

Für die Forschungsanstalt für Waldökologie und Forstwirtschaft - Rheinland-Pfalz

Beprobung und mineralogische Analysen an dem vergleichenden Kompensationsversuch Idar-Oberstein, dem Bodenrestaurationsversuch Pirmasens und der UKS Merzalben

Zusammenfassung

Die vorliegenden tonmineralogischen Analysen sollen Aufschluss darüber geben, inwieweit ältere Bodenschutzkalkungen die Tonminerale beeinflussen. Bisherige Untersuchungen (z.B. Kompensationsversuch) haben gezeigt, dass basische Kationen in die Zwischenschichten von niedriggeladenen Dreischichtsilikaten gegen Al-Hydroxy-Komplexe ausgetauscht werden. Dadurch wird zunächst eine Verbesserung der Tonmineralstruktur erreicht, die allerdings durch den stetigen Verlust der zuvor eingebauten basischen Kationen wieder aufgehoben wird. Da die ausgetauschten Al-Hydroxy-Polymere nicht mehr zur Verfügung stehen, kann es dann – bei niedrig geladenen Dreischichtsilikaten – sogar zu einer weiteren Zerstörung der Tonmineralstruktur kommen.

Bei den Proben des Oberbodens der Versuchsanlagen Idar-Oberstein und Hochspeyer (s. Bericht vom 23.07.2012) sowie bei ähnlichen Proben von Versuchseinrichtungen anderer Bundesländer (Sandstein und devonische Tonschiefer) ist nach mehr als 10-15 Jahren zurückliegender Kalkung eine Destabilisierung der Tonmineralstruktur zu beobachten. Um hier einer weiteren Zerstörung entgegenzuwirken, wird eine Wiederholungskalkung dringend empfohlen. Die Zwischenschichten der Dreischichtsilikate würden – sofern das Kristallgitter noch intakt ist – sehr wahrscheinlich wieder mit basischen Kationen belegt werden können. Die bei der ersten Kalkung heraus gelösten Al-Hydroxy-Polymere können nicht noch einmal verloren gehen. Allerdings bleibt zu bedenken, dass die Kalkung alle etwa 10-15 Jahre wiederholt werden müsste.

Bei den Proben der Versuchsanlage Pirmasens ist bei den nicht gekalkten Proben nach 16 Jahren ein Aluminiumverlust nachzuweisen, der bei den Dolomitvarianten nicht auftritt. Aufgrund der höheren Schichtladung der Dreischichtsilikate ist hier allerdings kein Einbau an basischen Kationen zu erkennen. Folglich dürften hier durch die Kalkung auch keine Al-Hydroxy-Polymere

ausgetauscht worden sein. Demzufolge hat hier die Kalkung – neben anderen Effekten – einer beginnenden Tonmineralzerstörung entgegengewirkt.

Die Bodenproben der UKS Merzalben bestehen zum überwiegenden Teil aus verwitterungsresistenten Mineralen mit sehr geringen Anteilen an Tonmineralen, die ebenfalls verwitterungsresistent sind und über entsprechend niedrige Verwitterungsraten verfügen. Sowohl eine Kalkung als auch Verwitterungseinflüsse wirken sich kaum auf die Tonmineralstruktur aus. Hier treten allenfalls marginale Unterschiede zwischen den gekalkten und den nicht gekalkten Proben sowie zwischen den Proben aus 1989 und 2012 auf.

Bei dem überlagernden Lößlehm/Sand handelt es sich um ein rein allochtones Material, welches sich deutlich von dem unterlagernden Ausgangssubstrat unterscheidet, wie die zusätzlichen tonmineralogischen Untersuchungen an Proben (Boden, Zersatz und Gestein) aus den nahe gelegenen Schurfgräben zeigen.

