

- Weiss, A., Thielepape, W., Göring, G., Ritter, W., Schäfer, H., 1963: Kaolinit-Einlagerungs-Verbindungen. International Clay Conference, Stockholm.
- Weiss, A., Thielepape, W., Orth, H., 1966: Neue Kaolinit-Einlagerungsverbindungen. Proceedings of the International Clay Conference, Jerusalem, 277-293.
- Weiss, A., Thielepape, W., Ritter, W., Schäfer, H., Göring, G., 1963: Zur Kenntnis von Hydrazin-Kaolinit. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, **320**, 183-204.

Bestimmung der Schichtladung von Wechsellagerungsmineralen in Böden mittels n-Alkylammonium-Methode

N. Rampazzo und W.E.H. Blum

Institut für Bodenforschung und Baugeologie, Abt. Bodenkunde, Universität für Bodenkultur, Gregor Mendel-Str. 33, A-1180 Wien

Einleitung

Dreischichttonminerale treten in Böden häufig in regelmäßiger und unregelmäßiger Wechsellagerung auf. Quellungs- und Kontraktionstests durch Einlagerung von Glycerin oder K^+ ermöglichen nicht immer eine qualitative Identifizierung, zumal keine Aussagen über die Schichtladung getroffen werden können. Die exakte Bestimmung von Wechsellagerungsmineralen ist besonders schwierig, wenn die Schichtabfolge sehr unregelmäßig und die Ladung der quellfähigen Komponente, vor allem des Smectits, sehr heterogen verteilt ist.

Die röntgenographische Identifizierung quellfähiger 2:1-Tonminerale über die Bestimmung ihrer Schichtladung mittels ihrer n-Alkylammonium-Derivate wurde von LAGALY & WEISS (1969, 1971) an Lagerstätten-Tonmineralen durchgeführt. Die Anwendung dieser Methode für die Bestimmung von Bodentonmineralen ist erheblich schwieriger, jedoch möglich (vgl. z.B. RÜHLICKE & NIEDERBUDDE, 1985; LAIRD et al., 1989; GHABRU et al., 1989).

STANJEK et al. (1992) schlagen zur Verbesserung der Interpretierbarkeit der Röntgen-Diffraktogramme eine Lorentz-Polarisations-Korrektur, kombiniert mit "step-scanning" und Kurvenfitting, vor.

Eine Schichtladungsbestimmung quellfähiger Bodentonminerale in Wechsellagerung wurde jedoch mittels dieser Methode noch kaum durchgeführt (WEISS et al., 1969; LAGALY, 1979). Daher war Ziel dieser Untersuchungen, an Bodentonmineralen, die nach konventioneller Tonmineralanalyse Wechsellagerung zeigten, die Schichtladung der aufweitbaren Phasen mittels n-Alkylammonium-Methode zu bestimmen.

Material und Methodik

Aus dem Oberboden (0-10 cm) einer sauren Braunerde unter Buchenwald (*Fagus sylvatica*) wurde die Tonfraktion $< 2 \mu\text{m}$ nach Zerstörung der organischen Substanz mit H_2O_2 und Entfernung der freien Eisenoxide mit DCB (vgl. MEHRA & JACKSON, 1960) gewonnen.

Probe 1 wurde aus dem unmittelbaren, stark sauren (pH KCl 2.8) Stammabfluß-Bodenbereich der Buche gewonnen und war durch Luftschadstoffe extrem kontaminiert; Probe 2 wurde ca. 3 m daneben aus dem Zwischenstamm-Bodenbereich gewonnen, der erheblich weniger sauer (pH KCl 5.5) und weniger kontaminiert war (vgl. RAMPAZZO & BLUM, 1992).

Orientierte Texturpräparate der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ wurden für die qualitative Analyse mit KCl, Dimethylsulfoxid (DMSO, vgl. GARCIA & CAMAZANO, 1968), MgCl_2 und Glycerin (BRINDLEY, 1966) behandelt und mittels RDA ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) untersucht. Die Bestimmung der Schichtladung erfolgte durch RDA nach Behandlung mit n-(5-18)-Alkylammoniumionen (RÜHLICKE & NIEDERBUDDE, 1985).

Ergebnisse und Diskussion

Nach der konventionellen, qualitativen Tonmineralanalyse (vgl. Abb.1) konnte festgestellt werden, daß:

- a) in der Probe 1 der "sekundäre" (Al)-Chlorit nicht mehr vorhanden war (14 Å-Peak, vgl. auch RAMPAZZO & BLUM, 1992);
- b) in beiden Proben Wechsellagerungsminerale vorhanden waren, die nach dem Aufweitungsgrad mit Glycerin (auf ca. 28 Å) bzw. der Kontraktion mit KCl dem Typus Illit/Smectit zuzuordnen sind.

