

35274 Kirchhain, Heidestr. 2 - Tel. (06422) 7871 - 13. Dez. 2011

### Für die Forschungsanstalt für Waldökologie und Forstwirtschaft Rheinland-Pfalz

#### **Tonmineralogische Untersuchungen zum Kompensationsversuch 2010**

#### **Versuchsanlage Adenau (101) - 3. detaillierte Wiederholung -**

#### **Ergänzung um die 15 t Dolomit-Variante**

Auftrag vom Juni 2011, Nr. 6.2/04/11

#### **1. Einleitung und Zusammenfassung aller Varianten**

Die Erkenntnisse und Veränderungen der Zwischenschichtbelegungen der Dreischichtsilikate durch die unterschiedlichen Bodenschutzkalkungen, die bei der ersten und zweiten Wiederholung von 2001 und 2005 aufgezeigt wurden, haben sich bei der dritten Wiederholung von 2010 wie folgt entwickelt:

1. Ein direkter Vergleich zwischen den Probennahmen der vier Beprobungskampagnen ist – obwohl die Proben meistens in unmittelbarer Nähe der Vorbeprobung entnommen wurden – nicht immer gewährleistet. Dies liegt vor allem an dem fließenden Übergang von Oh- zu Ah-Horizont.
2. In **2010** zeichnet sich bei den Kontrollvarianten der - mittlerweile deutliche - Trend ab, dass sich der Verlust an Aluminium aus den Al-Vermiculiten im Laufe der Zeit weiter fortsetzt, was letztendlich zur Auflösung der Kristallgitter führt.
3. Wie in 2005 ist auch in 2010 ein geringfügiger Einbau an basischen Kationen durch die 3 t und 5 t Dolomit-Behandlung nachzuweisen, der allerdings nur in der Tiefenstufe 0-2 cm sicher zu belegen ist. Auf die darunterliegenden Tiefenstufen haben diese Dolomit-Behandlungen nur einen geringen Einfluss.
4. Tendenziell scheint sich das durch die Kalkungsmaßnahme eingebaute Calcium und Magnesium allmählich wieder aus den Zwischenschichten herauszulösen. Schätzungsweise werden in 5 Jahren etwa 2 t Dolomit freigesetzt, wobei der Lösungsvorgang sicherlich nicht linear abläuft.

5. In 2010 ist immer noch eine Belegung mit basischen Kationen in den Tonmineral-Zwischenschichten durch die Bodenschutzkalkungen nachweisbar. Bei den Dolomit-beh. Varianten kam es zudem nicht zu einem Aluminium-Verlust aus den Tonmineralen.
6. Offensichtlich hat die Bodenschutzkalkung nicht bei allen Probennahmestellen gewirkt, was auf eine mächtige Humusschicht zurückzuführen sein könnte evtl. kombiniert mit zu geringen Wassergehalten.
7. Bei einer Wiederholungskalkung wäre zu erwarten, dass weitere Ca- und Mg-Ionen in die Zwischenschichten der Dreischichtsilikate eingebaut würden, die dann auch in tiefere Horizonte gelangen.
8. Bei der 9 t Dolomit+Forstkieserit-Variante treten erstmalig aufgebaute Dreischichtsilikate auf. Möglicherweise hat der Forstkieserit durch eine Illitisierung der Al-Vermiculite eine Aufnahme an Calcium und Magnesium behindert.
9. Bei der 15 t Dolomit-Variante ist bei der unteren und besonders der oberen Probennahmestelle ein eindeutiger Einbau an basischen Kationen bis 5 cm zu verzeichnen, der allerdings bei den Probenjahrgängen 2001 und 2005 bis 10 cm reichte. Bei der mittleren Probennahmestelle wurde dagegen allenfalls eine geringe Aufbasung – wie in den Jahren zuvor auch – erreicht.

