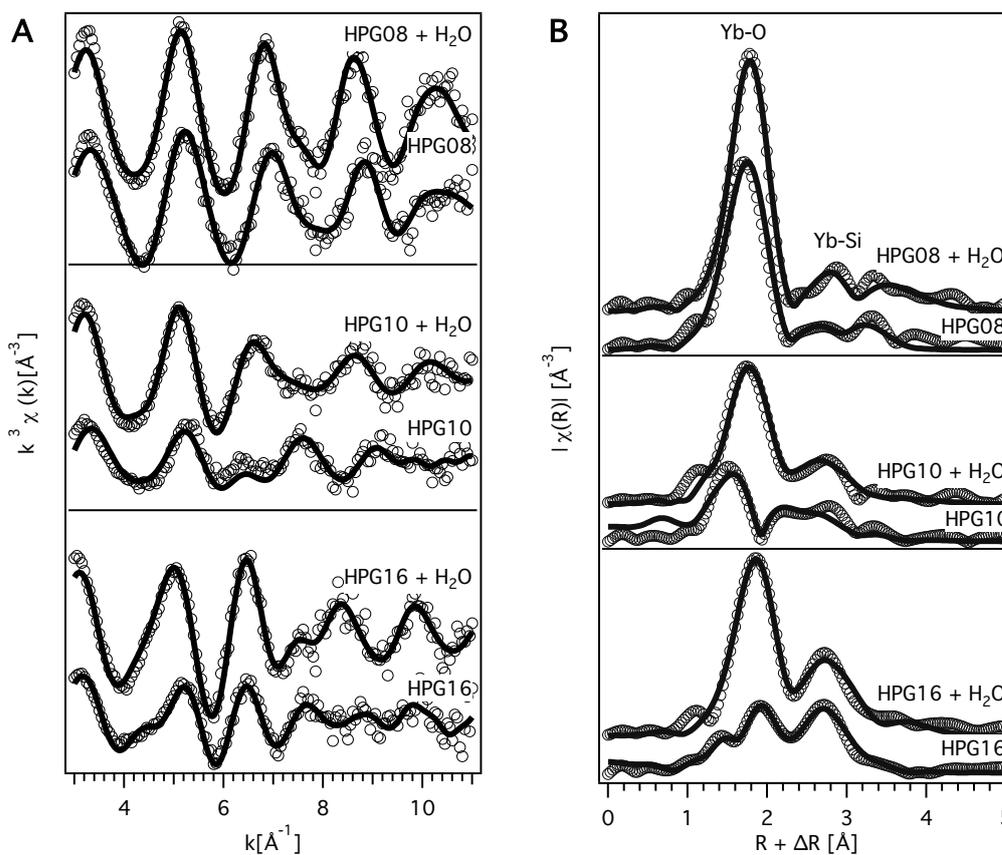
Die aus dem Fit resultierenden Paarverteilungsfunktionen sind für die wasserfreien bzw. wasserhaltigen Y- dotierten HPG Gläser in Abbildung 3.24, für die Yb-dotierten HPG Gläser in Abbildung 3.25 und für Gd-dotierten HPG Gläser in Abbildung 3.26 als Histogramm dargestellt.

Das Maximum der SEE- O Paarverteilungsfunktion verschiebt sich bei den wasserfreien bzw. wasserhaltigen HPG Gläsern für Y von ca. 2.25 Å für HPG08 bzw. HPG10 nach 2.35 Å für HPG16, für Yb von ca. 2.2 Å bei HPG08 über 2.25 Å für HPG10 nach 2.3 Å für HPG16 und bei Gd von ca. 2.3 Å bei HPG08 über 2.35 Å für HPG10 nach 2.4 Å für HPG16. Von HPG08 zu HPG16 ändert sich die Form des Histogramms von einem relativ symmetrischen Histogramm für HPG 08 zu einem breiten und asymmetrischen Histogramm bei HPG16. Für die wasserhaltigen HPG-Gläser ändert sich die Form nur leicht von einem relativ symmetrischen Histogramm bei HPG08+H<sub>2</sub>O zu einem leicht asymmetrischen Histogramm bei HPG16+H<sub>2</sub>O. Dies zeigt sich in der Zunahme der Breite ( $\sigma$ ) von HPG08 über HPG10 auf HPG16 für Y von  $0.122 \pm 0.008$  über  $0.294 \pm 0.035$  auf  $0.214 \pm 0.011$ , bei Yb von  $0.121 \pm 0.007$  über  $0.201 \pm 0.022$  auf  $0.226 \pm 0.023$  und bei Gd von  $0.121 \pm 0.007$  über  $0.201 \pm 0.022$  auf  $0.226 \pm 0.023$ . Im Vergleich dazu ist die Breite für die wasserhaltigen HPG-Gläser für die jeweiligen Zusammensetzungen geringer, nimmt aber auch hier von HPG08+H<sub>2</sub>O über HPG08+H<sub>2</sub>O auf HPG16+H<sub>2</sub>O für Y von  $0.092 \pm 0.005$  über  $0.105 \pm 0.004$  nach  $0.161 \pm 0.008$ , für Yb von  $0.094 \pm 0.005$  über  $0.134 \pm 0.002$  nach  $0.139 \pm 0.004$  und bei

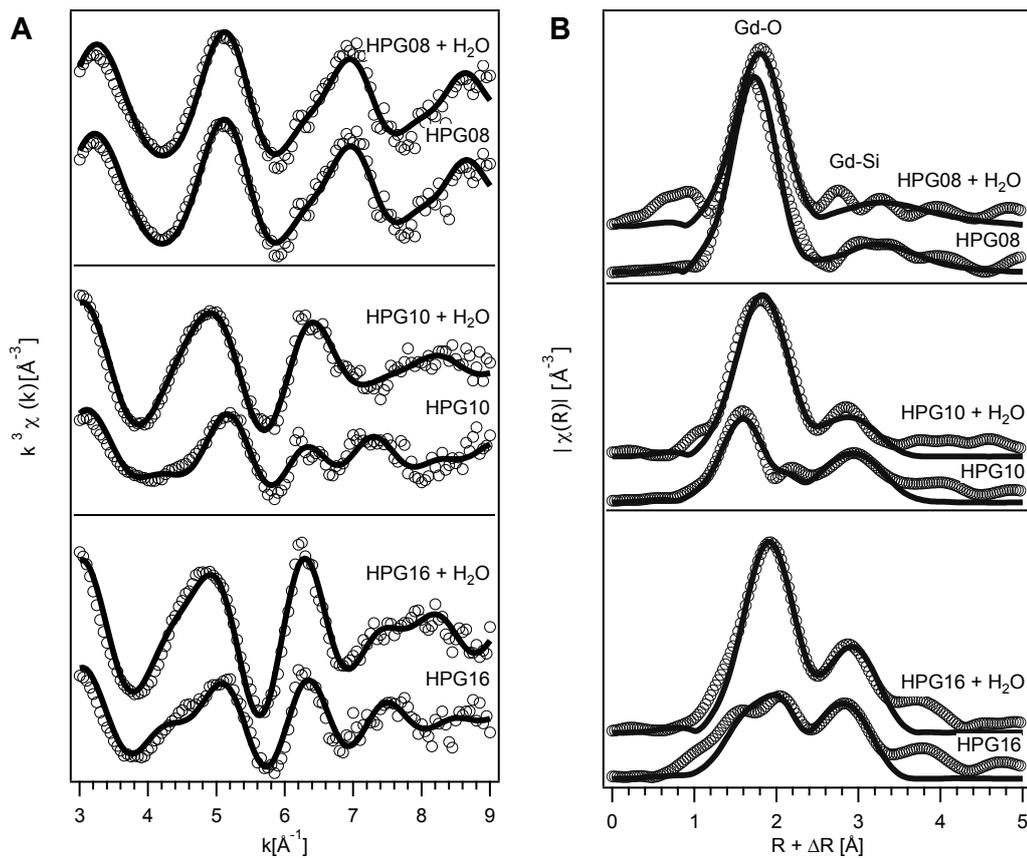


**Abbildung 3.21:** A:  $k^3$ -gewichtete Y-EXAFS und B: Fourier-Transformation der Y-EXAFS von wasserfreien bzw. wasserhaltigen HPG08, HPG10 und HPG16. Die runden Markierungen zeigen die gemessenen Datenpunkte und die durchgehende Linie die jeweiligen Fits dazu an. Die Maxima in der FT sind mit den jeweiligen Atom-Paarkorrelationen beschriftet. Die Positionen der Maxima wurden nicht um die Phasenverschiebung korrigiert.

### 3. ERGEBNISSE

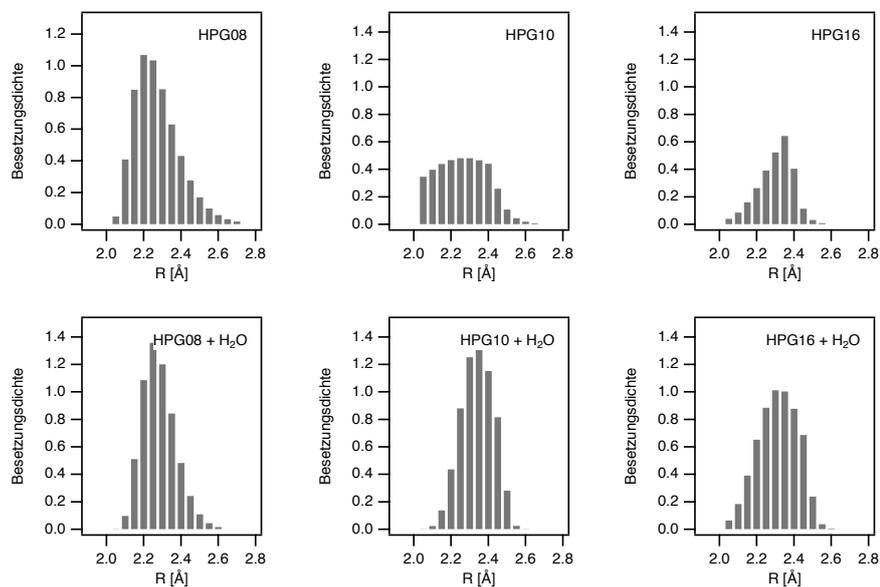


**Abbildung 3.22:** A:  $k^3$ -gewichtete Yb-EXAFS und B: FT der Yb-EXAFS von wasserfreien bzw. wasserhaltigen HPG08, HPG10 und HPG16. Die runden Markierungen zeigen die gemessenen Datenpunkte und die durchgehende Linie die jeweiligen Fits dazu an. Die Maxima der Fourier-Transformation sind mit den jeweiligen Atom-Paarkorrelationen beschriftet. Die Positionen der Maxima wurden nicht um die Phasenverschiebung korrigiert.

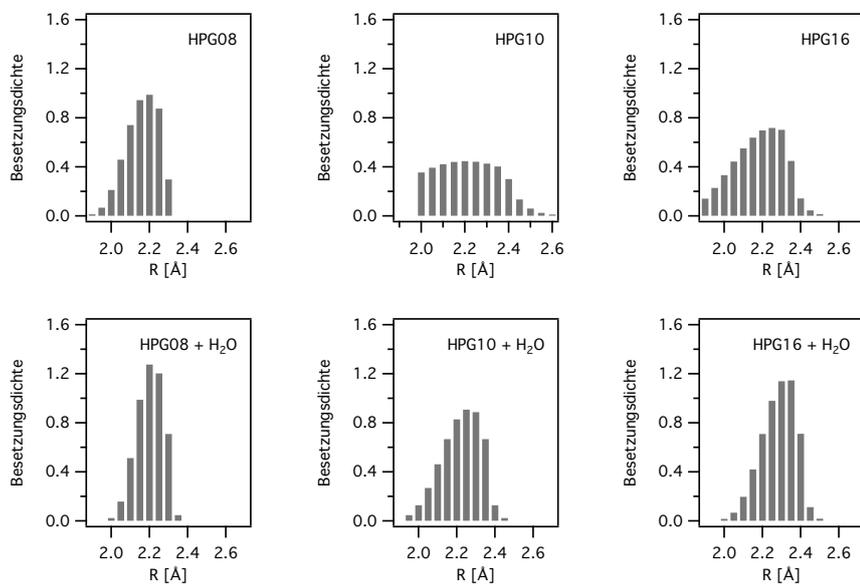


**Abbildung 3.23:** A:  $k^3$ -gewichtete Gd-EXAFS und B: FT der Gd-EXAFS von wasserfreien und wasserhaltigen HPG08, HPG10 und HPG16. Die runden Markierungen zeigen die gemessenen Datenpunkte und die durchgehende Linie die jeweiligen Fits dazu an. Die Maxima in der Fourier-Transformation sind mit den jeweiligen Atom-Paarkorrelationen beschriftet. Die Positionen der Maxima wurden nicht um die Phasenverschiebung korrigiert.

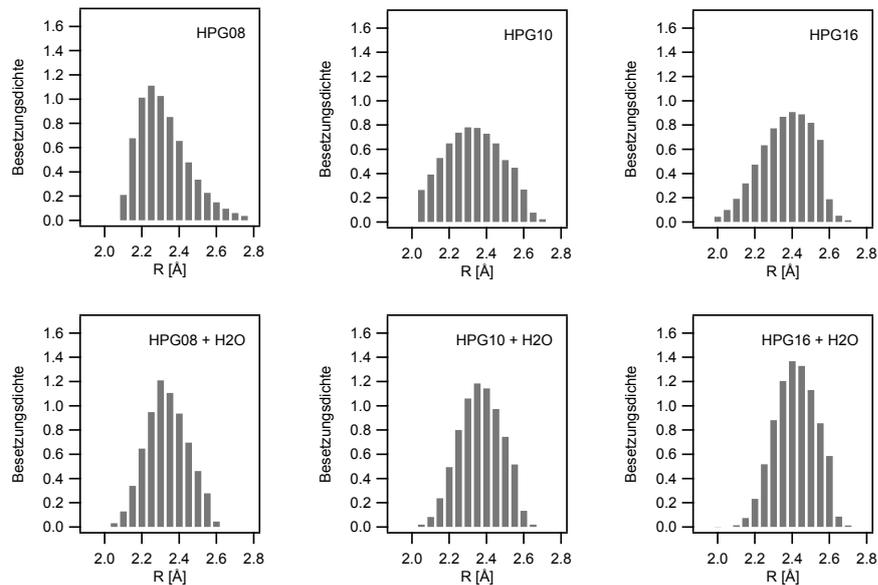
### 3. ERGEBNISSE



**Abbildung 3.24:** Y-O Paarverteilungsfunktionen für HPG08, HPG10, HPG16, HPG08+H<sub>2</sub>O, HPG10+H<sub>2</sub>O und HPG16+H<sub>2</sub>O, die aus dem Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale resultieren. Die jeweilige Zusammensetzung ist beschriftet.



**Abbildung 3.25:** Yb-O Paarverteilungsfunktionen für HPG08, HPG10, HPG16, HPG08+H<sub>2</sub>O, HPG10+H<sub>2</sub>O und HPG16+H<sub>2</sub>O die aus dem Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale resultieren. Die jeweilige Zusammensetzung ist beschriftet.



**Abbildung 3.26:** Gd-O Paarverteilungsfunktionen für HPG08, HPG10, HPG16, HPG08+H<sub>2</sub>O, HPG10+H<sub>2</sub>O und HPG16+H<sub>2</sub>O die aus dem Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale resultieren. Die jeweilige Zusammensetzung ist beschriftet.

Gd von  $0.125 \pm 0.008$  über  $0.132 \pm 0.018$  nach  $0.136 \pm 0.007$  zu. Im Gegensatz dazu ist die Schiefe ( $\beta$ ) für die wasserfreien und die wasserhaltigen HPG-Gläser konstant bei  $0.39 \pm 0.01$  mit Ausnahme von HPG08 und HPG08+H<sub>2</sub>O mit  $1.05 \pm 0.8$  bzw.  $0.62 \pm 0.31$  für Y, mit Ausnahme von HPG08 mit  $1.05 \pm 0.8$ , bei Yb und mit Ausnahme von HPG10 und HPG10+H<sub>2</sub>O mit  $0.55 \pm 0.45$  bzw.  $0.41 \pm 0.01$  bei Gd. Auffällig ist die untypische Form der Paarverteilungsfunktion für HPG10 und HPG16 für alle SEE.

Die Zunahme der Breite der Verteilung sowie die Verschiebung des Maximums der Paarverteilungsfunktion resultiert in einem größeren durchschnittlichen Bindungsabstand der für die wasserfreien HPG-Gläser der von HPG08 über HPG10 zu HPG 16 bei Y von  $2.27 \pm 0.01$  Å über  $2.33 \pm 0.03$  Å nach  $2.41 \pm 0.01$  Å, bei Yb von  $2.20 \pm 0.02$  Å über  $2.26 \pm 0.05$  Å nach  $2.35 \pm 0.04$  Å und bei Gd von  $2.32 \pm 0.04$  Å über  $2.36 \pm 0.02$  Å nach  $2.45 \pm 0.02$  Å zunimmt. Für die wasserhaltigen HPG-Gläser ist der Bindungsabstand systematisch größer und nimmt von HPG08+H<sub>2</sub>O über HPG10+H<sub>2</sub>O nach HPG16+H<sub>2</sub> bei Y von  $2.28 \pm 0.01$  Å über  $2.36 \pm 0.01$  Å nach  $2.37 \pm 0.01$  Å, bei Yb von  $2.25 \pm 0.01$  Å über  $2.28 \pm 0.01$  Å nach  $2.35 \pm 0.01$  Å und bei Gd von  $2.35 \pm 0.01$  Å über  $2.39 \pm 0.01$  Å nach  $2.44 \pm 0.01$  Å zu. Mittels der Korrelation aus Abbildung 3.2, 3.4 und 3.6 resultiert aus den ermittelten Bindungsabständen eine Koordinationszahl, die für die wasserfreien bzw. wasserhaltigen Y- bzw. Yb-dotierten HPG Gläser für HPG08 bei 6, für HPG10 bei 7 und für HPG16 bei 8 liegt, im Gegensatz dazu wurde für die Gd-dotierten HPG-Gläser eine Koordinationszahl für HPG08 von 7, für HPG10 von 8 und für HPG16 von 9 ermittelt, welche mit den resultierenden Ergebnissen konsistent sind.

#### 3.1.3 Hochtemperatur Y-EXAFS

##### Rietveldanalyse von $Y_2O_3$

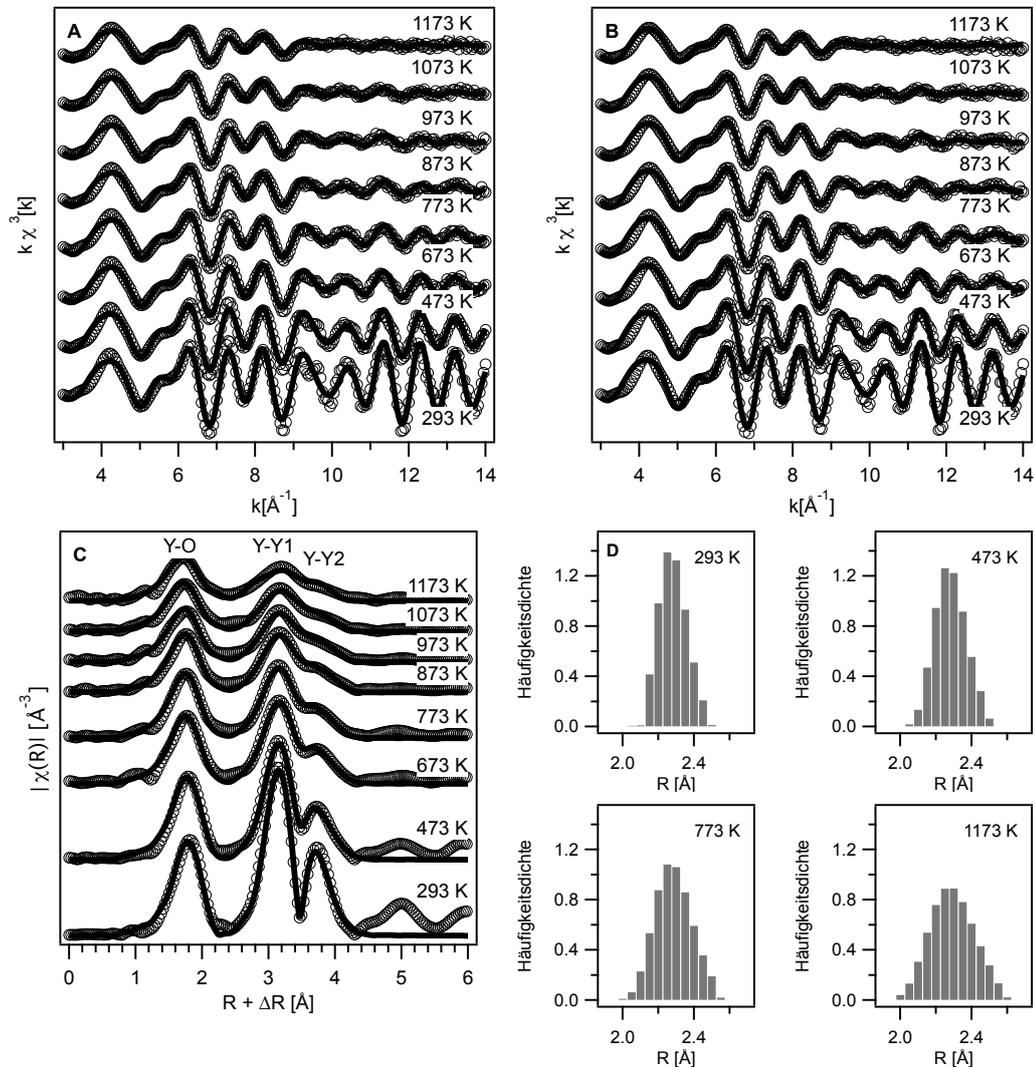
Die Rietveldanalyse der Röntgen-Pulver-Diffraktionsdaten für  $^{63}Y_2O_3$  wurde, basierend auf der Kristallstruktur ICSD-77081 (Kevorkov et al., 1995), mit dem Softwarepaket GSAS (Larson und Von Dreele, 2000) durchgeführt. Während der Analyse wurden die Größe der Einheitszelle und die Atompositionen verfeinert. Das untersuchte  $^{63}Y_2O_3$  hat die kubische Raumgruppe Ia-3 mit den Zellparametern  $a = 10.604 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90 \pm 0.02^\circ$  und ein Zellvolumen von  $1192.24 \pm 0.01 \text{ \AA}^3$ .

##### Thermische Ausdehnung von $Y_2O_3$

In Abbildung 3.27 A und B sind die  $k^3$ -gewichteten EXAFS-Spektren für  $Y_2O_3$  von Raumtemperatur bis 1173 K für beide Fit-Methoden gezeigt. Die EXAFS-Spektren ähneln sich die Wellenlänge betreffend, unterscheiden sich allerdings in der Amplitude, die mit zunehmender Temperatur von Raumtemperatur nach 1173 K abnimmt. Das EXAFS-Spektrum bei Raumtemperatur zeigt eine starke Oszillation mit Signalen bis zu  $14 \text{ \AA}^{-1}$ . Mit zunehmender Temperatur wird jedoch die Amplitude von  $9 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $14 \text{ \AA}^{-1}$  erheblich abgedämpft. In Abbildung 3.27 C zeigt die Fourier-Transformation der EXAFS-Oszillation drei Maxima, die bis zu hohen Temperaturen zu verfolgen sind. Die drei Maxima lassen sich der ersten (Y-O), der zweiten (Y-Y1) und der dritten (Y-Y3) Koordinationsschale zuordnen. Für den Fit wurden nur diese drei Maxima mit einbezogen, weil nur diese einen signifikanten Beitrag bis zu hohen Temperaturen zeigen. Die resultierenden strukturellen Parameter für jeden Temperaturschritt sind in Tabelle A.35 für die Kumulanten-Expansion und in Tabelle A.36 für den Histogramm-Fit aufgelistet. Die gute Qualität der beiden Fits wird von dem kleinen red.  $\chi^2$ , dem kleinen R-Faktor und dem kleinen Wert für  $\Delta E_0$  unterstützt. In Abbildung 3.28 ist der durchschnittliche Bindungsabstand (Y-O) für beide Fitmethoden, im Vergleich zu einer HT-XRD Studie von Swamy et al. (1999) als Funktion der Temperatur, aufgetragen. Beide Fit-Modelle resultieren in gleichen Werten und sind in guter Übereinstimmung mit den Daten von Swamy et al. (1999). Die gute Übereinstimmung der ermittelten Werte zeigt, dass der Histogramm-Fit mit theoretisch bestimmter Phasenverschiebung und Rückstreuamplitude auch bei hohen Temperaturen genutzt werden kann, um verlässliche Daten für die Y-O Paarverteilungsfunktion zu erhalten.

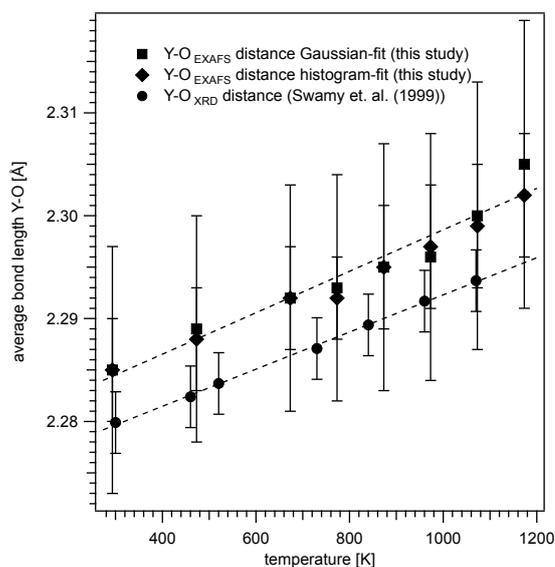
##### Der Y-Konzentrations-Effekt

Um die Messungen bei hohen Temperaturen zu beschleunigen, wurden die Schmelzen mit 2 M% Y-dotiert, was die Messzeit aufgrund des stärkeren Signals verkürzt. Die Konzentration von Y ist erheblich höher als in den Gläsern. Um eventuelle Konzentrationsunterschiede zu bewerten, wurden die Spektren für die ASI200 (A) und ASI260



**Abbildung 3.27:** A:  $k^3$ -gewichtete Y-EXAFS von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Die runden Symbole zeigen die experimentellen Daten und die durchgezogene Linie den Fit für die ersten drei Koordinationsschalen, die in C beschriftet wurden. Der Fit basiert auf der Kumulanten-Expansion für alle drei Schalen. B: Die runden Symbole zeigen dieselben experimentellen Daten wie in A, die durchgezogene Linie den Fit, der sich aus den Histogramm-Fit für die erste Schale und der Kumulanten-Expansion für die zweite und dritte Schale zusammensetzt. C: Fourier-Transformation der gemessenen Y-EXAFS und des in B gezeigten Histogramm-Fits. Die Peaks wurden mit den jeweiligen Atom-Paarkorrelationen beschriftet. Die Peak Positionen sind nicht Phasenkorrigiert dargestellt. D: Histogramme der Y-Paarverteilungsfunktion für ausgewählte Temperaturen die aus den Fits B bzw. C extrahiert wurden.

### 3. ERGEBNISSE

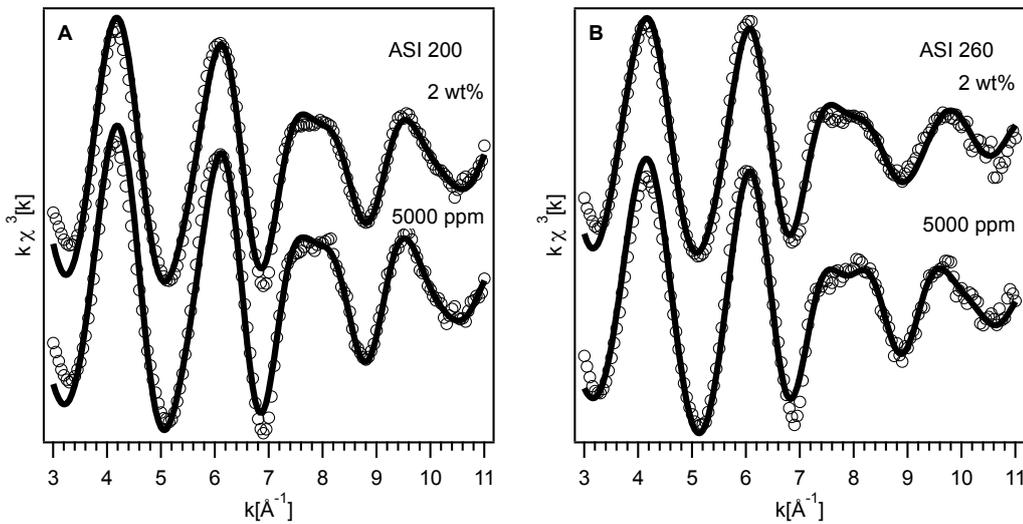


**Abbildung 3.28:** Durchschnittlicher Bindungsabstand Y-O für  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ermittelt durch die beiden Fits in Abhängigkeit von der Temperatur. Im Vergleich dazu die thermale Ausdehnung der Y-O Bindungen, die mit Hilfe von XRD bestimmt wurden (Swamy et al., 1999).

(B) Gläser mit 0.5 M% Y und 2 M% in Abbildung 3.29 verglichen. In Tabelle A.34 sind die resultierenden strukturellen Parameter für die beiden Gläser aufgelistet. Der durchschnittliche Y-O Abstand für ASI200 nimmt um 2 % von  $2.27 \pm 0.01$  Å für das 0.5 M% Y Glas nach  $2.32 \pm 0.01$  Å im 2 M% Glas zu, wodurch die Koordinationszahl von 6 nach 7 zunimmt. Für ASI260 ist der Unterschied signifikant größer und nimmt um 5 % von  $2.32 \pm 0.01$  Å für das 0.5 M % Y Glas nach  $2.42 \pm 0.01$  Å im 2 M% Y Glas zu bei gleichzeitiger Zunahme der Koordinationszahl von 7 nach 9. Des Weiteren nimmt die Breite der Paarverteilungsfunktion für ASI200 von  $0.093 \pm 0.004$  für das 0.5 M % Y Glas nach  $0.136 \pm 0.004$  für das 2 M% Y Glas und für ASI260 von  $0.148 \pm 0.010$  für das 0.5 M% Y Glas nach  $0.242 \pm 0.019$  im 2 M% Glas zu. Damit einhergehend nimmt auch die Schiefe der Paarverteilungsfunktion für ASI200 von  $0.04 \pm 0.01$  für das 0.5 M% Y Glas nach 0.84 im 2 M% Y Glas und für ASI260 von  $0.84 \pm 0.16$  für das 0.5 M% Y Glas nach 1.40 im 2 M% Y Glas zu.

#### Hochtemperatur EXAFS-Spektroskopie der Gläser/Schmelzen

In Tabelle A.12 ist die Zusammensetzung der untersuchten Gläser vor und in Tabelle A.13 die Zusammensetzung der Gläser nach dem Hochtemperatur-Experiment aufgelistet. Für Albit, ASI200 und ASI260 zeigt sich kein signifikanter Verlust (<1%) der Hauptelemente während des Schmelzens und Haltens bei hohen Temperaturen. Im Gegensatz dazu verliert NS3 während des Experiments ca. 10% Na und damit steigt auch der Si-Gehalt an. Weiterhin lässt sich für ASI260 der Anstieg von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  um  $\approx 17\%$  beobachten.



**Abbildung 3.29:** A: Vergleich der  $k^3$ -gewichteten Y-EXAFS für ASI200 mit 0.5 M% bzw. 2 M% Y dotiert. B: Vergleich der  $k^3$ -gewichteten Y-EXAFS für ASI260 mit 0.5 M% bzw. 2 M% Y dotiert. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen (293K). Die runden Symbole repräsentieren die gemessenen Daten und die durchgezogene Linie die jeweiligen Fits.

Die  $k^3$ -gewichteten Spektren der NS3-Zusammensetzung zeigen bei Raumtemperatur klare Oszillation bis zu  $12 \text{ Å}^{-1}$  (Abb. 3.30 A). Mit zunehmender Temperatur ändert sich die Wellenlänge der Oszillation nur geringfügig, allerdings nimmt die Amplitude deutlich ab und ist im Bereich von  $7 \text{ Å}^{-1}$  bis  $12 \text{ Å}^{-1}$  zusätzlich stark gedämpft. Die Fourier-Transformation der EXAFS-Oszillation (Abb. 3.30B) zeigt zwei Maxima, die gut voneinander getrennt sind. Das erste Maximum bei  $1.7 \text{ Å}$ , lässt sich der ersten Koordinationschale zuordnen und das Maximum bei  $3.2 \text{ Å}$  ist mit der zweiten Koordinationschale assoziiert (Werte sind nicht um die Phasenverschiebung korrigiert). Mit Zunahme der Temperatur nimmt die Amplitude der Maxima ab und verschiebt sich, was durch die gestrichelte Linie in Abb. 3.30 B angezeigt wird. Die gemessenen Daten werden bei jeder Temperatur gut vom Fit repräsentiert. Die extrahierte Paarverteilungsfunktion in Abb. 3.30 D zeigt bei Raumtemperatur eine fast symmetrische Form, welche sich mit Zunahme der Temperatur in eine breite und asymmetrische Paarverteilungsfunktion bei hohen Temperaturen in der Schmelze umwandelt. In Tabelle A.37 sind die resultierenden strukturellen Parameter in Abhängigkeit von der Temperatur aufgelistet. Jeder Temperaturschritt konnte mit der Koordinationszahl von 6 modelliert werden, während der durchschnittliche Bindungsabstand von  $2.28 \pm 0.01 \text{ Å}$  bei Raumtemperatur zu  $2.36 \pm 0.01 \text{ Å}$  bei  $1073 \text{ K}$  ansteigt. Weiterhin steigt die Breite ( $\sigma$ ) von  $0.102 \pm 0.004$  auf  $0.172 \pm 0.006$  und die Asymmetrie ( $\beta$ ) von 0.39 nach 0.92 an. Der durchschnittliche Bindungsabstand Y-O nimmt linear bis zu ca.  $773 \text{ K}$  zu. In diesem Bereich ändert sich der Anstieg, was den Übergang von Glas zu Schmelze anzeigt (Abb. 3.30C). Um die Temperatur für den

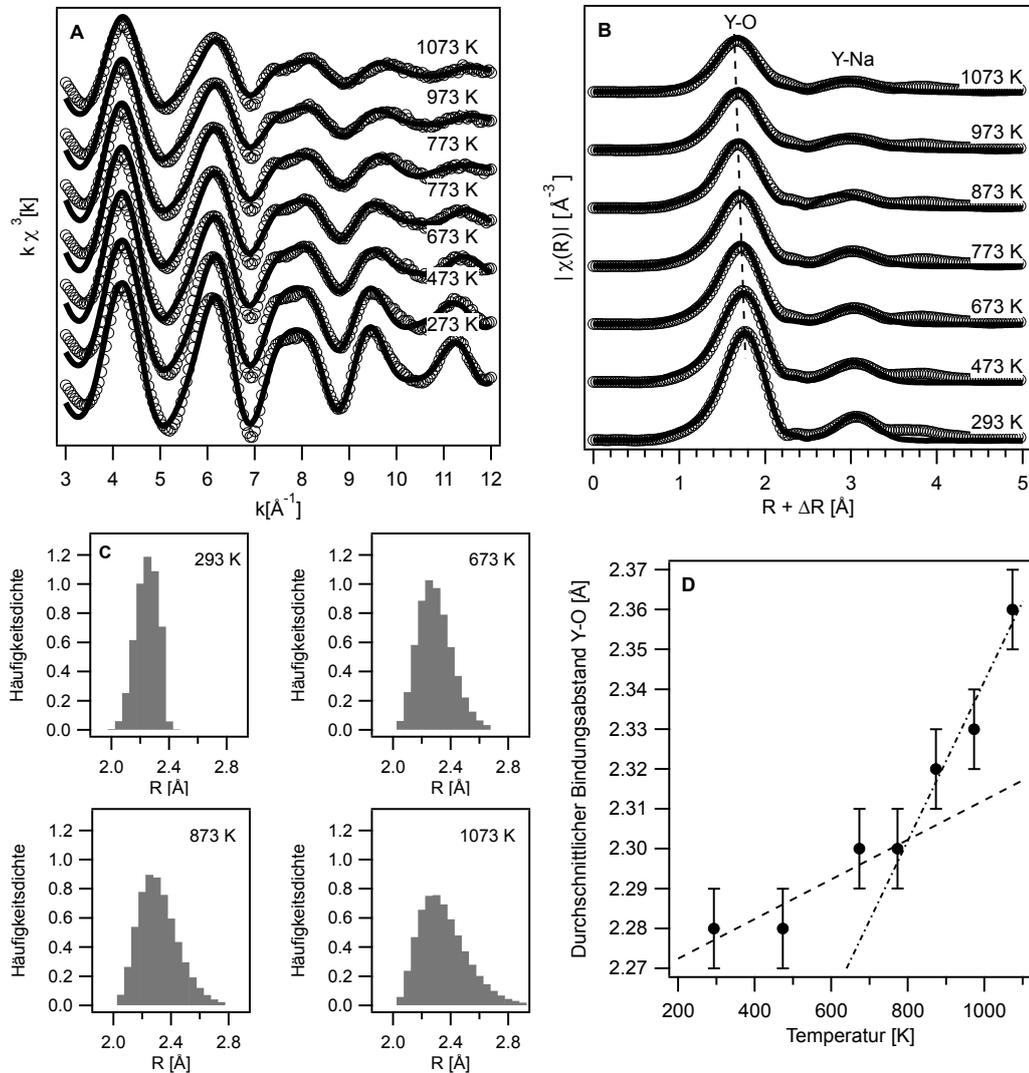
### 3. ERGEBNISSE

---

Übergang abzuschätzen, wurden zwei lineare Fits angewendet. Dabei repräsentiert der erste Fit die lineare Expansion des Glases und der zweite die lineare Expansion der Schmelze. Der Schnittpunkt beider Linien zeigt den Übergangsbereich an. Wenn man nun die Daten  $\geq 800$  K der Schmelze zuordnet, lässt sich  $773 \pm 20$  K für  $T_G$  angeben.

