

22.06.2012

Werkvertrag-Nr.: 6.2-02-12

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

## **Tonmineralogische Untersuchungen zum Kompensationsversuch 2007 und 2012 Versuchsanlage Hochspeyer (318) – 2. und 3. Wiederholung**

### **Zusammenfassung aus 2003 und aktuelle Veränderungen und Trends aus 2012**

Auf der gesamten Versuchsanlage treten – unabhängig von der Düngungsvariante – zerstörte und labile Tonminerale, de-Al-chloritisierte Al-Chlorite/Vermiculite (basenarme Smektite) und intakte Al-Vermiculite auf.

2003: Bei 25 der 30 Probennahmepunkte sind in der Tiefenstufe 0-2 cm und bei 14 Probenahmepunkten in der Tiefenstufe 2-5 cm labile Tonminerale enthalten. Dies ist gegenüber der Erstbeprobung von 1999 eine deutliche Verschlechterung, die allerdings auch auf die Inhomogenität des Bodens zurückzuführen ist. Grundsätzlich deutet sich aber bei den Kontrollflächen ein weiterer Verlust an Al-Hydroxy-Polymeren aus den Zwischenschichten der Al-Vermiculite und damit die Bildung von labilen Tonmineralen an.

2012: Der Trend zur Tonmineralzerstörung hat seit 2003 drastisch zugenommen und reicht nun teilweise bis 10 cm in den Mineralboden hinein.

2003: Bei den Dolomit-behandelten Varianten konnten proportional zur applizierten Menge weiterhin Ca- und Mg-Ionen in die Zwischenschichten der Dreischichtsilikate eingebaut werden, wobei bei sehr hohen Gaben (> 15 t Dolomit) unter Umständen sogar mit einer Aufspaltung der Schichtsilikate zu rechnen ist.

Bei einem Profil der 3 t Dolomit-Variante ist erstmalig eine Abnahme der durch die Kalkung eingebauten Ca- und Mg-Ionen zu verzeichnen.

2012: Es ist tendenziell ein weiterer Verlust an Ca-/Mg-Ionen aus den Zwischenschichten der Tonminerale zu erkennen. Da im Gegenzug keine Al-(Hydroxy-)Polymere eingebaut werden, tritt eine Destabilisierung der Dreischichtsilikate ein, die letztendlich zur Tonmineralzerstörung führt. Bei höheren Dolomitgaben scheint sich dieser Effekt – zumindest bei Dreischichtsilikaten mit sehr niedriger Schichtladung – zu verstärken.

Bei der 15 t Dolomit-Variante ist bemerkenswert, dass eine nahezu vollständige Belegung nun bis mindestens 30 cm Bodentiefe reicht.

Fazit: Eine Kalkung scheint nur in Böden mit hohen Anteilen und nicht zu instabilen Dreischichtsilikaten sinnvoll zu sein – ansonsten riskiert man eine Beschleunigung der Tonmineralzerstörung, die allerdings bei niedrigen pH-Werten auch ohne Kalkung stattfinden wird. Dahingegen ist jedoch zu berücksichtigen, dass in den unteren Tiefenstufen intakte Dreischichtsilikate vorkommen, die von der Bodenschutzkalkung profitieren. Wenn solche Böden gekalkt werden, sollte man eher geringere Mengen – etwa 3 t/ha – aufbringen und dafür (wahrscheinlich) öfters. Welche Auswirkungen Wiederholungskalkungen auf den Tonmineralbestand haben, ist z.Zt. noch völlig unklar. Vielleicht könnte man hierzu die Variante 2 (3 t Dolomit + FoKi) nutzen und hier eine Wiederholungskalkung durchführen.

## **1. Einleitung**

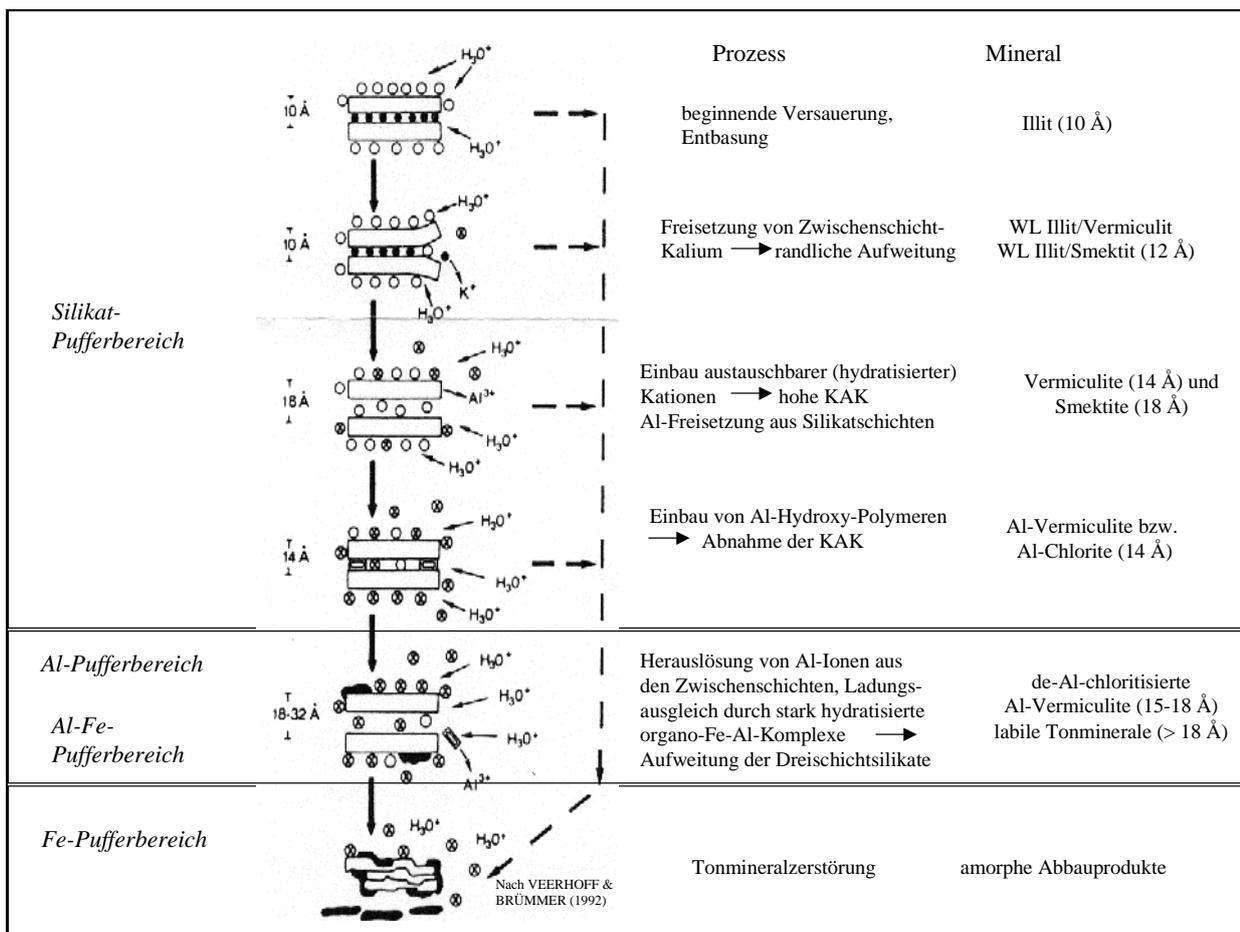
Die durchgeführten Analysen sollen aufzeigen, ob und in welchem Umfang Veränderungen (Stabilisierungen evtl. auch Destabilisierungen) an den aufweitbaren Dreischichtsilikaten (Smektite und Vermiculite) durch die verschiedenen Kalkungsvarianten eingetreten sind.