Fazit: Bei Böden, die niedriggeladene Dreischichtsilikate enthalten, können durch die Kalkung basische Kationen gegen Al-Hydroxy-Polymere ausgetauscht werden. Allerdings werden im Laufe der Zeit auch die eingebauten basischen Kationen wieder herausgelöst, was dann zu einer Destabilisierung der Tonmineralstruktur führt. Hier sollte dringend eine Wiederholungskalkung erfolgen.

Bei Böden mit höhergeladenen Dreischichtsilikaten (z.B. Pirmasens) wird durch die Kalkung ein Al-Verlust verhindert und bei Böden mit verwitterungsresistenten Tonmineralen (z.B. Merzalben) hat die Kalkung keinen erkennbaren Einfluss auf die Tonminerale.

A) Kompensationsversuch Idar-Oberstein

Beprobung der Kalkungsvarianten 6, 7 und 8 sowie vier Kontrollflächen bis Tiefenbereich 20-30 cm nach dem in den vorausgegangenen Untersuchungen durchgeführten Verfahren.

Anschließend Probenaufbereitung und komplette Mineralanalyse für die Tiefenstufen 0-2 cm und 2-5 cm. (14 Proben)

1. Einleitung

Wie die bisherigen Untersuchungen gezeigt haben (s. Bericht vom 13.12.2011), ist der Zusammenhalt der Tonmineralschichten der de-Al-chloritisierten Al-Vermiculite bei den Flächen bzw. Varianten 6 (5 t Dolomit), 7 (9 t Dolomit), 8 und 8' (15 t Dolomit) im Gegensatz zu den benachbarten Kontrollflächen (0' und 0'') in den Tiefenstufen 0-2 cm und teilweise 2-5 cm auffallend gering, was vor allem an der starken Aufweitung nach Ethylenglycol-Behandlung zu erkennen ist (siehe auch Grundlagen im Anhang).

Um zu überprüfen, ob dies mit der applizierten Bodenschutzkalkung im Zusammenhang steht oder ein räumlich begrenztes Phänomen ist, wurden am 30.12.2011 an sieben zusätzlichen Probennahmestellen (vier Kontrollflächen außerhalb der markierten Kontrollflächen am östlichen und westlichen Rand der Versuchsanlage sowie in der Mitte der Kalkungsflächen 6, 7 und 8 in etwa 20-30 m Entfernung der o.g. gekalkten Flächen) aus den relevanten Tiefenstufen Proben entnommen und nach dem bekannten Verfahren (röntgendiffraktometrische Untersuchungen der < 2 µm-Fraktion nach diversen Behandlungen; siehe auch Methodenbeschreibung im Anhang) analysiert.

2. Ergebnisse

Bei den Kontrollvarianten tritt nur bei Probe „0 Mitte - 0-2 cm“ ein vergleichbarer Zusammenhalt der Tonmineralschichten – wie bei den Kalkungsvarianten der o.g. Proben vom Oktober 2011 – auf. Wie an den thermischen Behandlungen zu sehen ist, sind die Zwischenschichten – im Gegensatz zu den „gekalkten“ Proben – relativ stark mit Ton-Humus-Komplexen belegt, was sich negativ auf die Stabilität der Tonminerale auswirkt. Bei den zusätzlich genommenen Proben der Kalkungsvarianten ist eine Aufweitung nur bei Probe „6 Mitte (5 t Dolomit) - 0-2 cm“ zu erkennen. Bei allen übrigen zusätzlich genommenen Proben ist der Zusammenhalt der Schichten so hoch, dass hier momentan keine Auflösung des Schichtverbands eintritt. Bei den Kalkungsvarianten ist der d-Wert nach Ethylenglycol-Behandlung grundsätzlich um ca. 0,6 Å höher als bei den Kontrollvarianten (14,2 Å gegenüber 13,6 Å), was den Einbau an Ca- und Mg-Ionen in die Zwischenschichten dokumentiert.