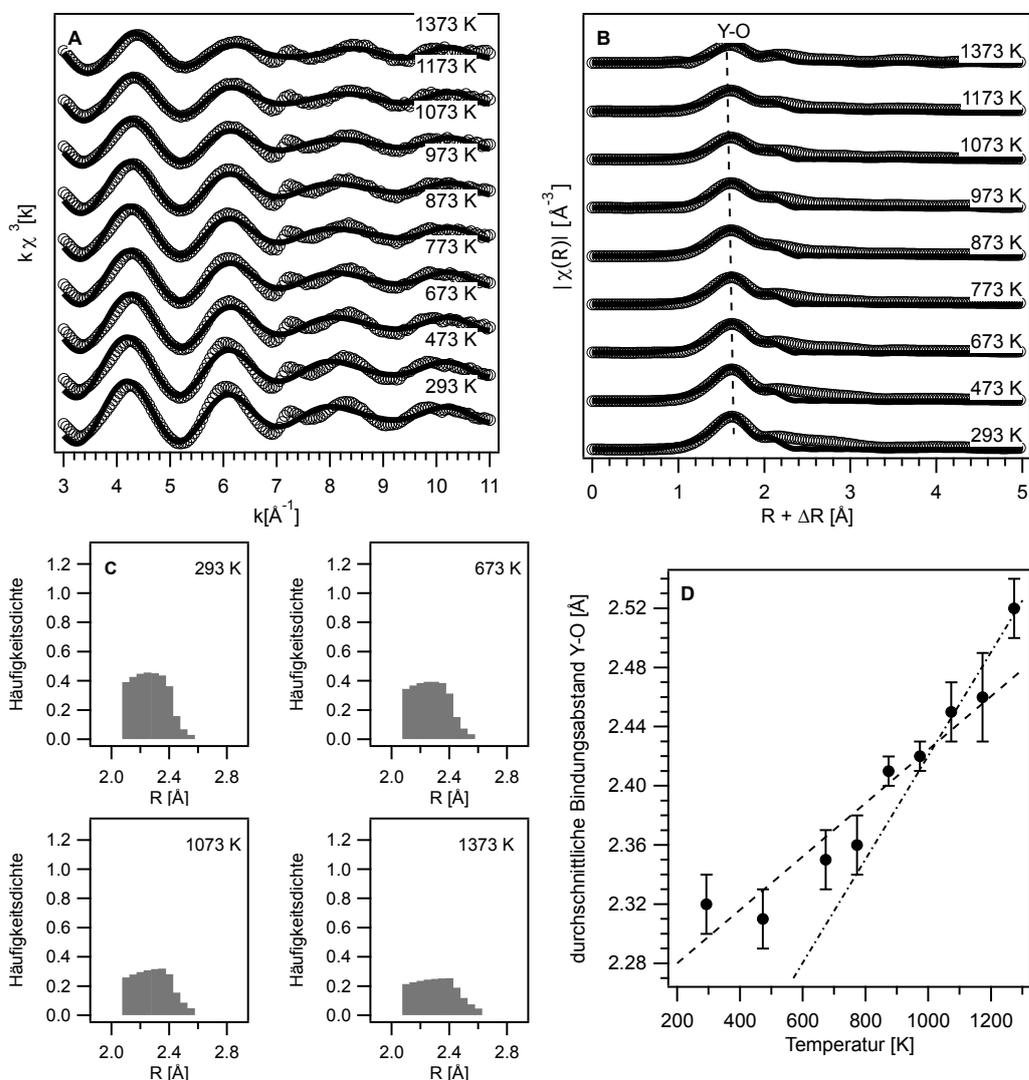
Abbildung 3.31 A zeigt die  $k^3$ -gewichteten Spektren der Albit-Zusammensetzung, die bei Raumtemperatur klare Oszillation bis zu  $11^{-1} \text{Å}^{-1}$  zeigen. Mit zunehmender Temperatur ändert sich die Wellenlänge der Oszillation kaum, allerdings wird die Amplitude deutlich abgeschwächt. Die Fourier-Transformation der EXAFS-Oszillation (Abb. 3.31B) zeigt zwei überlappende Maxima. Das erste Maximum bei  $1.7 \text{ Å}$  lässt sich der ersten Koordinationsschale zuordnen und das zweite Maximum bei  $2.5 \text{ Å}$  ist mit der zweiten Koordinationsschale assoziiert (Werte sind nicht um die Phasenverschiebung korrigiert). Die Amplitude beider Maxima nimmt mit Zunahme der Temperatur leicht ab und die Position verschiebt sich zu kürzeren Abständen. Da das Maximum bei  $2.5 \text{ Å}$  mit keinem der Fitmodelle erfasst werden konnte, wurden nur die Daten im Bereich von  $1.2 \text{ Å}$  bis  $2.5 \text{ Å}$  modelliert. Aufgrund dessen repräsentiert der Fit nur die Daten der ersten Koordinationsschale. Daraus ergibt sich auch die fehlende Übereinstimmung des Fits mit den Daten zwischen  $7 \text{ Å}^{-1}$  und  $10 \text{ Å}^{-1}$ . Im Besonderen ist der Ausschlag bei  $7.2 \text{ Å}^{-1}$  interessant, dessen Amplitude unabhängig von der Temperatur beobachtet werden kann. Die Ursache dieses spektralen Artefaktes wird im Folgenden noch ausführlich diskutiert. Das Histogramm der Y-O Paarverteilungsfunktion der ersten Koordinationsschale zeigt in Abbildung 3.31D eine untypische asymmetrische Form welche mit Zunahme der Temperatur leicht breiter und flacher wird. Die untypische Form der Paarverteilungsfunktion deutet darauf hin, dass das gemessene Signal für die erste Koordinationsschale mittels des Fits nicht richtig beschrieben wird und möglicherweise auch durch das spektrale Artefakt bei  $7.2 \text{ Å}^{-1}$  beeinflusst wird. In Tabelle A.38 sind die strukturellen Parameter, die aus dem Fit für die einzelnen Temperaturen resultieren, aufgelistet. Während für jede Temperatur die Koordinationszahl von 7 benutzt wurde, steigt der durchschnittliche Bindungsabstand von  $2.32 \pm 0.01 \text{ Å}$  bei Raumtemperatur zu  $2.52 \pm 0.01 \text{ Å}$  bei  $1373$  K an. Weiterhin steigt die Breite der Paarverteilungsfunktion an ( $\sigma$ ) von  $0.311 \pm 0.042$  auf  $0.557 \pm 0.079$ , während die Asymmetrie ( $\beta$ ) konstant bei  $0.39$  blieb. Der durchschnittliche Bindungsabstand Y-O nimmt zwar linear zu, streut allerdings stark, was dazu führt, dass der Bereich für den Glasübergang nicht genau bestimmt werden kann. Dies zeigt sich auch daran, dass nur der Wert bei  $1273$  K stark von Trend abweicht. Wenn man nun die Daten von  $\geq 1073$  K der Schmelze zuordnet, dann liegt der Bereich für  $T_G$ , der sich aus dem Schnittpunkt der beiden linearen Fits ergibt, bei  $1030 \pm$  K (Abb. 3.30C).

Die  $k^3$ -gewichteten Spektren der ASI200-Zusammensetzung zeigen bei Raumtemperatur klare Oszillation bis zu  $12 \text{ Å}^{-1}$  (Abb. 3.32 A). Die Fourier-Transformation der EXAFS-Oszillation (Abb. 3.32 B) zeigt zwei Maxima, die gut voneinander getrennt sind. Das erste Maximum bei  $1.8 \text{ Å}$  lässt sich der ersten Koordinationsschale zuordnen und das Maximum bei  $3 \text{ Å}$  ist mit der zweiten Koordinationsschale assoziiert (Werte sind



**Abbildung 3.30:** A:  $k^3$ -gewichtete Y-EXAFS der NS3 Glas/Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur, die runden Symbole zeigen die experimentellen Daten und die durchgezogene Linie den Fit. B: Fourier-Transformation der Y-EXAFS. Die Maxima sind mit den jeweiligen Atom-Paarkorrelationen beschriftet. Die Positionen der Maxima sind nicht Phasenkorrigiert dargestellt, die runden Symbole zeigen die experimentellen Daten und die durchgezogene Linie den Fit. C: Histogramme der Y-O Paarverteilungsfunktion für ausgewählte Temperaturen die aus den Fits in A bzw. B resultieren. D: Durchschnittliche Bindungslänge Y-O in Abhängigkeit der Temperatur. Die gestrichelte Linie markiert den Fit für die Daten im glasigen Zustand; die Punkt-Strich Linie markiert den Fit der Daten im geschmolzenen Zustand. Aus dem Schnittpunkt beider Linien lässt sich die Temperatur des Glasübergang ermitteln.

### 3. ERGEBNISSE

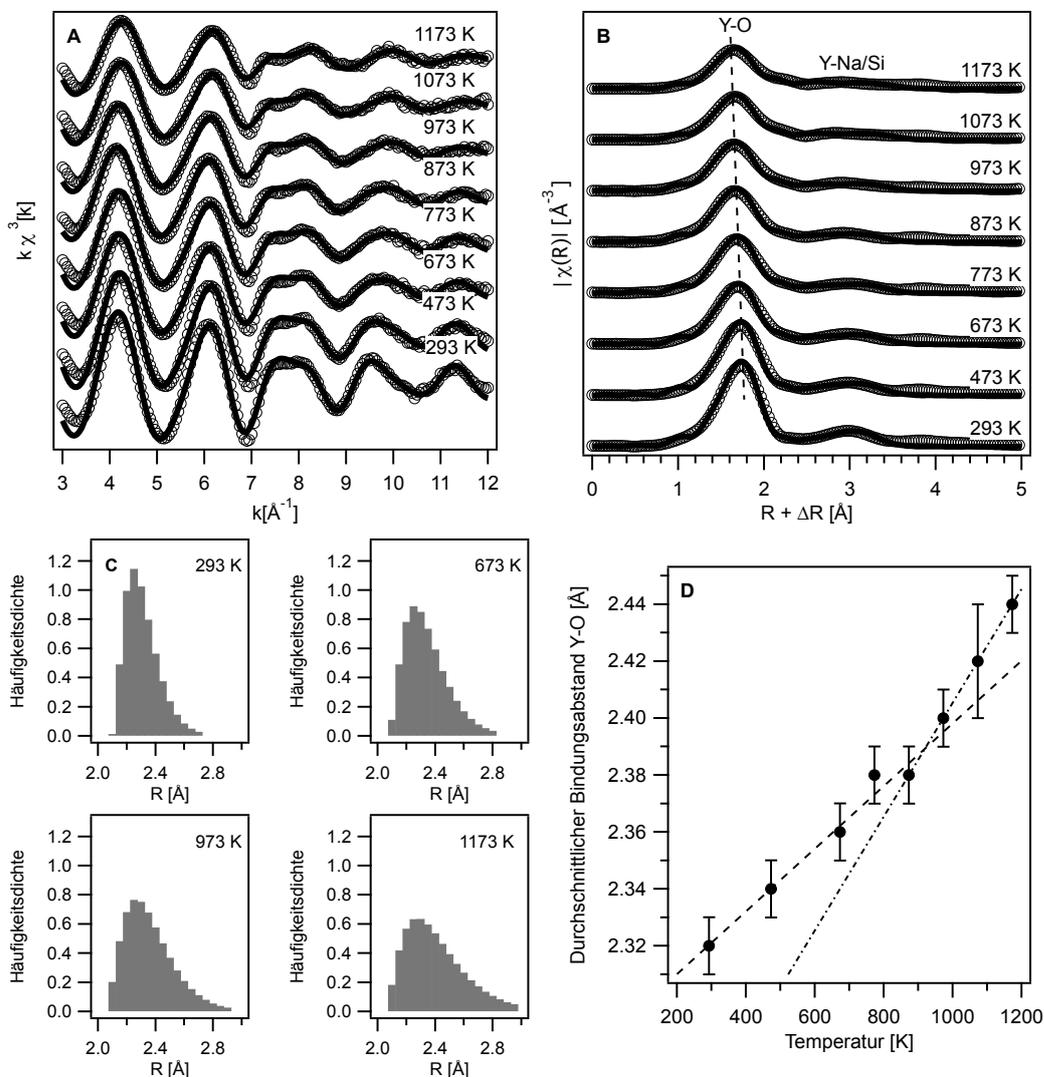


**Abbildung 3.31:** A:  $k^3$ -gewichtete Y-EXAFS der Albit Glas/Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur. Die runden Symbole zeigen die experimentellen Daten und die durchgezogene Linie den Fit. B: Fourier-Transformation der gemessenen Y-EXAFS. Das Maximum ist mit der jeweiligen Atom-Paarkorrelationen beschriftet. Die Peak Position ist nicht Phasen-korrigiert dargestellt, die runden Symbole zeigen die experimentellen Daten und die durchgezogene Linie den Fit. Anmerkung; nur die erste Koordinationsschale wurde in den Fit integriert. C: Histogramme der Y-O Paarverteilungsfunktion für ausgewählte Temperaturen, die aus den Fits in A bzw. B resultieren. D: Durchschnittliche Bindungslänge Y-O in Abhängigkeit der Temperatur. Die gestrichelte Linie markiert den Fit der Daten im glasigen Zustand; die Punkt-Strich Linie markiert die Daten im geschmolzenen Zustand. Aus dem Schnittpunkt beider Linien lässt sich der Temperatur des Glasübergang ermitteln.

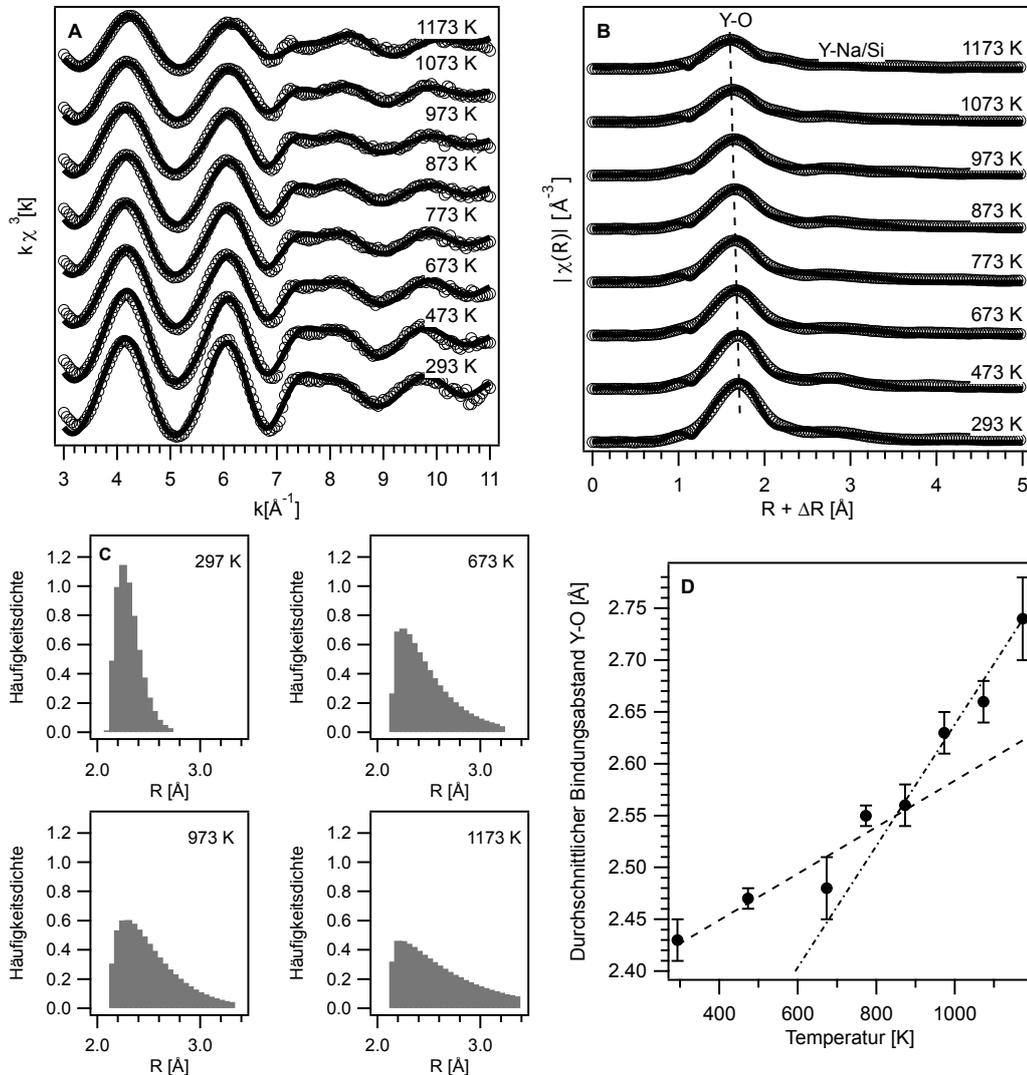
nicht um die Phasenverschiebung korrigiert). Mit Zunahme der Temperatur nimmt die Amplitude der Maxima ab und verschiebt sich, was durch die gestrichelte Linie in Abb. 3.32 B angezeigt wird. Die gemessenen Daten werden bei jeder Temperatur gut vom Fit reproduziert. Die resultierende Y-O Paarverteilungsfunktion in Abb. 3.32 D zeigt bei Raumtemperatur eine leicht asymmetrische Form. Mit Zunahme der Temperatur wandelt sich die Form in eine breite und asymmetrische Paarverteilungsfunktion bei höheren Temperaturen in der Schmelze. In Tabelle A.39 sind die strukturellen Parameter in Abhängigkeit von der Temperatur aufgelistet. Jeder Temperaturschritt lässt sich mit der Koordinationszahl von 7 modellieren, während der durchschnittliche Bindungsabstand von  $2.32 \pm 0.01 \text{ \AA}$  bei Raumtemperatur zu  $2.44 \pm 0.01 \text{ \AA}$  bei 1173 K ansteigt. Weiterhin steigt die Breite der Paarverteilungsfunktion ( $\sigma$ ) von  $0.135 \pm 0.007$  nach  $0.250 \pm 0.009$  und die Asymmetrie ( $\beta$ ) von 0.84 nach 1.26 an. Der durchschnittliche Bindungsabstand Y-O nimmt linear bis 773 K zu und ändert dort den Anstieg, was den Übergang von Glas zu Schmelze anzeigt (Abb. 3.32 C). Der durchschnittliche Y-O Abstand nimmt linear mit Zunahme der Temperatur bis 900 K zu. Die Daten oberhalb dieser Temperatur weichen vom Trend ab. Wenn man nun die Daten oberhalb von 900 K der Schmelze zuordnet, dann lässt sich  $T_G$  aus dem Schnittpunkt der beiden Fits mit ca.  $860 \pm 20 \text{ K}$  ermitteln.

Die  $k^3$ -gewichteten Spektren der ASI260-Zusammensetzung zeigen bei Raumtemperatur klare Oszillation bis zu  $7 \text{ \AA}^{-1}$ , darüber sind die Oszillationen stark gedämpft (Abb. 3.33 A). Die Fourier-Transformation (Abb. 3.33 B) zeigt zwei überlappende Maxima. Das erste Maximum bei  $1.7 \text{ \AA}$  lässt sich der ersten Koordinationsschale zuordnen und das Maximum bei  $2.9 \text{ \AA}$  ist mit der zweiten Koordinationsschale assoziiert (Werte sind nicht um die Phasenverschiebung korrigiert). Mit Zunahme der Temperatur nimmt die Amplitude der Maxima ab und verschiebt sich zu kürzeren Bindungsabständen. Die gemessenen Daten werden bei jeder Temperatur gut vom Fit reproduziert. Die resultierende Y-O Paarverteilungsfunktion in Abb. 3.32 D zeigt ähnlich wie bei ASI200 eine leicht asymmetrische Form, die sich mit Zunahme der Temperatur in eine breite und asymmetrische Paarverteilungsfunktion umwandelt. In Tabelle A.40 sind die strukturellen Parameter in Abhängigkeit von der Temperatur aufgelistet. Jeder Temperaturschritt wurde mit einer Koordinationszahl von 9 modelliert, während der durchschnittliche Bindungsabstand von  $2.43 \pm 0.02 \text{ \AA}$  bei Raumtemperatur zu  $2.74 \pm 0.04 \text{ \AA}$  bei 1173 K anstieg. Damit einhergehend steigt die Breite der Paarverteilungsfunktion ( $\sigma$ ) von  $0.242 \pm 0.019$  auf  $0.532 \pm 0.062$  und die Asymmetrie ( $\beta$ ) von 1.40 nach 1.66 an. Der durchschnittliche Bindungsabstand Y-O nimmt linear bis zu 773 K zu und ändert in diesem Bereich den Anstieg was den Übergang von Glas zu Schmelze anzeigt (Abb. 3.33 C). Der durchschnittliche Y-O Bindungsabstand nimmt linear mit Zunahme der Temperatur bis 1000 K zu. Die Daten oberhalb dieser Temperatur weichen vom Trend ab. Wenn man nun die Daten oberhalb von 900 K der Schmelze zuordnet, dann lässt sich  $T_G$  aus dem Schnittpunkt der beiden Fits mit ca.  $820 \pm 20 \text{ K}$  ermitteln.

### 3. ERGEBNISSE



**Abbildung 3.32:** A:  $k^3$ -gewichtete Y-EXAFS der ASI200 Glas/Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur. Die runden Symbole zeigen die experimentellen Daten und die durchgezogene Linie den Fit. B: Fourier-Transformation der gemessenen Y-EXAFS. Die Maxima sind mit den jeweiligen Atom-Paarkorrelationen, die für den Fit verwendet wurden, beschriftet. Die Peak-Positionen sind nicht Phasen-korrigiert dargestellt, die runden Symbole zeigen die experimentellen Daten und die durchgezogene Linie den Fit. C: Histogramme der Y-O Paarverteilungsfunktion für ausgewählte Temperaturen die aus den Fits in A bzw. B resultieren. D: Durchschnittliche Bindungslänge Y-O in Abhängigkeit der Temperatur. Die gestrichelte Linie markiert den Fit für die Daten im glasigen Zustand; die Punkt-Strich Linie markiert die Daten im geschmolzenen Zustand. Dem Schnittpunkt beider Linien lässt sich der Temperatur des Glasübergang zuordnen.



**Abbildung 3.33:** A:  $k^3$ -gewichteten Y-EXAFS der ASI260 Glas/Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur. Die runden Symbole repräsentieren die experimentellen Daten und die durchgezogene Linie den resultierenden Fit. B: Fourier-Transformation der gemessenen Y-EXAFS. Die Maxima sind mit den jeweiligen Atom-Paarkorrelationen beschriftet. Die Peak Positionen sind nicht Phasen-korrigiert dargestellt, die runden Symbole zeigen die experimentellen Daten und die durchgezogene Linie den Fit. C: Histogramme der Y-O Paarverteilungsfunktion für ausgewählte Temperaturen die aus den Fits in A bzw. B resultieren. D: Durchschnittliche Bindungslänge Y-O in Abhängigkeit der Temperatur. Die gestrichelte Linie markiert den Fit für die Daten im glasigen Zustand; die Punkt-Strich Linie markiert die Daten im geschmolzenen Zustand. Dem Schnittpunkt beider Linien lässt sich die Temperatur des Glasübergang zuordnen.

#### 3.1.4 Wavelet-Analyse für ausgewählte Temperaturen

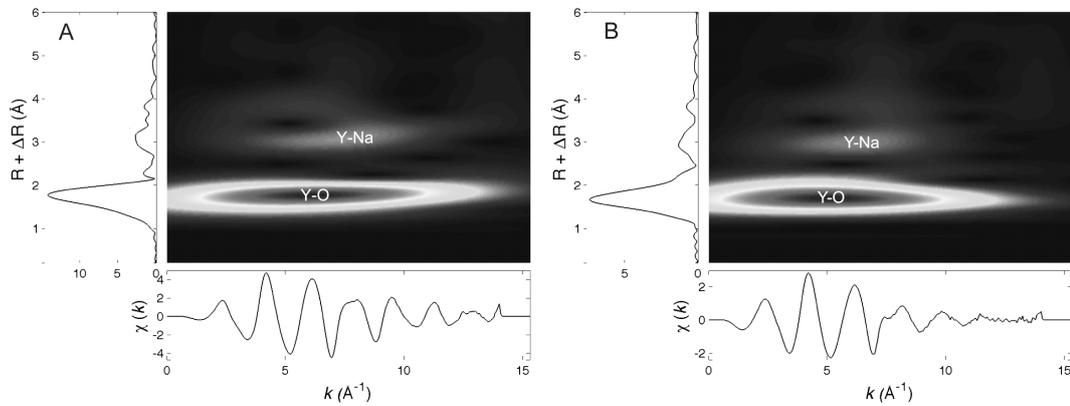
In Abbildung 3.34 wird der Kontourgraph der Wavelet-Analyse als Funktion des interatomaren Abstands ( $R$ ) und des Wellenvektors ( $k$ ) zusammen mit dem EXAFS-Signal und der zugehörigen Fourier-Transformation für NS3 bei Raumtemperatur (293K) (A) und 1073 K (B) gezeigt. Mittels der Wavelet-Analyse ist eine einfache Zuordnung der EXAFS Beiträge möglich; z.B lässt sich der Peak bei  $1.7 \text{ \AA}$  dem Signal von Sauerstoff zuordnen, welchen man einen Wellenvektor bis zu  $14 \text{ \AA}^{-1}$  gleichsetzen kann. Das Signal der zweiten Koordinationsschale trägt nur von  $3-10 \text{ \AA}^{-1}$  bei. Der Vergleich der CCM bei Raumtemperatur und bei 1073 K zeigt den Effekt der Temperatur, welcher in einer signifikanten Verbreiterung der Rücken und einer leichten Verschiebung der Maxima im  $R$ -Raum resultiert. Die Positionsänderung wird durch die starke Anharmonizität hervorgerufen, welche aus der positionellen- und temperaturinduzierten Unordnung in der Schmelze resultiert. In Abbildung 3.35 wird die Wavelet-Analyse, das EXAFS-Signal (A) und die zugehörige Fourier-Transformation (B) von Albit bei Raumtemperatur (293K) und bei 1373 K gezeigt. Ähnlich wie bei der NS3-Zusammensetzung trägt die erste Koordinationsschale mit einem Rücken bis zu  $14 \text{ \AA}$  zum EXAFS-Signal bei. Der Beitrag bei  $2.5 \text{ \AA}$  in der Fourier-Transformation ist mit einem X in der Wavelet-Analyse markiert und gehört zum Peak bei  $7.2 \text{ \AA}^{-1}$ , der bereits weiter oben beschrieben wurde. Dieses einmalige Merkmal, welches nicht mit herkömmliche EXAFS-Fit-Modellen beschrieben werden konnte, ist möglicherweise ein Artefakt einer multielektronischen Anregung. Diese Vermutung wird dadurch unterstützt, dass sich das Maximum nicht mit zunehmender Temperatur ändert und die Position konsistent mit früheren Beobachtungen zu multielektronischen Anregungen von Solera et al. (1995) ist. Der Beitrag dieser Anregung, die voraussichtlich in allen Proben vorhanden ist, kommt nur in Zusammensetzungen mit einem schwachen EXAFS-Signal zum Tragen, wie Albit Glas/Schmelze, wo es vermutlich auch die Untergrundkorrektur (siehe Kapitel 2.1.4) beeinflusst.

## 3.2 XANES-Spektroskopie

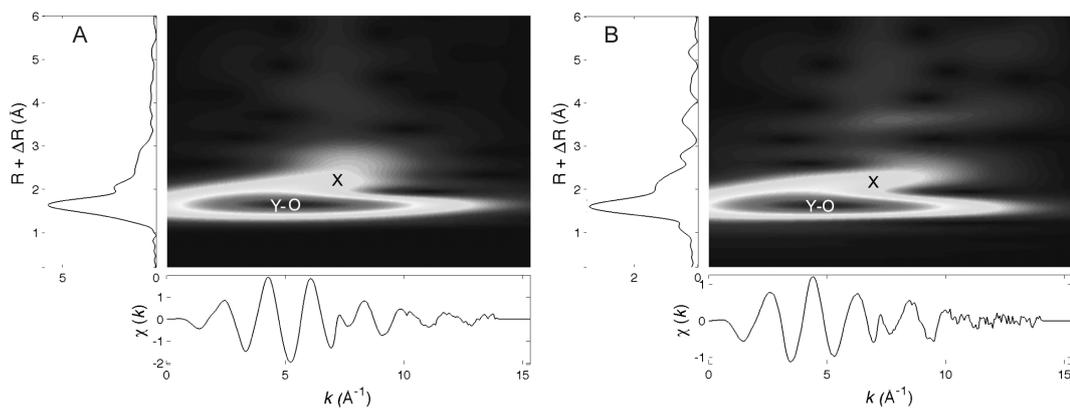
### 3.2.1 La-XANES

#### Modellsubstanzen

In Abbildung 3.36 A werden die La  $L_3$ -XANES-Spektren für die Modellsubstanzen  $^{[6]}\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $^{[9]}\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $^{[10]}\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  dargestellt. Die hochgestellte Zahl in eckigen Klammern gibt dabei die jeweiligen Koordinationszahlen an. Mit Zunahme der Koordinationszahl nimmt entsprechend auch der durchschnittliche Bindungsabstand zum ersten Nachbarn Sauerstoff zu (siehe dazu die Strukturdaten aus der ICSD Tabelle A.15). Die Spektren sind dabei relativ ähnlich, unterscheiden sich aber in Details, wie den relativen Positionen der Maxima und der Intensität der Vorkante, der Hauptkante



**Abbildung 3.34:** **A:** Isolinien-Darstellung der Wavelet-Analyse, der  $k^3$ -gewichteten EXAFS und der Fourier-Transformation von NS3 bei 293 K. Die Intensität der Wavelet-Analyse ist in zunehmenden Graustufen angegeben. **B:** Isolinien-Darstellung der Wavelet-Analyse, der EXAFS und der Fourier-Transformation von NS3 bei 1073 K. Die Peaks der Fourier-Transformation und die Rücken der Wavelet-Analyse sind mit den Atom-Paarkorrelationen beschriftet (siehe Abb. 3.30).



**Abbildung 3.35:** **A:** Isolinien-Darstellung der Wavelet-Analyse, der EXAFS und der Fourier-Transformation von Albit bei 293 K. Die Intensität der Wavelet-Analyse ist in Graustufen angegeben. **B:** Isolinien-Darstellung der Wavelet-Analyse, der EXAFS und der Fourier-Transformation von Albit bei 1373 K. Die Peaks der Fourier-Transformation und die Rücken der Wavelet-Analyse sind mit den den Atom-Paarkorrelationen beschriftet (siehe Abb. 3.31.)

### 3. ERGEBNISSE

---

und der ersten EXAFS-Oszillation. In Tabelle A.18 werden die Ergebnisse aus dem Fit der Position der XANES-Spektren gezeigt, die mittels der in Kapitel 2.2.3 beschriebenen Methode bestimmt wurden. Für die La-Modellsubstanzen zeigt sich, dass die Position der Absorptionskante bei 5490.8 eV für  $^{[6]}\text{La}_2\text{O}_3$  und  $^{[10]}\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  unverändert bleibt, während sich die Position für  $^{[9]}\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  um +0.4 eV verschiebt. Des Weiteren zeigt sich, dass die relative Intensität der Absorptionskante mit Zunahme der Koordinationszahl von 4.35 a.u. bei  $^{[6]}\text{La}_2\text{O}_3$  zu 5.22 a.u. bei  $^{[10]}\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  zunimmt. Die Position der Vorkante bei 5484.1 eV bleibt für alle Modellsubstanzen im Rahmen der Unsicherheit konstant, allerdings nimmt die Intensität mit Zunahme der Koordinationszahl von 0.13 a.u. bei  $^{[6]}\text{La}_2\text{O}_3$  nach 0.11 a.u. bei  $^{[10]}\text{La}_2\text{C}_3\text{O}_9$  zu 0.10 bei  $^{[9]}\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ab. Der Bereich der Nahkante von 5495 eV nach 5507 eV lässt sich nicht modellieren, allerdings lässt sich beobachten, dass die Intensität der Feinstruktur mit Zunahme der Koordinationszahl abnimmt. Weiterhin zeigt die Position der ersten EXAFS-Oszillation eine Verschiebung mit Zunahme der Koordinationszahl von 5521.8 eV für  $^{[6]}\text{La}_2\text{O}_3$  nach 5520.6 für  $^{[10]}\text{La}_2\text{C}_3\text{O}_9$  bzw.  $^{[9]}\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  um -0.6 eV, sowie eine Zunahme der Intensität von 1.20 a.u. für  $^{[6]}\text{La}_2\text{O}_3$  nach 1.21 a.u. für  $^{[10]}\text{La}_2\text{C}_3\text{O}_9$  bzw.  $^{[9]}\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (siehe Tab. A.18 und Abb. 3.36 A). Aus diesen Beobachtungen lassen sich aus den relativen Veränderungen in den XANES-Spektren der Modellsubstanzen Rückschlüsse auf mögliche Veränderungen in der lokalen Struktur von La in Gläsern ziehen.

#### **Prowatke-und-Klemme, Haplogranit und Haplobasalt Gläser**

In Abbildung 3.36 B werden die La  $L_3$ -XANES Spektren für die PK-Gläser, in Abbildung 3.36 C für HPB-Gläser und in Abbildung 3.36 D für HPG-Gläser dargestellt. Die Spektren der jeweiligen Zusammensetzungen sind relativ ähnlich, unterscheiden sich aber in Details wie der Position und der Intensität der Vorkante, der Hauptkante und der ersten EXAFS-Oszillation. Die Positionen der einzelnen Merkmale wurden mittels der Methode aus Kapitel 2.2.3 bestimmt und Ergebnisse sind in Tabelle A.18 aufgelistet. Dabei lässt sich für die PK-Gläser beobachten, dass die Position sowie die Intensität der Absorptionskante konstant bei 5490.5 eV bleibt, während sich die Vorkante bei gleicher Intensität mit Zunahme von 5481.1 eV für ASI200 zu 5484.5 eV ASI260 um 0.4 eV verschiebt. Die Position der ersten EXAFS-Oszillation verschiebt sich von 5522 eV für ASI200 zu 5521.1 eV für ASI260 um -1.9 eV bei gleichzeitiger Abnahme der Intensität von 1.17 a.u. für ASI200 zu 1.17 a.u. für ASI260. Ähnliches lässt sich für die HPB-Gläser beobachten, dort verändert sich die Position sowie die Intensität der Absorptionskante nicht, während die Vorkante sich von 5484.5 eV für  $\text{An}_{42}\text{Di}_{58}$  nach 5484.1 eV für  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  um -0.4 eV verschiebt, bei gleichzeitiger Zunahme der Intensität von 1.10 a.u. für  $\text{An}_{42}\text{Di}_{58}$  nach 0.11 a.u. für  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$ . Zusätzlich dazu verschiebt sich die Position der EXAFS-Oszillation, bei gleichzeitiger Abnahme der Intensität, mit Zunahme der Polymerisierung von  $\text{An}_{42}\text{Di}_{58}$  nach  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  um 1.3 eV zu niedrigeren Energien. Für die Spektren der HPG Gläser sind die Position sowie die Intensität der Absorptionskante für HPG08 und HPG10 konstant bei 5490.2 eV, während sich die Position für HPG nach 5490.8 eV um +

0.3 eV verschiebt. Die Position der Vorkante verschiebt sich nicht und bleibt im Rahmen der Unsicherheit bei 5484.1 eV für HPG08, HPG10 bzw. HPG16. Die Intensität nimmt von 0.10 a.u. für HPG08 nach 0.12 a.u. für HPG10 zu und nach 0.11 a.u. für HPG16 ab. Für die erste EXAFS Oszillation zeigt sich eine Verschiebung von 5522 eV für HPG 08 nach 5521.8 für HPG10 nach 5521.6 HPG16 bei gleichzeitiger Zunahme der Intensität von 1.09 a.u. für HPG08 über 1.10 a.u. für HPG10 nach 1.14 a.u. für HPG16. Weiterhin lässt sich beobachten, dass die Intensität der Feinstruktur im Bereich der Nahkante (5496.8 eV bis 5504.8 eV) von HPG08 nach HPG 16 zunimmt.