Am 15. März 2012 erfolgte die dritte Wiederholung der Probennahme an denselben Probennahmepunkten wie in 1999, 2003 und 2007 aus den Tiefenstufen 0-2, 2-5, 5-10, 10-20 und 20-30 cm. Eine zweite Wiederholungsbeprobung erfolgte bereits in 2007 deren Proben z.Zt. noch nicht analysiert sind. In 2012 wurden lediglich die drei Kontrollvarianten und die 3 t-, 5 t-, 9 t- und 15 t-Dolomit-Varianten in jeweils vier Wiederholungen beprobt, wovon insgesamt 81 Proben analysiert wurden. Die übrigen Varianten (Forst-Kieserit, Ton-Mineral-Gemisch etc.) wurden nicht berücksichtigt, da diese Bodenhilfsstoffe z.Zt. nicht verwendet werden.

## 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.

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-Mg-Ionen gegen Al-Hydroxy-Polymere ausgetauscht, wodurch Al-Vermiculite oder bei vollständigem Einbau Al-Chlorite entstehen. Bei pH-Werten  $< 4,0$ , also im Al-Pufferbereich, werden auch diese Al-Hydroxy-Polymere 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, um so instabiler ist die Kristallstruktur der Dreischichtsilikate, die letztendlich zerfällt. In Abb. 1 ist die Verwitterungsreihe in Abhängigkeit vom Pufferbereich schematisch dargestellt.



**Abb. 1:** Verwitterungsreihe von Dreischicht-Tonmineralen in Abhängigkeit vom Pufferbereich nach ULRICH (1986) (abnehmende Schichtladung von oben nach unten)

Durch verschiedene röntgendiffraktometrische Untersuchungen (unbehandelt/luftgetrocknet, mit und ohne Mg-Belegung nach Ethylenglycol-Behandlung und anschließenden thermischen Behandlungen ab 60°, 100°, 150°, ..., 350°, 450° und 550° C) können die aufweitbaren Dreischichtsilikate, je nach ihrem Entwicklungszustand, genau charakterisiert werden.

Durch den Einbau von Kalium erhalten Vermiculite eine Illitstruktur, d.h. Smektite und Vermiculite kontrahieren von ca. 14 Å auf 10 Å (Illitisierung). Bei Al-Vermiculiten ist nur ein teilweiser Einbau an Kalium möglich, da Al-Hydroxy-Polymere in deren Zwischenschichten den Einbau von Kalium erschweren. Je weniger Al-Hydroxy-Polymere 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 10 Å und 14 Å, oft um 12 Å. Bei hohen Kaliumkonzentrationen kann es zu einem Austausch von Al-Hydroxy-Polymeren kommen.

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 Ethylenglycol-Behandlung zu einer Aufweitung der Smektitschichten. Dies gilt auch für Smektitschichten innerhalb des WL Illit/Smektit. Je höher die Ca-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**

Die Probennahme erfolgte am 15. März 2012 an denselben Probennahmestellen wie in 1999, 2003 und 2007. Beprobte wurden die drei Kontrollflächen (0, 0', 0'') und jeweils zwei Flächen der 3 t Dolomit-Variante (1 und 1'), der 3 t Dolomit + Forstkieserit-Variante (2 und 2'), der 5 t Dolomit-Variante (6 und 6'), der 9 t Dolomit + Forstkieserit-Variante (7 und 7') und der 15 t Dolomit-Variante (8 und 8'). Von jeder Fläche wurden an der nordwestlichen (N) und südöstlichen (S) Ecke aus den Tiefenstufen 0-2, 2-5, 5-10, 10-20 und 20-30 cm Proben entnommen (s. auch Tab. „Ergebnisse“ im Anhang).

Alle 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 wurden nach denselben Methoden und unter denselben Bedingungen wie bei den Proben aus 1999 und 2003 durchgeführt.

## **4. Auswertung**

### **4.1 Charakterisierung der einzelnen Proben**

Neben der Tonmineralverteilung ist besonders der Entwicklungszustand der aufweitbaren Dreischichtsilikate von Interesse.

Je nach tonmineralogischer Zusammensetzung wurden die 81 analysierten Proben in folgende 5 Klassen eingeteilt.

Klasse 1: Buntsandsteinverwitterungsmaterial mit hohen Kaolinitanteilen.

Klasse 2: Keine aufweitbaren Dreischichtsilikate mit hydratisierten Zwischenschicht-Kationen.

Klasse 3: Überwiegend Vermiculite mit wenig basenarmen Smektiten (3a) und basenreichen Smektiten (3ab).

Klasse 4: Überwiegend basenarme (4a) und basenreiche (4ab) Smektite bei geringen oder keinen Vermiculitanteilen.

Klasse 5: Labile Tonminerale und röntgenamorphe Substanz.

Des Weiteren gilt wie bei den Proben der übrigen Versuchsanlagen:

#### *1. Organische Substanz*

Je höher der Anteil an organischer Substanz ist, umso schwächer sind die Reflexe der Mineralphasen, was die Interpretation der Röntgendiffraktogramme sehr erschwert. Charakteristisch ist eine Aufwölbung des Röntgendiffraktogramms zwischen 15 und 30° 2 Theta. Durch Wasserstoffperoxid kann die organische Substanz zwar subtrahiert werden, was jedoch einen erheblichen Einfluß auf die Zwischenschichtbelegung der Smektite hat. Hierdurch werden die amorphen Organo-Fe-Al-Komplexe ebenfalls in Mitleidenschaft gezogen, die bei der Beurteilung des Zustandes der Smektite von großer Bedeutung sind.