3. Interpretation

Sehr wahrscheinlich war der Zusammenhalt der Tonmineralschichten schon vor Versuchsbeginn bei einigen Arealen der Parzellen in diesem Teil der Versuchsanlage recht gering (sehr schwacher Reflex um 14 Å und diffuse Aufweitung nach Ethylenglycol-Behandlung). Bei einer derart fortgeschrittenen Beanspruchung der Tonminerale kann durch den Einbau basischer Kationen in die Zwischenschichten die Bindung der Tonmineralschichten offensichtlich noch weiter herabgesetzt werden. Dies betrifft nur Tonminerale, d.h. de-Al-chloritisierte Al-Vermiculite mit sehr geringer Schichtladung, die vornehmlich in den oberen 2-5 cm vorkommen. Häufig ist hier auch eine unscharfe Grenze zwischen Oh- und Ah-Horizont zu erkennen.

4. Schlussfolgerung

Auch wenn bei solchen Standorten eine Bodenschutzkalkung in den oberen 2-5 cm destabilisierend wirken kann, sollten derartige Maßnahmen dringend durchgeführt werden, um damit eine Aufbasung und Stabilisierung der Tonminerale in den darunter liegenden Horizonten einzuleiten, was bei den gekalkten Flächen auch geschehen ist. Ohne Bodenschutzkalkung ist eine weitere Degradation – auch in tiefere Bodenschichten – wahrscheinlich.

Sicherlich ist es ratsam, bei derartigen Standorten geringere Mengen an „Kalk“ zu applizieren und die Wirkung zu kontrollieren, um ggf. eine Wiederholung der Kalkung durchzuführen.

B) Bodenrestaurationsversuch Pirmasens

Beprobung der Dolomit-Variante mit Buche am Hang und Plateaulage sowie der Kontrolle am Hang und Plateaulage bis Tiefenbereich 20-30 cm nach dem in den vorausgegangenen Untersuchungen durchgeführten Verfahren. Anschließend Probenaufbereitung und komplette Tonmineralanalyse für die Tiefenstufen 0-2 cm, 2-5 cm und 5-10 cm. (12 Proben)

1. Einleitung

Die tonmineralogischen Analysen der Proben von der Erstbeprobung im Juli 1996 ergaben, dass zumindest in den oberen 5 cm relativ hohe Anteile an de-Al-chloritisierten Al-Vermiculiten vorkommen, an denen ein Kalkungserfolg, d.h. ein Einbau an basischen Kationen, sehr gut nachgewiesen werden könnte. Um zu überprüfen, inwieweit sich die Kalkung auf den Entwicklungszustand der Tonminerale ausgewirkt hat, wurde am 01.10.2012 eine Wiederholungsbe-

probung durchgeführt. Da es sich um eine Pflanzlochkalkung handelte, erfolgte die Beprobung bei einem der grünen Markierungsstäbe, bei dem ein in 1996 gesetzter Baum nicht angegangen war. Es handelt sich um gestörte Proben, welche von der Kontroll- und Dolomit-Variante der Hang- und Plateaulage aus den Tiefenstufen 0-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm und 15-20 cm entnommen wurden (s. Tab. 1). Analysiert wurden jeweils die drei obersten Tiefenstufen. Weiterhin wurde zum Vergleich anstehendes Probenmaterial am Hang aus den Tiefenstufen 0-2 cm, 2-5 cm, 5-10 cm und 10-20 cm entnommen und tonmineralogisch analysiert.

Tab. 1: Probenverzeichnis der Versuchsfläche Pirmasens

Parzelle	Hang				Tal			
	Bio	Fi	Bu	Dol	Dol	Bu	Bio	Fi
<i>Parz.-Nr.</i>	1	2	3	4	5	6	7	8
0-5 cm			X	X	X	X		
5-10 cm			X	X	X	X		
10-15 cm			X	X	X	X		
15-20 cm			(X)	(X)	(X)	(X)		