Die geringere Kontraktion durch Kaliumionen bzw. die etwas höhere Glycerin-Quellung der Probe 1 ließ eine geringere Schichtladung vermuten. Eine Beurteilung der Regel- bzw. Unregelmäßigkeit der Schichtabfolge war dadurch jedoch nicht möglich.

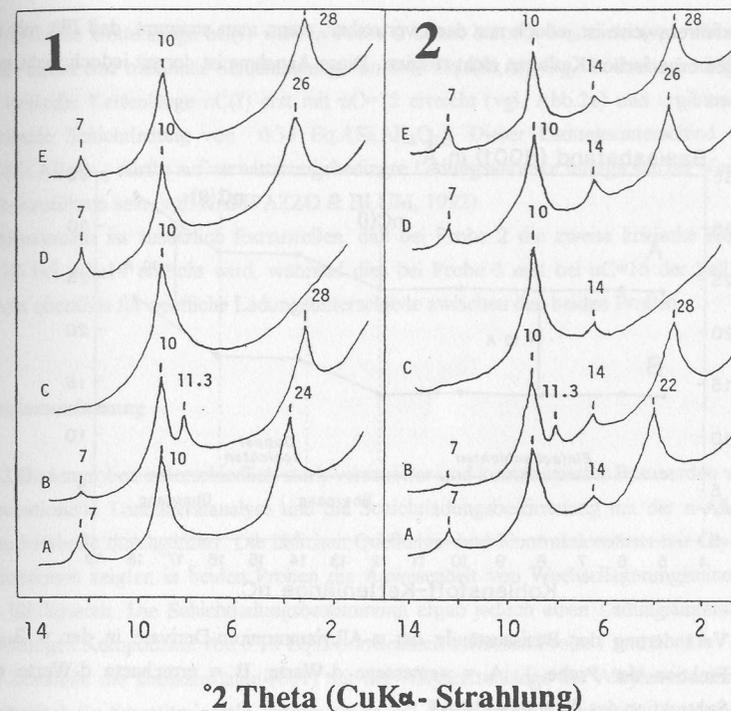


Abb. 1: Röntgendiffraktogramme der Proben 1 und 2 nach der konventionellen Tonmineralanalyse.

A = KCl; B = KCl + DMSO; C = KCl + DMSO + 560°C; D = MgCl_2 ; E = MgCl_2 + Glycerin; Werte über den Peaks = Å.

Nach LAGALY & WEISS (1969), ist die räumliche Anordnung der im Zwischenschichtraum eingelagerten n-Alkylammoniumkationen eine Funktion der Schichtladung bzw. der Alkylammoniumkettenlänge. Smectite und Vermiculite sind demnach entsprechend der Veränderung der 001-Basisabstände mit der Alkylkettenlänge der Alkylammonium-Derivate (Einfach-, Zweifach-, Pseudodreifach- und paraffinartige Schichten) identifizierbar.

Abb. 2a und 2b zeigen die Ergebnisse einer derartigen Schichtladungsbestimmung der Proben 1 und 2. Der stufenförmige Kurvenverlauf beider Proben deutet auf einen deutlichen smectitischen Anteil hin; die von LAGALY & WEISS (1971) für Lagerstättenminerale gezeigten d-Werte wurden bei dieser Bestimmung erst nach jeweiliger Subtraktion von 10 Å (Illitanteil) gefunden. Ein analoges Verfahren wurde bereits von WEISS et al., 1969, sowie LAGALY, 1979, gezeigt.

Diese Verfahrensweise ist jedoch nur dann vertretbar, wenn man annimmt, daß Illit mit den langkettigen organischen Kationen nicht reagiert. Diese Annahme ist derzeit jedoch nicht ganz unbestritten.

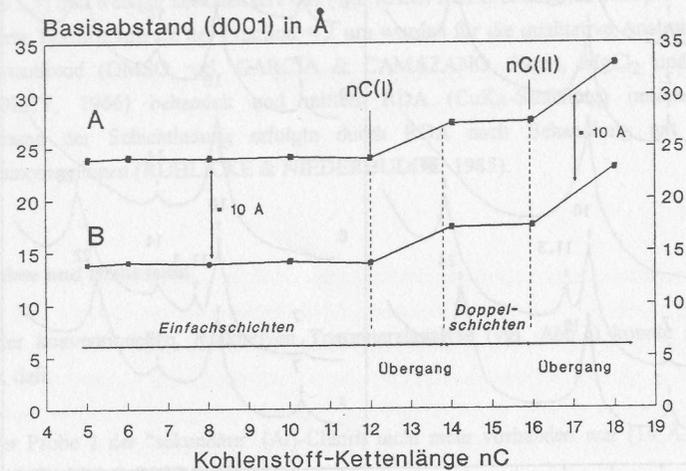


Abb. 2a: Veränderung der Basisabstände der n-Alkylammonium-Derivate in der < 2 μm -Fraktion der Probe 1. A = gemessene d-Werte; B = errechnete d-Werte nach Subtraktion des Illitanteils (10 Å).