#### *2. Labile Tonminerale (14 Å-Reflex) – Keine eindeutig identifizierbaren Reflexe*

Der 14 Å-Reflex ist charakteristisch für Vermiculite und Smektite. Je schwächer dieser Reflex ist, umso weniger Vermiculite und Smektite sind in der Probe enthalten. Tritt nur noch eine breite Bande auf, sind die Kristallgitter der Vermiculite und Smektite 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 ist.

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

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

Smektite 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 Düngereffort 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. Unabhängig von der Ethylenglycol-Behandlung erfolgt auch durch thermische Behandlung ab 60° C eine Kontraktion, die auf den Verlust wasserhaltiger Organo-Fe-Al-Komplexe zurückzuführen ist (BAIN). Die wasserhaltigen Organo-Fe-Al-Komplexe treten bei Verwitterung und bei pH-Werten unter ca. 4,0 anstelle von basischen Kationen bei Smektiten und Vermiculiten bzw. von Al-hydroxy-Kationen 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 oder nm gemessen werden kann (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 d-Werten bei Temperaturen zwischen 60° und 350° C. Je höher der Anteil an basischen Kationen und Al-Hydroxy-Polymeren 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 Mg-belegten Proben ist, umso schlechter ist der Zustand der Vermiculite und Smektite.

#### *7. Anteil der Al-Hydroxy-Polymere in den Vermiculiten*

Intensität des 14 Å-Reflexes nach KCl und HCl-Behandlung.

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

Alle o.g. Parameter sind den Tabellen „Ergebnisse“ im Anhang zu entnehmen.

#### **4.2 Quantifizierung der Tonmineralanteile**

Folgende Tonminerale konnten in der < 2 µm-Fraktion unterschieden und quantifiziert werden:

1. labile Tonminerale (lab TM): Diffuse Aufweitung (> 15 Å) nach Ethylenglycol-Behandlung mit und ohne Mg-Belegung.
2. de-Al-chloritisierte Al-Vermiculite (VdeAl): 16-17 Å-Reflex der Ethylenglycol-behandelten Probe mit Mg-Belegung abzüglich des 13,6 Å-Reflexes.
3. aufgebaste de-Al-chloritisierte Al-Vermiculite (VdeAl+): wie bei 2.; geringere Kontraktion nach Ethylenglycol-Behandlung ohne Mg-Belegung.
4. basenreiche Smektite: 15-17 Å-Reflex nach Ethylenglycol-Behandlung ohne Mg-Belegung.
5. Al-Vermiculit: 14 Å-Reflex nach Ethylenglycol-Behandlung mit Mg-Belegung.
6. Illit: 10 Å-Reflex nach Ethylenglycol-Behandlung mit oder ohne Mg-Belegung.
7. Kaolinit: 7 Å-Reflex nach Ethylenglycol-Behandlung mit oder ohne Mg-Belegung.

Die Flächen der Reflexe eines jeden Röntgendiffraktogramms wurde gemessen und mit folgenden Korrektur-Faktoren berechnet (Reflex-Fläche: 17 Å \* 0,22 – 14 Å \* 0,34 – 12 Å \* 0,4 – 10 Å \* 0,8 – 7 Å \* 0,24) und die Prozentanteile ausgerechnet.

## 5. Ergebnisse

Wie schon bei den Untersuchungen in 1999 festgestellt wurde, ist der Anteil der Tonfraktion (< 2 µm-Fraktion) bei allen Bodenproben der Versuchsanlage Hochspeyer dem Ausgangsmaterial (Buntsandstein) entsprechend gering und nimmt nach unten hin grundsätzlich etwas zu.

Die geogenetische Entwicklung wurde bereits in 1999 erörtert und wird im Folgenden wiederholt. Das Verwitterungsmaterial des Buntsandsteins, welches nur in der Tiefenstufe 60-90 cm auf den Parzellen 1', 2, 8', 12 und 13' angetroffen wurde, ist gekennzeichnet durch einen relativ hohen Kaolinitanteil (ca. 60 %) mit einer ausgesprochen guten Kristallinität. Der Illitanteil liegt bei etwa 35 %. Der Rest ist den Chloriten und WL Chlorit/Vermiculit zuzuordnen. Die Probe der Tiefenstufe 60-90 cm von Parzelle 2 enthält außerdem geringe Anteile an basenreichen und basenarmen Smektiten.

Das darüberliegende Decksediment enthält verhältnismäßig wenig Illit (20-30 %) bei etwa gleich hohen Kaolinitgehalten. Hier dominieren Vermiculite und/oder Smektite, deren Zwischenschichten stets mit Al-Hydroxidschichten belegt sind. Da die Vermiculite innerhalb der Bodenprofile nie über den Smektiten liegen, haben sich diese offensichtlich durch Abnahme basischer Kationen und gleichzeitig abnehmender Schichtladung aus den Vermiculiten entwickelt. Bei weiterer Abnahme der Zwischenschicht-Kationen und der Schichtladung degradierten die Dreischichtsilikate zu labilen Tonmineralen, die z.T. schon zu röntgenamorpher Substanz zerfallen sind. Diese Proben enthalten grundsätzlich organische Substanzen.

Je nach tonmineralogischer Zusammensetzung, die hier auch den Entwicklungszustand der Bodenproben kennzeichnet, wurden wie in 1999 die Proben in folgende 5 Klassen eingeteilt (s. auch Tab. „Ergebnisse“ und Kartenskizze im Anhang).

Klasse 1: Buntsandsteinverwitterungsmaterial mit hohen Kaolinitanteilen.

Klasse 2: Keine aufweitbaren Dreischichtsilikate mit hydratisierten Zwischenschicht-Kationen.

Klasse 3: Überwiegend Vermiculite mit wenig basenarmen Smektiten (3a) und basenreichen Smektiten (3ab).

Klasse 4: Überwiegend basenarme (4a) und basenreiche (4ab) Smektite bei geringen oder keinen Vermiculitanteilen.

