

QUALITATIVE UND "QUANTITATIVE" BESTIMMUNG DER TONMINERALE IN BODENTONEN

H. Tributh

Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung der Justus-Liebig-Universität Gießen, Wiesenstraße 3-5, D-6300 Gießen

Abstract

Many experimental steps are required to obtain reliable and reproducible quantitative data from X-ray analysis of clays. The reliability of data received in particular of soil clays depends on the quality of careful pre-treatments. described are the procedures to make the clays homoionic, to produce samples with a high degree of texture and to adjust appropriate drying conditions.

An important point to be considered in the quantitative X-ray analysis is the presence of intermediate states of clay minerals produced by the continuing alteration processes. The existence of labile minerals signifies the beginning clay mineral decomposition. These minerals are expanded in less regular manner to larger spacings or even to "infinity" as a consequence of strongly reduced layer-layer interactions. The X-ray analysis also provides a possibility to get information on the clay mineral genesis.

The quantitative X-ray powder diffraction methods may be superior to evaluation of the clay mineral contents from physical and chemical methods. A pre-requisite is the exact standardization of the procedure; the same amounts of clay must be deposited on the sample holder and must be dried under identical conditions.

An important prerequisite to compare the results is a standardized procedure in evaluating the X-ray diagrams. The use of the grid foil decreases the subjective errors and provides the basis of the digitized computer-evaluation of the diagrams. New methods of quantification interpretation of the X-ray diagram require the area under the diffraction curve to be measured in certain scans instead of the peak-to-peak evaluation. The scan widths is given by the grid foil.

The clay mineral dependent factors for correcting the intensities were deduced by several authors and by different methods. The values agree well enough so that the quantitative analysis is reliable.

The method proposed here for the quantitative analysis is recommended as a very simple and fast procedure. The different steps, which must be carefully considered in order to obtain standardized data, are summarized at the end of this thesis.

Zusammenfassung

In diesem Beitrag wird dem Umstand Rechnung getragen, daß eine Vielzahl von Einzelmaßnahmen das Ergebnis der qualitativen und quantitativen Röntgenanalyse bestimmt. Gerade bei Bodentonen hängt die Interpretation von der gewissenhaften Vorbehandlung der Bodenproben ab. Ausführlich wurde auf die methodische Handhabung bei der Schaffung eines einheitlichen Kationenbelags, der Herstellung von Texturpräparaten auf Keramikplatten und der Trocknung der Präparate eingegangen.

Für die qualitative Bestimmung ist auch die dynamische Betrachtung der Tonmineralentwicklung wichtig, um Zwischen- und Übergangsstadien richtig zuzuordnen. Das Auftreten von Labilen Mineralen, deren Schichtzusammenhalt so geschwächt ist, daß sie durch Quellflüssigkeiten unendlich aufweiten, signalisiert den Beginn der Tonmineralzerstörung. Somit bietet die qualitative Analyse eine weitere Möglichkeit, den Entwicklungsgrad der Tonminerale zu erkennen.

Auch bei der quantitativen Bestimmung der Tonminerale sind röntgenographische Methoden gegenüber der Messung von physikalischen und chemischen Eigenschaften im Vorteil. Von besonderer Bedeutung sind die exakte Einhaltung gleicher Tonmengen je Präparat und die Einstellung einer bestimmten Luftfeuchtigkeit, um einheitliche Trocknungszustände zu erreichen.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Vergleichbarkeit quantitativer Angaben ist ein abgestimmtes Vorgehen bei der Erfassung der Röntgenreflexe. Neue Wege der quantitativen Erfassung erfordern, daß von dem bisher punktuellen peakorientierten Auswertungsverfahren auf eine lückenlose flächenhafte Erfassung der Tonmineralreflexe übergegangen wird.

Der Einsatz der Rasterfolie schafft dafür optimale Bedingungen, wobei einerseits die subjektiven Fehler bei der Auswertung von Hand vermieden werden und andererseits die Grundlage auch für die computergesteuerte Mineralanalyse bei Bodentonen geschaffen wird.

Die von verschiedenen Autoren zusammengestellten und methodisch unterschiedlich ermittelten Faktoren zur tonmineralabhängigen Korrektur der In-

tensitäten stimmen so gut überein, daß sie auch anderen Laboratorien zur quantitativen Tonmineralanalyse als Umrechnungsfaktoren empfohlen seien. Die Bemühungen um eine Standardisierung aller methodischen Details bei der Vorbereitung und Durchführung der qualitativen und quantitativen Bestimmung der Tonminerale in Bodentonen mündet in einem Maßnahmenkatalog, der sich als Anhang am Ende dieses Beitrages befindet.

1 Einleitung

Die röntgenographischen Untersuchungsmethoden können weitgehend den strukturellen Aufbau der Tonminerale klären. Bei der Bestimmung der Tonminerale von Böden ist es wichtig, neben der Tonmineralart und -menge auch den Zustand der Tonminerale zu ermitteln, denn im Gegensatz zu den Lagerstättentonen unterliegen die Bodentone einem ständigen Angriff der Verwitterungskräfte. Von besonderer Aussagekraft ist die Änderung des Mineralbestandes mit der Teilchengröße. Deshalb kann die Bestimmung wesentlich verbessert werden, wenn die Tonfraktion $< 2 \mu\text{m}$ in weitere Subfraktionen unterteilt wird. Im besonderen Maße kann die Mineralzusammensetzung im Feinton über die Tonentwicklung Auskunft geben. Die qualitative Identifizierung ist heute dank schonender Aufbereitungsverfahren, wie sie im vorangegangenen Beitrag dargestellt wurden, auch bei Bodentonen durchaus zufriedenstellend.

Problematisch ist dagegen die quantitative Bestimmung der Tonminerale, sowohl bei Boden- als auch bei Lagerstättentonen, weil es für die Vielfalt der Tone nicht "den" Standard gibt, der für die Quantifizierung herangezogen werden kann.

Deshalb müssen wir Bedingungen wie z.B. einheitlicher Kationenbelag, gleiche Tonmenge je Präparatoberfläche, Art der Präparierung und Trocknungsendpunkt so standardisieren, daß eine einheitliche quantitative Erfassung der Röntgeninterferenzen erfolgt.

Bei Verwendung gleicher Umrechnungsfaktoren lassen sich die so ermittelten Röntgeninterferenzen als "Referenzgrößen" des jeweiligen Tonminerals anwenden.

Erfreulich ist, daß mit dem Heft "Tone und Tonminerale" (HEIM, 1990) ein deutschsprachiger Beitrag über Grundlagen der Sedimentologie und Mineralogie erschienen ist. Leider ist der ohnehin zu kurzgefaßte methodische Teil für röntgenographische Tonmineralbestimmungen wenig konkret, so daß er für Laboratorien kaum eine Hilfestellung geben kann. Die seit lan-

gem auf diesem Gebiet bestehende Bedarfslücke zu schließen, ist ein Anliegen dieses Beitrags.

2 Voraussetzungen für röntgenographische Analysen

2.1 Technische Voraussetzungen

Oberstes Ziel ist es, ein reproduzierbares Röntgendiagramm zu erhalten, das eine klare Interpretation zuläßt.

Bei vorbehandelten Proben ist die Cu-Röhre am günstigsten, da sie die höchste Intensität erzeugt. Doch die Auflösung im Kleinwinkelbereich (1,8-4,0 nm) ließe sich durch eine TiK_α -Strahlung verbessern. Der Smectit z.B. erscheint erst bei $2\theta \equiv 11^\circ$, wo sich der Lorentz-Polarisationseffekt kaum noch auswirkt (van der GAAST u. VAARS, 1981).

Auch die starke Absorption der Röntgenstrahlen durch Luft läßt sich nach Angaben dieser Autoren durch Evakuierung des Strahlengangs oder durch Heliumspülung beseitigen.

Durch einen Kristall-Monochromator läßt sich die Compton-Diffusion und die Fluoreszenzstrahlung vom Zählrohr abschirmen. Darüber hinaus wird die K_α -Strahlung gebündelt und der Untergrund weitgehend eliminiert.

Ein automatisches Divergenzspalt-System (ADSS) erspart nicht nur den manuellen Wechsel der Blenden, sondern vermeidet nach van der GAAST u. VAARS (1981) auch den Einfluß von Nebenstrahlen. Das ADSS variiert die Divergenz kontinuierlich, so daß bei jedem Winkel des Goniometers die gleich große Fläche bestrahlt wird.

2.2 Dithionit-Citrat-Extraktion und Entfernung der amorphen Bestandteile

Die Entfernung der Oxide, wie bei der Aufbereitung im vorangegangenen Beitrag methodisch beschrieben, ist besonders für die Bestimmung von Bodentonen wichtig. Sie steigert die parallele Orientierung der Silicatplättchen bei der Präparierung und ermöglicht oft erst die Identifizierung der Tonmineralreflexe (MEHRA u. JACKSON, 1960).

Amorphe Kieselsäure (Kieselgel) wirkt unter Umständen als Kittsubstanz und kann durch heiße Sodalösung (Na_2CO_3) entfernt werden (TRIBUTH und LAGALY, 1986). Die Entfernung von Allophanen wird von HASHIMOTO und JACKSON (1960) mit 0,5 NaOH und 2,5 Minuten Kochen durchgeführt. ALEXIADIS und PAXINOS stellten allerdings fest, daß mit

NaOH auch ein Teil kristalliner Strukturen aufweitbarer Tonminerale zerstört wird. Sie schlagen deshalb vor, 0,5 n KOH zu verwenden, wobei es wichtig sein soll, den Ton vorher nicht zu trocknen, sondern von Anfang an in Suspension zu halten. Gegenüber der NaOH-Behandlung sollen 30 % weniger Schichtminerale gelöst werden. Die Bedenken über eine Anwendung von KOH bei Bodentonen sind damit allerdings nicht ausgeräumt, da die Gefahr besteht, daß auch sie die Labilen Minerale zerstört und somit der Bestimmung entzieht.

2.3 Einheitlicher Kationenbelag

Die Basisabstände der Tonminerale sind abhängig von Kationenbelag und Wasserdampf-Partialdruck. In der Regel wird eine Ca^{2+} - oder Mg^{2+} -Belagung durchgeführt, was im Bereich der Lufttrocknung auch zu gleichen Resultaten führt (Abb. 1).

GEHARDT u.a. (1970) kommen aufgrund ihrer Untersuchungen mit definierten H_2O -Dampfdrücken zu dem Schluß, daß " Ca^{2+} im Vergleich zum Mg^{2+} besser geeignet ist, um an Ton-Wasser-Präparaten den qualitativen und quantitativen Nachweis vorhandener quellbarer Dreischicht-Tonminerale zu gestatten".

Da MgCl_2 stärker hygroskopisch ist und deshalb in den Vorratsbehältern schnell verhärtet, wird auch aus diesem Grund CaCl_2 empfohlen. Die Belagung wird durch 4malige Behandlung mit einer CaCl_2 -Lösung (1 n) erreicht, wobei jeweils zentrifugiert und danach einmal mit H_2O nachgewaschen wird.

Von dieser Ca^{2+} -Tonsuspension werden etwa zwei Drittel in eine Plastikflasche überführt und der im Zentrifugenbecher verbleibende Rest durch weitere 4malige Zugaben einer KCl-Lösung (0,1 n) in K+Ton umbelegt.

Ein Nachwaschen mit H_2O ist nur mit geringer Wassermenge möglich, da sehr schnell eine kolloidale Dispersion entsteht. Deshalb ist es besser, nach dem letztmaligen Zentrifugieren den klaren Überstand zu dekantieren und den K+-Ton mit einer kleinen Wassermenge in Plastikflaschen zu überführen. Wenn sich in den Flaschen über Nacht ein klarer Überstand bildet, sollte dieser dekantiert und durch Wasser ersetzt werden.

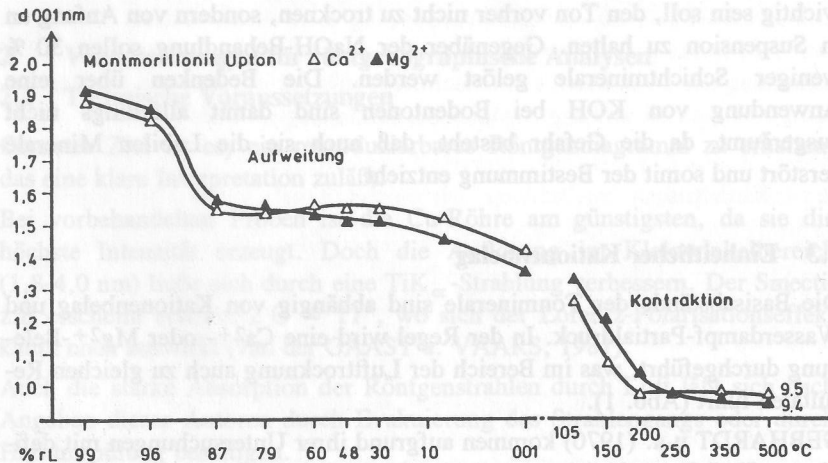


Abbildung 1: Veränderungen der Schichtabstände (d) nach De- und Adsorption von H_2O (nach GEBHARDT et al., 1970)

2.4 Ermittlung des Feststoffgehalts der Suspension

Um die Menge an Ton pro ml Suspension zu bestimmen, werden aus der Ca^{2+} - und der K^+ -Ton-Suspension jeweils 5 ml entnommen und in ein Wägegläschen überführt. Nach 24 Std. Trocknung bei $105^\circ C$ wird der Feststoffgehalt je ml durch Wägung bestimmt.

2.5 Herstellen von Texturpräparaten

Für die röntgenographische Untersuchung der Schichtsilicate, insbesondere der Bodentone, haben sich Texturpräparate als notwendig erwiesen, weil hiermit ein Höchstmaß an Röntgeninterferenzen erreicht wird (JOHNS et al., 1954). Da in den meisten Fällen auch quantitative Aussagen gemacht werden sollen, ist es wichtig, von gleichen Feststoffmengen je bestrahlter Präparatfläche auszugehen.

Nach der unter 2.4 beschriebenen Ermittlung des Feststoffgehalts kann die Entnahmemenge für die Pipette so berechnet werden, daß jeweils die gleiche Tonmenge je Präparat aufgebracht wird.

Wie Vergleichsuntersuchungen mit einem Lagerstätten-Kaolinit zeigen, wurden mit 20 mg je Präparat (5 mg/cm^2 bestrahlter Fläche) die besten Ergebnisse erzielt. Der Einfluß der aufgetragenen Feststoffmenge ist um so größer, je grobkörniger die Fraktion ist, wie die Pulverdiagramme von Mittelschluff ($6-20 \mu m$) erkennen lassen (Abb. 2).

Bei zu schwacher Bedeckung des Trägermaterials kommt es außerdem zum "Durchschlagen" von Interferenzen der Platte, so z.B. bei keramischem Material bei $2\theta \equiv 16,5, 25,6$ und $26,3^\circ$ sowie in größerer Zahl bei $2\theta > 30^\circ$.

Bei Verwendung von Glasfaserplatten oder Filterpapier treten sehr starke, jedoch diffuse Interferenzen im Bereich von $2\theta \equiv 11-25^\circ$ auf, so daß eine Auswertung von Mineralreflexen in diesem Bereich unmöglich ist.

Das Aufgeben der Tonsuspension auf Glasscheiben ist nicht empfehlenswert, denn es ist keine exakte Mengenzugabe der Suspension möglich. Auch ist die flächenhafte Ausbreitung sehr unterschiedlich, so daß große Fehler bei der quantitativen Auswertung entstehen, weil die Intensität der Reflexe sehr stark von der Größe der bestrahlten Fläche beeinflusst wird.