2. Ergebnisse

Die Anteile an aufweitbaren Dreischichtsilikaten (de-Al chloritisierte Al-Vermiculite) sind bei allen in 2012 untersuchten Proben dieser Fläche im Gegensatz zu denen von 1996 relativ gering. Ein Vergleich zu den Proben der Erstbeprobung, bei denen es sich um anstehendes Material handelte, ist mit den Proben aus den Pflanzlöchern (gestörte Proben) nicht möglich. Allerdings kann bei den Kontrollvarianten – sowohl am Hang als auf dem Plateau – eine de-Al-Chloritisierung nachgewiesen werden (s. Abb. 1 – EG, ME, 0-5 cm, Dol und Kontrolle), die bei den Dolomitvarianten nicht stattgefunden hat. Dies betrifft in beiden Lagen von oben nach unten abnehmend alle Tiefenstufen. Geht man davon aus, dass durch die Pflanzlochkalkung eine mehr oder weniger gute Homogenisierung des gesamten Probenkörpers (mindestens bis 30 cm) stattgefunden hat, wäre auf den Kontrollflächen nach 16 Jahren ein Al-Verlust aus den Zwischenschichten der Al-Vermiculite eingetreten, während die Dolomit-behandelten Proben nahezu unverändert blieben. Ein Einbau basischer Kationen ist hier aufgrund der hohen Schichtladung der Dreischichtsilikate – die wahrscheinlich bei der Pflanzung aus den unteren Tiefenstufen nach oben gebracht wurden – nicht erfolgt.

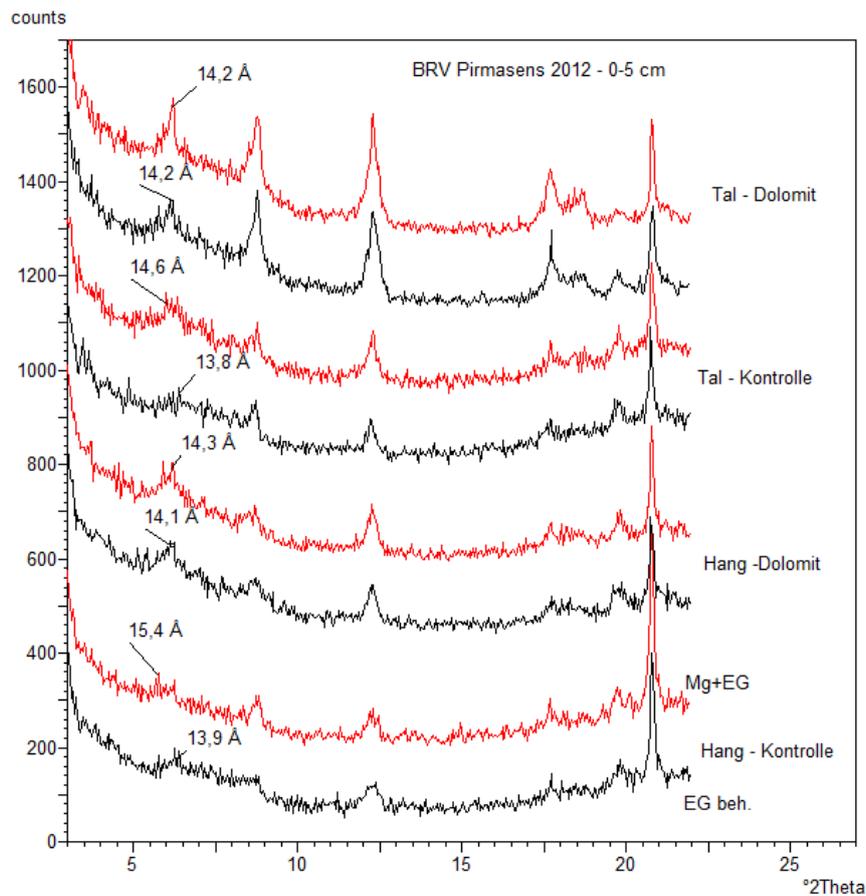


Abb. 1: RDF der Ethylenglycol (EG)-behandelten Proben mit und ohne Mg-Belegung, der Kontroll- und Dolomit-Varianten. Die kleineren d-Werte der EG-beh. Proben ohne Mg-Belegung gegenüber den EG-beh. mit Mg-Belegung belegen den Al-Verlust der Proben von den Kontrollflächen. Bei den Proben der Dolomit-Varianten sind die d-Werte mit 1,42 nm etwa gleich.