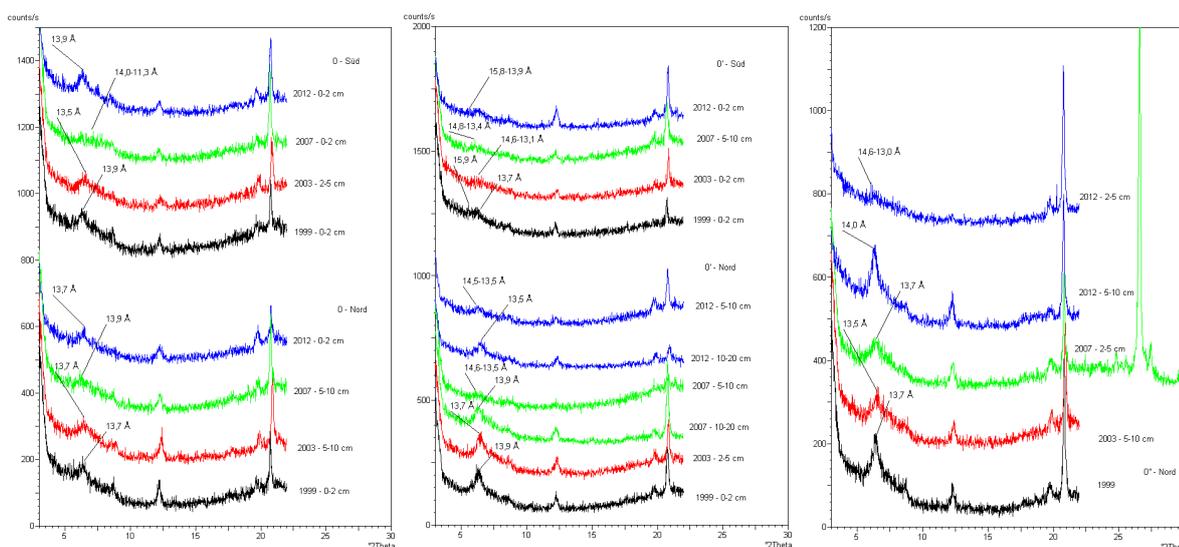
Klasse 5: Labile Tonminerale und röntgenamorphe Substanz, häufig mit hohen Anteilen an organischer Substanz.

Zwischen den Klassen 2-5 bestehen fließende Übergänge, während sich das Buntsandsteinverwitterungsmaterial (Klasse1) relativ scharf von den darüberliegenden Deckschichten (Klassen 2-5) abgrenzt.

Die Kalkungsvarianten haben keinen Einfluß darauf, welcher der fünf Tonmineral-Entwicklungsstadien der Tonminerale bei den jeweils vier Probenahmestellen je Variante vorkommt. So sind bei allen acht untersuchten Varianten alle fünf Klassen mit unterschiedlichen Mächtigkeiten vertreten. Bei einigen Profilen treten in den oberen 10 cm lediglich labile Tonminerale auf, während bei anderen die Tonminerale der Klassen 4 und 5 fehlen. Vermutlich wird aber bei allen Profilen die gleiche Abfolge (Klasse 1 bis 5) vorhanden gewesen sein, wobei die Heterogenität möglicherweise auf eine Durchwühlung der lockeren Oberschichten (Klasse 4 und 5) zurückzuführen ist. Der leicht hangabwärts geneigte, südliche Teil der Versuchsanlage enthält mehr Probenahmepunkte mit labilen Tonmineralen und Smektiten als der nördliche Teil (s. Karte).

In der Tabelle 1 wird der Entwicklungszustand der Tonminerale, eingeteilt in o.g. fünf Klassen, von allen Proben dargestellt. Die Proben aus 2012 werden mit denen, die in 1999, 2003 und 2007 an den selben Probenahmepunkten entnommen wurden, verglichen. Anhand der Röntgendiffraktogramme wird unterschieden, ob der Entwicklungszustand der Tonminerale schlechter, besser oder gleich geblieben ist, ob die Zwischenschichten aufgebast, d.h. mit Calcium und Magnesium belegt wurden, oder ob aufgrund der Heterogenität des Bodens kein Vergleich möglich ist.

In 1999 treten in der Tiefenstufe 0-2 cm bei fast der Hälfte und in der Tiefenstufe 2-5 cm immer noch bei fast einem Drittel der Probenahmepunkte labile Tonminerale auf. In 2003 treten in der Tiefenstufe 0-2 cm bei 25 der 30 Probenahmepunkte und in der Tiefenstufe 2-5 cm 14 – also bei fast der Hälfte der Probenahmepunkte – labile Tonminerale auf. Auch in 2007 und 2012 sind die Anteile an labilen Tonmineralen relativ hoch.



**Abb. 2 a-c:** RDF der Kontrollflächen (Ethylenglycol-behandelt ohne Mg-Belegung) mit angeglichenen Tiefenstufen. Die Breiten Reflexe (z.B. 14,5-13,5 Å bei Probe 2012 – 0' -Nord – 5-10 cm) deuten auf eine zunehmende Tonmineralzerstörung hin.

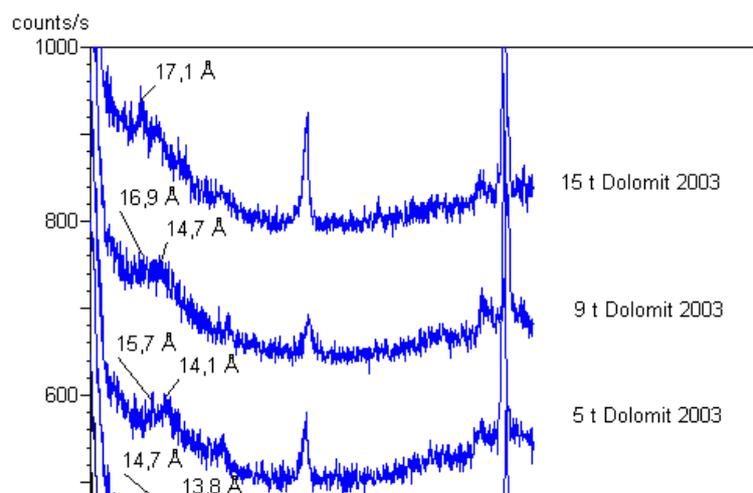
Aufgrund der unscharfen Grenze zwischen Humusauflage und Mineralboden ist es relativ schwierig die einzelnen Tiefenstufen direkt miteinander zu vergleichen. Anhand der Peakformen in den Röntgendiffraktogrammen kann aber der Zustand der Tonminerale der jeweiligen Jahrgänge miteinander verglichen werden, indem die Röntgendiffraktogramme der einzelnen Profile ggf. auf verschiedene Tiefenstufen nivelliert werden. (s. Abb. 3 und Abb. im Anhang). De-Al-chloritisierte Al-Vermiculite sind gekennzeichnet durch eine Kontraktion der Ethylenglycol-behandelten Proben auf ca. 13,6 Å. Bei einem weiteren Al-Verlust flacht dieser Reflex ab und wird zu einer unscharfen Reflexbande zwischen 13 und >15 Å, wie man an den Proben der Flächen 0-Nord 2007, 0-Süd 2007, 0' Nord 2007 und 2012, 0' Süd alle Jahrgänge und 0'' Nord 2012 sehen kann. Nach Mg-Belegung und anschließender Ethylenglycol-Behandlung erfolgt eine diffuse Aufweitung > 16,5 Å, was die Tonmineralzerstörung ebenfalls belegt.

