GÖTTINGER BODENKUNDLICHE BERICHTE 8



Im Selbstverlag der Anstalten für Bodenkunde der Universität Göttingen

Herausgeber: B.Meyer und B.Ulrich

Schriftleitung: H.Scholz

Bestellungen über:

Institut für Bodenkunde, Göttingen, von-Siebold-Str. 4

Institut für Bodenkunde und Waldernährung, Hann. Münden, Mitscherlichstr. 3

oder den Buchhandel (Gewährung von Wiederverkäufer-Rabatt)

Selbstkostenpreis DM

GÖTTINGER BODENKUNDLICHE BERICHTE

Licht organischer St 8 gruppen-Untersuchungen

Gebhardt, H., King, M.T., u. Meyer, B. :

Zur Methode der Röntgenfluoreszenz-Spektralanalyse von Böden , pedo- und lithogenen Tonen und Gesteinen,

63 - 159

Cottinger Bodenku 1969

INHALT

Kickuth, R., Meyer, B., u. Schonlau, H.J. :

Die divergierende Humus-Metabolik benachbarter Sauer-Braunerden und Rendsinen unter Wald im Licht organischer Stoffgruppen-Untersuchungen

1 - 61

Gebhardt, H., King, M.T., u. Meyer, B. :

Zur Methode der Röntgenfluoreszenz-Spektralanalyse von Böden , pedo- und lithogenen Tonen und Gesteinen

63 - 159

Kickuth, R., Meyer, B. und Schonlau, H.J.

Die divergierende Humus-Metabolik benachbarter Sauer-Braunerden und Rendsinen unter Wald im Licht organischer Stoffgruppen-Untersuchungen

Göttinger Bodenkundliche Berichte <u>8,</u>1–61 (1969)



GLIEDERUNG

. .

			Seite
<u>Ü B E</u>	RBLI	СК	3
1.1	PROBLEM	ISTELLUNG	3
1.2	LAGE DE	R VERGLEICHS-STANDORTE	7
VER	GLEI	CHS-PROFILE	8
MET	HODE	<u>2 N</u>	10
3.1	AUFBERE	LITUNG DER PROBEN	10
3.2	HUMUS-S	STOFFGRUPPEN-BESTIMMUNG	10
3.3	GESAMT-	KOHLENSTOFF-BESTIMMUNG	12
3.4	BESTIM	UNG EINZELNER ORGANISCHER	13
	STOFFGI	RUPPEN	
L.	3.4.1	Fraktionierungs-Schema 1	13
		3.4.1.1 freie Zucker	16
		3.4.1.2 freie Aminosäuren	16
		3.4.1.3 freie organische Säuren	16
	3.4.2	Fraktionierungs-Schema 2	17
	3.4.3	Cellulose-Bestimmung	17
		3.4.3.1 Shaffer-Somogyi	17
		3.4.3.2 Anthron-Methode	18
	3.4.4	Furfurol-, Pentosen-, Pentosan- Bestimmung	19
	3.4.5	Uronsäuren-, Uronide-Bestimmung	20

-		•		
	^	•	•	-
	-			-
~	-	-	•	~

					Seite
	3.5	STOFFGR	JPPEN-ANALYSE MITTELS DFF-FRAKTIONIERUNG		21
		3.5.1	Gesamt-Stickstoff-Bestimm	ung	21
		3.5.2	Hexosamin-Stickstoff-Best	immung	21
		3.5.3	α-Amino-Stickstoff-Bestim	mung	22
4	FPC	FRNT	SSF		23
4	ERU	EDNI	<u>55E</u>		2)
	4.1	HUMUS-S	OFFGRUPPEN - FRAKTIONIERUNG		23
	4.2	CELLULO	SE. URON- 11. PENTOSE-DERIV	ATE	28
	4.3	STICKST	FF-FRAKTIONIERUNG		32
	4.4	FREIE u	HYDROLYSIERBARE KOHLENHY	DRATE.	35
		AMINOSÄ	JREN u. ORGANISCHE SÄUREN	<u>DIG 12</u> ,	
5	ZUS	AMME	NFASSUNG		51
6	AUS	BLIC	KE		56
7	LIT	ERAT	UR-VERZEICHNI	S	59

1 ÜBERBLICK

1.1 PROBLEMSTELLUNG

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Fragen der Genese von Humus-Profilen der Forst-Böden im Bereich der Berg- und Hügel-Landschaft der deutschen Mittelgebirgs-Schwelle. Betrachtet man den Formen-Schatz an vorhandenen Humus-Profilen in Abhängigkeit von der Azidität und Trophie des Mineral-Körpers, so ergibt sich makroskopisch folgende in Abb. 1 grob-schematisch angenäherte Formenfolge.

- 3 -

Wie die Zeichnung verdeutlichen soll, gibt es auf der rechten Seite keine festen Beziehungen zwischen der Mächtigkeit und Gliederung des Auflage-Humus und dem darunter im A_h -Horizont vorhandenen Ausmaß an mechanischer und infiltrativer Humus-Akkumulation. Die Eigenart des Mineral-Körpers (Sandstein – Schluffgestein, Löß – Sand, silikatarm – silikatreich), die Pflanzendecke (z. B. Fichte – Laubwald), die Standortsgeschichte (permanenter Wald – ehemalige Grasfläche), Klima, Relief und Hydrologie (horizontaler Wasserzug etc.) haben einen stark modifizierenden Einfluß.

Das Schema soll im wesentlichen folgenden Befund verdeutlichen: Beim Übergang von Standorten mit kalkreichem, pH-neutralem Milieu zu sauren Standorten, schwächt sich die biologisch-mechanische Beimengung der organischen Substanz in das mineralische Substrat ab. Auf dem Mineral-Körper bildet sich eine Auflage-Humus-Schicht aus, aus der heraus zunächst noch <u>biologisch-mechanisch</u> (Makro- und Mesofauna, Wurzeln, Verschwemmung etc.), später nur noch <u>infiltrativ</u> organische Substanz mit dem Mineral-Substrat vermischt wird.

- 4 -

Geht man davon aus, daß sich das dargestellte Humus-Profil im Gleichgewicht befindet. d. h. ein der jährlich mit der Streu etc. zugeführten organischen Menge entsprechender Betrag an organischer Substanz jährlich wieder mineralisiert wird, so verlagert sich der Ort dieses Umsatzes von links nach rechts augenscheinlich immer mehr aus dem Mineral-Körper (A_h) hinaus in die Auflage-Humus-Schicht. Im Bereich der Sauer-Braunerden gelangt in den A_h-Horizont anscheinend nur noch wenig organische Substanz. Deren Menge ist so gering, daß die Zufuhr den nur schwachen Abbau im A_b unter der Humus-Auslage gerade zu kompensieren vermag. Weiter nach der rechten Seite hin überwiegt dann die Infiltration den Abbau und es kommt auch im oberen Mineral-Körper-Abschnitt wieder zu einem schwachen Anstieg des Endo-Humus-Gehaltes.

Im Übergangs-Bereich, der von den Sauer-Braunerden oder auch z. B. versauerten Parabraunerden eingenommen wird, zeigt sich visuell eine deutliche Abnahme des Endo-Humus, die in verringerten Kohlenstoff-Gehalten, einer Mächtigkeits-Abnahme und Aufhellung der dunklen A_h-Horizonte bei schwacher Humus-Auflage zum Ausdruck kommt. Eine Überschlagsberechnung für die Gesamt-Menge an organischer Boden-Substanz, wie sie an Standorten der Göttinger Umgebung vorgenommen wurde, zeigt, daß die Humus-Gleichgewichts-Mengen bei den Sauer-Braunerden mit 150 t/ha ein Minimum durchlaufen. Bemerkenswert ist dabei der "Verzehr" von dunkel-gefärbten Huminstoffen im A_h-Horizont. Gelangen z. B. ehemalige Para-Rendsinen oder Grasland-Flächen unter Umsetzungs-Bedingungen wie sie an Sauer-Braunerde-Standorten herrschen, so wird der vorher in

gröβerer Mächtigkeit akkumulierte dunkle Mull-Humus relativ rasch zersetzt. Andererseits nimmt die Dunkelfärbung rascher ab als der Gesamt-Gehalt an organischer Substanz, so daβ es scheint, als ob nicht gefärbte Humus-Bestandteile während des Abbaues oder der Infiltration eine gewisse selektive Stabilisierung erfahren.

Es muß jedoch festgestellt werden, daß es auch Varianten saurer Braunerden (wie z. B. im Vogelsberg auf basalt-detritus-reichen äolischen Sedimenten oder auf Tuff-Löss-Mischsedimenten im Bereich der Rheinischen Masse) gibt, die tiefgründige A_h-Horizonte besitzen. Ohne bisher die Ursachen dafür zu kennen, sei vermutet, daß es sich hier um Sonderfälle handelt, bei denen die Eigenart des Mineral-Körpers (evtl. für organische Substanzen sorptions-aktive Mineraloberflächen, Allophane?) eine spezifische Rolle spielt.

Da in der Boden-Genetik. aber auch in der angewandten forstlichen und landwirtschaftlichen Bodenkunde das Problem der bestimmenden Größen für die Höhe des Gleichgewichts-Humusspiegels der Böden (biologische und abiologische Faktoren) trotz seiner weitreichenden Bedeutung weitgehend ungelöst ist, scheint es uns lohnend, vergleichende Untersuchungen zu dieser Frage an benachbarten Rendsinen und Sauer-Braunerden im Göttinger Wald durchzuführen. Dabei verzichten wir zunächst auf die in der Skizze rechts anschlieβenden podsoligen Boden- und Humus-Profile, da diese im Göttinger Wald fehlen und erst in größerer Entfernung von Göttingen unter anderen Gesteins- und Klima-Bedingungen auftreten. Stattdessen nehmen wir in die Untersuchungs-Reihe zwei saure Braunerden auf, die sich gegenüber unseren aus Löß entstandenen Sauer-Braunerden durch ihre Lockerheit und ihre höheren Humus-Gehalte (s. Tab. 1) auszeichnen, (daher Arbeitsbezeichnung: "saure Locker-Braunerde" im Gegensatz zur "Sauer-Braunerde". Es handelt sich dabei um die von SCHÖNHALS^{*)} im Taunus (Hohe Wurzel) als locus typicus und von STÖHR (21) im Hunsrück als locus typicus angesprochene Standorte.

*) mündl. Mitteilung durch SEMMEL, Wiesbaden



Abb.: 1 Schematische Morpho-Sequenz der Humus-Profile unter Forst der Bergund Hügellandschaften im Bereich der deutschen Mittelgebirgs-Schwelle



Abb.: 2 Schema zur Vergesellschaftung von Rendsinen, Sauer-Braunerden und versauerten Parabraunerden (Fahlerden) im Göttinger Wald.

1.2 LAGE DER VERGLEICHS-STANDORTE

Mull-Rendsinen und Sauer-Braunerden aus $L\ddot{o}\beta$, bzw. versauerte $L\ddot{o}\beta$ -Parabraunerden (bzw. Fahlerden) sind auf den Muschelkalk-(mu)-Plateaus des Göttinger Waldes in einer Weise vergesellschaftet, wie sie die Skizze (Abb. 2) beispielsweise andeutet.

Die Oberfläche des mit periglazialem Frostschutt überdeckten anstehenden Kalkgesteins ist unregelmäßig hü-Löß, der die Mulden füllt, sorgt für einen gelig. Oberflächen-Ausgleich. Dort, wo der Kalkstein-Frostschutt an die Oberfläche tritt und fast frei von Löß-Beimengungen ist, haben sich Mullrendsinen entwickelt. Der Löß ist unabhängig von der Mächtigkeit (maximal 1,5 m) durchweg völlig entkalkt und oberflächlich stark versauert. In manchen Mulden hat sich im Anschluß an die Entkalkung unter Ton-Verlagerung die Entwicklung von Parabraunerden vollzogen, die heute jedoch als Ergebnis der fortschreitenden Versauerung zum Abschluß gekommen ist. Die Ton-Verlagerung ist im Oberboden zum Stillstand gekommen. Stattdessen besteht heute eine Entwicklungs-Tendenz in Richtung zur gefüge-stabi-len, Al-geflockten Sauer-Braunerde (Typus: "Fahlerde"). In anderen Mulden haben sich zu Beginn des Holozäns sowohl die Entkalkung als auch die anschließende Versauerung so rasch vollzogen, daß es in keiner Phase des Holozäns zu einer Ton-Verlagerung gekommen ist. An die Stelle der Fahlerde tritt hier die im Oberboden aufgehellte nicht textur-differenzierte Sauer-Braunerde. Unabhängig von der Vorgeschichte der "Muldenböden" ist das hier ausgebildete geringmächtige Humus-Profil (Laub-oder Fichtenwald-Moder) dasselbe (Mächtigkeits-Angaben siehe Abb. 2).

Der Übergang von der Rendsina zur Sauer-Braunerde vollzieht sich häufig in einer Distanz von 10 - 20 m. Man findet in den Übergangszonen Humus-Profile mit wechselnd starkem Mull- oder Moder-Charakter, häufig abhängig davon, ob die auf den Boden gelangende Streu von Bäumen stammt, die auf dem Kalk stocken, oder von Bäumen, die ausschließlich im sauren Löß wurzeln oder nur geringen Kontakt mit dem Kalk-Untergrund haben.

2 VERGLEICHS-PROFILE

Tab. 1 gibt eine Übersicht über die neun analysierten Bodenproben. Die beiden Rendsinen stammen von Muschelkalk-Durchragungen, wie sie in Skizze 2 dargestellt sind. Wegen der Homogenität der biologisch gut durch-, mischten A-Horizonte brauchte jeweils nur eine Durchschnitts-Probe pro A_h -Horizont entnommen zu werden. Unter dem gleichen Jungbuchen-Bestand wie die Rendsina R_I liegt die Sauer-Braunerde B_B mit ganz schwacher Parabraunerde-Vergangenheit. Zum Studium des Vegetations-Einflusses wurde aus der gleichen Sauer-Braunerde-Mulde ein Fichten-Forst-Profil (B_F) ausgewählt. Der ausgeprägte C-Gradient dieser Profile rechtfertigte den Verzicht auf weitere Probe-Entnahmen aus Tiefen > 30 cm.

Als Vergleichs-Objekte für unsere lokalen Sauer-Braunerde-Profile wurden solche Profile saurer Braunerden herangezogen, die schon von anderen Autoren als typische Locker-Braunerden bezeichnet worden sind:

- das anläβlich der Tagung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft (1968) von STÖHR (21) vorgeführte (locus typicus) saure Locker-Braunerde-Profil vom Hunsrück und
- 2.) der A/B-Horizont des von SAKR (15) untersuchten sauren Locker-Braunerde-Profils^{*)} von der Hohen Wurzel im Taunus; der A/B-Horizont zeichnete sich durch typische Locker-Braunerde-Merkmale aus: leuchtendes Braun und extreme Lockerheit.
- *) SCHÖNHALS, mündl. Mitteilung durch SEMMEL, Wiesbaden

- 8 -

	Bodentyp	Mineral- Körper	Ke Nu	enn- immer	Tiefe in cm	pH in KCl	C in %	AK _e m val	AK _t /100 g	$\frac{\text{Al}^{+++}}{\text{AK}_{e}}$	$\frac{Ca^{++}}{AK_e}$
	Rendsina (Buche 25-jährig)	Lehmiger Kalkstein-	RI	IR _I	0 - 25	5,6	4,5	-	-	-	-
ald	Rendsina (Buche 100-jährig)	Lösungs- Rückstand	R _{II}	^R II	0 - 25	5,7	4,9	44,1	44,1	0,6	96
Pr Wa	Sauer-Braunerde	Löß	B _F	B _F 1	0 - 15	3,3	1,5	9,2		88	9
tinge	E (Fichte 70-jahrig)			B _F 2	15 - 30	3,3	0,7	-			-
0.t	Sauer-Braunerde	Löß	BB	B _B 1	0 - 15	3,4	1,1	4,3	-	87	9
	(Buene 2)-Janrig)			₿ _₿ 2	15 - 30	3,4	0,54	-	-	-	-
ck	Saure Locker-Braunerde	Löß-Bims-	BLF	BL _F 1	4 - 15	3,9	4,9	8,7	25,4	78	8
unsrü	기(Fichte 80-jährig)	Gemisch		BL _F 2	15 - 35	3,9	2,3	7,7	21,0	74	8
Taunus H	Saure Locker-Braunerde (Buche 40-jährig)	Löß	BL _B J	BLB	20 - 35	4,3	3,3	6,7	27,0	97	-

Tab. 1 Auswahl-Tabelle der Standorte für die organische Stoffgruppen-Analyse

- 9 -

3 METHODEN

3.1 AUFBEREITUNG DER PROBEN

Um für die Untersuchungen der organischen Komponente vergleichbares Probenmaterial zu erhalten, wurden die Materialproben durch ein Sieb mit der Maschenweite 63 μ naßgesiebt. Die so gewonnenen "Feinsterde"-Fraktionen wurden ausgefroren und getrocknet. Hierbei zerfällt das Material in splitterartige und krümelige Aggregate, die durch geringen Druck zerkleinert werden können.

Durch die Abtrennung der Feinsterde erhält man eine Fraktion, die praktisch den gesamten Humus des Bodens enthält, ohne die makroskopischen Pflanzenreste und ohne den nur schwer homogenisierbaren Ballast grober Korngrößen. Beim Löß und Kalkstein-Lösungsrückstand macht die Feinsterde ohnehin mehr als 95% der Feinerde (< 2 mm) aus.

Beim Durchsieben der Materialproben mit Wasser kommt es zu Auswaschungen geringer Mengen locker gebundener organischer Substanzen, wie freien Aminosäuren, freien Zuckern, freien organischen Säuren etc.. Diese Verluste sind aber so gering, daß sie, vor allem gegenüber möglichen Fehlerquellen durch Anwesenheit von zellgebundenem organischen Material im Falle eines Nicht-Siebens, vernachlässigbar sind.

3.2 <u>HUMUSSTOFFGRUPPEN-BESTIMMUNG NACH SCHLICHTING</u>-BLUME (18)

Fraktionierende Extraktion mit Petroläther (Modifikation gegenüber SCHLICHTING-BLUME), H_2SO_4 und NaOH sowie anschließende Säurefällung mit $H_2SO_4^{-4}$ nach TJURIN und Sulfacetolyse der Streustoffe hach SPRINGER, Bestimmung des C-Gehaltes der einzelnen Fraktionen.

Petroläther-Extraktion zur Bestimmung der Fette und Gerbstoffe: 10 - 80 g lufttrockne, feingemörserte Feinsterde wird mit 250 ml Petroläther in einer SOXLETH-Apparatur erschöpfend extrahiert und der eingedampfte Auszug gravimetrisch bestimmt.

H₂SO₄-Extraktion zur Bestimmung der "aggressiven Fulvosäuren": 1 - 8 g der extrahierten Probe werden in einem 100 ml Zentrifugenglas für 2 - 3 h mit 50 ml 0,05 n H₂SO₄ versetzt, gelegentlich umgerührt (Glasstab) und dann 10 min bei 3000 U/min zentrifugiert; die Extraktion wird bis zur annähernden Farblosigkeit der Lösung fortgesetzt. Die in einem Becherglas gesammelten Extrakte werden mit 2 n NaOH neutralisiert (pH-Kontrolle mit Glaselektrode), bis fast zur Trockne eingedampft und auf ihre C-Menge untersucht. (Siehe unten beschriebene Methode der oxydimetrischen C-Bestimmung)

NaOH - H_SO, - Extraktion zur Bestimmung der Fulvound Humińsäuren: der H.SO, - extrahierte Rückstand wird im Zentrifugenglas mit 50 ml 0,1 n NaOH versetzt, unter gelegentlichem Rühren mehrere Stunden im Dunkeln bei Raumtemperatur aufbewahrt, mit 2 g Na SO, (zur Koagulation der Mineralpartikel) versetzt²und eine Stunde später 30 min bei 4000 U/min zentrifugiert. Die überstehende klare Lösung wird in ein 500 ml Becherglas dekantiert und sofort mit 5 n H₂SO₄ auf pH 1 an-gesäuert (pH-Kontrolle mit Glaselektrode). Die NaOH-Ex-traktion wird wie beschrieben fortgesetzt, bis die Aus-züge nur noch hellgelb sind. Anschließend wird die Probe bis zur Farblosigkeit der Extrakte im Wechsel mit 0,1 n HoSO, und O,1 n NaOH behandelt, wobei man die HoSO, Auszüge verwirft und die NaOH-Auszüge wie oben ansäuert. Die vereinigten NaOH-Auszüge werden im Becherglas 1 h auf einem Dampfbad erwärmt, die gefällten Huminsäuren werden dann durch Zentrifugieren von den gelösten Fulvosäuren getrennt (30 min bei 4000 U/min). Die Huminsäuren werden (zwecks Entfernens eingeschlossener Fulvosäuren) in 0,1 n NaOH gelöst, erneut mit H_SO, auf pH 1 angesäuert, 20 min auf dem Dampfbad erwärmt und zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird mit den übrigen Fulvosäuren vereinigt, diese in einem Meßkolben zu 500 ml ergänzt, davon 100 ml in einem Becherglas wie oben neutralisiert, zur Trockne gebracht und auf ihre C-Menge untersucht.

Der Extraktionsrückstand wird mit etwas Wasser versetzt, durch H_2SO_4 neutralisiert, bei $80^{\circ}C$ im Trockenschrank getrockhet⁴ und gewogen.

Sulfacetolyse zur Bestimmung der Humine und Streustoffe: Nachdem der Extraktionsrückstand sorgfältig im Zentrifugenglas zerkleinert und homogenisiert wurde, überführt man genau die Hälfte in einen Erlenmeyer-Kolben und ermittelt die C-Menge; diese entspricht dem C der laugeunlöslichen Humine und Streustoffe. Der restliche Extraktionsrückstand wird zweimal mit Aceton an der Zentrifuge gewaschen (Glasbecher), bei 60°C im Trockenschrank getrocknet, zerkleinert, in einem Zentrifugenglas mit 10 ml Sulfacetolyse-Reagenz (200 ml Eisessig, 40 ml 40 ml konz. Schwefelsäure und 200 ml Essigsäureanhydrid unter Kühlung mischen) versetzt, umgerührt (Glasstab), mit einem Uhrglas bedeckt und unter gelegentlichem Rühren 24 h bei 40 - 45°C in einem Thermostaten belassen. Dann gibt man unter Rühren weitere 10 ml Sulfacetolyse-Reagenz zu, zentrifugiert 30 min bei 4000 U/min, verwirft die überstehende klare Lösung, wäscht am gleichen Tag unter Rühren zweimal mit jeweils 10 ml Sulfacetolyse-Reagenz, einmal mit 20 ml Eisessig, zweimal mit jeweils 50 ml 5%-iger HCL und dreimal mit jeweils 80 ml 5%-igem KHSO₄ an der Zentrifuge nach, trocknet bei 70°C und bestimmt den C-Gehalt, welcher der C-Menge der Humine nach Beseitigung der Streustoffe entspricht. Die Differenz der C-Gehalte vor und nach Sulfacetolyse ist dann ein Maß für den Gehalt an laugeunlöslichen Streustoffen.

Die C-Bestimmungen dieser beiden Fraktionen wurden sowohl oxydimetrisch (nasse Verbrennung) als auch konduktometrisch am WÖSTHOFF-Gasanalysengerät durchgeführt. Die Ergebnisse wiesen gute Übereinstimmung auf.

3.3 GESAMT-KOHLENSTOFF-BESTIMMUNG

Bestimmung des C-Gehaltes durch nasse Veraschung: Gxydation mit $K_2Cr_2O_7$ (Lichterfelder Methode), Bestimmung der entstehenden Cr^{+++} -Ionen photometrisch nach RIEHM-ULRICH (14).

Nasse Veraschung: Der jeweilige auf den Kohlenstoff-Gehalt zu untersuchende Rückstand wird in einem 100 ml Erlenmeyer-Kolben mit 16 ml konz. Schwefelsäure und nach 10 min unter Kühlung mit 10 ml schwefelsaurem 2 n K₂Cr₂O₇ (98,07 g K₂Cr₂O₇ und 100 ml konz. Schwefelsäure⁷1)²versetzt, nach Umschwenken werden die Kolben 90 min bei 115 - 120°C im Trockenschrank erhitzt (nach 30 und 60 min umschwenken). Dann wird der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, in einen 100 ml Meßkolben übergeführt, dieser vorläufig aufgefüllt, umgeschüttelt und nach Abkühlen endgültig gefüllt und homogenisiert.

Cr(III)-Bestimmung: Etwa 10 ml des Kolbeninhalts werden in einem Zentrifugenglas 10 min bei 3000 U/min zentrifugiert. Die Extinktion der klaren Lösung wird bei 578 nm gegen den Blindwert mit einem Photometer gemessen und die dem ermittelten Cr -Gehalt entsprechende C-Konzentration einer Glukose-Eichreihe entnommen. Konduktometrische Kohlenstoff-Bestimmung: Der Gesamt-Kohlenstoff in der Feinsterde (< 63 μ) wird mittels des Gasanalysengerätes der Firma WÜSTHOFF bestimmt. Die in Glühschiffchen eingewogenen Bodensubstanzen werden im CO₂-freien Sauerstoffstrom bei etwa 1000°C geglüht. Das freigesetzte CO₂-Gas gelangt in ein Gefäß mit einer bestimmten Menge Natronlauge bekannter Konzentration. Die Leitfähigkeits-Erniedrigung der Natronlauge wird registriert. Nach Umrechnen auf die freigesetzte CO₂-Menge erhält man den Gehalt an organischem Kohlenstoff. Mit dem konventionellen Faktor 1,724 kann man durch Multiplikation mit der C-Menge die "Humusmenge" errechnen.

3.4 BESTIMMUNG EINZELNER ORGANISCHER STOFFGRUPPEN

3.4.1 Fraktionierungs-Schema 1

10 g Feinsterde (< 63 μ) werden im SOXLETH 24 h mit 250 ml Methanol extrahiert. (4) Nach Abdampfen des Methanols wird der Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen und über H (Dowex 50) und anschließend OH⁻ (Amberlite IR 45) belegte Austauscher-Säulen geschickt. Im Durchlauf befinden sich als erste Fraktion die freien Zucker (Neutralstoffe). Die beiden Austauscher werden mit 0,1 n HCl eluiert, wobei das Eluieren abgebrochen wird, sobald das Eluat sauer wird (Indikatorpapier). Dadurch erübrigt sich ein Abdampfen der HCl. Zu der Zucker-Fraktion a) gewinnt man so die Fraktionen:

- b) der freien Aminosäuren (vom Dowex 50) und
- c) der freien organischen Säuren (vom Amberlite IR 45).

Die einzelnen freien Zucker, Aminosäuren und organischen Säuren werden papierchromatographisch bestimmt. Dazu werden die oben genannten Fraktionen auf 1 ml eingeengt, wovon dann 0,2 ml auf Doppelsegment-Chromatogramme aufgetragen werden. Folgende Laufsysteme wurden für die Chromatographie der einzelnen Fraktionen verwendet, wobei in allen Fällen aufsteigend chromatographiert wurde.



Schema der Boden-Hydrolyse mit 60%-iger Schwefelsäure



3.4.1.1 Freie Zucker

Laufmittel: Oberphase einer Mischung von gesättigter wässriger Natriumacetat-Lösung und Dioxan. Es wird eine gesättigte Lösung von Natriumacetat hergestellt. Dazu wird Dioxan gegeben, bis sich ein zweiphasiges System bildet. Die Oberphase wird als Laufmittel genommen (17).

Entwicklung der Chromatogramme mit einer Lösung aus: (16) 0,6 g p-Amino-Hippursäure und

6,0 g Phtalsäure, gelöst in

250,0 ml Äthanol

Trocknen 8 min bei 105°C

3.4.1.2 Freie Aminosäuren

Laufmittel: Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 1, Volumenverhältnisse) (11)

Entwicklung der Chromatogramme mit Ninhydrin-Reagenz folgender Zusammensetzung: (2)

CdClH_O	0,75	ml
Ninhydrin	2,0	g
Eisessig	0,3	ml
Wasser	6,0	ml
Aceton	100,0	ml

Trocknen 10 min bei 60 - 70°C Normierung nach den im LINSKEN (8) angegebenen Rf-Werten.