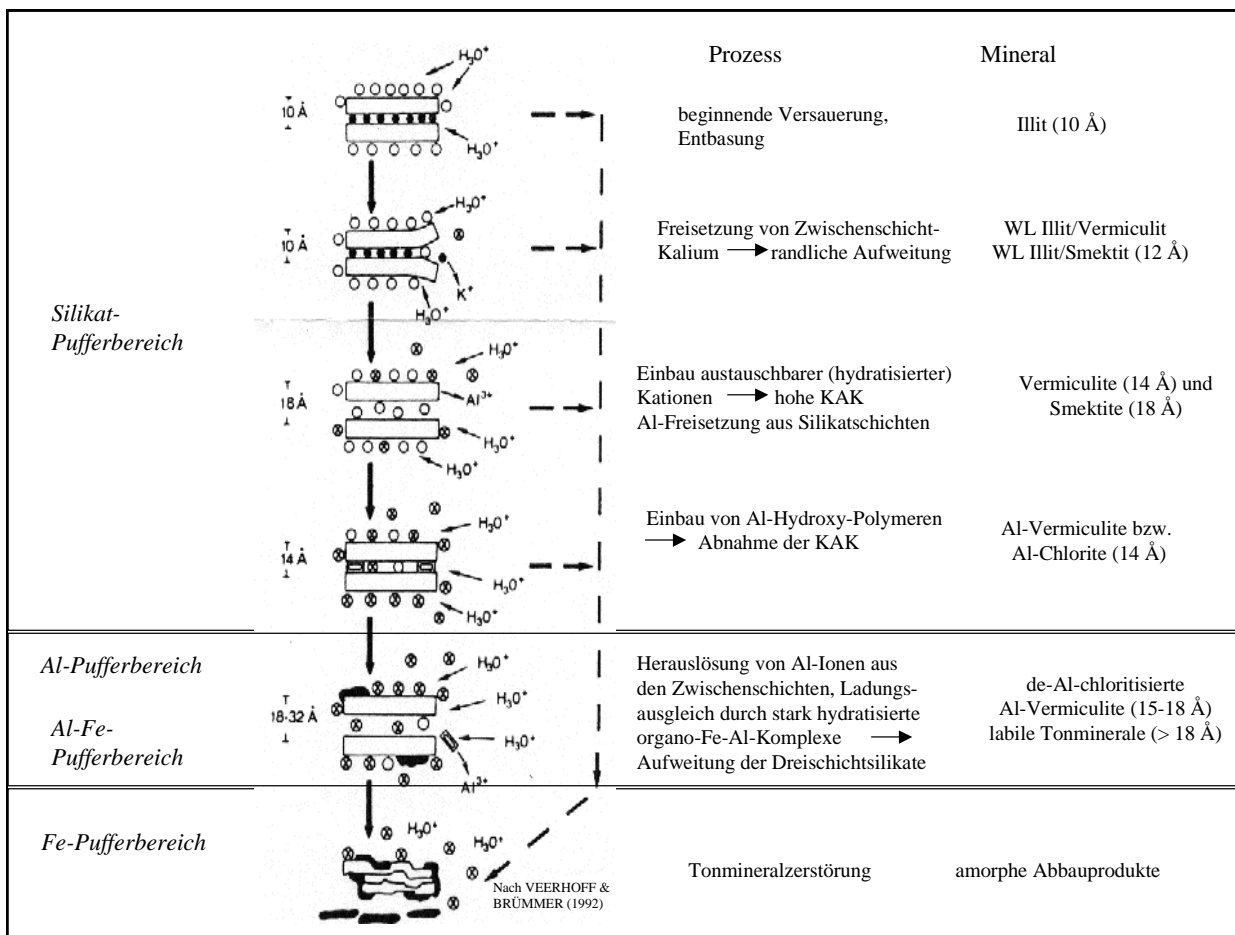
## **2. Grundlagen**

An aufweitbaren Dreischichtsilikaten (Smektiten und niedriggeladenen Vermiculiten - weniger bei höhergeladenen Vermiculiten und Al-Vermiculiten) ist eine nachweisbare Aufnahme von Kationen durch Düngemaßnahmen am ehesten möglich. Daher steht zu vermuten, dass bei diesen Tonmineralen auch am ehesten ein Verlust an Kationen bzw. Al-Hydroxidschichten und damit Veränderungen an Tonmineralen auftreten.

Bei den Vermiculiten und Smektiten müssen, in Abhängigkeit von ihren Zwischenschicht-Kationen, mehrere Entwicklungsstadien berücksichtigt werden. Im ursprünglichen Zustand sind die Zwischenschichten der Vermiculite und Smektite mit Ca- und Mg-Ionen belegt. Im schwachsauren Bereich werden diese Ca- und Mg-Ionen gegen Al-Hydroxidschichten (= Al-Hydroxy-Polymere = Al-Hydroxy-Kationen) ausgetauscht, wodurch Al-Vermiculite oder bei vollständigem Einbau Al-Chlorite entstehen. Bei pH-Werten < 4,0, also im Al-Pufferbereich, werden auch diese Al-Hydroxidschichten wieder aus den Zwischenschichten herausgelöst und es entstehen de-Al-chloritisierte Al-Vermiculite bzw. de-Al-chloritisierte Al-Chlorite. Das Ladungsdefizit wird durch wasserhaltige Organo-Fe-Al-Komplexe ausgeglichen. Je höher der Anteil an diesen wasserhaltigen Organo-Fe-Al-Komplexen ist, umso instabiler ist die Kristall-

struktur der Dreischichtsilikate, die letztendlich zerfällt. In Abb. 1 ist die Verwitterungsreihe in Abhängigkeit vom Pufferbereich schematisch dargestellt.

Durch verschiedene röntgendiffraktometrische Untersuchungen (unbehandelt/luftgetrocknet, mit und ohne Mg-Belegung nach Ethylenglycol-Behandlung und anschließenden thermischen Behandlungen zwischen 60° und 550° C) können die aufweitbaren Dreischichtsilikate, je nach ihrem Entwicklungszustand, genau charakterisiert werden.



**Abb. 1:** Prozesse der Tonmineralumwandlungen am Beispiel des Illits in Abhängigkeit vom Pufferbereich nach ULRICH (1986) (abnehmende Schichtladung von oben nach unten)

Durch den Einbau von Kalium erhalten Vermiculite eine Illitstruktur, d.h. Smektit und Vermiculite kontrahieren von ca. 14 Å auf 10 Å (Illitisierung). Bei Al-Vermiculiten ist nur ein teilweiser Einbau von Kalium möglich, da Al-Hydroxidschichten in deren Zwischenschichten den Einbau von Kalium erschweren. Je weniger Al-Hydroxidschichten in den Al-Vermiculiten enthalten sind, umso höher ist der Anteil an Kalium, der eingebaut werden kann. Der Al-Vermiculit-Reflex liegt nach Kaliumbelegung zwischen 12 Å und 14 Å.

Wird der pH-Wert - z.B. durch eine "Kalkung" - angehoben, wird  $Al^{3+}$  allmählich aus den Zwischenschichten herausgelöst (NIEDERBUDDE, 1985). Dadurch können höhere Anteile an basischen Kationen (K, Ca, Mg) eingebaut werden.