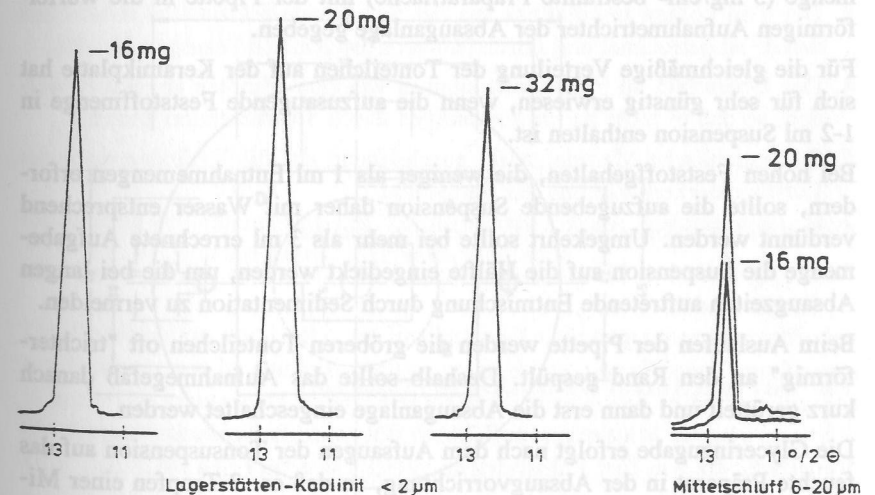


Abbildung 2: Abhängigkeit der Intensität der Röntgeninterferenzen von der Tonmenge in Milligramm (mg) der bestrahlten Präparatoberfläche

Eine weitere Fehlerquelle sind die langen Trocknungszeiten solcher Präparate und die damit verbundene Entmischung der Minerale durch Sedimentation. Die Kaolinite mit dem größten Teilchendurchmesser sedimentieren zuerst, dann die Illite und zuletzt die Smectite, deren Interferenzen dadurch bevorzugt in den Texturdiagrammen erscheinen.

Der Einsatz von Zentrifugen bei solchen Präparierungen verstärkt den Einfluß der Sedimentation und sollte deshalb auf gar keinen Fall angewandt werden. Die besten Erfahrungen wurden mit dem Aufsaugen der Tonsuspension auf keramische Platten (Diapor G 30 der Schumacher GmbH, 7180 Crailsheim) gemacht.

Dazu wird eine nach dem Prinzip der Apparatur von Dümmler u. Schroeder (1965) hergestellte Absaugvorrichtung (Abb. 3) benutzt. Mit Hilfe einer Vakuumpumpe lassen sich vier solcher Absaugvorrichtungen gleichzeitig betreiben.

Von jeder Probe werden ca. 25 ml Tonsuspension in einem Becherglas (50 ml) unmittelbar vor dem Aufsaugen 2 Min. mit Ultraschall (z.B. Sonopuls SD 9, regelbare HF, Leistung 20-60 W, Frequenz 19 kHz der Fa. Bandelin, Berlin) dispergiert, und entsprechend der berechneten Suspensionsmenge (5 mg/cm² bestrahlte Präparatfläche) mit der Pipette in die würfelförmigen Aufnahme- und Absaugtrichter der Absauganlage gegeben.

Für die gleichmäßige Verteilung der Tonteilchen auf der Keramikplatte hat sich für sehr günstig erwiesen, wenn die aufzusaugende Feststoffmenge in 1-2 ml Suspension enthalten ist.

Bei hohen Feststoffgehalten, die weniger als 1 ml Entnahmemengen erfordern, sollte die aufzugebende Suspension daher mit Wasser entsprechend verdünnt werden. Umgekehrt sollte bei mehr als 3 ml errechnete Aufgabemenge die Suspension auf die Hälfte eingedickt werden, um die bei langen Absaugzeiten auftretende Entmischung durch Sedimentation zu vermeiden.

Beim Auslaufen der Pipette werden die größeren Tonteilchen oft "trichterförmig" an den Rand gespült. Deshalb sollte das Aufnahmegefäß danach kurz gerüttelt und dann erst die Absauganlage eingeschaltet werden.

Die Glycerinzugabe erfolgt nach dem Aufsaugen der Tonsuspension auf das feuchte Präparat in der Absaugvorrichtung, so daß ca. 3 Tropfen einer Mischung von Glycerin und Wasser (3:1) die Präparatfläche bedecken. Eine Glycerinzugabe vor dem Aufsaugen in die Suspension soll eine schlechtere Einregelung bei der Texturierung zur Folge haben (DÜMLER u. SCHROEDER, 1965).

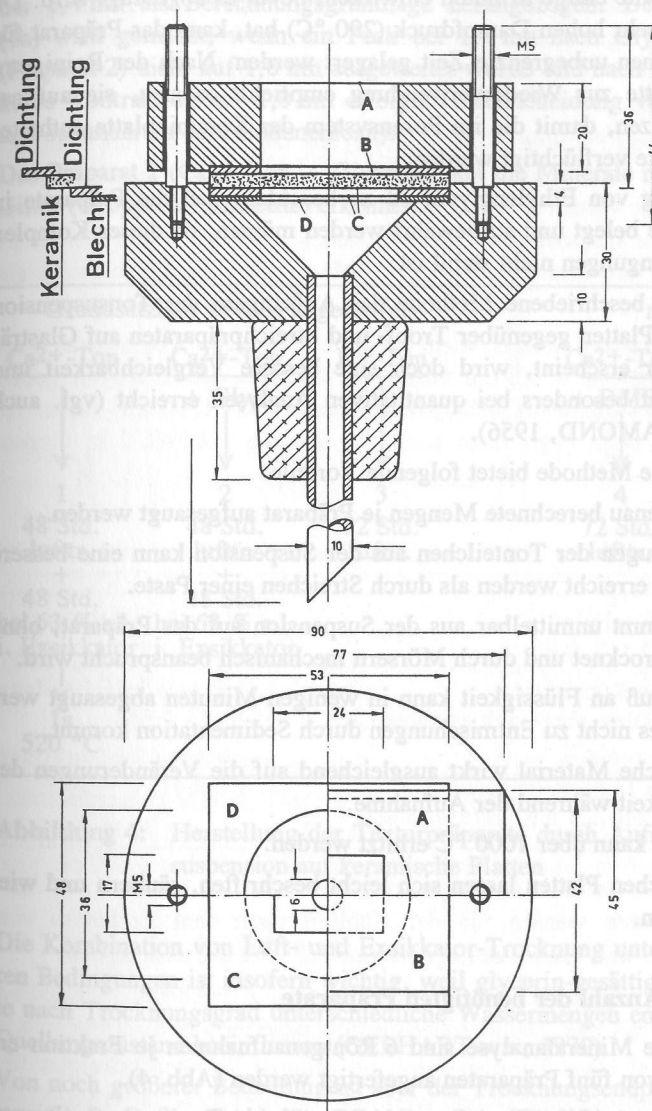


Abbildung 3: Absaugvorrichtung für die Herstellung von Texturpräparaten aus Tonsuspensionen

Das Glycerin sollte einige Minuten einwirken, bevor es abgesaugt wird. Da Glycerin einen sehr hohen Dampfdruck (290 °C) hat, kann das Präparat für Kontrollaufnahmen unbegrenzte Zeit gelagert werden. Nach der Reinigung der Keramikplatte zur Wiederverwendung empfiehlt es sich, sie auf ca. 300 °C zu erhitzen, damit die im Porensystem der Keramikplatte enthaltenen Glycerinreste verflüchtigt werden.

Bei Verwendung von Ethylenglycol ist zu beachten, daß die Präparate in der Dampfphase belegt und aufbewahrt werden müssen, da dieser Komplex unter Raumbedingungen nicht stabil ist.

Wenn auch die beschriebene Methode des Aufsaugens der Tonsuspension auf keramische Platten gegenüber Tropf- und Streichpräparaten auf Glasträger aufwendiger erscheint, wird doch eine bessere Vergleichbarkeit und Aussagefähigkeit besonders bei quantitativen Analysen erreicht (vgl. auch KINTER u. DIAMOND, 1956).

Die beschriebene Methode bietet folgende Vorteile:

1. Es können genau berechnete Mengen je Präparat aufgesaugt werden.
2. Durch Aufsaugen der Tonteilchen aus der Suspension kann eine bessere Orientierung erreicht werden als durch Streichen einer Paste.
3. Der Ton kommt unmittelbar aus der Suspension auf das Präparat, ohne daß er eingetrocknet und durch Mörsern mechanisch beansprucht wird.
4. Der Überschuß an Flüssigkeit kann in wenigen Minuten abgesaugt werden, so daß es nicht zu Entmischungen durch Sedimentation kommt.
5. Das keramische Material wirkt ausgleichend auf die Veränderungen der Luftfeuchtigkeit während der Aufnahme.
6. Das Präparat kann über 1000 °C erhitzt werden.
7. Die keramischen Platten lassen sich leicht beschriften, säubern und wiederverwenden.

2.6 Art und Anzahl der benötigten Präparate

Für eine genaue Mineralanalyse sind 6 Röntgenaufnahmen je Fraktion erforderlich, die von fünf Präparaten angefertigt werden (Abb. 4).

Das Präparat Nr. 1 (Ca²⁺-Ton) kann als Bezugsbasis für den Aufweitungs- und Kontraktionstest angesehen werden. Um den Anteil der "labilen Minerale", die nach Glycerinbehandlung > 1,8 nm diffus aufweiten, quantitativ bestimmen zu können, werden die Interferenzen des Ca²⁺-Tonpräparates

bei 1,4 nm als Berechnungsgrundlage herangezogen. Der Erhitzungstest (1a) wird gemacht, wenn ein Peak bei 1,4 nm nach Glycerinbehandlung (Präparat 2) nicht auf 1,8 nm aufgeweitet wurde und nach KCl-Behandlung keine Kontraktion auf 1,0 nm erfolgte (Unterscheidung von Mg²⁺+Chlorit und sekundärem oder Bodenchlorit).

Das Präparat 2 (Ca²⁺-Ton + Glycerin) läßt die Minerale mit aufweitbarem Gitter (Gruppe der Smectite) erkennen.

Grundsätzlich werden angefertigt			nach Bedarf	
Ca ²⁺ -Ton	Ca ²⁺ -Ton + Glyc.	K ⁺ -Ton	Ca ²⁺ -Ton + DMSO	Ca ²⁺ -Ton + DMSO + 8 x H ₂ O
↓	↓	↓	↓	↓
1	2	3	4	5
48 Std. lufttr.	48 Std. lufttr.	72 Std. lufttr.	72 Std. lufttr.	feucht
+	+			
48 Std. bei 63 % r.l. i. Exsikkator	48 Std. bei 63 % r.l. i. Exsikkator			
↓	↓			
1a				
520 °C				

Abbildung 4: Herstellung der Texturpräparate durch Aufsaugen der Tonsuspension auf keramische Platten

Die Kombination von Luft- und Exsikkator-Trocknung unter kontrollierbaren Bedingungen ist insofern wichtig, weil glycerin-gesättigte Tonpräparate je nach Trocknungsgrad unterschiedliche Wassermengen enthalten, die den Quellungszustand beeinflussen (GEBHART u.a., 1970).

Von noch größerer Bedeutung ist aber der Trocknungsendpunkt auf die Intensität der Reflexe (Abb. 2). Deshalb müssen für die quantitative Analyse vergleichbare Bedingungen geschaffen werden, wie sie unter 2.6 näher beschrieben werden.

Bei Verwendung von Ethylenglycol ist zu beachten, daß die Aufweitung der Basisabstände geringer ausfällt, so daß z.B. die Interferenzen der Smectite, die mit Glycerin bei 1,77 nm auftreten, mit Ethylenglycol zwischen 1,69 und 1,71 nm zu finden sind.

Das Diagramm von Präparat 3 läßt die Neigung der Minerale zur Kontraktion erkennen, so daß die nicht auf 1,8 nm aufweitbaren Röntgeninterferenzen bei 1,4 nm in Vermiculite und Chlorite unterschieden werden können, da der Reflex der Chlorite bei 1,4 nm bestehen bleibt. Darüber hinaus ist die Abschätzung der Schichtladung aller aufweitbaren Dreischichtminerale möglich (Tab. 1).

Durch die Präparate 4 und 5 wird festgestellt, welche Tonminerale mit einem Basisreflex von 0,713 nm vorliegen. Kaolinit und Halloysit gehen durch Dimethylsulfoxid (DMSO)-Behandlung auf 1,11 nm (Abb. 5). Chlorit reagiert nicht (vgl. dazu auch den Beitrag LAGALY in diesem Band).

Tabelle 1: Abschätzung der Schichtladung nach Kontraktionstest mit KCl

1. Vollständige Kontraktion	= Hohe Schichtladung
Reflex bei $2\Theta \approx 1,0\text{ nm}$	(0,6 - 0,8)
2. Unvollständige Kontraktion	= Mittlere Schichtladung
Reflex bei 1,0 nm, aber stark asymmetrisch	(0,4 - 0,6)
3. Schwache Kontraktion	= niedrige Schichtladung
Reflex wie bei Lagerstättenmectit	(<0,4)
Reflex zwischen 1,2 und 1,3 nm, asymmetrisch	

Nach Auswaschen des DMSO (Präparat 5) kann zwischen Kaolinit und Halloysit unterschieden werden, da der Kaolinit nach dem Entfernen von DMSO auf 0,713 nm, Halloysit dagegen nur auf 1,02 nm zurückgeht.

Methodisch geht man dabei folgendermaßen vor:

Ähnlich wie bei der Behandlung mit Hydrazin (WEISS u. LAGALY, 1967) werden ca. 10 ml einer Tonsuspension im offenen Schnappdeckelglas bei ca. 50 °C eingetrocknet. Dann wird das Glas mit Dimethylsulfoxid (DMSO) soweit aufgefüllt, bis die Tonmenge 1 cm überschichtet ist. Das Glas wird nun verschlossen und ca. 48 Std. bei 70 °C im Trockenschrank aufbewahrt. In dieser Zeit sollte der Inhalt des Glases durch Schütteln mehrmals gut gemischt werden.

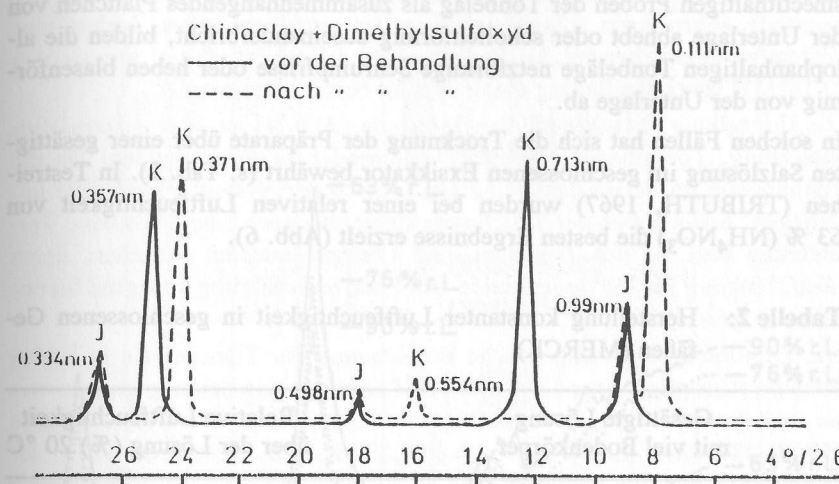


Abbildung 5: Tonmineralreflexe eines Kaolinit (K) vor und nach der Einlagerung in DMSO

Nach Ultraschallbehandlung wird das Texturpräparat hergestellt und nach Lufttrocknung geröntgt. Der im Glas verbliebene Teil der Suspension wird 8mal mit H₂O gewaschen. Danach wird wieder nach Ultraschalldispersion ein Präparat hergestellt und im feuchten Zustand geröntgt.

2.7 Trocknung der Präparate

Zu den vergleichbaren Voraussetzungen gehören die Art der Trocknung und die Herstellung gleicher Feuchtigkeitsbedingungen zum Zeitpunkt der Messung.

Wichtig ist eine langsame Entwässerung der Präparate, damit sich der Tonbelag nicht von der keramischen Unterlage abhebt und sich keine Schrumpfrisse bilden. Derart gestörte Präparate verursachen starke Intensitätsverluste und sind somit für quantitative Aussagen unbrauchbar. Eine Ofentrocknung ist deshalb nicht zu empfehlen.

Aber auch "luftgetrocknete" Präparate können Schwierigkeiten bereiten, wenn es sich um Tonsubfraktionen sehr kleiner Korngrößen handelt, die einen hohen Smectitanteil oder Allophane enthalten. Während sich bei den smectithaltigen Proben der Tonbelag als zusammenhängendes Plättchen von der Unterlage abhebt oder schollenförmig auseinanderbricht, bilden die allophanhaltigen Tonbeläge netzförmige Schrumpfrisse oder heben blasenförmig von der Unterlage ab.

In solchen Fällen hat sich die Trocknung der Präparate über einer gesättigten Salzlösung im geschlossenen Exsikkator bewährt (s. Tab. 2). In Testreihen (TRIBUTH, 1967) wurden bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 63 % (NH_4NO_3) die besten Ergebnisse erzielt (Abb. 6).