### 3.2.2 Gd-XANES

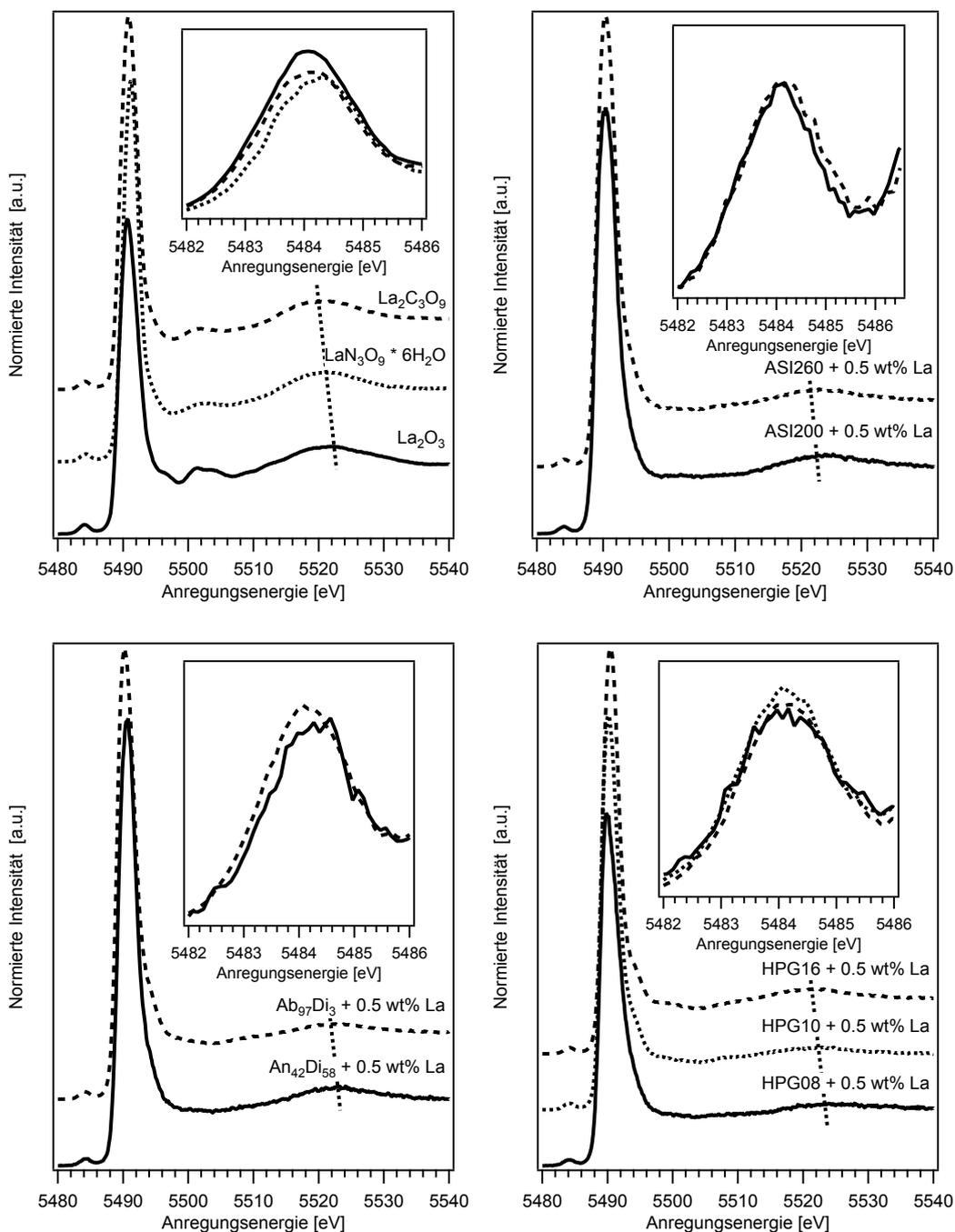
#### Modellsubstanzen

In Abbildung 3.37 A werden die Gd  $L_3$ -XANES Spektren für die Modellsubstanzen  $^{61}\text{Gd}_2\text{O}_3$  und  $^{91}\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dargestellt (siehe dazu die Strukturdaten aus der ICSD Tab. A.14). In Tabelle A.19 werden die Ergebnisse aus dem Fit der XANES-Spektren gezeigt, dabei wurden die Spektren wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, modelliert. Es zeigt sich, dass die Position der Hauptkante konstant bei 7250.9 eV für  $^{61}\text{Gd}_2\text{O}_3$  und  $^{91}\text{GdN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bleibt, während die Intensität von 3.21 a.u. für  $^{61}\text{Gd}_2\text{O}_3$  nach 4.63 a.u. für  $^{91}\text{GdN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zunimmt. Weiterhin verschiebt sich Position der Vorkante von 7242.4 eV für  $^{61}\text{Gd}_2\text{O}_3$  nach 7242.8 eV für  $^{91}\text{GdN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  um +0.4 eV bei gleich bleibender Intensität. Der Bereich der Nahkante von 7257.5 eV bis 7273.8 eV liess sich nicht modellieren, allerdings lässt sich beobachten, dass die Intensität der Feinstruktur mit Zunahme der Koordinationszahl zunimmt. Weiterhin lässt sich eine Verschiebung des ersten EXAFS-Oszillation mit Zunahme der Koordinationszahl von 7286.9 eV für  $^{61}\text{Gd}_2\text{O}_3$  nach 7283.4 eV für  $^{91}\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  um - 3.5 eV, sowie eine Zunahme der Intensität von 1.18 a.u. für  $^{61}\text{Gd}_2\text{O}_3$  nach 1.19 a.u. für  $^{91}\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (siehe Tab. A.19 und Abb. 3.37 A) beobachten. Aus diesen Beobachtungen lassen sich aus den relativen Veränderungen in den XANES-Spektren der Gläser Rückschluss auf mögliche Veränderungen in der lokalen Struktur von Gd ziehen.

#### Prowatke-und-Klemme, Haplogranit und Haplobasalt Gläser

In Abbildung 3.37 B werden die mit 0.5 M% dotierten Gd  $L_3$ -XANES Spektren, die am ESRF gemessen wurden, für die PK-Gläser in Abbildung 3.37 C für HPB-Gläser und in Abbildung 3.37 D für HPG Gläser dargestellt. Die Spektren der jeweiligen Zusammensetzungen sind relativ ähnlich, unterscheiden sich aber in Details, wie der Position der Vorkante, der Absorptionskante und der ersten EXAFS-Oszillation. Die Positionen der einzelnen Merkmale wurden mit der zuvor beschriebenen Methode für die Modellsubstanzen bestimmt und sind in Tabelle A.19 aufgelistet. Dabei lässt sich für die PK-Gläser beobachten, dass sich die Position der Absorptionskante von 7250.9 eV für ASI200 nach 7250.6 eV für ASI260 um - 0.3 eV verschiebt, während die Intensität konstant

### 3. ERGEBNISSE



**Abbildung 3.36:** A: Normierte La  $L_3$ -XANES für die Modellsubstanzen  $^{[6]}$ La $_2$ O $_3$ ,  $^{[9]}$ LaN $_3$ O $_9 \cdot 6$ H $_2$ O und  $^{[10]}$ La $_2$ C $_3$ O $_9$ , B: für die PK-Gläser ASI200 und ASI260, C: für die HPB-Gläser Ab $_{97}$ Di $_3$  und An $_{42}$ Di $_{58}$  und D: für die HPG-Gläser HPG08, HPG10 und HPG16. Die kleine Grafik zeigt dabei den vergrößerten Bereich der Vorkante und die gestrichelte Linie beispielhaft die Verschiebung der ersten EXAFS-Oszillation.

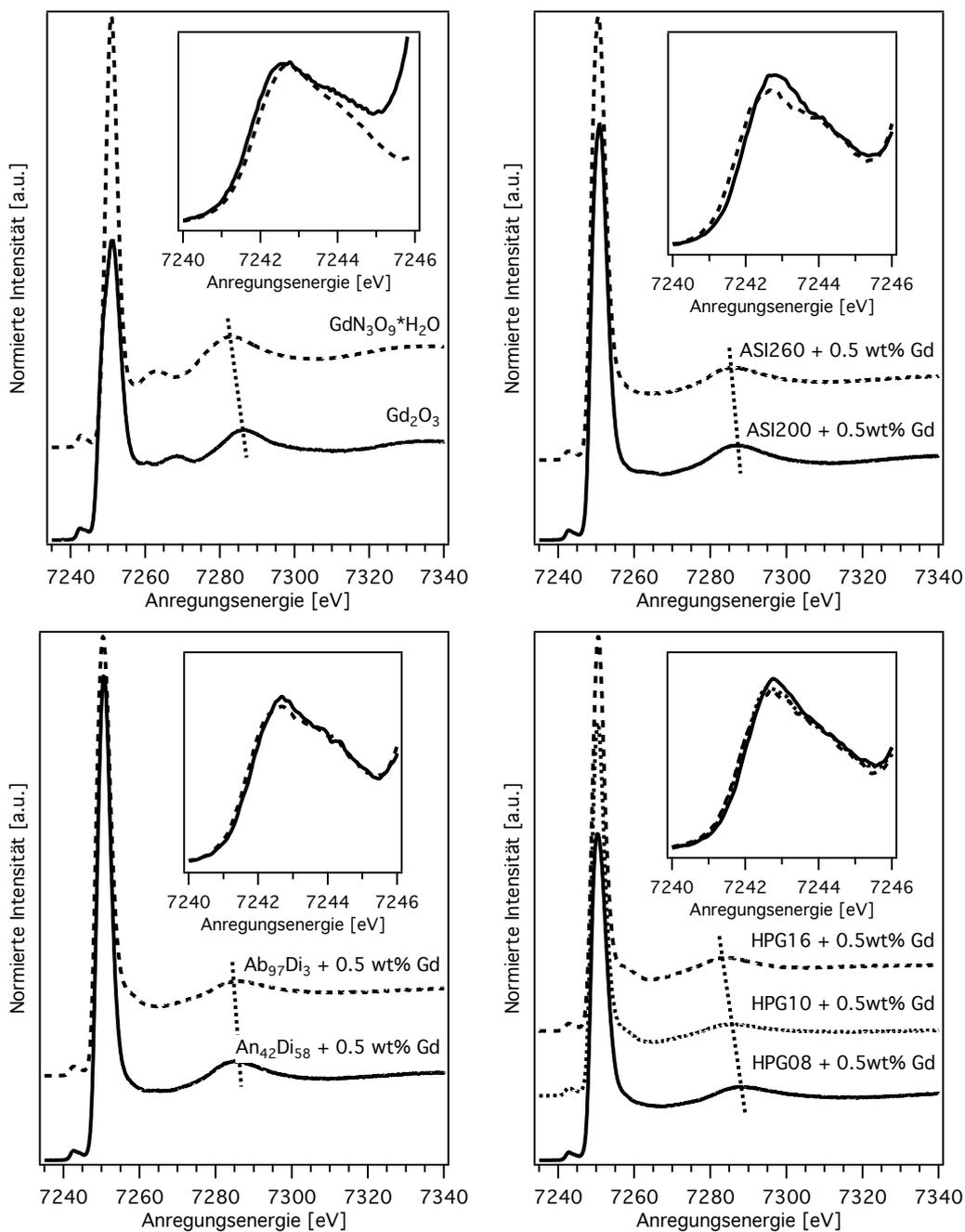
bleibt. Die Vorkante hingegen verschiebt sich von 7247.7 eV für ASI200 zu 7243.3 eV für ASI260 um -0.4 eV, während die Intensität von 0.13 a.u. für ASI 200 nach 0.11 a.u. für ASI 260 abnimmt. Weiterhin verschiebt sich die Position der ersten EXAFS-Oszillation von 7287.4 eV für ASI 200 zu 7286.7 eV für ASI260 um - 0.7 eV bei gleichzeitiger Abnahme der Intensität von 1.19 a.u. für ASI200 nach 1.16 a.u. für ASI260. Ähnliches lässt sich für die HPB-Gläser beobachten, auch dort ist die Position der Absorptionskante konstant im Rahmen der Standardabweichung bei 7250.7 eV bzw. 7250.5 eV, allerdings nimmt die Intensität von 5.71 a.u. für  $\text{An}_{42}\text{Di}_{58}$  nach 5.14 a.u. für  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  ab. Die Position der Vorkante bei 7242.6 eV ändert sich nicht, allerdings ist ein leichte Abnahme der Intensität von 0.12 a.u. für  $\text{An}_{42}\text{Di}_{58}$  nach 0.11 a.u. für  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  zu beobachten. Zusätzlich dazu verschiebt sich die Position der EXAFS-Oszillation von 7286.8 eV für  $\text{An}_{42}\text{Di}_{58}$  nach 7286.3 eV für  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  um -0.5 eV. Die Spektren der HPG-Gläser zeigen, dass die Position der Absorptionskante im Rahmen der Standardabweichung konstant bei 7250.7 eV, 7250.5 eV bzw. 7250.6 eV für HPG08, HPG10 bzw. HPG16 bleibt, während die Intensität von 5.02 a.u. für HPG zu 5.75 a.u. für HPG10 zu 6.10 a.u. zunimmt. Weiterhin lässt sich beobachten, dass die Position der Vorkante konstant bei 7247.7 eV ist und nur die Intensität von 0.14 a.u. für HPG08 nach 0.13 a.u. für HPG10 bzw. HPG16 abnimmt. Für die erste EXAFS-Oszillation zeigt sich eine Verschiebung der Position von 7286.6 eV für HPG 08 nach 7285.8 eV bzw. 7285.9 eV für HPG10 bzw. HPG16, während die Intensität des Maximums von 1.14 a.u. für HPG08 nach 1.11 a.u. für HPG10 abnimmt und für HPG16 nach 1.14 a.u. wieder zunimmt. Des Weiteren zeigt sich, dass die Intensität der Feinstruktur im Bereich der Nahkante von 7254 eV nach 7265 eV von HPG08 nach HPG16 zunimmt, allerdings lässt sich dieses Merkmal nicht mit einer Funktion hinreichend beschreiben.

### 3.2.3 Yb-XANES

#### Modellsubstanzen

In Abbildung 3.38 A werden die Yb  $L_3$ -XANES Spektren für die Modellsubstanzen  $^{61}\text{Yb}_2\text{O}_3$  und  $^{81}\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  dargestellt. Die Spektren wurden dabei wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, modelliert. Die Ergebnisse hieraus werden in Tabelle A.20 dargestellt. Dabei lässt sich beobachten, dass sich die Position der Absorptionskante von 8938.9 eV für  $^{61}\text{Yb}_2\text{O}_3$  nach 8939.5 eV für  $^{81}\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  um +0.6 eV verschiebt, bei gleichzeitiger Zunahme der Intensität von 2.22 a.u. für  $^{61}\text{Yb}_2\text{O}_3$  nach 2.27 a.u. für  $^{81}\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Die Position der Vorkante verschiebt sich von 8931.5 eV für  $^{61}\text{Yb}_2\text{O}_3$  nach 8931.1 eV für  $^{81}\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  um -0.4 eV, während die relative Verschiebung im Bezug zur Absorptionskante bei -0.6 eV liegt. Die Intensität der Vorkante bleibt bei beiden Modellsubstanzen gleich. Der Bereich der Nahkante von 8954.5 eV nach 8972 eV wurde nicht modelliert, allerdings lässt sich beobachten, dass die Intensität der Feinstruktur mit Zunahme der Koordinationszahl

### 3. ERGEBNISSE



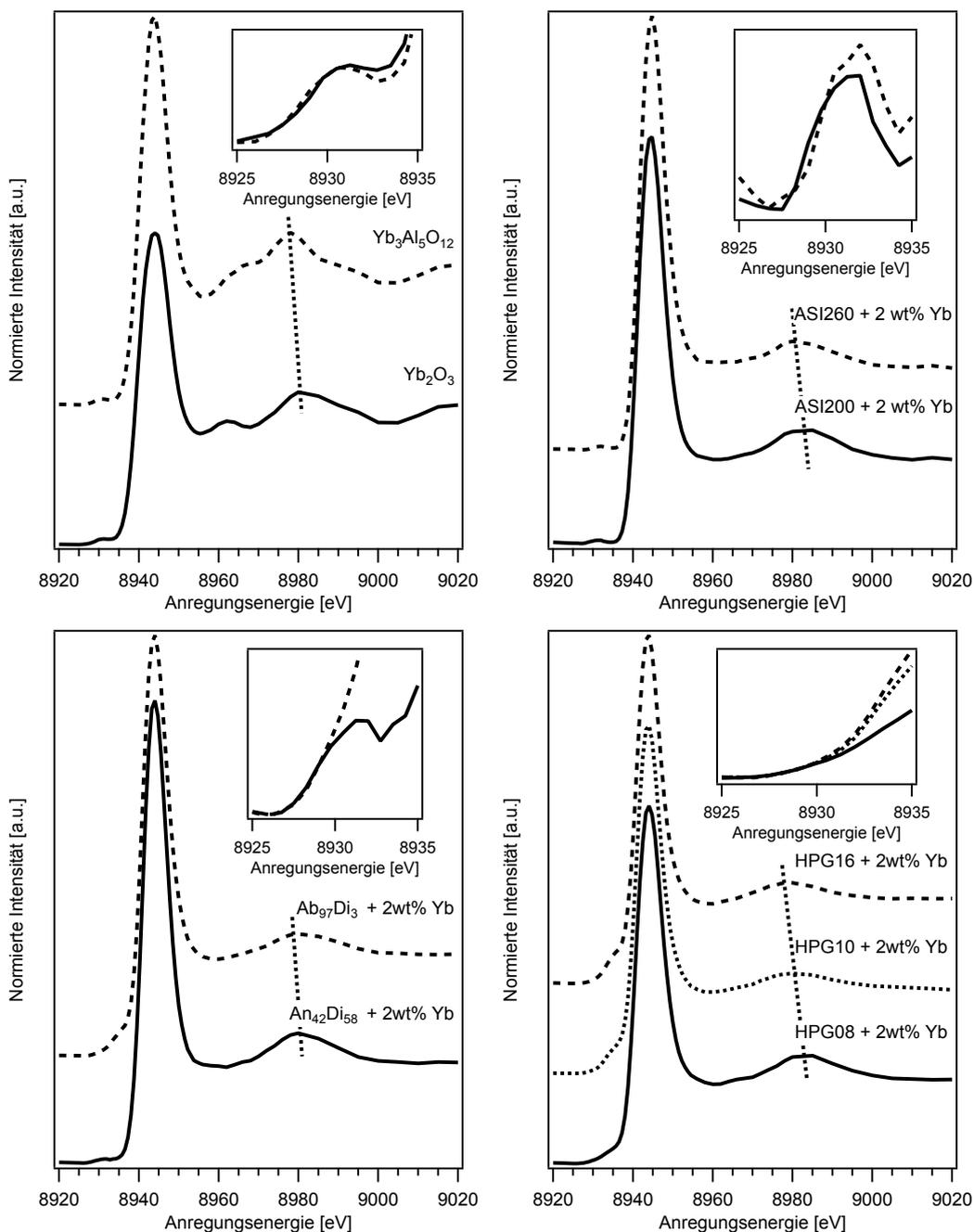
**Abbildung 3.37:** **A:** Normierte Gd  $L_3$ -XANES für die Modellsubstanzen  $Gd_2O_3$  und  $GdN_3O_9 \cdot 6H_2O$ , **B:** für die PK-Gläser ASI200 und ASI260, **C:** für die HPB-Gläser  $Ab_{97}Di_3$  und  $An_{58}Di_{42}$  und **D:** für die HPG-Gläser HPG08, HPG10 und HPG16. Die kleine Grafik zeigt dabei den vergrößerten Bereich der Vorkante und die gestrichelte Linie beispielhaft die Verschiebung der ersten EXAFS-Oszillation.

zunimmt. Weiterhin lässt sich eine Verschiebung der ersten EXAFS-Oszillation mit Zunahme der Koordinationszahl von 8979.3 für  $^{[6]}\text{Yb}_2\text{O}_3$  nach 8978.2 für  $^{[8]}\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  um -1.1 eV, sowie eine Zunahme der Intensität von 1.08 a.u. für  $^{[6]}\text{Yb}_2\text{O}_3$  nach 1.22 a.u. für  $^{[8]}\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  beobachten (siehe Tab. A.20 und Abb. 3.38 A). Aus diesen Beobachtungen lässt sich aus den relativen Veränderungen in den XANES-Spektren der Modellsubstanzen Rückschluss auf mögliche Veränderungen in der lokalen Struktur von Yb in den Gläsern ziehen.

### **Prowatke-und-Klemme, Haplogranit und Haplobasalt Gläser**

In Abbildung 3.38 B werden die mit 2 M% dotierten Yb L<sub>3</sub>XANES Spektren, die am DESY gemessen wurden, für die PK-Gläser, in Abbildung 3.38 C für HPB-Gläser und in Abbildung 3.38 D für HPG-Gläser dargestellt. Die Spektren der jeweiligen Zusammensetzungen sind relativ ähnlich, unterscheiden sich aber in den Details wie der Position der Vorkante, der Absorptionskante und der ersten EXAFS-Oszillation. Die Positionen der einzelnen Merkmale wurden mit der zuvor beschriebenen Methode für die Modellsubstanzen auch für die Gläser bestimmt und sind in Tabelle A.20 aufgelistet. Dabei lässt sich für die PK-Gläser beobachten, dass sich die Position der Absorptionskante von 8940.3 eV für ASI200 nach 8940.9 eV für ASI260 um 0.6 eV verschiebt, wobei die Intensität der Absorptionskante von 4.35 a.u. für ASI200 nach 4.66 a.u. für ASI260 zunimmt. Die Vorkante verschiebt sich von 8931.1 eV für ASI200 nach 8931.7 eV für ASI260 um 0.6 eV, während die Intensität von 0.03 für ASI200 nach 0.04 a.u. für ASI260 zunimmt. Die Position der ersten EXAFS-Oszillation verschiebt sich von 8984.4 eV für ASI 200 zu 8978 eV für ASI 260 um -6.4 eV zu niedriger Energie bei gleichzeitiger Abnahme der Intensität von 1.21 a.u. für ASI200 nach 1.15 a.u. für ASI260. Ähnliches lässt sich für die HPB-Gläser beobachten. Dort ist die Position der Absorptionskante konstant bei 8940.4 eV, während die Intensität von 4.31 a.u. für An<sub>42</sub>Di<sub>58</sub> nach 3.92 a.u. für Ab<sub>97</sub>Di<sub>3</sub> abnimmt. Die Position der Vorkante lässt sich nur für An<sub>42</sub>Di<sub>58</sub> bei 8932.2 eV bestimmen, da Ab<sub>97</sub>Di<sub>3</sub> keine Vorkante zeigt. Weiterhin verschiebt sich die Position der EXAFS-Oszillation von 8982.3 eV für An<sub>42</sub>Di<sub>58</sub> nach 8978 eV für Ab<sub>97</sub>Di<sub>3</sub> um -4.3 eV, während die Intensität von 1.21 a.u. für An<sub>42</sub>Di<sub>58</sub> nach 1.13 a.u. für Ab<sub>97</sub>Di<sub>3</sub> abnimmt. Für die Spektren der HPG-Gläser lässt sich beobachten, dass die Position der Absorptionskante konstant bei 8940.3 eV für HPG08, HPG10 und HPG16 liegt, während die Intensität von 3.97 a.u. für HPG08 nach 3.86 a.u. für HPG10 bzw. HPG16 abnimmt. Die Position der Vorkante lässt sich nicht bestimmen. Für die erste EXAFS-Oszillation zeigt sich eine Verschiebung von 8983.5 eV für HPG08 über 8981.1 eV für HPG10 nach 8979.5 eV für HPG16, während die Intensität von 1.20 a.u. für HPG08 nach 1.11 a.u. für HPG10 bzw. HPG16 abnimmt.

### 3. ERGEBNISSE



**Abbildung 3.38:** **A:** Normierte Yb L<sub>3</sub>-XANES für die Modellsubstanzen <sup>[6]</sup>Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und <sup>[8]</sup>Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, **B:** für die PK-Gläser ASI200 und ASI260, **C:** für die HPB-Gläser Ab<sub>97</sub>Di<sub>3</sub> und An<sub>58</sub>Di<sub>42</sub> und **D:** für die HPG-Gläser HPG08, HPG10 und HPG16. Die kleine Grafik zeigt dabei den vergrößerten Bereich der Vorkante und die gestrichelte Linie beispielhaft die Verschiebung der ersten EXAFS-Oszillation.

## 4

# Diskussion

### 4.1 Lokale Umgebung von Seltenen Erden in Gläsern und Schmelzen

Im Kapitel 1.1.1 wurde der Begriff der Polymerisierung von Gläsern bzw. Schmelzen eingeführt, um den Grad der Vernetzung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder und damit die Struktur der Gläser zu veranschaulichen. Dazu wurde unter anderem das Modell des Aluminium-Sättigungsindex (ASI) vorgestellt. Für jede Glaszusammensetzung wurde der ASI (siehe Tabellen A.1, A.2, A.5) aus der chemischen Zusammensetzung berechnet, dieser dient im Folgenden dazu, den Grad der Polymerisierung anzugeben und zu vergleichen.

Die untersuchten Spurenelemente Gd und Yb gehören zu Gruppe der Lanthanoide und sind Vertreter der Seltenen-Erden-Elemente, dabei wird Gd zu den mittelschweren und Yb zu den schweren Seltenen Erden gezählt. Im Gegensatz dazu gehört Y zur Gruppe der Übergangsmetalle, wird aber aufgrund der gleichen Ladung und des ähnlichen ionischen Radius wie Yb auch in der Geochemie als Modellelement für schwere Seltene Erden angesehen (Daane, 1968). Weiterhin bietet Y eine einfachere Möglichkeit die K-Absorptionskante zu studieren, da es im Vergleich zu Gd und Yb eine relativ niedrige Ionisationsenergie besitzt. Das bedeutet, dass der Energiebereich bis zur nächsten Absorptionskante größer ist als bei den L-Kanten von Gd und Yb (Stern, 1974). Praktisch zeigt sich dies in der Qualität und Länge der Oszillationen des Wellenvektors, der in dieser Untersuchung für K-Kanten typischerweise bei  $14 \text{ \AA}^{-1}$  und für die L-Kanten bei  $10 \text{ \AA}^{-1}$  liegt. Dies ermöglicht eine verbesserte Auflösung der Bindungsabstände (Stern, 1974), wodurch eine wesentlich detailliertere Untersuchung der lokalen Umgebung der Seltenen Erden in Schmelzen und Gläsern möglich ist.

Die Ergebnisse der untersuchten Modellschmelzen (Abb. 3.1, 3.3, 3.5) belegen, dass mittels des klassischen symmetrischen Gauss-Fits und dem neu eingeführten Histogramm-Fit die Strukturparameter für die erste Koordinationsschale sowie mittels des Gauss-Fits die Strukturparameter für die weiteren Koordinationsschalen, im Vergleich zu den bekannten Kristallstrukturen, verlässlich reproduziert werden können.

## 4. DISKUSSION

---

Dies impliziert, dass die Phasenverschiebung und die Amplitude, die mittels FEFF6 berechnet wurde, und der neu eingeführte Histogramm-Fit (siehe Kapitel 2.1.4) auch dazu benutzt werden können, strukturelle Informationen für die lokale Umgebung von Y, Yb und Gd in Gläsern zu ermitteln. Weiterhin lässt sich aus der Korrelation von durchschnittlichem Bindungsabstand und Koordinationszahl (siehe Abb. 3.2, 3.4, 3.6) eine wahrscheinliche Koordinationszahl für das jeweilige Seltene-Erden-Element in den Gläsern ableiten.

Die strukturellen Ergebnisse für Y, Yb und Gd in den Prowatke- und Klemme-, sowie den Kalzium-Aluminium-Silikat-Gläsern wurden zur Veranschaulichung in Abbildung 4.3 in Abhängigkeit vom ASI dargestellt (siehe Tab. A.22, A.23, Tab. A.27, Tab. A.31, bzw. Abb. 3.10, 3.14). Für Y und Yb zeigt sich, dass mit Zunahme des ASI die Breite und Asymmetrie der Paarverteilungsfunktion, sowie der durchschnittliche Bindungsabstand und damit auch die Koordinationszahl zunehmen.

Im Gegensatz dazu ändert sich die Breite der Paarverteilungsfunktion für Gd nur minimal, während der durchschnittliche Bindungsabstand, die Koordinationszahl und die Asymmetrie der Paarverteilungsfunktion im Rahmen der Genauigkeit der Methode konstant bleiben. Allerdings sollten die Ergebnisse für Gd mit Vorsicht behandelt werden. Da für die Auswertung eine wesentlich kürzere EXAFS-Oszillation zur Verfügung steht als bei Y und Yb, verringert sich die Auflösung der Bindungsabstände und eine mögliche Veränderungen der lokalen Umgebung lässt sich schwieriger detektieren.

Die Daten aus der EXAFS-Untersuchung von Ponader und Brown (1989) bilden die beste Grundlage, für den Vergleich mit der vorliegenden Untersuchung, da die lokale Struktur von La, Gd und Yb in ähnlich Zusammensetzungen untersucht wurden. Sie berichten für Yb eine Abnahme des durchschnittlichen Bindungsabstand von 2.20 Å für NS3-Glas nach 2.10 Å für Albit-Glas. Aus dieser Kontraktion schließen sie auf eine Abnahme der Koordinationszahl von  $^{[8]}$ Yb im depolymerisierten NS3-Glas nach  $^{[5]}$ Yb im polymerisierten Albit-Glas. Für Gd wurde eine Kontraktion des Bindungsabstandes von 2.43 Å für NS3-Glas nach 2.30 Å für Albit-Glas, einhergehend mit einer Abnahme der Koordinationszahl von  $^{[11]}$ Gd nach  $^{[4]}$ Gd, beobachtet. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Ponader und Brown (1989) zeigt die vorliegende Untersuchung im Vergleich der Bindungsabstände für Yb-O, dass der Yb-O Bindungsabstand für NS3-Glas von Ponader und Brown (1989) nur minimal vom ermittelten Abstand für Yb-O im leicht polymerisierten ASI200-Glas abweicht. Allerdings ergeben sich enorme Abweichungen beim durchschnittlichen Bindungsabstand für die höher polymerisierten Zusammensetzungen wie Albit-Glas und ASI280-Glas. Im Gegensatz dazu ist der durchschnittliche Bindungsabstand Gd-O für das höher polymerisierte Glas mit Albit-Zusammensetzung von Ponader und Brown (1989) konsistent mit dem Bindungsabstand von ASI260-Glas aus dieser Untersuchung, während der Bindungsabstand für NS3-Glas signifikant vom Bindungsabstand für ASI200-Glas von Ponader und Brown (1989) abweicht. Dies lässt sich auf die kürzere EXAFS-Oszillation bei Gd zurückführen, die die Auflösung der

## 4.1 Lokale Umgebung von Seltenen Erden in Gläsern und Schmelzen

---

Bindungsabstände reduziert, so dass nur Unterschiede in der Breite der Paarverteilungsfunktion festzustellen sind. Die Kombination mit dem einfachen Fit-Model von Ponader und Brown (1989) führt dann zu den beobachteten Abweichungen.

Prinzipiell lässt sich für die Studie von Ponader und Brown (1989) feststellen, dass La, Gd und Yb in der Albit-Zusammensetzung ein stark gedämpftes EXAFS-Signal im Vergleich zu den untersuchten Gläsern mit niedriger Polymerisierung wie NS3-Glas zeigen. Dies deutet darauf hin, dass eine starke Unordnung um den Absorber existiert, welche wiederum in einer starken Anharmonizität resultieren, wodurch die Paarverteilungsfunktion zunehmend asymmetrischer wird. Versucht man nun diese asymmetrische Paarverteilungsfunktion mit einem normaler Gauss-Fit zu beschreiben, resultiert dies in zu kurzen Bindungsabständen und einer zu geringen Koordinationszahl, wie bereits von Brown et al. (1995) erkannt wurde (siehe dazu auch Kapitel 2.1.4). Dadurch ist die beobachtete Abnahme des Bindungsabstand von La-O, Gd-O und Yb-O und der Koordinationszahl durch Ponader und Brown (1989) mehr ein Artefakt der Analyse, als ein reales Phänomen.

Der Versuch die EXAFS-Spektren der Y-, Yb und Gd-dotierten Gläser mit einer gaussförmigen Funktion zu beschreiben, resultiert in ähnlichen Ergebnissen wie von Ponader und Brown (1989) beobachtet wurden. Im nächsten Schritt konnte mittels der Kumulanten-Expansion eine Verbesserung des Fits bewirkt werden. Aber erst der neu eingeführte Histogramm-Fit (basiert auf einer asymmetrischen Paarverteilungsfunktion) ermöglichte, die stark asymmetrischen Paarverteilungsfunktionen hinreichend zu beschreiben.

Weiterhin wurden auch Y-dotierte Kalzium-Aluminium-Silikat Gläser synthetisiert, um experimentelle Daten für die lokale Umgebung von Y mit den theoretischen Ergebnissen der MD-Simulationen von Haigis et al. (2013) zu vergleichen. Die Studie von Haigis et al. (2013) bietet die Möglichkeit, einen direkten Einblick in die lokale Struktur von Y zu erhalten. Für eine besser Vergleichbarkeit wurden die ermittelten Koordinationszahlen aus der Studie von Haigis et al. (2013) für den Histogramm-Fit direkt übernommen. Die experimentellen Strukturdaten (siehe Abb. 3.10, 3.14) zeigen dabei den selben Trend für die Zunahme des durchschnittlichen Bindungsabstands wie auch Haigis et al. (2013) beobachtet haben. Allerdings lassen sich die Ergebnisse nicht direkt mit den vorliegenden vergleichen, da die MD-Simulationen von Haigis et al. (2013) bei 3000 K in der Schmelze durchgeführt wurden und die EXAFS-Messungen in abgeschreckten Schmelzen bei Raumtemperatur. Aus der Temperaturdifferenz ergibt sich ein um ca. 0.2 Å höherer Bindungsabstand bei den MD-Simulation als bei den EXAFS-Untersuchungen. Dieser Unterschied lässt sich auf die thermische Expansion bei hohen Temperaturen zurückführen, welcher zu einer Erhöhung des durchschnittlichen Bindungsabstand führt, wie auch von Hazen und Finger (1982) bereits beobachtet wurde.

Zusammenfassend zeigt sich bei der Untersuchung der Modellgläser, dass die lokale Struktur der SEE von der Schmelzzusammensetzung signifikant beeinflusst wird. Mit Zunahme des ASI und somit der Zunahme der Polymerisierung lässt sich eine Zunahme

## 4. DISKUSSION

---

der Breite und der Schiefe der Paarverteilungsfunktion, welche sich in einer Zunahme der Koordinationszahl und des durchschnittlichen SEE-O Abstandes manifestiert, beobachten. Erst mittels des neue eingeführten Histogramm-Fit war es möglich, auch die stark asymmetrische Paarverteilungsfunktion bei einem hohen Grad der Polymerisierung zu erfassen.

### 4.1.1 Einfluss der Konzentration auf die lokale Struktur von Y

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, beruht die Definition eines Spurenelementes auf dessen Konzentration. Die vorliegende Studie belegt, dass die lokale Struktur der Seltenen-Erden-Elemente abhängig von deren Konzentration ist. Vergleicht man die Strukturdaten der 2 M% Y-Zusammensetzungen, die bei den in-situ Schmelz-Untersuchungen verwendet wurden, mit den Strukturdaten der niedrig konzentrierten 0.5 M% Gläsern bei Raumtemperatur, stellt man einen Anstieg des durchschnittlichen Bindungsabstands um 2 % bei ASI200 und um 5 % bei ASI260 fest. Des Weiteren ist eine Verbreiterung der Paarverteilungsfunktion bei ASI200 um 28 % und bei ASI260 um 60 % zu beobachten. Allerdings zeigt die Koordinationszahl im Rahmen ihrer Unsicherheit von  $\pm 1$  keine signifikante Änderung und bleibt konstant bei 6 für ASI200 und bei 7 für ASI260. Aus dem Vergleich der unterschiedlich konzentrierten Zusammensetzungen lässt sich schlussfolgern, dass sich die lokale Struktur um Y mit Zunahme der Konzentration in den Gläsern bei Raumtemperatur verändert. Allerdings wird dieser Effekt in den Schmelzen noch verstärkt wie im Kapitel 4.1.3 gezeigt ist. Einen ähnlichen Effekt haben auch Farges (1991a); Farges et al. (1991) für Zr bzw. Th in Gläsern beobachtet. Dort nimmt für Zr der durchschnittliche Zr-O Bindungsabstand mit Zunahme der Konzentration von 1 M% zu 3 M% um 0.03 Å zu, während der durchschnittliche Th-O Abstand um 0.07 Å zunimmt. Daraus folgt, dass mit Zunahme der Konzentration der durchschnittliche Bindungsabstand zunimmt, was sich wiederum auf das Verteilungsverhalten auswirkt. Dieses Verhalten lässt sich mittels des Henry Gesetzes besser verstehen (siehe Kapitel 1.1). In den niedrig konzentrierten Gläsern ist Y so dispers als Spurenelement verteilt, dass es keinen Einfluss auf die Gesamtstruktur ausüben kann. Der Aktivitätskoeffizient bleibt daher konstant und die Aktivität des Spurenelements ist direkt proportional zur Konzentration. Übersteigt die Konzentration einen bestimmten Wert, fungiert es als Hauptkomponente, welche einen signifikanten Einfluss auf die Gesamtstruktur haben kann. Daraus folgt, dass der Verteilungskoeffizient für die Seltenen Erden abhängig von der Konzentration ist und somit wird das Henry Gesetz nicht mehr erfüllt wird. Dies bedeutet, dass Seltene-Erden-Elemente in höheren Konzentrationen als Hauptkomponente einen anderen Verteilungskoeffizienten besitzen als Seltene-Erden-Elemente in Konzentrationen als Spurenelement, wie bereits von Prowatke und Klemme (2006) experimentell für die Seltenen Erden in den Prowatke-und-Klemme Zusammensetzungen nachgewiesen wurde.

### 4.1.2 Lokale Struktur von Y, Yb und Gd in natürlichen Systemen

Da es sich bei den Prowatke- und Klemme-Gläsern um ein Modellsystem handelt und die Informationen für die lokale Struktur der Seltenen Erden aufgrund des hohen Ti-Gehalts nicht in jedem Fall auf natürliche Systeme übertragbar sind, wurden zusätzlich Gläser untersucht, die sich stärker an natürliche Zusammensetzungen anlehnen. Dazu wurden zwei einfache Modellsysteme ausgewählt: das Haplobasaltische System als Stellvertreter für die Basalte, sowie das Haplogranitische System als Stellvertreter für die Granite. Zusätzlich dazu wurde dem Haplogranitischen System 4 M% H<sub>2</sub>O hinzugefügt, um den Einfluss von H<sub>2</sub>O auf die lokale Umgebung von Seltenen Erden zu untersuchen.