Sofern genügend Calcium- und/oder Magnesium-Ionen in den Zwischenschichten der aufweitbaren Dreischichtsilikate vorhanden sind, kommt es nach Etyhlengthlycol-Behandlung zu einer Aufweitung der Smektitschichten. Dies gilt auch für Smektitschichten innerhalb des WL Illit/Smektit. Je höher die Ca- und Mg-Anteile innerhalb der Zwischenschichten sind und je geringer die Schichtladung ist, umso stärker ist die Aufweitung der Smektite bzw. der niedriggeladenen Vermiculite.

Die illitbürtigen Vermiculite nehmen vorzugsweise Kalium auf, während die chloritbürtigen Vermiculite eher Magnesium einbauen können. Mit abnehmender Schichtladung nimmt die Bevorzugung des einen oder anderen Elements ab.

### **3. Probennahme und Methodenbeschreibung**

In 2010 wurden von allen vormals entnommenen Varianten und Tiefenstufen Proben entnommen, nämlich den drei Kontroll-Varianten (0', 0'', 0'''), der 3 t-Dolomit-Variante (1), der 3 t-Dolomit+Forstkieserit-Variante (2), der 5 t Dolomit-Variante (6), der 9 t-Dolomit+Forstkieserit-Variante (7), der 15 t-Dolomit-Variante (8) und der 10 t-Gesteinsmehl-Variante (12) (s. Tab. 1 „Probenverzeichnis“ im Anhang). Da die Versuchsanlage leicht geneigt ist (nach NW) und dadurch schon Unterschiede auf den einzelnen Parzellen auftreten können, wurden von den Kontrollflächen jeweils oben und unten und von den übrigen Varianten oben, in der Mitte und unten jeweils aus den Tiefenstufen 0-2, 2-5, 5-10 cm, 10-20 cm und 20-30 cm Proben entnommen (s. auch Tab. 1 im Anhang). Die erste Probennahme erfolgte am 14. Februar 1997, die erste Wiederholung am 6. Februar 2001 und die zweite Wiederholung am 21. Dezember 2004 (Var. 0', 2 und 12) und am 7. Januar 2005 und die dritte Wiederholung am 13. Oktober 2010. Die Probenahmestellen, die in 1997 mit kleinen Holzpflocken markiert wurden, konnten zum überwiegenden Teil in 2005 und sogar in 2010 wieder aufgefunden werden. Um einen besseren Vergleich zu den bodenchemischen Parametern zu erhalten, wurden einzelne Probenahmestellen weiter in die Mitte verlagert.

Bei der dritten Wiederholung in 2010 wurden nur die Proben der drei Kontrollvarianten (0', 0'' und 0''') jeweils oben, der 3 t Dolomit-Variante, der 5 t Dolomit-Variante und der 9 t Dolomit-Variante (jeweils oben, in der Mitte und unten) analysiert.

Alle 48 Proben wurden bei Raumtemperatur getrocknet. Der Feinboden (< 2 mm) wurde abgeseibt, wovon die < 2 µm-Fraktion nach dem Atterberg-Verfahren abgetrennt wurde.

Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen an der < 2 µm-Fraktion wurden nach denselben Behandlungen und unter denselben Bedingungen wie in den Jahren zuvor durchge-

führt; nämlich unbehandelt, luftgetrocknet, nach Ethylenglycol-Behandlung und nach thermischen Behandlungen bei 60°, 100°, 150°, 200°, 250°, 300° und 350° C. Weiterhin wurden die < 2 µm-Fractionen mit 0,5 Mol MgCl<sub>2</sub>-Lösung belegt und nach Ethylenglycol-Behandlung nach den o.g. thermischen Behandlungen (ohne 350° C) geröntgt. Außerdem wurde ein weiterer Teil der < 2 µm-Fraktion mit 1 N HCl-Lösung bei 60° C ca. 15 h versetzt und anschließend geröntgt. Aus Kostengründen kamen nicht bei allen Proben alle Behandlungsschritte zum Einsatz.

#### 4. Charakterisierung der einzelnen Proben

Neben der Tonmineralverteilung (s. Tab. 2 „Tonmineralverteilung“ im Anhang) ist besonders der Entwicklungszustand der aufweitbaren Dreischichtsilikate von Interesse. Um den Entwicklungszustand möglichst objektiv zu beurteilen, wurden acht Parameter ausgewählt und in vier Stufen (nein bzw. nicht vorhanden, wenig, mittel, viel) eingeteilt (s. Tab. 3 „Zustand“ im Anhang). Die Parameter wurden anhand der Röntgendiffraktogramme (s. im Anhang) nach den verschiedenen Behandlungsmethoden wie folgt abgeleitet und interpretiert:

##### 1. Organische Substanz

Aufwölbung des Röntgendiffraktogramms zwischen 15 und 30° 2 Theta.

Je höher der Anteil an organischer Substanz ist, umso schwächer sind die Reflexe der Mineralphasen, was die Interpretation der Röntgendiffraktogramme sehr erschwert. Durch Wasserstoffperoxid kann die organische Substanz zwar subtrahiert werden, was allerdings einen erheblichen Einfluss auf die Zwischenschichtbelegung der Smektiten hat. Hierdurch werden die amorphen Organo-Fe-Al-Komplexe ebenfalls in Mitleidenschaft gezogen, die bei der Beurteilung des Zustandes der Smektiten von großer Bedeutung sind.

##### 2. 14 Å-Reflex

Intensität und Form des Reflexes.