3.4.1.3 Freie organische Säuren

Laufmittel: Butylformiat-Ameisensäure-Wasser (5 : 2 : 1, Volumenverhältnisse) (19)

Entwicklung der Chromatogramme mit Glukose-Anilin-Reagenz: (20)

Glukose	2	g
Anilin	2	ml
Wasser	20) ml
Äthanol	20) ml
n-Butanol	60) ml

Trocknen 10 min bei 115°C

Bestimmung der hydrolysierbaren Zucker, Aminosäuren und organischen Säuren: 10 g Feinsterde (< 60 μ) werden mit 10 ml 60%-iger H₂SO₄ versetzt, welche mit dem Boden unter wiederholtem Schütteln 24 h in der Kälte reagiert. Anschließende Filtration und Neutralisation des Filtrats mit Ba(OH)₂. Abzentrifugieren des BaSO₄ zur Gewinnung des neutralisierten Filtrats und Einengen auf 50 ml. Untersuchung der verschiedenen Fraktionen nach dem unter 3.4.1 bis 3.4.1.3 aufgeführten Trennungsgang.

3.4.3 Cellulose-Bestimmung

3.4.3.1 SHAFFER-SOMOGYI: (6)

2 bzw. 5 g Boden (je nach Kohlenstoffgehalt) mit 5 ml 72%-iger Schwefelsäure versetzen und 2 h in der Kälte reagieren lassen. Auf 360 ml verdünnen (entspricht einer 1%-igen H_2SO_4) und 12 h am Rückflußkühler hydrolysieren. Filtration und Neutralisation des Filtrats mit Ba(OH)₂.

Für die Bestimmung erforderliche Reagentien:

- a) SHAFFER-SOMOGYI-Reagenz: Je 25 g wasserfreies Na₂CO₃ und Rochelle Salz (Na-K-tartrat) in ca. 500 ml Wasser lösen. Durch einen Trichter mit Ausfluß unterhalb der Wasseroberfläche 75 ml einer Lösung von 100 g CuSO₄. 5H₂O/l Wasser unter Umrühren hinzugeben. Zugeben voh 20 g NaHCO₃, auflösen und Zugabe von 5 g KJ. Überführen der²Lösung in einen 1 Liter Kolben, Zugabe von 250 ml 0,1 n KJO₃ (3,567 g auf 1 Liter gelöst). Auffüllen des Kolbens und Filtrieren der Lösung durch eine Glasfritte. Lösung vor Gebrauch über Nacht stehen lassen.
- b) Jod-Oxalat-Lösung: 2,5 g KJ und 2,5 g K₂C₂O₄ in Wasser lösen und auf 100 ml auffüllen. Wöchentlich frisch ansetzen.

- c) Thiosulfat-Standardlösung 0,005 n: Täglich frisch aus 0,1 n "Titrisol" herstellen.
- d) Stärkeindikator: 2,5 g lösliche Stärke und ca. 10 mg HgJ₂ in etwas Wasser verrühren und in 500 ml kochendem²Wasser lösen.

Bestimmung: 5 ml der zu untersuchenden Substanz, die 0,5 - 2,5 mg Dextrose enthalten soll, in Reagenzgläser (25 x 250 mm) pipettieren. 5 ml Reagenz a) hinzufügen und gut mischen. Nullprobe mit 5 ml Wasser und 5 ml Reagenz ansetzen. Reagenzgläser mit kleinen Trichtern (Verdampfungsschutz) 15 min in kochendes Wasserbad geben. Reagenzgläser vorsichtig ohne Schütteln in einem fließenden Kaltwasserbad 4 min kühlen. Die Trichter abnehmen und an der Reagenzglaswand 2 ml KJ - $K_2C_0O_4$ - Lösung und 3 ml 2 n Schwefelsäure zugeben. (Die Lösung nicht schütteln während sie alkalisch ist).

Gründlich mischen, damit alles Cu₂O gelöst wird, 5 min in kaltem Wasserbad kühlen, dabei²zweimal aufschütteln.

Titrieren mit 0,005 n Na $_{S,O_3}$, dabei Stärkeindikator d) benutzen. Den Titer der²Testlösung von der Nullprobe subtrahieren und nach folgender Formel die in den 5 ml enthaltene Dextrosemenge bestimmen:

mg Dextrose = (0,1099) (ml 0,005 n Na₂S₂O₃) + 0,48

Bei der Bestimmung Kontrollproben mit bekannten Dextrosemengen mitlaufen lassen.

3.4.3.2 Anthron-Methode: (5)

Die Aufarbeitung des Bodens geschieht wie bei der SHAFFER-SOMOGYI-Methode, lediglich die Neutralisation des Hydrolysats entfällt.

Herstellung des Anthronreagenz:

0,2	g	Anthron	
8,0	ml	Äthanol abs.	
30,0	ml	Wasser	
100,0	ml	Schwefelsäure	konz.

Schwefelsäure in die gekühlte Anthron-Äthanol-Wasser-Mischung langsam eingieβen, nicht zu warm werden lassen. Fertiges Reagenz hat rein gelbe Färbung.

- Bestimmung: 1. 5 ml Anthronreagenz im Eisbad kühlen, 2. 0.5 ml Substanz überschichten, sofort ins Eisbad zurück.
 - Proben kräftig durchschütteln, sofort ins Eisbad zurück,
 - 4. 7 min in kochendes Wasserbad stellen. anschließend schnell abkühlen.

Messen im Photometer bei 644 nm. Eichkurve (Glukose) bei jeder Bestimmung mitlaufen lassen.

3.4.4 Furfurol-Pentosen-Pentosan-Bestimmung (6)

Reagenzien: a) Genau eingestellte 12% -ige HCl

- (Titration).
- b) Phloroglucin-Reagenz: In einem Becherglas ca. 300 ml 12% -ige HCl und 11 g Phloroglucin, das nach und nach in kleinen Mengen unter Rühren gegeben wird, erhitzen. Diese heiβe Lösung in kalte 12%-ige HCl geben und auf 1500 ml auffüllen. Mindestens eine Nacht vor Gebrauch stehen lassen, möglichst einige Tage, damit Diresorcin auskristallisieren kann. Vor Gebrauch filtrieren, Auftreten gelber Farbe ist bedeutungslos. Bei der Anwendung genügende Mengen an Phloroglucin-Lösung geben.

Bestimmung: In ein Destillations-Gefäß soviel Boden geben, daβ das Phloroglucid-Gewicht 0,3 g nicht übersteigt, zusammen mit 100 ml 12%-iger HCl und einigen Siede-Destillationsgefäß zunächst langsam anheizen, steinchen. dann so regulieren, daβ in 10 min 30 ml überdestilliert werden. Destillat durch feinporiges Filter schicken. Die überdestillierten 30 ml werden durch 30 ml 12% -ige HCl ersetzt, wobei man mit diesen eventuelle Partikel von den Seitenwänden des Destillationsgefäßes herabspült. Bis zum Erreichen von 360 ml Destillat so weiter verfahren.

Zum Gesamtdestillat die in HCl gelöste Menge Phloroglucin geben und die entstehende Mischung gründlich rühren. (Die Phloroglucinmenge sollte doppelt so hoch sein wie das erwartete Furfurol.) Die Lösung wird gelb, dann grün und bald erscheinen grünliche amorphe Teilchen, die schnell dunkler und fast schwarz werden. Ergeben das Destillat und die Phloroglucinlösung weniger als

400~ml, so muß mit der 12%-igen HCl auf dieses Volumen aufgefüllt werden. Die Mischung bleibt über Nacht stehen.

Amorphe schwarze Teilchen in gewogener Fritte sammeln, sorgfältig mit 150 ml Wasser waschen. 4 h bei 100°C trocknen, abkühlen und auswiegen. Der Gewichtszuwachs wird durch Furfurol-Phloroglucid hervorgerufen. Um die Mengen an Furfurol, Pentosen oder Pentosanen aus dem Phloroglucid zu errechnen, benutzt man folgende Formeln nach KRÖMER:

 Für ein Phloroglucid-Gewicht, in den folgenden Formeln mit a bezeichnet, von < 0,03 g gilt die Formel:

Furfurol	=	(a	+	0,0052)	х	0,5170
Pentosen	=	(a	+	0,0052)	х	1,0170
Pentosane	=	(a	+	0,0052)	х	0,8949

2. Für ein Phloroglucid-Gewicht zwischen 0,03 und 0,3 g gilt die Formel:

Furfurol	=	(a	٠	0,0052)	х	0,5185
Pentosen	=	(a	+	0,0052)	x	1,0075
Pentosane	=	(a	+	0,0052)	x	0,8866

3. Für Phloroglucid-Gewichte a = > 0,3 g gilt folgende Formel:

Furfurol	=	(a	+	0,0052)	x 0,5180
Pentosen	=	(a	+	0,0052)	x 1,0026
Pentosane	=	(a	+	0,0052)	x 0,8824

3.4.5 Uronsäuren, Uronide-Bestimmung

Bestimmung durch saure Decarboxylierung: (22) 5 g gemörserte Feinsterde und 100 ml 12% -ige Schwefelsäure werden in ein an die WÖSTHOFF-Apparatur angeschlossenes Reaktionsgefäß gegeben. Nachdem die Ansaugpumpe der Apparatur die im Reaktionsgefäß enthaltene CO₂-haltige Luft abgesaugt hat (erkennbar am Registriergefät) wird bis zur Siede erhitzt. Das nun durch Decarboxylation entstehende CO₂ wird gasanalytisch gemessen. Wie bei der Gesamt-Kohlenstoff-Bestimmung kann auf die Uronsäure-Mengen umgerechnet werden. Die Reaktionszeit beträgt je nach Bodenprobe zwischen einer halben und 3 Stunden.

3.5 STOFFGRUPPEN-ANALYSE MITTELS N-FRAKTIONIERUNG

3.5.1 Gesamt-Stickstoff-Bestimmung

Die Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs erfolgt nach KJEL-DAHL; Aufschluβ von etwa 5 g Feinsterde mit konz. Schwefelsäure und Selen-Reaktions-Gemisch. Destillation des Ammoniaks in eine Schwefelsäure-Vorlage und Titration der nicht verbrauchten Schwefelsäure mit Natronlauge. (Destillations-Apparat nach BÜCHI)

3.5.2 Hexosamin-N-Bestimmung (3)

Hydrolyse: 10 g Feinsterde werden am Rückfluβkühler 20 h mit 6 n HCl hydrolysiert. Eventuelles Schäumen kann durch Zugabe einiger Tropfen Oktylalkohol verhindert werden. Nach Beendigung der Hydrolyse Filtration (Blaubandfilter) in einen 250 ml Kolben.

25 ml des Filtrats (= 1 g Boden) werden mit NaOH auf pH 6,5 eingestellt (Glaselektrode) und in den bereits an die KJELDAHL-Apparatur angeschlossenen 100 ml Seitenhals-Kolben pipettiert und mit 70 mg MgO schwach alkalisch gemacht (pH ca. 8 - 8,5). Das überdestillierende NH₃ entspricht dem Stickstoff der Amid-Fraktion (NH₄ austauschbar, ein Teil des fixierten NH₄ und Amide). Dann wird die Lösung mit Phosphorborat-Puffer auf pH

ll,2 eingestellt und weiter destilliert. Das nun überdestillierende NH₃ entspricht dem Stickstoff der Hexosamine. Hydrolyse mit 6 n HCl nach BREMNER (3). Im HCl-befreiten Hydrolysat wird nach Abdestillieren von NH₃ und Neutralisation das durch Ninhydrin bei pH 2,5 aus den Aminosäuren freigesetzte CO₂ in der WÖSTHOFF-Apparatur gasanalytisch bestimmt. (Mödifikation gegenüber SCHLICHTING-BLUME). Bei dieser Reaktion wird nur der Stickstoff der α -Aminosäuren und nicht der Stickstoff der Hexosamine bestimmt.

Gewinnen der Aminosäure-Lösung: Eine fein gemörserte Bodenprobe (ca. 20 mg N enthaltend) wird nach Zusatz von 50 ml 6 n HCl und einigen Tropfen Oktylalkohol (kein Schäumen) in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler 12 h gekocht, die Suspension wird nach Abkühlen filtriert und der Rückstand mit wenig heißer 1 n HCl und dann mit H₂O ausgewaschen. Filtrat und Waschlösung werden in einem Rundkolben vereinigt und durch wiederholtes Eindampfen im Vakuum bei 50°C weitgehend von HCl befreit. Dann versetzt man die Lösung mit gesättigter Ca(OH)₂-Lösung im Überschuß und destilliert das freigesetzte²NH₂ im Vakuum bei 40°C ab, filtriert die verbleibende Suspension in ein Becherglas und wäscht mehrfach mit warmem H₂O nach. Diese Lösung wird mit HCl neutralisiert (Indikatorpapier), in einem Rundkolben im Vakuum bei 50°C auf weniger als 10 ml eingeengt und dann quantitativ mit Wasser in einen 25 ml Meßkolben übergeführt.

Bestimmung des α -Amino-Stickstoffs: 5 ml der Aminosäure-Lösung werden in einen Kolben gegeben, der durch eine Pilz-Heizhaube heizbar, an die WÖSTHOFF-Apparatur angeschlossen ist. Dazu gibt man 150 mg Zitrat-Puffer (2,06 g Natriumzitrat und 19,15 g Zitronensäure fein vermahlen, gut verschlossen aufbewahren) und heizt bis zu leichtem Sieden an, um sorbiertes CO₂ zu verdrängen und Ketosäuren zu zerstören. Sobald von der Ansaugpumpe der WÖSTHOFF-Apparatur alles CO₂ aus dem Reaktionsgefäß gesaugt ist, (erkennbar am Registriergerät) gibt man 150 mg Ninhydrin und läßt bis zum Reaktionsende (erkennbar am Registriergerät) sieden. Zur Kontrolle läßt man eine Aminosäure mitlaufen.

4 ERGEBNISSE

4.1 HUMUS-STOFFGRUPPEN-FRAKTIONIERUNG

Die Ergebnisse der Humus-Stoffgruppen-Fraktionierung nach SCHLICHTING-BLUME sind in Tab. 2 und Abb. 3 dargestellt.

- 23 -

Betrachten wir die absoluten C-Mengen und die Mengen der einzelnen Stoffgruppen, so zeigt sich folgendes: Bei gleichem Baumbestand und gleicher Bestandes-Geschichte beträgt der Gesamt-C-Gehalt der Löß-Sauer-Braunerde (B_B 1) in der oberen Schicht (O - 15 cm) des Mineral-Körpers nur rund 1/4 von dem der Rendsina (R_I). Ein ähnlicher Unterschied tritt auch zwischen der Rendsina unter Buchen-Hochwald (R_{II}) und der Sauer-Braunerde aus Löß unter Fichte (B_FI) auf. Diese Differenzen können hier allein auf den unterschiedlichen Aziditäts-Zustand der Standorte zurückgeführt werden, der offenbar über die Zusammensetzung der Mikroflora die Gleichgewichts-Humusmenge bestimmt.

Bei dieser Reduktion der Gesamt-C-Mengen wäre es interessant zu wissen, ob alle Humus-Stoffgruppen gleichmäßig verringert sind oder ob es selektive Verringerungen oder Anreicherungen einzelner Humus-Komponenten gibt. Die Absolut-Mengen-Diagramme in Abb. 2 sind wegen des gewählten Darstellungs-Maßstabes für einen Vergleich ungeeignet. Greifen wir daher zu den sauren Locker-Braunerden BL_Fl und BL_B aus dem Bereich der Rheinischen Masse. In diesen beiden Fällen enthalten die bodenbildenden Mineral-Substrate Solum-Beimengungen von alleröd-zeitlichem Tuff (Tuff-Misch-Sedimente), und es scheint, als ob deren pedogene Verwitterungs-Produkte ein erhöhtes Fixierungs-Vermögen für die organische Boden-Substanz

86165 8678	GesC- Geh. in %	Streu- stoffe	" <u>Extrahier</u> aggr. F.S.	bare Humin Fulvos.	Humins.	Humine	Ve F.S.	rhä :	iltni H.S.	s :	н
R _I	4,5	0,95 (21)	0,33 (7)	1,1 (24)	1,3 (29)	0,95	10	:	11	:	7
R _{II}	4,9	1,1 (22)	0,18 (4)	0,84 (17)	1,54 (32)	1,24 1 (26)	10	:	15	:	12
₿ _F 1	1,5	0,42 (28)	0,13 (9)	0,32 (22)	0,27 (18)	0,35	10	:	6	:	7
^B F ²	0,7	0,24 (33)	0,12 (16)	0,12 (16)	0,10 (14)	0,14 (19)	10	:	4	:	6
B _B 1	1,1	0,36 (32)	0,10 (8)	0,25 (22)	0,17 (15)	0,26 (23)	10	:	5	:	8
^B B ²	0,54	0,14 (26)	0,08 (15)	0,10 (19)	0,07 (13)	0,14 (26)	10	:	4	:	8
BL _F 1	4,9	1,1 (22)	0,60 (12)	1,30 (26)	1,10 (22)	0,80 (16)	10	:	6	:	2
BL _F 2	2,3	0,64 (28)	0,26 (11)	0,60 (26)	0,24 (10)	0,56 (24)	10	:	3	:	7
BLB	3,3	0,80 (24)	0,40 (13)	1,27 (38)	0,26 (8)	0,56 (17)	10	:	2	:	3

	Tab. 2	Ergebnisse	der	Humus-Stoffgruppen-Fraktionierung	
--	--------	------------	-----	-----------------------------------	--

Der Gehalt an den einzelnen Stoffgruppen ist als C, definitionsgemäß die in 100 g Boden enthaltene <u>absolute Menge</u>, angegeben, der sich zum Gesamt-C der Probe addiert. Die in Klammern gesetzten Ziffern geben den Prozentgehalt C bezogen auf Gesamt-C = 100 wieder, (definitionsgemäß die <u>relative Menge</u>). - 24

4



AUFTEILUNG DER ORGANISCHEN SUBSTANZ NACH HUMUSSTOFFGRUPPEN ABB. 3:

bedingen. Wir finden hier in den oberen 15 cm des Mineral-Körpers Humus-Gehalte, welche die gleiche Höhe wie in unseren Göttinger Rendsinen aufweisen. Die Relativ-Anteile der einzelnen Stoffgruppen sind bei ihnen ähnlich wie in den Sauer-Braunerden des Göttinger Waldes. Es empfiehlt sich daher zur Klärung der oben gestellten Frage, die Rendsinen zunächst mit den humusreichen sauren Locker-Braunerden des Hunsrück und des Taunus zu vergleichen. Bei gleich hohem C-Gehalt in Rendsina R_{II} und der sauren Locker-Braunerde BL_Fl fällt ins Auge, daß:

- die Menge an akkumulierten Streustoffen in beiden Fällen gleich hoch ist,
- die Mengen an aggressiven Fulvosäuren und Fulvosäuren an dem sauren Standort 3-mal bzw. 1,5-mal so hoch wie in den Rendsinen sind,
- 3. die Gesamt-Mengen an Huminsäuren und Huminen in den Rendsinen je etwa 1,5-mal so hoch wie in den sauren Locker-Braunerden sind.

Man beobachtet also eine starke Verschiebung der absoluten Stoffgruppen-Mengen an den basenreichen Standorten zur Gruppe der Huminsäuren und Humine, während an den sauren Standorten eine bevorzugte Speicherung des Humus in Form niedermolekularer und leichter verlagerbarer Fulvosäuren gegeben ist.

Diese aufgrund der Gesamt-Mengen getroffene Aussage wird auch für die humusarmen Braunerden des Göttinger Waldes bestätigt oder ergänzt, wenn wir die <u>relativen</u> Mengen (Abb. 3, rechte Seite) der Humus-Stoffgruppen, bezogen auf Gesamt-C des Bodens betrachten:

Es kann an den sauren Standorten bei Verminderung des Gesamt-C-Gehaltes gegenüber den Rendsinen zu einer relativen Anreicherung von <u>Streustoffen</u> kommen (vgl. hierzu B_F und B_B gegenüber R_T und R_{TT}). Dabei ist auffällig, daβ der relative Streustoff-Anteil in den tiefen Bodenabschnitten (15 - 30 cm) der drei Braunerde-Profile fast gleich hoch, wenn nicht sogar höher als im Oberboden ist. Dies könnte, da die Lieferquelle für Streustoffe bevorzugt an der Oberfläche und nur zum geringen Teil im Wurzelraum zu suchen ist, eine relative Anreicherung durch Infiltration vermuten lassen.

Das gleiche dürfte für den Relativ-Anteil von <u>aggressiven Fulvosäuren</u> gelten, deren Anteil in den Braunerden des Göttinger Waldes von oben nach unten um fast 100 % steigt. Man berücksichtige jedoch, daß dies auch mit durch die Polymerisations-Neigung der aggressiven Fulvosäuren zu höherpolymeren Fulvo- und Huminsäuren bestimmt sein kann. Die Bedingungen hierfür sind in den einzelnen Profil-Tiefen auf Grund von Unterschieden der biologischen Tätigkeit zweifellos verschieden.

Bei den 3 Braunerde-Profilen ist die Summe der Relativ-Mengen an aggressiven Fulvosäuren und Fulvosäuren in den einzelnen Boden-Tiefen nahezu gleich. Die Relation von aggressiven Fulvosäuren zu Fulvosäuren verschiebt sich jedoch von oben nach unten zugunsten der aggressiven Fulvosäuren, die in dieser Richtung eine Abnahme zeigen. Dieser Befund könnte so gedeutet werden, daß aus dem aus der Humus-Auflage in das Solum übertretenden Fulvosäure-Komplex bevorzugt die gegen Polymerisation stabilisierten aggressiven Fulvosäuren verlagert werden, die im Unterboden dann sowieso nicht die Bedingungen vorfinden, die einer Polymerisation günstig wären. Diese Tendenz schwächt sich in der Reihenfolge der dargestellten Profile von oben nach unten ab.

Die relativen Anteile der <u>Huminsäuren</u> in den Sauer-Braunerden sind den Rendsinen gegenüber auffallend gering. Der Unterschied, der zwischen Ober- und Unterböden besteht, scheint ebenfalls noch durch die besprochenen Polymerisations-Bedingungen bestimmt zu sein. d. h.
daβ bei einer Gleichgewichts-Verschiebung zu den aggressiven Fulvosäuren, wie sie im Unterboden gegeben ist, auch der relative Huminsäure-Anteil gering ist. Umgekehrt steigt mit Zunahme des Fulvosäure-Anteils im Oberboden auch der Huminsäure-Anteil. Diese im Oberund Unterboden unterschiedlichen Verschiebungs-Tendenzen sind in Abb. 3 durch Pfeile gekennzeichnet.

Obwohl bei den Rendsinen der Verteilungs-Schwerpunkt der polymeren Oxyphenole bei den Huminsäuren liegt, sind auch hier Verschiebungs-Tendenzen in den Gleichgewichts-Lagen zu erkennen, wie in Abb. 3 (linke Seite) durch die Pfeile angedeutet ist. In der Rendsina unter Buchen-Jungwald ist bei ständiger jahreszeitlich-gleichmäßiger Durchfeuchtung und einem etwas niedrigeren Basen-Versorgungsgrad eine Verschiebung zur linken Seite hin zu beobachten.

Die Humin-Fraktion zeigt gegenüber der Gruppe "aggressive Fulvosäuren bis Huminsäuren" in ihrer Relation zwischen Unter- und Oberboden ein wechselhaftes Verhalten, das erst dann besser erklärbar wird, wenn wir auch die Ergebnisse der Stickstoff-Fraktionierung berücksichtigt haben. Auffällig und im Widerspruch zu den im vorhergegangenen Abschnitt interpretierten Daten der Fulvosäure- und Huminsäure-Anteile ist die Tatsache, $da\beta$ in 2 Profilen (B_R und BL_F) die Humin-Gehalte nach unten steigen, obwohl die Polymerisations-Bedingungen ungünstiger sind. Der Erklärungs-Versuch sei kurz vorweggenommen: Analyse und makroskopische Beobachtungen (u. a. fleckige Aufhellung im $A_{\rm h}$ von Profil $B_{\rm R}$) machen wahrscheinlich, daß es sich hier um Residuen von Huminen handelt, die in einer früheren Zeit mit höherem Basen-Versorgungs-Zustand (bzw. Gras-Vegetation) im gesamten A_h akkumuliert worden sind und heute aufgezehrt werden.

- 27 -

In Tab. 3 und Abb. 4 sind die Ergebnisse der Celluloseund Uronsäuren-Bestimmung neben den α -Aminosäuren- und Hexosamin-Mengen dargestellt.

Tab.: 3 Cellulose, Uronsäuren, α-Aminosäuren, Hexosamine

	GesC- Gehalt	Cellulose	Uronsre./ Uronide	α-Amino- säuren	Hexosamine
RI	4,5	0,45 (10)	0,67 (15)	0,22 (5)	0,10 (2,2)
R _{II}	4,9	0,54 (11)	0,96 (20)	0,24 (5)	0,11 (2,2)
B _F 1	1,5	0,12 (8)	0,17 (11)	0,07 (4,7)	0,06 (4)
B _F 2	0,7	0,06 (8)	0,08 (11)	0,03 (4)	0,02 (3)
B _B 1	1,1	0,09 (8)	0,15 (14)	0,07 (6,4)	0,06 (4,5)
B _B 2	0,54	0,04 (7,4)	0,06 (11)	0,03 (5,6)	0,01 (2)
BL _F 1	4,9	0,46 (9,4)	0,85 (17)	0,21 (4,3)	0,15 (3)
BL _F 2	2,3	0,24 (10)	0,42 (18)	0,11 (4,8)	0,08 (3,5)
BLB	3,3	0,25 (7,6)	0,64 (19)	0,08 (2,4)	0,19 (5,8)

Die Mengen der einzelnen Stoffgruppen sind als "absolute" C-Mengen, bezogen auf die Feinsterde = 100 angegeben. Die in Klammern gesetzten Ziffern geben den Prozentsatz C bezogen auf Gesamt-C = 100 wieder.



Nimmt man zunächst einmal an, daβ die gesondert bestimmte <u>Cellulose</u> in die Gruppe "Streustoffe" gehört, so macht die Cellulose bei den

Rendsinen	ca. 50 %
Sauer-Braunerden (in beiden Horizonten)	27 %
sauren Locker-Braunerden	32-43 %
der "Streustoffe" aus.	

Ein Durchschnitts-Anteil der Cellulose von ca. 10 % der Humus-C-Menge scheint eigentlich recht hoch, wenn man bedenkt, daß es sich hierbei um ein relativ leicht metabolisierbares Substrat handelt. Es ist aber anzunehmen, daß nur ein Teil der Cellulose in freier Form vorliegt, dagegen beträchtliche Mengen durch Huminstoffe okkludiert und dadurch einem abbauenden Zugriff entzogen sein können (vgl. die hohen Gehalte in den Rendsinen). Allerdings ist auch bei der Cellulose wieder eine beachtliche, von der Verteilung der Huminstoffe offenbar nicht beeinflußte relative Anreicherung im tieferen Teil (15 - 30 cm) des mineralischen Oberbodens zu beobachten. Dies gilt besonders für die beiden Fichten-Profile B_F und BL_F. Die Erklärung kann wohl in der Verlagerung feinst verteilter Cellulose als Cosolvat niedermolekularer Verbindungen gesucht werden, da diese Cellulose-Anreicherung unterhalb der Zone stärkerer biologischer Tätigkeit (z.B. Hauptwurzelzone) liegt. Es mu β dann allerdings zu einer selektiven Aufspaltung solcher Cosolvate und zur anorganischen Fixierung der Cellulose gekommen sein.

In den <u>Rendsinen</u> beträgt die Summe an separat bestimmter Cellulose (<u>72% -ige</u> H_2SO_4 kalt, 1% -ige H_2SO_4 heiß) und separat bestimmter Uronsäure (12% -ige H_2SO_4 heiß) mehr als die Gesamt-Menge an "Streustoffen", d. h. es müssen bei der Extraktion der "extrahierbaren Huminstoffe" (0,1 n H_2SO_4 und 0,1 n NaOH) entweder Cellulose und/oder Uron-Derivate mitextrahiert worden sein. Bei den Rendsinen extrahiert man mit den Huminstoffen etwa 50% des Gesamt-C. Durch Abzug der Huminsäuren ergeben sich 31 bzw. 21% "aggressive Fulvosäuren" und "Fulvosäuren". Bei der Extraktion der gebundenen Aminosäuren, organischen Säuren und Kohlenhydrate (60% -ige H₂SO₄ kalt) wird ebenfalls die Gesamt-Menge an "aggressiven Fulvosäuren" und "Fulvosäuren" mitextrahiert. Sie beträgt 29 bzw. 20%. Es scheint also, als ob die oben mit den Huminstoffen mitextrahierten Cellulose- und/oder Uronsäure-Mengen mit den Huminsäuren in den Extrakt gehen.