Die Strukturdaten für Y (siehe Tab. A.24 bzw. Abb. 3.18), Yb (siehe Tab. A.28 bzw. Abb. 3.19) und Gd (siehe Tab. A.32 bzw. Abb. 3.20) im Haplobasaltischen System und für Y (siehe Tab. A.25 bzw. Abb. 3.24), Yb (siehe Tab. A.29 bzw. Abb. 3.25) und Gd (siehe Tab. A.33 bzw. Abb. 3.26) in den wasserfreien bzw. wasserhaltigen Haplogranitischen Zusammensetzungen zeigen eine starke Abhängigkeit der lokalen Strukturparameter von der nominellen Zusammensetzung und somit von der Polymerisierung der Gläser/Schmelzen, wie bereits für die Prowatke- und Klemme Gläser beobachtet wurde (siehe Abb. 4.3).

Im Gegensatz dazu zeigt Gd im Haplobasaltischen System (siehe Tab. A.32 bzw. Abb. 3.20) nur eine geringe Zunahme der Breite bzw. Asymmetrie der Paarverteilungsfunktion, was sich im Rahmen der Genauigkeit in einem konstanten durchschnittlichen Abstand und daraus resultierender Koordinationszahl manifestiert. Auch hier kann die minimale Änderung auf die kürzen EXAFS-Spektren und die damit verbundene schlechtere Auflösung der Bindungsabstände zurückgeführt werden.

Fügt man der Haplogranitischen Zusammensetzung ca. 4 M% H<sub>2</sub>O hinzu, kann man beobachten wie die Paarverteilungsfunktion für jede Zusammensetzung schmaler und symmetrischer wird. Dass aluminosilikatische Schmelzen unter Zugabe von Wasser ihre Dichte und Viskosität ändern, wurde bereits von Holtz et al. (1992), Holtz und Johannes (1994), Behrens und Nowak (1997), Richet et al. (2000), Behrens und Nowak (1997), Benne und Behrens (2003) Mysen und Richet (2005) und Mysen (2014) beschrieben. Sie beobachteten unter anderem, dass der Wassergehalt, der in die Schmelzen eingebaut wird, abhängig von Schmelzzusammensetzung, Druck und Temperatur ist. Wasser wird prinzipiell als H<sub>2</sub>O-Molekül oder OH<sup>-</sup> Gruppe in das Netzwerk eingebaut und verhält sich wie ein Netzwerkwandler, wodurch Sauerstoffbrücken aufgebrochen werden und die Schmelzen depolymerisieren. Dieser Effekt wird mit zunehmendem Alkali- bzw. abnehmendem Silikatgehalt verstärkt, wie Behrens und Nowak (1997) beobachtet haben. Diese Verstärkung des Effekts lässt sich auch bei den wasserhaltigen Haplogranitischen Zusammensetzungen beobachten, dort ist der Grad der Depolymerisierung bei dem niedrig polymerisierten Schmelzen mit den höheren Alkaligehalt stärker.

Für Y, Yb und Gd in den wasserfreien HPG10 und HPG16 zeigen sich auffälligerweise zwei Maxima in der Fouriertransformation der erste Koordinationsschale (siehe Abb. 3.21, 3.22, 3.23). Diese beiden Maxima verzerren die Form der Paarverteilungsfunktion bei

## 4. DISKUSSION

---

metaluminösen und speziell bei der peraluminösen Zusammensetzung (siehe Abb. 3.24, 3.25, 3.26) und deuten auf ein schlechtes EXAFS-Signal hin. Das EXAFS-Signal wird bei einem sehr hohen Grad der Polymerisierung ( $ASI > 1.2$ ) durch die starken anharmonischen Effekte, welche durch die hohe statische Unordnung um den Absorber herum hervorgerufen werden, gestört und stark gedämpft. Weiterhin lässt sich erkennen, dass speziell bei den peraluminösen Zusammensetzungen die Breite der Paarverteilungsfunktion sogar rückläufig ist. Dies deutet auf die Grenzen des angewendeten Fit-Modells hin, welches bei einem sehr hohen Grad der Polymerisierung ( $ASI > 1.2$ ) und der daraus resultierenden hohen statischen Unordnung die Gesamtheit der Asymmetrie nicht mehr erfassen kann. Das bedeutet, dass die Gammafunktion, die dem Histogramm-Fit zu Grunde liegt (siehe Kapitel 2.1.4), die Form der resultierenden Paarverteilungsfunktion von HPG10 und HPG16 nicht vollständig beschreiben kann, wodurch es zu einer Unterschätzung der Koordinationszahl und dem daraus resultierenden Bindungsabstandes kommen kann. Die Änderung bzw. Verzerrung der Paarverteilungsfunktion lässt sich auf das Aluminium/Alkalien-Verhältnis  $> 1$  und den damit verbundenen Aluminiumüberschuss zurückführen, der die strukturelle Umgebung um das Spurenelement stark verändert. Bei einer peraluminösen voll polymerisierten Schmelze sind keine nicht-brückenbildenden, sondern nur noch brückenbildende Sauerstoffe vorhanden, sodass einem Teil des überschüssigen Aluminiums keine Kationen zum Ladungsausgleich zur Verfügung stehen. Dadurch kommt es zur Bildung von verzerrten  $AlO_4$ -Tetraedern, Al/Si-Triclustern und höher koordinierten  $Al^{3+}$ , wie es bereits von Risbud et al. (1987), Stebbins et al. (2000), Neuville et al. (2006) mittels  $^{27}Al$  NMR-Spektroskopie und von Mysen und Toplis (2007) mittels Raman-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Das bedeutet, dass der Begriff Polymerisierung im klassischen Sinne für die peraluminösen Systemen nicht mehr adäquat ist, weil sich eine andere Schmelzstruktur bildet als in den peralkalischen bzw. metaluminösen Systemen.

Allerdings fügt sich die Breite der Paarverteilungsfunktion bis HPG10 in den bereits zuvor beobachteten Trend für die anderen Zusammensetzungen ein, sodass die Ergebnisse für die Haplogranitischen Zusammensetzungen nicht komplett ignoriert werden sollten, auch wenn bei dem hohen Grad der Polymerisierung das neu eingeführte Fitmodell versagt. Um in Zukunft auch Paarverteilungsfunktionen von voll polymerisierten peraluminösen Schmelzen hinreichend zu erfassen, muss das Histogramm-Fitmodell überarbeitet werden, damit die verzerrte Paarverteilungsfunktionen richtig beschrieben werden kann.

### 4.1.3 Lokale Struktur von Y in Schmelzen - Unterschiede zum Glas

Die bisherigen Untersuchungen der lokalen Struktur von Seltenen-Erden-Elementen wurden in Gläsern unter der Voraussetzung durchgeführt, dass die lokale Struktur in der Schmelze nicht signifikant von der lokalen Struktur der Gläser abweicht. Um dies experimentell zu überprüfen, wurden Hochtemperatur-Y-EXAFS-Messungen durchgeführt.

## 4.1 Lokale Umgebung von Seltenen Erden in Gläsern und Schmelzen

Die zentrale Frage dabei ist, ob es Unterschiede in der lokalen Struktur zwischen Raumtemperatur und Hochtemperatur gibt und ob diese Unterschiede bei Raumtemperatur größer oder kleiner als oberhalb von  $T_G$  sind. Hochtemperatur-Strukturuntersuchungen von kristallinen Substanzen mittels XRD liefern detaillierte Informationen zur thermischen Expansion der Kristallstruktur und damit auch zur thermischen Ausdehnung der Bindungsabstände einzelner Atome zueinander.

Die Ergebnisse für  $Y_2O_3$  in Abbildung 3.28 zeigen, dass es auch mittels EXAFS möglich ist, diese thermische Ausdehnung der Bindungsabstände von Y zu benachbarten Atomen zu bestimmen. Diese Analyse stellt eine wichtige Voraussetzung für die Untersuchung der lokalen Struktur von Y in Gläsern und Schmelzen dar. Im Vergleich der beiden Fit-Modelle mit den Ergebnissen der HT- XRD Untersuchung von Swamy et al. (1999) zeigt sich, dass die durchschnittlichen Y-O Bindungsabstände für die jeweiligen Temperaturen im Rahmen der experimentellen Unsicherheit konsistent sind. Der ermittelte thermische Ausdehnungskoeffizient für beide EXAFS-Fits von  $1.9 \pm 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ \AA/K}^{-1}$  weicht nicht signifikant von dem mittels XRD ermittelten Ausdehnungskoeffizienten von  $1.8 \pm 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ \AA/K}^{-1}$  ab. In  $Y_2O_3$  sitzt Y auf zwei verschiedenen Gitterplätzen, einerseits in einem regelmäßigen Oktaeder mit sechs gleichen Bindungslängen von  $2.280 \pm 0.002 \text{ \AA}$  zum O und andererseits in einem verzerrten Oktaeder mit drei unterschiedlichen Bindungslängen von zwei mal  $2.243 \pm 0.003 \text{ \AA}$ , zwei mal  $2.272 \pm 0.003 \text{ \AA}$  und zwei mal  $2.331 \pm 0.003 \text{ \AA}$  zum O.

Mit Hilfe der empirischen Berechnungsformel von Hazen und Finger (1982) lässt sich nun der lineare Ausdehnungskoeffizient ( $\alpha$ ) abschätzen (Gleichung 4.1),

$$\alpha = \frac{N^2}{Z^2} \quad (4.1)$$

wobei Z die Valenz und N die Koordinationszahl des jeweiligen Kations ist (die Formel ist Einheitenlos, die Einheit  $\text{\AA/K}^{-1}$  wird nachträglich angehängt). Das empirische Modell setzt voraus, dass die Anionen perfekt symmetrisch um das Kation angeordnet sind, um einen realistischen Wert für  $\alpha$  zu erhalten. Für  $Y_2O_3$  ergibt sich nun ein theoretischer  $\alpha$  von  $4 \cdot 10^{-6} \text{ \AA/K}^{-1}$ , der um den Faktor zwei größer ist als der im Experiment ermittelte  $\alpha$ . Diese Abweichung lässt sich auf die zwei unterschiedlichen Positionen von Y im Gitter und die daraus resultierende leichte Asymmetrie zurückführen.

Die Auswertung der Daten zeigt, dass mit Zunahme der Temperatur die Breite der Y-O Paarverteilungsfunktion von RT zu 1173 K um 56.9 % zunimmt, während die Bindungslänge von Y-O nur um 0.9 % zunimmt. Die geringe Anharmonizität der Paarverteilungsfunktion auch bei hohen Temperaturen impliziert eine relativ symmetrische Ausdehnung der Y-O Bindungen für beide Gitterpositionen. Aufgrund dessen liefert die Kummulanten-Expansion bei kristallinen Substanzen, auch bei hohen Temperaturen, zuverlässige Ergebnisse. Des Weiteren zeigt sich, dass die theoretisch mittels FEFF bestimmte Amplitude und Phasenverschiebung, auch bei hohen Temperaturen, eine Basis für die Strukturanalyse zur Verfügung stellt. Die Konsistenz der strukturellen Parameter

## 4. DISKUSSION

---

für beide Fit-Modelle mit den XRD Daten speziell bei höheren Temperaturen zeigt, dass auch der Histogramm-Fit für die Erfassung von lokalen Strukturen um Y bei hohen Temperaturen anwendbar ist. Dies impliziert, dass es grundsätzlich möglich ist, mit der Analyse der EXAFS die lokale Struktur von Y in den untersuchten Gläsern/Schmelzen bei hohen Temperaturen durchzuführen.

Mit Zunahme der Temperatur lässt sich für NS3-, Albit-, ASI200- und ASI260-Zusammensetzungen eine Zunahme des durchschnittlichen Bindungsabstands, der Breite sowie der Asymmetrie der Paarverteilungsfunktion für die erste Schale beobachten (siehe Abb. 3.30, 3.31, 3.32, 3.33). Der Verlauf dieser Änderungen als Funktion der Temperatur ist in zwei Bereiche gegliedert. Der erste Bereich stellt die thermische Expansion der Gläser dar, die sich in diesem Fall wie bei kristallinen Festkörpern verhält. Der zweite Bereich stellt die thermische Expansion der Schmelzen dar. Die beiden Bereiche werden durch einen Übergangsbereich getrennt, welcher durch die abrupte Änderung des Anstiegs der durchschnittlichen Bindungsabstände bzw. die Änderung der Paarverteilungsfunktion gekennzeichnet ist. Dieser Bereich wird als Glasübergangsbereich ( $T_G$ ), in dem das Glas seinen Aggregatzustand von fest zu flüssig ändert, bezeichnet. Änderungen im Übergangsbereich können Indizien für eine mögliche Umstrukturierung um Y oberhalb von  $T_G$  liefern. Allerdings können kleine Änderungen der durchschnittlichen Koordinationszahl, die während der Zunahme der Temperatur stattfinden, mit dem EXAFS-Fit nicht erfasst werden, da die ermittelte Koordinationszahl bei dieser Methode eine Unsicherheit von  $\pm 1$  besitzt. Viel aussagekräftiger ist daher die Betrachtung der Zunahme des durchschnittlichen Bindungsabstands bzw. der Verbreiterung der Paarverteilungsfunktion.

Im Folgenden werden die thermische Expansion der Bindungsabstände in den Gläsern und die Veränderung der Paarverteilungsfunktion mit Zunahme der Temperatur beschrieben. Wie bereits zuvor erwähnt, lässt sich  $\alpha$  mittels der empirischen Gleichung von Hazen und Finger (1982) abschätzen. Im Fall der partiell depolymerisierten NS3-Zusammensetzung ist Y 6-fach koordiniert, daraus folgt ein theoretischer  $\alpha$  von  $4 \cdot 10^{-6} \text{ \AA/K}^{-1}$ , welcher nur geringfügig kleiner als der experimentell ermittelte Wert von  $4.97 \pm 2.08 \cdot 10^{-6} \text{ \AA/K}^{-1}$  ist. Hazen und Finger (1982) beschrieben für kristalline Substanzen, dass  $\alpha$  nur gering von dem theoretisch ermittelten Wert bei hoch symmetrischen Strukturen abweicht und dass die Abweichung größer wird, wenn die Struktur ungeordneter wird. Die Ähnlichkeit der Werte für die thermische Ausdehnung von kristallinen Substanzen zu dem NS3 Glas impliziert, dass ein fast regelmäßiger Koordinationspolyeder auch bei höheren Temperaturen vorliegt. Dies spiegelt sich auch in der bei Raumtemperatur symmetrischen Paarverteilungsfunktion wider, die mit Zunahme der Temperatur nur leicht schief und asymmetrisch wird (Abb. 3.30).

Für ASI200 ist Y 6-fach koordiniert und der experimentelle  $\alpha$  von  $8.4 \pm 2.1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$  ist doppelt so groß wie der theoretische Wert von  $4 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$ , was sich durch die etwas höhere statische Unordnung um Y im Vergleich zum NS3-Glas erklären lässt. Die Vergrößerung der statischen Unordnung zeigt sich gut im Vergleich der beiden Parameter  $\sigma$  und  $\beta$  für beide Zusammensetzungen bei Raumtemperatur. Die Breite der

## 4.1 Lokale Umgebung von Seltenen Erden in Gläsern und Schmelzen

---

Paarverteilungsfunktion ist in ASI200 um 18 % größer als in NS3 und die Schiefe um 177 %. Für ASI260 ist Y 7-fach koordiniert und somit ist der experimentelle  $\alpha$  von  $21.5 \pm 2.1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$  viermal größer als der theoretisch berechnete Wert von  $5.5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$ . Dies lässt sich wiederum auf die nominell höhere Polymerisierung und die daraus folgende stark asymmetrische Paarverteilungsfunktion zurückführen. Prinzipiell hängt die thermische Expansion und damit die Asymmetrie der Paarverteilungsfunktion in diesem Fall von der Zusammensetzung ab und nimmt stark mit der Polymerisierung der Gläser zu. Für niedrig polymerisierte Zusammensetzungen lässt sich der Expansionskoeffizient für Gläser mit der Gleichung von Hazen und Finger (1982) abschätzen. Mit ansteigender Temperatur lässt sich für alle Zusammensetzungen eine Verbreiterung und Zunahme der Asymmetrie der Paarverteilungsfunktion beobachten.

In der Albit-Zusammensetzung ist Y 7-fach koordiniert, was einen theoretischen  $\alpha$  von  $5.5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA/K}^{-1}$  zur Folge hätte. Dieser Wert ist allerdings wesentlich kleiner als der experimentell bestimmte Wert von  $16.4 \pm 3.5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA/K}^{-1}$ . Dieses Phänomen lässt sich auf das Versagen des empirische Berechnungsmodells aufgrund der stark asymmetrischen Paarverteilungsfunktion bei einer nominell höheren Polymerisierung zurückführen. Möglicherweise sind die Daten aufgrund des Peaks bei  $7.5 \text{ \AA}^{-1}$  gestört und deshalb nicht mit der Datenreduktion zu erfassen, weshalb die Ergebnisse für Albitglas/Schmelze mit Vorsicht zu behandeln sind. Um das Phänomen dieser multielektronische Anregung genauer zu untersuchen, wurde eine Wavelet-Analyse durchgeführt.

Die Wavelet-Analyse bei nominell niedrig polymerisierten Zusammensetzungen wie NS3 und ASI200 offenbart, dass das EXAFS-Signal im Wesentlichen nur aus dem Beitrag der ersten und der zweiten Koordinationsschale besteht. Bei den höher polymerisierten Zusammensetzungen wie ASI260 und speziell Albit ist ein singuläres Signal bei ca.  $7.5 \text{ \AA}^{-1}$  sehr dominant und stört die Analyse der Spektren. Das Signal tritt bei allen Zusammensetzungen an derselben Stelle auf, spielt aber nur eine dominante Rolle, wenn das EXAFS-Signal stark gedämpft ist. Die Dämpfung verstärkt sich durch die zunehmende destruktive Interferenz und die dadurch entstehende Abschwächung des Signals, während die Intensität des singulären Signals konstant bleibt. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich um einen atomaren Effekt handelt und nicht um Interferenzen mit dem Nachbar oder Verunreinigungen von einem anderen Element ähnlicher Ordnungszahl. In der Studie von Ohta et al. (2008) wurde eine multielektronische Anregung für Y in einer wässrigen Lösung (extrem verdünntes System) beschrieben, die dort allerdings bei ca.  $7 \text{ \AA}^{-1}$  auftritt. Die Verschiebung der Position lässt sich möglicherweise auf Unterschiede in der Hybridisierung der Elektronenorbitale von Y in den beiden Systemen zurückführen (Ohta et al., 2008). Bisher waren Verfahren zur Entfernung der multielektronische Effekte während der Datenreduktion, wie sie bereits bei ATHENA (Ravel und Newville, 2005) implementiert sind, nicht erfolgreich. Dabei stehen zwei unterschiedliche Algorithmen zur Verfügung, um die Anregung zu modellieren und zu entfernen. Der eine modelliert die multielektronische Anregung als Reflektion der Position der Anregungsenergie und der andere setzt eine Argustangensfunktion an der Position der Anregungsenergie

## 4. DISKUSSION

---

(Hennig, 2007). Da es nicht möglich war die multielektronische Anregung verlässlich zu modellieren, besteht hier weiterhin Forschungsbedarf um solche Effekte in Zukunft besser beschreiben zu können.

Als weitere Kontrolle der strukturellen Daten kann mittels der EXAFS-Analyse die Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) erfasst und mit bekannten Daten verglichen werden. Dabei ist der Glasübergangsbereich als der Bereich definiert, in dem das feste Glas zu einer viskoelastischen Schmelze übergeht, was zu einem signifikanten Wechsel der mechanischen Eigenschaften wie Härte und Elastizität führt. Da es sich um einen kinetisch kontrollierten Übergang handelt, hängt die beobachtete Glasübergangstemperatur von der Geschwindigkeit des Aufheizens der Probe ab.  $T_G$ -Werte verschiedener Proben lassen sich daher nur für gleiche Heizgeschwindigkeiten sinnvoll vergleichen. Typischerweise wird der Glasübergang mittels Differentialkalorimetrie oder dielektrischer Spektroskopie ermittelt, aber auch hier kann sich  $T_G$  als kinetische Größe vom charakteristisch erfassten Zeitfenster der Methode unterscheiden wie Richet und Bottinga (1986) anmerken.

Der Wechsel im Anstieg des durchschnittlichen Bindungsabstands mit Zunahme der Temperatur zeigt für die EXAFS-Untersuchungen den Übergangsbereich vom Glas zur Schmelze an. Die Unsicherheit des bestimmten Bereichs wird durch die Genauigkeit der ermittelten Bindungsabstände bestimmt. Für die NS3-Zusammensetzung ist  $T_G$  von ca.  $776 \pm 40$  K mit ca. 50 K größer, als die von Yagemann und Mateveev (1982) mit ca. 726 K für den Glasübergang mittels Kalorimetrie bestimmte wurde. Für die Albit-Zusammensetzung ist der Bereich, der für  $T_G$  mit  $1030 \pm 70$  K bestimmt, um ca. 66 K kleiner als der Wert von 1096 K, der von Richet und Bottinga (1986) mittels Kalorimetrie ermittelt wurde. Hier muss einschränkend angemerkt werden, dass sich die ermittelten Werte nicht direkt mit Literaturwerten vergleichen lassen, da die Abkühlraten sich unterscheiden. Jedoch offenbart der Vergleich, dass die Größenordnungen des Übergangsbereichs reproduziert werden können.

Für ASI200 und ASI260 folgt der ermittelte Wert für den Glasübergang von ca.  $973 \pm 40$  K bzw.  $823 \pm 50$  K nicht dem Trend, dass sich  $T_G$  mit Zunahme der Polymerisierung zu höheren Temperaturen verschiebt, wie von Richet und Bottinga (1986) postuliert wurde. Dabei wird die Verschiebung auf die Abnahme der Viskosität mit Zunahme der Polymerisierung zurückgeführt. Allerdings existieren für diese Zusammensetzungen keine Referenzwerte in der Literatur, sodass keine weitere Aussage zur tatsächlichen Abweichung von  $T_G$  getroffen werden kann. Um  $T_G$  für ASI 200 bzw. ASI260 zu bestimmen müssten zusätzlich kalorimetrische Untersuchungen durchgeführt werden, die sich aber nur bei übereinstimmender Abkühl- bzw. Aufheizrate vergleichen lassen.

Für alle Zusammensetzungen kann weiterhin ein linearer Anstieg der durchschnittlichen Bindungsabstände oberhalb von  $T_G$  beobachtet werden. Dieser Anstieg lässt sich auf die thermisch induzierten Bewegungen der Atome in der Schmelze zurückführen, welche in einer Zunahme des durchschnittlichen Y-O Bindungsabstands mündet. Allerdings bleibt die durchschnittliche ermittelte Koordinationszahl für Y im Rahmen der bisher ermittelten Ungenauigkeit von  $\pm 1$  konstant. Eine Erklärung hierfür liefert die hohe

## 4.1 Lokale Umgebung von Seltenen Erden in Gläsern und Schmelzen

---

Feldstärke von Y, Yb und Gd, welche die lokale Umgebung während des Übergangs fixiert, so dass keine signifikante strukturelle Neuorganisation stattfindet, wie Brown et al. (1995) bei anderen Elementen (Mo, Th, U, Zr, Ti) mit hoher Feldstärke beobachtet konnten. Weiterhin nimmt auch die Qualität der EXAFS-Spektren mit zunehmender Temperatur stark ab, da durch die hohe statische Unordnung das EXAFS-Signal stark gedämpft wird, wodurch sich die Auflösung der Bindungsabstände reduziert. Dadurch können mögliche Koordinationsänderungen eventuell gar nicht detektiert werden, worin bei hohen Temperaturen die Limitation der Hochtemperatur-EXAFS Untersuchung liegt.

Allerdings zeigt sich, dass die Unterschiede der lokalen Umgebung von Y in den Schmelzen oberhalb  $T_G$  größer als in den Gläsern bei Raumtemperatur sind, dabei äußern sich die Unterschiede im Vergleich der durchschnittlichen Bindungsabstände und in der Veränderung der Form der Paarverteilungsfunktion (Breite, Asymmetrie). Der Unterschied im Y-O Bindungsabstand bei Raumtemperatur beträgt zwischen ASI200 und ASI260  $0.12 \text{ \AA}$ , während er bei  $T_G$   $0.21 \text{ \AA}$  beträgt, was einer Zunahme von 75% entspricht. Diese Unterschiede lassen sich auch beobachten, wenn man  $\sigma$  bzw.  $\beta$  miteinander vergleicht. Bei Raumtemperatur steigt die Breite der Paarverteilungsfunktion von ASI200 zu ASI260 um 98% und die Schiefe um 56% an. Mit zunehmender Temperatur werden diese Unterschiede dann immer größer, sodass bei  $T_G$  der Unterschied in der Breite auf 122% ansteigt, die Schiefe allerdings um 36% abfällt. Zu beachten ist dabei allerdings, dass bei Raumtemperatur die lokalen Strukturen beider Gläser mit unterschiedlicher fiktiver Temperatur verglichen werden und bei  $T_G$  die lokalen Strukturen der Gläser/Schmelzen bei unterschiedlichen absoluten Temperaturen. Dies hat zur Folge, dass die Unterschiede in der lokalen Struktur von Y bei unterschiedlichen absoluten Temperaturen verglichen werden, wodurch die absolute Änderungen oberhalb  $T_G$  möglicherweise überschätzt wird.

Zusammenfassend werden durch die Hochtemperaturuntersuchungen die Feststellungen von Simon et al. (2013), dass bei Raumtemperatur strukturelle Unterschiede durch unterschiedliche Zusammensetzungen zwischen ASI200 und ASI260 herrschen, untermauert. Weiterhin werden mit Zunahme der Temperatur bis zu  $T_G$  diese festgestellten strukturellen Unterschiede zunehmend dominanter, was allerdings nicht nur auf die Veränderung der lokalen Struktur, sondern auch auf den Vergleich unterschiedlicher absoluter Temperaturen miteinander zurückzuführen ist. Dennoch führen die Verbreiterung und die Zunahme der Asymmetrie der Paarverteilungsfunktion zu den großen Unterschieden im Verteilungskoeffizienten von Y, der von Prowatke und Klemme (2005) beobachtet wurde. Abschließend zeigt sich, dass der bis dato in den Gläsern untersuchte Einfluss der Zusammensetzung auf die lokale Umgebung der Seltenen Erden bei den Schmelzen bisher unterschätzt wurde und es ist daher anzunehmen, dass dies auch bei anderen Seltenen Erden der Fall ist. Hier sollten weiterführende Versuche unternommen werden, um diese These zu verifizieren.

## 4.2 Validierung der Strukturparameter mittels Bindungswalenz-Modell

Um anhand einer Gegenprobe zu überprüfen, in wieweit die resultierenden Strukturparameter verlässlich sind, kann für jedes einzelne Spurenelement die Bindungswalenz mittels des empirischen Bindungswalenz-Modell (engl. Bond-Valence-Model) von Brown (1981) berechnet werden. Dieses prüft, wie stabil die jeweilige Konfiguration ist. Dieses Modell basiert auf der elektrostatischen Valenzsummenregel von Pauling (1929), welche besagt, dass die Bindungswalenz ( $s$ ) jedes Kations ( $i$ ) als die Differenz von formaler Ladung des Kations ( $Z$ ) und dessen Koordinationszahl ( $N$ ) definiert ist (Gl. 4.2).

$$s_i = \frac{Z}{N} \quad (4.2)$$

Die zweite Regel von Pauling (1929) besagt weiterhin, dass in einer stabilen Struktur die Valenz eines Anions versucht, die Stärke der elektrostatischen Bindungen der umgebenden Kationen zu kompensieren (und umgekehrt). Eine stabile Struktur liegt dann vor, wenn die Ladung ( $X$ ) der Anionen der Summe der Bindungswalenzen der koordinierten Kationen entspricht (Gl. 4.3).

$$X = \sum_i s_i \quad (4.3)$$

Brown und Altermatt (1985) haben eine empirische Gleichung entwickelt, die die Bindungswalenz mittels des Kation-Anion-Abstandes bestimmt. Dazu haben sie aus 450 verschiedenen Atompaaren die Bindungswalenz aus dem Kationen-Anionen Abstand berechnet und die empirischen Parameter  $R_0$ ,  $N$  und  $B$  (der für jedes Atompaar spezifisch ist (Brown, 1981)), bestimmt. Brown und Altermatt (1985) definieren dabei das Verhältnis von Bindungswalenz ( $s$ ) zur Bindungslänge ( $R$ ) als:

$$s_i = \left(\frac{R}{R_0}\right)^{-N} \quad (4.4)$$

bzw.

$$s_i = \exp\left(\frac{R_0 - R}{B}\right) \quad (4.5)$$

Die Gleichung 4.5 lässt sich auch auf die Seltenen Erden anwenden. Dabei wird die individuelle Bindungswalenz  $s_i$  für eine SEE-O Bindung ( $R$ ) mittels der Gleichung 4.6 bestimmt.  $R_0$  ist der theoretische Bindungsabstand des Seltenen Erden Elements,  $R$  ist der experimentell ermittelte Bindungsabstand SEE-O und  $B$  entspricht 0.37 für die Seltenen-Erden-Elemente.

$$s_i = \exp\left(\frac{R_0 - R}{0.37\text{\AA}}\right) \quad (4.6)$$

## 4.2 Validierung der Strukturparameter mittels Bindungswalenz-Modell

Wird nun Gleichung 4.6 mit der mittels des Histogramm-Fits ermittelten SEE-O Paarverteilungsfunktion kombiniert, kann man die Summe der Bindungswalenzen ( $V_{SEE}$ ) für das jeweilige Seltene-Erden-Element berechnet werden (Gl. 4.7). Dafür wird die individuelle Bindungswalenz  $s$  für jeden Histogrammbeitrag  $i$  bestimmt, mit der Höhe  $h_i$  gewichtet und aufsummiert.

$$V_{SE} = \sum_{SEE_i} (s_i \cdot h_i) \quad (4.7)$$

Für die vorliegende Untersuchungen wurde der theoretische Bindungsabstand  $R_0$  aus den Kristallstrukturen der Modellsubstanzen mittels des Programms VALENCE (Brown, 1996) berechnet. Zur Berechnung der Bindungswalenzen für Y, Yb und Gd in den Prowatke- und Klemme-Gläsern, wurde das korrespondierende  $R_{(0)}$  für die jeweiligen Koordinationszahlen (6, 8 bzw. 9) aus den Modellsubstanzen (siehe Tab. A.41) verwendet. Da keine Modellsubstanzen für die Koordinationszahl 7 zur Verfügung standen, wurde  $R_{(0)}$  für die Koordinationszahl 7 als Wert zwischen Koordinationszahl 6 und 8 linear interpoliert. Für Y und Yb in den Prowatke- und Klemme-Gläsern zeigt sich, dass die Summe der Bindungswalenzen im Rahmen der Toleranz von  $\pm 0.1$  v.u. der formalen Ladung von 3 für Y bzw. Yb entspricht. Für Gd ist die Summe der Bindungswalenzen minimal größer als die zulässige Abweichung  $\pm 0.1$  v.u. der Summe der Bindungswalenz. Dies lässt sich auf den interpolierten  $R_{(0)}$  Wert für die 7-fache Koordination von Gd zurückführen. Somit kann auch hier von einer stabilen Konfiguration ausgegangen werden, was die Verlässlichkeit der resultierenden Strukturparameter bestätigt.

Selbiges wurde für die Kalzium-Aluminium-Silikat Gläser durchgeführt. Die Summen der Bindungswalenzen (siehe Tab. A.43) sind leicht erhöht, aber immer noch im Rahmen der ermittelten Toleranz. Dies lässt sich auf die Koordinationszahlen, die bei sehr hohen Temperaturen entnommen worden sind, zurückführen. Da allerdings auch hier die Bindungswalenzen-Regel laut Brown und Altermatt (1985) erfüllt ist, handelt es sich um eine stabile Konfiguration und die ermittelten Strukturparameter sind somit sehr wahrscheinlich.

Die Berechnungen der Bindungswalenzensumme für die Haplobasaltischen Gläser (siehe Tab. A.42) für die 6-fache Koordination von Y bzw. Yb und die 7-fach Koordination für Gd im  $An_{42}Di_{58}$ -Glas, sowie die 7-fache Koordination im  $Ab_{97}Di_3$ -Glas reproduzieren die formalen Ladungen von 3 für Y, Yb bzw. Gd in den tolerierbaren Grenzen von  $\pm 0.1$  v.u. Daher können die Ergebnisse für die lokale Struktur von Y, Yb und Gd als stabil und somit als wahrscheinlich angesehen werden.

Im Gegensatz dazu lässt sich die formale Ladung von Y bzw. Yb nur für die Haplogranitischen Gläser (siehe Tab. A.44) in den peralkalischen Zusammensetzungen (HPG08) reproduzieren. Während bei den metaluminösen (HPG12) und peraluminösen (HPG16) Zusammensetzungen die formale Ladung deutlich unterschätzt wird. Dies lässt sich auf die signifikante Änderung der lokalen Struktur um das Seltene-Erden-Element zurückführen, wodurch der Histogramm-Fit die verzerrte Paarverteilungsfunktion nicht richtig

## 4. DISKUSSION

---

erfassen kann, wie bereits in Kapitel 4.1.2 diskutiert wurde. Dies bedeutet nicht, dass die zu geringe formale Ladung eine instabile lokale Struktur andeutet, sondern, dass das Fit-Modell für die verzerrte Paarverteilungsfunktion nicht adequat ist. Dies bestätigt wiederum, dass das Histogramm Fit-Modell nur bis zu einem ASI von ca. 1.0 verlässliche Ergebnisse liefert. Betrachtet man die Ergebnisse der Bindungswalenzsumme der wasserhaltigen Haplogranitischen Zusammensetzungen, dann nähert sich der resultierende Wert der stabilen Konfiguration an. Dies lässt sich auf die Depolymerisierung durch H<sub>2</sub>O zurückführen, wodurch die Paarverteilungsfunktion symmetrischer wird und das Fit-Modell die Paarverteilungsfunktion wieder besser beschreiben kann. In diesem Fall trifft die These, dass nur verlässliche Werte für die Bindungswalenzsumme bis ASI = 1.0 resultieren, nicht zu, weil H<sub>2</sub>O als Netzwerkwandler fungiert aber nicht in der Formel für den ASI berücksichtigt wird.

Zusammenfassend zeigt sich, dass mittels des Bindungswalenz-Modell, welches die einzelnen Histogrammbeiträge zur Paarverteilungsfunktion berücksichtigt, eine zusätzliche Möglichkeit besteht, die resultierenden lokalen Strukturen auf ihre Wahrscheinlichkeit und Stabilität zu überprüfen. Für die Prowatke-und-Klemme, die Kalzium-Aluminium-Silikat, die Haplobasaltischen und die Haplogranitischen Zusammensetzungen mit einem ASI <1 bestätigen sich die ermittelten Parameter für die lokale Struktur. Einzig die Parameter für die voll polymerisierten Haplogranitischen Zusammensetzungen mit einem ASI >1 lassen sich nicht mittels des Bondvalenz-Modell bestätigen, da der Histogramm Fit die veränderte Schmelzstruktur nicht beschreiben kann, wodurch auch die Berechnung der Valenzsumme in einem zu niedrigen Wert resultiert.

### 4.3 Hochoflösende XANES-Spektroskopie - ein Werkzeug für Einblicke in die lokale und elektronische Struktur

Im Gegensatz zur EXAFS-Spektroskopie ist die XANES-Spektroskopie eine qualitative Methode, die es erlaubt, Informationen über die elektronische Struktur, also Änderungen der Orbitalsymmetrie, Oxidationszustand, etc., zu erhalten (siehe Kapitel 2.1.1). Wie auch bei der EXAFS-Spektroskopie dienen auch hier die Modellspezies in der XANES-Spektroskopie dazu, Merkmale in den Spektren mit strukturellen Eigenschaften zu korrelieren und mögliche Änderungen zu erkennen. Aufgrund der Tatsache, dass die XANES-Spektren aus den aufgenommenen RIXS-Spektren, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, extrahiert werden, ist es möglich, eine Vorkante zu detektieren, die zusätzliche Informationen über Oxidationszustand, Koordination und geringste Änderungen der Symmetrie erlaubt wie Wilke et al. (2001, 2004, 2006, 2007) für Fe gezeigt haben.

Aus den Änderungen der Form und der systematischen Verschiebung der Maxima lassen sich Rückschlüsse auf die Koordinationszahl und den Oxidationszustand ziehen. Dabei wird die L<sub>3</sub>Absorptionskante bei den Lanthanoiden auf 2p<sub>2/3</sub> zu 5d Dipol-Übergängen zurückgeführt und die Verschiebung, sowie die Intensität genutzt, um Änderungen zu detektieren, wie Centeno et al. (2000) gezeigt haben. Die beobachtete

### 4.3 Hochauflösende XANES-Spektroskopie - ein Werkzeug für Einblicke in die lokale und elektronische Struktur

---

Vorkante wird dabei auf 2p - 4f Quadrupol Übergänge zurückgeführt, wie von Finkelstein et al. (1992) rechnerisch bewiesen wurde. Die Abhängigkeit der Intensität der Vorkante von der Kristallstruktur wurde von Brouder et al. (2008) bewiesen und de Groot et al. (2009) zeigten dazu, dass reine Quadrupolübergänge ( $\Delta l=0, \pm 2$ ) nur bei Systemen mit perfekter Symmetrie und Inversionszentrum vorkommen. Wenn das Inversionszentrum gestört ist, wird die Intensität der Vorkante durch erlaubte Dipolübergänge mit s und d Charakter erhöht, wie Soldatov et al. (1994) gezeigt haben.