Der 14 Å-Reflex ist charakteristisch für Vermiculite und Smektiten. Je schwächer dieser Reflex ist, umso weniger Vermiculite und Smektiten sind in der Probe enthalten. Tritt nur noch eine breite Bande auf, sind die Kristallgitter der Vermiculite und Smektiten im Begriff, sich aufzulösen bzw. haben sich schon aufgelöst. Dies ist die schlechteste Stufe der Entwicklungsreihe. Oft tritt hier die o.g. Aufwölbung des Röntgendiffraktogramms zwischen 15° und 30° 2 Theta auf, die charakteristisch für röntgenamorphe Substanz, z.B. Kieselgel, ist.

##### 3. Aufweitung der Smektiten mit Mg-Belegung – d-Wert > 14 Å

Verlauf des 14 Å-Reflexes zu kleineren Winkeln bis separatem Reflex um 17 Å.

Smektiten werden von Vermiculiten darin unterschieden, dass sie nach Ethylenglycol-Behandlung aufweiten. Für die Aufweitung ist sowohl eine niedrige Schichtladung als auch

eine ausreichende Kationenbelegung in den Zwischenschichten der Dreischichtsilikate erforderlich. Nur wenn nach dieser Behandlung eine Aufweitung der Dreischichtsilikate von 14 Å bis ca. 17 Å auftritt, ist eine Kationenbelegung durch Düngemaßnahmen eindeutig nachzuweisen.

4. *Aufweitung der Smektite ohne Mg-Belegung – d-Wert > 14 Å*

Kommt es ohne Mg-Belegung zu der unter 3. genannten Aufweitung, erfolgte ein Kationeneinbau in die Zwischenschichten, was den Düngeerfolg dokumentiert.

5. *Kontraktion des 14 Å-Reflexes ohne Mg-Belegung – d-Wert < 14 Å*

Tritt die o.g. Aufweitung nicht auf, kommt es häufig zu einer Kontraktion des Smektit/ Vermiculit-Reflexes nach Ethylenglycol-Behandlung auf ca. 13,6 Å. Diese Kontraktion hängt mit dem Einbau von Ethylenglycol zusammen und nicht, wie früher angenommen, mit der Erwärmung der Probe auf 60° C. Eine Kontraktion tritt sowohl nach thermischer Behandlung ohne Ethylenglycol-Behandlung bei 60° C auf, als auch nach mehrtägiger Ethylenglycol-Behandlung bei Raumtemperatur und ist in beiden Fällen auf den Verlust wasserhaltiger Organo-Fe-Al-Komplexe zurückzuführen (BAIN). Die wasserhaltigen Organo-Fe-Al-Komplexe treten bei Verwitterung und bei pH-Werten unter ca. 4,0 anstelle der basischen Kationen bei Smektiten und Vermiculiten bzw. Al-Hydroxidschichten bei Al-Chloriten und Al-Vermiculiten auf (s. auch Abb. 1). Dieser Vorgang ist reversibel, d.h. durch Kationenbelegung werden wieder Ca-Mg-Ionen in die Zwischenschichten eingebaut - anstelle der Kontraktion kommt es wiederum zu einer Aufweitung (s. 3. u. 4.). Nach unten hin nimmt diese Kontraktion kontinuierlich ab. So kann an der Kontraktion, die in Å bzw. nm gemessen wird (s. Tab. 4 im Anhang), der Gehalt an wasserhaltigen Organo-Fe-Al-Komplexen abgeschätzt werden, was wiederum ein weiteres Kriterium für den Entwicklungszustand der aufweitbaren Dreischichtsilikate ist.

6. *Unterschiede des thermischen Verhaltens zwischen Mg-belegten und natürlichen Smektiten*

Abnahme und Verlagerung des 14 Å-Reflexes zu kleineren Werten bei Temperaturen zwischen 60° und 300° C.

Je höher der Anteil an basischen und Al-Hydroxid-Zwischenschicht-Kationen ist, umso höher ist die Temperatur, bei der es zur Dehydratation kommt. Diese tritt bei intakten Vermiculiten und Smektiten in der Regel bei ca. 300° C auf; bei stark angegriffenen schon ab 60° C (s.o.). Durch die Mg-Belegung tritt eine Restauration der Vermiculite und Smektite ein, wodurch die Dehydratation bei höheren Temperaturen stattfindet als ohne Kationenbelegung. Je größer die Differenz der Dehydratationstemperatur zwischen unbehandelten und mit Mg-belegten Proben ist, umso schlechter ist der Zustand der Vermiculite und Smektite.

#### 7. Anteil der Al-Hydroxidschichten in den Vermiculiten

Intensität des 14 Å-Reflexes nach HCl-Behandlung.

Al-Hydroxidschichten werden durch Verwitterung bei pH-Werten < 4,0 aus den Zwischenschichten langsam herausgelöst. Aber auch durch Düngemaßnahmen können Al-Hydroxidschichten gegen basische Kationen, besonders Kalium, ausgetauscht werden. In beiden Fällen kommt es zu einer Abnahme des 14 Å-Reflexes nach HCl-Behandlung.

#### 8. Enthalten die Proben noch Chlorite?

13,6 Å-Reflex nach thermischer Behandlung bei 550°C.

Chlorite sind relativ verwitterungsanfällig. Sofern noch Chlorite auftreten (meistens nur in den unteren Tiefenstufen), sind die Vermiculite in der Regel noch in einem guten Zustand. Zur Smektitbildung ist es oft noch gar nicht gekommen. Das Vorhandensein von Chloriten im Bodenprofil gibt außerdem an, ob die Vermiculite nur aus Illit/Muscovit oder auch aus den Mg- und Fe-reicheren Chloriten entstanden sind.