Bei den sauren Tuff/Löß-Locker-Braunerden (Hunsrück, Taunus) deckt sich die Summe Uronsäuren plus Cellulose mit der "Streustoff"-Menge. Die Differenz-Betrachtung zeigt, daß bei der Huminstoff-Extraktion kaum Cellulose und Uronsäuren mit den Huminstoffen extrahiert werden. Dies mag ein Hinweis auf eine separate Fixierung (komplexchemische Bindung) der einzelnen Stoffe auf der Al-aktiven anorganischen Matrix sein.

Bei den Göttinger <u>Sauer-Braunerden</u> macht die Summe Cellulose plus Uronsäuren nur 58 - 70 % der Streustoffe aus. Hier müssen also wesentliche Mengen anderer Stoffe an der "Streustoff-Gruppe" beteiligt sein. Damit steht in Einklang, daß man mit 60% -iger H_2SO_4 (kalte Hydrolyse) erheblich größere Stoffmengen, und zwar nicht an Huminstoffe gekoppelte, extrahiert als der Summe "aggressive Fulvosäuren" plus "Fulvosäuren" (aufgrund der "Huminstoff"-Extraktion) entspricht.

Diese Proben zeigen bei der heißen HCl-Hydrolyse bereits nach kurzer Zeit eine sehr starke, schlagartige Furfurol-Kondensation in den Rückflußkühlern, - ein sicherer Hinweis auf das Vorliegen beachtlicher Mengen an Pentosanen bzw. <u>Pentosen</u>. Wir können die Fehlbeträge an "Streustoff"-Menge überwiegend diesen Pentose-Derivaten zuschreiben. (Vgl. auch den hohen Gehalt an hydrolysierbaren Kohlenhydraten in diesen Proben.) Leider war es uns bei der verwendeten Methode (siehe oben) infolge Fehlens einer zur Kontrolle erforderlichen Poly-Uronsäure nicht möglich, die mit den Pentosen bei deren Bestimmung mit übergehenden Uronsäure-Mengen exakt zu erfassen und zu subtrahieren. Somit müssen wir auf die Angabe von Zahlenwerten für die Pentosen und Pentosane "erzich-Sie müssen jedoch in den Sauer-Braunerden des ten. Göttinger Waldes, die einen so niedrigen Gesamt-C-Gehalt aufweisen, ungefähr 8 - 13% des organischen C ausmachen. Auch hier sind in den tieferen Abschnitten der Oberböden gleich hohe oder höhere Gehalte zu beobachten, die ebenso wie bei den aggressiven Fulvosäuren, bei der Cellulose und bei den Uronsäuren auf eine infiltrative Anreicherung hindeuten.

Waren schon an allen Standorten die hohen Cellulose-Gehalte (7,4 - 11% vom Gesamt-C) beachtlich, so ist der Anteil der <u>Uronsäuren</u> und Uronide mit 11 - 20% noch bedeutender. Besonders überrascht der hohe Gehalt von 20% bei der Rendsina R_{II}. Vielleicht ist das darauf zurückzuführen, daß dieser Standort stark von einer geschlossenen Krautschicht beeinflußt ist, so daß die hohe Menge auf eine Anreicherung durch postmortales Pflanzengewebe (Wurzelmasse) zurückgeführt werden kann. Die hohen Absolut- und Relativ-Gehalte könnten wie schon unter 4.1 angeführt auf ein hohes Fixierungs-Vermögen der Verwitterungsprodukte der Tuff/Löß-Mischsedimente zurückgeführt werden.

Die Anteile der <u>Aminosäuren</u> und <u>Hexosamine</u> wurden hier nur zum Vergleich aufgezeigt, sie werden unter 4.3 bei der N-Fraktionierung noch zu besprechen sein. Es sei bemerkt, daß die Aminosäuren in den Rendsinen und der sauren Locker-Braunerde unter Fichte ihre absoluten Höchstwerte erreichen, in den unter Buchenwald gelegenen Rendsinen und der sauren Braunerde B_B erreichen sie mit 5 - 6% des organischen Gesamt-C ihre <u>relativen</u> Höchstwerte. (7)

4.3 STICKSTOFF-FRAKTIONIERUNG

Eine Fraktionierung des Stickstoffs gibt Aufschluß darüber, in welcher Form der Stickstoff der Böden vorliegt. Neben einer Unterteilung in die anorganische und die zumeist überwiegende organische Fraktion (in Oberböden gewöhnlich > 95 %) erfährt man, in welchen organischen Stoffgruppen der Stickstoff vorliegt.

Aus der Literatur und eigenen früheren Untersuchungen ist bekannt, daβ z. B. hohe Relativ-Anteile (bezogen auf Gesamt-N) an fest-gebundenem sogenanntem heterozyklisch-gebundenem Stickstoff ein Indiz für stabile Humus-Komplexe sind. Solche liegen unter anderem in Schwarzerden und Rendsinen vor. Andererseits weist ein Überwiegen der relativen N-Anteile in Form von Aminosäuren, Hexosaminen und Amiden auf weniger eutrophe Standorte (Humusform: Moder-Humus) hin. So kann eine Fraktionierung mithelfen, den Humifizierungs-Zustand eines Bodens zu kennzeichnen.

Die Ergebnisse der N-Fraktionierung sind in Tab. 4 und Abb. 5 zusammengefaßt. Dabei ist zu beachten, daß die α -Amino-N-Fraktion hier keine Hexosamine enthält, da der α -Amino-Stickstoff nicht über den Ninhydrin-Farbkomplex sondern über die CO₂-Abspaltung im WÖSTHOFF-Gasanalysengerät bestimmt wurde.



ABB. 5: FRAKTIONEN DES BODEN-STICKSTOFFS

GesC- Geh.	GesN- Geh.	C/N Verh.	α-Ami- no-N	Hexos- amine	Amide + NH ₄	Rest N
4,5	0,38	11,8	0,089 (23)	0,038 (10)	0,089 (23)	0,164 (43)
4,9	0,47	10,0	0,097 (21)	0,044 (9)	0,104 (22)	0,225 (48)
1,5	0,13	11,5	0,028	0,024 (18)	0,036 (28)	0,042 (32)
0,7	0,062	12,0	0,013 (21)	0,008 (13)	0,021 (34)	0,020 (33)
1,1	0,090	12,6	0,028 (31)	0,018 (20)	0,029 (32)	0,015 (17)
0,54	0,043	13,5	0,011 (26)	0,004 (9)	0,014 (33)	0,014 (33)
4,9	0,36	13,7	0,085 (24)	0,061 (17)	0,137 (38)	0,077 (21)
2,3	0,22	10,4	0,045 (20)	0,033 (15)	0 ,0 55 (25)	0,087 (40)
3,3	0,29	11,8	0,032 (11)	0,076 (26)	0,116 (40)	0,066 (23)
	GesC- Geh. 4,5 4,9 1,5 0,7 	GesC- GesN- Geh. Geh. 4,5 0,38 4,9 0,47 1,5 0,13 0,7 0,062 1,1 0,090 0,54 0,043 4,9 0,36 2,3 0,22 3,3 0,29	GesC- GesN- C/N 4,5 0,38 11,8 4,9 0,47 10,0 1,5 0,13 11,5 0,7 0,062 12,0 1,1 0,090 12,6 0,54 0,043 13,5 4,9 0,36 13,7 2,3 0,22 10,4 3,3 0,29 11,8	GesC- Geh.GesN- Geh. C/N Verh. $a-Ami-$ no-N4,50,3811,80,089 (23)4,90,4710,00,097 (21)1,50,1311,50,028 (22)0,70,06212,00,013 (21)1,10,09012,60,028 (31)0,540,04313,50,011 (26)4,90,3613,70,085 (24)2,30,2210,40,045 (20)3,30,2911,80,032 (11)	GesC- Geh.GesN- Geh.C/N Verh. α -Ami- no-NHexos- amine4,50,3811,80,089 (23)0,038 (10)4,90,4710,00,097 (21)0,044 (21)1,50,1311,50,028 (22)0,024 (18)0,70,06212,00,013 (21)0,008 (21)1,10,09012,60,028 (31)0,018 (20)0,540,04313,50,011 (26)0,004 (26)4,90,3613,70,085 (20)0,061 (24)3,30,2911,80,032 (20)0,076 (11)	GesC- Geh.GesN- Geh.C/N Verh. $a-Ami-$ no-NHexos- amineAmide + NH44,50,3811,80,089 (23)0,038 (10)0,089 (23)4,90,4710,00,097 (21)0,044 (9)0,104 (22)1,50,1311,50,028 (22)0,024 (18)0,036 (28)0,70,06212,00,013 (21)0,008 (13)0,021 (32)1,10,09012,60,028 (21)0,018 (20)0,029 (32)0,540,04313,50,011 (26)0,004 (9)0,014 (33)4,90,3613,70,085 (20)0,061 (15)0,137 (25)3,30,2911,80,032 (11)0,076 (26)0,116 (11)

Tab. 4 Ergebnisse der Stickstoff-Fraktionierung

Die C- und N-Mengen sind in Prozent vom Gesamtboden angegeben. Die Mengen der einzelnen N-Gruppen sind als N-Mengen angegeben, die sich zum Gesamt-N der Probe addieren. Die in Klammern gesetzten Ziffern geben den Prozentgehalt N bezogen auf Gesamt-N = 100 wieder.

Die Rendsina R₁₁ und die Locker-Braunerde BL_F weisen trotz gleich hohen Humusgehaltes bei der Fraktionierung erhebliche Unterschiede auf, so z.B. in der Rest-N-Fraktion, die man wohl überwiegend dem heterozyklischen N der Humine und Huminsäuren gleichsetzen kann. Einer hohen Menge <u>Rest-N</u> (nicht hydrolysierbarer N) der Rendsina steht erwartungsgemäß eine sehr viel geringere Menge dieser Fraktion in den Locker-Braunerden gegenüber. In den Stoffgruppen <u>Amide</u> und <u>Hexosamine</u> sind die Verhältnisse umgekehrt: hier überwiegt bei weitem die Locker-Braunerde. In den <u> α -Amino-N</u>-Fraktionen gibt es keine Unterschiede.

Da Vergleiche der absoluten Werte aufgrund verschieden hoher Humus-Gehalte nicht leicht überschaubar sind, seien im folgenden die <u>relativen Verhältnisse</u>, d. h. die Mengen der N-Fraktion in Prozent von Gesamt-N diskutiert.

Die Rendsinen zeigen, wie schon aus den absoluten Mengen ersichtlich, untereinander keine wesentlichen Unterschiede. Erst bei genauerer Betrachtung der Zahlenwerte (Tab. 4) ergibt sich, daß die feuchtere und basenärmere Rendsina R_I nicht nur weniger Gesamt-N enthält, sondern auch ein weiteres C/N-Verhältnis und besonders eine Verminderung der Rest-N-Fraktion erkennen läßt. Dies deckt sich mit der bereits besprochenen Verminderung der Humin- und Huminsäure-Mengen.

In Fortführung dieser Tendenz der Verringerung des Rest-N bei Verringerung der Humin-Mengen weisen die Sauer-Braunerden gegenüber den Rendsinen einen geringeren, in B_Bl erheblich geringeren relativen Anteil an Rest-N auf. Dagegen sind die relativen Anteile an Hexosamin-N und besonders an Amid-N sehr hoch. Profil B_B zeigt im oberen Horizont ein absolutes Maximum der Gesamt-Amino-N-Fraktion, nämlich 51% des Gesamt-N, was auf den oligotrophen Charakter dieses Profils hinweist. Der Vergleich der Rest-N-Anteile in den Ober- und Unterböden von B_B und BL_F zeigt noch deutlicher als die Abnahme der Humine (s. o.), daß es sich hier aller Wahrscheinlichkeit nach um die von oben her erfolgende Aufzehrung einer älteren Huminstoff-Akkumulation handelt. In den Braunerden sind gegenüber den Rendsinen beträchtliche Mengen an Hexosaminen festzustellen. Während in den Rendsinen das Verhältnis α -Amino-N : Hexosamin-N ungefähr 2,5 - 2 : 1 beträgt, erniedrigt sich das Verhältnis bei den Braunerden auf 1,6 - 1,5 : 1 und bei den Locker-Braunerden auf weniger als 1,5 : 1. Bei BL_B finden sich völlig umgekehrte Verhältnisse, hier beträgt das Verhältnis α -Amino-N : Hexosamin-N 0,5 : 1.

Der hohe Absolut- und Relativ-Gehalt an Hexosaminen an den sauren Standorten kann wohl als ein sicherer Hinweis auf eine im Vergleich zu den Rendsinen starke Beteiligung von Pilzen (Chitin) an den Umwandlungs-Prozessen der organischen Substanz gelten, zumal die Inkorporation dieser Substanz deutlich auf die Oberböden konzentriert ist.

4.4 FREIE UND HYDROLYSIERBARE KOHLENHYDRATE, AMINOSÄUREN UND ORGANISCHE SÄUREN

Um die Fraktionierung der organischen Substanz besonders bei den leichter metabolisierbaren Anteilen noch weiter zu treiben, wurden die Boden-Proben (Methode, s. 341 - 342) folgender Behandlung unterworfen:

- a) 24-stündige Methanol-Extraktion zur Gewinnung der freien Zucker, organischen Säuren und Aminosäuren, (4)
- b) anschließende 24-stündige Hydrolyse mit 60% -iger H₂SO₄ zur Gewinnung der hydrolysierbaren Kohlenhydrate, organischen Säuren und Aminosäuren. Die Hydrolyse wurde in der Kälte durchgeführt, um zu verhindern, daβ die Pentosen und Uronsäuren in Furfurol übergingen und damit für eine chromatographische Identifizierung ausschieden.

Die Ergebnisse für die Gehalte an freien und hydrolysierbaren Kohlenhydraten werden in den Tabellen 5 und 6 dargestellt.

Standort	RI	R _{II}	B _F 1	B _F 2	B _B 1	B _B 2	BL _F 1	BL _F 2	BL _B '
Rhamnose			•	•				-	+
Ribose				•		id. Test			•
Xylose			•		5.70	n •			•
Arabinose	1.5.8	5.50	++	++	in et.	<		10 V - 80	•
Glukose	•			1.64	(+)	(+)		•	•
Galaktose	ar ar		ι • 1	•••	-		-		
Lage		Göt	tinge	r Wal	d		Huns	rück	Taunus

Tab. 5 Freie Kohlenhydrate (Zucker)

Die Kreuze veranschaulichen die auf den Chromatogrammen erkennbaren Zonen:

(+) kaum zu erkennen, nur in Spuren vorhanden,

 entspricht ca. 3 - 4 mg Kohlenhydrate (Zucker) pro l kg Boden.

Der Standort B_F (Sauer-Braunerde im Göttinger Wald unter Fichte) zeigt die größten Mengen und auch das breiteste Spektrum an freien Kohlenhydraten (Zuckern), (vgl. mit den hohen Pentose-Gehalten, Abs. 42), dabei ist beachtenswert, daß bei B_F1 (0 - 15 cm) und B_F2 (15 - 30 cm) praktisch die gleichen Gehalte an freien Kohlenhydraten vorliegen. Daran schließen sich die Locker-Braunerden unter Fichte (Hunsrück) und unter Buche (Taunus) an. Standort B_B (Sauer-Braunerde des Göttinger Waldes unter Buche) zeigt nur einen "Hauch" von Glukose, während in den biologisch aktiven Rendsinen in einer 10 g Boden entsprechenden, chromatographierten Menge keine freien Kohlenhydrate zu entdecken waren.

Die freien Kohlenhydrate (freie Zucker) wurden bisher nur in sehr geringen Mengen aus Böden extrahiert. Dies ist verständlich, da freie Kohlenhydrate eine leicht metabolisierbare Substanz darstellen und die Mikro-Flora derart leicht verfügbare Stoffe schnell aufnimmt.

Freie Kohlenhydrate (freie Zucker) wurden von GUPTA und SOWDON (4) in verschiedenen Böden gefunden. Dabei machte zumeist Glukose den Hauptteil oder 100 % der gefundenen Zucker aus. Lediglich aus einem Northern Podsol konnten sie eine Reihe von Zuckern isolieren. Diese Angaben decken sich mit denen von ALVSAKER und MICHELSEN (1), die unter einem Kiefernwald größere Mengen identifizierten.

Gegenüber den freien Kohlenhydraten ist die Ausbeute an hydrolysierbaren Kohlenhydraten sehr groß, bei der Fichten-Braunerde B_F z. B. 20-mal so groß wie die Menge an freien Kohlenhydraten. Die wichtigsten Hexosen und Pentosen wurden in allen Profilen, wenn auch in unterschiedlichen Mengen gefunden. Erythrose wurde nur einmal in Standort R_I bestimmt. Mannose fand sich an den beiden Fichten-Standorten B_F und BL_F , während Desoxy-Galaktose außer an diesen beiden noch an den Standorten R_{II} und BL_B gefunden wurde. In den Locker-Braunerden und Rendsinen gaben sich noch 2 weitere Zucker mit hohen Rf-Werten (74 und 78) zu erkennen. Sie erschienen auf den Chromatogrammen als gelbe bzw. rote Zonen.

Beachtlich ist, daß sich in den hinsichtlich Humus-Gehalt zwar gleichen, sonst aber so verschiedenartigen Böden R_{II} und BL_Fl auch die gleiche Kohlenhydrat-Menge pro Gewichts-Einheit findet, während B_Bl, der sich unter dem gleichen Buchen-Bestand wie R_I befindet,

Standort	RI	R _{II}	B _F 1	B _F 2	B _B 1	₿ _₿ 2	BL _F 1	BL _F 2	BLB
2-Desoxy-Ribose	++	++	++	+(+)	+	+	++	+(+)	++
Rhamnose	++	++	++	++	i +	+	+(+)	++	++
Ribose	++	++	++	+(+)	i +	+	+	+	(+)
Desoxy-Galaktose		+	++	-	i -	-	+(+)	+(+)	+
Xylose	+++	++	+++	++	+(+)	+(+)	+(+)	++	++
Arabinose	+++	++	+++	++	+(+)	+(+)	++	+(+)	+(+)
Glukose	++	++	++	+(+)	+(+)	+	++	++	++
Mannose	-	-	++	-	i –	-	++	+	-
Galaktose	++	++	++	+(+)	, i +	+	++	++	++
Frythrose	+	-	-	-	I –	-	-	-	-
RF 74 gelb*	+	+	-	-	. –	-	+	+	+
RF 78 rot *	-	+	-	-		-	+	+	+
GesKHC in ≪ von GesC	0,8	0,8	2,6	3,4	1,6	3,0	0,8	1,4	1,0
GesKHC in mg/kg Boden	360	400	400	240	1 180	160	400	320	330
Lage		Gö	ttinger	Wald			Hunst	rück	Taunus

Tab. 6 Hydrolysierbare Kohlenhydrate

Die Kreuze veranschaulichen die auf den Chromatogrammen erkennbaren Zonen, wobei 1 Kreuz 50 mg Kohlenhydrate (Zucker)/kg Boden entspricht.

* Kohlenhydrate (Zucker) mit diesem RF-Wert konnten nicht zugeordnet werden.

wesentlich geringere Gesamt-Kohlenhydrat-Mengen aufweist. (Siehe auch die Humus-Gehalte in Tab. 1)

Betrachten wir jedoch die relativen, d. h. auf den Humus-C bezogenen Gehalte an hydrolysierbaren Kohlenhydraten. Die größten Mengen werden hier in den Sauer-Braunerden des Göttinger Waldes gefunden, wobei auffällt, daß in den tieferen Schichten dieser beiden Standorte (15 - 30 cm) relativ <u>mehr</u> Kohlenhydrate als in der Oberschicht anzutreffen sind. (Vgl. auch die Verteilung der <u>freien</u> Kohlenhydrate in Profil B_F). Es folgen die aus verwitterten Tuff-Misch-Sedimenten gebildeten Locker-Braunerden, bei denen innerhalb des Profils BL_F die gleiche Tendenz wie bei den Braunerden, nämlich eine relative Zunahme der Kohlenhydrat-Mengen zur tieferen Schicht hin, festzustellen ist. Die geringsten Gehalte an hydrolysierbaren Kohlenhydraten (bezogen auf Gesamt-C) weisen die Rendsinen auf.

Die geringe Relativ-Menge hydrolysierbarer Kohlenhydrate in den biologisch durchmischungs- und abbauaktiven Rendsinen überrascht nicht, da schon die Gehalte an freien Kohlenhydraten unterhalb der Nachweis-Grenze lagen. Hinsichtlich der Mengen-Verhältnisse freier zu gebundenen Kohlenhydraten zeichnen sich die Rendsinen durch das Fehlen freier Kohlenhydrate bei Anwesenheit größerer Mengen hydrolysierbarer Kohlenhydrate aus.

An solch eutrophen Standorten werden offensichtlich alle leicht metabolisierbaren Stoffe sogleich von der Mikro-Flora aufgenommen und treten daher in freier Form nicht mehr in Erscheinung. Die hier bei der Hydrolyse freigesetzten Kohlenhydrate werden wahrscheinlich aus Stoffen wie Cellulose und Hemicellulose oder aus Rand-Strukturen der reichlich vorhandenen Huminstoff-Körper freigesetzt. Die Gehalte an Kohlenhydraten zeigen ähnliche Relationen wie die laugeunlöslichen Streustoffe (s. Tab. 2). Bei den Rendsinen finden wir die niedrigsten relativen Anteile und bei den Braunerden des Göttinger Waldes die höchsten.

Die Zunahme der gebundenen Kohlenhydrate in den Braunerde- und Locker-Braunerde-Profilen von oben nach unten deutet auf eine höhere biologische Abbau-Aktivität in den oberen Schichten hin. In welcher Form diese gebundenen Kohlenhydrate in den Braunerden vorliegen, kann nicht entschieden werden. Folgende beiden Möglichkeiten verdienen Beachtung:

- a) Die gebundenen Kohlenhydrate könnten als Streustoffe wie Cellulose und Hemicellulose vorliegen. Diese beiden Substanzen müßten in Form von niedermolekularen Cosolvaten verlagert und angereichert sein, da eine mechanische Beimischung von Streustoffen wegen der geringen Vermischungs-Aktivität infolge Fehlens eines fodenten Edaphons ausscheidet und auch die Wurzeln als Cellulose-Lieferanten kaum in Betracht kommen.
- b) Die gebundenen Kohlenhydrate könnten in gemischtkomplexer Bindung mit Fe und/oder Al auf Oberflächen-Strukturen der anorganischen Matrix vorliegen. Austauschbares Al (s. Tab. 1) und polymeres Aluminium-Hydroxo-Komplex-Ion stehen für eine solche Bindung in ausreichender Menge zur Verfügung. Für das Vorliegen solch einer Bindungs- und Speicherungs-Form, spricht die Tatsache, daβ an den sauren Standorten neben den gebundenen auch freie Kohlenhydrate vorliegen, die aus den oben genannten Gründen nur in Form von Streu-Eluaten eingewaschen sein können und im Lösungs-Gleichgewicht mit den in gemischt-komplexer Bindung an die anorganischen Strukturen fixierten Kohlenhydraten stehen.

Für die zweite Deutung sprechen auch die Befunde, die von MARTIN (10) mitgeteilt wurden, der komplexe Verbindungen

- 40 -

aus Kohlenhydraten und Al, Fe, Cu und Zn herstellte und über die biologische Abbau-Stabilität derartiger Komplexe berichtete.

Freie und hydrolysierbare organische Säuren*

In den Tabellen 7 und 8 werden die freien und gebundenen organischen Säuren in der Abfolge ihrer Rf-Werte dargestellt.

Tab. 7	Freie	organische	Säuren
--------	-------	------------	--------

Standort	RI	R _{II}	B _F 1	B _F 2	BBI	B _B 2	BL _F 1	BL _F 2	BLB
Bernsteinsre.	+	+	-	-	+	-	-	-	-
Fumarsäure	-	-		-	-	-	-	-	-
Äpfelsäure	-	+	++	-	- 1	+	-	-	+
Zitronensre.	-	-	++	-	- 1	+	-	-	-
Weinsäure	-	* * *	+++	-	++	-	-	-	-
Mesoxalsre.	-	-	-	-	-	-	+	+	+
Glucuronsäure	++	* * * *	**	+ +	+	+	+	+	+
unterhalb der									
Glucusonsre.**		٠	-	٠	-	-	•	+	•
Lage			Göttir		Hunsr	rück	Taunus		

Die Kreuze veranschaulichen die auf den Chromatogrammen erkennbaren Zonen, wobei ein Kreuz ca. 25 mg organische Säuren/kg Boden entspricht.

- * hier sind nicht die in Abschnitt 4.2 dargestellten groβen Mengen an Uronsäuren enthalten, die durch heiβe Azidolyse gewonnen wurden.
- ** organische Säure mit diesem Rf-Wert konnte nicht zugeordnet werden.

Es wurden 8 freie organische Säuren gefunden, von denen eine, die einen sehr niedrigen Rf-Wert aufwies (unterhalb der Glucuronsäure), nicht identifiziert werden konnte. Die Glucuronsäure ist die einzige, die in allen Proben gefunden wurde. In den Profilen B_F und R_I tritt sie stark und in Profil R_{II} sehr stark auf. Signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Standorten sind nicht zu erkennen.

Die nachgewiesenen Mengen der freien organischen Säuren sind beträchtlich höher als die nachgewiesenen Mengen freier Kohlenhydrate (etwa die 5-fachen Mengen).

Standort	RI	R _{II}	B _F 1	B _F 2	B _B 1	B _B 2	BL _F 1	BL _F 2	BLB
Bernsteinsre.	-	-	+	+	-	-	+	-	-
Fumarsäure	-	-	+	-	-	-	-	-	-
Äpfelsäure	-	-	**	-	-	••	-	-	-
Zitronensre.		-	•	-	-	***	-	-	- 1
Weinsäure	•	-	**	-	***	•		+	-
Mesoxalsre.	-	+	+	+	+	-		+	+
Glucuronsre.	+	•	+	+	* * *	***	+	•	+
unterhalb der Glucuronsre.*	٠	٠	÷	٠	•	•	•	٠	•••
Lage		C	öttir	nger I	ald		Hunsr	ück	Taunus

Tab. 8 Hydrolysierbare organische Säuren

Die Kreuze veranschaulichen die auf den Chromatogrammen erkennbaren Zonen, wobei ein Kreuz ca. 25 mg organische Säuren/kg Boden entspricht.

 * organische Säure mit diesem Rf-Wert konnte nicht zugeordnet werden. Das nach der Hydrolyse gefundene Spektrum der organischen Säuren ist mit dem der freien organischen Säuren identisch. Auch die bestimmten Mengen sind nicht höher als die der freien Säuren.

Die relative Mengen-Verteilung der Fumar-, Äpfel-, Weinund Zitronensäure auf die Böden und Horizonte ist im freien wie im gebundenen Zustand dieselbe. Die Abweichungen bei der Mesoxal- und Bernsteinsäure sind wegen der geringen Mengen-Anteile nicht so gravierend. Die Glucuronsäure zeigt in den tuff-haltigen Locker-Braunerden für "frei" und "gebunden" gleich hohe Werte. In den Rendsinen und der Braunerde unter Fichte sind die hydrolysierbaren Glucuronsäure-Mengen beträchtlich geringer als die freien Säure-Mengen. Bei der Braunerde unter Buche liegen die Verhältnisse dagegen umgekehrt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daβ im Gegensatz zu den Kohlenhydraten keine beachtenswerten Unterschiede zwischen den Mengen-Anteilen freier und gebundener organischer Säuren bestehen. (Vgl. hierzu die gleiche Mengen-Gewichtung der Kreuze in den beiden Tabellen für organische Säuren.)

Im Gegensatz zu der Fixierung von Kohlenhydraten scheint es für die organischen Säuren neben der Bildung schwerer löslicher Salze, leicht hydrolysierbarer Kondensate und Assoziate in den Randbezirken von Huminstoff-Körpern keine stabilen Festlegungs- und Speicherungs-Möglichkeiten zu geben, so daβ außer den aktuellen Gleichgewichts-Mengen keine Speicher-Fraktionen hydrolysiert werden.

Wie schon bei den Zuckern wird auch bei den organischen Säuren ein hoher Anteil in den tieferen Profil-Abschnitten aller 3 Braunerden beobachtet. Wenn wir berücksichtigen, daß die Kreuze in den Tabellen gleiche Mengen bedeuten, die C-Gehalte aber verschieden sind, so kommt es auch hier wie bei den Kohlenhydraten zu einer infiltrativen Anreicherung der organischen Säuren in den Unterböden der Sauer-Braunerden.

Freie und gebundene Aminosäuren*

In den Tabellen 9 und 10 werden die freien und gebundenen Aminosäuren in der Abfolge ihrer Rf-Werte dargestellt.