Bei einem Vergleich der Modellsubstanzen für La, Gd und Yb, kann eine Verschiebung der Position der Vorkante und auch teilweise der Absorptionskante, sowie Änderungen der Intensität beobachtet werden. Zusätzlich ändert sich auch die Feinstruktur im Bereich der Absorptionskante. Diese Veränderungen sind direkt auf Änderungen des Oxidationszustandes bzw. Koordination zurückzuführen. Bei Übergangsmetallen wie Ti (Farges et al., 1996a), Ni (Farges et al., 1994), Mo (Farges et al., 2006) oder Fe (Wilke et al., 2007) erfolgen die Veränderungen systematisch, sodass diese Änderungen dazu genutzt werden können, Änderungen der Vorkante in Gläsern bzw. Schmelzen zu erklären und zu interpretieren. Im Gegensatz dazu können die Änderungen der Position der Vorkante bei den Lanthanoiden der vorliegenden Untersuchung nicht pauschal für die Erklärung der Änderungen in den Gläsern, bzw. Schmelzen herangezogen werden, da die Verschiebungen nicht systematisch erfolgen. Diese Änderungen sind äußerst komplex und von der Besetzung der Elektronenorbitale abhängig. Um diese genau zu quantifizieren, müssen Multiplet-Rechnungen, wie sie Kvashnina et al. (2011) beispielhaft für Ce, Yb, Eu und Sm durchgeführt haben, an den verwendeten Modellsubstanzen durchgeführt werden. Erst durch die Multiplet-Rechnungen können die Vorkante interpretiert und mögliche Änderungen in Symmetrie und Koordination abgeleitet werden.

Im Vergleich der ersten EXAFS-Oszillation für La, Gd bzw. Yb zeigt sich die eine Verschiebung der Position der ersten EXAFS-Erhebung mit Zunahme der Koordinationszahl in Richtung Absorptionskante. Dies bedeutet, dass mit der Zunahme der Koordinationszahl auch der durchschnittliche Bindungsabstand für La-O, Gd-O und Yb-O zunimmt, wenn sich die Position des ersten EXAFS-Maximums hin zu geringeren Energien verschiebt. Dieses Phänomen kann genutzt werden, um Aussagen über relative Änderungen des Bindungsabstands des SEE-O und damit der Koordination zu erhalten. Anwendung findet dabei die Natoli-Regel (Natoli, 1984), welche die lineare Abhängigkeit des Bindungsabstands von der Energie eines Photoelektrons während der Mehrfachstreuung beschreibt. Der Absorptionsquerschnitt ist hierbei definiert als Streumatrix  $m$  des Photoelektrons mit der kinetischen Energie von

$$\frac{(\hbar \cdot k)^2}{2m} = E_r - E_0 + V \quad (4.8)$$

wobei  $E_r$  die Energie der ersten Resonanz,  $E_0$  die Energie des Absorptionsschwellwerts und  $V$  das Bindungspotential angibt. Im Maximum der Absorption ist  $k_r \cdot R = \text{konstant}$ , dabei gibt  $R$  den durchschnittliche Bindungsabstand zum nächsten Nachbar an und  $k_r$  ist definiert als:

## 4. DISKUSSION

---

$$k_r = \sqrt{\frac{\hbar}{2m}(E_r - E_0 + V)} \quad (4.9)$$

Allerdings ist es schwierig, den Bindungsabstand  $R$  zu extrahieren, da  $V$  unbekannt ist und auch nicht experimentell bestimmt werden kann. Um dieses Problem zu umgehen, kann man die Energie der multiplen Resonanzen im Kontinuum von der Bindungsenergie der Absorptionskante separieren:

$$\Delta E = E_r - E_0 \quad (4.10)$$

um die Änderung des Bindungsabstand  $R$  zu bestimmen. Diese Regel wird üblicherweise wie in Gleichung 4.11 angegeben. Wobei  $k_r$  eine Konstante ist, die sich abhängig von Material, Temperatur, Druck, etc. verändert.

$$k_r = (E_r - E_0)R^2 \quad (4.11)$$

Diese Regel ist nur innerhalb von 20% relativer Änderung des Bindungsabstand anwendbar, da nur in diesem Bereich die Energieabhängigkeit der Phasenverschiebung vernachlässigbar ist, da das Bindungspotential relativ konstant bleibt, wie Natoli (1984) erkannte. Weiterhin muss beachtet werden, dass die beobachteten Unterschiede in den Spektren zwischen den Modellsubstanzen nicht die gleichen sind wie die Unterschiede zwischen den Gläsern. Bei den Modellsubstanzen vermischt sich die Änderung des Bindungsabstand mit Änderungen der kompletten Kristallchemie, deshalb kann  $\Delta E$  durchaus kleiner oder größer ausfallen als erwartet. Dies bedeutet, dass die Natoli Gleichung für zwei Modellsubstanzen mit komplett unterschiedlicher Kristallchemie streng genommen nicht gültig ist, da beim ersten EXAFS-Maximum auch immer Beiträge der zweiten Schale auftreten bzw. Mehrfachstreuungen diese Beziehung überlagern. In Gläsern kann man diesen Beitrag vernachlässigen, deshalb können mittels Gleichung 4.12 die Verschiebung in zwei Gläsern direkt verglichen und Rückschlüsse auf die Änderung des Bindungsabstands gezogen werden.

$$\frac{\Delta E_1}{\Delta E_2} = \frac{R_2}{R_1} \quad (4.12)$$

In den Tabellen A.18, A.19 und A.20 sind Werte für die relativen Verschiebungen der ersten EXAFS-Oszillation und der Absorptionskante aufgelistet. Der Vergleich der Änderungen mit den strukturellen Parametern aus der Kristallstruktur in Tabelle A.15, A.14 und A.16 zeigt, dass für La der Bindungsabstand von  $2.52 \pm 0.15$  Å für  $^{63}\text{La}_2\text{O}_3$  über  $2.61 \pm 0.02$  Å für  $\text{La}_2[\text{CO}_3]_3$  nach  $2.62 \pm 0.04$  Å für  $\text{La}[\text{NO}_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zunimmt. Allerdings ist die nur relative Verschiebung der ersten EXAFS-Resonanz von 0.1 eV innerhalb der Unsicherheit des Fits von 0.2 eV nicht zu detektieren. Im Gegensatz dazu ist bei Gd eine deutliche Verschiebung der ersten EXAFS-Resonanz in Richtung der Absorptionskante zu erkennen, bei  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  mit einem durchschnittlich Bindungsabstand von  $2.34 \pm 0.02$  Å bzw. bei  $\text{Gd}[\text{NO}_3]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit  $2.40 \pm 0.09$  Å um 0.4 eV. Bei Yb hingegen zeigt sich wiederum

### 4.3 Hochauflösende XANES-Spektroskopie - ein Werkzeug für Einblicke in die lokale und elektronische Struktur

---

ein ähnliches Phänomen wie bei La, dort nimmt der durchschnittliche Bindungsabstand Yb-O von  $2.24 \pm 0.05$  Å bei  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  auf  $2.34 \pm 0.01$  Å bei  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  zu, während sich die erste EXAFS-Oszillation um 1 eV zu geringeren Energien verschiebt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der relative Betrag der Verschiebung der ersten Oszillation nicht nur abhängig ist von der Änderung des relativen Bindungsabstands, sondern auch von der Art des Seltenen-Erden-Elements und bei mittelschweren Seltenen Erden größer als bei den leichten bzw. schweren Seltenen Erden ist. Weiterhin wird aber auch die Natoli Regel (Natoli, 1984) bestätigt, da die relative Verschiebung der ersten EXAFS-Oszillation umgekehrt proportional zum Anstieg des Bindungsabstands ist.

In den Tabellen A.18, A.19 und A.20 sind die ermittelten Werte für die relativen Verschiebungen der Vorkante, der Absorptionskante und der der ersten EXAFS-Oszillation für die Prowatke- und Klemme-Gläser, für die Haplobasaltischen Gläser und für die wasserfreien Haplogranitischen Gläser aufgelistet. Für die Prowatke- und Klemme-Gläser lässt sich mit Zunahme der Polymerisierung von ASI200 zu ASI260 eine Verschiebung der EXAFS-Oszillation bei La um 0.9 eV, bei Gd um 0.4 eV und bei Yb um 3.0 eV zu geringeren Energien beobachten. Aus diesen relativen Verschiebungen lässt sich ein Anstieg des durchschnittlichen Bindungsabstands, wie bereits bei den EXAFS-Messung in den Gläsern beobachtet wurde, feststellen. Weiterhin verschiebt sich die Vorkante bei La um 0.4 eV und bei Yb um 0.6 eV zu höheren Energien, während sich die Vorkante bei Gd um 0.4 eV zu niedrigeren Energien verschiebt. Ein ähnliches Phänomen lässt sich auch bei den Haplobasaltischen Gläsern beobachten, bei denen die Polymerisierung von  $\text{An}_{58}\text{Di}_{42}$  zu  $\text{Ab}_{97}\text{Di}_3$  zunimmt. Dabei verschiebt sich die erste EXAFS-Oszillation für La um 1.2 eV, für Gd um 0.3 eV und für Yb um 2.4 eV. Allerdings lässt sich keine signifikante Verschiebung der Vorkante wie bei den Prowatke- und Klemme-Gläsern beobachten. Die Haplogranitischen Gläser zeigen einen ähnlich Trend, wie bereits beobachtet wurde. Bei den La-dotierten wasserfreien HPG-Gläsern verschiebt sich die erste EXAFS-Oszillation mit Zunahme der Polymerisierung von HPG08 nach HPG16 um 0.7 eV, für Gd um 1.6 eV und für Yb um 4.3 eV. Wie bereits für die Haplobasaltischen Gläser beobachtet, lässt sich auch für die Haplogranitischen Gläser keine signifikante Veränderung der Position der Vorkante beobachten.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die qualitativen Verschiebungen der ersten EXAFS-Oszillation der HR-XANES-Messungen die quantitativen Ergebnisse der EXAFS-Messungen unterstützen und im Fall von Gd und Yb auch reproduzieren. Es zeigt sich für alle Gläser, dass die relative Verschiebung der ersten EXAFS-Oszillation immer mit dem durchschnittlichen Abstand von SEE-O korreliert, d.h. mit Zunahme der Polymerisierung verschiebt sich das Maximum zu niedrigeren Energien und somit zu einem längeren Bindungsabstand. Allerdings sind die relativen Änderungen nur innerhalb eines Glassystems gültig und nicht auf andere Systeme übertragbar. Um die Verschiebung der Vorkante zu quantifizieren und zu interpretieren, müssen Multiplet-Rechnungen, wie sie Kvashnina et al. (2011) beispielhaft für Ce, Yb, Eu und Sm durchgeführt haben, an den verwendet Modellsubstanzen und Gläsern durchgeführt werden. Erst durch die

## 4. DISKUSSION

---

Multiplet-Rechnungen können mögliche Änderungen in Symmetrie und Koordination abgeleitet werden.

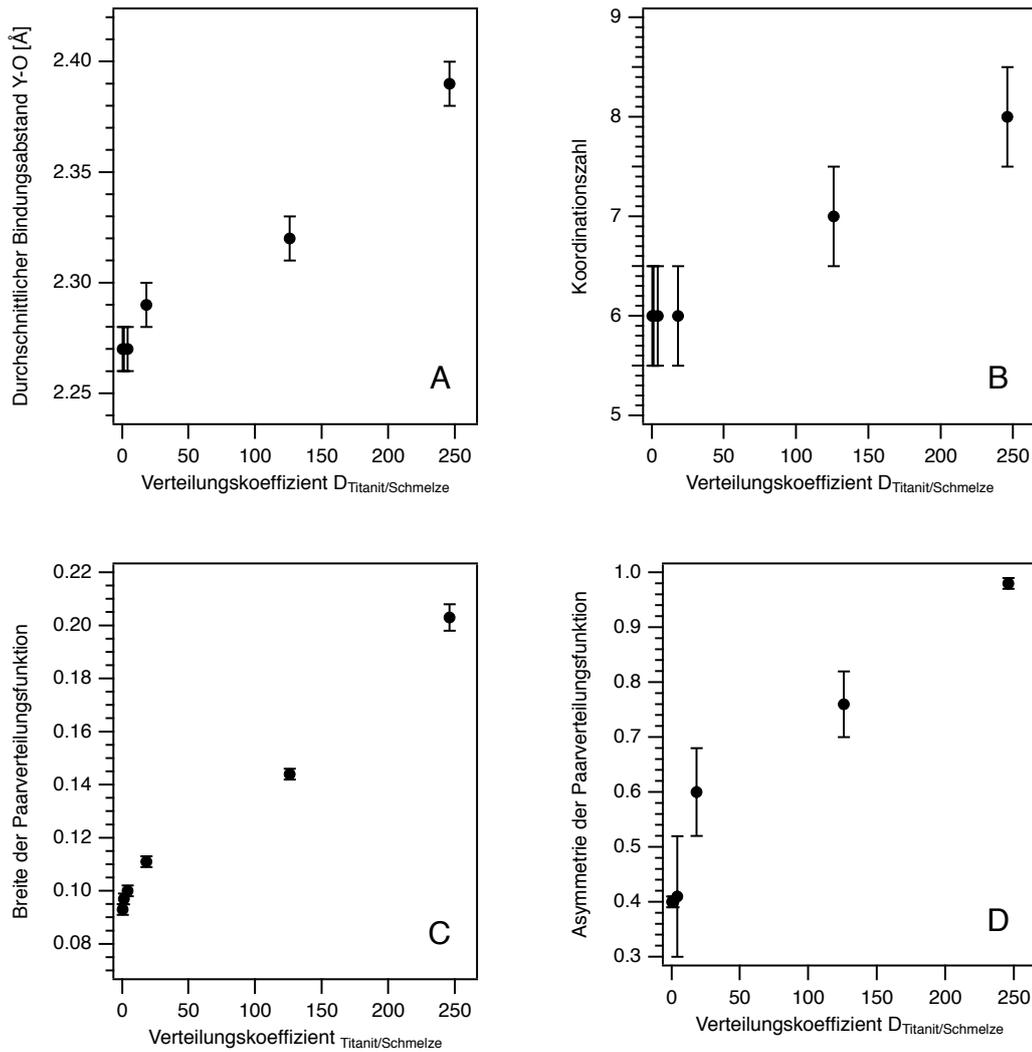
### 4.4 Korrelation der strukturellen Parameter mit dem Verteilungskoeffizienten

Die ermittelten strukturellen Daten für die lokale Umgebung Y, Yb und Gd und die Verteilungsdaten aus der Studie von Prowatke und Klemme (2005) bieten die einzigartige Möglichkeit, Veränderungen der Schmelzzusammensetzung und somit Änderung der lokalen Umgebung von Seltenen Erden Elementen mit dem daraus resultierendem Verteilungskoeffizient  $D_{\text{Titanit/Schmelze}}$  zu korrelieren. Daraus lässt sich ableiten, in welcher Größenordnung die strukturellen Veränderungen liegen müssen, um signifikante Änderungen im Verteilungskoeffizienten hervorzurufen. Aufgrund des speziellen experimentellen Designs von Prowatke und Klemme (2005), in dem sämtliche beeinflussende Parameter wie Druck, Temperatur, Kristallchemie und Sauerstoffugazität konstant gehalten wurden, lässt sich der Anstieg des Verteilungskoeffizient einzig auf die Änderungen in der Schmelzzusammensetzung und somit der Polymerisierung zurückführen. Die vorliegende Arbeit liefert nun strukturelle Daten für Y, Yb und Gd in den ASI200, ASI220, ASI240, ASI260 und ASI280 Gläsern und schafft so eine Beziehung zu den Veränderungen im Verteilungskoeffizienten. In Abbildung 4.1 sind die strukturellen Parameter für die erste Koordinationsschale von Y-O und in Abbildung 4.2 für Yb-O in Abhängigkeit von  $D_{\text{Titanit/Schmelze}}$  dargestellt. Da sich die strukturellen Parameter für Gd nicht signifikant von ASI200 zu ASI260 unterscheiden, ist die Korrelation mit dem Verteilungskoeffizienten nicht gesondert aufgeführt.

Für Y zeigt sich eine nahezu lineare Abhängigkeit der strukturellen Parameter vom Verteilungskoeffizienten  $D_{\text{Titanit/Schmelze}}$ , während Yb einen fast logarithmischen Verlauf zeigt. Der Vergleich der strukturellen Parameter von Y und Yb miteinander offenbart, dass die relativen Änderungen mit Zunahme der Polymerisierung fast gleich sind, allerdings unterscheidet sich der resultierende Verteilungskoeffizient  $D_{\text{Titanit/Schmelze}}$  um einen Faktor von fünf. Dies bedeutet, dass der Verteilungskoeffizient nicht ausschließlich von strukturellen Änderungen abhängt, sondern auch vom Element selbst beeinflusst wird. Diese These wird durch die Verteilungsdaten von Gd bestätigt, bei dem  $D_{\text{Titanit/Schmelze}}$  um 416 zunimmt, obwohl nur eine geringe Zunahme der Breite der Paarverteilungsfunktion zu beobachten ist. Allerdings kann dieses Phänomen, wie bereits erwähnt, auch auf relativ kurze EXAFS-Spektren und die damit verbundene reduzierte Auflösung der Bindungsabstände zurückgeführt werden.

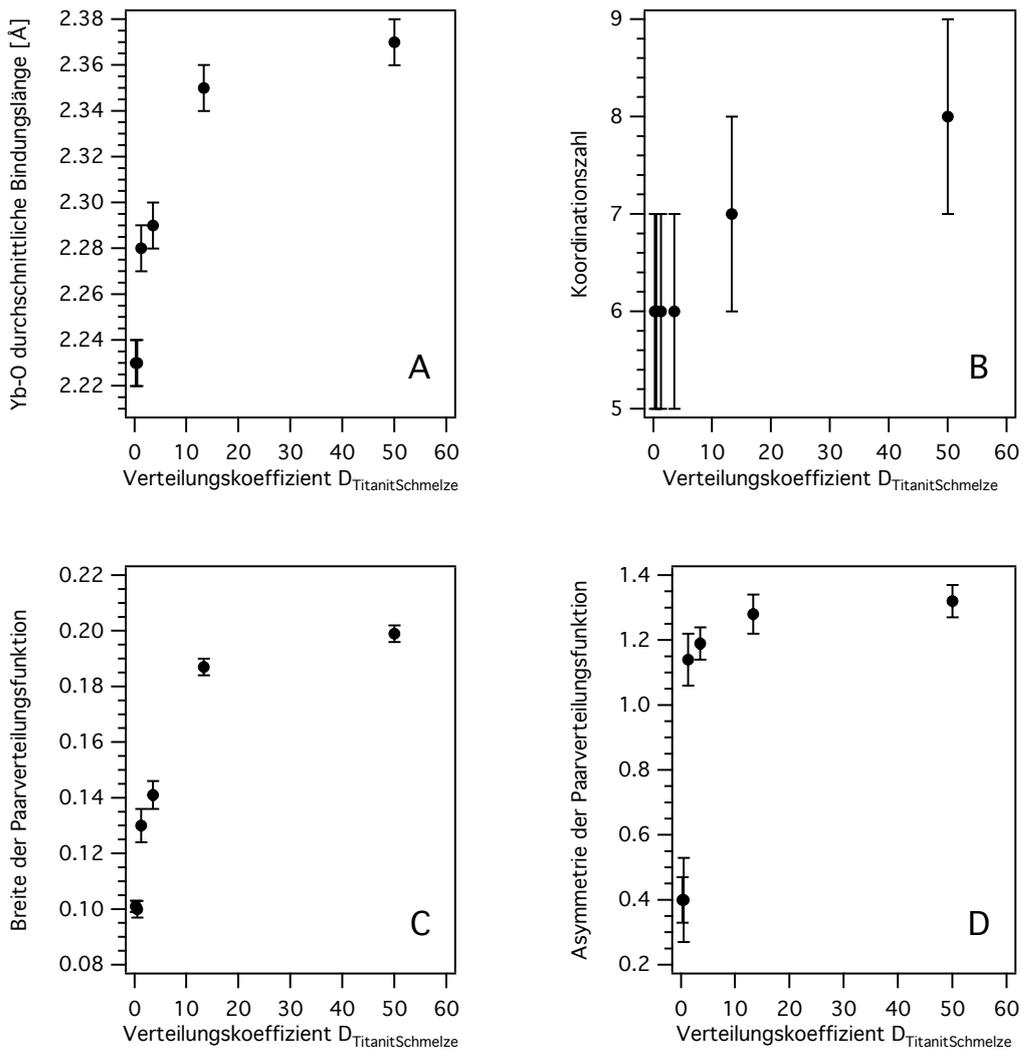
Der starke Anstieg des Verteilungskoeffizienten  $D_{\text{Titanit/Schmelze}}$  mit zunehmendem Bindungsabstand im Allgemeinen lässt sich darauf zurückführen, dass Y bzw. Yb als Netzwerkwandler fungieren und in depolymerisierten Schmelzen/Gläsern bevorzugt

#### 4.4 Korrelation der strukturellen Parameter mit dem Verteilungskoeffizienten



**Abbildung 4.1:** Korrelation der strukturellen Parameter wie durchschnittlicher Bindungsabstand (A) und Koordinationszahl (B), Breite (C) und Asymmetrie der Paarverteilungsfunktion (D) für Y-O der ersten Koordinationsschale mit dem Verteilungskoeffizient in den Prowatke- und Klemme-Gläsern. Die Daten für  $D_{\text{Titanit/Schmelze}}$  stammen von Prowatke und Klemme (2005).

## 4. DISKUSSION



**Abbildung 4.2:** Korrelation der strukturellen Parameter wie durchschnittlicher Bindungsabstand (A) und Koordinationszahl (B), Breite (C) und Asymmetrie der Paarverteilungsfunktion (D) für Yb-O mit dem Verteilungskoeffizient in den Prowakte- und Klemme-Gläsern. Die Daten für  $D_{\text{Titanit/Schmelze}}$  stammen von Prowatke und Klemme (2005) und wurden linear aufgetragen.

#### 4.4 Korrelation der strukturellen Parameter mit dem Verteilungskoeffizienten

---

Bindungen zu nicht-brückenbildenden Sauerstoffen eingehen, um die maximale Summe der Bindungsstärken von 2 v.u. für Sauerstoff nicht zu überschreiten. Die daraus resultierende 6-fach Koordination für Y bzw. Yb ist energetisch günstig, wie bereits von Haigis et al. (2013) für Y in den Kalzium-Aluminium-Silikat-Schmelzen direkt mittels MD-Simulation nachgewiesen wurde, wodurch sie kompatibler in den Schmelzen werden (siehe Kapitel 1.1). In höher polymerisierten Schmelzen sind nicht mehr genügend nicht-brückenbildende Sauerstoffe vorhanden, um die 6-fach Koordination zu stabilisieren. Darum muss Y bzw. Yb Bindungen zu brückenbildenden Sauerstoffen eingehen. Demnach müssten sich die Si, Al-O Bindungen der Netzwerk-Tetraeder verlängern, um nicht den maximalen Wert von 2 v.u. für Sauerstoff zu überschreiten. Dies ist jedoch energetisch ungünstig, da Al sowie Si eine sehr hohe Feldstärke besitzen und sich somit der Bindungsabstand nicht ändert, wie Mysen und Richet (2005) anmerkten. Um nun den lokalen Ladungsausgleich herzustellen und die Bindungsstärke von 2.v.u. für Sauerstoff nicht zu überschreiten, steigt der durchschnittliche Bindungsabstand von Y bzw. Yb zum Sauerstoff an und somit steigt auch die durchschnittliche Koordinationszahl an, was sich wiederum in einer Zunahme der Breite und Asymmetrie der Paarverteilungsfunktion widerspiegelt. Dieser systematische Wechsel der Koordination in abgeschreckten Schmelzen wird auch für andere Spurenelemente wie  $Zr^{4+}$  (Farges et al., 1991) und  $Th^{4+}$  (Farges, 1991b) beobachtet. Dabei sind Zr und Th in depolymerisierten Schmelzen 6-fach mit nicht-brückenbildenden Sauerstoffen koordiniert. In polymerisierten Schmelzen nimmt der durchschnittliche Bindungsabstand zu Sauerstoff zu, was im Anstieg der Koordinationszahl von 8 für Zr bzw. Th resultiert. Für Zr und Th ist die Differenz des durchschnittlichen Bindungsabstand größer als für Y und Yb. Dies lässt sich auf die höhere Feldstärke von Y und Yb zurückführen, welche wiederum zu einer höheren Bindungsstärke führt und somit die Konfiguration stabilisiert.

In Abbildung 4.3 ist die Breite der Paarverteilungsfunktion, die sich als sehr sensibel gegenüber kleinsten strukturellen Änderungen erwiesen hat, für alle untersuchten Zusammensetzungen und Seltenen Erden gegen den ASI als Grad der Polymerisierung dargestellt. Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Breite der Paarverteilungsfunktion vom ASI und somit von der Schmelzzusammensetzung. Vergleicht man nun die ermittelten lokalen Strukturdaten der Seltenen-Erden-Elemente wie  $Ab_{97}Di_3$ -Glas und  $An_{42}Di_{58}$ -Glas mit den lokalen Strukturen der Prowatke-und-Klemme-Gläser, dann zeigt sich, dass die resultierenden Strukturparameter von  $An_{42}Di_{58}$ -Glas in etwa denen von ASI200 und die von  $Ab_{97}Di_3$ -Glas in etwa denen von ASI 260 entsprechen (siehe Abb. 4.3). Dies impliziert, dass sie in  $An_{42}Di_{58}$ -Glas wesentlich kompatibler als in  $Ab_{97}Di_3$ -Glas sind, da die Seltenen Erden Elemente auch kompatibler in ASI 200 als in ASI260 sind. Dieses Verhalten wurde auch von Gaetani und Grove (1995) bei der Verteilung von Ce und Yb zwischen Klinopyroxen und dem Haplobasaltischen System beobachtet. Es zeigt sich, dass die Kompatibilität der Spurenelemente mit Zunahme der Polymerisierung der Schmelzen abnimmt. Allerdings bleibt die Klinopyroxen-Zusammensetzung

#### 4. DISKUSSION

---

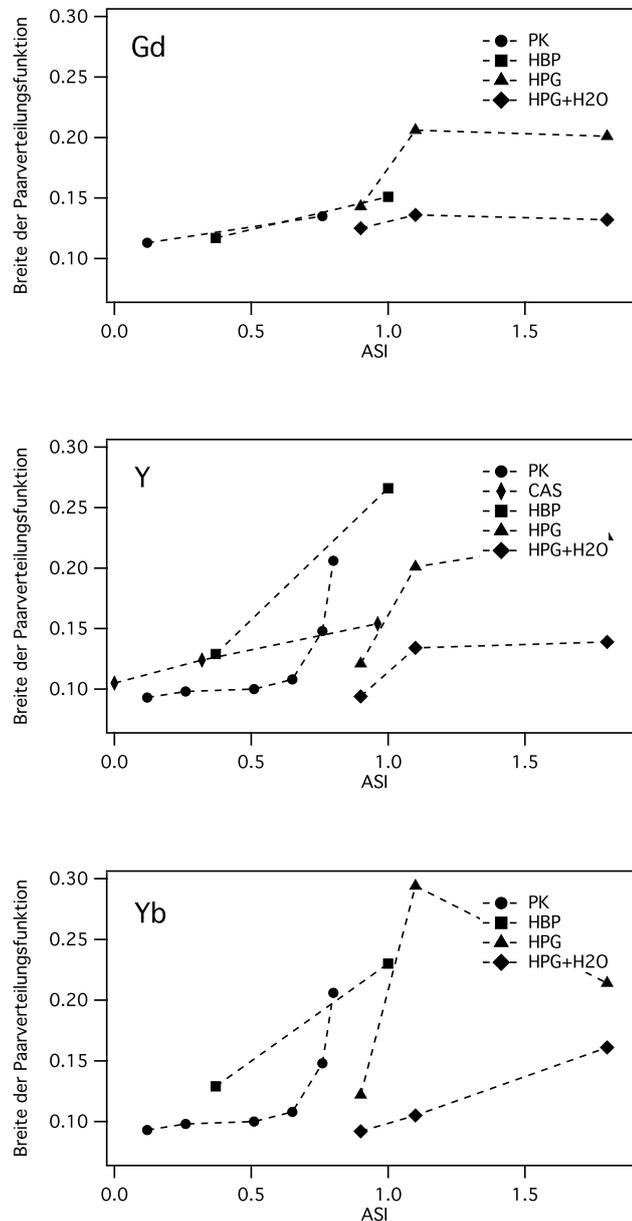
nicht konstant, so dass sich die Veränderungen des Verteilungskoeffizienten vordergründig auf Veränderungen der Kristallzusammensetzung und nicht auf die Änderung der Schmelzzusammensetzung zurückführen lassen. Allerdings zeigt sich der Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf den Verteilungskoeffizienten daran, dass bei hohen experimentell bestimmten Verteilungskoeffizienten die Abweichung zum empirisch bestimmten Verteilungskoeffizient größer ist als bei den niedrigen experimentell bestimmten Verteilungskoeffizienten. Veränderungen der Schmelzzusammensetzung sollten also in Zukunft mit in Betracht gezogen werden, speziell wenn der Verteilungskoeffizient thermodynamisch bestimmt werden, wie sie in demselben System auch von Blundy et al. (1996) berechnet worden.

Der Vergleich der strukturellen Daten der Haplogranitischen Gläser mit der lokalen Struktur der Seltenen Erden Elemente von Prowatke und Klemme (2005) impliziert, dass die Seltenen Erden mit Zunahme der Polymerisierung bis HPG12 inkompatibler werden. Dieses Verhalten wurde auch bereits experimentell von Horng und Hess (2000) an der Partitionierung von Nb und Ta zwischen Rutil und wasserfreier Haplogranitischen Schmelzen sowie von White (2003) an der Partitionierung von Seltenen Erden zwischen Kalifeldspat und einer breiten Palette an Schmelzzusammensetzungen, die von Trachit bis zum Rhyolith reichen, nachgewiesen. Auch hier zeigt sich, dass die Kompatibilität der Spurenelemente mit Zunahme der Polymerisierung abnimmt. Allerdings ändert sich in beiden Fällen auch die Zusammensetzung des Kristalls, so dass die Veränderungen des Verteilungskoeffizient wieder vordergründig auf Änderungen der Kristallzusammensetzung und nur teilweise auf die Veränderung der Schmelzzusammensetzung zurückgeführt werden können, wie White (2003) bereits anmerkten.

Werden die strukturellen Parameter der wasserfreien Haplogranitischen Zusammensetzungen mit denen der wasserhaltigen Haplogranitischen Zusammensetzungen verglichen, zeigt sich unabhängig vom Spurenelement, dass die Paarverteilungsfunktion für eine Zusammensetzung symmetrischer wird. Dies bedeutet, dass die Kompatibilität des Spurenelementes durch Zugabe von Wasser erhöht wird, weil die Schmelzen/Gläser depolymerisieren. Eine Studie die experimentell dieses Phänomen untersucht ist zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit nicht bekannt, somit sollte diese These in Zukunft experimentell überprüft werden. Für HPG16 erkennt man deutlich, wie das Fitmodell versagt, da die Breite der resultierenden Paarverteilungsfunktion rückläufig ist, was sich, wie bereits erwähnt, auf die Änderung der Schmelzstruktur zurückführen lässt.

Zusammenfassend zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Breite der Paarverteilungsfunktion vom ASI und somit von der Schmelzzusammensetzung. So folgen die Haplobasaltischen Zusammensetzungen im selben ASI Bereich dem Trend der Prowatke- und Klemme-Gläser, während die Haplogranitischen Zusammensetzungen diesen Trend erst bei höheren ASI-Werten aufweisen. Weiterhin zeigt sich, dass sich der ansteigende Grad der Polymerisierung unterschiedlich stark auf die jeweiligen Spurenelemente auswirkt. So ist der Effekt am stärksten bei Y und nimmt bei Yb und Gd ab. Daraus lässt

#### 4.4 Korrelation der strukturellen Parameter mit dem Verteilungskoeffizienten



**Abbildung 4.3:** Korrelation der Breite der Paarverteilungsfunktion für Y, Yb und Gd mit dem ASI aller untersuchten Glaszusammensetzungen. Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Breite der Paarverteilungsfunktion von der Schmelzzusammensetzung. So zeigen die Prowatke- und Klemme-Gläser einen ähnlichen Trend wie die Haplobasaltischen Zusammensetzungen im selben ASI Bereich, während die Haplogranitischen Zusammensetzungen diesen Trend erst bei höheren ASI Werten aufweisen.

## 4. DISKUSSION

---

sich schließen, dass der Effekt wahrscheinlich für jedes Seltene-Erden-Element unterschiedlich ist. Wie bereits von Haigis et al. (2013) beschrieben wurde, ist die Neigung der Elemente zu fraktionieren stark von der Gibbs-Energie abhängig. Um thermodynamisch Vorauszusagen welche Konfiguration energetisch am günstigsten und somit stabil ist, muss die Gibbs-Energie für jede Konfiguration direkt berechnet werden. So wurde zum Beispiel in der Studie von Haigis et al. (2013) die Gibbs-Energie für die Austauschreaktion von Y zwischen  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -Schmelze und  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ -Schmelze berechnet. Dabei zeigte sich, dass die lokale Struktur von Y in  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -Schmelzen energetisch günstiger ist. Dies impliziert wiederum, dass die Konfiguration von Y in den niedrig polymerisierten Schmelzen günstiger ist als bei höheren Polymerisierungen, wodurch das Seltene Erden Element bevorzugt in niedrig polymerisierten Schmelzen fraktioniert, wie auch bereits experimentell von Ryerson und Hess (1978); Schmidt et al. (2006); Watson (1976) gezeigt wurde. Erst die vorliegende Studie ist in der Lage experimentell zu belegen, welche strukturellen Veränderungen nötig sind, um eine signifikante Veränderung im Verteilungskoeffizienten hervorzurufen.

Weiterhin wurden die Strukturdaten von Y, Yb und Gd in abgeschreckten Schmelzen unter der Annahme ermittelt, dass die strukturelle Umgebung in Gläsern sich nicht signifikant von der strukturellen Umgebung in Schmelzen unterscheidet, wie bereits für andere Elemente mit hoher Feldstärke nachgewiesen wurde. Brown et al. (1995) und Farges et al. (1996a) haben für Zr, Th, Ti und U gezeigt, dass keine signifikante Neuorganisation der lokalen Struktur während der schnellen Abkühlung der Schmelzen stattfindet. Dieses Verhalten wird auf die hohe Feldstärke der Kationen zurückgeführt, welche die lokale Umgebung während des Übergangs von der Schmelze zum Glas stabilisiert. Diese Erkenntnis wird auch durch die konsistenten Ergebnissen aus der MD-Simulation (Haigis et al., 2013) unterstützt, in denen die lokale Struktur von Y in den Kalzium-Aluminium-Silikat Schmelzen nicht signifikant von der lokalen Struktur der Gläser dieser Studie abweicht. Um dies nun auch experimentell zu beweisen, wurden Hochtemperatur Y-EXAFS-Messungen durchgeführt, welche im Kapitel 4.1.3 diskutiert wurden, dabei zeigt sich, dass die lokale Struktur oberhalb von  $T_G$  nicht signifikant von der lokalen Struktur in den Gläsern bei Raumtemperatur abweicht.

### 4.5 Bedeutung für bisherige Vorhersagemodelle des Verteilungskoeffizienten

Die bisherigen Modelle, die von Blundy und Wood (1994), Wood und Blundy (1997) und van Westrenen et al. (2001) entwickelt wurden, um den Verteilungskoeffizienten zwischen Kristall und Schmelze vorherzusagen, sind nur für bestimmte enge Rahmenbedingungen gültig. So ist das Modell von Blundy und Wood (1994) nur für die Fraktionierung von Spurenelementen zwischen Bronzit und der koexistierenden Schmelze, das Modell von Wood und Blundy (1997) nur für den Austausch zwischen Klinopyroxen und Schmelze und das von Van Westrenen et al. (1999) nur für die Partitionierung zwischen

#### 4.5 Bedeutung für bisherige Vorhersagemodelle des Verteilungskoeffizienten

---

Granat und Schmelze gültig (wie bereits in Kapitel 1.1.2 erläutert wurde). Dabei sind die Schmelzzusammensetzungen zumeist auf vereinfachte Schmelzsysteme beschränkt. Betrachtet man nun Gleichung 4.13 von Blundy und Wood (1994), die die parabolische Beziehung zwischen dem Verteilungskoeffizienten ( $D_i$ ) und dem Kationenradius ( $r_i$ ) für ein Kristall-Schmelz-Paar beschreibt (siehe auch Abb. 1.1), so zeigt sich, dass der Verteilungskoeffizient  $D_i$  von einem effektiven E-Modul ( $E$ ), einem Idealverteilkoeffizient  $D_0$  und dem idealen Kationenradius  $r_0$  abhängt.

$$D_i = D_0 \times \exp \left( \frac{-4\pi N_A E \left[ \frac{1}{2} r_0 (r_i - r_0)^2 + \frac{1}{3} (r_i - r_0)^3 \right]}{RT} \right) \quad (4.13)$$

Dabei werden  $E$  und  $r_0$  direkt vom Gitterplatz im Kristall bestimmt, während  $D_0$  auch abhängig von der Schmelzzusammensetzung ist. Um nun den Einfluss der Schmelzzusammensetzung in diese Gleichung zu integrieren, ist eine Aufschlüsselung von  $D_0$  in die einzelnen Teile, die vom Kristall, bzw. von der Schmelze beeinflusst werden, nötig. Da  $D_0$  aber für jedes Kristall-Schmelzpaar empirisch bestimmt wurde, ist dies nicht ohne Weiteres möglich. Einzig van Westrenen et al. (2001) haben einen Schmelzparameter in ihr Modell integriert, indem sie die Mg-Zahl der Schmelze mit aufnahmen. Auch hier ist das Modell nur gültig für das jeweilige Kristall-Schmelzpaar.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die ermittelten Strukturdaten für die Zusammensetzungen dieser Arbeit nur einen empirische Voraussage des Verteilungskoeffizient für jedes Element separat ermöglichen. Allerdings erlauben sie einen Einblick, inwiefern strukturelle Änderungen erfolgen müssen, um einen signifikanten Einfluss auf den Verteilungskoeffizienten zu haben. Die Untersuchung der strukturellen Änderungen hat weiterhin gezeigt, dass der Einfluss der Schmelzzusammensetzung mit ansteigendem Grad der Polymerisierung immer stärker wird und somit auch der Einfluss auf den Verteilungskoeffizienten steigt. Ändert sich die strukturelle Umgebung, dann ändert sich auch die Gibbs Energie des Spurenelements wie Haigis et al. (2013) bereits zeigen konnten. Für eine genaue Vorhersage des Verteilungskoeffizienten muss die Gibbs Energie des Systems mittels einer MD-Simulation für jedes Kristall-Schmelzpaar berechnet werden. Momentan sind die MD-Simulationen allerdings noch beschränkt auf sehr hohe Temperaturen und die Anzahl der Atome, die in solche Rechnungen involviert sind auf einige Tausend. Allerdings ist es nur noch eine Frage der Zeit, bis sich mittel MD-Simulationen der Verteilungskoeffizient auch für natürliche und wesentlich komplexere Systeme direkt berechnen lässt. Hier ist weiterführende Forschung notwendig. Momentan muss noch auf die Modelle von Blundy und Wood (1994), Wood und Blundy (1997) und van Westrenen et al. (2001) zurück gegriffen werden, die allerdings den Einfluss der Schmelzzusammensetzung nur teilweise erfassen und daher immer nur eine annähernde Berechnung des Verteilungskoeffizienten erlauben.