### 5. Ergebnisse (s. auch Berichte von 1997, 2001 und 2005)

Zwischen dem Ausgangssubstrat, der Hauptlage und den Deckschichten ist bezüglich der Ton-/Mineralogie ein genetischer Zusammenhang zu erkennen. Die Proben enthalten die primären Tonminerale Kaolinit und Illit sowie Chlorit, der allerdings erst ab der Tiefenstufe 10-30 cm und darunter, bei den Varianten 2 und 8 erst ab der Tiefenstufe 30-60 cm auftritt. Die tonmineralogische Zusammensetzung ist der Tab. 2 im Anhang zu entnehmen. Nach oben hin sind die Chlorite vollständig zu Vermiculiten, evtl. sogar zu Smektiten umgewandelt worden, ohne dass die Proben Wechsellagerungsminerale (WL) Chlorit/Vermiculit enthalten. Neben den Chloriten wurde auch ein Teil der Illite vermiculitisiert. Die Zwischenschichten der Vermiculite enthalten unterschiedliche Anteile an Al-Hydroxidschichten, so dass es sich bei den vorliegenden Vermiculiten eher um Al-Vermiculite handelt. Allerdings weisen alle Bodenproben der oberen drei Tiefenstufen (0-2, 2-5 und 5-10 cm) ursprünglich einen Verlust an Al-Hydroxidschichten aus den Al-Vermiculiten auf, der auf eine intensive Bodenversauerung zurückzuführen ist.

Die meisten Proben der Tiefenstufe 0-2 cm enthalten auch Smektite, die entweder durch Verwitterung aus den Vermiculiten entstanden sind und/oder als äolisches Fremdmaterial zur Ablagerung kamen. Aufgrund der Verwitterung unter extrem sauren Bedingungen ist die Schichtladung einiger Smektite so niedrig, daß diese stark wasser- und humusreiche Anteile an Fe-Al-Komplexen enthalten, die schon bei Temperaturen um 60° C dehydratisieren. Dies ist natürlicherweise besonders in der Tiefenstufe 0-2 cm zu beobachten, zumal die Grenze zwischen Oh- und Ah-Horizont sehr unscharf ist und somit auch in diesen Proben ein relativ hoher Anteil an röntgenamorpher Substanz vorkommt. Hierbei könnte es sich neben organi-

schem Material auch um amorphes Kieselgel handeln, was beim Zerfall der Tonminerale freigesetzt wird (VEERHOFF). Grundsätzlich gilt: Je höher der Anteil an organischer Substanz ist, umso schlechter ist der Entwicklungszustand der Tonminerale.

## **6. Die Ergebnisse der einzelnen Varianten**

Wie bei den Wiederholungsbeprobungen ist ein Vergleich der Ergebnisse zwischen den vier Probenahmeterminen 1997, 2001, 2005 und 2010 nur bedingt möglich. Die Proben von 2010 wurden teilweise aus denselben in 2001 und 2005 offengelassenen Probennahmestellen entnommen. Bei einigen Profilen ist ein Vergleich zwischen den Jahrgängen möglich, z.T. treten aber auch erhebliche Unterschiede bezüglich des Entwicklungszustandes der Tonminerale auf. Diese Unterschiede sind sehr wahrscheinlich auf die heterogene Zusammensetzung des Oberbodens aus Mineralboden und organischer Substanz zurückzuführen.

### 6.1 Kontrollflächen (0', 0'', 0''')

Wie schon in den Jahren 1997, 2001 und 2005 treten bei den Proben der Kontrollvarianten de-Al-chloritisierte Al-Vermiculite, d.h. Al-Vermiculite, bei denen ein deutlicher Verlust an Al-Hydroxidschichten zu verzeichnen ist, auf, der z.T. soweit fortgeschritten ist, dass hier sogenannte labile Tonminerale vorkommen. Der Verlust der Al-Hydroxidschichten ist an den Ethylenglycol-behandelten Proben an der Kontraktion gegenüber den unbehandelten Proben zu erkennen (s. auch Tab. 4 im Anhang). In Abb. 2 sind die Röntgendiffraktogramme der Tiefenstufe 5-10 cm aus den Jahren 1997, 2001, 2005 und 2010 übereinander abgebildet. Der Reflex des „Al-Vermiculites“ wandert von 1997 bis 2010 kontinuierlich von 13,9 Å auf 13,5 Å, aufgrund des Verlustes an Aluminium aus den Zwischenschichten der Al-Vermiculite. Auch wenn die Proben der einzelnen Jahrgänge, aufgrund der Heterogenität des Bodens, nicht direkt zu vergleichen sind, ist der Trend recht eindeutig.