Standort	RI	R _{II}	B _F 1	B _F 2	B _B 1	BB2	BL _F 1	BL _F 2	BLB
Leucin	(+)	•	•	+	(+)	(+)	•	-	•
Valin	(+)	+	+	•	(+)	(+)	+	-	•
∝-Amino- buttersre.	-	-	-	-		-	-	•	
Tyrosin	-	+	-			(+)	-	•	-
Prolin	•	٠	-	-	+	+	-	-	-
Alanin	-	+	•	•	+	(+)	•	-	•
Threonin	-	-	-	-	-	-	-	٠	•
Glutamins.	•	•	+	+	•	٠	•	•	•
Glycin	+	•	+	٠	+	+	•	٠	-
Asparagins.	-	-	-	-	+	+	•	+	•
Arginin/ Histidin	-	-	-	· -	-	•	•	, •	•
Lysin	-	•	(+)	•	•	(+)	+	-	-
α, X Diamino- buttersre.	-	٠	-	-	-	-	•	•	-
Cystin	•	•	-	•	•	(+)	•	-	+
Asparagin	-	**	-	-	-	-	-	-	-
Lage		1 m	Göttir	1.57	Hunsr	ück	Taunus		

Tab. 9 Freie Aminosäuren

Die Kreuze veranschaulichen die auf den Chromatogrammen erkennbaren Zonen: (+) = kaum erkennbar

* = ca. 5 mg Aminosäuren/kg Boden

 * Hierin sind nicht die schwer hydrolysablen großen Aminosäure-Mengen enthalten, die in Abschnitt 4.2 und 4.3 dargestellt sind und als integrierte Bestandteile des Huminstoff-Körpers aufzufassen sind.

Wie bei den freien Kohlenhydraten ist zu erwarten, daß auch Aminosäuren in freier Form im Boden nicht in großer Menge anzutreffen sind. So wurden auch erst nach der Entwicklung der Chromatographie freie Aminosäuren aus dem Boden isoliert. Unsere Ergebnisse stimmen etwa mit den in der Literatur (22) bekannten überein. Da unsere Untersuchungen nur semiquantitativer Natur sind, wird, wie schon bei den Kohlenhydraten und organischen Säuren, mit Hilfe der Kreuze angegeben, in welchen Mengen-Verhältnissen die einzelnen Aminosäuren vorliegen.

Signifikante Unterschiede treten zwischen den einzelnen Standorten nicht auf. Die freien Aminosäuren kommen etwa in den gleichen Mengen wie die freien Kohlenhydrate vor; die freien organischen Säuren dagegen weisen die 5-fache Menge auf. Ubiquitär auftretende und dominierende Aminosäuren sind bei uns Glutaminsäure, Glycin, Alanin, Leucin und Valin. Bei Untersuchungen von PAUL und SCHMIDT (12, 13) traten diese Aminosäuren mengenmäßig an 5., 3., 9., 12. und 8. Stelle auf. Threonin, Arginin, Histidin und a-Aminobuttersäure beschränken sich auf die Locker-Braunerden, daraus aber irgendwelche Schlüsse auf spezifische Standorts-Eigenschaften ziehen zu wollen, ist nicht ge-Die Rendsina R_{II} und die Locker-Braunerde rechtfertigt. BL_{F} (in der oberen Probe) zeigen das breiteste Spektrum mit je 11 Aminosäuren. Profil B_F, das bei den freien Kohlenhydraten das weiteste Spektrum aufwies, zeigt mit 6 Aminosäuren in der oberen und 7 in der unteren Profil-Zone das schmalste Spektrum.

Standort	RI	R _{II}	B _F 1	₿ _₽ 2	B _B 1	[₿] ₿ ²	BL _F 1	BL _F 2	BLB
≪-Aminocaprylsäure	-	-	-	-		-	-	+	
Leucin	++	+	+	++	++	++	+	+	+
Phenyl-Alanin	+	+	-	(+)		-	-	-	-
Valin	++	+	+	(+)+	++	++	+	+	+
Methionin	-	-	-	-	+	+	-	+	-
Thyrosin	+	-	(+)	+	- 1	+	(+)	+	+
Prolin	++	_	· -	+	+++	++	-	+	-
Alanin	+++	++	++	+++	+++	+++	++	+	+
Threonin	++	-	-	+	l _	-		-	+
Glutaminsäure	++	+(+)	+	+(+)	++	++	++	+	+
Glycin	++	-	-	-	++	+++	+	+	+
Asparaginsäure	++	_	+	++	++	+	-	+	+
Histamin	-	+		-	- 1	-	-	-	-
Lysin	-	-	+	-	++	++	+	+	+
Arginin/Histidin	-		+	+++	-	++	+	+	+
Ornithin	-	-	-	-		-	+	+	-
≪,y-Diaminobutters.	-	-	-	-	+++	-	+	+	· -
Cystin	-	-	-	-		-	+	•	· -
Lage		Gö	ttinge	r Wald	.		Huns	rück	Taunus

Tab. 10 Hydrolysierbare Aminosäuren

Die Kreuze veranschaulichen die auf den Chromatogrammen erkennbaren Zonen, wobei 1 Kreuz etwa 50 mg Aminosäure / kg Boden entspricht.

.

46

1

Anders als bei den organischen Säuren, aber ähnlich den Kohlenhydraten ist das Verhältnis der gebundenen zu den freien Aminosäuren mit ca. 10 : 1 sehr weit (s. Gewichtung der Kreuze). Das Bild. das sich bei den freien Aminosäuren gezeigt hatte, wiederholt sich ungefähr bei den gebundenen Aminosäuren. Es schieben sich lediglich einige zusätzliche Aminosäuren, die in freier Form nicht nachweisbar waren, in die Rf-Abfolge der Aminosäure-Liste. Die in Böden immer wieder anzutreffenden Aminosäuren Leucin, Valin, Alanin und Glutaminsäure finden sich in allen untersuchten Standorten. Die Mengen-Verteilung erfährt gegenüber den freien Aminosäuren insofern eine Änderung, als sich jetzt das Alanin vor Leucin, Valin, Glycin an die Spitze setzt, während die Glutaminsäure stark abfällt. (Nähere Mengen-Angaben s. Tab. 10 - 12.) Asparaginsäure, Prolin und Glycin fehlen in einigen Profilen. Zusätzlich treten jedoch einige seltenere Aminosäuren auf, so a, x-Diaminobuttersäure am Standort B_p, α-Aminocaprylsäure in Probe BL_p2; Ornithin findet sich in Standort BL_p und Histamin in R_{II}. Die übrigen Aminosäuren kommen meist in relativ geringen Mengen vor, so daß spezifische Aussagen, ob sie z.B. einem Bodentyp oder Pflanzenbestand zugeordnet werden können, nicht gemacht werden dürfen.

Beim Vergleich der Tabellen der freien und gebundenen Aminosäuren ergeben sich noch einige weitere Unstimmigkeiten. So wurden einige Aminosauren, die in freier Form auftraten, im Hydrolysat nicht wiedergefunden. Dabei handelt es sich in erster Linie um Verbindungen des "Basenblocks" (Verbindungen mit Rf-Werten < Asparaginsäure). Eine genaue Zuordnung in diesem Bereich ist bei der Papier-Chromatographie bekannterweise oft mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Genauere Ergebnisse kann man nur mit aufwendigeren Trennverfahren wie z.B. der Säulen-Chromatographie erhalten. Für unsere Fragestellung reichte aber ein Überblick, wie man ihn mit der Papier-Chromatographie gewinnt, aus.

Aufgrund der quantitativen α -Amino-Stickstoff-Bestimmung und in der Annahme, daß auch der in der "Huminstoff-Fraktion" fester gebundene Aminosäure-Anteil das gleiche Aminosäure-Spektrum aufweist, läßt sich der prozentuale Anteil der einzelnen Aminosäuren berechnen. Dies ist in Tab. 11 und 12 geschehen. Hervorzuheben ist hier, daß die Rendsina R_I bei fast gleichem C-Gehalt wie die Locker-Braunerde BL_F und nahezu gleicher Mengen-Verteilung an den dominierenden Aminosäuren auch etwa die gleichen absoluten Aminosäure-Mengen hat. Abgesehen von der absoluten Menge bestehen auch unter gleicher Vegetation in den beiden Standorten im Göttinger Wald (B_B und R_I) keine wesentlichen Unterschiede in der Aminosäure-Verteilung.

Beim Tiefen-Vergleich ergibt sich bei den Aminosäuren gegenüber den Kohlenhydraten und organischen Säuren insofern ein abweichendes Verhalten, als der Aminosäure-Tiefengradient dem Humus-Gradienten entspricht (konstante relative Aminosäure-Gehalte). Es kommt demnach nicht zu einer infiltrativen Verlagerung freier Aminosäuren im Profil. Allerdings läßt sich aufgrund der Tabelle vermuten, daß diese Feststellung nicht für alle Aminosäure-Arten zu gelten braucht.

Т	a	b		1	1	Aminosäure-Gehal	te	•
-		-	-					

			· · ·					
Standort		B _F 1	l	^B _F ²		B _B 1	1	[₿] ₿ ²
Alanin	24	0,42	18	0,135	13,5	0,24	15	0,105
Leucin	12	0,21	12	0,09	9	0,16	10	0,07
Valin	12	0,21	1 9	0,07	9	0,16	10	0,07
Glutaminsäure	12	0,21	9	0,07	9	0,16	10	0,07
Asparaginsäure	12	0,21	12	0,09	9	0,16	5	0,035
Arg./Histidin	12	0,21	18	0,135	-	-	1 10	0,07
Lysin	12	0,21		-	9	0,16	10	0,07
Tyrosin	6	0,11	6	0,045	- 1	-	5	0,035
Threonin	-	-	6	0,045	-	-	I _	-
Prolin		-	6	0,045	13,5	0,24	10	0,07
PhAlanin	-	-	4	0,03	-	-	1 -	-
Methionin	-	-	. –	-	4,5	0,08	1 5	0,035
Glycin	-	-	; -	-	9	0,16	15	0,105
α_1 y-Diaminobutters.	-	-	-	-	13,5	0,24	-	-

Die Zahlen in der 1. Spalte geben den prozentualen Anteil der einzelnen Aminosäuren am Gesamt-Aminosäure-Spektrum wieder. Die Zahlen der 2. Spalte geben die einzelnen Aminosäure-Mengen in g/kg Boden an. - 49 -

Tab.	12	Aminosäure-Gehalte
TOTO D		

Standort	RI		R _{II}		BL _F 1		BL _F 2		BLB	
Alanin	15	0,84	28	1,70	20	1,06	7	0,20	10	0,20
Leucin	10	0,56	14	0,85	10	0,53	7	0,20	10	0,20
Valin	10	0,56	14	0,85	10	0,53	7	0,20	10	0,20
Glycin	10	0,56	· _	-	10	0,53	7	0,20	10	0,20
Lysin	-	-	- 1	-	10	0,53	7	0,20	10	0,20
Cystin	-	-	- 1	-	10	0,53	- 1	-	-	-
Arg./Histidin	-	-	-	-	10	0,53	17	0,20	10	0,20
Ornithin	-	-	-	-	10	0,53	17	0,20	-	-
d.g-Diaminobutters.	-	-	- 1	-	10	0,53	7	0,20	-	
Tyrosin	5	0,28	- 1	-	5	0,27	7	0,20	10	0,20
Prolin	10	0,56	- 1	-	-	-	7	0,20	-	-
Glutaminsäure	10	0,56	21	1,28	-	-	7	0,20	10	0,20
Asparaginsäure	10	0,56	- 1	-	-	-	7	0,20	10	0,20
∠ - Aminocapryls.	· _	-		-	-	-	7	0,20	-	-
Threonin	10	0,56	- !	-	-	-	-	-	10	0,20
Methionin	-	-		-	-	-	7	0,20	-	-
PhAlanin	5	0,28	14	0,85	-	-		-	-	-
Histamin	-	-	14	0,85	-	-	-	-	-	-

Die Zahlen in der 1. Spalte geben den prozentualen Anteil der einzelnen Aminosäuren am Gesamt-Aminosäure-Spektrum wieder. Die Zahlen der 2. Spalte geben die einzelnen Aminosäure-Mengen in g/kg Boden an.

I. 50 1

5 ZUSAMMENFASSUNG

Die durchgeführten Untersuchungen an Forst-Böden befassen sich mit der <u>Frage</u>, ob Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung des Humus im A_h-Horizont <u>saurer Braunerden</u> (unter geringer Humus-Auflage, Buchen- bzw. Fichtenwald-Moder) und <u>Mull-Rendsinen</u> bestehen und ob die feststellbaren Unterschiede Auskunft auf folgende Fragen zu geben vermögen:

- Warum besitzen die sauren Braunerden, z. B. die in den mitteleuropäischen Berg- und Hügellandschaften so verbreiteten sauren Braunerden und versauerten Parabraunerden aus Löβ, trotz offenbar geringer biologischer Oberflächen-Aktivität nur so geringe Gleichgewichts-Humusmengen in ihren so gering-mächtigen A_h-Horizonten, bzw. warum fehlen ins Auge fallende dunkle A-Horizonte überhaupt - oder warum werden ehemals vorhandene Mull-Horizonte an sauren Standorten wieder aufgehellt - im Gegensatz zu den kalkhaltigen Mull-Rendsinen, die abgesehen von dem mineralischen Substrat und der geringeren Azidität unter sonst gleichen Standorts-Bedingungen gebildet sind?
- 2. Warum zeigen viele saure Locker-Braunerden bei A-Horizont-Humusgehalten, die in gleicher Höhe wie die von Mull-Rendsinen liegen, keine Dunkelfärbung?

Als <u>Untersuchungs-Material</u> dienten: 2 Mull-Rendsinen unter Buche unterschiedlichen Bestandes-Alters und 2 humusarme Sauer-Braunerden (Buche, Fichte) in unmittelbarer Nachbarschaft aus dem Göttinger Wald, zum Vergleich: 2 humusreiche saure Locker-Braunerden aus Tuff/Löβ-Mischsedimenten (loci typici) aus dem Taunus und Hunsrück. Folgende <u>Analysen-Methoden</u> der Humus-Chemie fanden Anwendung: Humus-Stoffgruppen-Fraktionierung (n. SCHLICHTING-BLUME), Bestimmung von Cellulose, Uron- und Pentose-Derivaten, N-Fraktionierung, Bestimmung freier und hydrolysierbarer Kohlenhydrate, Aminosäuren und aliphatischer organischer Säuren.

Ergebnisse

Humus-Stoffgruppen: Unterschiede zwischen Rendsinen und Sauer-Braunerden bestehen besonders in der durch Polymerisation und Depolymerisation beherrschten Gruppe "extrahierbare Huminstoffe", bestehend aus: aggressiven Fulvosäuren, Fulvosäuren und Huminsäuren. Bei den Rendsinen ist das Polymerisations-Gleichgewicht nach rechts, bei den Sauer-Braunerden nach links verschoben. Dadurch ist bei letzteren eine Begünstigung des Huminstoff-Abbaues gegeben. Bei den Sauer-Braunerden scheint die Inkorporation von oxyphenolischen Huminstoffen in den Mineral-Körper zu erheblichen Anteilen in Form der Einwaschung von "aggressiven Fulvosäuren" stattzufinden, deren Polymerisation selbst in Tiefen bis 30 cm stark behindert ist. Eine ähnliche relative Anreicherung geschieht bei einem Teil der Streustoffe; Humine, soweit aus früheren Perioden, z.B. mit Gras-Vegetation, vorhanden, werden von oben nach unten abnehmend abgebaut.

Cellulose, Uron- und Pentose-Derivate: Die C-Mengen an Cellulose betragen ca. 7 - 11%, die der Uronsäuren und Uronide 11 - 20%, die der Aminosäuren bis zu 6,4%, die der Hexosamine bis zu 5,8% des organischen Kohlenstoffs. Bezogen auf die "Streustoffe" der Humus-Stoffgruppen-Analyse beträgt der CelluloseAnteil in den Rendsinen rund 50%, in den sauren Locker-Braunerden 32 - 43%, in den Sauer-Braunerden des Göttinger Waldes 27%. Der Rest wird von den Uronsäuren und Uroniden gestellt - mit Ausnahme der Sauer-Braunerden des Göttinger Waldes, bei denen 30 -42% der "Streustoffe" von Pentosen und Pentose-Derivaten eingenommen werden, die hier ca. 8 - 13% des organischen Gesamt-C liefern. Der Lignin-Anteil in den untersuchten mineralischen Oberböden ist zu vernachlässigen.

Wie bei den aggressiven Fulvosäuren kann auch sowohl bei der Cellulose, als auch bei den Uronsäuren und Pentosen eine infiltrative Anreicherung im oberen Mineral-Körper der Sauer-Braunerden und sauren Locker-Braunerden nachgewiesen werden. Es läßt sich berechnen, daß bei den Rendsinen eine partielle Koppelung der Cellulose mit den Huminstoffen vorliegt.

Die Unterschiede zwischen den Rendsinen und Sauer-Braunerden (weniger den sauren Locker-Braunerden) bestehen, abgesehen von der bei den letzteren vorhandenen Einwaschung von Substanzen, besonders in den relativen Anteilen an Cellulose, Uron- und Pentose-Derivaten am Gesamt-C. Bei den Sauer-Braunerden ist gegenüber den Rendsinen der Anteil an Cellulose und Uronsäure-Derivaten zugunsten der Pentose-Derivate erheblich reduziert.

Bei den hier angewendeten Analyse-Verfahren lieβ sich die Koppelung von Uronsäuren an die "aggressiven Fulvosäuren" und "Fulvosäuren" nicht nachweisen. Aus früheren Untersuchungen natürlicher wässriger Bodenextrakte (LORENZ, 9) der Sauer-Braunerden geht jedoch hervor, daβ die mobile wasser-extrahierbare Fulvosäure-Fraktion zu ca. 50 Gew.% mit den Uronsäuren gekoppelt ist. Stickstoff-Fraktionierung: Die Rendsinen weisen gegenüber den Sauer-Braunerden und sauren Locker-Braunerden einen hohen Anteil an (heterozyklischem) Rest-N (der Huminsäuren und Humine) auf. Diese Rest-N-Fraktion verhält sich analog den Fraktions-Mengen der Huminsäuren und Humine. An Standorten, an denen das Gleichgewicht zu höherpolymeren Huminstoff-Strukturen verschoben ist, steigt der Rest-N, dagegen ist bei den Profilen mit einer Gleichgewichts-Verschiebung nach links zum Fulvosäure-Komplex hin bei der N-Fraktionierung eine Zunahme des Amid-, Aminosäure- und Hexosamin-N zu beobachten.

Die hohen Anteile an Hexosamin-N in den obersten Abschnitten des Mineral-Körpers weisen auf eine starke Beteiligung der Pilze (Chitin.) an den Umwandlungs-Prozessen hin.

Das C/N-Verhältnis der Feinsterde, d. h. der von groben Bio-Resten befreiten organischen und mineralischen Feinsubstanz liefert dagegen keinen Unterscheidungs-Maβstab.

Freie und hydrolysierbare Kohlenhydrate, Aminosäuren und organische Säuren: Die absoluten und relativen Mengen dieser Substanzen sind so gering, daβ sie nicht in die Mengen-Darstellung der Abschnitte 4.1 und 4.2 aufgenommen zu werden brauchten. Nichtsdestoweniger können sie als Standorts-Indikatoren dienen.

<u>Kohlenhydrate</u>: Das Verhältnis freier zu gebundenen Kohlenhydraten beträgt größenordnungsmäßig 1 : 20. Bei den Rendsinen liegen jedoch keine freien Kohlenhydrate vor. Die auf den organischen Gesamt-Kohlenstoff bezogenen gebundenen Kohlenhydrat-Mengen betragen bei ihnen nur rund 1/2 bis 1/3 der Mengen in den benachbarten Sauer-Braunerden. Bei letzteren ist infiltrative Anreicherung und eventuelle Koppelung der Kohlenhydrate an Al- und Fe-reiche Mineral-Oberflächen wahrscheinlich. Hinsichtlich der Kohlenhydrat-Verteilung wurde keine Standorts-Spezifität festgestellt.

<u>Organische Säuren</u>: Die absoluten Mengen freier Säuren sind allgemein etwa 5-mal so hoch wie die der freien Kohlenhydrate. Das Verhältnis frei : gebunden ist etwa 1 : 1 (Fehlen von stabilen Fixierungs-Möglichkeiten im Vergleich zu den Kohlenhydraten). Unterschiede machen sich weniger in der Mengen-Verteilung der Säure-Arten als in der Relation gebunden : frei bemerkbar, doch läßt sich keine Abhängigkeit vom Bodentyp erkennen. Auch hier läßt sich bei den Braunerden eine Anreicherung durch Einwaschung in den Unterboden nachweisen.

Aminosäuren: Die absoluten Mengen und das Mengen-Verhältnis frei : gebunden sind ähnlich den Kohlenhydraten. Zwischen den einzelnen Standorten sind in Bezug auf das Verteilungs-Spektrum der einzelnen Aminosäuren, das Verhältnis frei : gebunden und die Tiefenfunktion (keine infiltrative Verlagerung in den Braunerden) keine meβbaren Unterschiede vorhanden.

6 AUSBLICKE

Der grundsätzliche Unterschied zwischen den sauren Standorten - soweit diese nicht durch besondere Sorbentien (z. B. Tuff-Verwitterungs-Produkte) gekennzeichnet sind - und den Rendsinen besteht offensichtlich im folgenden: Bei den Rendsinen werden infolge intensiver biologischer Durchmischung alle organischen Stoff-Komponenten der Streu gleichmäßig dem Mineral-Substrat beigemischt. Bei der biologischen Umsetzung kommt es zu einer relativen Anreicherung höher-polymerer Huminstoffe, bedingt durch das an Ca⁺⁺-Ionen reiche neutrale Reaktions-Milieu. Bei den sauren Braunerden findet die Beimischung organischer Substanz zum Mineral-Körper überwiegend auf dem Wege der Infiltration statt. Dabei kommt es zu folgenden Differenzierungen: Es infiltrieren überwiegend niedermolekulare und durch Koppelung mit aliphatischen organischen Säuren gegen Polymerisation stabilisierte Oxyphenole ("aggressive Fulvosäuren", "Fulvosäuren").

Das saure Boden-Milieu beläßt das Gewicht der Polymerisations-Gleichgewichte auf der Seite niedermolekularer und daher abbau-freudiger Oxyphenole. Die Ursachen sind unter drei Aspekten zu sehen:

- Die geringe mikrobielle Aktivität verleiht den Oxyphenol-Uronsäure-Koppelungs-Produkten eine relativ lange Lebensdauer.
- Der Mangel an Ca-Ionen und die hohe H-Ionen-Konzentration unterbinden den Aufbau stabiler Humusstoffe.
- 3. Das reichlich vorhandene Al-Ion übertrifft zwar das Ca in seiner Eignung als komplexierbares Ion, es kann jedoch nicht wie das Ca die biologische Humifizierung unterstützen. Auf der anderen Seite

kann es auch nicht wie das Fe durch Valenz-Wechsel im sauren Milieu die abiologische Humifizierung (Oxidation) einleiten. In dieser Hinsicht sind diejenigen sauren Locker-Braunerden bevorteilt, die wie die Hunsrück-, Taunus- und Vogelsberg-Braunerden einen hohen Gehalt eisenreicher Magmatite aufweisen.

Ferner infiltrieren neben Uronsäuren, anderen aliphatischen organischen Säuren und Cellulose-Cosolvaten auch Hexosen und Pentosen, für die es offenbar im sauren Al- und Fe-reichen Unterboden stabile Fixierungs-Möglichkeiten gibt. Die relative Erhöhung dieser Anteile gegenüber den gefärbten höher-polymeren Oxyphenolen muß als Ursache der "Helligkeit" saurer Braunerde A_h -Horizonte gegenüber den kalkhaltigen Mull- A_h -Horizonten (bei gleichen Humus-Gehalten) angesehen werden. Dagegen stellt die gegenüber den Rendsinen vorhandene gering-mächtige Humus-Auflage offenbar ein Rückhalte-Filter für Lignin, höher-polymere und polymerisations-freudige Oxyphenole und auch Aminosäuren dar.

Will man weitere Untersuchungen über die ökologischen Ursachen der Unterschiede von "Kalk-Mull" und "Sauer-Humus"-A_h-Horizonten durchführen, so scheint es geraten, zunächst nach den Bedingungen für die Boden-Fauna zu suchen, die in einem Falle eine mechanische Durchmischung ermöglicht, im anderen Fall dagegen ausschließt. Der andere Schritt muß in Richtung auf die biologische Untersuchung jener Grenzzone zwischen Auflage-Humus und saurem Mineral-Substrat getan werden. Hier gibt es offensichtlich eine biologisch-chemische Abbau-Differenzierung der Streu- und Auflage-Humus-Substanz, die zu einer relativen Begünstigung nicht gefärbter, infiltrationsfähiger Humus-Bestandteile führt. Die relative Anreicherung von Hexosaminen in dieser Schicht

läßt vermuten, daß diese Differenzen eine Folge vorwiegend pilzlicher Abbau-Aktivität sind. Diese Organismen scheinen befähigt, zusammen mit der vom Mineral-Substrat her bedingten Verschiebung der Polymerisations-Gleichgewichte zu abbaufähigen niedermolekularen Oxyphenolen, die Akkumulation dunkler Huminstoffe im A_h -Horizont stark einzuschränken bzw. früher akkumulierte Huminstoffe abzubauen und dadurch die im A_h -Horizont vorhandenen Gleichgewichts-Humusmengen niedrig zu halten.

Gewisse Ausnahmen von dieser Regel machen diejenigen sauren Standorte, an denen eisen-, aluminium- und allophan-reiche Verwitterungs-Produkte von Magmatiten den Mineral-Körper saurer Locker-Braunerden bilden. Trotz gleicher Differenzierungs-Tendenzen der organischen Substanz, wie in den Sauer-Braunerden aus Lössen und Sanden, zeigt sich hier eine starke Humus-Akkumulation, die vermutlich auf ein spezifisches Fixierungs-Vermögen des Mineral-Körpers zurückzuführen ist.

Für kommende Untersuchungen wäre es wichtig, in Fortführung des Vergleichs Rendsina \leftrightarrow Sauer-Braunerde nun auch die in der Einleitung dargestellte Weiterentwicklung zu den Podsolen hin stoffgruppen-analytisch zu charakterisieren. Es scheint die Möglichkeit zu bestehen, daß sich die bei der Sauer-Braunerde angedeuteten Tendenzen der Einwaschung in den Mineral-Körper und der selektiven Retention und Katabolisierung von Stoffen in der Humus-Auflage verstärkt fortsetzen.
7 LITERATURVERZEICHNIS

Carbohydrates in a cold water 1 Alvsaker, E. Milchelsen, K. extract of a pine forest soil Acta chem. Scand. 11, 1794 - 1795 2 Barollier, J. Ein Ninhydrinreagenz für quantitative Aminosäurebestimmung auf Papierchromatogrammen Naturwissenschaften 42, 416, 1955 3 Bremner, J.M. Organic forms of nitrogen, in "Methods of Soil Analysis" Agronomy 9, part 2, 1238 - 1255 4 Gupta, V.C. Occurence of free sugars in soil organic matter Soil Sci. 96, 217 - 218, 1963 5 Hewitt, B.R. Spectophotometric determination of total carbohydrates Nature 181, 246 - 247, 1958 Official methods of analysis of 6 Horwitz, W. the association of official agricultural chemists 9th edition, 1960, Washington 4, D.C. 7 Chemische Abbauversuche an einer Kickuth, R. natürlichen Huminsäure. Ein Beitrag zum Strukturproblem der Huminsäuren Diss., Göttingen 1959

- 8 Linskens, H.F.
- 9 Lorenz, H.

- 10 Martin, J.P. Ervin, J.O. Shepherd, R.A.
- 11 Merck, E.
- 12 Paul, E.A. Schmidt, E.L.
- 13 Paul, E.A. Schmidt, E.L.
- 14 Riehm, H. Ulrich, B.