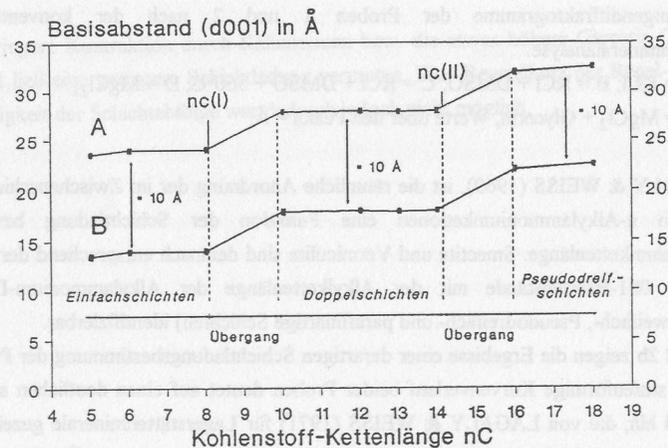


Abb. 2b: Veränderung der Basisabstände der n-Alkylammonium-Derivate in der < 2 μm -Fraktion der Probe 2. A = gemessene d-Werte; B = errechnete d-Werte nach Subtraktion des Illitanteils (10 Å).

Die kritische Kettenlänge $nC(I)$ wird in Probe 2 schon bei $nC=8$ erreicht (vgl. Abb. 2b) und ergibt damit eine maximale Schichtladung von $0.41 \text{ Eq./}(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$. In Probe 1 wird dagegen die kritische Kettenlänge $nC(I)$ erst mit $nC=12$ erreicht (vgl. Abb. 2a) und ergibt somit eine maximale Schichtladung von $0.31 \text{ Eq./}(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$. Dieser Ladungsunterschied von $0.10 \text{ Eq./}(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ dürfte auf verwitterungsbedingte Ladungsverluste infolge starker Versauerung zurückzuführen sein (vgl. RAMPAZZO & BLUM, 1992).

Darüberhinaus ist zusätzlich festzustellen, daß bei Probe 2 die zweite kritische Kettenlänge $nC(II)$ bei $nC=14$ erreicht wird, während dies bei Probe 1 erst bei $nC=16$ der Fall ist. Dies spricht ebenfalls für deutliche Ladungsunterschiede zwischen den beiden Proben.

Zusammenfassung

An 2 Bodenproben unterschiedlich stark versauerter und kontaminierter Braunerden wurde die konventionelle Tonmineralanalyse und die Schichtladungsbestimmung mit der n-Alkylammonium-Methode durchgeführt. Die üblichen Quellungs- und Kontraktionstests mit Glycerin und Kaliumionen zeigten in beiden Proben die Anwesenheit von Wechsellagerungsmineralen der Art Illit/Smectit. Die Schichtladungsbestimmung ergab jedoch einen Ladungsunterschied der quellfähigen Komponente von $0.10 \text{ Eq./Formeleinheit}$ zwischen Probe 1 und 2.

Die Zunahme der Basisabstände (001) mit der Alkylkettenlänge der Alkylammoniumderivate war typisch für Smectitminerale, jedoch um ca. 10 Å (Illitanteil) höher als in Lagerstättenmineralen. Dies bestätigte ebenfalls die Wechsellagerung Illit/Smectit.

Die Genauigkeit der Schichtladungsbestimmung in Wechsellagerungsmineralen hängt von der Art der Schichtabfolge bzw. ihrer Regelmäßigkeit ab. Sie dürfte zusätzlich erschwert sein, wenn Illit mit den organischen Kationen randlich aufzuweiten imstande ist oder zwei quellfähige Phasen gleichzeitig vorhanden sind (Smectit/Vermiculit), die sich in ihrer durchschnittlichen Ladung wenig unterscheiden.

Literatur

- Brindley, G.W., 1966: Ethylene glycerol and glycol complexes of smectite and vermiculites. *Clay Miner.*, **6**, 237-259.
- Garcia, S.G., Camazano, M.S., 1968: Differentiation of Kaolinite from Chlorite by treatment with Dimethylsulfoxide. *Clay Miner.*, **7**, 447-450.
- Ghabru, S.K., Mermut, A.R., Arnaud, R.J.S., 1989: Layer charge and cation exchange characteristics of vermiculite (weathered biotite) isolated from a gray Luvisol in northeastern Saskatchewan. *Clays Clay Miner.*, **37**, 164-172.