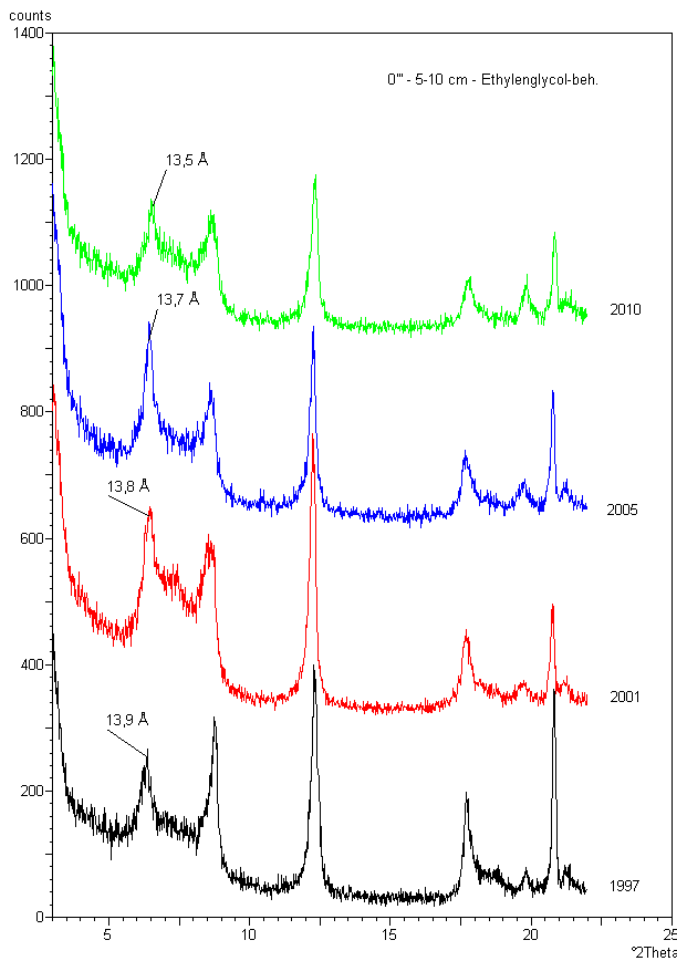


Abb. 2: RDF der Ethylenglycol-beh. Proben 101-0''' - oben 5-10 cm

### 6.2 3 t-Dolomit-Variante (1)

Durch die Bodenschutzkalkung mit 3 t-Dolomit konnten – wie die Untersuchungen aus 2001 und 2005 gezeigt haben – Calcium und Magnesium anstelle der wasserhaltigen Fe-Al-Komplexe in die Zwischenschichten der Al-Vermiculite eingebaut werden. Dieser Einbau bleibt auch in 2010 im Wesentlichen auf die Tiefenstufe 0-2 cm begrenzt mit der Tendenz, dass die eingebauten Kationen allmählich wieder herausgelöst werden. In den darunterliegenden Tiefenstufen ist im Vergleich zu den Vorjahren und zu den Kontrollvarianten andeutungsweise ein Einbau an basischen Kationen und kein Aluminiumverlust bei den Tonmineral-Zwischenschichten zu erkennen (s. Abb. 3). Dies gilt für die obere und untere Probennahmestelle dieser Variante. Bei der mittleren Probennahmestelle sind keine Auswirkungen der Bodenschutzkalkung zu erkennen.

Bei einer Kalkungswiederholung ist zu erwarten, dass weitere Kationen in die Tonminerale – zumindest in der Tiefenstufe 0-2 cm – eingebaut werden. Ein vollständiger Einbau, wie dies z.B. bei der 15 t Dolomit-Variante nachgewiesen werden konnte, war und ist hier noch lange nicht eingetreten.

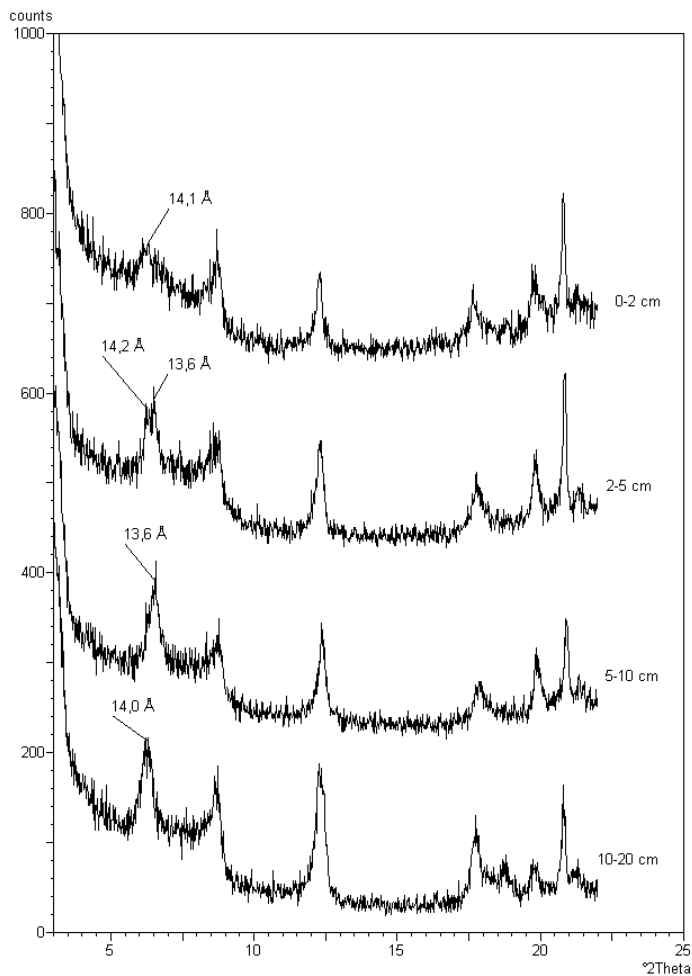


Abb. 3: RDF der Ethylenglycol-beh. Proben 2010– 3 t Dolomit-Variante – oben.

#### 6.4 5 t-Dolomit-Variante (6)

Für die 5 t-Dolomit-Variante stellt sich ein ähnliches Bild dar wie bei der 3 t Dolomit-Variante. Aufgrund der höheren Dosierung konnte offensichtlich etwas mehr Calcium und Magnesium in die Zwischenschichten eingebaut werden. Bei der mittleren Probennahmestelle ist die – bei weitem nicht vollständige – Aufbasung bis in die Tiefenstufe 2-5 cm nachzuweisen. Hier entspricht die Ca-Mg-Belegung durch die Bodenschutzkalkung nun in etwa dem Stand der 3 t Dolomit-Variante in 2005 (s. Abb. 4). Demzufolge würden in fünf Jahren etwa 2 t Dolomit aufgebraucht worden sein, was allerdings aufgrund der Heterogenität des Bodens nur eine Schätzung und kein Messwert sein kann.