C) UKS Merzalben

1. Einleitung

Bei den untersuchten Proben handelt es sich um Rückstellproben aus dem Jahre 1989 aus jeweils drei gekalkten und drei ungekalkten Profilen (Reihe 1, 3 und 5) der Tiefenstufen 0-2,5 cm, 2,5-5 cm, 5-10 cm, 10-20 cm und 20-30 cm und den entsprechenden Proben, die am 01.10.2012 entnommen wurden. (60 Proben davon 36 mit Tonmineralanalysen)

Von den Proben der jeweils drei oberen Tiefenstufen wurden tonmineralogische Analysen angefertigt, um Veränderungen an den Dreischichtsilikaten zwischen den gekalkten und ungekalkten Proben der beiden Jahrgänge zu ermitteln.

Bei den Untersuchungen von 1999 (s. Bericht vom 12.10.1999) konnte festgestellt werden, dass die primären Schichtsilikate Illit und Chlorit in der Schlufffraktion angereichert sind. Da der Kationenaustausch (Verlust an Al bzw. Ca, Mg-Einbau nach Kalkung) am ehesten an den niedriggeladenen Dreischichtsilikaten (de-Al-chloritisierte Al-Vermiculite, Smektite) nachzuweisen sind, wurde die Tonfraktion untersucht, die allerdings bei allen Proben nur in sehr geringen Mengen vorkommt – auch im Vergleich zu den Proben der Versuchsfächen Pirmasens (s.o.) oder Hochspeyer.

Weiterhin wurden von den drei in der Nähe liegenden Schurfgräben Proben aus dem Bodenhorizont, dem zersetzten Ausgangsgestein und dem Ausgangsgestein (Sandstein der Karlstalschichten) entnommen und analysiert.

2. Ergebnisse

Der zur Verfügung stehende Anteil der für die Tonmineralanalysen notwendigen Tonfraktion ist bei allen Proben relativ gering – eine Präparation der HCl-behandelten Proben war bei einigen Proben nicht möglich. Die Tonfraktion enthält – auch im Vergleich zu anderen Buntsandsteinproben (z.B. Hochspeyer) – auffallend niedrige Illitanteile. Neben sehr geringen Gehalten an Chlorit (0-3 %) sind die Hauptbestandteile Kaolinit (20-30 %) und Vermiculit (ca. 20 %) mit verhältnismäßig hohen Anteilen an Aluminium (Al-Vermiculit – ca. 40 %) und einer hohen Schichtladung. Demzufolge fallen die Veränderungen sowohl zwischen der unbehandelten und der gekalkten Variante sowie auch zwischen den beiden Jahrgängen sehr gering aus. Dementsprechend gering werden auch die Verwitterungsraten dieses Bodens sein – eine nennenswerte Freisetzung von Kationen aus den Ton/-Mineralen ist nicht gegeben. Gleichwohl können geringe Unterschiede beschrieben werden. So enthalten die gekalkten Varianten der Reihe 3 und 5 in 2012 in der Tiefenstufe 5-10 cm geringe Anteile an aufweitbaren Dreischichtsilikaten. Dies könnte möglicherweise auf die Kalkung zurückzuführen sein. Dass durch die Kalkung, d.h. durch den Einbau basischer Kationen, ein Al-Verlust herbeigeführt wurde und nun nach 23 Jahren die basischen Kationen wieder herausgelöst wurden, was zur Destabilisierung der Tonmineralgitter führt, kann bei den Proben dieser Versuchsfäche nicht beobachtet werden. Nach 23 Jahren sind keine eindeutigen Veränderungen – weder positive noch negative – zwischen der gekalkten und nicht gekalkten Variante nachzuweisen.