Tabelle 2: Herstellung konstanter Luftfeuchtigkeit in geschlossenen Gefäßen (MERCK)

Gesättigte Lösung mit viel Bodenkörper		Relative Luftfeuchtigkeit über der Lösung (%) 20 °C
Natriumcarbonat	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	92
Kaliumchlorid	KCl	86
Ammoniumsulfat	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	80
Natriumchlorid	NaCl	76
Natriumnitrit	NaNO_2	65
Ammoniumnitrat	NH_4NO_3	63
Calciumnitrat	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	55
Kaliumcarbonat	K_2CO_3	45
Calciumchlorid	$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	35

Da der Begriff "luftgetrocknet" wenig über die relative Luftfeuchtigkeit während der Trocknung und damit auch nichts über den erreichten Trocknungsendpunkt aussagt, ist es erforderlich, die Trocknung der Ca^{2+} - und Ca^{2+} -Glycerin-Präparate unter kontrollierten Bedingungen durchzuführen. Eine einfache und auch kostengünstige Lösung, um den Trocknungsendpunkt zu standardisieren, ist mit einer gesättigten Salzlösung im Exsikkator zu erreichen.

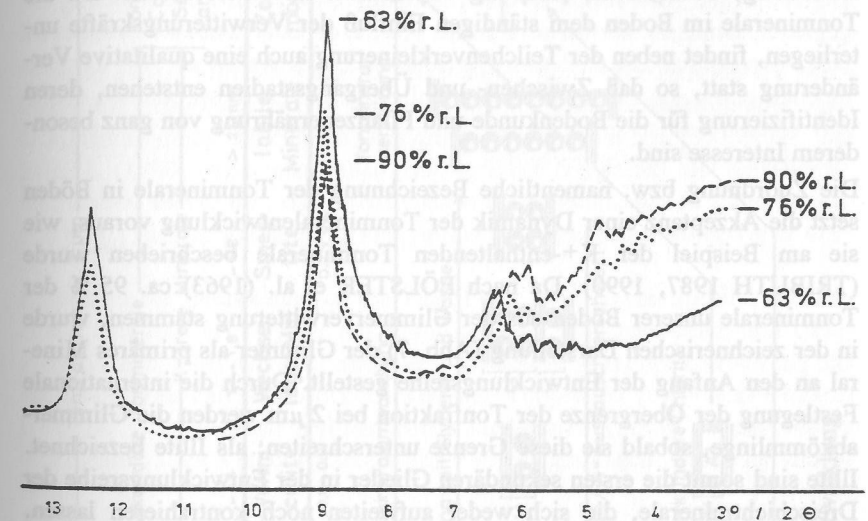


Abbildung 6: Abhängigkeit der Intensität der Tonmineralreflexe von den bei unterschiedlicher relativer Luftfeuchtigkeit (r.L.) getrockneten Präparaten

Die Präparate bleiben 7 Tage im Exsikkator und werden dann einzeln erst unmittelbar vor der Aufnahme entnommen.

Wenn es nicht gleichzeitig um die Verhinderung der oben beschriebenen Schrumpfrisse und Abhebungen geht, kann die Verweildauer der Präparate im Exsikkator verkürzt werden. Zunächst werden die Texturpräparate 48 Std. bei Raumtemperatur vorgetrocknet, so daß dann nur noch 48 Std. Exsikkator-Trocknung erforderlich sind. Damit wird auch der Salzverbrauch reduziert, denn der durch Feuchtigkeitsaufnahme in Lösung gegangene Teil muß laufend durch eine Salzzugabe ergänzt werden.

3 Die qualitative Bestimmung von Bodentonen

3.1 Vorbehandlung

Während Lagerstättentone in den meisten Fällen auch ohne besondere Aufbereitung abgrenzbare Röntgeninterferenzen erkennen lassen, bedarf eine eindeutige Identifizierung der Bodentone eine Vorbehandlung, wie sie von TRIBUTH im ersten Beitrag dieses Bandes beschrieben wurde.

Die Herstellung unterschiedlicher Präparate (Abb. 4) ist eine weitere Voraussetzung, Tonminerale eindeutig voneinander zu unterscheiden. Da die Tonminerale im Boden dem ständigen Einfluß der Verwitterungskräfte unterliegen, findet neben der Teilchenverkleinerung auch eine qualitative Veränderung statt, so daß Zwischen- und Übergangsstadien entstehen, deren Identifizierung für die Bodenkunde und Pflanzenernährung von ganz besonderem Interesse sind.

Die Zuordnung bzw. namentliche Bezeichnung der Tonminerale in Böden setzt die Akzeptanz einer Dynamik der Tonmineralentwicklung voraus, wie sie am Beispiel der K^+ -enthaltenden Tonminerale beschrieben wurde (TRIBUTH 1987, 1990). Da nach FÖLSTER et al. (1963) ca. 95 % der Tonminerale unserer Böden aus der Glimmerverwitterung stammen, wurde in der zeichnerischen Darstellung (Abb. 7) der Glimmer als primäres Mineral an den Anfang der Entwicklungsreihe gestellt. Durch die internationale Festlegung der Obergrenze der Tonfraktion bei $2 \mu m$ werden die Glimmerabkömmlinge, sobald sie diese Grenze unterschreiten, als Illite bezeichnet. Illite sind somit die ersten sekundären Glieder in der Entwicklungsreihe der Dreischichtminerale, die sich weder aufweiten noch kontrahieren lassen. Sobald Veränderungen in Form eines asymmetrischen Peaks sichtbar werden, erfordert dies eine besondere Kennzeichnung. Für die oft diffusen Interferenzen durch randliche Aufweitungen im Bereich von 1,0-1,4 nm hat SCHROEDER (1969) die Bezeichnung "Übergangsminerale" geprägt. Der Begriff "Wechselagerungsminerale" umfaßt dagegen eine Vielzahl von Möglichkeiten der Schichtenfolge. Wie im Schema der Tonmineralentwicklung (Abb. 7) dargestellt, können Schichtabstände von 1,4 nm und 1,8 nm in übereinanderliegenden Schichtpaketen vorkommen, aber oft sind auch noch glimmerähnliche Schichten mit Schichtabständen von 1,0 nm mit eingeschlossen (NORRISH, 1972). Andererseits kann z.B. im Corrensit eine regelmäßige Abfolge von einer quellbaren (vermiculitischen oder smectitischen) Schicht und einer nicht quellbaren (chloritischen) Schicht vorliegen. Die Bezeichnung "Labile Minerale" charakterisiert den Zustand von Dreischichtmineralen, deren Schichtzusammenhalt so geschwächt ist, daß sie

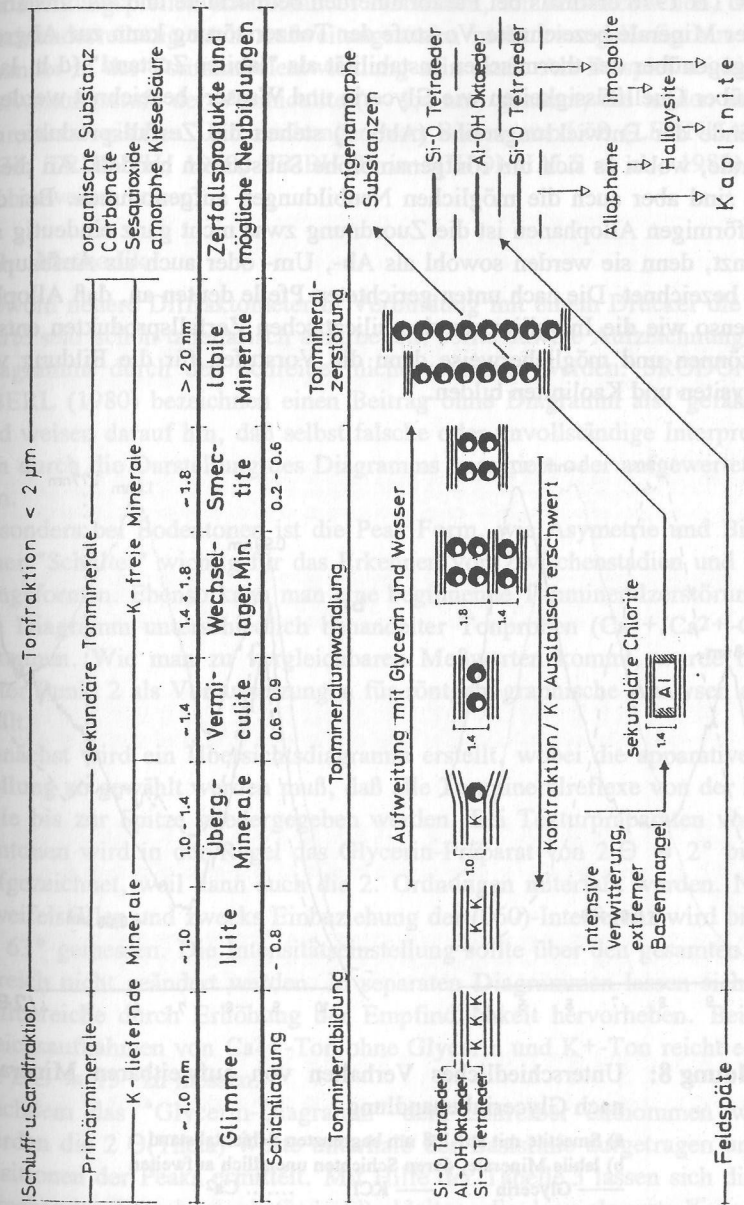


Abbildung 7: Schema der Tonmineralentwicklung

durch Quellflüssigkeiten unendlich aufweiten (Abb. 8). Diese von TRIBUTH 1976 erstmals bei Parabraunerden beobachtete und als "Instabilität" der Minerale bezeichnete Vorstufe der Tonzerstörung kann zur Abgrenzung gegenüber der thermischen Instabilität als "labiler Zustand" (d.h. labil gegenüber Quellflüssigkeiten wie Glycerin und Wasser) bezeichnet werden. Am Ende der Entwicklungsreihe (Abb. 7) stehen die Zerfallsprodukte der Minerale, wobei es sich um röntgenamorphe Substanzen handelt. An dieser Stelle sind aber auch die möglichen Neubildungen aufgenommen. Bei den kugelförmigen Allophanen ist die Zuordnung zwar nicht ganz eindeutig abgegrenzt, denn sie werden sowohl als Ab-, Um- oder auch als Aufbau-Produkte bezeichnet. Die nach unten gerichteten Pfeile deuten an, daß Allophane ebenso wie die Imogilite aus den silicatischen Zerfallsprodukten entstehen können und möglicherweise dann die Vorstufen für die Bildung von Halloysiten und Kaoliniten bilden.

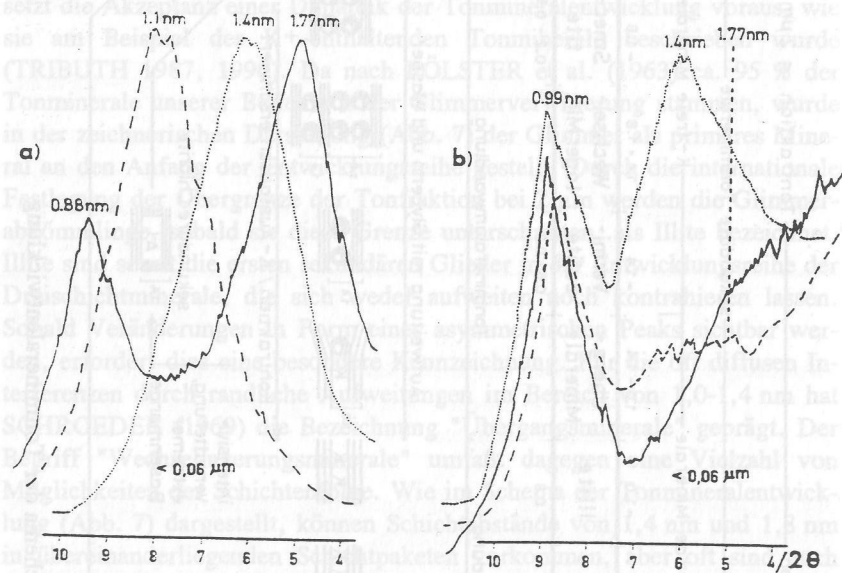


Abbildung 8: Unterschiedliches Verhalten von aufweitbaren Mineralen nach Glycerinbehandlung

- a) Smectite mit auf 1,8 nm begrenzten Schichtabstand
 b) labile Minerale, deren Schichten unendlich aufweiten
 — Glycerin — KCl Ca²⁺

Die einzelnen Minerale bzw. deren symbolische Zeichnungen wurden nicht mit Richtungspfeilen untereinander verbunden, um herauszustellen, daß die Aneinanderreihung nach Aufweitungsstufen nicht zwangsläufig ein Nacheinander in der Tonmineralentwicklung sein muß. Als Beispiel sei hier die Aufweitungsstufe der Vermiculite (= 1,4 nm) genannt, die in den meisten tonmineralogischen Untersuchungen von Böden aus Löß (LEHNHARDT, 1974; TRIBUTH, 1970; TRIBUTH in SCHÖNHALS et al., 1982) nicht nachzuweisen waren.

3.2 Methodik

Obwohl neuere Diffraktometer in Verbindung mit einem Drucker die Meßwerte sehr schön tabellarisch aufarbeiten, sollte auf die Aufzeichnung eines Diagramms durch den Schreiber nicht verzichtet werden. SRODON und EBERL (1980) bezeichnen einen Beitrag ohne Diagramm als "gefährlich" und weisen darauf hin, daß selbst falsche oder unvollständige Interpretationen durch die Darstellung des Diagramms korrigiert oder aufgewertet werden.

Besonders bei Bodentonen ist die Peak-Form, wie Asymetrie und Bildung einer "Schulter" wichtig für das Erkennen von Zwischenstadien und Übergangsformen. Ebenso kann man eine beginnende Tonmineralzerstörung nur am Diagramm unterschiedlich behandelter Tonproben (Ca²⁺/Ca²⁺-Glyc.) erkennen. Wie man zu vergleichbaren Meßwerten kommt, wurde bereits unter Punkt 2 als Voraussetzungen für röntgenographische Analysen dargestellt.

Zunächst wird ein Übersichtsdiagramm erstellt, wobei die apparative Einstellung so gewählt werden muß, daß alle Tonmineralreflexe von der Basislinie bis zur Spitze wiedergegeben werden. Bei Texturpräparaten von Bodentonen wird in der Regel das Glycerin-Präparat von $2\theta \equiv 2^\circ$ bis 30° aufgezeichnet, weil dann auch die 2. Ordnungen miterfaßt werden. Nur in Zweifelsfällen und zwecks Einbeziehung der (060)-Interferenz wird bis $2\theta \equiv 63^\circ$ gemessen. Die Intensitätseinstellung sollte über den gesamten Meßbereich nicht geändert werden. In separaten Diagrammen lassen sich dann Teilbereiche durch Erhöhung der Empfindlichkeit hervorheben. Bei Vergleichsaufnahmen von Ca²⁺-Ton ohne Glycerin und K⁺-Ton reicht es aus, bis $2\theta \equiv 15^\circ$ zu messen.

Nachdem das "Glycerin-Diagramm" dem Schreiber entnommen wurde, werden die 2θ (Theta)-Werte unterhalb der Basislinie aufgetragen und die Positionen der Peaks ermittelt. Mit Hilfe der Tabelle 3 lassen sich die entsprechenden Netzebenenabstände (d) ableiten, die dann als erste Kennzeich-

Tabelle 3: Netzebenenabstände d in Nanometereinheiten (nm) für Cu-K_α -Strahlung als Funktion der Beugungswinkel $2D$ von $2-62^\circ$.