## 5

# Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, eine Beziehung zwischen der Variation der Seltenen Erden Element-Verteilung mit der Schmelzzusammensetzung und der Koordinationschemie dieser Seltenen Erden in der Schmelze zu schaffen. Zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit existieren keine vergleichbaren Untersuchungen über die lokale Umgebung von Seltenen Erden als Spurenelement in Silikatischen bzw. Alumosilikatischen Schmelzen und deren Korrelation mit Verteilungsdaten, um den Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die Spurenelementverteilung herauszuarbeiten. Zur Untersuchung der lokalen Umgebung von La, Gd, Y und Yb wurden verschiedenen Gläsern hergestellt und mit dem jeweiligen Spurenelement dotiert. Die quantitative Untersuchung der lokalen Umgebung der Spurenelemente wurde mittels EXAFS-Spektroskopie durchgeführt und anschließend mit Hilfe eines neu eingeführten Histogramm-Fits ausgewertet.

Die vorangegangenen Untersuchungen von Prowatke und Klemme (2005) stellten eine einzigartige Möglichkeit dar, die Variation der Verteilungskoeffizienten von Spurenelementen, die nur von der Schmelzzusammensetzung beeinflusst wird, mit den korrespondierenden strukturellen Daten zu korrelieren. Dabei wurde beobachtet, dass der Verteilungskoeffizient stark von den strukturellen Parametern wie dem durchschnittlichen Spurenelement-Sauerstoff Bindungsabstand, der Koordinationszahl und vor allem der Breite und Asymmetrie der Paarverteilungsfunktion abhängt und dass diese Parameter mit zunehmender Polymerisierung der Schmelze stetig ansteigen. Korreliert man nun die lokale Struktur mit den Verteilungsdaten, zeigt sich für Y eine lineare Abhängigkeit, während bei Yb ein logarithmischer Anstieg des Verteilungskoeffizienten zu verzeichnen ist, obwohl die strukturellen Parameter durchgängig linear mit der Polymerisierung für beide Elemente ansteigen. Bei Gd wiederum ändert sich die Breite der Paarverteilungsfunktion nur minimal, während die Differenz des Verteilungskoeffizienten am größten ist. Aufgrund seines Ionenradius und seiner Ladung wird das 6-fach koordinierte Seltenen-Erden-Element in den niedriger polymerisierten Schmelzen bevorzugt durch nicht-brückenbildende Sauerstoffatome koordiniert, um stabile Konfigurationen zu bilden. In den höher polymerisierten Schmelzen ist 6-fache Koordination nicht möglich, da nur noch brückenbildende Sauerstoffatome zur Verfügung stehen. Die Überbindung von

## 5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

---

brückenbildenden Sauerstoffatomen um das Seltene-Erden-Element wird durch Erhöhung der Koordinationszahl und des mittleren SEE-O Abstandes ausgeglichen, wodurch sich dann auch die Breite und die Asymmetrie der Paarverteilungsfunktion erhöht. Dies bedeutet einen energetisch günstigere Konfiguration in den stärker depolymerisierten Zusammensetzungen, aus welcher die beobachtete Variation des Verteilungskoeffizienten resultiert, welcher sich jedoch für jedes Element stark unterscheidet. Dies impliziert wiederum, dass der Verteilungskoeffizient nicht nur von geometrischen Änderungen der lokalen Struktur abhängt, sondern auch von den daraus resultierenden Veränderungen in der elektronischen Struktur, wie bereits Haigis et al. (2013) gezeigt haben. Die Veränderungen der elektronischen Struktur scheinen bei Gd stärker als bei Y und Yb auszufallen, da der Verteilungskoeffizienten die größte Differenz aufweist, obwohl die strukturellen Änderungen am geringsten ausfallen.

Diese Beobachtung wird weiterhin von den HR-XANES-Messungen unterstützt. Dort beobachtet man die Verschiebung der Vorkante, welche direkt mit Änderungen in der elektronische Struktur korreliert. Im Fall von Gd zeigt sich die stärkste Verschiebung der Vorkante, obwohl die strukturellen Änderungen am geringsten ausfallen. Allerdings ließ sich für die untersuchten Elemente keine systematische Verschiebung der Vorkante beobachten, wodurch eine einfache Quantifizierung nicht möglich war. Kvashnina et al. (2011) haben gezeigt, dass man für Lanthanoide die Verschiebung der Vorkante berechnen und somit mögliche strukturelle Änderungen ableiten kann. Um die Änderung der elektronische Struktur besser zu verstehen und zu quantifizieren, sollten weiterführende Simulationsrechnungen nach dem Beispiel von Kvashnina et al. (2011) durchgeführt werden.

Da sich die Glaszusammensetzungen von Prowatke und Klemme (2005) aufgrund des relativ hohen Ti- Gehalts stark von natürlichen Schmelzsystemen unterscheiden, wurden zusätzliche Gläser mit haplogranitischer bzw. haplobasaltischer Zusammensetzung hergestellt, mit La, Gd, Yb und Y dotiert und untersucht. Zusätzlich dazu wurden haplogranitischen Zusammensetzung mit Wasser synthetisiert, um den Einfluss von Wasser auf die lokale Umgebung der Spurenelemente untersuchen zu können. Die Ergebnisse für das wasserfreie haplogranitische System zeigen dabei eine starke Abhängigkeit der strukturellen Parameter vom Aluminium-Sättigungsindex und somit auch von der Polymerisierung der Gläser, wie bereits bei den Prowatke-und-Klemme-Gläsern beobachtet wurde. Fügt man nun der haplogranitischen Zusammensetzung  $H_2O$  hinzu, lässt sich beobachten, wie die Paarverteilungsfunktion symmetrischer wird, was sich auf eine Depolymerisierung der Schmelzen zurückführen ist. Allerdings gelangte das neu eingeführte Fit-Modell bei den stark peraluminösen Zusammensetzungen an seinen Grenzen und kann die starke Unordnung bzw. die veränderte Konfiguration durch den Al-Überschuss um den Absorber nicht mehr hinreichend erfassen. Um in Zukunft die Paarverteilungsfunktion bei peraluminösen Schmelzen und Al-Überschuss hinreichend zu erfassen, muss die Histogramm-Fit Routine überarbeitet und angepasst werden. Auch

---

das haplobasaltische System weist wie, das haplogranitische System, eine starke Abhängigkeit der strukturellen Parameter von der Polymerisierung auf. Es zeigt sich, dass die lokale Struktur von der  $An_{42}Di_{58}$  zur  $Ab_{97}Di_{13}$  Zusammensetzung ungeordneter wird, was sich durch die Zunahme der Asymmetrie und Breite der Paarverteilungsfunktion und der damit verbundenen Zunahme des durchschnittlichen Bindungsabstands und der Koordinationszahl äußert.

Vergleicht man nun die strukturellen Parameter für die Seltenen Erden in den haplobasaltischen und den haplogranitischen Zusammensetzungen mit den strukturellen Parametern für die Prowatke- und Klemme-Zusammensetzungen, so kann beobachtet werden, dass alle Zusammensetzungen eine starke Abhängigkeit der lokalen Struktur der Seltenen Erden von der Polymerisierung und somit auch eine Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von den Veränderungen der lokalen Struktur, aufweisen. Dies impliziert, dass die Seltenen Erden in den haplogranitischen Zusammensetzungen mit Zunahme der Polymerisierung inkompatibler werden. Durch Zugabe von Wasser kann die Kompatibilität bei gleicher Zusammensetzung erhöht werden. Für die haplobasaltischen Zusammensetzungen lässt sich Ähnliches schlussfolgern und zwar, dass die Kompatibilität der Seltenen Erden von den  $An_{42}Di_{58}$  zu den  $Ab_{97}Di_{13}$  Zusammensetzungen abnimmt. Allerdings lassen sich die Parameter für die lokale Struktur nicht aus dem Aluminium-Sättigungsindex ableiten und somit auch nicht direkt der Verteilungskoeffizient voraussagen.

Da alle Untersuchungen an abgeschreckten Schmelzen mit der Annahme erfolgten, dass sich die lokale Struktur während des Glasübergangs nicht signifikant ändert, wurde zum Schluss exemplarisch die lokale Struktur in situ für Y in Schmelzen bei hohen Temperaturen (ca. 1500 K) untersucht. Es zeigte sich, dass die lokale Struktur in den Schmelzen nur vom thermischen Ausdehnungskoeffizienten beeinflusst wird und dass beim Übergang von Glas zur Schmelze keine signifikante Neuorganisation der lokalen Struktur stattfindet. Ein Vergleich der Y-O Abstände für Zusammensetzungen hoher und niedriger Polymerisierung, ermittelt bei Raumtemperatur und  $T_G$ , deutet an, dass der im Glas beobachtete strukturelle Unterschied entlang einer Zusammensetzungsserie in der Schmelze noch stärker ausfallen könnte, als bisher angenommen wurde. Weiterhin bestätigte sich, dass das neu eingeführte Fit-Modell auch die Asymmetrie der Paarverteilungsfunktion, die bei hohen Temperaturen durch die stärkere Bewegung der Atome auftritt, erfassen kann.

Die vorliegende Arbeit liefert eine umfassende Beschreibung der lokalen Struktur von La, Gd, Y und Yb für verschiedene silikatische und aluminosilikatische Schmelzzusammensetzungen, die von paralkalisch bis zu peraluminös reichen. Prinzipiell lässt sich für alle Zusammensetzungen eine starke Abhängigkeit der lokalen Struktur von der Polymerisierung der Schmelze und somit von der Ordnung um das Spurenelement beobachten. Die Zusammensetzungen von Prowatke und Klemme (2005) boten die Möglichkeit, die resultierenden strukturellen Parameter mit dem Verteilungskoeffizienten zu korrelieren und somit auch Rückschlüsse auf die Kompatibilität von Seltenen Erden in

## 5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

---

den weiteren Modellsystemen, die sich mehr an die Natur anlehnen, zu ziehen. Daraus ergab sich eine starke Abhängigkeit der strukturellen Parameter vom Verteilungskoeffizienten, die sich allerdings für leichte, mittlere und schwere Seltene-Erden-Elemente stark unterscheiden. Allerdings lässt sich der Verteilungskoeffizient nicht direkt aus den strukturellen Daten berechnen und die strukturellen Daten lassen sich auch nicht aus dem Aluminium-Sättigung Index ableiten. Grundsätzlich gilt, dass Seltene Erden kompatibler in niedrig polymerisierten als in höher polymerisierten Schmelzen sind, da die lokale Konfiguration in den niedrig polymerisierten Schmelzen energetisch günstiger als in den höher polymerisierten Schmelzen ist. Die Zusammenhänge zwischen Schmelzzusammensetzung und lokaler sowie elektronischer Struktur der Spurenelemente in diesen Schmelzen ist zu komplex, um sie ohne MD-Simulation komplett zu erfassen. Allerdings konnte diese Studie zeigen, in welcher Größenordnung die Änderungen liegen müssen, um einen signifikanten Einfluss auf den Verteilungskoeffizienten zu haben. Dies bedeutet zusammenfassend, dass der Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die Verteilung der Spurenelemente mit Zunahme der Polymerisierung steigt und daher nicht vernachlässigt werden darf.

# Referenzen

- L. J. P. Ament, M. van Veenendaal, T. P. Devereaux, J. P. Hill, und J. van den Brink. Resonant Inelastic X-Ray Scattering Studies of Elementary Excitations. *Reviews of Modern Physics*, 83:705–767, 2011. 25
- R. Anderson, T. Brennan, G. Mountjoy, R. J. Newport, und G. A. Saanders. An EXAFS study of Rare-Earth Phosphate Glasses in the Vicinity of the Metaphosphate Composition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 232-234:286–292, 1998. 9
- H. Behrens und M. Nowak. The Mechanisms of Water Diffusion in Polymerized Silicate Melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 126:377–385, 1997. 77
- D. Benne und H. Behrens. Water Solubility in Haplo-basaltic Melts. *European Journal of Mineralogy*, 15 (5):803–814, 2003. 77
- A. Beran und E. Libowitzky, editors. *Spectroscopic Methods in Mineralogy*, volume 6 of *EMU Notes in Mineralogy*. European Mineralogical Union, 2004. 13
- J. Blundy und B. Wood. Prediction of Crystal-Melt Partition Coefficients from Elastic Moduli. *Nature*, 372:452–454, 1994. 5, 96, 97
- J. Blundy und B. Wood. Partitioning of Trace Elements Between Crystals and Melts. *Earth and Planetary Science Letters*, 210:383–397, 2003. 7
- J. D. Blundy, B. J. Wood, und A. Davies. Thermodynamics of Rare Earth Element Partitioning between Clinopyroxene and Melt in the System CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(2):359 – 364, 1996. 94
- D. Bowron, G. Saanders, R. Newport, B. Rainford, und H. Senin. EXAFS Studies of Rare-Earth Meta-phosphate Glasses. *Physical Review B*, 53(9):5268–5275, 1996. 9
- W. Bragg und W. Bragg. The Reflection of X-Rays by Crystals. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 88(605): 428–438, 1913. 2
- J. Brice. Some Thermodynamic Aspects of the Growth of Strained Crystals. *Journal of crystal growth*, 28:249–253, 1975. 5
- C. Brouder, J. Juhin, A. Bordage, und M. Arrio. Site Symmetry and Crystal Symmetry: a Spherical Tensor Analysis. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(45), 2008. 87
- G. Brown, F. Farges, und G. Calas. *X-ray Scattering and X-ray Spectroscopy Studies of Silicate Melts*, volume 32. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1995. 10, 19, 75, 83, 96
- I. D. Brown. The Bond-Valence Method: an Empirical Approach to Chemical Structure and Bonding. *Structure and Bonding in Crystals*, 2:1–30, 1981. 84
- I. D. Brown. VALENCE: a Program for Calculating Bond Valences. *Journal of Applied Crystallography*, (29):479–480, 1996. 85, 137, 138
- I. D. Brown und D. Altermatt. Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallographica Section B*, 41:244–247, 1985. 23, 84, 85
- G. Bunker. Application of the Ratio Method of EXAFS Analysis to Disordered Systems. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 207: 437–444, 1983. 19
- M. Carroll und J. Webster. *Solubilities of Sulfur, Noble Gases, Nitrogen, Chlorine, and Fluorine in Magmas*, volume 30. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1994. 7
- M. A. Centeno, P. Malet, I. Carrizosa, und J. A. Odriozola. Lanthanide Doped V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Structure Activity Relationship in the SCR of NOx. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(14):3310–3319, 2000. 86
- A. Daane, editor. *The Encyclopedia of the Chemical Elements*. Reinhold Book Corporation, New York, 1968. 73

## REFERENZEN

---

- P. D'Angelo, A. Di Nola, A. Filipponi, N. Pavel, und D. Roccatano. An Extended X-Ray Absorption Fine Structure Study of Aqueous Solutions by Employing Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Chemical Physics*, 100:985–994, 1994. 20
- F. De Groot und A. Kotani. *Core Level Spectroscopy of Solids*. CRC press, 2008. 25
- F. de Groot, G. Vankó, und P. Glatzel. The 1s X-Ray Absorption Pre-Edge Structures in Transition Metal Oxides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(10):104207, 2009. 87
- J. M. de Leon, J. Rehr, S. Zabinsky, und R. Albers. Ab initio Curved-Wave X-Ray-Absorption Fine Structure. *Physical Review B*, 44(9):4146–4156, 1991. 21
- A. Dietzel. Zusammenhänge zwischen Oberflächenspannung and Struktur von Glasschmelzen. *Kolloid-Zeitschrift*, 100(3):368–380, 1942. 3, 10
- D. Dobrzycki, E. Bulska, D. A. Pawlak, Z. Frukacz, und K. Woźniak. Structure of YAG Crystals Doped/Substituted with Erbium and Ytterbium. *Inorganic Chemistry*, 43:7656–7664, 2004. 28
- A. G. Emiraliev, A. and Kocharov, R. V. Bakradze, V. Karimov, und Z. I. Ahmetzhanov. The Neutron Diffraction Redefinition Of The Coordinates Of The Atoms Of Oxygen In Yttrio-Aluminum Garnet. *Kristallografiya*, 21:211–213, 1976. 28
- B. Eriksson, L. O. Larsson, L. Niinistö, und J. Valkonen. Crystal and Molecular Structure of the Undecacoordinate Complex Penta-aqua-tris(nitrato)lanthanum(III) Monohydrate. *Inorganic Chemistry*, 19:1207–1210, 1980. 28
- F. Farges. Structural Environment around  $\text{Th}^{4+}$  in Silicate Glasses: Implications for the Geochemistry of Incompatible  $\text{Me}^{4+}$  Elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55:3303–3319, 1991a. 76
- F. Farges. Structural Environment around  $\text{Th}^{4+}$  in Silicate Glasses: Implications for the Geochemistry of Incompatible  $\text{Me}^{4+}$  Elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55:3303–3319, 1991b. 9, 93
- F. Farges und G. Brown. An Empirical Model for the Anharmonic Analysis of High-Temperature XAFS Spectra of Oxide Compounds with Applications to the Coordination Environment of Ni in  $\text{NiO}$ ,  $\gamma\text{-Ni}_2\text{SiO}_4$  and Ni-bearing Na-disilicate Glass and Melt. *Chemical Geology*, 128:93–106, 1996. 19
- F. Farges, C. Ponader, und G. Brown. Structural Environments of Incompatible Elements in Silicate Glass/Melt Systems: I. Zirconium at Trace Levels. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55:1563–1574, 1991. 9, 76, 93
- F. Farges, G. Brown, G. Calas, L. Galois, und G. Waychunas. Structural Transformation in Ni-bearing  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  Glass and Melt. *Geophysical Research Letters*, 21:1931–1934, 1994. 10, 87
- F. Farges, G. Brown, A. Navrotsky, H. Gan, und J. Rehr. Coordination Chemistry of Ti (IV) in Silicate Glasses and Melts: III. Glasses and Melts from Ambient to High Temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60:3055–3065, 1996a. 10, 87, 96
- F. Farges, G. J. G. Brown, G.E., A. Navrotsky, H. Gan, und J. Rehr. Coordination Chemistry of Ti (IV) in Silicate Glasses and Melts: II. Glasses at Ambient Temperature and Pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60:3039–3053, 1996b. 4
- F. Farges, G. E. Brown, und Z. Wu. Coordination of Actinides in Silicate Melts. *Le Journal de Physique IV*, 7(C2):1009–1010, 1997. 10, 11
- F. Farges, A. Flank, P. Lagarde, und F. Tenegal. Collecting XAFS Spectra at Soft X-ray Energies in a Heated Loop Cell up to 1600 K. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12, 1999. 17
- F. Farges, R. Siewert, C. Ponader, G. Brown, M. Pichavant, und H. Behrens. Structural Environments Around Molybdenum in Silicate Glasses and Melts. II. Effect of Temperature, Pressure,  $\text{H}_2\text{O}$ , Halogens and Sulfur. *The Canadian Mineralogist*, 44(3):755–773, 2006. 10, 87
- L. B. Farhat, M. Amami, E. K. Hlil, und R. B. Hassen. Structural and Vibrational Study of C-type Doped Rare Earth Sesquioxide  $\text{Yb}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 479:594–598, 2009. 28
- A. Filipponi. EXAFS for Liquids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13:23–60, 2001. 20
- A. Filipponi, A. Di Cicco, und C. Natoli. X-Ray-Absorption Spectroscopy and n-Body Distribution Functions in Condensed Matter. I. Theory. *Physical Review B*, 52(21), 1995. 20

- L. Finkelstein, A. Postnikov, N. Efremova, und E. Kurmaev. X-ray Ce L<sub>III</sub> Absorption in CeO<sub>2</sub> and BaCeO<sub>3</sub>: Experiment and Interpretation on the Basis of LMTO Band Structure Calculations. *Materials Letters*, 14(2):115 – 118, 1992. 87
- P. Fornasini, F. Monti, und A. Sanson. On the Cumulant Analysis of EXAFS in Crystalline Solids. *Journal of Synchrotron Radiation*, 8:1214–1220, 2001. 19
- G. A. Gaetani und T. L. Grove. Partitioning of Rare Earth Elements between Clinopyroxene and Silicate Melt Crystal-Chemical Controls. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(10):1951 – 1962, 1995. 93
- P. Glatzel, M. Sikora, G. Smolentsev, und M. Fernández-García. Hard X-ray Photon-in Photon-out Spectroscopy. *Catalysis Today*, 145(3-4): 294–299, 2009. 17, 25
- V. Goldschmidt. The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks. *Journal of the Chemical Society*, pages 655–673, 1937. 5
- T. Green. Experimental Studies of Trace-Element Partitioning Applicable to Igneous Petrogenesis—Sedona 16 Years Later. *Chemical Geology*, 117:1–36, 1994. 5
- V. Haigis, M. Salanne, S. Simon, M. Wilke, und S. Jahn. Molecular Dynamics Simulations of Y in Silicate Melts and Implications for Trace Element Partitioning. *Chemical Geology*, 346:17–21, 2013. 43, 75, 93, 96, 97, 100
- S. Hart und K. Davis. Nickel Partitioning between Olivine and Silicate Melt. *Earth and Planetary Science Letters*, 40:203–219, 1978. 7
- F. Hawthorne, editor. *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*, volume 18 of *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America, 1988. 13
- R. Hazen und L. Finger. *Comparative Crystal Chemistry: Temperature, Pressure, Composition and the Variation of Crystal Structure*. John Wiley and Sons, New York, 1982. 10, 20, 23, 75, 79, 80, 81
- Z. Heiba, H. Okuyucu, und Y. S. Hascicek. X-ray Structure Determination of the Rare Earth Oxides (Er<sub>1–n</sub>Gd<sub>n</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> applying the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 35:577–580, 2002. 28
- C. Hennig. Evidence for Double-Electron Excitations in the L<sub>3</sub>-Edge X-Ray Absorption Spectra of Actinides. *Physical Review B*, 75(035120), 2007. 82
- W. Henry. Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 93:29–274, 1803. 2
- F. Holtz und W. Johannes. Maximum and Minimum Water Contents of Granitic Melts - Implications for Chemical and Physical-Properties of Ascending Magmas. *Lithos*, 32:149–159, 1994. 77
- F. Holtz, H. Behrens, D. B. Dingwell, und R. P. Taylor. Water Solubility in Aluminosilicate Melts of Haplogranite Composition at 2 kbar. *Chemical Geology*, 96(3-4):289–302, 1992. 29, 77
- W.-S. Horng und P. C. Hess. Partition Coefficients of Nb and Ta between Rutile and Anhydrous Haplogranite Melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 138(2):176–185, 2000. 94
- A. Irving. A Review of Experimental Studies of Crystal/Liquid Trace Element Partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(6):743–770, 1978. 7
- M. Karabulut, E. Metwalli, A. Wittenauer, R. Brow, G. Marasinghe, C. Booth, J. Bucher, und D. Shuh. An EXAFS Investigation of Rare-Earth Local Environment in Ultraphosphate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351:795–801, 2005. 9
- A. Kevorkov, V. Karyagin, A. I. Munchaev, E. Uyukin, N. Bolotina, T. Chernaya, K. Bagdasarov, und V. Simonov. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals: Growth, structure, and photoinduced effects. *Crystallography Reports*, 40:23–26, 1995. 28, 54
- S. Klemme und C. Dalpé. Trace-Element Partitioning Between Apatite and Carbonatite Melt. *American Mineralogist*, 88(1981):639–646, 2003. 7
- S. Klemme, J. D. Blundy, und J. W. Wood. Experimental Constraints on Major and Trace Element Partitioning during Partial Melting of Eclogite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(17):3109–3123, 2002. 7

## REFERENZEN

---

- J. Kubicki und M. Toplis. Molecular Orbital Calculations on Aluminosilicate Tricluster Molecules: Implications for the Structure of Aluminosilicate Glasses. *American Mineralogist*, 87:668–678, 2002. 4
- K. O. Kvashnina, S. M. Butorin, und P. Glatzel. Direct Study of the f-Electron Configuration in Lanthanide Systems. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(6):1265–1272, 2011. 25, 87, 89, 100
- C. Landron, L. Hennet, J. Coutures, T. Jenkins, C. Aletru, N. Greaves, A. Soper, und G. Derbyshire. Aerodynamic Laser-Heated Contactless Furnace for Neutron Scattering Experiments at Elevated Temperatures. *Review of Scientific Instruments*, 71(4):1745–1751, 2000. 29
- A. Larson und R. Von Dreele. General Structure Analysis System (GSAS). *Los Alamos National Laboratory Report*, pages 86–748, 2000. 54
- P. Lee, P.-and Citrin, P. Eisenberger, und B. Kincaid. Extended X-Ray Absorption Fine Structure—its Strengths and Limitations as a Structural Tool. *Reviews of Modern Physics*, 53(4):769–806, 1981. 19
- F. Lytle, R. Gregor, und D. Sandstrom. Measurement of Soft X-ray Absorption Spectra with a Fluorescent Ion Chamber Detector. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 226:542–548, 1984. 17
- H. Ma, S. Gao, und Y. Zupci. Crystal Structure of Gadolinium(III) Nitrate Hexahydrate. *Wuji Huaxue Xuebao*, 7:351–353, 1991. 28
- J. Marchi, D. Morais, J. Schneider, J. Bressiani, und A. Bressiani. Characterization of Rare Earth Aluminosilicate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351:863–868, 2005. 9
- H. Marquardt, S. Ganschow, und F. R. Schilling. Thermal Diffusivity of Natural and Synthetic Garnet Solid Solution Series. *Physics and Chemistry of Minerals*, 36(2):107–118, 2008. 28
- W. McIntire. Trace Element Partition Coefficients—a Review of Theory and Applications to Geology. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27:1209–1264, 1963. 1
- G. Mountjoy, J. M. Cole, T. Brennan, R. J. Newport, G. A. Sauders, und G. W. Wallidge. A Rare Earth L<sub>3</sub>-edge EXAFS and L<sub>1</sub>-edge XANES Study of Ce, Nd and Eu Phosphate Glasses and Crystals in the Composition Range from Metaphosphate to Ultraphosphate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 279:20–27, 2001. 9
- M. Munoz, P. Argoul, und F. Farges. Continuous Cauchy Wavelet Transform Analyses of EXAFS Spectra: A Qualitative Approach. *American Mineralogist*, 88(4):694–700, 2003. 24
- B. Mysen. Experimental, in situ, High-Temperature Studies of Properties and Structure of Silicate Melts relevant to Magmatic Processes. *European Journal of Mineralogy*, 7:745–766, 1995. 3
- B. Mysen. Water-Melt Interaction in Hydrous Magmatic Systems at High Temperature and Pressure. *Progress in Earth and Planetary Science*, 1(4):1–18, 2014. ISSN 2197-4284. 77
- B. Mysen und P. Richet. *Silicate Glasses and Melts - Properties and Structure*, volume 10 of *Development in Geochemistry*. Elsevier, 2005. 3, 77, 93
- B. Mysen, D. Virgo, und F. Seifert. Relationships between Properties and Structure of Aluminosilicate Melts. *American Mineralogist*, 70:88–105, 1985. 3, 4
- B. O. Mysen. Element Partitioning between Minerals and Melt, Melt Composition, and Melt Structure. *Chemical Geology*, 213:1–16, 2004. 7, 8
- B. O. Mysen und M. J. Toplis. Structural Behavior of Al<sup>3+</sup> in Peralkaline, Metaluminous, and Peraluminous Silicate Melts and Glasses at Ambient Pressure. *American Mineralogist*, 92(5-6):933–946, 2007. 78
- C. Natoli. *EXAFS and Near Edge Structure III*. Springer Proceedings. Springer-Verlag, 1984. 87, 88, 89
- D. Neuville, L. Cormier, und D. Massiot. Al Coordination and Speciation in Calcium Aluminosilicate Glasses: Effects of Composition determined by <sup>27</sup>Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy. *Chemical Geology*, 229(1):173–185, 2006. 4, 78
- A. Ohta, H. Kagi, H. Tsuno, M. Nomura, und I. Kawabe. Influence of Multi-Electron Excitation on EXAFS Spectroscopy of Trivalent Rare-Earth Ions and Elucidation of Change in Hydration Number through the Series. *American Mineralogist*, 93(8-9):1384–1392, 2008. 81

- N. Onuma, H. Higuchi, H. Wakita, und H. Nagasawa. Trace Element Partition between two Pyroxenes and the Host Lava. *Earth and Planetary Science Letters*, 5:47–51, 1968. 5
- B. Park und L. Corrales. Molecular Dynamics Simulation of  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$  Glasses. II. The clustering of  $\text{La}^{3+}$  cations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 311:107–117, 2002. 9
- L. Pauling. The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals. *Contribution from Gates Chemical Laboratory, California Institute of Technology*, 51:1010–1026, 1929. 84
- P. Peters und S. Houde-Walther. X-Ray Absorption Fine Structure Determination of the Local Environment of  $\text{Er}^{3+}$  in Glass. *Applied Physics Letters*, 70:541–543, 1997. 9
- B. Poe, P. McMillan, B. Cote, D. Massiot, und J. P. Coutures.  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Liquids: In-Situ Study by High-Temperature  $^{27}\text{Al}$  NMR Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulation. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(21):8220–8224, 1992. 4
- C. Ponader und G. Brown. Rare Earth Elements in Silicate Systems: I. Effects of Composition on the Coordination Environments of La, Gd, and Yb. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53:2893–2903, 1989. 9, 74, 75
- S. W. T. Price, N. Zonias, C.-K. Skylaris, T. I. Hyde, B. Ravel, und A. E. Russell. Fitting EXAFS Data using Molecular Dynamics Outputs and a Histogram Approach. *Physical Review B*, 85(7), 2012. 21
- S. Prowatke und S. Klemme. Effect of Melt Composition on the Partitioning of Trace Elements between Titanite and Silicate Melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69:695–709, 2005. vii, viii, xi, xii, 8, 11, 28, 29, 83, 90, 91, 92, 94, 99, 100, 101
- S. Prowatke und S. Klemme. Rare Earth Element Partitioning between Titanite and Silicate Melts: Henry's Law Revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(19):4997–5012, 2006. 76
- B. Ravel und M. Newville. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data Analysis for X-ray Absorption Spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12(4):537–541, 2005. 18, 21, 81
- J. Rehr und R. Albers. Theoretical Approaches to X-Ray Absorption Fine Structure. *Reviews of Modern Physics*, 72:621–654, 2000. 16, 21
- J. J. Rehr und A. L. Ankudinov. Progress and Challenges in the Theory and Interpretation of X-Ray Spectra. *Journal of Synchrotron Radiation*, 8:61–65, 2001. 19
- B. Ribar, N. Milinski, Z. Budovalcev, und I. KrstanoVIC. Tetraaquatri(nitrato)yttrium(III) dihydrate,  $\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Crystal Structure Communications*, 9:203–206, 1980. 28
- P. Richet und Y. Bottinga. Thermochemical Properties of Silicate Glasses and Liquids: A Review. *Reviews of Geophysics*, 24(1):1–25, 1986. 82
- P. Richet, A. Whittington, F. Holtz, H. Behrens, S. Ohlhorst, und M. Wilke. Water and the Density of Silicate Glasses. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 138:337–347, 2000. 77
- K. Rickers, W. Drube, H. Schulte-Schrepping, E. Welter, U. Brüggmann, M. Herrmann, J. Heuer, und H. Schulz-Ritter. New XAFS Facility for In-Situ Measurements at Beamline C at HASYLAB. In *American Institute of Physics (AIP) Conference Proceedings*, pages 905–907, 2007. 17
- S. Risbud, R. Kirkpatrick, A. Tagliavere, und B. Montez. Solid-state NMR Evidence of 4-, 5-, and 6-Fold Aluminum Sites in Roller-Quenched  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 70:10–12, 1987. 4, 78
- S. Rossano, A. Ramos, und J. Delaye. EXAFS and Molecular Dynamics Combined Study of  $\text{CaO - FeO - 2SiO}_2$  glass. New Insight into Site Significance in Silicate Glasses. *Europhysics Letters*, 49:597–602, 2000. 20
- F. Ryerson und P. Hess. Implications of Liquid-Liquid Distribution Coefficients to Mineral-Liquid Partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42:921–932, 1978. 8, 96
- T. Schaller und J. F. Stebbins. The Structural Role of Lanthanum and Yttrium in Aluminosilicate Glasses: A  $^{27}\text{Al}$  and  $^{17}\text{O}$  MAS NMR Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(52):10690–10697, 1998. 9

## REFERENZEN

---

- M. Schmidt, J. Connolly, D. Günther, und M. Bo-gaerts. Element Partitioning: the Role of Melt Structure and Composition. *Science*, 312:1646–1650, 2006. 8, 96
- W. Schülke. *Electron Dynamics by Inelastic X-Ray Scattering*. Oxford Univ. Press, 2007. 25
- S. Sen. Atomic Environment of High-Field Strength Nd and Al Cations as Dopants and Major Components in Silicate Glasses: a Nd L<sub>III</sub>-Edge and Al K-Edge X-Ray Absorption Study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 261:226–236, 2000. 9
- S. Sen und J. F. Stebbins. Structural Role of Nd<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup> Cations in SiO<sub>2</sub> Glass: a <sup>29</sup>Si MAS-NMR Spin-Lattice Relaxation, <sup>27</sup>Al NMR and EPR Study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 188:54–62, 1995. 9
- E. Sevillano, H. Meuth, und J. Rehr. Extended X-Ray Absorption Fine Structure Debye-Waller Factors. I. Monatomic Crystals. *Physical Review B*, 20:4908–4911, 1979. 19
- D. B. Shinn und H. A. Eick. Crystal Structure of Lanthanum Carbonate Octahydrate. *Inorganic Chemistry*, 7:1340–1345, 1968. 28
- S. Simon, M. Wilke, R. Chernikov, S. Klemme, und L. Hennet. The Influence of Composition on the Local Structure around Yttrium in Quenched Silicate Melts — Insights from EXAFS. *Chemical Geology*, 346:3–13, 2013. 83
- A. V. Soldatov, T. S. Ivanchenko, S. Della Longa, A. Kotani, Y. Iwamoto, und A. Bianconi. Crystal-Structure Effects in the Ce L<sub>3</sub>-Edge X-Ray-Absorption Spectrum of CeO<sub>2</sub>: Multiple-Scattering Resonances and Many-Body Final States. *Physical Review B*, 50:5074–5080, Aug 1994. 87
- J. Solera, J. García, und M. Proietti. Multielectron Excitations at the L Edges in Rare-Earth Ionic Aqueous Solutions. *Physical Review B*, 51(5):2678–2686, 1995. 64
- J. Stebbins, S. Kroeker, S. Keun Lee, und T. Kiczanski. Quantification of Five- and Six-Coordinated Aluminum Ions in Aluminosilicate and Fluoride-Containing Glasses by High-Field, High-Resolution <sup>27</sup>Al NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 275(1):1–6, 2000. 4, 78
- J. Stebbins, J. Oglesby, und S. Kroeker. Oxygen Tricusters in Crystalline CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (Grossite) and in Calcium Aluminosilicate Glasses: <sup>17</sup>O-NMR. *American Mineralogist*, 86:1307–1311, 2001. 4
- E. Stern. Theory of the Extended X-Ray-Absorption Fine Structure. *Physical Review B*, 10:3027–3037, 1974. 19, 73
- E. A. Stern und D. E. Sayers. Extended X-Ray-Absorption Fine-Structure Technique. III. Determination of Physical Parameters. *Physical Review B*, 11:4836–4846, 1975. 19
- E. A. Stern, P. Līvņš, und Z. Zhang. Thermal Vibration and Melting from a Local Perspective. *Physical Review B*, 43:8850–8860, 1991. 19
- J. Stevels. Le verre considéré comme polymère. *Verres Réfract*, 7:91–104, 1953. 3
- J. Stevels. Networks in glass and other polymers. *Glass Industries*, 35:657–662, 1954. 3
- V. Swamy, N. Dubrovinskaya, und L. Dubrovinsky. High-Temperature Powder X-Ray Diffraction of Yttria to Melting Point. *Journal of Materials Research*, 14(02):456–459, 1999. 54, 56, 79
- G. Tammann. Über die Kristallisationsgeschwindigkeit II. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 26: 307–316, 1898a. 2
- G. Tammann. Über die Abhängigkeit der Zahl der Kerne, welche sich in verschiedenen unterkühlten Flüssigkeiten bilden, von der Temperatur. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 28:441–479, 1898b. 2
- B. Teo. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*. Inorganic Chemistry Concepts. Springer, Berlin, 1986. 19
- L. Thompson und J. Stebbins. Non-Bridging Oxygen and High-Coordinated Aluminum in Meta-luminous and Peraluminous Calcium and Potassium Aluminosilicate Glasses: High-Resolution <sup>17</sup>O and <sup>27</sup>Al MAS NMR Results. *American Mineralogist*, 96(5-6):841–853, 2011. 4
- M. Toplis und A. Corgne. An Experimental Study of Element Partitioning between Magnetite, Clinopyroxene and Iron-bearing Silicate Liquids with Particular Emphasis on Vanadium. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 144:22–37, 2002. 7