Ergebnisse der Proben aus den Schurfgräben

Die Bodenproben der drei Schurfgräben – Mischproben aus 0-20 cm und 0-60 cm – weisen eine ähnliche tonmineralogische Zusammensetzung auf wie die Bodenproben der Versuchsfäche (s.o.), d.h. relativ niedrige Illitgehalte (4-15 %) bei verhältnismäßig hohen Al-Vermiculitan-

teilen (48-75 %). Das Ausgangsgestein und das daraus entstandene Ausgangssubstrat (Zer-satzzone) enthält dagegen deutlich höhere Illitanteile (30-70 %) und gut auskristallisierte Kaoli-nite (typisch für Sandsteine) bei deutlich niedrigeren (Al)-Vermiculit-Gehalten. Die Anteile der primären Chlorite schwanken stark (1-15 %), was vermutlich auf die unterschiedlichen Sand-steinschichten, d.h. auf geologisch-sedimentologische Einflüsse im Buntsandstein, zurückzu-führen ist. Demzufolge handelt es sich bei dem überlagernden Decklehm um ein rein allochto-nes Material, welches durch Verwitterung und äolischen Transport eine gute Klassierung (Korngrößen) und auch Sortierung (einheitliche Mineralzusammensetzung) erfahren hat. Dafür sprechen auch der vergleichsweise niedrige Tongehalt und die bemerkenswerten verwitterungsresistenten Tonminerale (Al-Vermiculite) mit niedriger Kationenaustauschkapazität.

Grundlagen

An aufweitbaren Dreischichtsilikaten (Smektiten und niedriggeladenen Vermiculiten - weniger bei höhergeladenen Vermiculiten und Al-Vermiculiten) ist eine nachweisbare Aufnahme von Kationen durch Kalkungsmaßnahmen 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.

