

ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN SMECTITDISPERSIONEN

L. Bachmann

Institut für technische Chemie der technischen Universität, Lichtenberger
Straße 4, 8046 Garching

Zusammenfassung

Spezielle Präparationsmethoden (Sprühtrocknung und "sandwich-jet-freezing", Bachmann 1987; VALI and BACHMANN, 1988) ermöglichen die Untersuchung von sehr verdünnten Smectitdispersionen (0.1-3 %). Die üblichen Artefakte, die bei langsamem Einfrieren auftreten, werden vermieden, so daß die Mikrostruktur in der verdünnten Dispersion zuverlässig abgebildet wird. Besondere Bedeutung gewinnen diese Techniken im Zusammenhang mit rheologischen Untersuchungen. Die Dispersionen können nicht nur im Ruhezustand, sondern auch unmittelbar nach Scherung untersucht werden. Die Untersuchungen von VALI und BACHMANN (1988) stellen den überzeugendsten Nachweis der Aggregatstrukturen über Flächen/Kanten- und Flächen/Flächen-Kontakte in gescherten und ungescherten Dispersionen dar. Die Bedeutung der Flächen/Flächen-Aggregation und der Bänderstrukturen für das Fließverhalten von Bentonitdispersionen wird besonders deutlich (vgl. LAGALY, 1988, 1989).

Als Beispiel wurde die Fraktion $<0.2 \mu\text{m}$ eines Smectits aus Nevada untersucht, der mit 4.5 % Soda aktiviert worden war. In Dispersionen mit $<1 \%$ Massenanteil und Newton'schem Fließverhalten bilden sich Taktoide aus (im Mittel) drei Silicatschichten. Bei höheren Konzentrationen entstehen durch Flächen/Flächen-Aggregation Bänderstrukturen, und das Fließen wird pseudoplastisch. In $6 \cdot 10^{-3} \text{ M NaCl}$ bei $\text{pH} = 7.5$ bilden sich Gele aus schichtartigen Flächen/Flächen-Aggregaten, deren Dicke mit dem Massenanteil des Smectits (1-3 %) ansteigt. Scherung zerbricht die Aggregate in dünnere Fragmente.

Calciumchloritzusatz (10^{-2} M) macht die Dispersion instabil, und der Smectit koaguliert. Es entstehen ausgedehnte, aber locker gepackte schichtförmige Aggregate, die im Außenbereich auffächern. Bei stärkerer Vergrößerung ist deutlich die Bänderstruktur zu erkennen, die durch Flächen/Flächen-Überlappung der einzelnen Lamellen entsteht. Scherung reißt die Kontakte auf, so daß kleinere nicht oder nur locker zusammenhängende Aggregate entstehen. Durch die insgesamt niedrige Konzentration dieser Aggregate

werden Fließgrenze und plastische Viskosität niedriger als in den NaCl-haltigen Dispersionen und sogar in der wäßrigen Dispersion des (soda-aktivierten!) Bentonits.

Literatur

- Bachmann, L. (1987) in "Cryotechniques in Biological Electron Microscopy" (R.A. Steinbrecht und K. Zierold, Eds.), Springer-Verlag, Berlin, S. 192.
- Lagaly, G. (1988) Grundzüge des rheologischen Verhaltens von Tonmineraldispersionen. Mitteilungen des IGB, ETH Zürich, 133, 7-22.
- Lagaly, G. (1989) Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions. *Appl. Clay Sci.* 4, 105-123.
- Vali, H. & Bachmann, L. (1988) Ultrastructure and flow behavior of colloidal smectite dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* 126, 278-291.

NEUERE METHODEN ZUR BESTIMMUNG VON EISENOXID-MINERALEN

(Kurzfassung)

U. Schwertmann, H. Stanjek und E. Murad

Lehrstuhl für Bodenkunde, Technische Universität München, D-8050 Freising-Weihenstephan

Die Identifizierung der Eisenoxide in Böden und Sedimenten ist häufig erschwert durch deren geringe Konzentration und Kristallinität. Röntgenpeaks sind daher schwach und breit. Im Gegensatz zu den Tonmineralen läßt sich die Gesamtmenge an Eisenoxiden jedoch durch selektive Extraktion mit der Dithionit-Citrat-Bicarbonatmethode ((DCB) (Fe_d)) sehr gut erfassen. Ihre Quantifizierung aus den Peakintensitäten läßt sich also im Gegensatz zu der der Tonminerale durch Fe_d kontrollieren (KÄMPF und SCHWERTMANN, 1982b). Saures Ammoniumoxalat mit pH 3.0 trennt selektiv Ferrihydrit von den besser kristallisierten Formen, insbesondere Goethit und Hämatit (s. Übersicht).

Die Festphasenanalyse wird durch Konzentrationsverfahren, z.B. durch Abtrennung der größeren Korngrößenklassen und Beseitigung von Kaolinit und Gibbsit durch NaOH erleichtert. Weitere Möglichkeiten sind magnetische (SCHULZE und DIXON, 1979) und Dichte-Anreicherung (JAYNES und BIGHAM, 1986).

Die Röntgenbeugungsanalyse (XRD) ist nach wie vor das verbreitetste zerstörungsfreie Verfahren. Geeignete Strahlung (z.B. Co) und Monochromator sind wichtig. Die Identifizierung der Eisenoxide wird erleichtert, wenn man die sog. Differentielle Röntgenbeugung (DXRD) anwendet. Hier subtrahiert man das (schrittgezählte) Diagramm der DCB- oder Oxalat-behandelten Probe von dem der jeweils unbehandelten und erhält ein Differenzdiagramm, das nur die herausgelösten Phasen zeigt (SCHULZE, 1981). Die Nachweisgrenze läßt sich so auf wenige Prozente herabdrücken, insbesondere beim 104/130 Peak von Hämatit/Goethit.