- J. A. Tossell und J. Horbach. O Triclusters Revisited: Classical MD and Quantum Cluster Results for Glasses of Composition  $(Al_2O_3)_2(SiO_2)$ . *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(5):1794–1797, 2005. 4
- L. Tröger, D. Arvanitis, K. Baberschke, H. Michaelis, U. Grimm, und E. Zschech. Full Correction of the Self-Absorption in Soft-Fluorescence Extended X-Ray-Absorption Fine Structure. *Physical Review B*, 46(6):3283–3289, 1992. 14, 18
- W. Van Westrenen, J. Blundy, und B. Wood. Crystal-chemical controls on trace element partitioning between garnet and anhydrous silicate melt. *American Mineralogist*, 84:838–847, 1999. 7, 96
- W. van Westrenen, B. Wood, und J. Blundy. A Predictive Thermodynamic Model of Garnet–Melt Trace Element Partitioning. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142:219–234, 2001. 7, 96, 97
- B. Warren. The Diffraction of X-Rays in Glass. *Physical Review*, 45(10):657–661, 1934. 3
- B. Warren und A. Pincus. Atomic Consideration Of Immiscibility In Glass Systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 23(10):301–304, 1940. 3
- B. Warren, H. Krutter, und O. Morningstar. Fourier Analysis of X-Ray Patterns of Vitreous  $SiO_2$  and  $B_2O_3$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 19: 202–206, 1936. 3
- E. Watson. Two-liquid Partition Coefficients: Experimental Data and Geochemical Implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 56:119–134, 1976. 8, 96
- E. Welter, G. Machek, P. and Dräger, U. Brüggmann, und M. Fröba. A New X-Ray Spectrometer with Large Focusing Crystal Analyzer. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12(4):448–454, 2005. 26
- J. C. White. Trace-Element Partitioning between Alkali Feldspar and Peralkalic Quartz Trachyte to Rhyolite Magma. Part II: Empirical Equations for Calculating Trace-Element Partition Coefficients of Large-Ion Lithophile, High Field-Strength, and Rare-Earth Elements. *American Mineralogist*, 88 (2-3):330–337, 2003. 94
- H. Wiedemann. *Particle Accelerator Physics*. Springer, 3 edition, 2007. 16
- M. Wilding, Y. Badyal, und A. Navrotsky. The Local Environment of Trivalent Lanthanide Ions in Sodium Silicate Glasses: A Neutron Diffraction Study using Isotopic Substitution. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(52-54):4792–4800, 2007. 9
- M. Wilke, F. Farges, P. E. Petit, G. E. Brown, und F. Martin. Oxidation State and Coordination of Fe in Minerals: An Fe K-XANES Spectroscopic Study. *American Mineralogist*, 86:714–730, 2001. 86
- M. Wilke, G. M. Partzsch, R. Bernhardt, und D. Lattard. Determination of the Iron Oxidation State in Basaltic Glasses using XANES at the K-Edge. *Chemical Geology*, 213(1-3):71–87, 2004. 86
- M. Wilke, C. Schmidt, F. Farges, V. Malavergne, L. Gautron, A. Simionovici, M. Hahn, und P. Petit. Structural Environment of Iron in Hydrous Aluminosilicate Glass and Melt-Evidence from X-ray Absorption Spectroscopy. *Chemical Geology*, 229 (1-3):144–161, 2006. 86
- M. Wilke, F. Farges, G. M. Partzsch, C. Schmidt, und H. Behrens. Speciation of Fe in Silicate Glasses and Melts by in-situ XANES Spectroscopy. *American Mineralogist*, 92:44–56, 2007. 86, 87
- B. J. Wood und J. D. Blundy. A Predictive Model for Rare Earth Element Partitioning between Clinopyroxene and Anhydrous Silicate Melt. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 129:166–181, 1997. 7, 96, 97
- V. Yagemann und G. Mateveev. Thermal Capacity of Glasses in the  $SiO_2$ - $Na_2O$ - $2SiO_2$  System. *Soviet Journal of Glass Physics and Chemistry*, 8:168–175, 1982. 82
- A. Yevick und A. I. Frenkel. Effects of Surface Disorder on EXAFS Modeling of Metallic Clusters. *Physical Review B*, 81(11), 2010. 21
- S. Zabinsky, A. Rehr, J.J. and Ankudinov, und R. Albers. Multiple-Scattering Calculations of X-Ray-Absorption Spectra. *Physical Review B*, 52:2995–3009, 1995. 21
- W. Zachariasen. The Atomic Arrangement in Glass. *Journal of the American Chemical Society*, pages 3841–3851, 1932. 2
- W. H. Zachariasen. Die Kristallstruktur der A-Modifikation von den Sesquioxiden der seltenen Erdmetalle. ( $La_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ )

## REFERENZEN

---

- . *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 123:134–150, 1926. 28
- E. Zen. Aluminum Enrichment in Silicate Melts by Fractional Crystallization: some Mineralogic and Petrographic Constraints. *Journal of Petrology*, 27: 1095–1117, 1986. 4

# Anhang A

## Tabellen

### A.1 Mikrosonde

**Tabelle A.1:** Hauptelement Zusammensetzung und Spurenelementgehalt (La,Yb) (M%) der PK-Gläser mit berechneter ASI-Norm. Die Standardabweichung wird in Klammern angegeben

Komp.	ASI200	ASI220	ASI240	ASI250	ASI260	ASI280
K <sub>2</sub> O	0.93 (0.07)	1.08 (0.07)	1.30 (0.07)	1.38 (0.09)	1.36 (0.09)	1.23 (0.07)
Na <sub>2</sub> O	11.69 (0.33)	11.23 (0.36)	10.35 (0.29)	9.61(0.32)	8.54 (0.36)	5.88 (0.29)
CaO	11.00 (0.18)	8.78 (0.18)	6.23 (0.14)	5.25 (0.16)	5.35 (0.14)	8.91 (0.24)
TiO <sub>2</sub>	12.66 (0.26)	8.87 (0.20)	4.70 (0.15)	3.25 (0.16)	3.33 (0.11))	4.61 (0.15)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.89 (0.14)	9.51 (0.16)	15.03 (0.25)	17.47 (0.21)	19.62 (0.20)	20.81 (0.24)
SiO <sub>2</sub>	58.22 (0.48)	59.95 (0.47)	62.19 (0.42)	62.31 (0.51)	61.94 (0.40)	58.05 (0.38)
ASI	0.122	0.26	0.505	0.651	0.778	0.765
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.49 (0.03)	0.50 (0.03)	0.43 (0.01)	0.46 (0.01)	0.50 (0.02)	0.48 (0.03)
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.49 (0.02)	0.50 (0.03)	0.49 (0.02)	0.52 (0.02)	0.51 (0.02)	0.45 (0.03)

## A. TABELLEN

**Tabelle A.2:** Hauptelement- und Spurenelementgehalt (Gd,Y) (M%) der PK-Gläser mit berechneter ASI-Norm, Die Standardabweichung wird in Klammern angegeben.

Komp.	ASI200	ASI220	ASI240	ASI250	ASI260	ASI280
K <sub>2</sub> O	0.90 (0.07)	1.06 (0.07)	1.30 (0.07)	1.38 (0.09)	1.31 (0.08)	1.18 (0.06)
Na <sub>2</sub> O	11.55 (0.33)	11.01 (0.32)	10.35 (0.29)	9.61 (0.32)	8.34 (0.32)	5.72 (0.23)
CaO	10.78 (0.20)	8.55 (0.19)	6.23 (0.14)	5.25 (0.16)	5.20 (0.13)	8.70 (0.21)
TiO <sub>2</sub>	11.81 (0.20)	8.22 (0.20)	4.70 (0.15)	3.25 (0.16)	3.06 (0.13)	4.31 (0.15)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.78 (0.12)	9.32 (0.15)	15.03 (0.25)	17.47 (0.21)	19.06 (0.15)	20.43 (0.20)
SiO <sub>2</sub>	58.29 (0.42)	60.39 (0.36)	62.19 (0.42)	62.31 (0.51)	61.70 (0.44)	58.20 (0.38)
ASI	0.121	0.268	0.505	0.651	0.775	0.771
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.57 (0.02)	0.55 (0.09)	0.49 (0.02)	0.52 (0.02)	0.54 (0.01)	0.50 (0.01)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.57 (0.04)	0.58 (0.04)	0.43 (0.01)	0.46 (0.01)	0.49 (0.04)	0.50 (0.04)

**Tabelle A.3:** Hauptelement- und Spurenelementgehalt (La, Gd) (M%) der HBP-Gläser mit berechneter ASI-Norm, Die Standardabweichung wird in Klammern angegeben.

Komp.	AnDi	AbDi
Na <sub>2</sub> O	0.06 (0.01)	10.94 (0.22)
CaO	23.18 (0.13)	0.71 (0.05)
MgO	10.41 (0.08)	0.34 (0.04)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.34 (0.09)	19.54 (0.25)
SiO <sub>2</sub>	49.58 (0.27)	68.33 (0.49)
ASI	0.36	1.01
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.39 (0.02)	0.44 (0.03)
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.43 (0.02)	0.5 (0.03)

**Tabelle A.4:** Hauptelement- und Spurenelementgehalt (Y, Yb) (M%) der HBP-Gläser mit berechneter ASI-Norm, Die Standardabweichung wird in Klammern angegeben.

Komp.	AnDi	AbDi
Na <sub>2</sub> O	0.08 (0.02)	10.98 (0.25)
CaO	23.15 (0.15)	0.68 (0.06)
MgO	10.59 (0.10)	0.33 (0.04)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.54 (0.11)	19.66 (0.23)
SiO <sub>2</sub>	49.99 (0.22)	68.51 (0.58)
ASI	0.368	1.010
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.42 (0.01)	0.48 (0.04)
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.45 (0.03)	0.52 (0.05)

**Tabelle A.5:** Hauptelement- und Spurenelementgehalt (Y) (M%) der CAS-Gläser mit berechneter ASI-Norm, Die Standardabweichung wird in Klammern angegeben.

Komp.	CaSiO <sub>3</sub>	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
CaO	48.28 (0.20)	38.05 (0.19)	20.79 (0.14)
SiO <sub>2</sub>	51.05 (0.27)	39.17 (0.22)	42.10 (0.21)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	22.18 (0.14)	36.50 (0.16)
ASI	0	0.320	0.962
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.59 (0.02)	0.61 (0.02)	0.61 (0.02)

**Tabelle A.6:** Hauptelement- und Spurenelementgehalt (La, Gd) (M%) der trocken HPG-Gläser mit berechneter ASI-Norm, Die Standardabweichung wird in Klammern angegeben.

Komp.	HPG08	HPG10	HPG16
K <sub>2</sub> O	4.18 (0.19)	3.59 (0.21)	2.36 (0.11)
Na <sub>2</sub> O	4.98 (0.17)	4.28 (0.22)	2.77 (0.15)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.43 (0.19)	12.53 (0.20)	12.92 (0.28)
SiO <sub>2</sub>	76.68 (0.52)	77.36 (1.13)	80.11 (0.49)
ASI	0.977	1.147	1.817
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47 (0.03)	0.44 (0.04)	0.47 (0.03)
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47 (0.03)	0.43 (0.05)	0.47 (0.02)

**Tabelle A.7:** Hauptelement- und Spurenelementgehalt (Y) (M%) der trocken HPG-Gläser mit berechneter ASI-Norm, Die Standardabweichung wird in Klammern angegeben.

Komp.	HPG08	HPG10	HPG16
K <sub>2</sub> O	4.39 (0.16)	3.86 (0.21)	2.35 (0.11)
Na <sub>2</sub> O	5.39 (0.14)	4.63 (0.13)	2.95 (0.15)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.74 (0.17)	12.81 (0.17)	13.20 (0.19)
SiO <sub>2</sub>	77.48 (0.79)	78.70 (0.52)	81.50 (0.50)
ASI	0.935	1.086	1.785
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.45 (0.02)	0.46 (0.01)	0.44 (0.01)

**Tabelle A.8:** Hauptelement- und Spurenelementgehalt (Yb) (M%) der trocken HPG-Gläser mit berechneter ASI-Norm, Die Standardabweichung wird in Klammern angegeben.

Komp.	HPG08	HPG10	HPG18
K <sub>2</sub> O	4.6 (0.07)	4.05 (0.08)	2.56 (0.05)
Na <sub>2</sub> O	4.79 (0.14)	4.41 (0.09)	2.68 (0.18)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.59 (0.13)	12.7 (0.16)	12.82 (0.23)
SiO <sub>2</sub>	75.89 (0.28)	76.78 (0.29)	79.73 (0.32)
ASI	0.979	1.091	1.786
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.56 (0.06)	0.54 (0.06)	0.56 (0.06)

## A. TABELLEN

**Tabelle A.9:** Hauptelement- und Spurenelementgehalt (Y) sowie Wassergehalt (M%) der wasserhaltigen HPG-Gläser mit berechneter ASI-Norm, Die Standardabweichung wird in Klammern angegeben.

Komp.	HPG08+H <sub>2</sub> O	HPG10+H <sub>2</sub> O	HPG16+H <sub>2</sub> O
K <sub>2</sub> O	4.21 (0.16)	3.98 (0.21)	2.25 (0.11)
Na <sub>2</sub> O	5.16 (0.14)	4.41 (0.13)	2.83 (0.15)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.21 (0.17)	12.22 (0.17)	12.65 (0.19)
SiO <sub>2</sub>	74.26 (0.79)	75.10 (0.52)	78.07 (0.50)
ASI	0.936	1.057	1.784
H <sub>2</sub> O	4.16 (0.77)	4.58 (0.63)	4.2 (0.55)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.43 (0.43)	0.44 (0.01)	0.42 (0.01)

**Tabelle A.10:** Hauptelement- und Spurenelementgehalt (Yb) sowie Wassergehalt (M%) der wasserhaltigen HPG-Gläser mit berechneter ASI-Norm, Die Standardabweichung wird in Klammern angegeben.

Komp.	HPG08+H <sub>2</sub> O	HPG10+H <sub>2</sub> O	HPG16+H <sub>2</sub> O
K <sub>2</sub> O	4.44 (0.1)	3.82 (0.08)	2.46 (0.06)
Na <sub>2</sub> O	4.56 (0.13)	4.1 (0.1)	2.67 (0.07)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.96 (0.12)	12.01 (0.13)	12.33 (0.12)
SiO <sub>2</sub>	73.01 (0.28)	73.76 (0.3)	76.37 (0.25)
ASI	0.972	1.104	1.748
H <sub>2</sub> O	5.41 (0.37)	5.77 (0.41)	5.66 (0.3)
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.54 (0.07)	0.54 (0.07)	0.51 (0.06)

**Tabelle A.11:** Hauptelement- und Spurenelementgehalt (Gd) sowie Wassergehalt (M%) der wasserhaltigen HPG-Gläser mit berechneter ASI-Norm, Die Standardabweichung wird in Klammern angegeben.

Komp.	HPG08+H <sub>2</sub> O	HPG10+H <sub>2</sub> O	HPG16+H <sub>2</sub> O
K <sub>2</sub> O	4.32 (0.16)	3.46 (0.21)	2.22 (0.11)
Na <sub>2</sub> O	4.27 (0.14)	4.43 (0.13)	2.81 (0.15)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.34 (0.12)	12.41 (0.17)	12.63 (0.19)
SiO <sub>2</sub>	74.75 (0.78)	75.36 (0.53)	78.42 (0.50)
ASI	1.055	1.125	1.801
H <sub>2</sub> O	4.31 (0.37)	4.47 (0.41)	4.11 (0.3)
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.45 (0.07)	0.46 (0.01)	0.44 (0.01)

**Tabelle A.12:** Hauptelement- und Spurenelement-Gehalt (Y) (M%) der untersuchten Gläser vor dem Hochtemperatur Experiment, Die Standardabweichung wird in Klammern angegeben

Komp.	NS3	Albit	ASI200	ASI260
K <sub>2</sub> O	-	-	0.90 (0.06)	1.35 (0.06)
Na <sub>2</sub> O	24.92 (0.36)	11.93 (0.38)	11.35 (0.16)	8.65 (0.20)
CaO	-	-	10.58 (0.16)	4.85 (0.10)
TiO <sub>2</sub>	-	-	12.03 (0.18)	3.11 (0.11)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	19.72 (0.21)	4.77 (0.11)	18.64 (0.19)
SiO <sub>2</sub>	72.85 (0.47)	66.65 (0.50)	57.6 (0.20)	61.07 (0.37)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.24 (0.10)	2.08 (0.08)	2.15 (0.05)	1.95 (0.05)

**Tabelle A.13:** Hauptelement- und Spurenelement-Gehalt (Y) (M%) der untersuchten Gläser vor dem Hochtemperatur Experiment, Die Standardabweichung wird in Klammern angegeben.

Komp,	NS3	Albit	ASI200	ASI260
K <sub>2</sub> O	-	-	0.86 (0.05)	1.28 (0.07)
Na <sub>2</sub> O	22.09 (0.41)	11.18 (0.27)	11.34 (0.26)	8.56 (0.20)
CaO	-	-	10.59 (0.14)	5.28 (0.09)
TiO <sub>2</sub>	-	-	12.02 (0.23)	3.10 (0.10)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	19.72 (0.14)	4.92 (0.10)	19.07 (0.19)
SiO <sub>2</sub>	74.51 (0.38)	67.16 (0.39)	57.85 (0.34)	60.39 (0.36)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.49 (0.06)	2.26 (0.04)	2.20 (0.05)	2.37 (0.07)

## A.2 Kristallstrukturdaten

**Tabelle A.14:** Liste der SEE-O Bindungslängen für die erste Koordinationsschale, mittels der Software CrystalMaker und den Kristallstrukturen aus der ICSD bestimmt.

Modellsubstanz	Gitterposition	Bindungsabstand [ $\text{\AA}$ ]	Abweichung [ $\text{\AA}$ ]		
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	Gd1	2.3456	0.0163		
		2.3456	0.0163		
		2.3456	0.0168		
		2.3456	0.0168		
		2.3456	0.0168		
		2.3456	0.0168		
	Gd2	2.2688	0.0163		
		2.2688	0.0163		
		2.3208	0.0172		
		2.3208	0.0172		
		2.3912	0.0166		
		2.3912	0.0166		
		Mittelwert		2.3363	0.0167
		$\text{GdN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Gd1	1.9251	0.1140
2.1489	0.0468				
2.3768	0.0811				
2.3842	0.0525				
2.3963	0.0353				
2.5134	0.0370				
2.5465	0.1210				
2.5887	0.1573				
2.7173	0.1100				
Mittelwert				2.3997	0.0839

**Tabelle A.15:** Liste der SEE-O Bindungslängen für die erste Koordinationsschale, mittels der Software CrystalMaker und den Kristallstrukturen aus der ICSD bestimmt.

Modellsubstanz	Gitterposition	Bindungsabstand [Å]	Abweichung [Å]
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La1	2.1430	0.1490
		2.1432	0.1682
		2.1433	0.1098
		2.9075	0.1240
		2.9077	0.1817
		2.9078	0.1962
Mittelwert		2.5254	0.1500
LaN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> *6H <sub>2</sub> O	La1	2.5266	0.0375
		2.5544	0.0432
		2.5597	0.0599
		2.5847	0.0621
		2.6167	0.0374
		2.6594	0.0419
		2.6681	0.0392
		2.6869	0.0471
2.6990	0.0287		
Mittelwert		2.6173	0.0441
LaC <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	La1	2.5196	0.0189
		2.5196	0.0189
		2.5426	0.0182
		2.5426	0.0182
		2.6245	0.0174
		2.6245	0.0174
		2.6599	0.0176
		2.6599	0.0176
	La2	2.7328	0.0183
		2.7328	0.0183
		2.5294	0.0174
		2.5294	0.0174
		2.5373	0.0182
		2.5373	0.0182
		2.5536	0.0191
		2.5536	0.0191
2.6220	0.0193		
2.6220	0.0193		
2.7409	0.0183		
2.7409	0.0183		
Mittelwert		2.6063	0.0183

## A. TABELLEN

---

**Tabelle A.16:** Liste der SEE-O Bindungslängen für die erste Koordinationsschale, mittels der Software CrystalMaker und den Kristallstrukturen aus der ICSD bestimmt.

Modellsubstanz	Gitterposition	Bindungsabstand [Å]	Abweichung [Å]		
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb1	2.2390	0.0048		
		2.2390	0.0049		
		2.2390	0.0048		
		2.2390	0.0049		
		2.2390	0.0050		
		2.2390	0.0050		
	Yb2	2.2030	0.0051		
		2.2030	0.0051		
		2.2492	0.0057		
		2.2492	0.0057		
		2.2990	0.0056		
		2.2990	0.0056		
		Mittelwert		2.2447	0.0052
		Yb <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Yb1	2.2823	0.0018
2.2823	0.0018				
2.2823	0.0018				
2.2823	0.0018				
2.4106	0.0018				
2.4106	0.0018				
2.4106	0.0018				
2.4106	0.0018				
Mittelwert				2.3465	0.0018

**Tabelle A.17:** Liste der SEE-O Bindungslängen für die erste Koordinationsschale, mittels der Software CrystaMmaker und den Kristallstrukturen aus der ICSD bestimmt.

Modellsubstanz	Gitterposition	Bindungsabstand [Å]	Abweichung [Å]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y1	2.2427	0.0026
		2.2427	0.0026
		2.2724	0.0029
		2.2724	0.0029
		2.3307	0.0030
		2.3307	0.0030
	Y2	2.2801	0.0022
		2.2801	0.0021
		2.2801	0.0022
		2.2801	0.0021
2.2801		0.0021	
Mittelwert	2.2810	0.0025	
YN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> *6H <sub>2</sub> O	Y1	2.3334	0.0437
		2.3534	0.0302
		2.3544	0.1277
		2.3681	0.0796
		2.4399	0.0178
		2.4579	0.0558
		2.4992	0.0495
		2.5052	0.0394
2.5495	0.0882		
Mittelwert	2.4290	0.0591	
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Y1	2.3029	0.0024
		2.3029	0.0024
		2.3029	0.0025
		2.3029	0.0025
		2.4383	0.0029
		2.4383	0.0031
		2.4383	0.0029
Mittelwert	2.3706	0.0027	

## A. TABELLEN

### A.3 XANES-Fits

**Tabelle A.18:** Absolute und relative Positionen der Vorkante, Hauptkante und der ersten EXAFS-Oszillation die mittel des Fit der HR-La-XANES Spektren für die einzelnen Zusammensetzungen ermittelt wurden. Alle Werte sind in eV angeben. Die Standardabweichung der ermittelten Werte liegt bei  $\pm 0.2$  eV.

	ASI200	ASI260	AnDi	AbDi	HPG08	HPG10	HPG16	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LaN <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	La <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O <sub>9</sub>
Vorkante	5484.1	5484.5	5484.5	5484.1	5484	5484.1	5484.1	5484.1	5484.3	5484.1
$\Delta \frac{\text{Hauptkante}}{\text{Vorkante}}$	6.4	6	6.3	6.3	6.2	6.1	6.4	6.7	6.9	6.8
Hauptkante	5490.5	5490.5	5490.5	5490.4	5490.2	5490.2	5490.5	5490.8	5491.2	5490.9
$\Delta \frac{\text{EXAFS}}{\text{Hauptkante}}$	31.5	30.6	31.5	30.3	31.8	31.6	31.1	31	29.4	29.4
EXAFS	5522	5521.1	5522	5520.7	5522	5521.8	5521.6	5521.8	5520.6	5520.3

**Tabelle A.19:** Absolute und relative Positionen der Vorkante, Hauptkante und der ersten EXAFS-Oszillation die mittel des Fit der HR-Gd-XANES Spektren für die einzelnen Zusammensetzungen ermittelt wurden. Alle Werte sind in eV angeben. Die Standardabweichung der ermittelten Werte liegt bei  $\pm 0.2$  eV.

	ASI200	ASI260	AnDi	AbDi	HPG08	HPG10	HPG16	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GdN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> *6H <sub>2</sub> O
Vorkante	7242.7	7242.3	7242.6	7242.6	7242.7	7242.7	7242.8	7242.4	7242.8
$\Delta \frac{\text{Hauptkante}}{\text{Vorkante}}$	8.2	8.3	8.1	7.9	6.8	8.2	8.2	8.5	8.1
Hauptkante	7250.9	7250.6	7250.7	7250.5	7250.7	7250.5	7250.6	7250.9	7250.9
$\Delta \frac{\text{EXAFS}}{\text{Hauptkante}}$	36.5	36.1	36.1	35.8	35.9	35.3	34.3	36	32.5
EXAFS	7287.4	7286.7	7286.8	7286.3	7286.6	7285.8	7284.9	7286.9	7283.4

**Tabelle A.20:** Absolute und relative Positionen der Vorkante, Hauptkante und der ersten EXAFS Oszillation die mittel des Fit der HR-Yb-XANES Spektren für die einzelnen Zusammensetzungen ermittelt wurden. Alle Werte sind in eV angeben. Die Standardabweichung der ermittelten Werte liegt bei  $\pm 0.2$  eV.

	ASI200	ASI260	AnDi	AbDi	HPG08	HPG10	HPG16	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
Vorkante	8931.1	8931.7	8932.2	-	-	-	-	8931.5	8931.1
$\Delta \frac{\text{Hauptkante}}{\text{Vorkante}}$	9.2	9.2	8.1					7.4	8.4
Hauptkante	8940.3	8940.9	8940.3	8940.4	8490.2	8490.3	8940.3	8938.9	8939.5
$\Delta \frac{\text{EXAFS}}{\text{Hauptkante}}$	44.1	37.1	42	37.6	493.3	490.8	39.2	40.4	38.7
Exafs	8984.4	8978	8982.3	8978	8983.5	8981.1	8979.5	8979.3	8978.2

## A.4 EXAFS-Fits

### A.4.1 Y-EXAFS

**Tabelle A.21:** Lokale Strukturparameter für Y in den Modellsubstanzen, die mittels der kumulanten Expansion bzw. des Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale und der kumulanten Expansion für die weiteren Koordinationsschale bestimmt wurden. Die Standardabweichung der Werte wird in Klammern angezeigt und \* markiert die Werte die während des Fits fixiert wurden.

Parameter	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Gauß	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Histo	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> - Gauß	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> - Histo	
R-Faktor	0.014	0.011	0.008	0.010	
red. $\chi^2$	279.53	248.43	165.4	189.6	
$\Delta E_0$ [eV]	-1.4*	-1.2*	1.1*	-1.4*	
N <sub>Y-O</sub>	6*	6*	8*	8*	
R <sub>Y-O</sub> [Å]	2.28 (0.01)	2.28 (0.01)	2.37 (0.01)	2.38 (0.01)	
$\sigma^2_{Y-O}$	0.005 (0.001)	-	0.004 (0.001)	-	
$\sigma_{Y-O}$	-	0.080 (0.005)	-	0.110 (0.004)	
$\beta_{Y-O}$	-	0.50 (0.35)	-	0.40 (0.01)	
N <sub>Y-Y1</sub>	6*	6*	N <sub>Y-Al121</sub>	3*	3*
R <sub>Y-O</sub> [Å]	3.53 (0.01)	3.53 (0.01)	R <sub>Y-Al121</sub>	3.03 (0.03)	3.02 (0.01)
$\sigma^2_{Y-Y1}$	0.004 (0.001)	0.004 (0.001)	$\sigma^2_{Y-Al121}$	0.005 (0.001)	0.005 (0.001)
N <sub>Y-Y2</sub>	6*	6*	N <sub>Y-Al11</sub>	4*	4*
R <sub>Y-Y2</sub> [Å]	4.00 (0.01)	4.00 (0.01)	R <sub>Y-Al11</sub>	3.38 (0.02)	3.36 (0.01)
$\sigma^2_{Y-Y2}$	0.007 (0.001)	0.008 (0.001)	$\sigma^2_{Y-Al11}$	0.005 (0.001)	0.005 (0.001)
N <sub>Y-O1</sub>	6*	6*	N <sub>Y-Al122</sub>	3*	3*
R <sub>Y-O1</sub> [Å]	4.48 (0.02)	4.46 (0.02)	R <sub>Y-Al122</sub>	3.71 (0.03)	3.68 (0.01)
$\sigma^2_{Y-O1}$	0.004 (0.001)	0.004 (0.004)	$\sigma^2_{Y-Al122}$	0.005 (0.001)	0.005 (0.001)
N <sub>Y-O2</sub>	6*	6*	N <sub>Y-Y1</sub>	4*	4*
R <sub>Y-O2</sub> [Å]	4.15 (0.02)	4.15 (0.01)	R <sub>Y-Y1</sub>	3.69 (0.01)	3.68 (0.01)
$\sigma^2_{Y-O2}$	0.002 (0.002)	0.005 (0.004)	$\sigma^2_{Y-Y1}$	0.004 (0.001)	0.005 (0.001)
N <sub>Y-Y3</sub>	6*	6*	N <sub>Y-O1</sub>	8*	8*
R <sub>Y-Y3</sub> [Å]	5.33 (0.01)	5.33(0.01)	R <sub>Y-O1</sub>	3.88 (0.05)	3.82 (0.01)
$\sigma^2_{Y-Y3}$	0.007 (0.001)	0.007 (0.001)	$\sigma^2_{Y-O1}$	0.002 (0.001)	0.003 (0.002)

## A. TABELLEN

**Tabelle A.22:** Lokale Strukturparameter von Y in den PK-Gläsern, die mittels des Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale und der kumulanten Expansion für die weiteren zweite Koordinationsschalen bestimmt wurden. Die Standardabweichung der Werte wird in Klammern angezeigt und \* markiert die Werte die während des Fits fixiert wurden.

Parameter	ASI200	ASI220	ASI240	ASI250	ASI260	ASI280
R-Faktor	0.006	0.004	0.008	0.001	0.011	0.007
red. $\chi^2$	39.2	8.2	47.5	16.7	33.8	3.2
$\Delta E_0$ [eV]	-2.2*	-3.4*	-0.8*	-1.3*	-1.0*	-1.3*
$N_{Y-O}$	6*	6*	6*	6*	7*	8*
$R_{Y-O}$ [Å]	2.27 (0.01)	2.27 (0.01)	2.27 (0.01)	2.27 (0.01)	2.32 (0.01)	2.40 (0.02)
$\sigma_{Y-O}$	0.093 (0.004)	0.098 (0.003)	0.100 (0.004)	0.108 (0.004)	0.148 (0.010)	0.206 (0.023)
$\beta_{Y-O}$	0.04 (0.01)	0.04 (0.01)	0.41 (0.24)	0.44 (0.22)	0.84 (0.16)	1.00 (0.16)
$N_{Y-Si}$	2*	2*	3*	2*	2*	1*
$R_{Y-Si}$ [Å]	3.83 (0.04)	3.85 (0.03)	3.83 Å (0.07)	3.80 (0.03)	3.52 (0.05)	3.65 (0.02)
$\sigma^2_{Y-Si}$	0.008 (0.002)	0.007 (0.001)	0.016 (0.003)	0.009 (0.002)	0.011 (0.003)	0.004 (0.001)
$C_{3Y-Si}$	0.008 (0.001)	0.009 (0.001)	0.008 (0.002)	0.007 (0.001)	0.002 (0.001)	0.004 (0.001)
$N_{Y-Na}$	4*	3*	3*	2*	2*	4*
$R_{Y-Na}$ [Å]	3.57 (0.04)	3.57 (0.03)	3.57 (0.05)	3.54 (0.0)	2.60 (0.04)	2.89 (0.02)
$\sigma^2_{Y-Na}$	0.011 (0.001)	0.009 (0.001)	0.010 (0.002)	0.008 (0.002)	0.011 (0.003)	0.017 (0.002)
$C_{3Y-Na}$	0.001 (0.001)	-0.001 (0.001)	-0.001 (0.001)	-0.001 (0.001)	-0.005 (0.001)	0.006 (0.001)

**Tabelle A.23:** Lokale Strukturparameter von Y in den CAS-Gläsern, die mittels des Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale und der kumulanten Expansion für die weiteren zweite Koordinationsschalen bestimmt wurden. Die Standardabweichung der Werte wird in Klammern angezeigt und \* markiert die Werte die während des Fits fixiert wurden.

Parameter	CaSiO <sub>3</sub>	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	CaAl <sub>2</sub> Ai <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
R-Faktor	0.006	0.006	0.006
red. $\chi^2$	39.2	27.0	43.5
$\Delta E_0$ [eV]	-2.2*	-1.6 *	-1.0*
$N_{Y-O}$	6.2*	6.6*	6.9*
$R_{Y-O}$ [Å]	2.28 (0.01)	2.31 (0.01)	2.34 (0.01)
$\sigma_{Y-O}$	0.105 (0.003)	0.124 (0.005)	0.152 (0.009)
$\beta_{Y-O}$	0.40 (0.12)	0.64 (0.13)	0.68 (0.15)
$N_{Y-Ca}$	1*	2*	4*
$R_{Y-Ca}$ [Å]	2.90 (0.04)	2.91 (0.03)	2.99 (0.05)
$\sigma^2_{Y-Ca}$	0.011 (0.001)	0.016 (0.002)	0.022 (0.003)
$C_{3Y-Ca}$	-0.001 (0.001)	-0.001 (0.001)	0.001 (0.001)
$N_{Y-Si}$	2*	2*	3*
$R_{Y-Si}$ [Å]	3.40 (0.03)	3.40 (0.05)	3.57 (0.05)
$\sigma^2_{Y-Ca} C3$	0.013 (0.002)	0.014 (0.002)	0.015 (0.002)
$C_{3Y-Ca}$	-0.002 (0.001)	-0.003 (0.001)	0.002 (0.001)

**Tabelle A.24:** Lokale Strukturparameter von Y in den HPB-Gläsern, die mittels des Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale und der kumulanten Expansion für die weiteren zweite Koordinationsschalen bestimmt wurden. Die Standardabweichung der Werte wird in Klammern angezeigt und \* markiert die Werte die während des Fits fixiert wurden.

Parameter	An <sub>42</sub> Di <sub>58</sub>	Ab <sub>97</sub> Di <sub>3</sub>
R-Faktor	0.011	0.011
red. $\chi^2$	7.6	3.2
$\Delta E_0$ [eV]	-0.8*	1.9*
$N_{Y-O}$	6*	7*
$R_{Y-O}$ [Å]	2.27 (0.02)	2.35 (0.02)
$\sigma_{Y-O}$	0.129 (0.009)	0.230 (0.022)
$\beta_{Y-O}$	0.39 (0.01)	1.31 (0.05)
$N_{Y-Si}$	3*	3*
$R_{Y-Si}$ [Å]	4.07 (0.07)	4.02 (0.80)
$\sigma^2_{Y-Si}$	0.006 (0.002)	0.006 (0.017)
$C_{3Y-Si}$	0.011 (0.001)	0.121 (0.041)
$N_{Y-Na}$	3*	4*
$R_{Y-Na}$ [Å]	3.2 (0.05)	3.59 (0.06)
$\sigma^2_{Y-Na}$	0.008 (0.002)	0.014 (0.002)
$C_{3Y-Na}$	0.001 (0.001)	0.004 (0.002)

**Tabelle A.25:** Lokale Strukturparameter von Y in den HPG-Gläsern, die mittels des Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale und der kumulanten Expansion für die weiteren zweite Koordinationsschalen bestimmt wurden. Die Standardabweichung der Werte wird in Klammern angegeben und \* markiert die Werte die während des Fits fixiert wurden.

Parameter	HPG08	HPG08+H <sub>2</sub> O	HPG10	HPG10+H <sub>2</sub> O	HPG16	HPG16+H <sub>2</sub> O
R-Faktor	0.011	0.012	0.042	0.01	0.0102	0.018
red. $\chi^2$	102.8	121.4	71.9	22.2	27.1	131.3
$\Delta E_0$ [eV]	-1*	0.1*	-3.5*	-1.6*	-3.4*	-3.7*
$N_{Y-O}$	6*	6*	7*	7*	8*	8*
$R_{Y-O}$ [Å]	2.27 (0.01)	2.28 (0.01)	2.33 (0.03)	2.36 (0.01)	2.41 (0.01)	2.37 (0.01)
$\sigma_{Y-O}$	0.122 (0.008)	0.092 (0.005)	0.294 (0.035)	0.105 (0.004)	0.214 (0.011)	0.161 (0.008)
$\beta_{Y-O}$	0.93 (0.18)	0.62 (0.31)	0.39 (0.01)	0.39 (0.01)	0.38 (0.01)	0.39 (0.01)
$N_{Y-Si}$	4*	4*	5*	6*	6*	6*
$R_{Y-Si}$ [Å]	3.79 (0.09)	3.88 (0.09)	3.86 (0.05)	4.04 (0.03)	3.98 (0.02)	4.10 (0.10)
$\sigma^2_{Y-Si}$	0.016 (0.003)	0.015 (0.003)	0.013 (0.002)	0.012 (0.001)	0.011 (0.001)	0.023 (0.002)
$C_{3Y-Si}$	0.006 (0.002)	0.008 (0.003)	0.008 (0.001)	0.011 (0.001)	0.011 (0.01)	0.013 (0.003)
$N_{Y-Na}$	4*	4*	6*	5*	3*	3*
$R_{YNa}$ [Å]	3.53 (0.07)	3.61 (0.05)	3.58 (0.07)	3.81 (0.06)	3.71 (0.03)	3.86 (0.05)
$\sigma^2_{Y-Na}$	0.012 (0.002)	0.009 (0.002)	0.022 (0.003)	0.014 (0.003)	0.010 (0.001)	0.007 (0.002)
$C_{3Y-Na}$	-0.001 (0.001)	0.001 (0.001)	0.001 (0.002)	0.003 (0.001)	0.003 (0.001)	0.006 (0.001)

## A. TABELLEN

### A.4.2 Yb-EXAFS

**Tabelle A.26:** Lokale Strukturparameter für Yb in den Modellsubstanzen, die mittels der kumulanten Expansion bzw. des Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale und der kumulanten Expansion für die weiteren Koordinationsschale bestimmt wurden. Die Standardabweichung der Werte wird in Klammern angezeigt und \* markiert die Werte die während des Fits fixiert wurden.