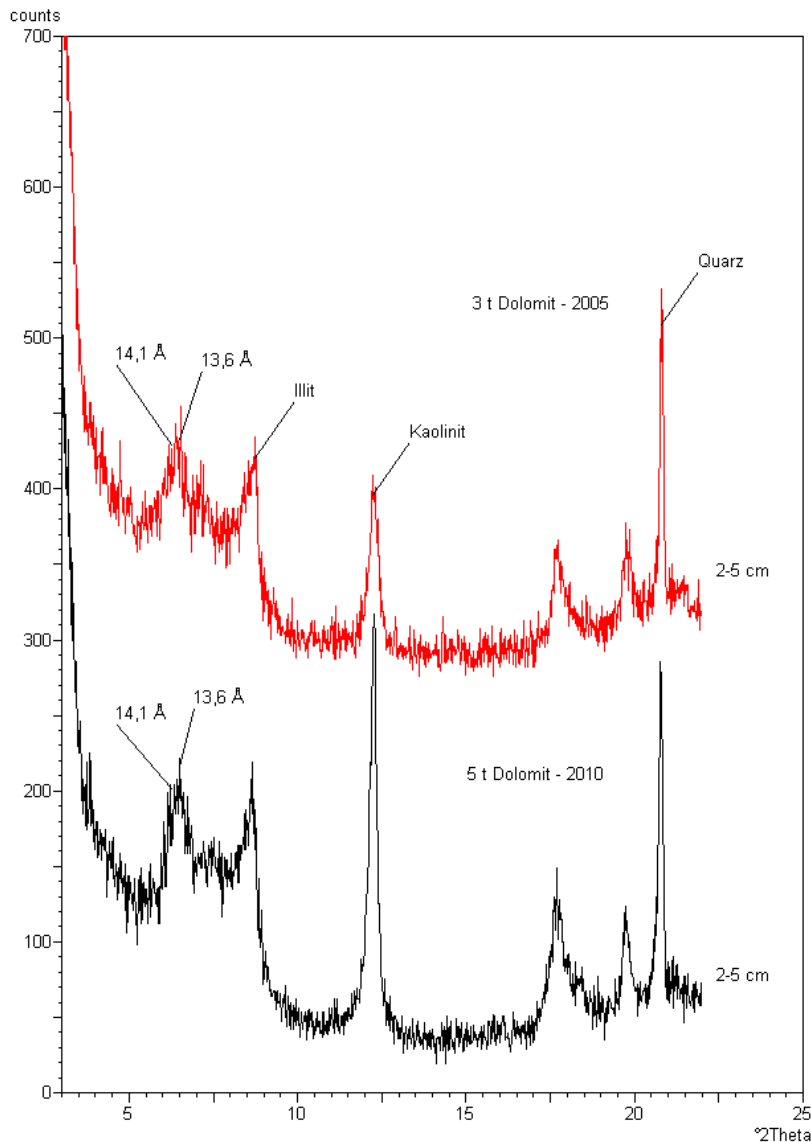


Abb. 4: RDF vgl. 3 t Dolomit 2005 mit 5 t Dolomit 2010 (mitte).

### 6.5 9 t Dolomit + Forst-Kieserit-Variante (7)

Bei Untersuchungen aus den Jahren 1997, 2001 und 2005 konnte bei der 9 t Dolomit -Variante – im Vergleich zu den 3 t und 5 t Dolomit-Varianten nur ein verhältnismäßig geringer Einbau an basischen Kationen nachgewiesen werden.

In 2010 tritt erstmalig bei der mittleren Probennahmestelle eine etwas stärkere Kationenbelegung auf, die bis in die Tiefenstufe 2-5 cm reicht. Bei einer vollständigen Belegung mit Calcium und/oder Magnesium müsste der Reflex um 17 Å liegen – ähnlich wie bei der Verwendung mit einer  $MgCl_2$ -Lösung im Labor und anschließender Ethylenglycol-Behandlung (s. Abb. 5). Möglicherweise hat eine etwas mächtigere Humusaufgabe den Einbau an Calcium und Magnesium verzögert. Bei der Probennahme fiel auf, dass der Boden dieser Fläche

relativ trocken war, was sicherlich auch einen Einfluss auf den Austausch von Kationen in den Zwischenschichten hat.