Papierchromatographie in der Botanik, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1959

Vergleichende Untersuchungen über die chem. Zusammensetzung natürlicher Auflage-Humusdecken nordwestdeutscher Pflanzengesellschaften im Hinblick auf deren Podsolierungseigenschaften Dipl.-Arbeit, Göttingen, 1961

Decomposition of the iron; aluminium-, zinc and copper salts or complexes of some microbial and plant polysaccharides in soil Soil Sci. Proc. Am. Soc. <u>30</u>, 196 - 200, 1966

Chromatographie Schrift der Fa. Merck AG., Darmstadt

Extraction of free amino-acids from soil Soil Sci. Proc. Am. Soc. <u>24</u>, 195, 1960

Formation of free amino-acids in rhizosphere and nonrhizosphere soil Soil Sci. Soc. Am. Proc. <u>25</u>, 359, 1961

Quantitative kolorimetrische Bestimmung der org. Substanz im Boden Landw. Forschung <u>6</u>, 173 - 177, 1954 15 Sakr, R. Untersuchungen zur Dynamik der sauren Braunerden Diss. in Anfertigung, Institut für Bodenkunde, Göttingen 16 Sattler, L. Analytische Chemie 24, 1862, 1952 Zerban, F.W. zit. nach Linskens Neue Systeme für die papierchromato-17 Scheffer, F. Kickuth, R. graphische Trennung von Kohlenhydraten Z. f. analyt. Chemie, 191, 2. Heft, 116 - 121, 1962 18 Schlichting, E. Bodenkundliches Praktikum Blume, H.P. Verlag P. Parev. Hmbg., Bln., 1966 19 Schlimme, E. Organische Verbindungen in Rhizosphäre und Phyllosphäre von Sinapis alba Diss., Göttingen, 1966 Diss. Münster, 1954, 20 Schweppe zit. nach Linskens 21 Stöhr, W.T. Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft Bd. 6, 1967 22 Waksman, S.A. Soil Sci. 33, 135, 1932 zit. nach Gupta in "Soil Biochemistry" Reuszer, H.W. 1967, Marcel Dekker Inc. New York



Gebhardt, H., King, M.-T., und Meyer, B.:

Zur Methode der Röntgenfluoreszenz-Spektralanalyse von Böden, pedo- und litho**gen**en Tonen und Gesteinen

Göttinger Bodenkundliche Berichte <u>8</u>, 63**-15**9 (1969) uat, H., King, M.-T. und Meyer, B.-

ode der Röntgenfluoreszenze von Böden, pedo- und lithogenen Tonen und Gesteinen

3odenkundliche Berichte <u>8</u>, 63-159 (1969)

RÖNT ANAL LITH	GENFLUORESZENZ-SPEKTRAL- YSE VON BÖDEN, PEDO- UND OGENEN TONEN UND GESTEINE	N
1 <u>G R</u>	UNDLAGEN	eite 66
2 <u>DI</u> <u>RF</u> <u>UN</u>	SKUSSION DER BISHERIGEN A-ANWENDUNG AUF GESTEINE D MINERALE	70
2.1 2.2 2.3	METHODEN DER DIREKTEN MESSUNG ZUMISCHUNG STARK ABSORBIERENDER SUBSTANZEN ZUMISCH-VERFAHREN	70 71 72
2.4 2.5	INTERNER STANDARD VERDÜNNUNGS- UND SCHMELZ-VERFAHREN	72 74
3 <u>UN</u> <u>NU</u> FA 3.1	TERSUCHUNGEN ZUM VERDÜN- NGS- UND SCHMELZ-VER- HREN THEORETISCHE GRUNDLAGE	75 75
3.2	VERDÜNNUNGS- UND AUFSCHLUSS-VERFAHREN 3.2.1 <u>Bestimmung aller Boden-Haupt-</u> <u>Elemente im Schmelzaufschluß-Ver-</u> dünnungs-Verfahren	87 87
	3.2.2 <u>Vereinfachte Bestimmungen im reinen</u> <u>Verdünnungsverfahren:</u> <u>Ca, Ti, Mn, Fe und andere schwerere</u> <u>Elemente in Gesamt-</u> <u>böden, Tonen und</u> Gesteinen	
	Si, Al, K in homogenen Tonen und Tonfraktionen von Böden	90

- 63 -

		3.2.3	Präparation (Mahlen und Tablet-	Seite
			tieren)	91
4	MES TUR	SBED	INGUNGEN, APPARA-	93
	4.1	ANREGUN SPEKTRA	GS-SPANNUNG, ANODEN-MATERIAL, L-LINIEN	95
	4.2	KOLLIMA	TOR	97
	4.3	ANALYSA	TOR-KRISTALLE	97
	4.4	ZÄHL-RO	HRE	97
	4.5	IMPULSH	ÖHEN-DISKRIMINATION	98
	4.6	EXTERNE	R STANDARD	101
	4.7	UNTERGR	UND-KORREKTUR	1 03
5	ANA	LYSE	N – E R G E B N I S S E	104
	5.1	REFEREN	Z-PROBEN	104
	5.2	SILIZIU	M ALS SiO2	105
	5.3	ALUMINI	UM ALS A1203	111
	5.4	KALIUM	ALS K20	116
	5.5	CALZIUM	ALS CaC	122
	5.6	TITAN A	LS TiO2	127
	5.7	MANGAN	ALS MINO	132
	5.8	EISEN A	LS Fe ₂ 03	136
6	FLU ALS	ORES MAS	ZENZ-INTENSITÄT STABFUR DEN Fe- UND	
			which were shown which was and and and the same same	

<u>K – Z E R T E I L U N G S – G R A D I N</u> B Ö D E N U N D G E S T E I N E N 141

7	F	E	H	L	Ε	R	В	Ε	R	Ε	С	H	N	U	N	G							1	42
8	Z	U	S	A	M	M	E	Ñ	F	A	S	S	U	N	G								1	54
0	т	т	m	F	D	٨	т	TI	D		v	F	D	7	F	т	C	U	M	т	C			54

Seite

Im Jahre 1913 führte MOSELEY eine systematische Untersuchung der Röntgenspektren der Elemente Calzium bis Zink durch und fand jene Gesetzmäßigkeit, wonach die reziproke wellenlänge (Frequenz) der Emissionslinien dem Quadrat der um 1 verminderten Kernladungszahl proportional ist. Er konnte zeigen, daß im Spektrum des Messings die Spektren der Elemente kupfer und Zink nebeneinander vorliegen und daß damit die chemische Zusammensetzung eines Stoffes mit Hilfe der Röntgenspektren exakt bestimmt werden kann. Dies war der erste Schritt auf dem Weg zur Anwendung der Röntgenspektroskopie zu chemisch analytischen Zwecken.

Wenn auf Atome Kathodenstrahlen, d.h. Elektronen sehr hoher Energie auftreffen, so können Elektronen aus den inneren Schalen der Atome herausgeschlagen werden. Die dadurch entstehenden lücken werden alsbald wieder durch Elektronen, die aus weiter außen liegenden Schalen in sie hineinspringen, ausgefüllt. Auf diese Weise werden charakteristische Röntgen-Spektral-Linien emittiert, die aber wegen der in der Nähe des stark geladenen Atomkerns auftretenden großen Energiedifferenzen viel kurzwelliger (10⁻¹ bis 10⁻¹Å) sind als die durch Elektronensprünge an der äußeren Schale eines Atoms bedingten Linien (10² bis 10⁵Å; vgl. 8). Ihre Wellenlängen sind zum Unterschied von denen der optischen Strahlen unabhängig von der Bindungsform des betrachteten Elementes, da die chemischen Bindungen der Atome in den Molekülen lediglich durch die äußeren Elektronen bedingt werden. Außerdem sind sie im Gegensatz zu den optischen Spektren intensiver und linienärmer und daher günstiger für Spektral-Analysen.

Die Energie der ausgesandten Strahlung ist charakteristisch für die Ordnungszahl des emittierenden Elementes sowie für den betreffenden Elektronenübergang innerhalb der Elektronenhülle des Atoms.

Nach dem Bohrschen Atommodell bestehen die Atome aus einem positiv geladenen hern und negativ geladenen Elektronen, die ihn - durch die Coulombschen Kräfte des Kerns gebunden - in alskreten Schalen unkreisen, die man, mit der innersten beginnend, mit K, L, H, N etc. bezeichnet.

Bei der lonisation des Atoms in der K-Schale hinterläßt das hinausgeschleuderte Elektron eine Lücke, die durch ein Elektron der L- oder M-Schale etc. wieder geschlossen wird. Die dabei freiwerdende Energiedifferenz der K- und L-Schale bzw. der k- und k-Schale etc. wird als K_{a} - bzw. K_{b} -Strahlung etc. emittiert oder zur weiteren lonisation verwendet. Desgleichen können L- oder M-Spektren entstehen (vgl. Abb. 1).

Von der K-Serie werden gewöhnlich nur drei Linien beobachtet: die stärkste wird als kai-, die mittlere als kai- 67 -



Abb. 1 Schematische Darstellung vom Zustandekommen der Röntgenspektren

und die schwächste als $K_{\beta1}$ -Linie bezeichnet. Die Intensitätsverhältnisse dieser Linien sind bei fast allen Elementen bemerkenswert ähnlich: $K_{\alpha1}:K_{\alpha1}:K_{\beta1}=$ 100:50:25 (vgl. 17).

Das L-Spektrum ist etwas linienreicher und besteht aus den beiden starken Linien Lx und L β_1 und einigen schwächeren Linien L β_1 , L β_3 , Lr etc. Analytisch sind fast ausschließlich die K- und L-Serien mit Wellenlängen von etwa 0, 1-12 Å wichtig (vgl. 8).

Es gibt zwei Wege zur Anregung des charakteristischen Röntgenspektrums: 1.) kann das Atom mit Elektronen beschossen werden. die durch eine hohe Spannung beschleunigt sind, oder 2.) mit Röntgen- oder Gammastrahlen bestrahlt werden. Obwohl im ersten Fall ein bedeutend intensitätsstärkeres Spektrum erzielt wird, hat

diese Methode wegen des hohen apparativen Aufwandes noch keine große Verbreitung gefunden (vgl. Elektronenstrahl-Mikrosonde 22). Der zweite Weg hat dagegen in den letzten Jahrzehnten - dank der schnellen Entwicklung der Elektronik - zur allgemein Anwendung findenden Methode der Röntgenfluoreszenz-spektralanalyse (im folgenden RFA genannt) geführt.

Die Probe wird hierbei der polychromatischen Strahlung einer Röntgenröhre ausgesetzt. Dadurch werden die einzelnen Elemente der Probe zur Emission der charakteristischen Eigenstrahlung angeregt. Diese aus mehreren Linien bestehende, sekundäre Strahlung wird an einem Analysatorkristall gebeugt und in die einzelnen Wellenlängen zerlegt. Eine Strahlung der Wellenlänge λ wird nach der Braggschen Reflexionsbedingung n $\lambda = 2$ d sin θ nur dann an den Netzebenen des Kristalls reflektiert, wenn deren Einfallswinkel gerade so groß ist, daß die Reflexionsbedingung erfüllt ist. Eine Strahlung bestimmter Wellenlänge wird nicht nur unter dem Winkel sin $\theta = \lambda/2d$ reflektiert, sondern auch unter dem Winkeln sin $\theta = 2\lambda/2d$, sin $\theta = 3\lambda/2d$ etc. Man bezeichnet diese verschiedenen Reflexionen als höhere Ordnungen der betreffenden Strahlung; die Intensität nimmt ungefähr im Verhältnis 100 : 20 : 7 : 3 für die ersten 4 Ordnungen ab (vgl. 23). Die Strahlung wird dabei um den Winkel 2 θ von der Primärrichtung abgelenkt. Mißt man diesen Ablenkungswinkel, so kann die Wellenlänge der abgebeugten Strahlung berechnet werden.

Zur quantitativen Analyse wird die Intensität der emittierten Strahlung mit einem Proportional- oder Szintillationszählrohr gemessen. Je größer die relative Intensität einer Strahlung ist, desto größer ist der Gehalt des betreffenden Elementes in der zu untersuchenden Probe.

Die Gehaltsbestimmung eines Elementes in einem Mehrkomponenten-Gemisch mit RFA ist relativ schwierig. Normalerweise lassen sich keine reproduzierbaren Werte ableiten, weil die Fluoreszenz-Intensität eines Elementes nicht proportional zu seiner Konzentration ist.

Die Fluoreszenz-Intensität eines Elementes ist nicht nur von seiner Konzentration, sondern auch von seinen Begleit-Elementen abhängig. Diese können einen Teil der primären Röhrenstrahlung, durch die die Fluoreszenz eines Elementes erzeugt wird, sowie einen Teil der Fluoreszenz-Strahlung eines Elementes absorbieren. Dadurch wird die Strahlungsintensität des Elementes je nach konzentration und Hassen-Schwächungs-Koeffizient¹⁾ der Begleitelemente unterschied-

1) Massen-Schwächungs-Koeffizient:

Ein Röntgenstrahl erfährt beim Durchgang durch die Materie infolge Absorption und Streuung einen Intensitätsverlust, der mit dem Massen-Schwächungs-Koeffizient quantitativ erfaßt wird. Da der Anteil der Streuung an der wahren Absorption sehr klein ist, wird an Stelle des Massen-Schwächungs-Koeffizienten häufig nur der Massen-Absorptions-Koeffizient verwendet, der die gewichtete Summe der von der Wellenlänge abhängigen Absorptions-Koeffizienten der einzelnen Elemente darstellt (vgl. 15, 17).

lich abgeschwächt. Doch kann die Fluoreszenz eines Elementes auch durch die Anregung der Begleit-Elemente erhöht werden, wenn die Fluoreszenz-Strahlung der Begleit-Elemente kurzwelliger bzw. energiereicher ist als die Absorptions-Kante¹⁾ des anzuregenden Elementes. Wenn aber die Strahlung eines Begleit-Elementes weit von der Absorptions-Kante des anzuregenden Elementes entfernt ist, so ist die Anregung der Begleit-Elemente zu vernachlässigen (vgl. 15).

Außerdem kann die Fluoreszenz-Intensität eines Elementes von der Korngröße und der Oberflächen-Rauhigkeit beeinflußt werden (vgl. Punkte 4.2, 4.4). Die Fluoreszenz-Intensität eines Elementes nimmt allgemein mit abnehmender Korngröße zu.

1) Absorptions-Kante:

Der Massen-Absorptions-Koeffizient eines Elementes nimmt mit zunehmender Wellenlänge zu. Die gleichmäßige Änderung des Absorptions-Koeffizienten wird an einigen Stellen, den sog. Absorptions-Kanten, sprunghaft unter-



Abb. 2 Graphische Darstellung des Massen-Absorptions-Koeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlange (schematisch)

brochen. Die Wellenlängen, bei denen die Absorptions-Kanten auftreten, sind charakteristisch für jedes Element. Die Zunahme der Absorption an den Absorptions-Kanten ist darauf zurückzuführen, daß die Anregung der charakteristischen Strahlung des Absorber-Materials. und zwar die ganze K- oder L-Serie, möglich wird (vgl. 7 und 15).

Eine Reihe von Verfahren sind entwickelt worden, welche die Abschwächung der oben erwähnten Störungseffekte zum Inhalt haben (vgl. Punkt 2).

2 <u>DISKUSSION DER BISHERIGEN</u> <u>RFA-ANWENDUNG AUF GESTEINE</u> <u>UND MINERALE</u>

Da eine Berechnung der Fluoreszenz-Intensitäten in Vielkomponentengemischen ohne programmierbare Rechenmaschinen langwierig ist (vgl. 15), wird die quantitative Analyse allgemein mit Hilfe von Eichkurven (wie in der Flammenphotometrie, Visual-Spektroskopie etc.) durchgeführt. Alle im folgenden gemachten Ausführungen beziehen sich ausschließlich auf derartige empirische Verfahren, die in der Regel dem Ziele dienen, den Einfluß von Begleit-Elementen ("Katrixeffekt" oder Inter-Element-Anregung, s. Punkt 3.1) auszuschalten.

2.1 METHODEN DER DIREKTEN MESSUNG

Die einfachste Art der quantitativen Analyse beruht auf der direkten Messung der charakteristischen Strahlung eines bestimmten Elementes am feingemahlenen, pulverförmigen oder tablettierten Probenmaterial. CHODOS und ENGEL (3) haben die RFA an 27 Amphiboliten durchgeführt und die Oxide Fe₂O₃, CaO, MgO, K2O, TiO₂ und MnO quantitativ bestimmt. Die Gesteinsproben werden solange fein gemahlen, bis die gesamte Probe bei 20facher Vergrößerung unter dem Binckular als homogenes Fulver erscheint; Messungen ergaten, daß dann der mittlere korn-Durchmesser rund 15,M beträgt und alle körner kleiner als 45,M sind.

VOLECRTH (24) empfiehlt eine RFA-Methode, bei der die Gesteinsproben äirekt gemessen werden, nachdem sie unter einer Glasscheibe gepreßt worden sind. Bei dieser Methode ist auf jeden Fall anzuraten, die Probe sehr fein zu zerreiben, evtl. unter Zusatz eines Schleifmittels wie SiC (1,12), wodurch der Korngrößeneffekt eliminiert wird. Der Einfluß unterschiedlicher Schüttung läßt sich durch Pressen des Pulvers zu Tabletten weitgehend beseitigen. Dabei sind Preßwerkzeuge mit genauer Druckregulierung zu verwenden und die Dauer des Pressens ist konstant zu halten.

71 -

Obwohl bei diesen Methoden der Korngrößeneffekt eliminiert wird, ergibt sich aufgrund unterschiedlicher mineralogischer Zusammensetzung meistens noch keine gleichmäßige Elementverteilung innerhalb des fluoreszierenden Proben-Querschnittes (s. Punkt 3.1). Elemente, die in blättchenförmigen oder anderen anisometrischen Mineralien gebunden sind, scheinen auch nach intensivstem Mahlen noch nicht gleichmäßig im Pulver verteilt zu sein. Dieser mineralogische "Heterogenitätseffekt" wird beim Pressen des Fulvers zu Tabletten noch dadurch verstärkt, daß sich blättchenförmige Kinerale senkrecht zur Druckrichtung orientieren ("Glimmer-Effekt", vgl. 24).

Berücksichtigt man außerden, daß bei der direkten Messung der Fluoreszenz-Strahlung an gemahlenen oder gepreßten Gesteins- oder Bodenproben mit erheblicher "Inter-Element-Anregung" (s. Punkt 3.1) zu rechnen ist, so scheint dieses Verfahren nur für die Analyse von Elementen, die als hebengemengteile oder in Spuren vorliegen, verwendbar zu sein (vgl. 19).

2.2 ZUMISCHUNG STARK ABSORETERENDER SUBSTANZEN

Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Komponenten ("Inter-Element-Anregung", vgl. Punkt 5.1) kann abgeschwächt werden, indem man der Probe eine stark absorbierende Substanz wie BaO, BaSC4, La203 oder K2S207 zumischt (15). ROSE, ADLER und FLANAGAN (16) haben eine RFA-Methode für Gestein entwickelt, in welcher der Matrixeffekt durch Zugabe von La₂O₃ herabgesetzt wird. Dadurch werden aber auch die absoluten Emissions-Intensitäten der zu analysierenden Strahlungen stark gemindert, besonders die der leichten Elemente wie Al und Si. Trotz der relativ hohen Si- und Al-Gehalte der untersuchten Substanzen ergeben diese Elemente nur geringe Impulsraten ihrer charakteristischen Strahlung. Elemente, die in geringer Konzentration vorliegen, sind schließlich nicht mehr erfaßbar.

2.3 ZUMISCH-VERFAHREN

Dieses Verfahren geht von der Zumischung einer bekannten Menge des zu untersuchenden Elementes aus. Gemessen werden die Intensität der Analysenlinie in der ursprünglichen Probe und in der "Zumisch-Probe". Aus der Intensitätserhöhung läßt sich die Anfangskonzentration errechnen. KÖSTER (13) hat mit dieser Methode Rb, Sr, Ba und Pb in Kaolinen und Tonen bestimmt. Das Verfahren eignet sich besonders fur die Bestimmung dieser in schwer löslicher Form ausfällbaren Elemente. Da die quantitative Ausfällung aus der Lösung nur für bestimmte Elemente und in stabilen Suspensionen der Analysen-Substanz experimentell zu verwirklichen ist, ist die Anwendbarkeit des Verfahrens begrenzt.

2.4 INTERNER STANDARD

Die Methode des "internen Standards" geht auf folgende theoretische Überlegung zurück (vgl. 23) :

han setzt der Probe ein Fremdelement in bekannter Konzentration zu und vergleicht die Intensitäten je einer Linie des zu bestimmenden und des Vergleichs-Elementes. Bei der Wahl des Standards muß darauf geachtet werden, daß die beiden zu messenden Fluoreszenz-Linien stets auf derselten Seite der Absorptionskante der verschiedenen Begleitkomponenten liegen (s. Punkt 1), damit alle Störungen sich auf beide Elemente in gleichem Maße auswirken. Durch wechselnde Mengen der Begleitkomponenten ändern sich zwar die absoluten Fluoreszenz-Intensitäten der beiden Elemente stark, doch bleibt das Intensitäten-Verhältnis gleich. Das zugesetzte Element darf nicht schon in der Probe enthalten sein. Außerdem mub der zugemischte interne Standard eine nicht zu schwache Linie in der Nähe der Analysenlinie besitzen.

Das Verhältnis der Emissions-Intensitäten Ix des zu bestimmenden und Iz des zugesetzten Elementes wird mit einer Eichmischung ermittelt. Sind Cx und Cz die entsprechenden Konzentrationen, so gilt $Ix/Iz = K \cdot Cx/Cz$; $K = Ix \cdot Cz/Iz \cdot Cx$, wenn für beide Elemente die Intensitäten geradlinig abhängig von der Konzentration sind. Mit K kann denn die Konzentration eines Gemisches berechnet werden, das unbekannte Mengen des Elementes x und bekannte Mengen des Elementes z enthält.

So gleichen LEWIS und GOLDBERG (14) bei der Bestimmung von Ba, Ti und Zn in marinen Sedimenten den Einfluß der Matrix auf die Fluoreszenz-Intensität durch Zugabe von Lanthan und Arsen als "interne Standards" aus. Die ursprünglichen Proben werden auf Korngröben <500 Mesh (37/4) gemahlen und mit 0,6 End-Gew.% As₂O₃ und 2,5 End-Gew.% Lanthantrioxid vermischt. Zur Eichung dienen synthetisch hergestellte Proben bekannten Spurengehaltes.

Die Elemente von 25 (Mangan) bis 40 (Zirkon) in Gesteinen und Mineralien wurden von WEDEPOHL (26) ebenfalls nach dem Verfahren des internen Standards bestimmt. Für die Analyse der Elemente Fe, Ni, Cu, Zn eignet sich Arsentrioxid als interner Standard und Molybdünoxid für die Bestimmung der Elemente Br, Rb, Sr, Y und Zr. Der mittlere, relative Fehler bei der Spurenbestimmung beträgt rund 3-10% und für die Eisenbestimmung rund 2,5%.

- 73 -

Erst in jüngster Zeit bestimmte SAVELLI (18) die leichten Elemente Si und Al in Gesteinen mit Hilfe dieses Verfahrens. Nach der Zugabe von SrCO3 als internem Standard wurden die Gesteinsproben mit Li₂B4O7 geschmolzen (s. Punkt 3).

Aus den oben angeführten theoretischen Überlegungen ergibt sich, daß sich das Verfahren des internen Standards besonders für Untersuchungen eignet, bei welchen in einem Gemisch nur wenige Elemente bestimmt werden sollen (vgl.15). Die Bestimmung mehrerer Elemente an ein und demselben Präparat – wie sie für bodenkundliche Untersuchungen wünschenswert erscheint – ist in den meisten Fällen nicht möglich. Es ist vielmehr notwendig, mehrere Standards beizumengen (vgl. 26).

2.5 VERDÜNNUNGS- UND SCHMELZ-VERFAHREN

hit der Anwendung "interner Standards" oder "schwerer Absorber" geht meistens eine mehr oder weniger starke Verdünnung des Probenmaterials einher. Dieser Verdünnungseffekt tritt besonders stark in Erscheinung, wenn das zu untersuchende Gesteins- oder Mineral-Pulver unter Zusatz erheblicher Mengen eines Flußmittels gleichzeitig geschmolzen wird (vgl. 16 und 18). Die Autoren führen die Ausschaltung der Inter-Elementanregung hauptsächlich auf die Wirkung des "internen Standards" bzw. auf den "schweren Absorber" zurück, ohne jedoch den mit den angewandten Verfahren vertundenen Verdünnungseffekt in Betracht zu zienen.

Es besteht jedoch gerade im "Aufschließen" und "Verdünnen" eine weitere Höglichkeit zur Konzentrationsbestimmung in Viel-komponenten-Gemischen. In den Verdünnungen ist die techselwirkung zwischen den einzelnen Komponenten durch das Verdünnungs-Mittel abgeschwächt (vgl. 15). In verdünnten Gemischen sind die Konzentrationen nahezu pro-

74

portional der Fluoreszenz-Intensität der Komponenten. Als Eichkurven ergeben sich Geraden (vgl. Punkt 3.1). So hat z.B. GUNN pulverförmige Proben mit einem Li-Carbonat-Stärke-Gemisch auf das 20fache des ursprünglichen Gewichtes verdünnt und so Elemente mit Ordnungszahlen zwischen 20 (Calzium) und 42 (Molybdän) analysiert (vgl. 15).

Das "Verdünnungs- und Aufschlußverfahren" scheint daher für die Bestimmung mehrerer Elemente an ein und demselben Präparat besonders geeignet zu sein und soll im folgenden näher untersucht werden. Dabei sollen - soweit dies notwendig erscheint - zunächst die theoretischen Grundlagen dieses Verfahrens und anschließend seine praktische Anwendbarkeit für die Untersuchung von Boden- und Gesteinsproben erörtert werden.

3 <u>UNTERSUCHUNGEN ZUM VERDÜN-</u> NUNGS- UND SCHMELZ-VERFAHREN

3.1 THEORETISCHE GRUNDLAGE

Die Wechselwirkungen bzw. Störungseffekte im Mehrkomponentengemisch können durch das Verdünnungs-Verfahren durchaus beseitigt oder zumindest abgeschwächt werden.

Bevor eine theoretisch mathematische Untermauerung des Verdünnungs-Verfahrens erläutert wird, mus noch einmal kurz auf das Prinzip der RFA und auf die für die mathematische Ableitung notwendige Nomenklatur eingegangen werden. Die Ableitungen erfolgen in der von MULLER wiedergegebenen Form, mit Ausnahme der Beispielsrechnung am Schluß dieser Ausführungen und der Gegenüberstellung zweier Gleichungs-systeme. Die Gegenüberstellung zeigt, daß mit zunehmender Verdünnung auch die Inter-Elementanregung abnimmt.

Die aus der Röntgen-Röhre ausgesandte polychromatische

Strahlung fällt mit der Intensität N_o(λ) unter dem Winkel φ auf die Probe. Die primäre Röhren-Strahlung wird in der Probe z.T. gestreut und z.T. absorbiert. Die Absorption führt zu einer stärkeren bzw. schwächeren Emission der Fluoreszenz-Strahlung der Elemente entsprechend ihren Konzentrationen C_A, C_B, C_c..... und ihren Massenschwächungskoeffizienten $\mu_A(\lambda)$, $\mu_B(\lambda)$, $\mu_C(\lambda)$



Rönigenröhre

Abb.3 Schematische Darstellung zur Berechnung der Fluoreszenz-Intensität

Die Fluoreszenz-Strahlung der k_{Λ} -Linie eines Elementes A mit der charakteristischen Wellenlänge \propto und der Intensität $N_{\Lambda}(\infty)$ wird durch die primäre Röhren-Strahlung bei dem Wellenlängenbereich zwischen der kontinuumsgrenze λ_{\bullet} des Röhren-Spektrums (Brems-Spektrums, vgl. Punkt 5.1) und der Absorptions-Kante $\lambda_A(vgl. Funkt 1)$ des Elementes A und mit dem Wahrscheinlichkeits-Faktor $\mathbb{E}_A^{(1)}$ erzeugt und bis

Wahrscheinlichkeits-Faktor bzw. Fluoreszenz-Ausbeute: Der angeregte Zustand des Ka-Niveaus führt nur mit einer gewissen wanrscheinlichkeit zur Emission der charakteristischen Fluoreszenz-Strahlung, da neben der Ka-Linie gleichzeitig die übrigen Linien der K-Serie und sog. Auger-Elektronen (Photo-Elektronen) emittiert werden. Die

zum Austritt aus der Probe von den Begleit-Elementen je nach deren Konzentrationen und Hassen-Absorptions-Koeffizienten $\mathcal{M}_A(\alpha)$, $\mathcal{M}_B(\alpha)$, $\mathcal{M}_C(\alpha)$ etc. mehr oder weniger absorbiert. Wie bereits erwähnt, kann die Fluoreszenz des Elementes A durch die Anregung der Begleit-Elemente auch erhöht werden.

