

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. *Apl. 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 Konzentrierungsverfahren, 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.

Vorschlag für die Zuordnung der differentiell extrahierten Fe-Fractionen zu den Fe-Formen in Böden

(t = Gesamt; d = DCB; o = Oxalat; p = Pyrophosphat; e = EDTA)

Fraktion	Dominierende Fe-Formen
Fe _t - Fe _d	Fe in Silicaten, Ilmenit, Magnetit, gut kristallisierter (lithogener) Hämatit
Fe _d - Fe _o	Goethit, Hämatit, Lepidokrokit
Fe _o - Fe _p	Ferrihydrit, schlecht-kristallisierter Lepidokrokit und Goethit, Magnetit (?), Maghemit (?)
Fe _p	Ferrihydrit-Humus-Assoziationen
Fe _e (alkalisch)	Fe-organische Komplexe (z.T. bei der Extraktion entstehend)
Fe _e (neutral)	Chelierbares Fe aus verschiedenen Quellen
Fe starker Elektrolyt	"Austauschbares" Fe ²⁺

Die Kurvenanpassung (fitten) verbessert die Genauigkeit der Auswertung von schrittgezählten Röntgendiagrammen signifikant. Sie ermöglicht (1) eine bessere Quantifizierung durch Bestimmung der Peakflächen, (2) eine genauere Vermessung der Peaklagen und (3) eine exaktere Bestimmung der Halbwertsbreiten. Die Korrektur der Winkel 2θ gegen einen inneren Standard (es wird metallisches Si empfohlen; DRAGOO, 1986) erlaubt die genaue Ermittlung der Zellkantenlängen und daraus mit Hilfe von Eichkurven die Al- gegen Fe-Substitution in Goethit und Hämatit. Aus den Halbwertsbreiten können mit geeigneten Funktionen (Scherrerformel, Hall-Plot, vgl. KLUG and ALEXANDER, 1973) Kristallgrößen und /oder Gitterspannungen ermittelt werden. Alle diese Parameter helfen, die große Variation verschiedener Vorkommen des gleichen Minerals zu beschreiben und u.U. für genetische Deutungen zu verwenden.

Neben der Röntgenbeugung wird zunehmend die Mössbauerspektroskopie für die Eisenoxide verwendet. Sie liefert mit ihren Parametern Isomeriewerschiebung, Quadrupolaufspaltung und Hyperfeinfeld wertvolle Informatio-

nen über Mineraltyp, Mineralmenge und Kristallgröße bzw. isomorphe Substitution. Wegen der sehr kleinen Kristallgrößen der meisten Eisenoxide in Böden und Sedimenten können allerdings infolge von Superparamagnetismus bei Zimmertemperatur aufgenommene Spektren u.U. nicht ausreichend zur Kennzeichnung der Eisenoxide sein. In solchen Fällen müssen Spektren bei 77 K (flüssiges N₂) oder sogar bei 4.2 K (flüssiges He) aufgenommen werden.

Extrem schlecht kristallisierte Eisenoxide (z.B. Ferrihydrit und Ferrihydrit-Humus Assoziationen, aber auch schlecht kristallisierte Goethite) sind dadurch gekennzeichnet, daß ihre Mössbauerspektren nicht mit exakten Parametern gefittet werden können, sondern durch (Quadrupolaufspaltungs- und Hyperfeinfeld-)Verteilungen darzustellen sind.

Als ergänzende Methoden, die von Fall zu Fall gute Ergebnisse liefern, wären IR, DTA, TGA, TEM und ESR zu nennen.

Zitate und Übersichtsliteratur

- Borggaard, O.K. (1988) Phase identification by selective dissolution techniques. In: J.W. Stucki et al. (Hrsg.). Iron in Soils and Clay Minerals. NATO ASI Ser. C 217: 83-98.
- Dragoo, A.L. (1986) Standard reference materials for X-ray diffraction. Part I. Overview of current and future standard reference materials. Powder Diffraction 1: 294-298.
- Jaynes, W.F. & Bigham, J.M. (1986) Concentration of iron oxides from soil clays by density gradient centrifugation. Soil Sci. Soc. Am. J. 50: 1633-1639.
- Kämpf, N. & Schwertmann, U. (1982a) The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. Clays Clay Miner. 30: 401-408.
- Kämpf, N. & Schwertmann, U. (1982b) Quantitative determination of goethite and hematite in kaolinitic soils by X-ray diffraction. Clay Min. 17: 359-363.
- Klug, H.P. & Alexander, L.E. (1973) X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. J. Wiley & Sons, New York, 966 pp.
- Murad, E. (1990) Application of 57 Fe Mössbauer spectroscopy to problems in clay mineralogy and soil science: possibilities and limitations. Advances in Soil Science 12: 125-157.

- Schulze, D.G. (1981) Identification of soil iron oxide minerals by differential X-ray diffraction. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **45**: 437-440.
- Schulze, D.G. (1988) Separation and concentration of iron-containing phases. In: J.W. Stucki et al. (Hrsg.). *Iron in Soils and Clay Minerals*. NATO ASI Ser. C **217**: 63-81.
- Schulze, D.G. & Dixon, J.B. (1979) High gradient magnetic separation of iron oxides and other magnetic minerals from soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **43**: 793-799.
- Schwertmann, U. & Murad, E. (1990) Forms and translocation of iron in podsolized soils. *ICOMOD Workshop 1988* (im Druck).
- Schwertmann, U. & Taylor, R.M. (1989) Iron oxides. In: *Minerals in Soil Environments*. *Soil Sci. Soc. Am., Book Ser. 1*: 379-438.