- Lagaly, G., Weiss, A., 1969: Determination of layer charge in mica-type layer silicates. Proc. Intern. Clay Conf. Tokyo, 1, 61-68.
- Lagaly, G., Weiss, A., 1971: Neue Methoden zur Charakterisierung und Identifizierung quellungsfähiger Dreischichttonminerale. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 130, 9-24.
- Lagaly, G., 1979: The "layer charge" of regular interstratified 2:1 clay minerals. Clays Clay Miner., 27, 1-10.
- Laird, D.A., Scott, A.D., Fenton, T.E., 1989: Interpretation of alkylammonium characterization of soil clays. Soil Sci. Soc. Am. J., 51, 1659-1663.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960: Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays Clay Miner., 7, 317-327.
- Rampazzo, N., Blum, W.E.H., 1992: Changes in chemistry and mineralogy of forest soils by acid rain. Water, Air and Soil Pollution, 61, 209-220.
- Rühlicke, G., Niederbudde, E.A., 1985: Determination of layer charge density of expandable 2:1 clay minerals in soils and loess sediments using the alkylammonium method. Clay Miner., 20, 291-300.
- Stanjek, H., Niederbudde, E.A., Häusler, W., 1992: Improved evaluation of layer charge of n-alkylammonium-treated fine soil clays by Lorentz- and polarization- correction and curve-fitting. Clay Miner., 27, 3-19.
- Weiss, A., Becker, H.O., Lagaly, G., 1969: Determination of charge density sequence in regular interstratified mica-type layersilicates by means of their n-alkylammonium derivatives. Proc. Int. Clay Conf. Tokyo, 2, 67-73.

Charakterisierung von Illit-Einkristallen durch konvergente Elektronenbeugung (TEM)

M.H. Zöller

Fachgebiet Mineralogie der Universität Bremen, Klagenfurter Straße, D-28359 Bremen

Zusammenfassung

Obwohl sich Elektronenbeugung am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zu Untersuchungen an Tonmineral-Einkristallen eignet, wird diese Möglichkeit bisher kaum genutzt. Diese Arbeit stellt exemplarisch für die häufigen Illitpolytypen 1M und 2M₁ ein Verfahren zur Strukturuntersuchung durch konvergente Elektronenbeugung (CBED) vor. Für die Bestimmung der Strukturamplituden $|\Phi_{hkl}|$ gilt die kinematische Näherung ($I_{hkl} \sim |\Phi_{hkl}|^2$). Die Stabilität der Tonminerale unter konvergentem Licht ist gewährleistet. Der Vergleich gemessener und berechneter Strukturamplituden von (hk0)-Reflexen für 2M₁-Muscovit zeigt außerdem, daß die ermittelten Amplituden ausreichend genau sind, um durch die Fourieranalyse eine zwei-dimensionale Potentialdichteverteilung der \vec{ab} -Ebene im direkten Raum zu erhalten.

1. Einleitung

Einkristalldatensätze von Illiten sind bisher nicht vorhanden, da diese Minerale ausschließlich in der Tonfraktion vorliegen. Vorstellungen über ihre Kristallstruktur ergeben sich nur in Analogie zu Glimmermineralen und gemittelten Daten von Röntgenpulveraufnahmen (XRD). Zusätzliche Interpretationsschwierigkeiten verursachen Reflexüberlagerungen durch verunreinigende Mineralphasen und Abbrucheffekte aufgrund finiter Dimensionen von Netzebenen klein-kristalliner Tonminerale (u.a. MEIER-SALIMI et al., 1992).

Eine geeignete Methode zur Auflösung geringer Kristallitgrößen ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Die Ergebnisse aus Hellfeldaufnahmen bis hin zur hochauflösenden Netzebenenabbildung (HR) und Elektronenbeugung (ED) werden zu einem Gesamtbild des Untersuchungsobjektes zusammengefügt. Für strukturelle und kristallchemische Aussagen eignet sich jedoch nur die Elektronenbeugung (ED). Elektronenbeugungsaufnahmen zeigen einen zwei-dimensionalen Schnitt durch das reziproke Gitter des Kristalls, das die gesamte strukturelle Information der Elementarzelle enthält. Schlüssel zur Kristallstruktur ist die Bestimmung der Strukturamplituden aus den Intensitäten der reziproken Gitterpunkte I_{hkl} .

In dieser Arbeit wird eine Methode vorgestellt, die Messungen an Tonmineral-Einkristallen durch Fokussierung des Elektronenstrahls (konvergente ED, CBED) ermöglicht (vgl. Abb. 1).