Die aus der Probe entstandene Fluoreszenz-Strahlung wird gleichförmig in alle Raum-Richtungen emittiert. Der Kollimator läßt aber davon nur den Bruchteil q in Richtung Kristall unter dem Winkel ψ austreten. Dieses ausgestrahlte Fluoreszenz-Spektrum wird dann mit Hilfe eines geeigneten Analysator-Kristalls mit bekanntem Netzebenen-Abstand unter der Braggschen Formel n λ = 2d sin θ zerlegt und anschließend durch einen um den Kristall schwenkbaren Zähler registriert.

Die Grundlage des Verdünnungs-Verfahrens, durch das die Wechselwirkungen bzw. störenden Effekte in einem Mehrkomponenten-Gemisch beseitigt werden können, wird wie folgt erklärt:

Vorausgesetzt wird 1.), daß die gemessenen Elemente nicht zusätzlich durch die Begleit-Elemente zur Fluoreszenz angeregt werden, d.h. nur von der Absorptions-Wirkung der Begleit-Elemente beeinflußt werden.

2.) Die Fluoreszenz-Intensität der Elemente wird zusätzlich durch Begleit-Elemente angeregt (Herleitung nach GILLAM und HEAL, SHERMAN, RENAUD, zitiert in HÜLLER, 15; Weiterentwicklung durch Verfasser).

Fortsetzung d. Anm. 1 v. S. 14

K«-Strahlung umfaßt also nur einen Bruchteil der abgegebenen Fluoreszenz-Energie, der mit dem "wahrscheinlichkeits-Faktor" bzw. der "Fluoreszenz-Ausbeute" erfaßt wird (vgl. 15). Die Fluoreszenz-Ausbeute steigt mit zunehmender Ordnungszahl (z.B. schwere Elemente 70-90%, leichte Elemente nur 2-4%, vgl. 4).

Zu 1.):

Die Gehaltsbestimmung eines hehrkomponenten-Gemisches wird infolge der gegenseitigen, komplizierten Wechselwirkung zwischen den Komponenten am besten mathematisch in der Form eines linearen Gleichungssystems ausgedrückt. Die n Komponenten des Gemisches bedingen n Gleichungen mit n Unbekannten.

Das lineare Gleichungssystem wird mit Hilfe der Regressionsfunktion hergeleitet, deren Bedeutung kurz erläutert werden muß. bei zu vernachlässigender Interelement-Anregung gilt für die Fluoreszenz-Intensität des Elementes A im Gemisch mit dem Element B (N_A) und für die des reinen Elementes A ($N_{A \ 10C}$):

$$N_{A} = \frac{9}{\sin \psi} E_{A} \int_{\lambda_{e}}^{\lambda_{A}} \frac{C_{A}\mu_{A}(\lambda)N_{e}(\lambda)d\lambda}{C_{A}\overline{\mu}_{A}(d) + C_{B}\overline{\mu}_{B}(d)}$$
(1)
$$N_{A1co} = \frac{9}{\sin \psi} E_{A} \int_{\lambda_{e}}^{\lambda_{A}} \frac{\mu_{A}(\lambda)N_{e}(\lambda)d\lambda}{\overline{\mu}_{A}(d)}$$
(2)

und $C_A + C_B = 1$

 $q/\sin \varphi$ als Faktor, der von der Geometrie des Spektrometers abhängt; E_A als Faktor, der vom Fluoreszenz-Vermögen der Komponente A abhängt; $\overline{\mu}_A$, $\overline{\mu}_B$ nennt man den mittleren kombinierten Lassen-Absorptions-Koeffizienten der Elemente A und E. Sie setzen sich zu sammen aus dem mittleren Absorptions-Koeffizienten für die eindringende, polychromatische Strahlung und aus dem Absorptions-Koeffizienten für die austretende monochromatische Fluoreszenz:

$$\overline{\mu}_{A}(x) \cong \left\{ \underline{\mu}(\lambda) / \sin \psi \right\}_{A}$$

$$\overline{\mu}_{B}(x) \cong \left\{ \underline{\mu}(\lambda) / \sin \psi + \underline{\mu}(x) / \sin \psi \right\}_{B}$$
(3)

Drücken wir die Fluoreszenz-Intensität im Gemisch als Eruchteil der Fluoreszenz-Intensität der Reinkomponente aus und sebzen wir voraus, daß die Fluoressenz-Intensität in beiden Fällen im wesentlichen durch denselben wellenlängen-Bereich des primären Röhren-Spektrums erzeugt wird und die Schwergewichts-Wellenlänge $\overline{\lambda}$ in beiden Fällen dieselbe ist (vgl. 15), so erhalten wir:

$$\frac{N_{A}}{N_{A1cc}} = \frac{\int_{-\infty}^{A} \frac{C_{A} U_{A}(\lambda) N_{c}(\lambda) d\lambda}{\int_{-\infty}^{\lambda_{A}} \frac{U_{A}(\lambda) N_{c}(\lambda) d\lambda}{\overline{U_{A}(\lambda)} + C_{B} \overline{U_{B}(\lambda)}}}{\int_{-\infty}^{\lambda_{A}} \frac{U_{A}(\lambda) N_{c}(\lambda) d\lambda}{\overline{U_{A}(\lambda)}}}{\overline{U_{A}(\lambda)}} \simeq \frac{\frac{C_{A} U_{A}(\overline{\lambda}) N_{c}(\overline{\lambda})}{U_{A}(\lambda) + C_{B} \overline{U_{B}(\lambda)}}}{\frac{U_{A}(\overline{\lambda}) N_{c}(\overline{\lambda})}{\overline{U_{A}(\lambda)}}} \frac{\frac{C_{A} U_{A}(\overline{\lambda}) N_{c}(\overline{\lambda})}{\overline{U_{A}(\lambda)}}}{\overline{U_{A}(\lambda)}} \frac{\frac{C_{A} U_{A}(\lambda) + C_{B} \overline{U_{B}(\lambda)}}{\overline{U_{A}(\lambda)}}}{C_{B} = 1 - C_{A}}$$

$$\frac{N_{A}}{N_{A1cc}} = \frac{C_{A}}{C_{A} + (1 - C_{A}) \overline{U_{B}(\lambda)}}} \frac{C_{A} U_{A}(\lambda)}{\overline{U_{A}(\lambda)}} = \frac{C_{A}}{C_{A} + (1 - C_{A}) Y_{AB}}}$$

$$(T_{AB} = \text{Regressionskoeffizient} = \overline{U_{B}(U)}$$

Für die Fluoreszenz-Intensität des Elementes A im Gemisch mit mehreren Begleit-Llementen A, E, C, D.... gilt ebenfalls:

$$N_{A} = \frac{\varphi}{\sin \varphi} E_{A} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{C_{A} U_{A} (N N_{c} W d\lambda)}{C_{A} \overline{U}_{A} (x) + C_{B} \overline{U}_{B} (x) + C_{c} \overline{U}_{c} (x) + C_{D} \overline{U}_{D} (x) + \cdots}$$
(4)

In gleicher Weise und mit gleicher Vorausstaleng wie in den vorhergehenden Fällen wird im folgenden die Fluoreszenz-Intensität des Elementes A, das mit den begleit-Elementen E, G, D.... gemischt ist, verglichen mit der Intensität des reinen Elementes A.

$$\frac{N_{A}}{N_{A + cont}} = \frac{\frac{2}{\sin \psi} E_{A} \int_{\lambda_{e}}^{\lambda_{A}} \frac{C_{A} \mathcal{U}_{A}(\lambda) N_{o}(\lambda) d\lambda}{\lambda_{e} C_{A} \overline{\mathcal{U}}_{A}(\lambda) + C_{B} \overline{\mathcal{U}}_{B}(\lambda) + C_{C} \overline{\mathcal{U}}_{C}(\lambda) + C_{D} \overline{\mathcal{U}}_{D}(\lambda) + \cdots}}{\frac{2}{S_{ini} \psi} E_{A} \int_{\lambda_{e}}^{\lambda_{A}} \frac{\mathcal{U}_{A}(\lambda) N_{o}(\lambda) d\lambda}{\overline{\mathcal{U}}_{A}(\lambda)}}{\overline{\mathcal{U}}_{A}(\lambda)}$$

$$\cong \frac{C_{A} \overline{\mathcal{U}}_{A}(\lambda)}{C_{A} \overline{\mathcal{U}}_{A}(\lambda) + C_{B} \overline{\mathcal{U}}_{B}(\lambda) + C_{C} \overline{\mathcal{U}}_{C}(\lambda) + C_{D} \overline{\mathcal{U}}_{D}(\lambda) + \cdots}}$$

Aus dieser Gleichung erhalten wir für die Konzentration C_A des Elementes A:

$$C_{A} = \frac{N_{A}}{N_{A100} - N_{A}} \left(C_{B} \frac{\overline{\mathcal{U}}_{B}(\alpha)}{\overline{\mathcal{U}}_{A}(\alpha)} + C_{C} \frac{\overline{\mathcal{U}}_{C}(\alpha)}{\overline{\mathcal{U}}_{A}(\alpha)} + C_{D} \frac{\overline{\mathcal{U}}_{D}(\alpha)}{\overline{\mathcal{U}}_{A}(\alpha)} + \cdots \right)$$

Daraus folgt: Je größer die Konzentration und die entsprechenden Regressions-Koeffizienten der Begleit-Elemente sind, desto größer ist die Beeinflussung durch die Begleit-Elemente. Da die Konzentrationen der Begleit-Elemente im allgemeinen nicht bekannt sind, schreibt man für die Konzentrationen der Begleit-Elemente B, C, D..... :

$$C_{B} = \frac{N_{B}}{N_{B_{1}\infty} - N_{B}} \left(C_{A} \frac{\overline{\mu}_{A}(\beta)}{\overline{\mu}_{B}(\beta)} + C_{c} \frac{\overline{\mu}_{c}(\beta)}{\overline{\mu}_{B}(\beta)} + C_{D} \frac{\overline{\mu}_{D}(\beta)}{\overline{\mu}_{B}(\beta)} + \cdots \right)$$

$$C_{c} = \frac{N_{c}}{N_{c_{1}cc} - N_{c}} \left(C_{A} \frac{\overline{\mu}_{A}(1)}{\overline{\mu}_{c}(1)} + C_{B} \frac{\overline{\mu}_{B}(1)}{\overline{\mu}_{c}(1)} + C_{D} \frac{\overline{\mu}_{D}(1)}{\overline{\mu}_{c}(1)} + \cdots \right)$$

$$C_{D} = \frac{N_{D}}{N_{D(cc} - N_{D})} \left(C_{A} \frac{\overline{\mu}_{A}(\beta)}{\overline{\mu}_{D}(\beta)} + C_{B} \frac{\overline{\mu}_{B}(\beta)}{\overline{\mu}_{D}(\beta)} + C_{c} \frac{\overline{\mu}_{c}(\beta)}{\overline{\mu}_{D}(\beta)} + \cdots \right)$$
Die oben angeführten Gleichungen werden mit $\frac{N_{tos} - N}{N}$ multipliziert:

$$-C_{A}\left(\frac{N_{A}tco-N_{A}}{N_{A}}\right)+C_{B}\left(\frac{\overline{M}_{B}(\mathfrak{A})}{\overline{M}_{A}(\mathfrak{A})}\right)+C_{C}\left(\frac{\overline{M}_{C}(\mathfrak{A})}{\overline{M}_{A}(\mathfrak{A})}\right)+C_{D}\left(\frac{\overline{M}_{D}(\mathfrak{A})}{\overline{M}_{A}(\mathfrak{A})}\right)=0$$

$$C_{A}\left(\frac{\overline{M}_{A}(\mathfrak{B})}{\overline{M}_{B}(\mathfrak{B})}\right)-C_{B}\left(\frac{N_{B}tco-N_{B}}{N_{B}}\right)+C_{C}\left(\frac{\overline{M}_{C}(\mathfrak{B})}{\overline{M}_{B}(\mathfrak{B})}\right)+C_{D}\left(\frac{\overline{M}_{D}(\mathfrak{B})}{\overline{M}_{B}(\mathfrak{B})}\right)=0$$

$$C_{A}\left(\frac{\overline{M}_{A}(\mathfrak{A})}{\overline{M}_{C}(\mathfrak{A})}\right)+C_{B}\left(\frac{\overline{M}_{B}(\mathfrak{A})}{\overline{M}_{C}(\mathfrak{A})}\right)-C_{C}\left(\frac{Nctoo-N_{C}}{N_{C}}\right)+C_{D}\left(\frac{\overline{M}_{D}(\mathfrak{B})}{\overline{M}_{C}(\mathfrak{B})}\right)=0$$

$$C_{A}\left(\frac{\overline{M}_{A}(\mathfrak{A})}{\overline{M}_{C}(\mathfrak{A})}\right)+C_{B}\left(\frac{\overline{M}_{B}(\mathfrak{A})}{\overline{M}_{D}(\mathfrak{A})}\right)+C_{C}\left(\frac{\overline{M}_{C}(\mathfrak{A})}{\overline{M}_{D}(\mathfrak{A})}\right)=0$$

80 -

Im Verdünnungs-Zustand wird die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elementen durch das Verdünnungs-Mittel abgeschwächt, d.h. z.B. an die Stelle von $\overline{\mu}_A$ tritt $\overline{\mu}_A$ +(ω -1) $\overline{\mu}_L$ (ω = der Verdünnungsfaktor der Probe) Der Regressions-Koeffizient wird:

$$\frac{\overline{\mathcal{U}}_{A}}{\overline{\mathcal{U}}_{B}} \longrightarrow \frac{\overline{\mathcal{U}}_{A} + (\omega - 1)\overline{\mathcal{U}}_{L}}{\overline{\mathcal{U}}_{B} + (\omega - 1)\overline{\mathcal{U}}_{L}}$$

Wenn die Probe stark verdünnt bzw. der Verdünnungsfaktor sehr groß ist, werden die Regressions-Koeffizienten nahezu 1;

$$\lim_{\omega \to \infty} \frac{\overline{\mu_i} + (\omega - 1)\overline{\mu_L}}{\overline{\mu_j} + (\omega - 1)\overline{\mu_L}} \longrightarrow 1$$

Das Gleichungssystem lautet dann:

 $-C_{A}\left(\frac{N_{A100}-N_{A}}{N_{A}}\right)+C_{B} + C_{C} + C_{D} \cong 0$

$$C_{A} - C_{B} \left(\frac{N_{B100} - N_{B}}{N_{B}} \right) + C_{C} + C_{D} \cong 0$$

$$C_A + C_B - C_c \left(\frac{N_{c_1c_0} - N_c}{N_c}\right) + C_D \cong 0$$

 $C_A + C_B + C_C - C_D (\frac{N_{D100} - N_D}{N_D}) \approx 0$

Da $C_A + C_B + C_C + C_D + \dots = 1$, finden wir z.B. für die Konzentration des Elementes A:

$$-C_{A}\left(\frac{N_{A100}-N_{A}}{N_{A}}\right)+(1-C_{A})\cong 0 \quad \text{oder} \quad C_{A}\cong \frac{N_{A}}{N_{A100}}$$

Unter der Voraussetzung 1.) sind deshalb die Konzentrationen der Elemente im verdünnten Zustand proportional ihren Fluoreszenz-Intensitäten. Das Verhältnis von Fluoreszenz-Intensität und Konzentration läßt sich als eine Gerade darstellen.

Zu 2.):

Unter der Voraussetzung, daß die gesamte Fluoreszenz-Intensität des Elementes A durch ein in starkem Maße vertretenes Begleit-Element B erzeugt wird, läßt sich nach GILLAM und HEAL, SHERMAN, RENAUD folgende Gleichung aufstellen (vgl. MULLER, 15):

$$N_{A} = \frac{T}{2 \sin \varphi} E_{A} C_{A} \mu_{A}(\beta) \int_{x_{o}}^{x_{B}} \frac{E_{B} C_{B} \mu_{B}(\lambda) N_{o}(\lambda) d\lambda}{\mu(\lambda) \sin \psi} + \mu(\alpha) \sin \psi$$

$$\frac{\left[\frac{\ln(1+\mu\omega)/\mu(\beta)sin\psi}{\mu(\alpha)/sin\psi} + \frac{\ln(1+\mu\omega)/\mu(\beta)sin\psi}{\mu(\alpha)/sin\psi}\right] (5)$$

Kann man die Inter-Element-Anregung vernachlässigen, so läßt sich die (nur durch die primäre Röhren-Strahlung hervorgerufene) Fluoreszenz-Intensität des Elementes A im Gemisch mit mehreren Begleit-Elementen anstatt mit Gleichung (1) auch wie folgt beschreiben (vgl. MÜLLER, 15):

$$N_{A} = \frac{\mathcal{F}}{\sin \varphi} E_{A} C_{A} \int_{\lambda_{0}}^{\lambda_{0}} \frac{\mu_{A}(\lambda) N_{0}(\lambda) d\lambda}{\lambda_{0}}$$
(6)

Der Integrationswert der Gleichung (5) ist vorwiegend wegen des engeren Wellenlängen-Bereichs kleiner als der der Gleichung (6), deren Wellenlängen-Bereich von der Kontinuumsgrenze der Röntgenröhre λ_0 bis zur Absorptions-Kante λ_A des anzuregenden Elementes A liegt. D.h. die durch die Begleit-Elemente zusätzlich erzeugte Fluoreszenz-Intensität ist in jedem Fall kleiner als diejenige, die durch die primäre Strahlung der Röntgenröhre hervorgerufen wird. So haben z.B. GILLAM und HEAL bei der Untersuchung einer Legierung aus 80% Fe und 20% Ni bestätigt, daß in diesem Fall nur 10% der Fluoreszenz-Intensität von Eisen durch die sekundäre Strahlung des Nickels erzeugt werden (15). wenn man die beiden Gleichungen (5) und (6) einander gegenüberstellt, so findet man einen Ausdruck, der die durch die Begleit-Elemente zusätzlich erzeugte Fluoreszenz-Intensität als Bruchteil der durch die primäre Röhren-Strahlung hervorgerufenen Fluoreszenz-Intensität zeigt. Durch die Gegenüberstellung der Gleichungen (5) und (6) soll die Beispielsrechnung am Schluß dieser Ausführung ermöglicht werden.

$$\frac{N_{A}}{N_{A}} = \frac{\mathcal{U}_{A}(\beta)}{2} \cdot \frac{\int_{-\infty}^{N_{B}} \frac{E_{B}C_{B}\mathcal{U}_{B}(\lambda)N_{c}(\lambda)d\lambda}{\int_{-\infty}^{N_{A}} \frac{\mathcal{U}_{A}(\lambda)N_{c}(\lambda)d\lambda}{\mathcal{U}_{A}(\lambda)N_{c}(\lambda)d\lambda}}{\int_{-\infty}^{N_{A}} \frac{\mathcal{U}_{A}(\lambda)N_{c}(\lambda)d\lambda}{\mathcal{U}_{A}(\lambda)N_{c}(\lambda)d\lambda}}$$

 $\frac{\ln(1+\mathcal{U}(\alpha)/\mathcal{U}(\beta)\sin(\psi))}{\mathcal{U}(\alpha)/\sin(\psi)} + \frac{\ln(1+\mathcal{U}(\alpha)/\mathcal{U}(\beta)\sin(\psi))}{\mathcal{U}(\alpha)/\sin(\psi)}$

weil die Integration der beiden Gleichungen kompliziert und unnötig ist, wird nach dem Mittelwerts-Theorem der Integralrechnung von KALMAN und HELLER statt des Wellenlängen-Bereichs eine Schwergewichts-wellenlänge $\overline{\lambda}$ gewählt. Wir kommen dann zu folgendem Ergebnis:

$$\frac{N_{A}}{N_{A}} = \frac{\mathcal{U}_{A}(\beta)}{2} \cdot \frac{\left\{\frac{E_{B}C_{B}\mathcal{U}_{B}(\overline{\chi})N_{c}(\overline{\chi})}{\mathcal{M}(\overline{\chi})/\sin\psi + \mathcal{M}(\omega)/\sin\psi}\right\}(\lambda_{B}-\lambda_{c})}{\left\{\frac{\mathcal{M}_{A}(\overline{\chi})N_{c}(\overline{\chi})}{\mathcal{M}(\overline{\chi})/\sin\psi + \mathcal{M}(\omega)/\sin\psi}\right\}(\lambda_{A}-\lambda_{c})}$$

$$\frac{\left[\frac{\ln(1+M(\alpha)/M(\beta)\sin\psi)}{M(\alpha)/\sin\psi} + \frac{\ln(1+M(\alpha)/M(\beta)\sin\psi)}{M(\alpha)/\sin\psi}\right](7)$$

Die Schwergewichte der beiden Integrale liegen zwar nicht genau bei derschben wellenlänge, sind aber angenähert $\overline{X} = \overline{\lambda}$, vor allem, wenn die Absorptions-kante der Legleit-Elemente nahe an der kurzwelligen Scite der Absorptionskante des anzuregenden Elementes liegt, d.n. $N_{\rm PE} = N_{\rm A}$ (v.1. Funkt 1 - und HULLER, 15). Dacht wird $\mathcal{M}(\overline{\lambda}) \cong \mathcal{M}(\overline{\lambda})$ und $\mathbb{N}_{c}(\overline{\lambda}) \cong \mathbb{N}_{c}(\overline{\lambda})$, und die Gleichung (7) wird auf diese Art näherungsweise vereinfacht:

$$\frac{N_{A}}{N_{A}} \simeq \frac{\mathcal{M}_{A}(\beta) E_{B}C_{B}\mathcal{M}_{B}(\overline{\chi})(\lambda_{B}-\lambda_{o})}{\mathcal{Q}\mathcal{M}_{A}(\overline{\chi})(\lambda_{A}-\lambda_{o})} \cdot \left[\frac{\ln(1+\mathcal{M}(\alpha)/\mathcal{M}(\beta)\sin(\varphi)}{\mathcal{M}(\alpha)/\sin(\varphi)} + \frac{\ln(1+\mathcal{M}(\alpha)/\mathcal{M}(\beta)\sin(\varphi))}{\mathcal{M}(\overline{\chi})/\sin(\varphi)} \right] \\
\leq \frac{\mathcal{M}_{A}(\beta)E_{B}C_{B}\mathcal{M}_{B}(\overline{\chi})(\lambda_{A}-\lambda_{o})}{\mathcal{Q}\mathcal{M}_{A}(\overline{\chi})(\lambda_{A}-\lambda_{o})} \cdot \left[\frac{\ln(1+\mathcal{M}(\alpha)/\mathcal{M}(\beta)\sin(\varphi)}{\mathcal{M}(\alpha)/\sin(\varphi)} + \frac{\ln(1+\mathcal{M}(\alpha)/\mathcal{M}(\beta)\sin(\varphi))}{\mathcal{M}(\overline{\chi})/\sin(\varphi)} \right] \\
\approx \frac{\mathcal{M}_{A}(\beta)E_{B}C_{B}\mathcal{M}_{B}(\overline{\chi})}{\mathcal{Q}\mathcal{M}_{A}(\overline{\chi})} \cdot \frac{\ln(1+\mathcal{M}(\alpha)/\mathcal{M}(\beta)\sin(\varphi)}{\mathcal{M}(\overline{\chi})/\sin(\varphi)} \right] (8)$$

Aus der Gleichung (8) läßt sich entnehmen, daß die durch die Eegleit-Elemente hervorgerufene Fluoreszenz-Intensität (N_A') bei zunehmender Verdünnung stärker abgeschwächt wird als die durch die Röhren-Strahlung bewirkte Fluoreszenz-Intensität (N_A), weil der Faktor C_B (Konzentration des Begleit-Elementes B) nur im Zähler dieser Gleichung enthalten ist und folglich den Wert des Zählers bzw. N_A' besonders stark beeinflußt. Wenn durch starke Verdünnung C_B \rightarrow O, dann wird auch $N_A' \rightarrow$ O, d.h. der Wert von N_A' kann vollkommen vernachlässigt werden.

Dies möge an folgenden Beispielen erläutert werden: Ein Boden oder Gestein enthält 9% Ca (C_A = 0,09), 3% Fe (C_B = 0,03), 50% Si (C_c = 0,5)..... Dabei gilt - 85 -

C_A + C_B + C_c.... = 1. Die Probe wird mit Stärke im Verhältnis 1:10 verdünnt:

 $C_A = 0,009$, $C_B = 0,003$, $C_C = 0,05$ (Der Massen-Absorptions-Koeffizient vom Verdünnungs-Mittel Stärke kann vollkommen vernachlässigt werden, vgl. Punkt 1). Die Wellenlänge der Emissions-Linie der K-Serie von Ca und Fe beträgt:

 $\alpha = 3,3$ Å $\beta = 2,0$ Å Wir nehmen an, daß die Schwergewichts-Wellenlänge $\overline{\lambda}$ von Cak α und Fek α annähernd bei 1,8Å liegt. Der Massen-Absorptions-Koeffizient von Ca und Fe für die Wellenlänge 1,8Å ist:

 $\mathcal{M}_{\mathbf{A}}(\overline{\lambda}) = 246$ $\mathcal{M}_{\mathbf{B}}(\overline{\lambda}) = 53,7$ Der Massen-Absorptions-Koeffizient von Ca für die Wellenlänge 2Å (Wellenlänge des Begleit-Elementes Eisen) beträgt:

 $\mathcal{M}_{A}(\beta) = 326$ Die Summe der Massen-Absorptions-Koeffizienten für die wellenlängen $\alpha, \beta, \overline{\lambda}$ setzt sich dann folgendermaßen zusammen:

 $\mathcal{M}(\alpha) = C_{A}\mathcal{M}_{A}(\alpha) + C_{B}\mathcal{M}_{B}(\alpha) + C_{C}\mathcal{M}_{C}(\alpha)$ = 8,676 + 0,765 + 20,30 = 29,74 $\mathcal{M}(\beta) = C_{A}\mathcal{M}_{A}(\beta) + C_{B}\mathcal{M}_{B}(\beta) + C_{C}\mathcal{M}_{C}(\beta)$ = 2,934 + 0,219 + 6,40 = 9,55 $\mathcal{M}(\overline{\lambda}) = C_{A}\mathcal{M}_{A}(\overline{\lambda}) + C_{B}\mathcal{M}_{B}(\overline{\lambda}) + C_{C}\mathcal{M}_{C}(\overline{\lambda})$ = 2,214 + 0,161 + 4,74 = 7,10

Bei einem Eintritts-Winkel von φ = 60° und einem Austritts-Winkel von ψ = 30° ergibt sich dann:

$$\frac{N_{A}}{N_{A}} \simeq \frac{\mathcal{U}_{A}(\beta) E_{B} C_{B} \mathcal{U}_{B}(\overline{\lambda})}{\mathcal{Q}_{A}(\overline{\lambda})} \cdot \frac{\mathbb{I}_{n}(1 + \mathcal{U}(\alpha)/\mathcal{U}(\beta) \sin \psi)}{\mathcal{U}(\alpha)/\sin \psi} + \frac{\mathbb{I}_{n}(1 + \mathcal{U}(\alpha)/\mathcal{U}(\beta) \sin \psi)}{\mathcal{U}(\overline{\lambda})/\sin \psi}$$

$$\frac{N_{A}}{N_{A}} \simeq \frac{326 \cdot E_{B} \cdot 0.003 \cdot 537}{2 \cdot 246} \left[\frac{\ln(1+30/10 \cdot 1.7)}{30/1.7} + \frac{\ln(1+30/10 \cdot 1.7)}{7.1/1} \right]$$

≥ 0,1014 × EB × 0,192

≅ 0,0193 EB

Die Fluoreszenz-Ausbeute der Fe-K_N-Strahlung (E_B) ist immer kleiner als 1 (s. Punkt 3.1). Der Wert E_B beträgt bei Eisen 0,3 (vgl. 15). Daraus folgt:

 $\frac{N_{A}}{N_{A}} \cong 0,0193 \times 0,3 = 0,0057 = 5,7 \times 10^{-3}$

 $N'_A/K_A = 5.7 \times 10^{-3}$ bedeutet, daß durch die Verdünnung 1:10 die Fluoreszenz-Intensität des Elementes A, erzeugt durch die Begleit-Elemente, 5×10^{-3} mal so klein wird wie die Intensität, die durch die primäre Röhren-Strahlung hervorgerufen wird. Dieser geringe Betrag der verbleibenden Inter-Element-Anregung beeinflußt die Analysen-Ergebnisse nur innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen (vgl. z.B. Fehlerberechnung für Ca in Tab. 20).