Der Trend zur Tonmineralzerstörung hat seit 2003 drastisch zugenommen und reicht nun teilweise bis 10 cm in den Mineralboden hinein.

Bemerkung: Bei den Kontrollvarianten ist die Trennung zwischen Humusauflage und Mineralboden noch relativ gut möglich. Die weiche unverfestigte Humusauflage wird zunächst mit einer Kelle abgeschoben und danach wird per Hand der restliche weiche Humusanteil entfernt. Der festere und massigere Mineralboden kann dann sauber abgetrennt werden.

### Vergleich der einzelnen Varianten

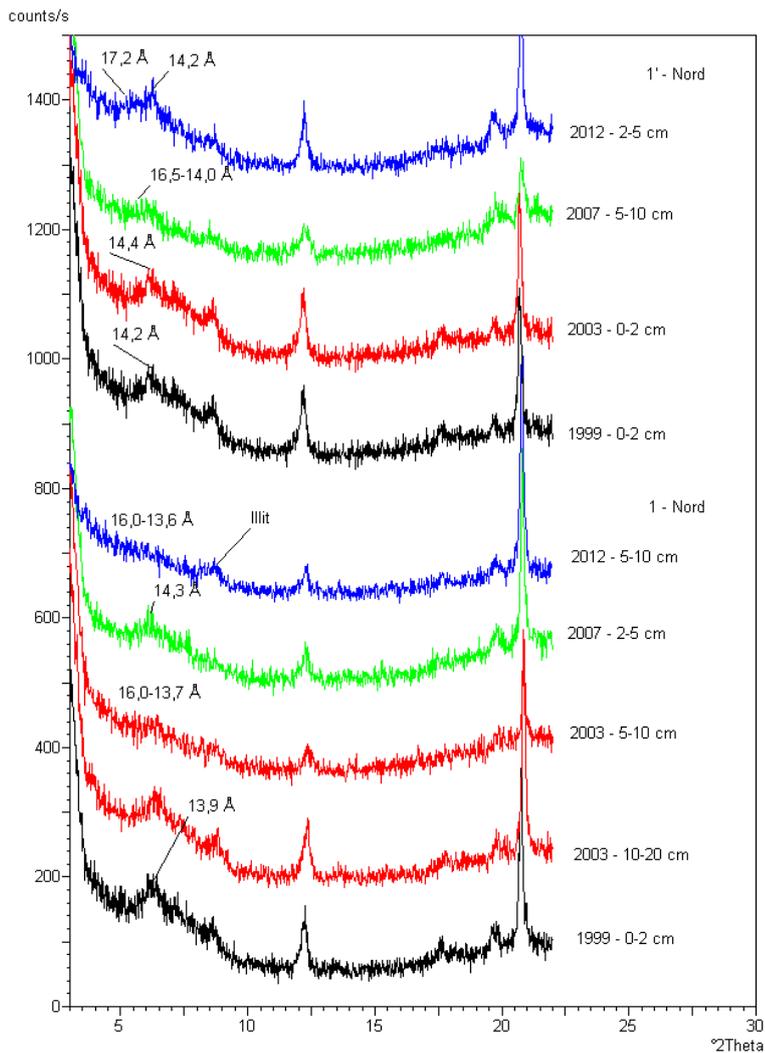
Aus dem Bericht von 2003: Wie schon in 1999 ist bei den Behandlungen mit Dolomit [1 (3 t), 2 (3 t + FoKi), 6 (5 t), 7 (9 t + FoKi) und 8 (15 t)] grundsätzlich ein Einbau an basischen Kationen sicher nachzuweisen. Je höher die Dolomitgaben sind, um so intensiver ist der Einbau an basischen Kationen, was an der Verschiebung zu größeren d-Werten der Smektit-Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen nach Ethylenglycol-Behandlung ohne Mg-Belegung in Abb. 4 zu sehen ist.



**Abb. 3:** Die RDF zeigen die unterschiedlichen Basisabstände der Smektite (nach EG-Behandlung ohne Mg-Belegung) in Abhängigkeit von der Dünge-Variante. Mit einem Basisabstand von 17,1 Å bei der 15 t Dolomit-Variante ist ein vollständiger Einbau an Ca- und Mg-Ionen in die Zwischenschichten erreicht.

Ein Einbau an basischen Kationen konnte spätestens nach 10 Jahren der Kalkung nachgewiesen werden, was sich auch mit den Ergebnissen von anderen Kalkungsversuchen (Sachsen, Bayern, Hessen, Saarland) deckt. Der Kalkungserfolg, d.h. der Einbau an Ca- und Mg-Ionen in die Zwischenschichten der Tonminerale, ist an einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Aufweitung der Dreischichtsilikate nach Ethylenglycol-Behandlung zu erkennen. Ohne diesen Einbau erfolgt eine Kontraktion (s.o. bei Kontrollvarianten).

Bislang gab es keine Erfahrungen wie lange diese Ca-/Mg-Ionen in den Z-Schichten verweilen können und was passiert, wenn diese wieder unter den gegebenen, niedrigen pH-Werten herausgelöst werden. Denn wenn Ca-/Mg-Ionen eingebaut werden konnten, ist davon auszugehen, dass diese auch wieder herausgelöst werden. Sollte es dabei zu einem Austausch gegen Al-Hydroxy-Polymere gekommen sein, was wahrscheinlich ist, stellt sich die Frage, ob diese wieder eingetauscht werden – was wiederum unwahrscheinlich ist. Die Folge wäre letztendlich eine Destabilisierung der Schichtsilikate, die sich wie bei den Kontrollvarianten, in breite, schwache Reflexbanden widerspiegeln.