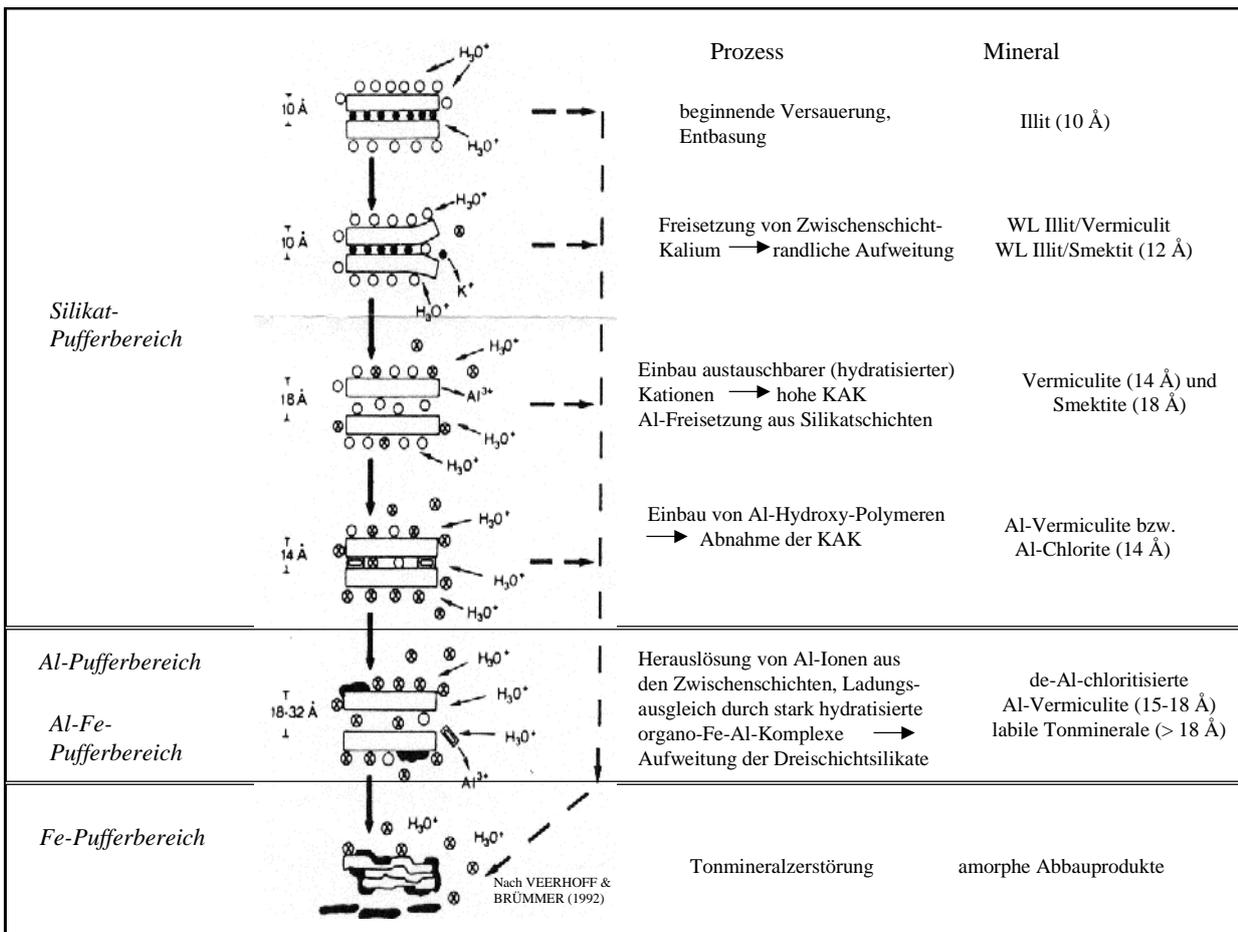


Abb. 2 : Verwitterungsreihe von Dreischicht-Tonmineralen in Abhängigkeit vom Pufferbereich nach ULRICH (1986) (abnehmende Schichtladung von oben nach unten)

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.

2. Methodenbeschreibung

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 in den Jahren zuvor durchgeführt.

3. Auswertung

3.1 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° 2θ . 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° 2θ 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-Behand-

lung 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. 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 \AA -Reflexes nach KCl- und vor allem HCl-Behandlung.

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

3.2 Quantifizierung der Tonmineralanteile

Folgende Tonminerale konnten in der $< 2 \text{ \mu m}$ -Fraktion unterschieden und quantifiziert werden:

1. labile Tonminerale (lab TM): Diffuse Aufweitung ($> 15 \text{ \AA}$) nach Ethylenglycol-Behandlung mit und ohne Mg-Belegung.
2. de-Al-chloritisierte Al-Vermiculite (VdeAl): $16-17 \text{ \AA}$ -Reflex der Ethylenglycol-behandelten Probe mit Mg-Belegung abzüglich des $13,6 \text{ \AA}$ -Reflexes.
3. aufgebaste de-Al-chloritisierte Al-Vermiculite (VdeAl+): wie bei 2.; geringere Kontraktion nach Ethylenglycol-Behandlung ohne Mg-Belegung.
4. basenreiche Smektite: $15-17 \text{ \AA}$ -Reflex nach Ethylenglycol-Behandlung ohne Mg-Belegung.
5. Al-Vermiculit: 14 \AA -Reflex nach Ethylenglycol-Behandlung mit Mg-Belegung.
6. Illit: 10 \AA -Reflex nach Ethylenglycol-Behandlung mit oder ohne Mg-Belegung.
7. Kaolinit: 7 \AA -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: $17 \text{ \AA} * 0,22 - 14 \text{ \AA} * 0,34 - 12 \text{ \AA} * 0,4 - 10 \text{ \AA} * 0,8 - 7 \text{ \AA} * 0,24$) und die Prozentanteile ausgerechnet.