Unter Voraussetzung 2.) kann deshalb Ná vernachlässigt werden. Die Fluoreszenz-Intensität des Elementes A ist dann proportional seiner Konzentration. Mit anderen Worten, die Fluoreszenz-Intensität des Elementes A wird bei starkem Verdännungs-Zustand von den Anregungsfaktoren der Eegleit-Elemente nicht oder nur minimal beeinflußt. Das Verhältnis von Fluoreszenz-Intensität und Konzentration läßt sich also als eine Gerade darstellen.

- 86 -

3.2 VERDÜNNUNGS- UND AUFSCHLUSS-VERFAHREN

Theoretisch nimmt die Genauigkeit der Messung mit steigendem Verdünnungsgrad zu (s. Punkt 3.1). Einer beliebigen Erhöhung des Verdünnungs-Zustandes sind jedoch durch die Nachweis-Empfindlichkeit der Röntgen-Spektrometer insbesondere bei der Bestimmung der leichten Elemente (s. Punkt 3.1) Grenzen gesetzt. Es ist daher zunächst notwendig, den optimalen Verdünnungsgrad zu finden. Als optimal muß hier ein Verdünnungsgrad gelten, der hoch genug ist, um einerseits eine lineare Beziehung zwischen der Konzentration eines bestimmten Elementes und der dazugehörigen Fluoreszenz-Intensität zuzulassen, der aber anderseits niedrig genug ist, um eine genaue Bestimmung von in Spuren vorkommenden oder leichten Elementen zu erlauben.

Abb. 4 zeigt die Intensität der FeK«-Strahlung einiger Standard-Proben bei verschiedener Verdünnung mit pulverförmiger Stärke (Merck 1252). Es zeigt sich, daß bei einer Verdünnung von 1:10 bereits eine lineare Beziehung besteht. Für alle folgenden Untersuchungen wird daher dieses Verdünnungsverhältnis gewählt.

Bei der Bestimmung der Elemente Si, Al und K hat sich jedoch in vielen Fällen das Verdünnungsverfahren allein nicht als ausreichend zur Beseitigung der Interelement-Anregung erwiesen (mineralogischer Heterogenitätseffekt, s. Punkt 2.1). Lediglich in den untersuchten Tonfraktionen (einheitliche mineralogische Zusammensetzung !) läßt sich auch der Anteil dieser drei Elemente im reinen Verdünnungsverfahren exakt ermitteln. Sollen die drei genannten Elemente – zusammen mit den Elementen Ca, Ti, Mn und Fe – auch in Gesamtböden und Gesteinen bestimmt werden, so ist die kombination des <u>Verdünnungsverfahrens</u> mit einem <u>Schmelzaufschlus</u> erforderlich. Für die Durchführung der Analysen ergeben sich dazu zwei methodische Wege:



Abb. 4

4 Beispiel für die Intensitäts-Konzentrations-Beziehung für Fe₂O₃ bei 5 Verdünnungsstufen (Stärke)

3.2.1 <u>Bestimmung aller Boden-Haupt-Elemente</u> im Schmelzaufschluß-Verdünnungs-Verfahren

Ein Gewichtsteil der fein gemahlenen Probe (vgl. Punkt 3.2.3) wird mit 4 Gewichtsteilen Li₂B₄O₇ in einer Platinschale gemischt und gewogen. Die Platinschale muß groß genug sein, damit beim Entweichen gasförmiger Bestandteile während des langsamen Erhitzens keine Substanz durch Überquellen verloren geht. Außerdem sollte der Boden der Platinschale möglichst glatt und so groß sein, daß sich die Schmelzperle nach dem Abkühlen quantitativ aus der Schale entfernen läßt.

Die Schale wird in den Muffelofen gestellt, dessen Temperatur unter 300°C liegen muß. Es wird etwa 30 min. lang auf 1000°C aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur soll eine dünnflüssige, klumpenfreie Schmelze vorliegen. Alle in der Schale befindlichen Schmelzkugeln müssen durch Kippen und Drehen der Schale zu einer einzigen flächenhaften Schmelzperle vereinigt werden. Die Schale wird dann sofort vom Gefäßboden her mit kaltem Wasser abgeschreckt. Dadurch zerspringt die Schmelzperle und wird vom Gefäßboden gelöst, so daß sie quantitativ aus der Schale entfernt und gewogen werden kann. Um den beim Schmelzvorgang entstandenen Gewichtsverlust auszugleichen, wird eine dcm Glühverlust entsprechende Wenge reine Borsäure (Merck 165, vgl. 16) eingewogen (wiederherstellung des ursprünglichen Probe-Schmelzmittel-Verhältnisses).

Das Gemisch von Proben-Schmelze und zusätzlicher Borsäure wird in den Achatmörser einer Kugelmühle überführt, mit einem Achat-Pistill in etwa 1mm große Bruchstücke zerschlagen und ca. 1 Std. mechanisch intensiv zermahlen. Von dieser homogenen Mischung wird 1g entnommen, mit 1g Stärke versetzt (zusätzliche Verdünnung = 1:1) und in einem Achatmörser von Hand homogen vermischt. Dann wird die Probe in der in kapitel 3.2.3 beschriebenen weise tablettiert und gemessen.

Die in einem zusätzlichen Hand-Arbeitsgang beigemengte Stärke dient nicht nur zur Verdünnung der Probe, sondern gleichzeitig auch als Bindemittel, durch das die Haltbarkeit der Tabletten erhöht wird. Bei niedrigerem Press-Druck (~2 t/cm²) ergibt jedoch auch schon die reine feinstgemahlene Boratschmelze (1 Gewichtsteil der feingemahlenen Probe und <u>9</u> Gewichtsteile Li₂E₄O₇, Glühverlust-Korrektur durch Borsäure, s.o.) ohne Zusatz von Stärke ausreichend haltbare Tabletten. Man kann also den zusätzlichen Hand-Arbeitsgang der Stärkebeimischung einsparen. Allerdings erweisen sich diese Tabletten als leichter zerbrechlich besonders bei zahlreichen Mess-Wiederholungen.

3.2.2	Verei	infa	achte	e Be	estin	mungen	im re	inen							
	Verdi	Verdünnungsverfahren:													
	Ca, 1	Fi,	Min,	Fe	und	andere	schwe	rere	Ele-						
					ment	te in Ge	esamtb	öden	2						
					Tone	en und (Gestei	nen							
	Si, I	Al,	K		in h	nomogene	en Ton	en u	nd						
					Toni	raktion	nen vo	n Bö	den						

Bei der Bestimmung von Ca, Ti, Mn und Fe sowie anderen schwereren Elementen erweist sich das reine Verdünnungs-Verfahren als ausreichend zur Beseitigung störender Matrixeffekte. Das gleiche gilt für die Bestimmung von Si, Al und k, wenn diese Elemente in den mineralogisch relativ einneitlich zusammengesetzten Tonfraktionen gebunden sind (vgl. Punkt 3.2). Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich ein zweiter einfacherer methodischer Weg: Die feingemahlene Probe (vgl. Punkt 3.2.3) wird mit 9 Gewichtsanteilen Starke im Hörser von Hand homogen gemischt

und - wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben - tablettiert.

3.2.3 Präparation (Mahlen und Tablettieren)

Beseitigung des Korngrößeneffekts durch Mahlen:

Um die in Kapitel 2.1 bereits beschriebenen Störeffekte, nämlich die unterschiedliche Korngrößenzusammensetzung und den mineralogischen Heterogenitäts-Effekt zu vermindern, werden die zu untersuchenden Boden-, Ton- und Gesteinsproben zunächst in einer Kugelmühle 1 Std. lang fein gemahlen. Diese feingemahlenen Substanzen werden bei Verdünnung mit Stärke bzw. Li₂B407 ein zweites Mal von Hand gemahlen.

Der Einfluß der Korngröße auf die Fluoreszenz-Intensität pulveriger Substanzen wurde eingehend von CLAISSE und SAMSON sowie von KOPINECK und SCHMITT (zit. in MÜLLER, 15) untersucht. Gemahlene Gesteins- und Bodenproben stellen "heterogene Pulver" dar, d.h. sie bestehen aus Körnern unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung. Bei grobkörnigen Pulvern sind die einzelnen Körner im Vergleich zur wirksamen Eindringtiefe der Röntgenstrahlen (~100,U, vgl. 15) so groß, daß nur die unterste Kornschicht und wenige Körner zur Fluoreszenz angeregt werden. In diesem Falle ist die Fluoreszenz-Intensität proportional der Anzahl der getroffenen Körner einer bestimmten chemisch einheitlich zusammengesetzten Kornart.

Durch intensives Mahlen werden die einzelnen Körner so klein (<36,4, s.u.), daß die Röntgenstrahlen auf ihrem Weg zahlreiche Körner durchqueren und mehrere hintereinander liegende Kornschichten zur Fluoreszenz anregen. Daher wird die Fluoreszenz-Intensität der Elemente in feingemahlenen Pulvern nicht von der Korngrößen-Verteilung, sondern nur von den Begleit-Elementen beeinflußt. Nach MÜLLER nähert sich auch der Wert des mittleren Absorptions-Koeffizienten den in homogenen Pulvern ermittelten Werten. Der Zusammenhang zwischen Fluoreszenz-Intensität und Konzentration ist daher ebenfalls den Verhältnissen in homogenen Pulvern analog.

Vereinheitlichung der Packungsdichte und Beseitigung von Oberflächenrauhigkeit durch Tablettenherstellung

Die feingemahlene, verdünnte und homogenisierte pulverförmige Probe kann in vielen Fällen direkt zur Messung. herangezogen werden. Wegen der im locker geschütteten Pulver vorliegenden unterschiedlichen Packungsdichten und Oberflächen-Rauhigkeiten ergeben sich jedoch häufig unregelmäßige Abschwächungen der Fluoreszenz-Intensitäten, die besonders bei der Bestimmung leichterer Elemente wie Si, Al, K und Ca zur Verfälschung der Analysen-Ergebnisse führen. Außerdem nimmt aufgrund der Absorption durch Luft, durch Mylar-Folien (Fenster von Probenhalter und Kamera) und durch das Zählrohr-Fenster die Nachweis-Empfindlichkeit im langwelligen Strahlungs-Bereich stark ab.

Die Absorptionsverluste in der Luft lassen sich jedoch durch Evakuieren der Kamera stark vermindern, beim Ca z.B. um den Faktor 10 (vgl. 26). Um auch die Absorption an den Mylar-Folien zu verhindern, sind in der Regel Durchflußzählrohr und Proben "folienfrei" in den Vakuumspektrographen selbst eingebaut. Die folienfreie Probenhalterung läßt sich – ebenso wie die Beseitigung unterschiedlicher Packungs-Dichten und Oberflächen-Rauhigkeiten – durch Tablettierung der Proben erreichen. Die Proben-Tabletten werden meistens in einer hydraulischen Presse mit Stempel und Matrize hergestellt (vgl. 24, 27).

Die Angaben über den anzuwendenden Pressdruck schwanken zwischen 0,25 (27), 2,0 (24), 2,5 (18) und 3,5 t/cm² (16). Nach VOLBORTH (vgl. 24) beeinflußt ein Pressdruck zwischen 0,7 und 2,0 t/cm² die SiKx-Strahlungs-Intensität nicht. Die Festigkeit der Tabletten steigt mit zunehmendem Pressdruck und bei Zugabe geringer Mengen eines "Bindemittels",
z.B. einiger Tropfen Wasser zum reinen Gesteinspulver (vgl. 24).

Im vorliegenden Falle wurden die feingemahlenen und mit Stärke verdünnten Proben bei Drucken von 4,9 t/cm² gepreßt. Die Stärke wirkt dabei gleichzeitig als Bindemittel. Die hergestellten Tabletten haben einen Durchmesser von 28,1 mm und sind in Messingringe als Matrizen eingefaßt. Die oben angegebenen sieben Elemente (vgl. Punkt 5) konnten mit diesem Verfahren an ein und derselben Tablette bestimmt werden.

4 MESSBEDINGUNGEN, APPARATUR

Das nachstehende Bild (Abb. 5) zeigt schematisch den Aufbau der verwendeten Meßanlage (Müller Mikro 111 mit Röntgen-Spektrometer).

Die primäre Strahlung einer Röntgenröhre regt die Elemente in der Probe zur Emission der charakteristischen Fluoreszenz-Strahlung an. Diese Sekundärstrahlung wird an einem Analysatorkristall reflektiert und nach der Wellenlänge zerlegt, wobei ein Zählrohr die Fluoreszenz-Intensität des entsprechenden Elementes bei einem bestimmten Ablenkungswinkel registriert. Die Röntgenröhre emittiert ein polychromatisches Brems-Spektrum, dessen kurzwellige Grenze λ_{\circ} durch die angelegte Hochspannung gegeben ist. Beim Erhöhen der Spannung steigt die integrierte Gesamtintensität etwa mit dem Quadrat der Spannung I \approx i(V - V)². Gleichzeitig verschieben sich sowohl λ_{\circ} als auch das Intensitäts-Maximum nach kleineren Wellenlängen hin entsprechend der Formel:

$$\lambda_{\bullet} = \frac{hc}{eV} = \frac{12,40}{V} ,$$

wobei V die Spannung zwischen Anode und Kathode, e die Elektronenladung, h die PLANCKsche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit bedeuten (vgl. 7, 23).



Abb. 5 Schematische Darstellung der Röntgenfluoreszenz-Anlage (Hüller Hikro 111)

4.1 <u>ANREGUNGS-SPANNUNG, ANODEN-MATERIAL, SPEKTRAL</u> LINIEN

Theoretisch wäre also eine möglichst hohe Anregungsspannung am günstigsten, da die Röntgenröhren dann - unabhängig vom Anoden-Material - mehr energiereiche kurzwellige Strahlung liefern. Es hat sich jedoch gezeigt, daß außer dem Brems-Spektrum auch die charakteristische Strahlung der verschiedenen Anoden-Materialien entscheidend zur Erzeugung der Fluoreszenz-Strahlung beiträgt (vgl. 15). Die charakteristische Strahlung der Röntgenröhre sollte deshalb möglichst dicht an der kurzwelligen Seite der Absorptions-Kante der zu bestimmenden Elemente liegen. Die Wahl eines geeigneten Anoden-Materials führt deshalb meistens zu einer wesentlichen Steigerung der Fluoreszenz-Ausbeute und Meßgenauigkeit. Als weiterer Gesichtspunkt ist natürlich zu berücksichtigen, daß die Linien der Röhren-Strahlung nicht mit der zur Hessung herangezogenen charakteristischen Strahlung der zu bestimmenden Elemente koinzidieren darf. Die zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Elemente benutzten Anoden-Materialien und Anregungs-Spannungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die leichteren Elemente Si, Al, K und Ca wurden - um möglichst hohe Linien-Intensitäten zu erreichen - mit einer Cr-Röhre, die schwereren (Ti und Fe) mit einer Au-Röhre angeregt. Wegen der Koinzidenz der MnKa-Linie mit Aul 65, Aul/7 wurde für die Mn-Bestimmungen außerdem eine W-Röhre verwendet.

Da die Leistung des Generators (Hüller Hikro 111) und der für die Untersuchung verwendeten Röhren auf 1000 Watt begrenzt ist, ließen sich die bodenkundlich wichtigen Elemente Na und Eg (Ordnungszahlen 11 bzw. 12) nicht menr exakt bestimmen. Voruntersuchungen haben außerdem Gezeigt, daß bei der Bestimmung dieser in geringerer Konzentration vorkommenden leichten Elemente ein Verdünnungsgrad von etwa 1:5 als optimal anzusehen ist (vgl. Funkt 3.2).

Ele- ment	Char. Stra.	20	Anoden- mater.	Anal. Krist.	Vak. zust. (Torr)	Schw. wert (Skt)	Fenst. (Skt)	Kolli- mator	Zähl- rohr	20 Unter- grund
Al	Κα	66,60	Cr 50KV 20mA	Gips	5×10 ⁻¹	180	280	Grob	Fl.C. (1650V)	68,60
Si	Ka	55,95	Cr 50KV 20mA	Gips	5×10'	270	290	Grob	F1.C. (1650V)	58,00°
K	K "	28,51	Cr 40KV 20mA	Gips	5×10 ⁻¹	350	500	Fein	F1.C. (1650V)	31,00°
Ca	K.,	25,56	Cr 40KV 20mA	Gips	5×10 ⁻¹	450	450	Fein	F1.C. (1650V)	27 , 50°
Ti	Kx	86,25	Au 40KV 20mA	LiF	5×10'	70	270	Grob	Sc.C. (830V)	88,60
Mn	K,	62,90	W 40KV 20mA	LiF	760	70	330	Fein	Sc.C. (830V)	66 , 50°
Fe	K _λ	57,50	Au 20KV 6mA	LiF	760	110	280	Grob	Sc.C. (830V)	60,00

Tab. 1 Meßbedingungen für die sieben untersuchten Elemente

Fl.C. = Durchflußzähler (Gasgemisch: 10% Argon, 90% Methan)
Sc.C. = Szintillationszähler

1 96

4.2 KOLLIMATOR

Der Kollimator dient der Erzeugung eines möglichst parallelen Strahlen-Bündels. Je länger und je feiner die Kollimatoren sind, desto geringer ist die Divergenz des ausgesonderten Strahlen-Bündels und desto besser ist die spektrale Auflösung. Um so schwächer ist aber auch die Intensität. Für die Bestimmung der schwereren Elemente – wie Mn, Fe, Ti, Ca und K – empfiehlt sich ein Fein-Kollimator, weil die Intensität der relativ kurzwelligen Fluoreszenz-Strahlung dieser Elemente hoch genug ist, um durch stärkere Einengung ein höheres Auflösungsvermögen zu erreichen. Für die Bestimmung der leichteren Elemente wie Al und Si muß dagegen wegen der geringen Strahlungsintensität (langwellige, "weiche" Strahlung !) der Grob-Kollimator eingesetzt und ein weniger gutes Auflösungs-Vermögen in Kauf genommen werden (s. Tabelle 1).

4.3 ANALYSATOR-KRISTALLE

Das von der Probe ausgestrahlte Fluoreszenz-Spektrum enthält Linien verschiedener Wellenlänge. Die Zerlegung des Spektrums in die einzelnen wellenlängen ist nach der BRAGGschen Beziehung $n \ge 2d \sin\theta$ (n = 1,2,3....) mit Hilfe eines Analysator-Kristalls mit bekanntem Netzebenen-Abstand möglich. Für die Messungen stehen uns zwei Analysator-Kristalle zur Verfügung:

- LiF 2d = 4,028Å, Reflexions-Ebene (200), für Fe, Ti und Mn.
- 2. Gips 2d = 15,185Å, Reflexions-Ebene (020), für Al, Si, Ca und K.

4.4 ZAHL-ROHRE

Die am Analysator-Kristall gebeugten Röntgen-Strahlen werden vom Detektor in elektrische Impulse umgewandelt. Zum Nachweis und zur quantitativen Messung der RöntgenStrahlung werden zwei Zählrohre, ein Gas-Durchfluß-Zählrohr und ein Szintillations-Zählrohr, verwendet. Das Durchfluß-Zählrohr ist ein Proportionalitäts-Zählrohr. Sein Fenster besteht aus einer dünnen – Röntgen-Strahlen nicht absorbierenden – Mylar-Folie. Um die starke Absorption der langwelligen Strahlung durch Luft zu vermeiden, befinden sich die Proben, der Analysator-kristall und das Durchfluß-Zählrohr im Vakuum $(5 \times 10^{-1} \text{ Torr})$. Dieses Zählrohr findet hauptsächlich bei der Bestimmung leichterer Elemente wie Si, Al, K und Ca Verwendung. Das Szintillations-Zählrohr ist für den Wellenlängen-Bereich 0,3 – 2,5Å am gebräuchlichsten. Es besitzt außerdem den Vorteil einer niedrigen Totzeit (<1/u sec), so daß hohe Impuls-Raten gezählt werden können. Das Szintillations-Zählrohr wurde für die Bestimmung von Ti, Mn und Fe verwendet (s. Tabelle 1).

4.5 IMPULSHÖHEN-DISKRIMINATION

Bei Durchfluß- und Szintillations-Zählrohren sind die Amplituden der elektrischen Impulse am Zählrohr-Ausgang der Strahlungs-Energie proportional (vgl. 15). Bei der RFA wird eine Strahlung aufgrund ihrer Wellenlänge (s. Punkt 4.3) identifiziert. Der Analysator-Kristall vermag jedoch zwei verschiedene Strahlungen nicht zu trennen, wenn für deren Wellenlängen λ_1 und λ_2 gerade gilt: $\lambda_i = n\lambda_2(n = 1,2,3,...)$. Dies ist der Fall, wenn die Strahlung schwererer Elemente in höherer Ordnung unter dem gleichen Winkel reflektiert wird wie diejenige leichterer Elemente in erster Ordnung (vgl. 4).

Im Spektrometer wird somit die langwelligere Strahlung der leichteren Elemente von kurzwelligerer Strahlung (höhere Ordnungen der Strahlung schwererer Elemente) überlagert. Besonders in diesen Fällen – und auch bei stärker störender Untergrund-Strahlung – schafft die Impulshöhen-Diskrimination Abhilfe, indem z.B. die Meß-Elektronik auf das Energieniveau der Strahlung des leichteren Elementes eingestellt wird. Die Einstellung der Kanallage (Schwellenwert) und der Kanalbreite (Fenster) hängen stark von dem zu analysierenden Element ab. Um alle elektrischen Impulse des betreffenden Energie-Niveaus genau erfassen zu können, ist es notwendig, für jedes zu analysierende Element eine Impuls-Verteilungskurve aufzunehmen. Dies läßt sich leicht experimentell durchführen, indem man eine Rein-Elementprobe zur Fluoreszenz anregt und den gesamten Impulshöhen-Bereich mit sehr schmalem Fenster abtastet (stufenweise Registrierung eines eng begrenzten Impulshöhen-Bereichs).

Aus den pro Zeiteinheit auf den einzelnen Energiestufen gemessenen Impulsraten läßt sich z.B. die in Abb. 6 wiedergegebene Impuls-Verteilungskurve für Tika-Strahlung aufstellen. Die gesamte Fläche dieser Kurve sollte nach Möglichkeit von der Fensterbreite erfaßt werden. Dazu ist es in der Regel notwendig, das Fenster auf den zweifachen wert der Halbwerts-Breite einzustellen. Die Impulshöhen-Diskriminierung bzw. die Einstellung von Schwellenwert und Fenster ist für die untersuchten Elemente in Tabelle 1 angeführt.



4.6 EXTERNER STANDARD

Die Analysator-Kristalle, durch die das gesamte Spektrum in die einzelnen Wellenlängen zerlegt wird, sind temperatur- und feuchte-empfindlich, d.h. der Netzebenenabstand ändert sich während der Messung, so daß sich auch der Beugungs-Winkel 20 verändert und aufgrund dessen die charakteristische Strahlung z.T. nicht vom Zählrohr erfaßt wird. Außerdem lassen sich bei längeren Meßzeiten - besonders bei der Bestimmung leichterer Elemente - Schwankungen des Vakuumzustandes nicht vermeiden. Um diese Störungen und andere Apparate-Schwankungen auszugleichen, ist es notwendig, in jeder MeBreihe einen "externen" Standard mitzuführen. Nach längerer Meßzeit ändern sich sowohl die Impulsraten der Proben als auch die des "externen" Standards. Deren Quotient bleibt jedoch konstant. Durch die nachstehenden Abbildungen 7 und 8 soll dieser Pathestand verdeutlicht werden.

Der "externe" Standard ist dauernd oder langfristig der energiereichen Anregungs-Strahlung und dem Hochvakuum ausgesetzt, so daß es nach langen Heßzeiten zur Ausbildung von Kontaminations-Flecken an der Tablettenoberfläche kommt. Deshalb ist ein normal mit Stärke gemischtes Präparat nicht als "externer" Standard geeignet. Dagegen verändert sich die glatte Oberfläche eines Gesteins-Li-Borat-Glases auch nach extrem langen Bestrahlungszeiten (100 Std.) nicht. Als "externer" standard wurde daher eine solche synthetische Gesteins-Glas-Scheibe direkt in einen Messing-Formring der Röntgenfluoreszenz-Apparatur eingepaßt. Um die nach dem ersten Schmelz- und Abkühlungsvorgang noch vorhandene ungleichmäßige Element-Verteilung innerhalb der Glasscheibe zu beseitigen, wurde diese sunächst in der kugelmühle fein zermahlen (vgl. Funkt 5) und erneut geschmolzen. Dieser Vorgang wurde noch ein drittes Hal wiederholt. Zur Herstellung der Schmelz-Mischung wurden 1,5g Gesteinspulver mit 15,5g Li2B407 gemischt (Verdünnungsgrad



entsprechend den Analysenproben, s. Punkt 3).

4.7 UNTERGRUND-KORREKTUR

Der Untergrund besteht im wesentlichen aus diffus gestreuter, primärer Röhren-Strahlung, deren Intensität ebenfalls vom Absorptions-Koeffizienten der Matrix abhängt (vgl. 2). Der Untergrund überlagert sich der eigentlichen Fluoreszenz-Linie.

Um die reine Intensität zu erhalten, muß der gemessene Brutto-Wert um den Betrag der Untergrund-Strahlung korrigiert werden (vgl. 15). Normalerweise wird die Intensität der Untergrund-Strahlung in unmittelbarer Nachbarschaft beiderseits der Fluoreszenz-Linie bestimmt, d.h. es wird oberhalb und unterhalb der eigentlichen Fluoreszenz-Linie gemessen und das arithmetische Mittel gebildet. Dieser Mittelwert wird dann von der gemessenen Intensität der Fluoreszenz-Linie (Brutto-Linien-Intensität LI) abgezogen. Auf diese Weise ergibt sich die tatsächliche Intensität der charakteristischen Strahlung (Netto-Fluoreszenz-Intensität NI, vgl. Punkt 5.2).

Da bei uns die Untergrund-Strahlung jedoch in allen Fällen sofern sich keine störenden Linien der Röhren-Strahlung oder der Begleit-Elemente in unmittelbarer Nachbarschaft befanden - beiderseits der betreffenden Spektrallinien gleich hoch war, genügte es, an nur einer Stelle zu messen (s. Tab. 1).

5 ANALYSEN-ERGEBNISSE

5.1 REFERENZ-PROBEN

Die Eichkurven für die Bestimmung der einzelnen Elemente sind mit Hilfe von internationalen, deutschen und eigenen Referenz-Proben hergestellt:

- GH: Sauer-Granit (Hoggar), GA: basischer Granit aus. Andlau (Vogesen) und BR: Basalte aus Essey la Côte (Lothringen) - vom Centre National de la Recherche Scientifique, Nancy (Frankreich).
- NBS99a: Feldspat, NBSIb: Kalkstein und NBS69a: Bauxit vom National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C.
- 3) E4 und E2a: Eisenerz von der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM), Berlin-Dahlem (Deutsche Analysen-Kontroll-Proben).
- 4) KI und HI: Hirschauer Kaolin, FS70: Feldspat von der Firma Gebrüder Dorfner OHG in Hirschau.
- 5) Eigene Referenz-Proben aus verschiedenen Böden, die im Institut für Bodenkunde Göttingen exakt reaktionschemisch untersucht worden sind (Soda-Aufschluß, Flußsäure-Aufschluß etc., vgl. 9).

Die chemische Zusammensetzung dieser Referenz-Proben ist in den Tabellen 2-15 angegeben. Die mit den Buchstaben L, R und E bezeichneten Proben aus tonreichen Böden¹⁾ sind in einer weiteren Arbeit über Laterite und Rotlehme näher beschrieben. Bei den Proben K42, K46 und K48 handelt es sich um rubefizierte Dünensande aus der Nähe Kénitras in Marokko. Die mit A32, Bt2 und Löß kenntlich gemachten Präparate stammen aus einer bereits mineralogisch untersuchten sauren Löß-Parabraunerde (vgl. 6), so daß alle drei Haupt-

Die Gesamtheit der Fraktionen < 63,44 (Gesamtboden) wird im folgenden mit GB, Grobton mit g, Mittelton mit m und Feinton mit f bezeichnet. Der Zusatz Fe bedeutet "nicht eisenextrahiert".

Körnungsarten (Sand, Lehm und Ton) in die Untersuchung aufgenommen worden sind. Bei den Sanden wurde die Feinerde <1mm Korn-Durchmesser verwendet, bei den Löß-Böden die Anteile <500,4 und bei den Tonböden die Gesamtheit der Fraktionen <63,4. Die Proben Ei10 und Ei12 sind unverwitterter Bims der jüngsten Eruptions-Phase des Eifel-Vulkanismus (Laacher Bims). Die durch RFA ermittelte chemische Zusammensetzung dieses Bimses stimmt mit den in der Literatur angegebenen Werten überein (vgl. 5).