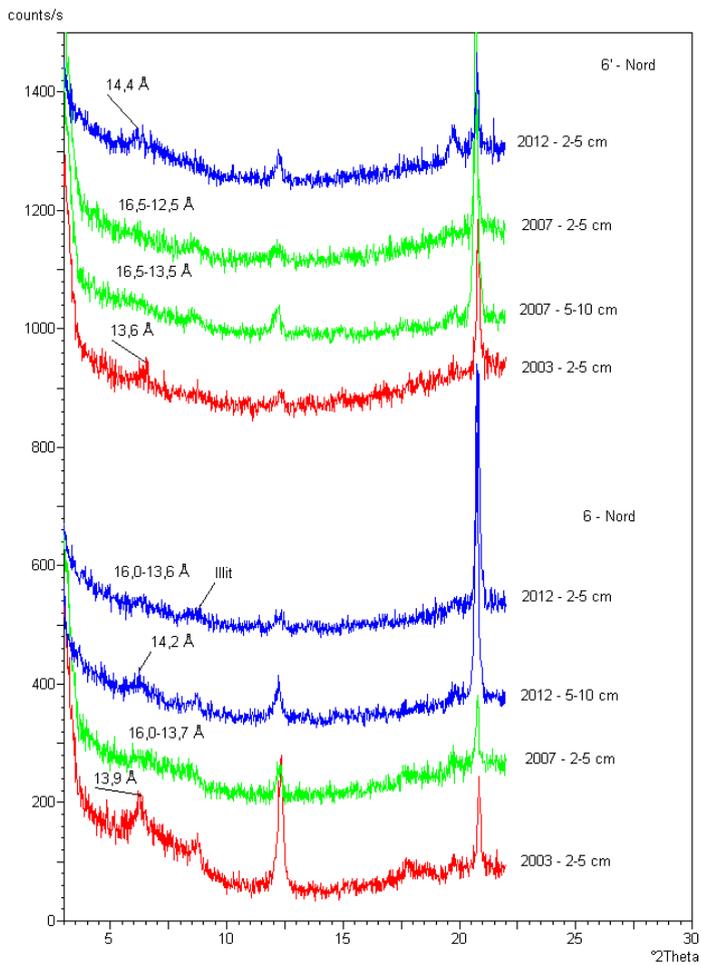


**Abb. 4:** RDF der 3 t Dolomit-Variante – Ethylenglycol-beh. Proben ohne Mg-Belegung. Einbau an Ca-/Mg-Ionen, die in extrem niedriggeladenen Dreischichtsilikaten eine Destabilisierung (Reflexbande 13,6->16 Å) bewirken kann.

Der Kationeneinbau ist bei den Proben der 3 t Dolomit-Variante in 1999 ansatzweise und in 2003 sicher zu belegen. Allerdings erscheint schon in 2003 – genauso wie in 2007 und 2012 – eine diffuse Aufweitung, die auf eine sehr niedrige Schichtladung, d.h. instabile Dreischichtsilikate, hinweist (s. Abb. 4).

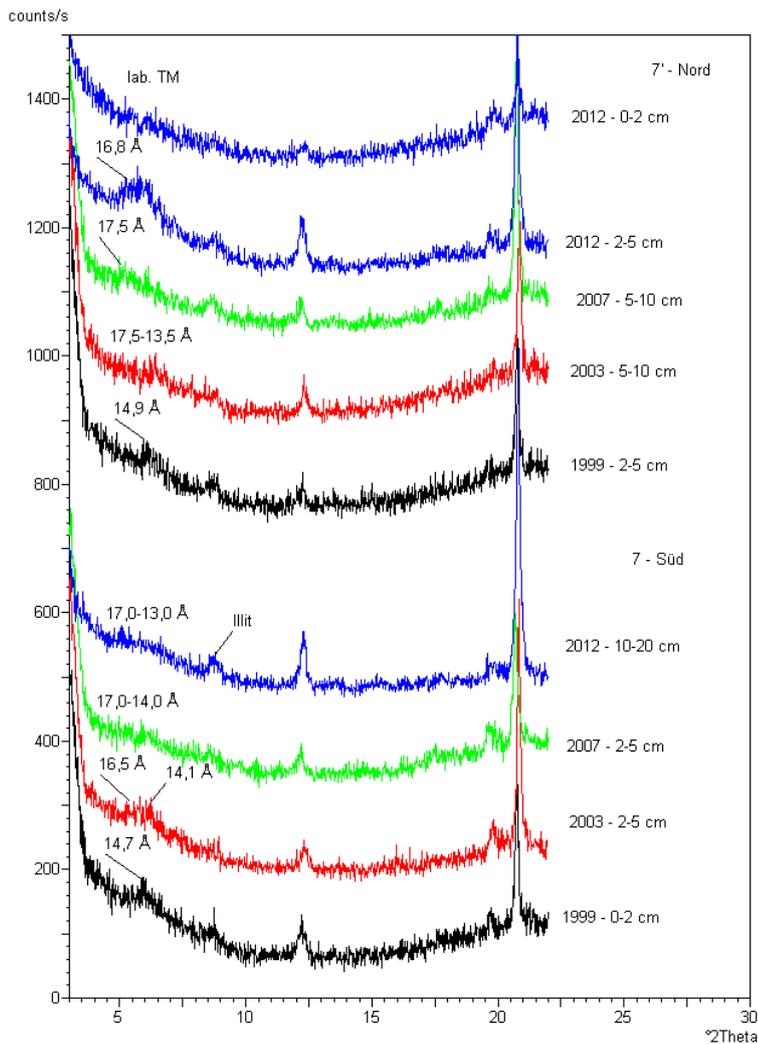
Demzufolge würden die durch die Kalkung eingebauten basischen Kationen allmählich wieder aus den Zwischenschichten herausgelöst. Würden zum Austausch wieder Al-(Hydroxy-)Ionen eingebaut, müsste der Reflex von  $> 14,0 \text{ \AA}$  – wie bei den Kontrollvarianten – wieder bei etwa  $13,6 \text{ \AA}$  liegen. Da aber stattdessen nach Ethylenglycol-Behandlung ohne Mg-Belegung der Reflex an Intensität verliert – nun tendenziell breiter ist und von 13 bis  $> 15 \text{ \AA}$  reicht – ist davon auszugehen, dass nach dem die Basenkationen wieder aus den Z-Schichten herausgelöst werden, letztendlich eine Destabilisierung der Dreischichtsilikate erfolgt. Betrachtet man die Röntgendiffraktogramme der Mg-belegten Proben, sieht man die typische Aufweitung nach Ethylenglycol-Behandlung und ein stabileres thermisches Verhalten. Dies beweist, dass Basenkationen noch eingebaut werden können und damit die Dreischichtsilikate zunächst

wieder stabilisiert werden. Durch eine Wiederholungskalkung könnten daher wieder Kationen eingebaut werden, wobei man allerdings das Risiko eingeht, damit wiederum weitere Al-Hydroxy-Kationen herauszulösen, was letztendlich eine weitere Destabilisierung zur Folge hätte. Ein „Teufelskreis“ so zu sagen.