$2D$	0	$6'$	$12'$	$18'$	$24'$	$30'$	$36'$	$42'$	$48'$	$54'$
2θ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2	4,416	4,205	4,014	3,840	3,680	3,532	3,397	3,271	3,164	3,045
3	2,944	2,849	2,760	2,675	2,597	2,523	2,453	2,387	2,324	2,264
4	2,208	2,154	2,103	2,054	2,007	1,962	1,920	1,879	1,840	1,802
5	1,766	1,732	1,699	1,667	1,635	1,605	1,577	1,550	1,523	1,497
6	1,472	1,448	1,424	1,401	1,380	1,358	1,337	1,317	1,298	1,280
7	1,262	1,244	1,227	1,210	1,193	1,177	1,162	1,147	1,132	1,118
8	1,104	1,090	1,077	1,064	1,052	1,039	1,027	1,016	1,004	0,993
9	0,982	0,971	0,960	0,950	0,940	0,930	0,921	0,911	0,902	0,893
10	0,884	0,875	0,866	0,858	0,850	0,842	0,834	0,826	0,819	0,812
11	0,804	0,796	0,789	0,782	0,775	0,768	0,762	0,755	0,748	0,742
12	0,736	0,730	0,724	0,719	0,713	0,707	0,701	0,696	0,691	0,685
13	0,680	0,675	0,670	0,665	0,660	0,655	0,650	0,645	0,641	0,636
14	0,632	0,627	0,623	0,618	0,614	0,610	0,606	0,602	0,598	0,594
15	0,590	0,586	0,582	0,579	0,575	0,571	0,568	0,564	0,560	0,557
16	0,554	0,550	0,547	0,543	0,540	0,537	0,534	0,530	0,527	0,524
17	0,521	0,518	0,515	0,512	0,509	0,506	0,504	0,501	0,498	0,495
18	0,492	0,490	0,487	0,484	0,482	0,479	0,477	0,474	0,472	0,469
19	0,467	0,464	0,462	0,460	0,457	0,455	0,453	0,450	0,448	0,446
20	0,444	0,441	0,439	0,437	0,435	0,433	0,431	0,429	0,427	0,425
21	0,423	0,421	0,419	0,417	0,415	0,413	0,411	0,409	0,407	0,406
22	0,404	0,402	0,400	0,398	0,397	0,395	0,393	0,391	0,390	0,388
23	0,386	0,385	0,383	0,382	0,380	0,378	0,377	0,375	0,374	0,372
24	0,371	0,369	0,368	0,366	0,365	0,363	0,362	0,360	0,359	0,357
25	0,356	0,355	0,353	0,352	0,350	0,349	0,348	0,346	0,345	0,344
26	0,342	0,341	0,340	0,339	0,337	0,336	0,335	0,334	0,332	0,331
27	0,330	0,329	0,328	0,326	0,325	0,324	0,323	0,322	0,321	0,320
28	0,318	0,317	0,316	0,315	0,314	0,313	0,312	0,311	0,310	0,309

29	0,308	0,307	0,306	0,305	0,304	0,303	0,302	0,301	0,300	0,299
30	0,298	0,297	0,296	0,295	0,294	0,293	0,292	0,291	0,290	0,289
31	0,288	0,287	0,286	0,286	0,285	0,284	0,283	0,282	0,281	0,280
32	0,280	0,279	0,278	0,277	0,276	0,275	0,274	0,274	0,273	0,272
33	0,271	0,270	0,270	0,269	0,268	0,267	0,267	0,266	0,265	0,264
34	0,264	0,263	0,262	0,261	0,261	0,260	0,259	0,258	0,258	0,257
35	0,256	0,255	0,255	0,254	0,253	0,253	0,252	0,251	0,251	0,250
36	0,249	0,249	0,248	0,247	0,247	0,246	0,245	0,245	0,244	0,243
37	0,243	0,242	0,242	0,241	0,240	0,240	0,239	0,238	0,238	0,237
38	0,237	0,236	0,235	0,237	0,234	0,234	0,233	0,232	0,232	0,231
39	0,231	0,230	0,230	0,229	0,228	0,228	0,227	0,227	0,226	0,226
40	0,225	0,225	0,224	0,224	0,223	0,223	0,222	0,221	0,221	0,220
41	0,220	0,219	0,219	0,218	0,218	0,217	0,217	0,216	0,216	0,215
42	0,215	0,214	0,214	0,213	0,213	0,213	0,212	0,212	0,211	0,211
43	0,210	0,210	0,209	0,209	0,208	0,208	0,207	0,207	0,207	0,206
44	0,206	0,205	0,205	0,204	0,204	0,203	0,203	0,203	0,202	0,202
45	0,201	0,201	0,200	0,200	0,200	0,199	0,199	0,198	0,198	0,198
46	0,197	0,197	0,196	0,196	0,195	0,195	0,195	0,194	0,194	0,194
47	0,193	0,193	0,192	0,192	0,192	0,191	0,191	0,190	0,190	0,190
48	0,189	0,189	0,189	0,188	0,188	0,188	0,187	0,187	0,186	0,186
49	0,186	0,185	0,185	0,185	0,184	0,184	0,184	0,183	0,183	0,183
50	0,182	0,182	0,182	0,181	0,181	0,181	0,180	0,180	0,180	0,179
51	0,179	0,179	0,178	0,178	0,178	0,177	0,177	0,177	0,176	0,176
52	0,176	0,175	0,175	0,175	0,174	0,174	0,174	0,174	0,173	0,173
53	0,173	0,172	0,172	0,172	0,171	0,171	0,171	0,171	0,170	0,170
54	0,170	0,169	0,169	0,169	0,169	0,168	0,168	0,168	0,167	0,167
55	0,167	0,167	0,166	0,166	0,166	0,165	0,165	0,165	0,165	0,164
56	0,164	0,164	0,164	0,163	0,163	0,163	0,163	0,162	0,162	0,162
57	0,161	0,161	0,161	0,161	0,160	0,160	0,160	0,160	0,159	0,159
58	0,159	0,159	0,158	0,158	0,158	0,158	0,157	0,157	0,157	0,157
59	0,156	0,156	0,156	0,156	0,156	0,155	0,155	0,155	0,155	0,154
60	0,154	0,154	0,154	0,153	0,153	0,153	0,153	0,153	0,152	0,152
61	0,152	0,152	0,151	0,151	0,151	0,151	0,150	0,150	0,150	0,150
62	0,150	0,149	0,149	0,149	0,149	0,149	0,148	0,148	0,148	0,148

nung über den jeweiligen Tonmineralreflex geschrieben werden (Abb. 9). Das Gleiche geschieht mit den beiden Vergleichsdiagrammen (Ca²⁺-Ton und K⁺-Ton, Abb. 10).

Nun läßt sich mit Hilfe der Abb. Nr. 11 durch Vergleich der Schichtabstände vor und nach Glycerin- und KCl-Behandlung die namentliche Zuordnung der Tonminerale vornehmen (Abb. 12).

Die in Bodentonen am häufigsten vorkommenden Röntgenreflexe und die entsprechenden Peakpositionen sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Vereinfachen läßt sich die qualitative Bestimmung durch Auflegen einer Raster-Folie (Abb. 13), wie sie in ähnlicher Form schon früher (TRIBUTH, 1967) für das Planimetrieren von Röntgendiagrammen verwendet wurde und in der jetzigen Form für die quantitative Erfassung der Röntgeninterferenzen besonders hilfreich ist.

Eine solche "Rasterfolie" kann in jedem Labor selbst angefertigt werden. Eine Folie von DIN A 4, wie sie in jedem Kopierer Verwendung findet, wird auf das für den jeweiligen Röntgen-Schreiber verwendete Karopapier gelegt und entsprechend den in Abb. 13 auf den unteren Rand angegebenen Abständen ($\Theta \Rightarrow$) Linien gezogen. Das so entstandene Raster muß sich mit den Linien des Schreiber-Papiers decken.

Tabelle 4: Zuordnung der am häufigsten vorkommenden Röntgenreflexe (Cu-K α)

2 Θ		d		
5,0°	=	1,77 nm	17,7 Å	Smectit
6,2°	=	1,42 "	14,2 "	Chlorit/sek. Chlorit
6,4°	=	1,38 "	13,8 "	Vermiculit
8,9°	=	0,99 "	9,9 "	Illit
8,3°	=	1,02 "	10,2 "	Halloysit
12,4°	=	0,713 "	7,13 "	Kaolinit, Halloysit, Chlorit 002 u. Vermiculit
17,7°	=	0,498 "	4,98 "	Illit 002, Muskovit 004
19,95°	=	0,447 "	4,47 "	Muskovit 110
20,90°	=	0,426 "	4,26 "	Quarz 100
24,95°	=	0,357 "	3,57 "	Kaolinit 002
25,8°	=	0,348 "	3,48 "	Muskovit 114
26,7°	=	0,334 "	3,34 "	Quarz 101
26,8°	=	0,333 "	3,33 "	Illit 003

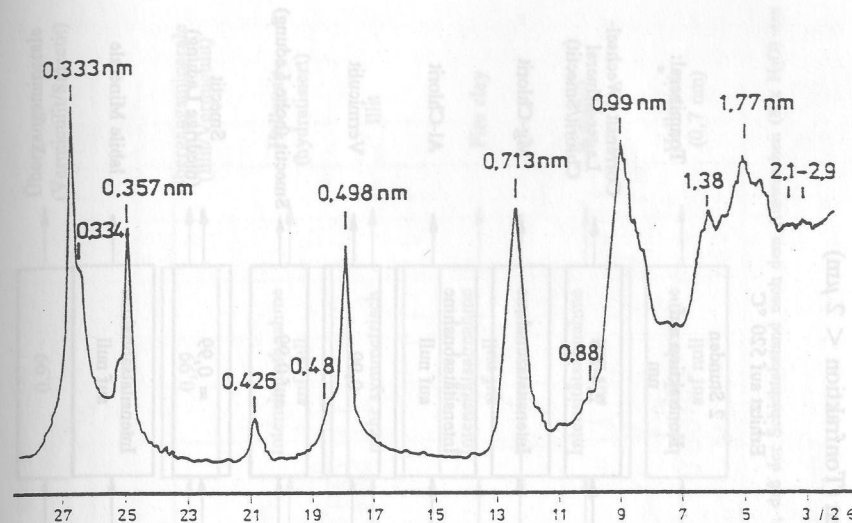


Abbildung 9: "Glycerindiagramm" mit Kennzeichnung der Tonmineralreflexe in Nanometer (nm)

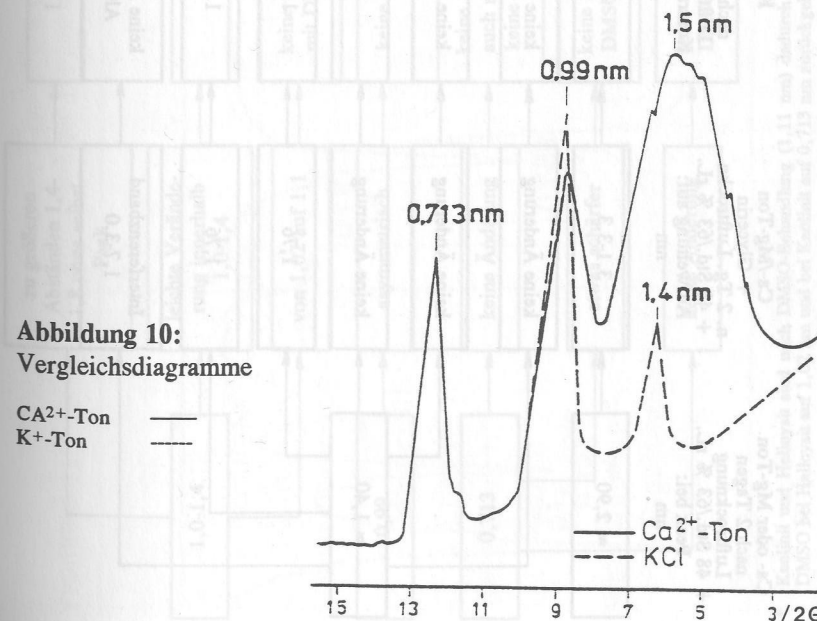
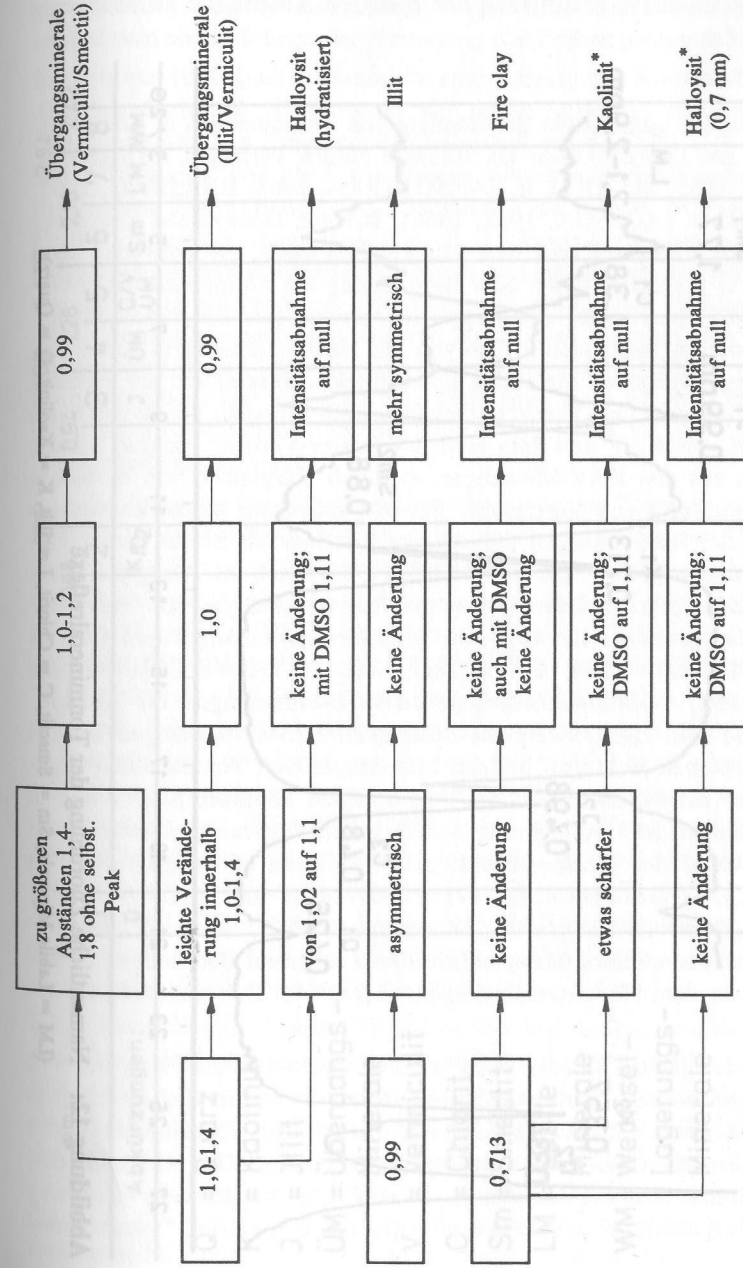
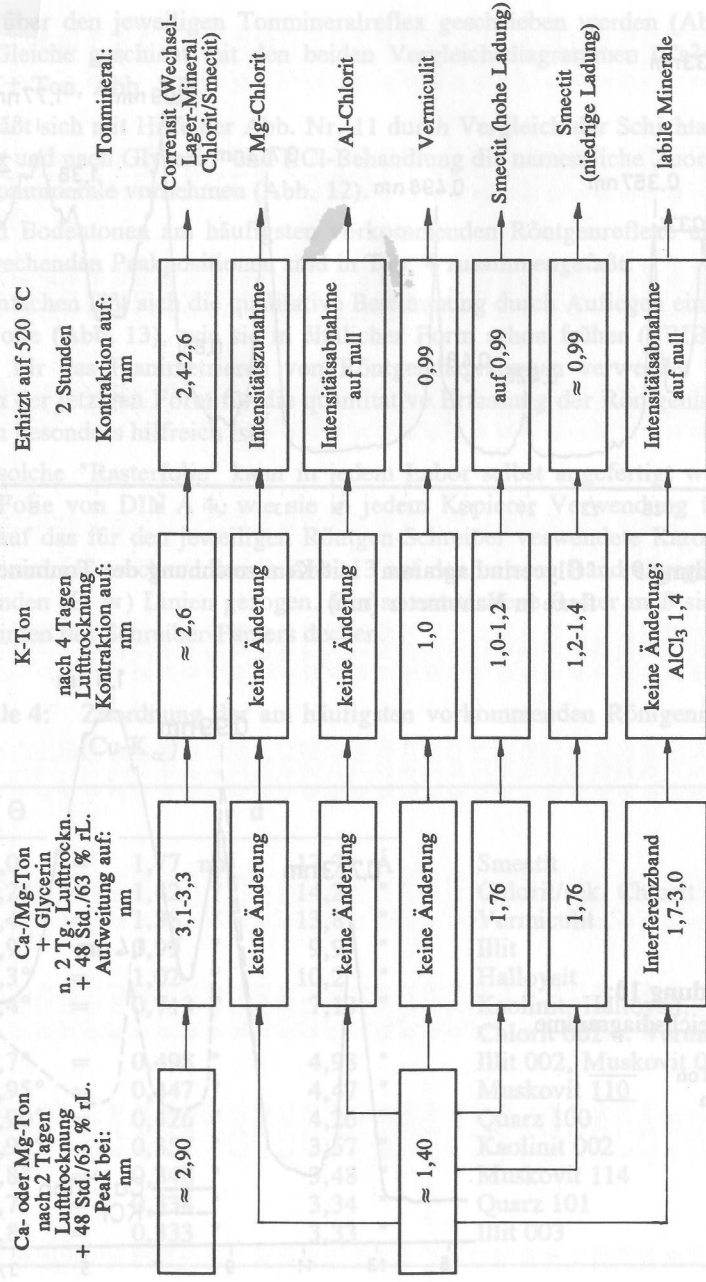


Abbildung 10: Vergleichsdiagramme

Ca²⁺-Ton —
K⁺-Ton - - -

Abbildung 11: Qualitative Bestimmung von Tonmineralen in Böden (Tonfraktion < 2 µm)



* Kaolinit und Halloysit sind nach DMSO-Behandlung (1,11 nm) dadurch zu unterscheiden, daß der Schichtabstand nach dem Auswaschen (8 x H₂O) des DMSO bei Halloysit auf 1,02 nm und bei Kaolinit auf 0,713 nm zurückgeht.