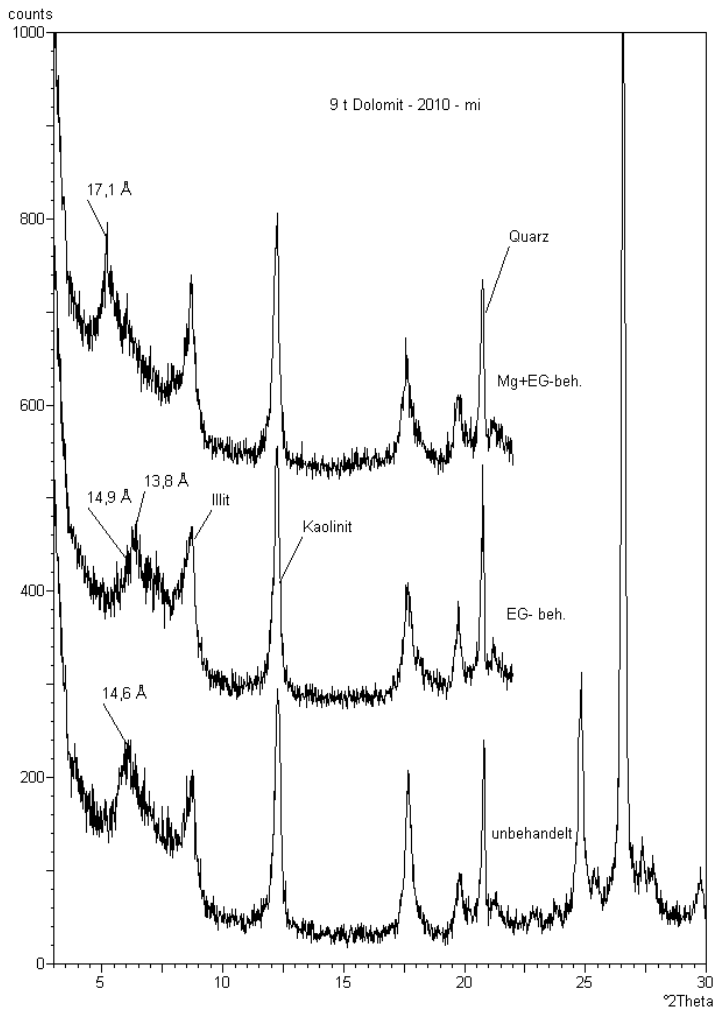


Abb. 5: RDF der Probe 101-7-10 – Mitte – 2-5 cm.

Bei den Vorbeprobungen fiel auf, dass der Anteil an aufweitbaren Dreischichtsilikaten relativ niedrig ist, was u.U. auf die Forst-Kieserit-Behandlung zurückzuführen ist. Möglicherweise weicht nun der Effekt der Kalium-Belegung und möglichen Illitisierung der Vermiculite sukzessive zurück und es kann erst jetzt zu einem Einbau an Calcium und Magnesium kommen.

### 6.6 15 t Dolomit-Variante (8)

Wie schon bei den Wiederholungsbeprobungen in 2001 und 2005 ist es bei der unteren und besonders bei der oberen Probennahmestelle zu einem deutlichen Einbau an Basenkationen gekommen, der in 2010 nur bis zur Tiefenstufe 2-5 cm reicht. Aufgrund der niedrigen Schichtladung der de-Al-chloritisierten Al-Vermiculite wäre wie in 2001 und 2005 auch ein

Einbau in der Tiefenstufe 5-10 cm möglich. Die Tonmineralstruktur der drei Jahrgänge ist sich sehr ähnlich. Warum in 2010 die Zwischenschichten nicht mit Basenkationen belegt sind, kann momentan nicht beantwortet werden.

Bei der mittleren Probenahmestelle konnte – wie auch bei den Tonmineralanalysen aus 2001 und 2005 – kein gravierender Kalkungserfolg verzeichnet werden.

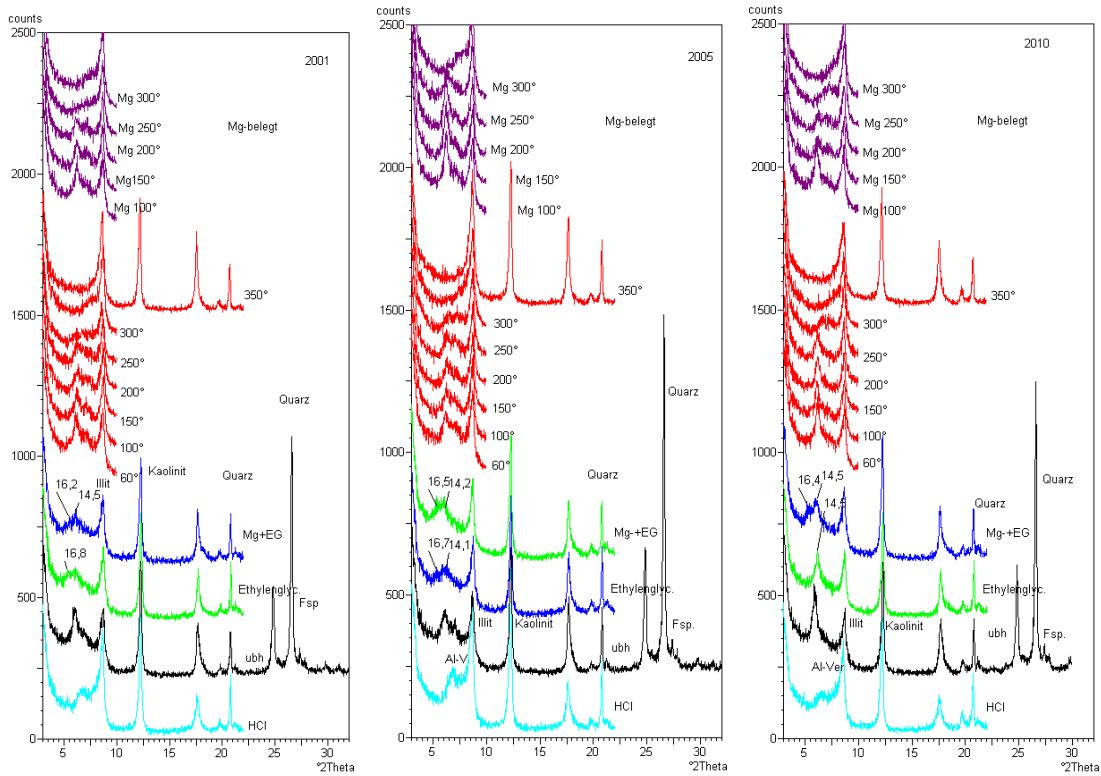


Abb. : RDF der Proben 101-8-10 – oben – 5-10 cm aus 2001, 2005 und 2010.