Parameter	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Gauß	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Histo	Yb <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> - Gauß	Yb <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> - Histo	
R-Faktor	0.021	0.018	0.0018	0.157	
red. $\chi^2$	411.4	368.5	66.6	437	
$\Delta E_0$ [eV]	-0.6*	-1.9*	0.6*	-0.9*	
$N_{Yb-O}$	6*	6*	8*	8*	
$R_{Yb-O}$ [Å]	2.24 (0.01)	2.26 (0.01)	2.34 (0.01)	2.36 (0.04)	
$\sigma^2_{Yb-O}$	0.006 (0.001)	-	0.007(0.001)	-	
$\sigma_{Yb-O}$	-	0.098 (0.005)	-	0.119 (0.016)	
$\beta_{Yb-O}$	-	0.39 (0.01)	-	0.43 (0.75)	
$N_{Yb-Yb1}$	12*	12*	$N_{Yb-Al1}$	6*	6*
$R_{Yb-Yb1}$ [Å]	3.71 (0.01)	3.71 (0.01)	$R_{Yb-Al1}$ [Å]	3.45 (0.01)	3.44
$\sigma^2_{Yb-Yb1}$	0.005 (0.001)	0.005 (0.001)	$\sigma^2_{Yb-Al1}$	0.006 (0.001)	0.007 (0.004)
$N_{Yb-O2}$	18*	18*	$N_{Yb-Al2}$	4*	4*
$R_{Yb-O2}$ [Å]	4.28 (0.02)	4.23 (0.02)	$R_{Yb-Al2}$ [Å]	3.34 (0.01)	3.34
$\sigma^2_{Yb-O2}$	0.003 (0.002)	0.003 (0.002)	$\sigma^2_{Yb-Al2}$	0.004 (0.001)	0.005 (0.003)
$N_{Yb-Yb2}$	6*	6*	$N_{Yb-Yb1}$	4*	4*
$R_{Yb-Yb2}$ [Å]	5.23 (0.01)	5.22(0.01)	$R_{Yb-Yb1}$ [Å]	3.67	3.66
$\sigma^2_{Yb-Yb2}$	0.007 (0.001)	0.007 (0.001)	$\sigma^2_{Yb-Yb1}$	0.006 (0.001)	0.006 (0.001)
-	-	-	$N_{Yb-O2}$	12*	12*
-	-	-	$R_{Yb-O2}$ [Å]	3.95 (0.02)	3.92
-	-	-	$\sigma^2_{Yb-O2}$	0.010 (0.003)	0.008 (0.006)

**Tabelle A.27:** Lokale Strukturparameter für Yb in den PK-Gläsern, die mittels des Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale und der kumulanten Expansion für die weiteren zweite Koordinationsschalen bestimmt wurden. Die Standardabweichung der Werte wird in Klammern angezeigt und \* markiert die Werte die während des Fits fixiert wurden.

Parameter	ASI200	ASI220	ASI240	ASI250	ASI260	ASI280
R-Faktor	0.004	0.012	0.013	0.009	0.008	0.009
red. $\chi^2$	2.3	7.1	8.9	6.4	2.8	5.8
$\Delta E_0$ [eV]	-0.1*	0.3*	2.8*	2.8*	3.9*	2.9*
$N_{Yb-O}$	6*	6*	6*	6*	7*	8*
$R_{Yb-O}$ [Å]	2.23 (0.01)	2.23 (0.01)	2.28 (0.01)	2.29 (0.01)	2.34 (0.01)	2.37 (0.01)
$\sigma_{Yb-O}$	0.101 (0.002)	0.100 (0.003)	0.130 (0.006)	0.141 (0.005)	0.187 (0.03)	0.209 (0.014)
$\beta_{Yb-O}$	0.40 (0.07)	0.40 (0.13)	1.14 (0.38)	1.19 (0.05)	1.28 (0.06)	1.29 (0.07)
$N_{Yb-Si}$	1*	1*	1*	3*	5*	13*
$R_{Yb-Si}$ [Å]	3.45 (0.04)	3.54 (0.05)	3.64 (0.06)	3.29 (0.08)	3.30 (0.04)	3.31 (0.06)
$\sigma^2_{Yb-Si}$	0.002 (0.001)	0.002(0.002)	0.006 (0.005)	0.016 (0.004)	0.019 (0.006)	0.013 (0.004)
$C3_{Yb-Si}$	-0.001 (0.001)	0.001(0.001)	0.001 (0.003)	-0.003 (0.002)	-0.001 (0.001)	0.001 (0.001)
$N_{Yb-Na}$	11*	8*	8*	6*	5*	12*
$R_{Yb-Na}$ [Å]	3.15 (0.05)	3.12 (0.10)	3.18 (0.08)	3.26 (0.05)	3.24 (0.04)	3.16 (0.06)
$\sigma^2_{Yb-Na}$	0.040 (0.004)	0.033(0.006)	0.033 (0.007)	0.022 (0.003)	0.012 (0.003)	0.011 (0.004)
$C3_{Yb-Na}$	-0.010 (0.003)	-0.015(0.006)	0.002 (0.005)	0.001 (0.002)	-0.001 (0.001)	-0.001 (0.001)

**Tabelle A.28:** Lokale Strukturparameter für Yb in den HPB-Gläsern, die mittels des Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale und der kumulanten Expansion für die weiteren zweite Koordinationsschalen bestimmt wurden. Die Standardabweichung der Werte wird in Klammern angezeigt und \* markiert die Werte die während des Fits fixiert wurden.

Parameter	An <sub>42</sub> Di <sub>58</sub>	Ab <sub>97</sub> Di <sub>3</sub>
R-Faktor	0.01 1	0.010
red. $\chi^2$	7.6	3.1
$\Delta E_0$ [eV]	-0.1*	1.0*
$N_{Yb-O}$	6*	8*
$R_{Yb-O}$ [Å]	2.27 (0.02)	2.38 (0.04)
$\sigma_{Yb-O}$	0.129 (0.009)	0.266 (0.036)
$\beta_{Yb-O}$	0.39 (0.01)	1.33 (0.95)
$N_{Yb-Si}$	3*	4*
$R_{Yb-Si}$ [Å]	4.01 (0.07)	4.63 (1.02)
$\sigma^2_{Yb-Si}$	0.056 (0.002)	0.070 (0.042)
$C3_{Yb-Si}$	0.006 (0.002)	0.149(0.065)
$N_{Yb-Na}$	5*	3 *
$R_{Yb-Na}$ [Å]	3.20 (0.09)	3.31 (0.05)
$\sigma^2_{Yb-Na}$	0.008 (0.002)	0.017 (0.003)
$C3_{Yb-Na}$	0.001 (0.001)	0.003 (0.002)

## A. TABELLEN

**Tabelle A.29:** Lokale Strukturparameter für Yb in den HPG-Gläsern, die mittels des Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale und der kumulanten Expansion für die weiteren zweite Koordinationsschalen bestimmt wurden. Die Standardabweichung der Werte wird in Klammern angezeigt und \* markiert die Werte die während des Fits fixiert wurden.

Parameter	HPG08	HPG08+H <sub>2</sub> O	HPG10	HPG10+H <sub>2</sub> O	HPG16	HPG16+H <sub>2</sub> O
R-Faktor	0.016	0.011	0.036	0.006	0.021	0.005
red. $\chi^2$	12.7	10.3	7.2	???	6.1	3.8
$\Delta E_0$ [eV]	-2.5*	-1.4*	-3.2*	-0.1*	-4.0*	-1.5
$N_{Yb-O}$	6*	6*	7*	7*	8*	8*
$R_{Yb-O}$ [Å]	2.20 (0.02)	2.25 (0.01)	2.26 (0.05)	2.28 (0.01)	2.35 (0.04)	2.35 (0.01)
$\sigma_{Yb-O}$	0.121 (0.007)	0.094 (0.005)	0.201 (0.022)	0.134 (0.002)	0.226 (0.023)	0.139 (0.004)
$\beta_{Yb-O}$	0.39 (0.01)	0.39 (0.01)	0.55 (0.45)	0.41 (0.01)	0.39 (0.01)	0.39 (0.01)
$N_{Yb-Si}$	3*	3*	1*	2*	6*	8*
$R_{Yb-Si}$ [Å]	3.51 (0.10)	3.58 (0.06)	3.84 (0.06)	3.71 (0.02)	3.73 (0.02)	3.84 (0.03)
$\sigma^2_{Yb-Si}$	0.010 (0.003)	0.010 (0.003)	0.06 (0.002)	0.007 (0.001)	0.008 (0.001)	0.012 (0.001)
$C3_{Yb-Si}$	0.001 (0.002)	0.002 (0.002)	0.009 (0.001)	0.004 (0.001)	0.005 (0.001)	0.007 (0.001)
$N_{Yb-Na}$	6*	6*	2*	6*	2*	3 *
$R_{Yb-Na}$ [Å]	3.26 (0.08)	3.18 (0.09)	3.73 (0.28)	3.30 (0.05)	3.90 (0.26)	3.47 (0.09)
$\sigma^2_{Yb-Na}$	0.019 (0.005)	0.021 (0.005)	0.020 (0.012)	0.028 (0.004)	0.015 (0.007)	0.015 (0.004)
$c3_{Na}$	-0.004 (0.002)	-0.010(0.004)	0.048 (0.007)	-0.006 (0.002)	0.046 (0.005)	-0.006 (0.003)

## A.4.3 Gd-EXAFS

**Tabelle A.30:** Lokale Strukturparameter für Gd in den Modellsubstanzen, die mittels der kumulanten Expansion bzw. des Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale und der kumulanten Expansion für die weiteren Koordinationsschale bestimmt wurden. Die Standardabweichung der Werte wird in Klammern angezeigt und \* markiert die Werte die während des Fits fixiert wurden.

Parameter	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Gauß	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Histo	GdN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> *6H <sub>2</sub> O - Gauß	GdN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> *6H <sub>2</sub> O - Histo
R-Faktor	0.018	0.021	0.01	0.005
red. $\chi^2$	44.1	64.1	22.2	18.9
$\Delta E_0$ [eV]	-3.3*	-2.3*	3.2*	0.2*
$N_{\text{Gd-O}}$	6*	6*	9*	9*
$R_{\text{Gd-O}}[\text{Å}]$	2.31 (0.01)	2.31 (0.01)	2.42 (0.01)	2.44 (0.01)
$\sigma^2_{\text{Gd-O}}$	0.005 (0.001)	-	0.011 (0.001)	-
$\sigma_{\text{Gd-O}}$	-	0.091 (0.012)	-	0.120 (0.004)
$\beta_{\text{Gd-O}}$	-	0.39 (0.04)	-	0.39 (0.04)
$N_{\text{Gd-Gd1}}$	6*	6*	-	-
$R_{\text{Gd-Gd1}}[\text{Å}]$	3.58 (0.01)	3.59 (0.01)	-	-
$\sigma^2_{\text{Gd-Gd1}}$	0.006 (0.001)	0.006 (0.001)	-	-
$N_{\text{Gd-Gd2}}$	6*	6*	-	-
$R_{\text{Gd-Gd2}}[\text{Å}]$	4.05 (0.01)	4.06 (0.01)	-	-
$\sigma^2_{\text{Gd-Gd2}}$	0.005 (0.001)	0.005 (0.001)	-	-

## A. TABELLEN

**Tabelle A.31:** Lokale Strukturparameter von Gd in den PK-Gläsern, die mittels des Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale und der kumulanten Expansion für die zweite Koordinationsschale bestimmt wurden. Die Standardabweichung der Werte wird in Klammern angezeigt und \* markiert die Werte die während des Fits fixiert wurden.

Parameter	ASI200	ASI260
R-Faktor	0.006	0.014
red. $\chi^2$	14.8	12.9
$\Delta E_0$ [eV]	0.9*	0.4*
$N_{\text{Gd-O}}$	7*	7*
$R_{\text{Gd-O}}[\text{Å}]$	2.33 (0.01)	2.34 (0.01)
$\sigma_{\text{Y-O}}$	0.113 (0.004)	0.135 (0.006)
$\beta_{\text{Y-O}}$	0.40 (0.02)	0.40 (0.01)
$N_{\text{Gd-Si}}$	4*	4*
$R_{\text{Gd-Si}}[\text{Å}]$	3.02 (0.12)	3.05 (0.08)
$\sigma^2_{\text{Gd-Si}}$	0.032 (0.007)	0.024 (0.004)
$C3_{\text{Gd-Si}}$	-0.010 (0.006)	-0.007 (0.004)

**Tabelle A.32:** Lokale Strukturparameter von Gd in den HPB-Gläsern, die mittels des Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale und der kumulanten Expansion für die zweite Koordinationsschale bestimmt wurden. Die Standardabweichung der Werte wird in Klammern angezeigt und \* markiert die Werte die während des Fits fixiert wurden.

Parameter	An <sub>42</sub> Di <sub>58</sub>	Ab <sub>97</sub> Di <sub>3</sub>
R-Faktor	0.011	0.020
red. $\chi^2$	14.2	16.0
$\Delta E_0$ [eV]	-1.3*	-0.5*
$N_{\text{Gd-O}}$	7*	7*
$R_{\text{Gd-O}}[\text{Å}]$	2.33 (0.01)	2.32 (0.01)
$\sigma_{\text{Gd-O}}$	0.117 (0.008)	0.151 (0.007)
$\beta_{\text{Gd-O}}$	0.40 (0.01)	0.40 (0.01)
$N_{\text{Gd-Si}}$	5*	5*
$R_{\text{Gd-Si}}[\text{Å}]$	3.02 (0.06)	3.06 (0.07)
$\sigma^2_{\text{Gd-Si}}$	0.031 (0.006)	0.027 (0.005)
$C3_{\text{Gd-Si}}$	-0.008 (0.006)	-0.007 (0.004)

**Tabelle A.33:** Lokale Strukturparameter von Gd in den HPG-Gläsern, die mittels des Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale und der kumulanten Expansion für die zweite Koordinationsschale bestimmt wurden. Die Standardabweichung der Werte wird in Klammern angezeigt und \* markiert die Werte die während des Fits fixiert wurden.

Parameter	HPG08	HPG08+H <sub>2</sub> O	HPG10	HPG108+H <sub>2</sub> O	HPG16	HPG16+H <sub>2</sub> O
R-Faktor	0.03	0.015	0.04	0.009	0.024	0.007
red. $\chi^2$	49.6	39.43	53.2	20.5	22.5	32.1
$\Delta E_0$ [eV]	2.5*	0.8*	0.8*	0.6*	1.5	2.8
$N_{\text{Gd-O}}$	7*	7*	8*	8*	9*	9*
$R_{\text{Gd-O}}$ [Å]	2.32 (0.04)	2.35 (0.01)	2.36 (0.02)	2.39 (0.01)	2.45 (0.02)	2.44 (0.01)
$\sigma_{\text{Gd-O}}$	0.143 (0.039)	0.125 (0.008)	0.206 (0.018)	0.136 (0.008)	0.201 (0.017)	1.32 (0.007)
$\beta_{\text{Gd-O}}$	1.05 (0.80)	0.40 (0.01)	0.39 (0.01)	0.40 (0.01)	0.39 (0.01)	0.39 (0.02)
$N_{\text{Gd-Si}}$	2*	2*	4*	4*	5*	5*
$R_{\text{Gd-Si}}$ [Å]	3.05 (0.25)	2.97 (0.19)	3.12 (0.06)	3.14 (0.07)	3.17 (0.04)	3.23 (0.03)
$\sigma^2_{\text{Gd-Si}}$	0.014 (0.010)	0.016 (0.009)	0.019 (0.003)	0.023 (0.004)	0.017 (0.002)	0.015 (0.002)
$C3_{\text{Gd-Si}}$	-0.010 (0.010)	-0.014 (0.010)	-0.005 (0.003)	-0.003 (0.003)	-0.001 (0.002)	-0.002 (0.001)

## A. TABELLEN

### A.4.4 Konzentrationseffekt

**Tabelle A.34:** Strukturparameter für Y in den PK-Gläsern mit 2wt % Y, die mittels des Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale und der kumulanten Expansion für die weiteren zweite Koordinationsschalen bestimmt wurden, im Vergleich zu den Ergebnissen für Y mit 0,5wt% Y (siehe Tabelle A.22). Die Standardabweichung der Werte ist in Klammern angegeben und \* markiert die Werte die während des Fits fixiert wurden

T [K]	ASI200 (0.5wt%)	ASI200 (2wt%)	ASI260 (0.5wt%)	ASI260 (2wt%)
$\Delta E_0$ [eV]	-2.2*	1.8*	-1*	2.9*
R-factor	0.006	0.015	0.011	0.034
red. $\chi^2$	39.2	682.3	33.8	432.3
$N_{Y-O}$	6*	7*	7*	9*
$R_{Y-O}$ [Å]	2.27 (0.01)	2.32(0.01)	2.32 (0.01)	2.42 (0.02)
$\sigma_{Y-O}$	0.093 (0.004)	0.136 (0.004)	0.148 (0.010)	0.242 (0.019)
$\beta_{Y-O}$	0.04 (0.01)	0.84*	0.84 (0.16)	1.40*
$N_{Y-Si}$	2*	1*	2*	1*
$R_{Y-Si}$ [Å]	3.83 (0.04)	4.06 (0.06)	3.52 (0.05)	4.02 (0.04)
$\sigma^2_{Y-Si}$	0.008 (0.002)	0.002 (0.004)	0.011 (0.003)	0.001 (0.004)
$C3_{Y-Si}$	0.008 (0.001)	0.017 (0.001)	0.002 (0.001)	0.015 (0.002)
$N_{Y-Na}$	4*	2*	2*	3*
$R_{Y-Na}$ [Å]	3.57 (0.04)	3.67 (0.05)	3.6 (0.04)	3.69 (0.13)
$\sigma^2_{Y-Na}$	0.011 (0.001)	0.006 (0.002)	0.011 (0.003)	0.015 (0.007)
$C3_{Y-Na}$	0.001 (0.001)	0.002 (0.001)	-0.005 (0.001)	0.002 (0.004)

## A.4.5 HT-Y-EXAFS

**Tabelle A.35:** Strukturparameter für Y in  $Y_2O_3$  in Abhängigkeit von der Temperatur, ermittelt durch die kumulanten Expansion für drei Koordinationsschalen. Die Standardabweichung ist in Klammern angegeben, \* zeigt markiert die Parameter die während des Fits fixiert wurden.

T [K]	293	473	673	773	873	973	1073	1173
$\Delta E_0$ [eV]	0.4*	1.3*	1.8*	1.9*	2.4*	2.5*	2.5*	3.2*
R-factor	0.01	0.015	0.018	0.018	0.022	0.022	0.025	0.034
red. $\chi^2$	34	60	36.6	26.2	38.5	19.1	21.5	21.7
$N_{Y-O}$	6*	6*	6*	6*	6*	6*	6*	6*
$R_{Y-O}$ [Å]	2.285 (0.012)	2.289 (0.011)	2.292 (0.011)	2.293 (0.011)	2.295 (0.012)	2.296 (0.012)	2.300 (0.013)	2.316 (0.014)
$\sigma^2_{Y-O}$	0.005 (0.001)	0.007 (0.001)	0.009 (0.001)	0.01 (0.001)	0.011 (0.001)	0.012 (0.001)	0.013 (0.001)	0.014 (0.001)
$C_{3Y-O}$	0.0002 (0.0002)	0.0003 (0.0002)	0.0004 (0.0003)	0.0005 (0.0003)	0.0005 (0.0003)	0.0005 (0.0004)	0.0006 (0.0006)	0.0011 (0.0011)
$N_{Y-Y1}$	6*	6*	6*	6*	6*	6*	6*	6*
$R_{Y-Y1}$ [Å]	3.548 (0.008)	3.538 (0.011)	3.560 (0.015)	3.557 (0.017)	3.558 (0.021)	3.568 (0.021)	3.572 (0.021)	3.600 (0.027)
$\sigma^2_{Y-Y1}$	0.004 (0.002)	0.006 (0.001)	0.008 (0.001)	0.009 (0.001)	0.01 (0.001)	0.011 (0.001)	0.013 (0.001)	0.014 (0.001)
$C_{3Y-Y1}$	0.0002 (0.0001)	0.0002 (0.0002)	0.0002 (0.0002)	0.0002 (0.0003)	0.002 (0.0003)	0.0004 (0.0003)	0.0003 (0.0004)	0.0008 (0.0005)
$N_{Y-Y2}$	6*	6*	6*	6*	6*	6*	6*	6*
$R_{Y-Y2}$ [Å]	3.995 (0.016)	4.003 (0.023)	4.009 (0.032)	4.029 (0.036)	4.044 (0.043)	4.040 (0.042)	4.023 (0.047)	4.047 (0.054)
$\sigma^2_{Y-Y2}$	0.006 (0.001)	0.009 (0.001)	0.011 (0.001)	0.012 (0.001)	0.013 (0.002)	0.014 (0.001)	0.016 (0.002)	0.169 (0.002)
$C_{3Y-Y2}$	-0.003 (0.0002)	-0.0002 (0.0004)	-0.0001 (0.0005)	0.0003 (0.0006)	0.0004 (0.0007)	0.0003 (0.0007)	0.0001 (0.0001)	0.0004 (0.001)

**Tabelle A.36:** Strukturparameter für Y in  $Y_2O_3$  in Abhängigkeit von der Temperatur, ermittelt durch den Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale und die kumulanten Expansion für die weiteren zwei Koordinationsschalen. Die Standardabweichung ist in Klammern angegeben, \* zeigt markiert die Parameter die während des Fits fixiert wurden.

T [K]	293	473	673	773	873	973	1073	1173
$\Delta E_0$ [eV]	28.5*	48.5*	25.8*	18.4*	33.6*	16.6*	20.2*	15*
R-factor	0.011	0.011	0.011	0.011	0.018	0.018	0.021	0.021
red. $\chi^2$	-0.2	0.5	1.3	1.3	2	2	2	2.9
$N_{Y-O}$	6*	6*	6*	6*	6*	6*	6*	6*
$R_{Y-O}$ [Å]	2.285 (0.005)	2.288(0.005)	2.291 (0.005)	2.292 (0.005)	2.297 (0.006)	2.299 (0.006)	2.302 (0.005)	2.306 (0.006)
$\sigma_{Y-O}$	0.086 (0.005)	0.094 (0.004)	0.108 (0.003)	0.111 (0.003)	0.117 (0.004)	0.123 (0.004)	0.128 (0.004)	0.135 (0.004)
$\beta_{Y-O}$	0.399 (0.005)	0.401(0.006)	0.4 (0.004)	0.4 (0.01)	0.4 (0.004)	0.4 (0.002)	0.4 (0.002)	0.4 (0.002)
$N_{Y-Y1}$	6*	6*	6*	6*	6*	6*	6*	6*
$R_{Y-Y1}$ [Å]	3.534 (0.006)	3.543 (0.007)	3.548 (0.008)	3.562 (0.009)	3.566 (0.014)	3.571 (0.016)	3.569 (0.021)	3.646 (0.022)
$\sigma^2_{Y-Y1}$	0.004 (0.001)	0.006 (0.002)	0.008 (0.001)	0.009 (0.001)	0.01 (0.001)	0.011 (0.001)	0.013 (0.001)	0.012 (0.013)
$C_{3Y-Y1}$	0.0001(0.001)	0.0001 (0.001)	0.0002 (0.0001)	0.0003 (0.0002)	0.0004 (0.0005)	0.0004 (0.0002)	0.0004 (0.0007)	0.0007 (0.0004)
$N_{Y-Y3}$	6*	6*	6*	6*	6*	6*	6*	6*
$R_{Y-Y2}$ [Å]	3.991 (0.009)	3.99 (0.008)	3.986 (0.009)	4.031 (0.010)	4.03 (0.009)	4.003 (0.013)	4.003 (0.017)	4.052 (0.017)
$\sigma^2_{Y-Y2}$	0.005 (0.001)	0.007 (0.001)	0.009 (0.001)	0.01 (0.001)	0.01 (0.001)	0.012 (0.001)	0.014 (0.002)	0.011 (0.001)
$C_{3Y-Y2}$	-0.0007 (0.0002)	-0.0008 (0.0002)	-0.0001 (0.0002)	-0.0009 (0.0003)	-0.0009 (0.0004)	-0.0009 (0.0004)	-0.0009 (0.0001)	0.0001 (0.0004)

**Tabelle A.37:** Strukturparameter für Y in NS3 Glas/Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur, die mittels des Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale und der kumulanten Expansion für die weiteren zweite Koordinationsschalen bestimmt wurden. Die Standardabweichung der Werte ist in Klammern angegeben und \* markiert die Werte die während des Fits fixiert wurden.

T [K]	273	473	673	773	873	973	1073
$\Delta E_0$ [eV]	-1.2*	-1.8*	1.4*	1.7*	2.3*	2.3*	3.4*
R-factor	0.013	0.023	0.023	0.022	0.03	0.034	0.039
red. $\chi^2$	1051.3	1002.7	748.9	609.7	658.2	480	382.2
$N_{Y-O}$	6*	6*	6*	6*	6*	6*	6*
$R_{Y-O}$ [Å]	2.28 (0.01)	2.28 (0.01)	2.30 (0.01)	2.30 (0.01)	2.32 (0.01)	2.33 (0.01)	2.36 (0.01)
$\sigma_{Y-O}$	0.102 (0.004)	0.116 (0.004)	0.121 (0.004)	0.128 (0.004)	0.140 (0.005)	0.153 (0.005)	0.172 (0.006)
$\sigma_{Y-O}^*$	0.39*	0.39*	0.60*	0.62*	0.71*	0.78*	0.92*
$N_{Y-Na}$	2*	2*	2*	2*	2*	2*	2*
$R_{Y-Na}$ [Å]	3.62 (0.04)	3.63 (0.05)	3.70 (0.05)	3.71 (0.05)	3.77 (0.06)	3.73 (0.06)	3.74 (0.06)
$\sigma_{Y-Na}^2$	0.004 (0.002)	0.005 (0.002)	0.007 (0.003)	0.008 (0.003)	0.010 (0.003)	0.010 (0.003)	0.011 (0.003)
$C3_{Y-Na}$	0.001 (0.001)	0.001 (0.001)	0.002 (0.002)	0.002 (0.001)	0.004 (0.002)	0.003 (0.002)	0.003 (0.002)

**Tabelle A.38:** Strukturparameter für Y in Albit Glas/Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur, die mittels des Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale bestimmt wurde. Die Standardabweichung der Werte ist in Klammern angegeben und \* markiert die Werte die während des Fits fixiert wurden.

T [K]	293	473	673	773	873	973	1073	1173	1373
$\Delta E_0$ [eV]	-0.3*	-0.4*	1.6*	1.6*	2.13*	2.5*	3.3*	4.7*	7.1*
R-factor	0.12	0.13	0.11	0.11	0.087	0.106	0.108	0.081	0.114
red. $\chi^2$	6694.6	1126.7	592.4	738.8	760.4	396.8	345.2	207.9	210.4
$N_{Y-O}$	7*	7*	7*	7*	7*	7*	7*	7*	7*
$R_{Y-O}$ [Å]	2.32 (0.02)	2.31 (0.02)	2.35 (0.02)	2.36 (0.02)	2.41 (0.01)	2.42 (0.01)	2.45 (0.02)	2.46 (0.03)	2.52 (0.02)
$\sigma_{Y-O}$	0.311 (0.042)	0.320 (0.042)	0.360 (0.045)	0.378 (0.046)	0.381 (0.044)	0.386 (0.044)	0.442 (0.055)	0.482 (0.063)	0.557 (0.079)
$\beta_{Y-O}$	0.39*	0.39*	0.39*	0.39*	0.39*	0.39*	0.38	0.39*	0.39*

**Tabelle A.39:** Strukturelle Parameter für Y im ASI200 Glas/Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur, die mittels des Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale und der kumulanten Expansion für die weiteren zweite Koordinationsschalen bestimmt wurden. Die Standardabweichung der Werte ist in Klammern angegeben und \* markiert die Werte die während des Fits fixiert wurden.

	293	473	673	773	873	973	1073	1173
T [K]								
$\Delta E_0$ [eV]	1.8*	3.1*	4.2*	3.5*	2.1*	3.4*	4.6*	4.3*
R-factor	0.015	0.020	0.026	0.018	0.016	0.018	0.018	0.022
red. $\chi^2$	682.3	452.7	448.9	264.6	228.3	229.7	198.0	187.7
$N_{Y-O}$	7*	7*	7*	7*	7*	7*	7*	7*
$R_{Y-O}$ [Å]	2.32 (0.01)	2.34 (0.01)	2.36 (0.01)	2.38 (0.01)	2.38 (0.01)	2.40 (0.01)	2.42 (0.02)	2.44 (0.01)
$\sigma_{Y-O}$	0.135 (0.007)	0.148 (0.009)	0.178 (0.006)	0.182 (0.008)	0.187 (0.006)	0.208 (0.006)	0.232 (0.007)	0.250 (0.009)
$\beta_{Y-O}$	0.84*	1.08*	1.15*	1.15*	1.15*	1.18*	1.24*	1.26*
$N_{Y-Si}$	1*	1*	1*	1*	1*	1*	1*	1*
$R_{Y-Si}$ [Å]	4.07 (0.06)	3.88 (0.09)	3.90 (0.07)	3.89 (0.07)	3.90 (0.08)	3.90 (0.07)	3.89 (0.07)	3.89 (0.08)
$\sigma^2_{Y-Si}$	0.002 (0.005)	0.006 (0.003)	0.005 (0.003)	0.005 (0.002)	0.005 (0.002)	0.006 (0.002)	0.007 (0.003)	0.008 (0.003)
$C_{3Y-Si}$	0.017 (0.001)	0.009 (0.002)	0.011 (0.001)	0.010 (0.001)	0.010 (0.001)	0.010 (0.001)	0.010 (0.002)	0.010 (0.002)
$N_{Y-Na}$	2*	2*	2*	2*	2	2*	2*	2*
$R_{Y-Na}$ [Å]	3.67 (0.05)	3.63 (0.07)	3.63 (0.07)	3.63 (0.07)	3.64 (0.08)	3.62 (0.08)	3.61 (0.09)	3.61 (0.10)
$\sigma^2_{Y-Na}$	0.006 (0.002)	0.009 (0.004)	0.011 (0.004)	0.012 (0.004)	0.013 (0.004)	0.013 (0.004)	0.015 (0.005)	0.016 (0.005)
$C_{3Y-Na}$	0.002 (0.001)	0.001 (0.002)	0.001 (0.002)	0.001 (0.002)	0.001 (0.002)	-0.001 (0.002)	-0.001 (0.003)	-0.003 (0.003)

**Tabelle A.40:** Strukturparameter für Y im ASI260 Glas/Schmelze in Abhängigkeit von der Temperatur, die mittels des Histogramm-Fit für die erste Koordinationsschale und der kumulanten Expansion für die weiteren zweite Koordinationsschalen bestimmt wurden. Die Standardabweichung der Werte ist in Klammern angegeben und \* markiert die Werte die während des Fits fixiert wurden.

T [K]	293	473	673	773	873	973	1073	1173
$\Delta E_0$ [eV]	-0.1*	3.6*	0.2*	3.5*	4.5*	4.5*	4.8*	4.1*
R-Faktor	0.034	0.027	0.035	0.019	0.019	0.014	0.018	0.023
red. $\chi^2$	432.3	427.1	571.7	212.4	252.7	135.9*	192.9	137.5
$N_{Y-O}$	9*	9*	9*	9*	9*	9*	9*	9*
$R_{Y-O}$ [Å]	2.43 (0.02)	2.47 (0.01)	2.48 (0.03)	2.55 (0.01)	2.56 (0.02)	2.63 (0.02)	2.66 (0.02)	2.74 (0.04)
$\sigma_{Y-O}$	0.242 (0.019)	0.263 (0.022)	0.297 (0.023)	0.325 (0.017)	0.334 (0.016)	0.449 (0.024)	0.435 (0.018)	0.532 (0.062)
$\beta_{Y-O}$	1.40*	1.42*	1.44*	1.47*	1.49*	1.70*	1.66*	1.66*
$N_{Y-Si}$	1*	1*	1*	1*	1*	1*	1*	1*
$R_{Y-O}$ [Å]	4.03 (0.04)	3.9 (0.09)	4.04 (0.09)	3.92 (0.06)	3.94 (0.06)	3.92 (0.04)	3.94 (0.06)	4.00 (0.06)
$\sigma^2_{Y-Si}$	0.001 (0.004)	0.002 (0.003)	0.002 (0.004)	0.003 (0.002)	0.003 (0.002)	0.003 (0.001)	0.004 (0.002)	0.004 (0.002)
$C_{3Y-Si}$	0.015 (0.002)	0.010 (0.002)	0.015 (0.002)	0.010 (0.001)	0.011 (0.001)	0.010 (0.001)	0.011 (0.001)	0.012 (0.014)
$N_{Y-Na}$	3*	3*	3*	2*	2*	2*	2*	2*
$R_{Y-Na}$ [Å]	3.69 (0.10)	3.66 (0.15)	3.69 (0.12)	3.63 (0.12)	3.63 (0.11)	3.62 (0.09)	3.61 (0.11)	3.70 (0.08)
$\sigma^2_{Y-Na}$	0.015 (0.007)	0.020 (0.010)	0.017 (0.006)	0.023 (0.007)	0.017 (0.006)	0.017 (0.005)	0.018 (0.006)	0.019 (0.006)
$C_{3Y-Na}$	0.002 (0.004)	0.001 (0.006)	0.002 (0.004)	- 0.001 (0.005)	-0.001 (0.004)	0.001 (0.003)	0.002 (0.004)	0.003 (0.004)

## A.5 Bond Valenz Summen

**Tabelle A.41:** Bond Valenz Summe der Y, Yb und Gd dotierten ASI-Gläser. Die mit \* markierten  $R_{(0)}$  wurden mit VALENCE Brown (1996) berechnet und die mit + markierten  $R_0$  wurden interpoliert.

		ASI200	ASI220	ASI240	ASI250	ASI260	ASI280
Y	N	6	6	6	6	7	8
	$R_{(0)}$ [Å]	2.022*	2.022*	2.022*	2.022*	2.014+	2.006*
	V	3.05	2.96	3.08	3.10	3.10	3.10
Yb	N	6	6	6	6	7	8
	$R_{(0)}$ [Å]	1.980*	1.980*	1.980*	1.980*	1.974+	1.968*
	V	3.10	3.08	3.06	3.04	2.98	3.02
Gd	N	7	-	-	-	7	-
	$R_{(0)}$ [Å]	2.035+	-	-	-	2.035+	-
	V	3.23	-	-	-	3.19	-

**Tabelle A.42:** Bond Valenz Summe der Y, Yb und Gd dotierten HPB-Gläser. Die mit \* markierten  $R_{(0)}$  wurden mit VALENCE Brown (1996) aus den Kristallstrukturen der Modellsubstanzen berechnet und die mit + markierten  $R_0$  wurden interpoliert.

		AnDi	AbDi
Y	N	6	7
	$R_{(0)}$	2.019*	2.014+
	V	2.91	2.98
Yb	N	6	8
	$R_{(0)}$	1.982*	1.968*
	V	2.93	3.10
Gd	N	7	7
	$R_{(0)}$	2.032+	2.032+
	V	3.24	3.35

## A. TABELLEN

---

**Tabelle A.43:** Bond Valenz Summe der Y CAS-Gläser. Die mit \* markierten  $R_{(0)}$  wurden mit VALENCE Brown (1996) aus den Kristallstrukturen der Modellschubstanzen berechnet und die mit + markierten  $R_0$  wurden interpoliert.

		CaSiO <sub>3</sub>	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Y	N	6.2	6.6	6.9
	$R_{(0)}$	2.018+	2.016+	2.014+
	V	3.13	3.12	3.08

**Tabelle A.44:** Bond Valenz Summe der Y, Yb und Gd dotierten HPG-Gläser. Die mit \* markierten  $R_{(0)}$  wurden mit VALENCE Brown (1996) aus den Kristallstrukturen der Modellschubstanzen berechnet und die mit + markierten  $R_0$  wurden interpoliert.

		HPG08	HPG08+H <sub>2</sub> O	HPG10	HPG10+H <sub>2</sub> O	HPG16	HPG16+H <sub>2</sub> O
Y	N	6	6	7	7	8	8
	$R_{(0)}$	2.022*	2.022*	2.014+	2.014+	2.006*	2.006*
	V	3.10	3.06	2.16	2.71	1.27	2.75
Yb	N	6	6	7	7	8	8
	$R_{(0)}$	1.980*	1.980*	1.974+	1.974+	1.968*	1.968*
	V	2.91	2.75	2.15	2.67	3.06	2.43
Gd	N	6	6	7	7	8	8
	$R_{(0)}$	2.047*	2.047*	2.032+	2.032+	2.016*	2.016*
	V	4.06	4.31	4.33	4.12	3.3	3.83