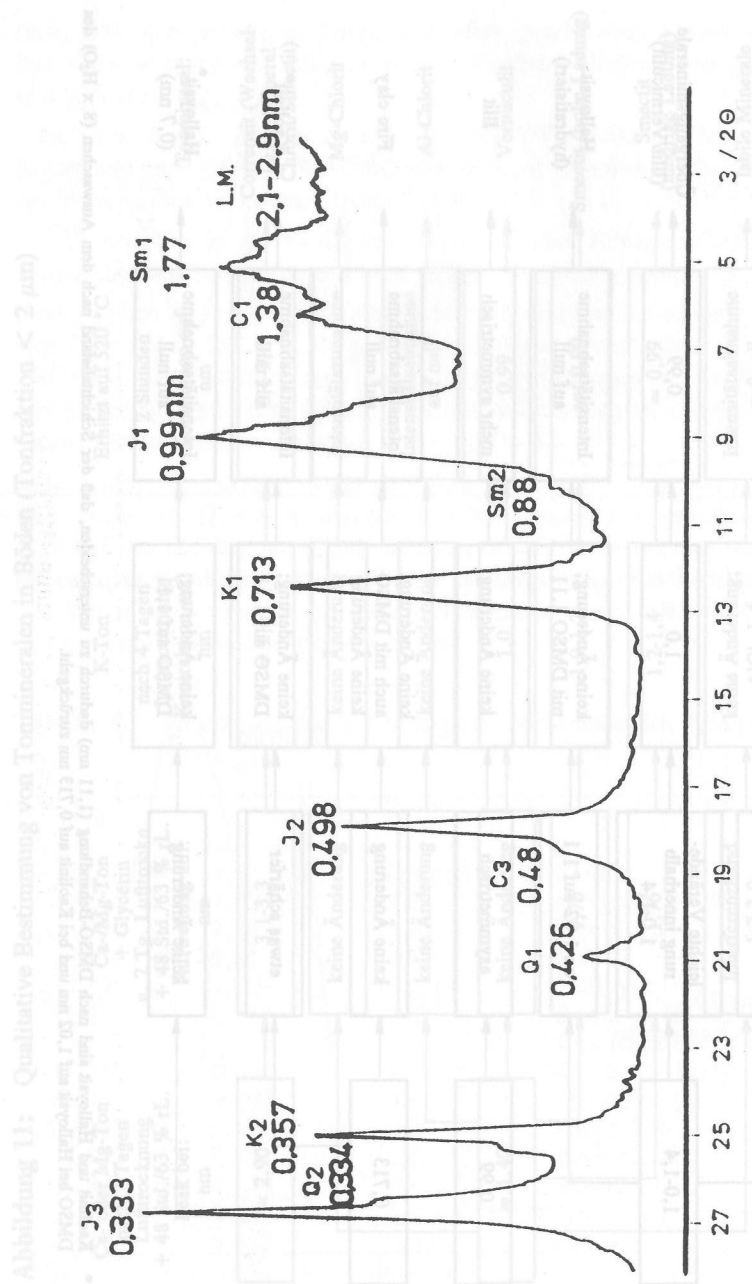


Abbildung 12: Namentliche Zuordnung der Tonmineralreflexe

(LM = Labile Minerale, Sm = Smectit, C = Chlorit, I = Illit, K = Kaolinit, Q = Quarz)

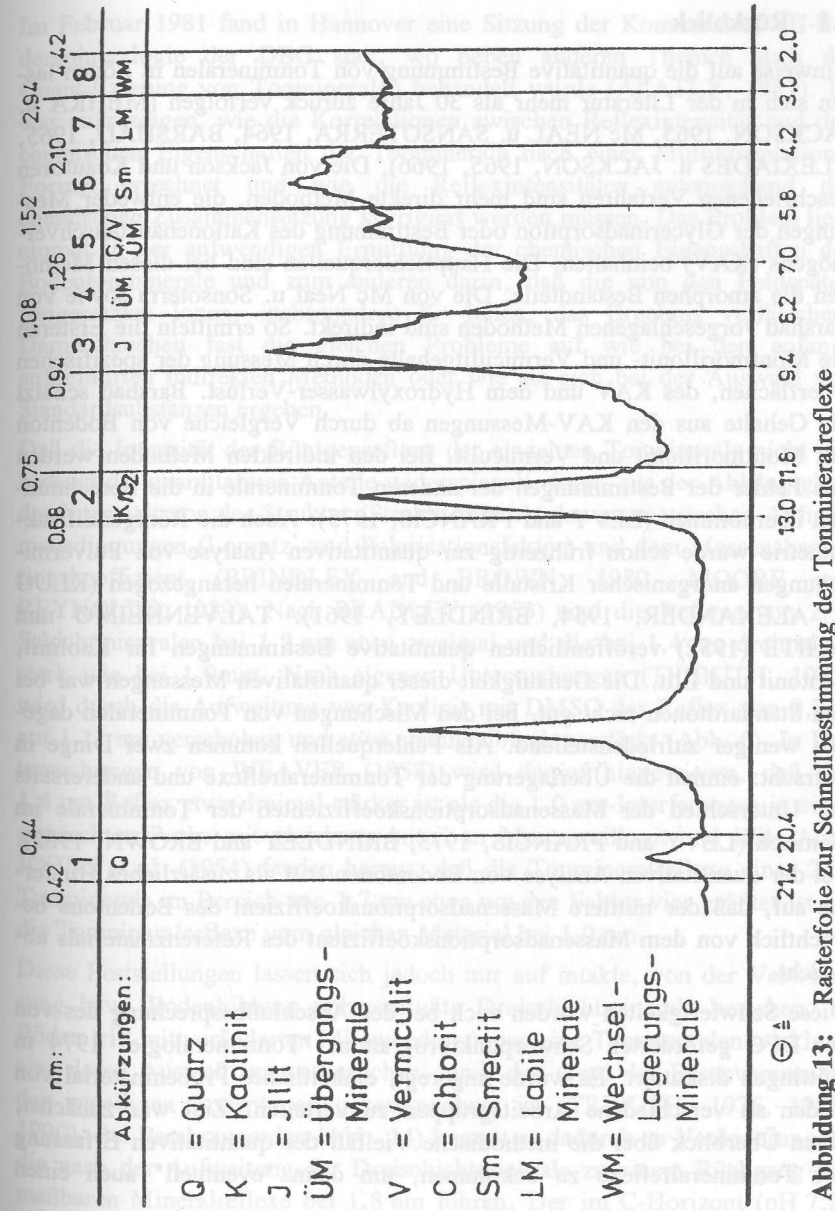


Abbildung 13: Rasterfolie zur Schnellbestimmung der Tonmineralreflexe

4 Die quantitative Ermittlung der relativen Anteile der Tonminerale in Böden

4.1 Rückblick

Hinweise auf die quantitative Bestimmung von Tonmineralen in Böden lassen sich in der Literatur mehr als 30 Jahre zurück verfolgen (MEHRA u. JACKSON, 1965, Mc NEAL u. SANSOTERRA, 1964, BARSHAD, 1965, ALEXIADES u. JACKSON, 1965, 1966). Die von Jackson und Koautoren beschriebenen Verfahren sind mehr direkte Methoden, die entweder Messungen der Glycerinadsorption oder Bestimmung des Kationenaustauschvermögens (KAV) beinhalten. Die Hauptfehlerquellen sind bei diesen Methoden die amorphen Bestandteile. Die von Mc Neal u. Sansoterra sowie von Barshad vorgeschlagenen Methoden sind indirekt. So ermitteln die Ersteren die Montmorillonit- und Vermiculitgehalte durch Messung der spezifischen Oberflächen, des KAV und dem Hydroxylwasser-Verlust. Barshad schätzt die Gehalte aus den KAV-Messungen ab durch Vergleiche von Bodenton mit Montmorillonit und Vermiculit. Bei den indirekten Methoden werden alle Fehler der Bestimmungen der anderen Tonminerale in die Berechnungen übernommen (LEVY and FRANCIS, 1975). Auch die Röntgendiffraktometrie wurde schon frühzeitig zur quantitativen Analyse von Pulvermischungen anorganischer Kristalle und Tonmineralen herangezogen (KLUG u. ALEXANDER, 1954, BRINDLEY, 1961). TALVENHEIMO und WHITE (1952) veröffentlichten quantitative Bestimmungen für Kaolinit, Bentonit und Illit. Die Genauigkeit dieser quantitativen Messungen war bei den Standardtonen recht gut, bei den Mischungen von Tonmineralen dagegen weniger zufriedenstellend. Als Fehlerquellen kommen zwei Dinge in Betracht: einmal die Überlagerung der Tonmineralreflexe und andererseits der Unterschied der Massenadsorptionskoeffizienten der Tonminerale im Gemisch (LEVY and FRANCIS, 1975, BRINDLEY and BROWN, 1982). Bei der quantitativen Analyse von Bodentonen tritt als zusätzliches Hindernis auf, daß der mittlere Massenadsorptionskoeffizient des Bodentons beträchtlich von dem Massenadsorptionskoeffizient des Referenzmaterials abweicht.

Diese Schwierigkeiten wurden auch bei der Abschlußbesprechung des von der DFG geförderten Schwerpunktprogramms "Tonmineralogie" 1974 in Göttingen diskutiert. Es wurde angeregt, einheitliches Probenmaterial von Böden an verschiedene Arbeitsgruppen zu verteilen. Ziel war zunächst, einen Überblick über die methodische Vielfalt der quantitativen Erfassung der Tonmineralreflexe zu bekommen, um dann "eventuell" auch einen

gemeinsamen Weg für das künftige Vorgehen zu finden. Leider ist es nicht einmal zum ersten Schritt, der Verteilung der Proben gekommen.

Im Februar 1981 fand in Hannover eine Sitzung der Kommission VII-Bodenmineralogie der DBG statt, wo neben anderen Themen auch die Quantifizierung von Tonmineralen behandelt wurde (ALATLY, 1981). Es war aufzuzeigen, wie die Korrelationen zwischen Reflexintensität und den chemischen Eigenschaften der Tonminerale nach einer Multikorrelations-Formel errechnet und wie die Reflexintensitäten entsprechend der chemischen Zusammensetzung korrigiert werden müssen. Das Problem liegt einmal in der aufwendigen Ermittlung der chemischen Eigenschaften der Bodentonminerale und zum anderen darin, daß die von den Feldspäten freigesetzten Ionen, insbesondere K^+ -Ionen, das Ergebnis verfälschen. Damit tauchen fast die gleichen Probleme auf wie bei den anfangs aufgeführten indirekten Methoden oder wie sie sich bei der Auswahl von Standardsubstanzen ergeben.

Daß die Intensität der Röntgenreflexe der einzelnen Tonminerale nicht unbedingt die quantitativen Anteile widerspiegelt, folgt, aus der Abhängigkeit der Intensität von der Struktur (Strukturfaktor), den geometrischen Aufnahmebedingungen (Lorentz- und Polarisationsfaktor) und dem Massenabsorptionskoeffizient (BRINDLEY and BROWN, 1980, MOORE and REYNOLDS, 1989). Nach BRADLEY (1953) sind die Reflexe von 2:1-Schichtmineralen bei 1,2 nm etwa zweimal und die bei 1,4 nm dreimal so stark wie bei 1,0 nm. Nach eigenen Untersuchungen (TRIBUTH, 1971) wird durch die Aufweitung von Kaolinit mit DMSO der Reflex von 0,713 auf 1,11 nm verschoben und etwa eineinhalbfach verstärkt (Abb. 6). In Untersuchungen von WEAVER (1958) wird darauf hingewiesen, daß der 1,4 nm-Reflex etwa dreimal stärker ist als die 1,0 nm-Interferenzen in einer gemischten Probe mit gleichem Anteil an Montmorillonit und Illit. Auch JOHNS et al. (1954) fanden heraus, daß die Tonmineralreflexe eines 2:1-Tonminerals im Bereich von 1,7 nm etwa um den Faktor vier größer ist als die Tonmineralreflexe vom gleichen Material bei 1,0 nm.

Diese Feststellungen lassen sich jedoch nur auf intakte, von der Verwitterung bzw. Bodenbildung unbeeinflusste Dreischichtminerale beziehen. In Böden tritt mit veränderten Milieubedingungen eine Tonmineralentwicklung ein, deren Ausmaß im wesentlichen durch den Grad der Basenverarmung der jeweiligen Bodentypen gekennzeichnet ist (TRIBUTH, 1976, 1987, 1990). Bei Parabraunerden (Abb. 14) kommt es dadurch zu Veränderungen, die nach der Aufweitung der Dreischichtminerale zu einem Rückgang der meßbaren Mineralreflexe bei 1,8 nm führen. Der im C-Horizont (pH 7,2)

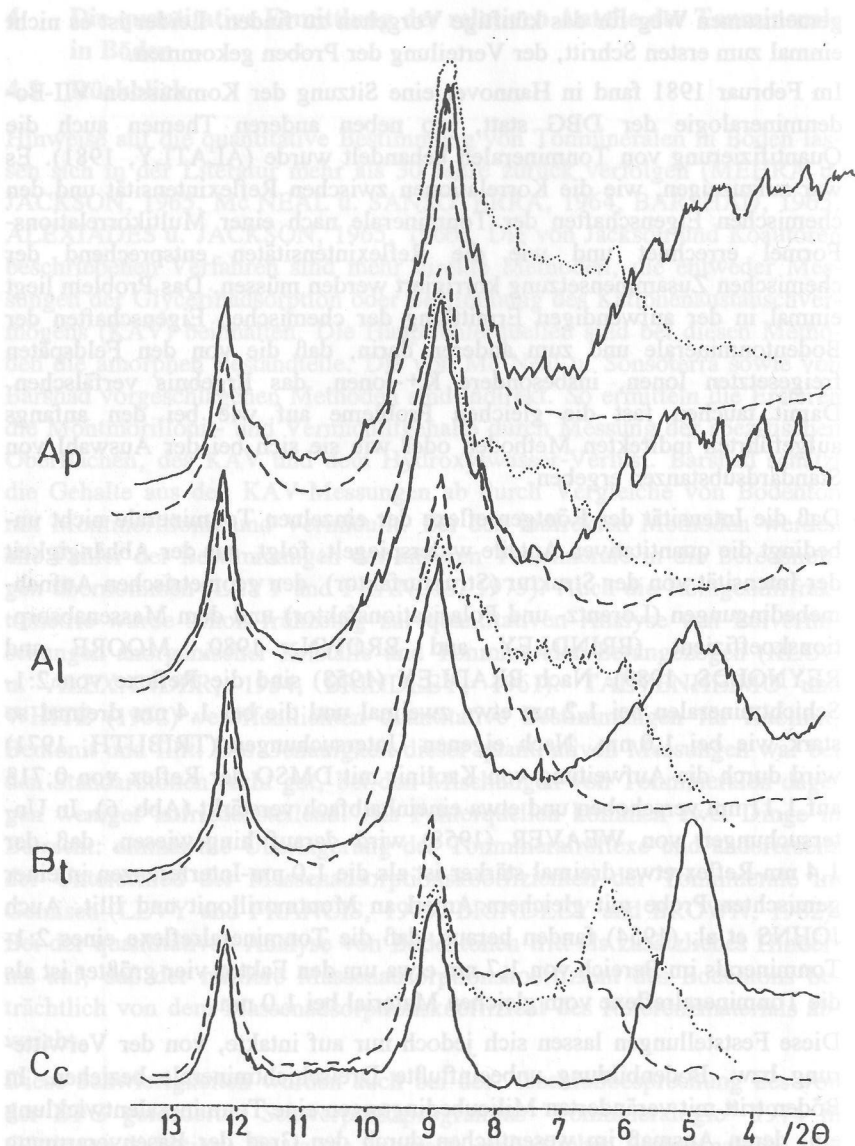


Abbildung 14: Röntgendiagramme einer Parabraunerde

..... Ca^{2+} -Ton — Ca^{2+} -Ton + Glycerin ---- KCl

nach Glycerinbelegung als deutlicher Peak bei 1,8 nm erkennbare Tonmineralreflex der Smectite ist zwar etwas stärker als der des Ca^{2+} -Tons bei 1,4 nm, doch werden sie im Bt-Horizont (pH 5,6) schon wesentlich breiter und bilden in den beiden oberen Horizonten (Al und Ap < pH 4) eine Interferenzbande, die den "Labilen Mineralen" zugeordnet werden muß und als sichtbarer Ausdruck der Tonzerstörung anzusehen ist (TRIBUTH, 1976, 1987, 1990).