**Abb. 5:** RDF der 5 t Dolomit-Variante – Ethylenglycol-beh. Proben ohne Mg-Belegung. Einbau an Ca-/Mg-Ionen, die in extrem niedriggeladenen Dreischichtsilkaten eine Destabilisierung (Reflexbande 13,6->16 Å) bewirken kann.

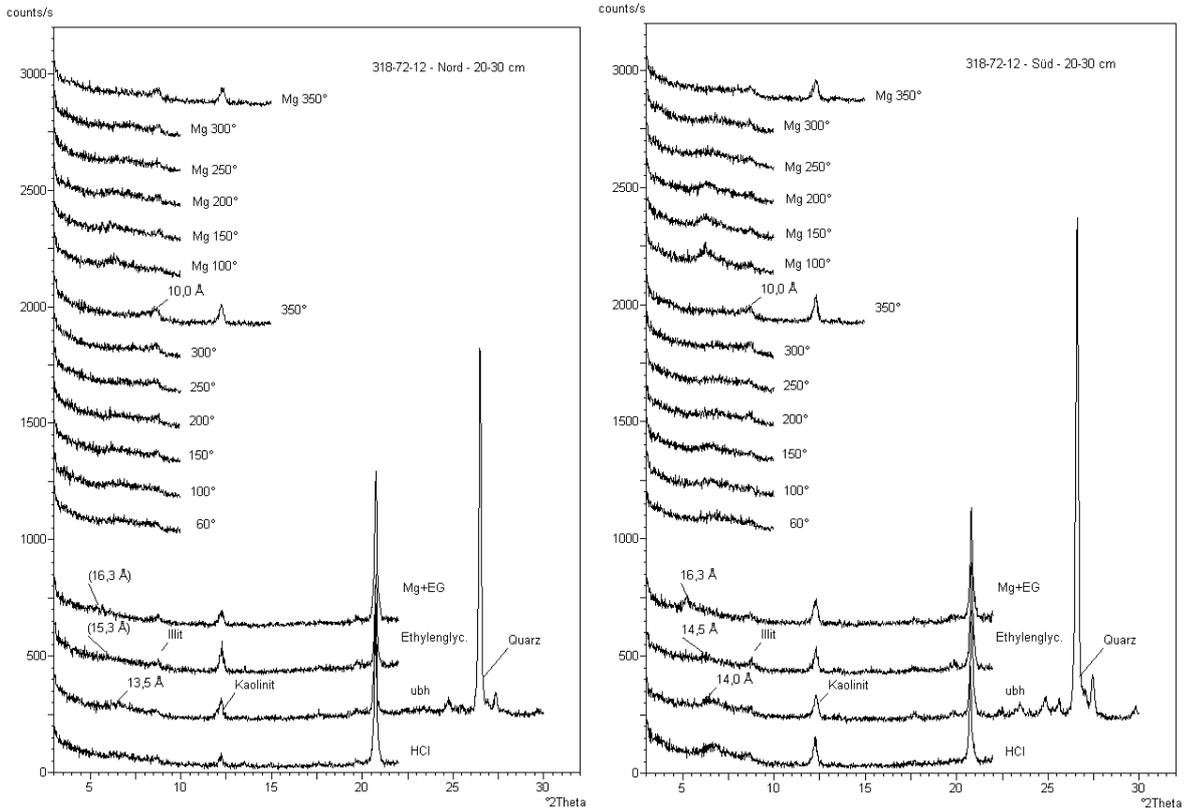
Bei der 5 t Dolomit-Variante zeichnet sich ein ähnliches Bild ab (s. Abb. 5), wobei der Trend der Tonmineralzerstörung zuzunehmen scheint.



**Abb. 6:** RDF der 9 t Dolomit-Variante – Ethylenglycol-beh. Proben ohne Mg-Belegung. Einbau an Ca-/Mg-Ionen, die in extrem niedriggeladenen Dreischichtsilikaten eine Destabilisierung (Reflexbande 13,6->16 Å) bewirken kann.

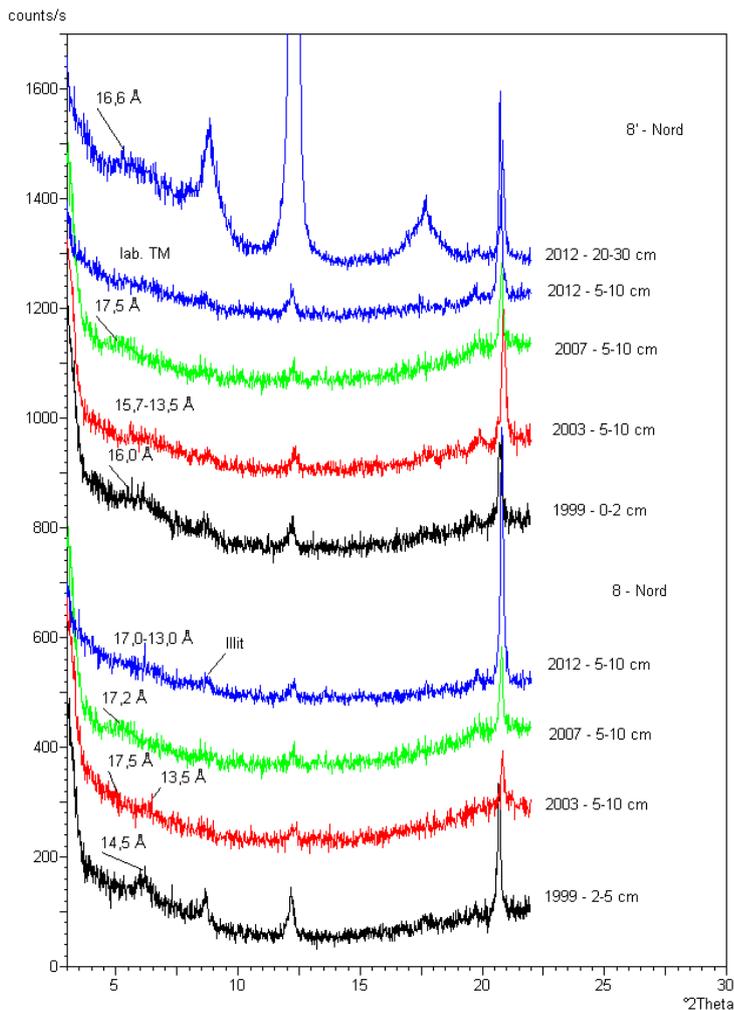
Die 9 t Dolomit-Variante bewirkt einen markanten Einbau an basischen Kationen, der seit 1999 stetig zu genommen hat (s. Abb. 6). Allerdings enthalten auch die Proben dieser Variante Dreischichtsilikate mit extrem niedriger Schichtladung. Während in dem Profil 7'-Nord aus 2012 eine ausreichende Menge an Dreischichtsilikaten vorkommen in die Basenkationen eingebaut werden können ist das bei dem Profil 7 Süd nicht gewährleistet. Hier drängt sich der Verdacht auf, dass bei extrem niedrig geladenen Dreischichtsilikaten durch die Kalkung eher deren Destabilisierung eingeleitet wird.