Die Diagramme von Parabraunerden sind somit ungeeignet, die mit der Aufweitung und Verlagerung zum Kleinwinkelbereich verbundene Intensitätsverstärkung der Tonmineralreflexe (JOHNS, et al., 1954) bei Smectiten zu überprüfen. Deshalb wurde ein Bodenprofil eines Tschernosems/Ukraine (Abb. 15) für einen solchen Vergleich herangezogen. Bei diesem Tschernosem sind zwar in den oberen beiden Horizonten die Carbonate ausgewaschen, doch der Kationenbelag besteht zu 90-100 % aus Ca^{2+} und Mg^{2+} , so daß der pH-Wert auch dort noch im neutralen Bereich liegt. Wenn auch die Tonmineralreflexe der Smectite gegenüber dem des C-Horizonts etwas reduziert sind, sichtbare Phasen der Tonzerstörung in Form von diffusen Interferenzbanden wie bei der Parabraunerde (Abb. 14) gibt es (noch) nicht. Vergleicht man aber bei der Tonfraktion $< 2 \mu\text{m}$ die Maxima der Tonmineralreflexe des Ca^{2+} -Tons (1,4 nm) mit denen nach Glycerinbehandlung (1,8 nm) (Abb. 15 links), so überragen nur in den beiden unteren Horizonten, die noch Carbonate enthalten, die Glycerinpeaks die des Ca^{2+} -Tons. Bei dem darüberliegenden Horizont (35-70 cm) haben die Maxima bei 1,4 und 1,8 nm die gleiche Höhe, und im Oberboden bleibt der Reflex nach Glycerinbehandlung, der nach JOHNS et al. (1954) 25 % mehr an Intensität als der Reflex der Ca^{2+} -Probe haben müßte, etwa um diesen Betrag zurück. Das bedeutet, daß sich im Oberboden des Tschernosems bereits ein beträchtlicher Teil der Smectite nach Glycerinbehandlung "labil" verhält und damit, wie bei den Parabraunerden, nicht mehr zur Verstärkung der Tonmineralreflexe bei 1,8 nm beiträgt. Bei den Tonsubfraktionen $< 0,06 \mu\text{m}$ (Abb. 15 rechts) sind die Reflexe nach Glycerinbehandlung in allen Horizonten schwächer, woraus abzuleiten ist, daß die kleinsten Tonteilchen selbst in den carbonathaltigen Horizonten sichtbare Merkmale der Labilität tragen.

Die Ergebnisse decken sich mit einem Stabilitätstest der Feinsttonfraktion $< 0,01 \mu\text{m}$ eines Tschernosems (TRIBUTH, 1971) gegenüber Erhitzung. Die Feinsttonteilchen verloren schon ab 105 °C kontinuierlich an Peakhöhe

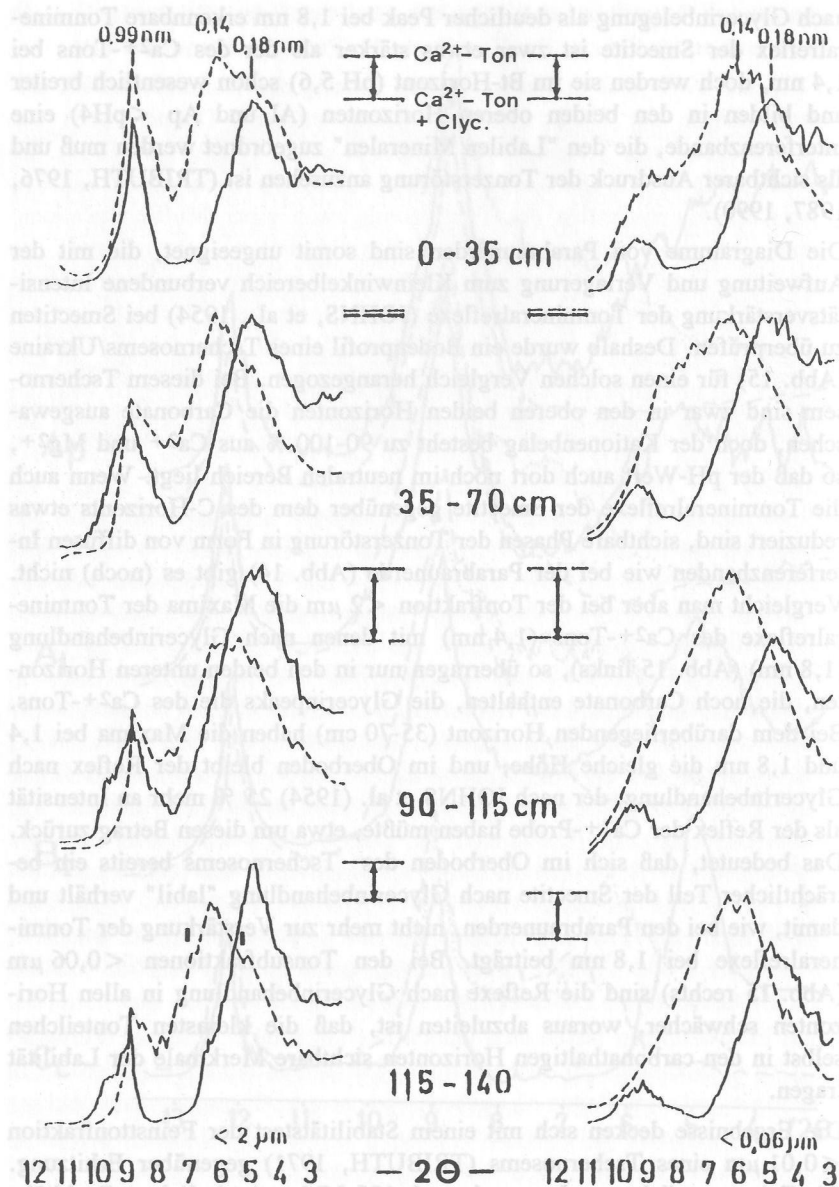


Abbildung 15: Röntgendiagramme eines Tschernosems/Ukraine

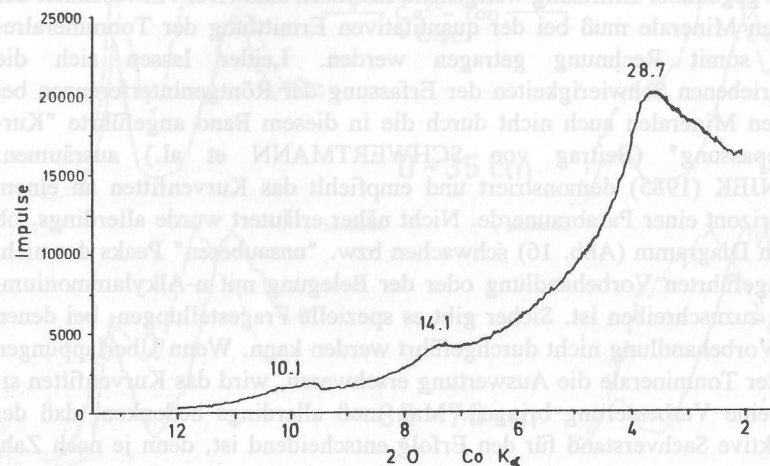
und verhielten sich auch nach Glycerinbehandlung labil. Damit wird deutlich, daß die Ursachen der Labilität nach Glycerinbehandlung und die Instabilität gegenüber Erhitzung weitgehend identisch sind. Der Anwesenheit der Labilen Minerale muß bei der quantitativen Ermittlung der Tonmineralreflexe somit Rechnung getragen werden. Leider lassen sich die beschriebenen Schwierigkeiten der Erfassung der Röntgeninterferenzen bei Labilen Mineralen auch nicht durch die in diesem Band angeführte "Kurvenanpassung" (Beitrag von SCHWERTMANN et al.) ausräumen. STANJEK (1985) demonstriert und empfiehlt das Kurvenfitten an einem C-Horizont einer Parabraunerde. Nicht näher erläutert wurde allerdings, ob die im Diagramm (Abb. 16) schwachen bzw. "unsauberen" Peaks der nicht durchgeführten Vorbehandlung oder der Belegung mit n-Alkylammoniumionen zuzuschreiben ist. Sicher gibt es spezielle Fragestellungen, bei denen eine Vorbehandlung nicht durchgeführt werden kann. Wenn Überlappungen intakter Tonminerale die Auswertung erschweren, wird das Kurvenfitten sicher eine Verbesserung bringen. Man muß allerdings bedenken, daß der subjektive Sachverstand für den Erfolg entscheidend ist, denn je nach Zahl der vorgegebenen Startwerte werden die Peaks "hervorgefittet". Bei den nach Glycerinbehandlung unendlich aufgeweiteten instabilen Mineralen (Abb. 14) handelt es sich aber nicht um Überlagerungen, deren Interferenzen entflochten werden müssen, sondern hier sind es Reste eines sich auflösenden Schichtverbandes, die solche Interferenzbanden hinterlassen.

4.2 Methodischer Ausweg

Die unter 4.1 aufgeführten Schwierigkeiten sollen nicht dazu führen, zu resignieren oder die "Lösung" außerhalb der röntgenographischen Methode zu suchen. Es ist zu bedenken, daß ein entscheidender Vorteil dieser Methode ist, daß nur eine einzige Untersuchungstechnik zur Anwendung kommt, welche viel einfacher ist, als viele verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften zu messen (BRINDLEY, 1980).

Auf den ersten Blick scheint es nicht möglich zu sein, eine Analyse ohne Standards durchzuführen, doch SALYN und DRITS (1972) sowie ZEVIN (1977) haben dies nachgewiesen. Das Prinzip ist dabei das Variieren der Komponentenproportionen in einer Mischung, zum Beispiel durch die partielle Trennung feiner und grober Komponenten durch Sedimentation. In gleicher Weise haben LAVES und JÄHN (1972) Bodenproben durch Fraktionierung und Isolierung der Tonminerale Faktoren für die in der Tonfraktion vorkommenden Minerale ermittelt, mit denen die gemessenen Intensitäts-

Nicht korrigiertes Diagramm



Lp-korrigiertes Diagramm

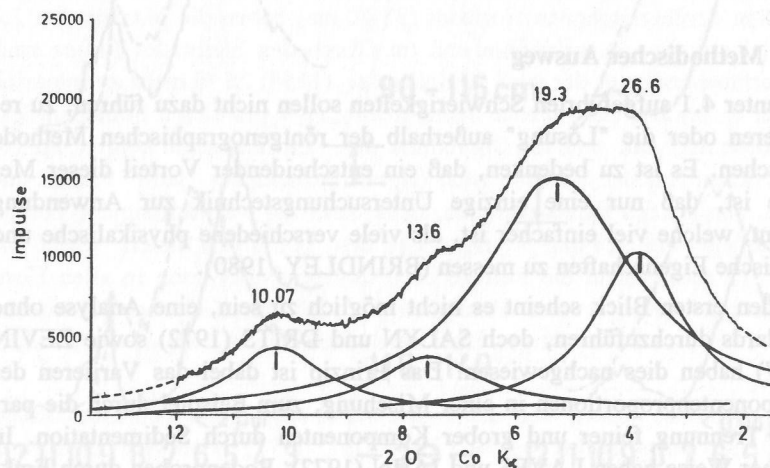


Abbildung 16: Kurvenanpassung (fitten) (nach Stanjek, 1985)

ten zu korrigieren sind: Illit = 1,0, Montmorillonit = 0,22, Bodenchlorit = 1,07, Kaolinit = 0,24 und Quarz = 2,3 (Tab. 5). Die prozentualen Massenanteile werden dann nach folgender Beziehung (hier für Illit) berechnet:

$$\text{Illitgehalt} = 100 \cdot \frac{I(\text{Illit})}{I(\text{Illit}) + I \cdot \frac{K(\text{Kaol})}{K} + I \cdot \frac{K(\text{Chl})}{C} + I \cdot \frac{K(\text{Mont})}{M}}$$

Bei den so ermittelten Tonmineralanteilen handelt es sich zunächst um relative Zahlenangaben; nach Berücksichtigung des Quarzgehalts, der freien Oxide und der organischen Substanz ergibt sich der Absolutbetrag.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommt GJEMS (1967), indem er mit Hilfe statistischer Methoden die Berechnung der planimetrierten Intensitäten der Reflexe in Prozent für verschiedene Tonmineralgruppen nach dem Prinzip von OINUMA und KOBAYASHI (1961) durchführt. Diese Autoren hatten die Tonminerale einer Entwicklungsreihe Illit-Übergangsminerale-Montmorillonit so berechnet. Die von GJEMS (1967) ermittelten Faktoren sind für Montmorillonit und Übergangs-Montmorillonit (interstratified Montmorillonite) = 0,23, für Vermiculite = 0,40, für Wechsellagerungsminerale = 0,63, für Übergangs-Vermiculite = 0,40 und für Illite = wie für Chlorite = 1,00 (Tab. 5).

Es soll an dieser Stelle angemerkt werden, daß in der Zusammenstellung der Umrechnungsfaktoren (Tab. 5) die Mineralbezeichnung "Montmorillonit" durch die Gruppenbezeichnung "Smectit" ersetzt wurde, weil bei röntgenographischen Untersuchungen der Dreischichtminerale der Glycerintest zwar die Zugehörigkeit zu der Gruppe der Smectite belegen kann, nicht aber die Unterscheidung in Montmorillonit, Nontronit, Beidellit.

Die vorgestellten Umrechnungsfaktoren (GJEMS, 1967, LAVES u. Jähn, 1972) stimmen so gut überein, daß auch andere Laboratorien damit arbeiten sollten. Die Verwendung gleicher Umrechnungsfaktoren wäre ein wichtiger Schritt, um zu einer einheitlichen quantitativen Auswertung der Röntgeninterferenzen zu kommen. Wenn genügend Erfahrung und neue Daten vorliegen, sollte eine Verfeinerung der Koeffizienten möglich sein (vgl. auch GORBUNOV, 1971).

Tabelle 5: Umrechnungsfaktoren zur quantitativen Ermittlung der relativen Anteile der Tonminerale in Böden aus der Intensität der Röntgen-Interferenzen (Intensität $\equiv$ Peakhöhe x Halbwertsbreite)

2,30	Quarz**
1,07	Bodenchlorit**
1,00	Echter Chlorit*
1,00	Illit**, *
0,63	Wechselagerungs-Minerale*
0,40	Übergangs-Minerale* (Illit, Vermiculit)
0,34	Vermiculit*
0,24	Kaolinit**
0,23	Übergangs-Minerale* (Vermiculit - Smectit)
0,22	Smectit**

* GJEMS, O. (1967); ** LAVES, D. und JÄHN, G. (1972).

4.2.1 Neue Wege der quantitativen Erfassung

Unter 3.2 wurde bereits eine "Rasterfolie" zur qualitativen Schnellbestimmung der Tonmineralreflexe (Abb. 13) vorgestellt, die aber für die quantitative Auswertung der Röntgeninterferenzen ebenfalls wertvoll ist.

Die Erkenntnisse, daß sich in Böden an die Glimmervwitterung eine Entwicklungreihe von unterschiedlichen Dreischichtmineralen (Abb. 7) anschließt, die als Übergangs- und Zwischenstadien oft nicht durch einen selbständigen Peak hervortreten, erfordern neue Wege bei der quantitativen Auswertung der Röntgeninterferenzen. Von dem bisher punktuellen peak-orientierten Auswertungsverfahren muß auf eine lückenlose flächenhafte Erfassung des Diagramms von Texturpräparaten übergegangen werden. Die Rasterfolie schafft Bedingungen in der Abgrenzung der Tonmineralreflexe und hilft damit einerseits, subjektive Fehler bei der Auswertung von Hand zu vermeiden. Sie bildet andererseits die Grundlage auch für die computergesteuerte quantifizierte Tonmineralanalyse bei Bodentonen.

Neue Wege müssen auch gegangen werden, um die Schwierigkeiten aus dem Weg zu räumen, die bei der quantitativen Erfassung der Labilen Minerale bestehen. Die beim Aufweitungstest benutzten Quellflüssigkeiten Veränderung durch die starke Aufweitung der Schichtzwischenräume die Rönt-

geninterferenzen weitgehend. Deshalb müssen neben dem Glycerindiagramm zusätzlich die Tonmineralreflexe nach Ca^{2+} - oder Mg^{2+} -Belegung im Bereich $\approx 1,4$ - $1,6$ nm als Bezugsbasis herangezogen werden. Wie eine solche Berechnung durchzuführen ist, wird nachfolgend erläutert.

4.2.1.1 Auswertung von Hand

Das Ausmessen des mit Glycerin behandelten Texturdiagramms setzt voraus, daß mit dem Kurvenlineal der Untergrund abgegrenzt wird, wobei mindestens an drei Punkten die Intensitätskurve tangiert werden sollte (Abb. 17). Zum Ausmessen werden aus dem verwendeten Schreiberpapier mehrere Streifen von ca. 2 cm Breite geschnitten, die entsprechend der jeweils verwendeten Empfindlichkeitsstufe beschriftet werden. So z.B. bedeutet die Stufe 2×10^2 , daß 200 Impulse pro Sekunde einen Vollausschlag erzielen. In diesem Fall wird der Papierstreifen in Zehnerschritten von 0-200 durchnummeriert. Die Null-Linie des Meßstreifens wird auf der gezogenen Untergrundkurve angelegt und senkrecht durch den Peak geführt (Abb. 18). Die Tonmineralreflexe in Impulse pro Sekunde werden aus Höhe x Halbwertsbreite berechnet. Der Meßstreifen wird zur Messung der Breite auf halber Peakhöhe waagrecht gelegt und innerhalb des Peaks oder zwischen den begrenzenden Rasterlinien gemessen. Die berechneten Werte werden zunächst unterhalb der Untergrundkurve für jedes Rasterfeld eingetragen (Abb. 19) und dann tabellarisch zusammengestellt (Tab. 6). Welche Schwierigkeiten die quantitative Erfassung der Labilen Minerale bei Bodentonen machen kann, wurde unter 4.1 anhand der Abb. 14 erläutert.

Um den Anteil der Labilen Minerale quantitativ erfassen zu können, müssen neben dem Glycerindiagramm zusätzlich die Tonmineralreflexe im Bereich 1,4-1,6 nm nach Ca^{2+} - oder Mg^{2+} -Belegung (also ohne Glycerin) gemessen werden. Dazu wird die Rasterfolie auf der Startlinie $2\theta \equiv 2^\circ$ des " Ca^{2+} -Diagramms" angelegt und die Fläche (Höhe x Halbwertsbreite) des Peaks innerhalb der Rasterfelder 5, 6 und 7 (von $2\theta = 3^\circ$ - 7°) wie beim Glycerindiagramm ausgemessen (Abb. 20). Die gemessenen Werte (Imp./s.) werden in eine gesonderte Spalte (Nr. 10) der Tab. 6 eingetragen. Aus dem Glycerindiagramm wird der bei 1,4 nm eventuell verbliebene Peak der Chlorite bzw. Vermiculite gemessen und von den nach Ca^{2+} - oder Mg^{2+} -Belegung an dieser Stelle ermittelten Intensitäten der Röntgeninterferenzen abgezogen. Die verbleibenden Röntgenimpulse/s. werden nun mit dem Faktor 0,23 (aufgerundeter Mischfaktor aus 0,23 für Übergangsmminerale und 0,22 für Smectite) multipliziert, so daß damit die Summe der

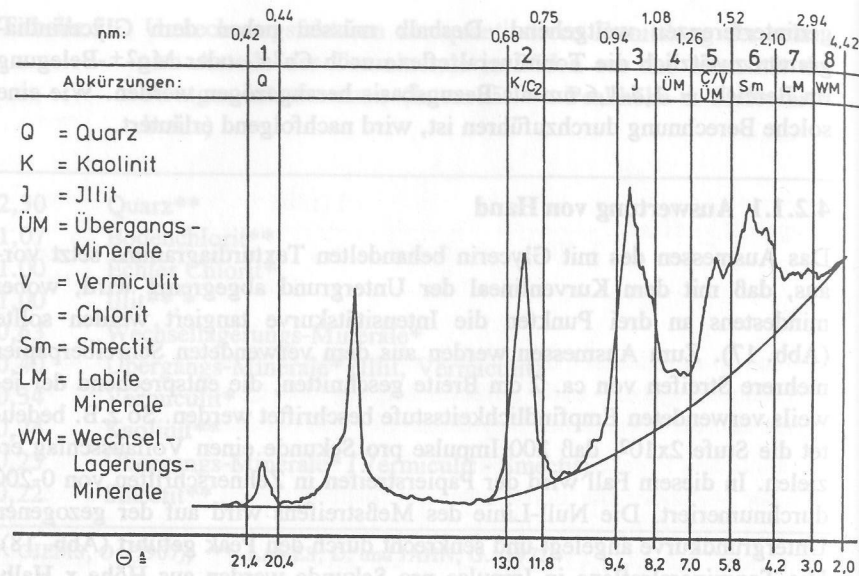


Abbildung 17: Abgrenzung des Untergrundes und Auflegen der Rasterfolie

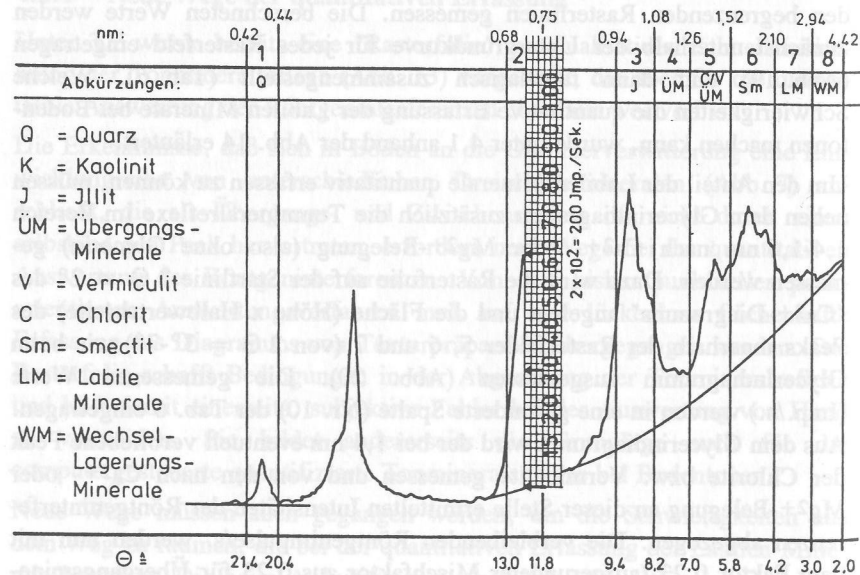


Abbildung 18: Anlegen eines Meßstreifens

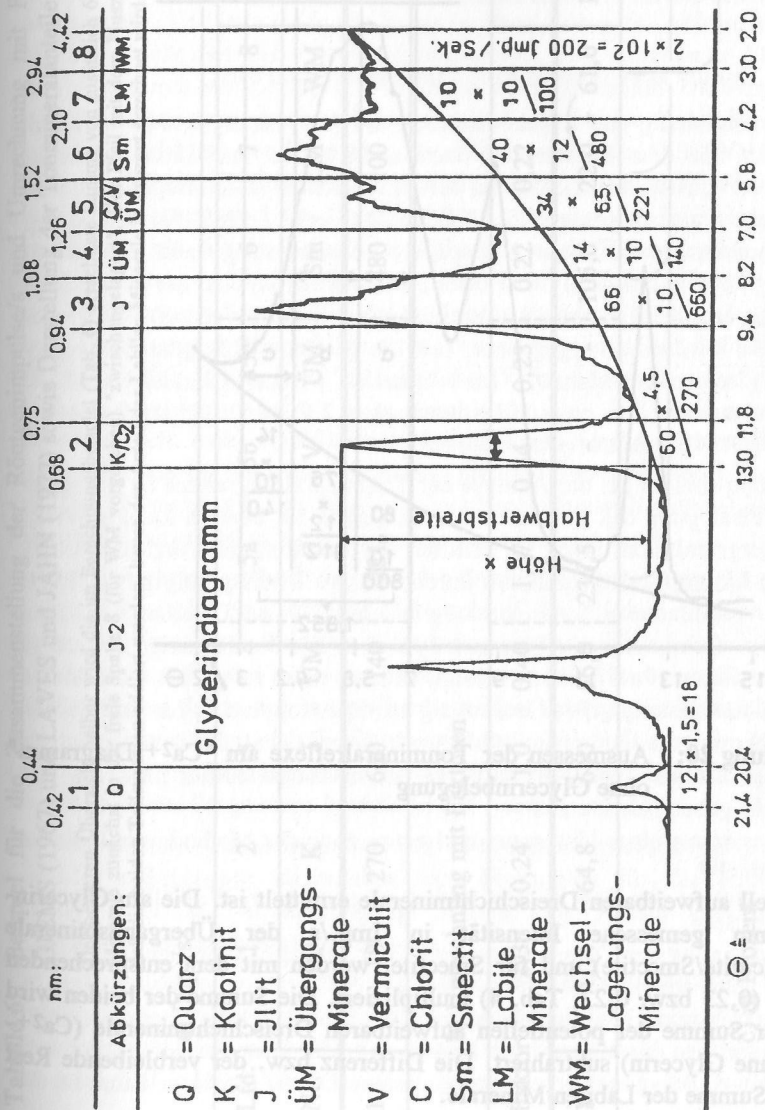


Abbildung 19: Auswertung von Hand (Höhe x Halbwertsbreite) mit Rasterfolie

Wenn die Berechnung nachvollzogen werden soll, muß die Abbildung auf DIN A4 vergrößert werden

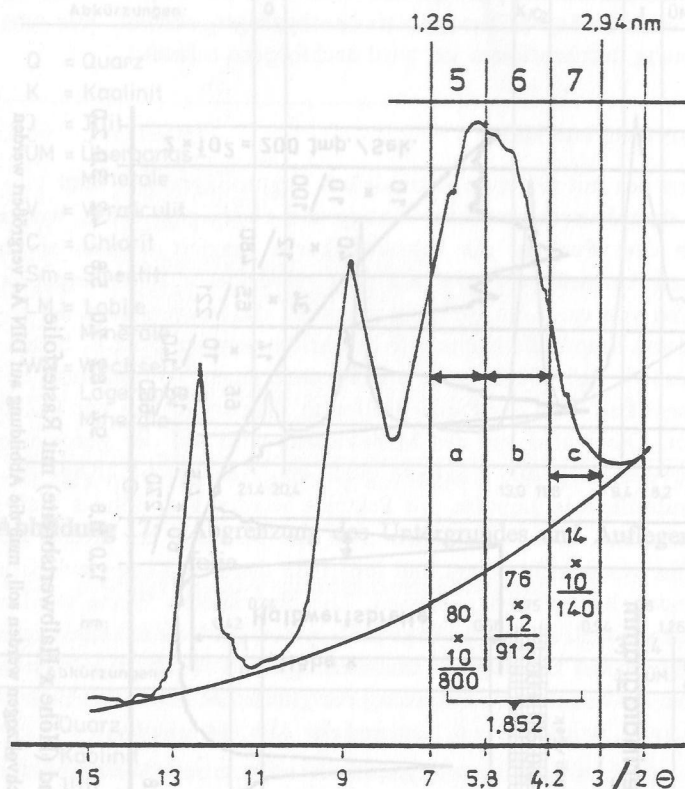


Abbildung 20: Ausmessen der Tonmineralreflexe am "Ca²⁺-Diagramm" ohne Glycerinbelegung

potentiell aufweitbaren Dreischichtminerale ermittelt ist. Die am Glycerindiagramm gemessene Intensität in Imp./s der Übergangsminerale (Vermiculite/Smectite) und für Smectite, werden mit dem entsprechenden Faktor (0,23 bzw. 0,22, Tab. 4) multipliziert. Die Summe der beiden wird von der Summe der potentiellen aufweitbaren Dreischichtminerale (Ca^{2+} -Ton ohne Glycerin) subtrahiert. Die Differenz bzw. der verbleibende Rest ist die Summe der Labilen Minerale.

Tabelle 6: Beispiel für die Zusammenstellung der Röntgenimpulse/s und Umrechnung mit Faktoren nach GIEMS (1967) und LAVES und JÄHN (1972) sowie Darstellung der Tonmineraleinhalte in Prozent

Der besseren Übersicht halber wird die im Berechnungsbeispiel (Tab. 6) errechnete Summe von zusätzlich 61,6 Imp./s Labile Minerale zunächst in die freie Spalte 8 (für WM vorgesehen) "zwischenengelagert". Der Pfeil mit dem Pluszeichen deutet an, daß die beiden Teilsummen addiert werden, bevor der Anteil der Labilen Minerale in Prozent errechnet wird.

[illegible]

In ähnlicher Weise sind auch STEFANOVITS und DOMBOVARI (1985) vorgegangen, nur daß die Wichtung gegenüber Illit mit anderen Faktoren erfolgte und keine Labilen Minerale ausgewiesen wurden. Alle aus der Differenz zum Mg^{2+} -Peak bei 1,4 nm als aufweitbar ermittelten Röntgeninterferenzen wurden als Smectite zusammengefaßt.

4.2.1.2 Numerische quantitative Computerauswertung

Zur Vereinfachung und Standardisierung der Auswertung wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Geowissenschaften und Lithosphärenforschung der Universität Gießen ein dort entwickeltes Auswertprogramm für Röntgenbeugungsdiagramme (LAUTERJUNG et al., 1985) für die Belange der Tonmineralquantifizierung adaptiert. Voraussetzung dafür ist, daß die Beugungsdiagramme in digitalisierter Form vorliegen, d.h. der zu messende Winkelbereich wird in einzelne, äquidistante Schritte aufgeteilt. Nach jedem Teilschritt wird eine vorgegebene Zeit die gestreute Röntgenstrahlung gemessen (Step-scan-Verfahren). Im Normalfall wird ein Bereich von $2-30^\circ$ (2θ) vermessen. Bei einer Schrittweite von $2\theta \equiv 0,03^\circ$ wird das Diagramm in 934 Einzelmesspunkte zerlegt.

Das Hauptproblem bei der Analyse der Tonmineraldiagramme ist die zuverlässige Festlegung des Untergrundes, da gerade im Bereich kleiner Winkel der Untergrund nicht linear ist (Einfluß des Primärstrahls) und das Auffinden von Untergrundstützpunkten durch massive Überlappungen von Reflexen der verschiedenen Tonmineralen oft unmöglich ist. Da eine Quantifizierung bzw. die quantitative Phasenanalyse über die Bestimmung der integralen Intensitäten (Peakflächen) erfolgt, kommt einer möglichst exakten Untergrundbestimmung größte Bedeutung zu, insbesondere da im untersuchten Winkelbereich die Untergrundzählraten in der gleichen Größenordnung wie die Peakzählraten liegen. Im jetzigen Entwicklungsstadium führt das Programm folgende Schritte aus:

- Berechnung eines Untergrundpolynoms nach der Methode der kleinsten Quadrate
- Integration der Peakflächen in fest vorgegebenen Winkelbereichen (s. Abb. 19)
- Berechnung der Zusammensetzung über Multiplikation der Peakflächen mit vorgegebenen Faktoren (Tab. 5)

Wie oben beschrieben, besteht immer die Schwierigkeit, geeignete Stützpunkte für den Untergrund zu finden, um die Untergrundfunktion z.B. durch einen Polygonzug zu approximieren. Dieses Problem kann in den

meisten Fällen umgangen werden, in dem das gesamte Beugungsdiagramm, d.h. alle Einzelzählraten, zur Berechnung herangezogen werden. Die zugrunde liegende Annahme ist, daß der Untergrund im Vergleich zu den Beugungslinien eine nur langsam mit dem Beugungswinkel variierende Funktion ist und somit durch ein Polynom niedriger Ordnung reproduziert werden kann. Die entscheidende Frage ist dann nur noch, welche Bereiche des Diagramms den Untergrund repräsentieren. Die numerische Entscheidung wird durch ein spezielles Wichtungsschema getroffen. Die Anpassung eines Polynoms vorgegebenen Grades (z.B. Grad 2 oder 4) erfolgt iterativ über ein Verfahren der kleinsten Abweichungsquadrate (LSQ-Verfahren). Im ersten Schritt werden alle Einzelzählraten als Untergrund interpretiert und das Polynom berechnet. Das Programm prüft nun, ob Zählraten signifikant größer als das so berechnete Polynom sind. Diese Punkte werden durch eine entsprechende Wichtung "eliminiert" und ein neues Polynom wird berechnet, im Regelfall niedriger liegend und im Kurvenverlauf verändert. Das Programm überprüft nun erneut die Lage jeder Einzelzählrate zum neu berechneten "Untergrund" und legt das Wichtungsschema neu fest. Diese Iterationsschleife wird so lange durchlaufen, bis die Koeffizienten des Polynoms nicht mehr signifikant verändert werden, das resultierende Polynom stellt dann im Sinne der kleinsten Quadrate den optimalen Untergrund dar. Das Polynom wird anschließend vom beobachteten Beugungsdiagramm subtrahiert: Es ergibt sich das Beugungsdiagramm der Probe.