Ein Beispiel wie niedrig die Schichtladung bei der 9 t Dolomit-Variante ist, geben die Proben 318-72-12 – Nord – 20-30 cm und 318-72-12 – Süd – 20-30 cm, deren Reflexe nach beiden Ethylenglycol-Behandlungen diffus aufweiten, aber nach den thermischen Behandlungen bis 350° C allmählich wieder auf 10 Å kontrahieren (s. Abb. 7).



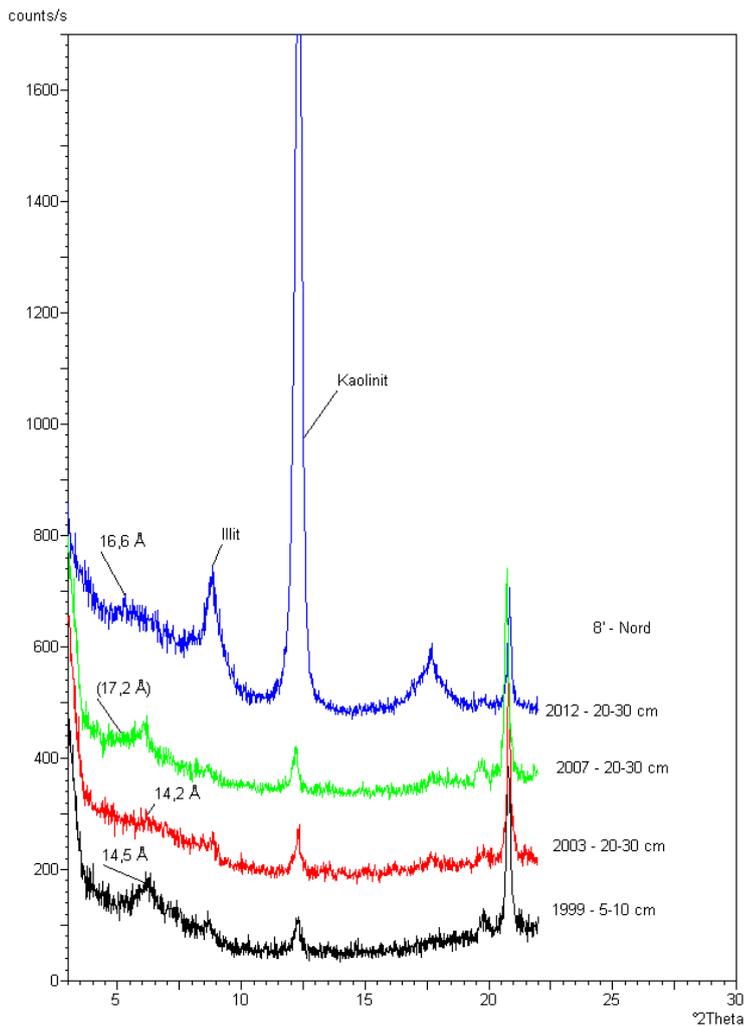
**Abb. 7:** RDF der 9 t Dolomit-Varianten – Extrem niedriggeladenen Dreischichtsilicate mit diffuser Aufweitung nach Ethylenglycol-Behandlung und Kontraktion auf 10 Å nach thermischer Behandlung.

Ein ähnliches Bild wie bei der 9 t Dolomit-Variante zeichnet sich auch bei der 15 t Dolomit-Variante ab (s. Abb. 8). Schon bei der Probennahme fällt auf, dass bei dieser Variante eine Abgrenzung zwischen Humusauflage und Mineralboden noch schwieriger ist als bei den Kontrollvarianten, was auf die Durchwurzelung im Oberboden zurückzuführen sein dürfte. Dies erschwert den Vergleich der Jahrgänge, da die Tiefenstufen nicht mehr identisch sind. So könnte die Tiefenstufe 0-2 cm aus 1999 möglicherweise an Mächtigkeit zugenommen haben und würde in 2012 vielleicht der Tiefenstufen 0-5 cm entsprechen, was allerdings sehr schwer nachzuweisen ist.



**Abb. 8:** RDF der 15 t Dolomit-Variante – Ethylenglycol-beh. Proben ohne Mg-Belegung. Einbau an Ca-/Mg-Ionen, die in extrem niedriggeladenen Dreischichtsilikaten eine Destabilisierung (Reflexbande 13,6- >16 Å) bewirken kann und Einbau an basischen Kationen in der TS 20-30 cm, dem Ausgangssubstrat mit hohen Illit- und Kaolinit-Anteilen.

Bemerkenswert ist die Tiefenwirkung der 15 t Dolomit-Variante. In 1999 ist noch kein Einfluss in der Tiefenstufe 5-10 cm durch die Kalkung zu erkennen. In 2003 ist in der Tiefenstufe 20-30 cm der Einbau an Basenkationen allenfalls ansatzweise, in 2007 nur sehr schwach in 2012 deutlich zu erkennen (s. Abb. 9).



**Abb. 9:** RDF der 15 t Dolomit-Variante – Ethylenglycol-beh. Proben ohne Mg-Belegung. Einbau an Ca-/Mg-Ionen erfolgt in der Tiefenstufe 20-30 cm erst ab 2003 und ist in 2012 im Ausgangssubstrat angekommen.

Dass durch die hohen Dolomitgaben eine Destabilisierung der Dreischichtsilikate erfolgt ist, wie bereits in dem Bericht aus 2003 angedeutet wird und wie sich dies z.B. auch bei der Versuchsanlage Idar-Oberstein abzeichnet, wird wahrscheinlicher, auch wenn bereits schon vor Aufbringung des Dolomits labile Tonminerale vorlagen.

Eine Kalkung scheint nur in Böden mit hohen Anteilen und nicht zu instabilen Dreischichtsilikaten sinnvoll zu sein – ansonsten riskiert man eine Beschleunigung der Tonmineralzerstörung, die allerdings bei niedrigen pH-Werten auch ohne Kalkung stattfinden wird.