In einer Vorstufe zur Profilanalyse oder durch Profilanpassung (Lauterjung et al., 1985) erfolgt eine einfache "Integration" der Flächen durch Aussummieren der Einzelnettozählraten in fest vorgegebenen Winkelintervallen, die charakteristisch für die einzelnen Tonminerale sind. Hierbei sind mögliche Überlappungen der in den Intervallen liegenden Beugungslinien mit benachbarten Beugungslinien nicht berücksichtigt, es kann somit zu mehr oder weniger großen Fehlern kommen. Dieser Effekt soll erst in einer weiteren Ausbaustufe des Programms berücksichtigt werden.

Die ermittelten Intensitäten werden mit mineralspezifischen Faktoren (Tab. 5) multipliziert; es ergeben sich Meßzahlen für die enthaltenen Anteile. Über die Nebenbedingung: Summe aller Anteile gleich 100 % werden dann die Massenanteile erhalten.

Ein automatisches numerisches Verfahren zur Berechnung einer Untergrundfunktion gewährleistet zumindest eine einheitliche und unter diesem Gesichtspunkt objektive Bestimmung des Untergrundes. Es muß allerdings ein genügend großer Winkelbereich gemessen werden, die Schrittweite

klein genug ($<0,05^\circ$) und die Zählzeit pro Schritt groß genug (>2 sec.) sein. Eine Verbesserung der Situation ist sicherlich durch den Einsatz von geeigneten Strahlungsquellen (Wellenlänge $2 \text{ \AA}$ und größer) zu erreichen. Für Präzisionsbestimmungen der Peakflächen sollte die Auflösung optimal sein (kleine Divergenzblenden) und das Verfahren der Profilanalyse, d.h. Parametrisierung des Beugungsdiagramms durch Anpassung geeigneter Modellfunktionen (Untergrund wie vorne beschrieben und Profilkurve für Beugungsreflexe) angewandt werden.

Der Vergleich der Auswertung von Hand und der numerischen quantitativen Computerauswertung ist im jetzigen Stadium befriedigend. Geringe Unterschiede in den Meßergebnissen sind im wesentlichen auf die Art der Untergrundfestlegung begründet. Während die mit dem Kurvenlineal per Hand festgelegte Kurve nur an 3 Punkten die Intensitätskurve tangiert, berechnet der Computer dagegen einen Untergrundalgorithmus und legt die Kurve durch die Untergrundschwankungen.

Darüber hinaus gilt nach wie vor, daß die Auswertung immer nur so gut sein kann wie die Präparation.

5 Maßnahmenkatalog für ein einheitliches Vorgehen zur qualitativen und quantitativen Erfassung von Röntgeninterferenzen bei Bodentonen

1. Vorbehandlung der Bodenproben durch Entfernung der Carbonate, Humuszerstörung und Reduktion der Oxide.
2. Viermalige Belegung mit CaCl_2 (1 n). Danach Aufteilung der Suspension in zwei unterschiedlich große Teilmengen. Etwa $1/3$ der Suspension wird mit KCl (0,1 n) in viermaliger Wiederholung umbelegt. Die restliche $2/3$ Ca^{2+} -Suspension wird später nochmals aufgeteilt für Ca^{2+} - und $\text{Ca}^{2+} + \text{Glycerin}$ -Präparat.
3. Suspensionsmenge je nach Feststoffgehalt so berechnen, daß 5 mg je cm^2 bestrahlter Präparatfläche aufgesaugt werden.
4. Herstellen von mindestens drei Texturpräparaten (Ca^{2+} -, $\text{Ca}^{2+} + \text{Glyc.}$ - und K^+ -Ton) durch Aufsaugen auf keramische Platten.

5. Trocknung der Ca^{2+} - und $\text{Ca}^{2+} + \text{Glyc.}$ -Präparate 48 Std. bei etwa 20°C , danach mindestens 48 Std. im Exsikkator bei einer rel. Luftfeuchte von 63 % (über NH_4NO_3 eingestellt). Bei problematischen Fraktionen mindestens 7 Tage nur im Exsikkator.
6. Entnahme der Ca^{2+} - und $\text{Ca}^{2+} + \text{Glyc.}$ -Präparate aus dem Exsikkator erst unmittelbar vor der Messung.
7. Messung des $\text{Ca}^{2+} + \text{Glyc.}$ -Präparates bis $2\theta = 30^\circ$; Ca^{2+} -Ton und K^+ -Ton bis $\theta = 15^\circ$, gleichzeitige Aufzeichnung durch den Schreiber.
8. Qualitative Ermittlung der Tonmineralreflexe am "Glycerindiagramm" durch Auflegen der Rasterfolie unter Hinzuziehung der Ergebnisse des Kontraktionstests mit KCl und Erhitzungstest.
9. Manuelle oder Computerauswertung der Intensität der Reflexe nach Abzug des Untergrundes mit dem Rasterprogramm
 - a) aus dem Glycerindiagramm
 - b) aus dem Ca^{2+} -Diagramm im Bereich $2\theta = 3^\circ - 7^\circ$.
10. Auflistung der Daten in drei Tabellen (vgl. Tab. 6):
 - a) gemessenen Impulse pro Sekunde (Höhe x Halbwertsbreite), wobei die im Glycerindiagramm bei 1,4 nm erfaßten Tonmineralreflexe je nach Ergebnis den Kontraktions- und Erhitzungstests aufgeteilt und die aus dem Ca^{2+} -Diagramm im Bereich 1,4-1,6 nm gemessenen Tonmineralreflexe in eine gesonderte Spalte als potentielle aufweitbare Minerale gespeichert werden.
 - b) Umrechnung der gezählten Impulse aus Tab. 6a mit den Faktoren von GJEMS (1967) und LAVES u. JÄHN (1972; s. Tab. 5) und Korrektur der Labilen Minerale (LM) durch Abzug der tatsächlich im Glycerindiagramm ermittelten $>1,26$ nm aufweitbaren Minerale von den aus dem Ca^{2+} -Diagramm als potentiell $>1,26$ nm aufweitbaren Tonmineralen.
 - c) Darstellung der quantitativen Anteile der Tonminerale in Prozent (aus der Gesamtheit der Impulse nach Umrechnung mit Faktoren = 100 %).

LITERATUR:

- ALATLY, F. (1981): Quantifizierung von Tonmineralen auf der Grundlage von Röntgenbeugung und chemischer Analyse. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, 32, 9-18.
- ALEXIADES, C.A. and JACKSON, M.L. (1965): Quantitative determination of vermiculite in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 29, 522-527.
- ALEXIADES, C.A. and JACKSON, M.L. (1966): Quantitative clay mineralogical analysis of soils and sediments. *Clays and Clay Minerals* 14, 35-52.
- ALEXIADES, C.A. and PAXINOS, S.A.: A method for determination of allophane in soil clays.
- BARSHAD, J. (1965): Quantitative mineralogical composition by use of thermal analysis and other analytical methods, in: *Methods of Soil Analysis* (edited by Black, C.A.), pp. 728-742. Am. Soc. Agron., Madison, Wisconsin
- BRADLEY, W.F., GRIM, R.E. and CLARK, G.L. (1937): A study of the behavior of montmorillonite upon wetting. *Z. Kristallogr.* 97, 216-222.
- BRINDLEY, G.W. (1961): Quantitative analysis of clay mixtures, In: *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals* (edited by Brown, G.), pp. 489-516, Miner. Soc., London.
- BRINDLEY, G.W. (1980): Quantitative X-ray mineral analysis of clays, In: *Mineralogical Society Monograph Nr. 5: Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*, edited by Brindley, G.W. and Brown, G., London.
- DÜMMLER, H. U. SCHROEDER, D. (1965): Zur qualitativen und quantitativen röntgenographischen Bestimmung von Dreischicht-Tonmineralen in Böden. *Z. Pflanzenern. Bodenkde.*, 109, 35-47.
- FÖLSTER, H., MEYER, B. UND KALK, E. (1963): Parabraunerden aus primär carbonathaltigem Würm-Löß in Niedersachsen, II Profilbilanz der zweiten Folge bodengenetischer Teilprozesse: Tonbildung, Tonverlagerung, Gefügeverdichtung, Tonumwandlung. *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkde.*, 100, 1-12, 1 Abb., 1 Tabl, Weinheim.
- GEBHARDT, H., HEITMANN, D. UND MEYER, B. (1970): Intrakristallines Quellungs-Verhalten montmorillonitischer Ton-Mineralen als Funktion von Ionen-Belag und Wasserdampf-Partialdruck. *Göttinger Bodenkundl. Berichte* 14, 127-158.

- GJEMS, O. (1967): Studies on clay minerals and clay mineral formation in soil profiles in Scandinavia. *Medd. Norske Skoj.* 81 (4), 301-415.
- GORBUNOV, N.I. (1971): Status and problems of the X-ray diffraction method for quantitative determination of minerals. Translated from: *Pochvovedeniye*, Nr. 4, 81-92.
- GRAFF-PETERSON, P. (1961): *Lermineralogien i de linmiske jura-sedimenter på Bornholm* (Thesis) København, 149 pp.
- HASHIMOTO, J. and JACKSON, M.L. (1960): Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. In: *Clays and Clay Minerals*, 7th Conf. 1958, 7, 102-113.
- HEIM, D. (1990): *Tone und Tonminerale*. Enke, Stuttgart
- JOHNS, W.D., GRIM, R.E. and BRADLEY, W.F. (1954): Quantitative estimations of clay minerals by diffraction methods. *J. sedim. Petrol* 24, 242-251.
- KINTER, E.B. UND DIAMOND, S. (1956): A new method for preparation and treatment of oriented-aggregate specimens of soil clay for X-ray diffraction analysis. *Soil Sc.* 81, 111-120.
- KLUG, H.P. and ALEXANDER, L.E. (1954): *X-ray diffraction procedures*, 410-416, Wiley, New York.
- LAUTERJUNG, WILL, G. and HINZE, E. (1985): A fully automatic peak-search program for the evaluation of Gauss-Shaped diffraction patterns. - *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 239, 281-287.
- LAVES, D. UND JÄHN, G. (1972): Zur quantitative röntgenographischen Bodenton-Mineralanalyse. *Arch. Acker- u. Pflanzenbau u. Bodenkde.* Bd. 16, H. 10, 735-739, Berlin.
- LEHNARDT, F. (1974): Ein Beitrag zur Genese und Systematik polnischer Lössböden (Lubliner Hügelland), Dissertation, Gießen.
- LEVY, R. UND FRANCIST, C.W. (1975): A quantitative method for the determination of montmorillonite in soils. *Clays and Clay Minerals*, 23, 85-89, Pergamon Press.
- MACKENZIE, R.C. (1961): The quantitative determination of minerals in clays. *Acta Univ. Carol.-Geol. Suppl.* 1, 11-21.
- Mc NEAL, B.L. and SANSOTERRA, T. (1964): Mineralogical examination of arid-land soils. *Soil Sci.* 97, 367-375.

- MEHRA, O.P. and JACKSON, M.L. (1959): Specific surface determination in duo- and mono-interlayer glycerol sorption for vermiculite and montmorillonite analysis. *Soil Sci., Soc. Am. Proc.* 23, 351-354.
- MEHRA, O.P. and JACKSON, M.L. (1960): Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.* 7, 317-327.
- MITCHELL, B.O. (1962): The influence of soil forming factors on clay genesis. in: *Genese et synthese des Argiles (Colloques int. Cent. natur. Rech. scient 105)*, Paris 1961, 139-146.
- MOORE, D.M. and REYNOLDS (1989): X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. *Oxford Univ. Press.*
- NORRISH, K. (1972): Factors in the weathering of mica to vermiculite. *Proc. Int. Clay Conf. Madrid.*
- OINUMA, K. and KOBAYASHI (1961): Problems of rapid clay mineralogical analysis of sedimentary rocks. *Clay Sci.* 1, 8-15.
- SALYN, A.L. and DRITS, V.A. (1972): Method of quantitative phase analysis of clays. *Proc. Int. Clay Conf. 1972, Madrid*, 797-806.
- SCHÖNHALS, E., MAVROCORDAT, G., TRIBUTH, H., CHIRITA, C., ZANELLI, S. UND MEHEDINTI, V. (1982): Pedogenetische Untersuchungen an Tschernosemen und Parabraunerden der Donau-Ebene Rumäniens und des nördlichen Oberrheintieflands (Vorderpfälzer Tiefland). *Gießener Abhandlungen zur Agrar- und Wirtschaftsforschung des europäischen Ostens*, Bd. 115, 157 S., Gießen.
- SCHÖDER, D. (1969): *Bodenkunde in Stichworten*. Verlag Ferdinand Hirt, Kiel.
- SRODON, J. UND EBERL, D.D. (1980): The presentation of X-ray data for clay minerals. *Clay Minerals* 15, 317-320.
- STANJEK, H. (1985): Kurvenfitten von Lorentz und polarisationskorrigierten Röntgenbeugungsdiagrammen. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, 43, 937-941.
- STEFANOVITS, P. UND DOMBOVARI, K. (1985): Kartierung der Tonmineral-Assoziationen in Ungarn. *Agrokemia es Talajtan, Budapest* 34, S. 317-330 (ung.)
- TALVENHEIMO, G. and WHITE, J.L. (1952): Quantitative analysis of clay minerals with the X-ray spectrometer. *Anal. Chem.* 24, 1784-1789.

- TRIBUTH, H. (1970): Die Bedeutung der erweiterten Tonfraktionierung für die genauere Kennzeichnung des Mineralbestandes und seiner Eigenschaften. *Z. Pflanzenern. Bodenkde.* 126, 117-134, 3 Abb., 7 Tab., Weinheim.
- TRIBUTH, H. (1971): Die tonmineralogische Zusammensetzung eines gewöhnlichen Tschernosems bei Novo-Moskovsk/Ukraine. *Gießener Abh. zur Agrar- und Wirtschaftsforsch. d. europäischen Ostens*, 56, 27-45, 6 Abb., 3 Tab., Gießen.
- TRIBUTH, H. (1976): Die Umwandlung der glimmerartigen Schichtsilikate zu aufweitbaren Dreischicht-Tonmineralen. *Z. Pflanzenern. Bodenkde.*, 1, 7-25, 8 Abb., 1 Tab., Weinheim.
- TRIBUTH, H. (1987): Development of K containing minerals during weathering and suitable methods for their determination. *Proc. 20th Colloqu. Int. Potash Institute, Bern (Switzerland)*, 65-83.
- TRIBUTH, H. (1990): Die Tonmineralentwicklung in Abhängigkeit von der Bodengenese. *Mitteilungen d. Dt. Bodenkundl. Gesellschaft*, 62, 153-156.
- TRIBUTH, H. und LAGALY, G. (1986): Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen. I. Aufbereitung der Proben im Labor. *GIT Fachz. Lab.* 30, 524-529.
- VAN DER GAAST, S.J. and VAARS, A.J. (1981): A method to eliminate the background in X-ray diffraction patterns of oriented clay mineral samples. *Clay Minerals* 16, 383-393.
- WEAVER, C.E. (1958): *Geologie interpretation of argillaceous sediments. Part I: Origin and significance of clay minerals in sedimentary rocks.* *Bull. Am. Ass. Petrol. Geol.*, 42, 254-271.
- WEISS A. und LAGALY, G. (1967): Ausnutzung von Quellungsseigenschaften zur röntgenographischen Analyse von Tonmineralen und Tonmineralgemischen. Vortrag anläßl. DFG-Rundgespräch am 3./4. 11. in Heidelberg.
- ZEVIN, L.S. (1977): Quantitative phase analysis without standards. *J. appl. Crystallogr.* 10, 147-150.