5.2 SILIZIUM ALS SiO2

Die Bestimmung des SiO₂-Gehaltes der in Tabelle 2 zusammengefaßten Referenz-Proben erfolgte im Schmelz-Aufschluß-Verdünnungs-Verfahren (vgl. Punkt 3.2.1). In den Spalten 1-7 der Tabelle 2 sind aufgeführt:

- 1. Proben-Bezeichnung (vgl. Punkt 5.1),
- Intensität (1/10sec) der charakteristischen Strahlung (Linien-Intensität = LI),
- 3. Untergrund-Intensität (UI) der Analysen-Frobe,
- Netto-Intensität (NIP) der Analysen-Probe (Untergrundkorrektur, vgl. Punkt 4.7),
- 5. Netto-Intensität des externen Standards (NIS),
- 6. Quotient aus Netto-Intensität der Analysen-Frobe (NIP) und Netto-Intensität des externen Standards (NIS),
- SiO₂-Gehalt der Analysen-Proben in Gew.% der lufttrockenen Proben (bei 25°C und 40% relativer luftfeuchtigkeit).

Hinweis:

Diese Bezeichnungen gelten für alle folgenden Tabellen.

Die in Tabelle 2 Spalte 7 für die internationalen Referenz-Froben angegebenen SiO₂-Gehälte sind die den Zertifikaten entnommenen genauen Werte. Abb. 9 gibt die dazugehörige Eichkurve wieder. Wie unter Punkt 3.2.2 bereits ausgeführt worden ist, läßt sich der SiO₂-Gehalt von Tonfraktionen auch im einfachen Verdünnungs-Verfahren genau bestimmen. In Tabelle 3 Spalte 7 sind die SiO₂-Gehalte von Tonfraktionen der in einer weiteren Arbeit über Rotlehme und Laterite beschriebenen Böden aufgeführt. Sie stellen Durchschnittswerte dreier reaktionschemischer Parallel-Untersuchungen dar (eigene Referenz-Proben, vgl. Punkt 5.1). Aus den in Tabelle 3 angeführten Intensitätsverhältnissen sowie aus Abb. 10 ist zu entnehmen, daß hierbei ebenfalls eine lineare Beziehung zwischen SiO₂-Konzentration und Fluoreszenz-Intensität

Lagerstätten-Tone, Gesteins-Proben und Gesamt-Boden-Material liefern im einfachen Verdünnungs-Verfahren bei gleichem SiO2-Gehalt (vgl. z.B. Proben L2m und BR in Tab. 3) stark streuende, aber in der Regel niedrigere Fluoreszenz-Intensitäten als die isolierten Tonfraktionen von Böden (s. Abb. 10). Dies ist auf die Bindungsform des Siliziums zurückzuführen, das einmal in feinverteilter Form in den Tonen und einmal in gröberer Verteilung in Quarzen und primären Silikaten gebunden vorliegt. Die daraus resultierende unterschiedliche Si-Zerteilung läßt sich auch durch Mahlen (aufgrund unterschiedlicher Härte von z.B. Quarzen und Tonmineralen) und 10-faches Verdünnen nicht beseitigen. Ein höherer Verdünnungsgrad würde aber gerade bei den leichteren Elementen (Si, Al) Nachweis-Empfindlichkeit und Fehler-Breite (vgl. Punkte 3.2 und 7) erheblich verschlechtern, es sei denn, es würden höhere Anregungsspannungen, z.B. 100 KV, verwendet (s.a. Al-Bestimmung).

	verianre	n				
Proben- Bez.	Durch rate 10 Me	schnitt (I/10se ssungen	•	NIP	Gehalt	
	LI	UI	NIP	NIS	NIS	(Si0 ₂ %)
BR	9080	602	8480	12227	0,694	38,60
GA	15845	349	15496	11958	1,290	70,00
GH	17382	290	17092	12227	1,398	76,20
NBS99a	15032	309	14723	12536	1,175	65,20
NBS69a	1527	153	1374	12218	0,110	.6,01
FS70	15049	486	14563	11437.	1,280	71,20
HI	9535	307	9228	11392	0,310	48,40
正4	4572	542	4030	11437	0,350	19,25
E2a	2758	711	2047	11437	0,175	9,24
K42	12631	250	12581	11867	1,048	57,50
1.46	12280	201	12079	12373	0,980	54,20
Bt2	16231	234	15997	12711	1,259	69,00
R3GB	12008	376	11032	12155	0,950	51,50
LIGB	12153	268	11885	12922	0,930	51,00
12GB	14481	251	14230	12316	1,100	Sc,CC
LJGB	12479	237	12242	12316	0,955	53,00
RögFe	9266	205	9051	11451	L,795	44,50
L2m	9503	250	9053	12711	0,707	38,20

Tab. 2 Si-Bestimmung im Schmelz-Aufschlus-Verdünnungs-



Proben- Bez.	Durch rate 10 Me	schnitt (I/10se ssungen	-	NIP	Gehalt	
	LI	UI	NIP	NIS	1.15	(SiO2%)
R3g	12657	408	12249	3395	3,608	40,12
R3m	13913	331	13582	3395	4,000	44,70
R3f	13274	309	12965	3395	3,819	42,90
R3mFe	13002	286	12716	3376	3,766	42,20
R3fFe	12352	291	12061	3376	3,573	39,70
L1g	13977	312	13665	3352	4,077	45,20
L2m	11614	264	11350	3407	3,330	37,50
L2f	12649	259	12390	3407	3,636	40,20
L2mFe	12208	339	11869	3411	3,480	39,00
L3gFe	10017	296	9721	3384	2,873	32,40
L3mFe	9128	266	8862	3384	2,620	30,10
L3fFe	10884	229	10655	3384	3,150	36,20
Eg	15192	589	14793	3444	4,290	47,50
Ef	13548	274	13274	3475	3,820	42,60
BR	6835	342	6493	3096	2,097	38,50
GA	11647	307	11340	2690	3,924	70,00
GH	15835	312	13523	2896	4,070	76,20
NB599a	13376	262	13114	2995	4,579	. 65,20
NBS69a	1494	226	1268	3096	0,410	6,01
H1	12253	229	12024	2890	4,101	48,40
KI	11915	194	11721	2995	3,914	49,70
1:4	5917	488	3429	2096	1,184	19,25
E2a	2475	468	2007	2995	0,070	9,24

Tab.	3	Si-Bestimmung	im	reinen	Verdünnungs-Verfahren
------	---	---------------	----	--------	-----------------------



5.3 ALUMINIUM ALS A1203

Auch für die Al-Bestimmung gelten die unter Punkt 3.2 gemachten Einschränkungen. Im Schmelz-Aufschluß-Verdünnungs-Verfahren lassen sich - wie bei der SiOo-Bestimmung -Tonfraktionen, Lagerstättentone, Gesteine und Böden auf einer Eichgeraden vereinigen (s. Abb. 11 und Tab. 4), nicht dagegen im reinen Verdünnungs-Verfahren. Hier sind es wiederum die mineralogisch relativ einheitlich zusammengesetzten Boden-Tonfraktionen, die eine durch viele Eichpunkte gesicherte lineare Beziehung zwischen Al-Konzentration und Fluoreszenz-Intensität erkennen lassen (s. Abb. 12, Gerade I). Im Gegensatz zu der bei der Si-Bestimmung gemachten Erfahrung erreicht aber die AlKa-Strahlung der Lagerstättentone (Proben KI. HI. NBS69a) bei gleichen Al-Konzentrationen höhere Intensitäten (s. Abc. 12. Gerade II), die der Gesteine niedrigere (s. Gerade III). Diese oberhalb bzw. unterhalb der Eichgeraden I liegenden Punkte streuen ferner weniger stark als beim Silizium, so daß sich für die betreffenden Materialgruppen bereits mit einiger Sicherheit zwei weitere Eichgeraden festlegen lassen (s. Abb. 12, Gerade II und III).

- 111 -

Die höhere Fluoreszenz-Intensität der kaolinitischen und bauxitischen Lagerstätten-Tone ist auf die von Natur aus feinere Konsistenz dieser Naterialien zurückzurühren. Der dadurch verursachte höhere Al-Zerteilungsgrad last sich demnach – ebenso wie der niedrigere Al-Zerteilungsgrad bei den Gesteinen (s.a. 5002-Bestimmung) – nicht durch 10-fache Verdünnung ausgleichen.

Proben- Bez.	Durch rate 10 Me	ischnitt (I/10se essungen	-	NIP	Gehalt	
	LI	UI	NIP	NIS	NIS	(A1203%)
BR	1153	330	823	973	0,847	10,40
GA	1440	192	1248	1009	1,235	14,40
GH	1195	162	1033	979	1,055	12,50
NBS99a	1831	173	1658	977	1,700	20,50
NBS69a	4205	181	4024	901	4,470	55,00
NBSID	272	165	107	901	1,180	1,12
FS70	1459	259	1200	962	1,247	14,90
E4	646	317	329	952	0,345	4,07
E2a	759	395	364	952	0,378	4,49
HI	3184	210	2974	958	3,103	36,70
KI	2940	146	2794	958	2,924	35,50
A32	859	141	718	958	0,750	9,20
Bt2	1073	144	929	914	1,016	12,40
Löß	921	150	771	927	0,832	10,20
K46	1137	138	999	847	1,180	14,42
R2GB	1315	165	1150	901	1,280	15,50
R 3GB	1797	183	1614	1009	1,600	19,25
L1GB	1819	153	1666	1051	1,585	19,20
L2GB	1647	169	1478	975	1,516	18,50
EGB	936	141	795	884	0,899	11,00
L2m	2506	175	2331	904	2,600	31,50

Tab. 4 Al-Bestimmung im Schmelzaufschluß-Verdünnungs-Verfahren



100.)	Al-Destimming im feinen verdammings-verfahren							
Proben- Bez.	Durch rate 10 He	ischnitt (I/10se essungen	NIP NIS	Gehalt				
1 2 2 2	LI	UI	NIP	NIS	. 115	(Al203%)		
R3mFe	2894	166	2728	610	4,472	25,00		
R3fFe	2863	129	2734	610	4,482	26,00		
R3m	3052	164	2888	609	4,742	26,50		
R3f	2871	147	2724	609	4,473	26,00		
R31m	2969	176	2793	621	4,490	26,00		
R31f	3185	162	3023	621	4,868	26,90		
L1g	3196	188	3008	610	4,930	28,30		
L1f	2834	162	2672	632	4,228	24,25		
L2gFe	2974	242	2732	626	4,364	25,30		
L2m	3673	257	3416	626	5,457	31,50		
L2f	3728	243	3485	626	5,567	32,50		
L3gFe	1684	221	1463	618	2,367	14,50		
L3mFe	2812	213	2599	618	4,206	24,50		
L3g	2864	211	2653	622	4,265	24,60		
L3m	3768	226	3542	622	5,695	33,00		
13f	3529	174	3355	622	5,394	30,00		
Ef	2618	145	2473	609	4,060	23,00		
NBS69a	6176	175	6001	515	11,650	55,00		
HI	4536	194	4342	568	7,644	36,70		
KI	4109	136	3973	533	7,454	35,70		
E4	823	329	494	533	0,927	4,07		
E2a	754	255	499	533	0,936	4,49		
BR	1147	305	842	568	1,480	10,40		
GA	1311	214	1097	568	1,930	14,40		
GH	1291	214	1077	533	2,020	12,50		
NBS99a	2644	144	1900	533	3,565	20,50		

Tab. 5 Al-Bestimmung im reinen Verdünnungs-Verfahren



- 115 -

.

5.4 KALIUM ALS K20

Die Verteilung des Kaliums in den feingemahlenen Gesteinsund Bodenproben hängt in besonders starkem Maße von der Gesteins- bzw. Bodenart ab. Eine für alle untersuchten Proben verbindliche Eichkurve ließ sich daher nur mit Hilfe des Schmelz-Aufschluß-Verdünnungs-Verfahrens herstellen (s. Fab. 6 und Abb. 13).

Im einfachen Verdünnungs-Verfahren lassen sich - wie bei der Si- und Al-bestimmung - aufgrund unterschiedlicher Fluoreszenz-Intensität des Kaliums drei verschiedene Materialgruppen ausgliedern (s. Tab. 7 und Abb. 14):

1. Gruppe: Magnatische Gesteine, Abb. 14, Eichgerade III (BR, GH, GA, vgl. Punkt 5.1),

2. Gruppe: Lagerstätten-Tone und -Minerale, Eichgerade II (FS 70, MBS99a, NBSID, KI und HI, vgl. Punkt 5.1),

 Gruppe: Tonreiche Gesamtböden (<63µ) und deren Tonfraktionen, Eichgerade I.

Die Lage der Eichgeraden ist jedoch gegenüber Abb. 12 (Al-Bestimmung) in folgender Weise vertauscht: Die Referenz-Gesteins-Proben haben wie beim al bei gleichem K-Gehalt die geringste Strahlungs-Intensität, während die tonreichen Böden bzw. deren Tonfraktionen (Gruppe 3) am stürksten fluoreszieren. Die aus Lagerstätten-Tonen und - ineralen hergestellten Präparate nehmen dagegen jetzt die Mitte ein. Dieses Vorhalten zeigt, dab die Gruppierung allein auf den Feinkeits-Grad der K-Verteilung der fluoreszierenden Proben-Schicht zurückgeht. In magmatischen Gesteinen ist das Kalium überwiegend in relativ grobkörnigen Mineralen (z.B. Feluspäten, Glimmern) lokalisiert, während os in den tonreichen Böden hauptsächlich an die Tonaincrale gebunden ist, also in sehr fein verteilter Form vorliegt. Beim Hahlen in der Kugelmühle wird das Hohlgut zum größten Teil lediglich bis zu einer Korngröße <36,4 servicinert (vgl. Funkt 3.2.5) und intensiv durchgemischt (Homogenisierung!). Die im ursprünglichen Untersuchungs-Material vorhandene K-Dispersität bleibt jedoch auch nach dem Mahlen erhalten. Die Unterschiede im K-Zerteilungsgrad der ausgegliederten Materialgruppen sind so groß, daß sie auch bei 10-facher Verdünnung noch in Erscheinung treten.

In schwach verdünnten Proben läßt sich die gemessene Fluoreszenz-Intensität geradezu als Maßstab für den X-Zerteilungsgrad verwenden (vgl. Punkt 6).

Proben- Bez.	Durch rate 10 Me	schnitt (I/10se ssungen	s-Impuls- c) von		NIP	Gehalt
	LI	UI	NIP	NIS	NIS	(K ₂ 0%)
ER	8585	586	7999	21517	0,374	1,45
GA	22341	358	21983	20908	1,051	4,05
GH	26091	369	25722	21537	1,200	4,70
NES99a	28679	345	28334	20908	1,355	5,20
NBSID	1295	337	958	14415	0,066	0,25
F570	59294	383	58911	20418	2,885	11,20
KI	8307	284	8023	20477	0,392	1,56
HI	5768	384	5384	21537	0,250	0,92
K42	1479	155	1324	14485	0,092	0,39
K46	7031	114	6917	13887	0,498	1,90
A32	11077	293	10784	20477	0,527	2,05
Löß	8349	114	8235	14485	0,569	2,18
R2GB	16217	389	15828	20576	0,769	2,97
R 3GB	22448	372	22076	20576	1,070	4,10
R31GB	12146	408	11738	20576	0,570	2,20
L1GB	13299	343	12956	20598	0,628	2,44
L2GB	1469	154	1315	16316	0,081	0,33
L3GB	1463	161	1302	16316	0,080	0,32
R3gFe	19740	125	19615	15052	1,303	5,02
1.2m	1901	161	1740	17482	0,099	0,36

Tab. 6 K-Bestimmung im Schmelz-Aufschluß-Verdünnungs-Verfahren



- 119

Proben- Bez.	Durch rate 10 Me	schnitt (I/10se ssungen	-	NIP NIS	Gehalt	
	LI	UI	NIP	NIS	NIS	(K ₂ 0%)
BR GA GH	5498 14873 17373	239 173 145	5259 14700 17228	18125 18125 18125	0,290 0,811 0,950	1,45 4,05 4,70
NBS99a NBSID NBS69a	21161 1869 4097	181 380 209	20980 1489 3888	18264 16688 18814	1,148 0,089 0,206	5,20 0,25 0,78
KI HI	7035 4415	169 155	6866 4260	18264 18264	0,376 0,233	1,56 0,92
R2GB R3GB R31GB L1GB L2GB L3GB	16932 21996 11823 14518 2276 2131	265 268 254 313 275	16667 21728 11555 14264 1963 1856	20773 20119 20000 20524 20000 19384	0,802 1,080 0,577 0,695 0,098 0,095	2,97 4,05 2,10 2,50 0,33 0,32
R3mFe R3fFe R3fFe R3ff R3ff R3ff R3ff L1f L2gFm L2gFe L3gFe L3gFe Egf B3gFe	21230 12543 21676 19109 12785 11908 9127 10584 2388 2131 2275 3981 4105 9543 4453 25394	160 146 151 129 1307 125 229 1758 5764 1191 175	21070 12397 21525 18980 12655 11801 9002 10487 2159 2159 2159 3601 9424 255 3601	18268 18268 16486 16486 15128 13365 13365 16168 19727 22495 22495 12834 12834 18268	1,153 1,679 1,768 0,76783 0,767834 0,767834 0,767834 0,767834 0,767834 0,767834 0,767834 0,767834 0,767834 0,767834 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77348 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,77448 0,774	4,20 2,47 4,75 4,75 2,84 4,20 2,84 4,20 2,84 4,20 2,84 4,20 2,84 4,20 2,84 4,20 2,79 2,84 4,85 0,00 0,558 7,20 0,558 7,20 2,624 1,200 2,624 1,200 0,558 1,200 2,624 1,200 0,558 1,200 0,558 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,200 1,20

Tab. 7 K-Bestimmung im reinen Verdünnungs-Verfahren



- 121 -

5.5 CALZIUM ALS CaO

Schmelz-Aufschluß-Verdünnungs-Verfahren und einfaches Verdünnungs-Verfahren liefern bei der Ca-Bestimmung gleiche Ergebnisse (s. Tab. 8 und 9, Abb. 15 und 16). Für die Ca-Bestimmung genügt es daher, die feingemahlenen Proben – sofern im Boden vorhandenes freies CaCO₃ beseitigt worden ist – mit Stärke im Verhältnis 1:10 zu verdünnen. Das in nichtcarbonatischen primären Mineralen gebundene Calzium scheint in Gesteinen und Böden etwa den gleichen Zerteilungsgrad aufzuweisen.

Carbonatgesteine mit CaO-Gehalten über 15% (s. Tab. 9, Probe NBSIb) und besonders carbonathaltige Böden bzw. Tonfraktionen weichen in zunehmendem Maße von den hergestellten Eichgeraden ab, da sich der Zerteilungsgrad des Calziums z.B. durch Umkristallisation grobkörniger primärer Carbonat-Kristalle in feinkörnige Sekundär-Carbonate von Probe zu Probe sehr stark verändern kann. Somit reicht auch eine 10-fache Verdünnung nicht mehr zur Beseitigung der Heterogenitäts-Effekte aus.

	vernamre		1 - E			
Proben- Bez.	Durch rate 10 Me	schnitt (I/10se ssunger	NIP	Gehalt		
	LI	UI	NIP	NIS	. ILIS	(Ca0%)
BR	94473	383	94090	13164	7,147	13,80
GA	20744	350	20394	15760	1,294	2,50
NBS99a	18695	441	18254	15857	1,150	2,14
NBSID	377498	405	377093	9244	40,790	50,90
E4	39908	416	39492	13164	3,004	5,63
E2a	126337	573	125764	15760	7,980	15,67
K46	24671	183	24488	8538	2,861	5,60
A32	5704	233	5471	13164	0,417	0,90
Bt2	5625	220	5405	12729	0,440	0,95
Löß	4396	169	4227	8058	0,525	1,15
R2GB	56660	508	56152	17928	3,130	6,10
R 3GB	12766	508	12258	17928	0,690	1,40
R31GB	98323	517	97806	17928	5,450	10,60
L1GB	8510	419	8091	12783	0,640	1,30
L2GB	11619	498	11121	12783	0,870	1,70
L3GB	8881	516	8365	12783	0,650	1,30
R3gFe	5527	229	5298	9771	0,580	1,20

Tab. 8 Ca-Bestimmung im Schmelz-Aufschluß-Verdünnungs-



Proben- Bez.	Durch rate 10 Me	schnitt (I/10se ssunger	NIP	Gehalt		
	LI	UI	NIP	NIS	1112	(Ca0%)
GA	17191	294	16897	13399	1,261	2,50
NBS99a	15892	273	15619	13266	1,177	2,14
NBSID	396181	507	395674	12628	31,328	50,90
E4	38295	442	37853	12628	2,987	5,63
E2a	104192	464	103728	12628	8,213	15,67
K46	31602	222	31380	11261	2,820	5,50
A32	11771	432	11339	22053	0,514	1,00
Bt2	12581	452	12129	22053	0,550	1,00
Löß	14094	426	13668	22053	0,620	1,20
R2GB	49743	413	49330	16486	3,010	5,80
R3GB	14213	434	13779	16486	0,830	1,50
L1GB	11923	438	11485	16851	0,681	1,30
L2GB	15429	520	14909	16851	0,885	1,70
L3GB	10644	449	10195	14460	0,705	1,30
R3gFe	9639	334	9305	12728	0,713	1,30
R3mFe	9587	294	9293	12728	0,713	1,40
R3fFe	15903	261	15642	12728	1,230	2,40
R3g	44683	489	44194	15545	2,843	5,40
R3m	8243	395	7848	14643	0,536	1,10
R31m	10376	370	10006	14868	0,674	1,35
L1g	40609	360	40249	14266	2,830	5,40
L2gFe	9157	358	8799	11943	0,740	1,45
L2m	9891	569	9322	16896	0,554	1,15
13gFe	7561	382	7179	11690	0,614	1,20
L3fFe	12033	260	11775	11690	1,010	1,95
Eg	51402	355	51047	14704	5,472	6,50
Ef	9561	309	9252	14704	0,631	1,25

Tab. 9 Ca-Bestimmung im reinen Verdünnungs-Verfahren



5.6 TITAN ALS TiO2

Titan liegt in Gesteinen und Böden fast ausschließlich in Form von Oxiden vor. Diese Ti-Oxide erweisen sich als äußerst verwitterungs-beständig und werden daher in Böden angereichert.

Der Titangehalt der meisten Böden der gemäßigten Klimazone schwankt zwischen 0,1 und 0,6%, kann aber in tropischen Böden mit hohem Verwitterungsgrad auf maximal 12% ansteigen (vgl. 20).

Auf Grund der einheitlichen Bindungsform kann in allen untersuchten Proben mit etwa gleichem Zerteilungsgrad des Titans gerechnet werden. Die im Schmelz-Aufschluß-Verdünnungs-Verfahren und bei einfacher Verdünnung ermittelten TiO₂-Werte stimmen deshalb besonders gut überein (s. Tab. 10 und 11, Abb. 17 und 18). Auch bei TiO₂-Gehalten von 6% (lateritischer Ton, s. Tab. 11, Probe L3m) bzw. 7% (mit TiO₂ angereicherter Kaolinit, s. Tab. 11, Probe KI + 10mg TiO₂) führt die 10-fache Verdünnung zu einer linearen Beziehung zwischen Fluoreszenz-Intensität und Konzentration.

Proben- Bez.	Durch rate 10 Me	nschnitt (I/10se essunger	NIP	Gehalt		
	LI	UI	NIP	NIS	NTS	(TiO ₂ %)
GA	3240	634	2606	3366	0,774	0,36
GH	1742	617	1125	3184	0,350	0,15
NBS69a	18206	667	17539	3135	5,625	2,78
HI	2938	743	2195	3325	0,660	0,31
KI	3348	703	2645	3306	0,800	0,37
E4	2151	510	1641	3282	0,502	0,216
A32	5651	629	5022	3282	1,530	0,76
Bt2	5697	652	5045	3306	1,520	0,72
R2GB	4026	585	3441	3135	1,092	0,53
R3GB	5090	611	4479	3306	1,355	0,67
R31GB	3095	629	2466	3316	0,746	0,36
L1GB	6923	648	6275	3215	1,997	1,00
L2GB	23576	716	22860	3325	6,875	3,44
L3GB	15184	657	14527	3114	4,665	2,31
R3gFe	7183	643	6540	3114	2,100	1,06
L2m	28426	752	27674	3114	8,900	4,46

Tab. 10 Ti-Bestimmung im Schmelz-Aufschluß-Verdünnungs-Verfahren


- 129

Proben- Bez.	Durch rate 10 Me	Ischnitt (I/10se ssunger	s-Impuls c) von	-	NIP	Gehalt
	LI	UI	NIP	NIS	- 1115	(TiO ₂ %)
GA GH NBS69a NBSID HI KI E4 E2a KI+	2627 1453 16757 742 2367 2827 1714 1775	578 544 661 447 631 644 451 491	2049 909 16096 295 1736 2183 1263 1284	3306 3282 3165 3282 3306 3282 3165	0,620 0,277 5,086 0,089 0,525 0,660 0,385 0,406	0,36 0,15 2,78 0,046 0,31 0,216 0,225
NBS69a KI+	9704	297	9107	3101	2,900	1,575
7mgTiO2 KI+ 10mgTiO2	30182 41127	671 708	29511 40419	3361 3299	8,780 12,250	5,015 7,030
A32 Bt2 L2GB R3GB R3GGB B L2GGB B L2GGB B L2GGB R3GGB L2GGB R3GGB L22GG R3G R3G R3G R3G R3G R3G R3G R3G R3G R	4775 4738 4817 3423 4396 2514 24059 15640 28833 1547 28833 1547 28339 19642 28339 19642 30298 304065 34100 2029 6341	556495299265549565666655566565656555565656565555565542155382	4219 4714 4208 2828 3794 5855 23383 15081 2398 17503 27754 19015 29685 29410 33407 14031 5769	3323 3323 331139 33129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331129 331119 331129 331119 331119 331119 331119 331119 331119 331119 331119 331119 3331119 3331119 3331119 3331119 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333110 333100000000	$\begin{array}{c} 1,270\\ 1,2540\\ 0,9022\\ 1,6180\\ 0,7460\\ 0,5129\\ 0,7460\\ 0,5129\\ 0,5129\\ 8,8300\\ 8,8300\\ 10,6433\\ 0,4333\end{array}$	0,00001420004355601 9,78567648239115905056 0,00014200004355601

Tab. 11 Ti-Bestimmung im reinen Verdünnungs-Verfahren



- 131 -

5.7 MANGAN ALS MnO

Der En-Gehalt von Böden (0,002-0,5%) hängt im wesentlichen vom Ausgangsgestein ab (Granit 0,09, Basalt 0,24, Sandstein 0,02%, vgl. 20). Bindungsform und Zerteilungsgrad des Mangans sind jedoch in Böden und Gesteinen unterschiedlich. Besonders in magmatischen Gesteinen ist das Mangan an grobkörnige Silikate (Biotit, Pyroxene, Hornblende etc.) gebunden. Bei der Verwitterung dieser Mn-haltigen Silikate werden freigesetzte En-II-Ionen in Gegenwart von Luft zu schwarz gefärbten Mangandioxiden oxydiert. Die Löslichkeit der Mn-Oxide steigt - wie die der Al- und Fe-Oxide - mit sinkendem PH-wert. Im Gegensatz zu den Fe-Oxiden sind die Mn-Oxide aber leichter zur 2-wertigen Form reduzierbar (z.B. schon bei kurzfristiger Wasserübersättigung des Bodens, vgl. 20). Dies führt zu einer hohen Beweglichkeit des Mangans im Boden. Sofern die Mn-II-Ionen nicht an die Lodenaustauscher bzw. ins Grundwasser übergehen, werden sie jedoch wieder zu 3- bzw. 4-wertigen Oxiden umgesetzt.

Ausgenommen solche böden mit häufigem Wechsel zwischen Austrocknungs- und Vernässungsphasen (z.B. Pseudogleye), in denen es zur konkretionären Nn- und auch Fe-Anreicherung kommt - liegt das Mangan in den meisten Fällen in oxidisch fein verteilter Form vor (vgl. Punkt 5.8). Trotz dieses unterschiedlichen Zerteilungsgrades des Hangans in Gesteinen und Böden bestehen sowohl im Schmelz-Aufschluß-Verdünnungs-Verfahren als auch im einfachen Verdünnungs-Verfahren lineare Beziehungen zwischen Fluoreszenz-Intensität und An-Konzentration (s. Tab. 12 und 13, Abb. 19 und 20). Grund dafür ist der niedrige EnO-Gehalt aller Substrate (<0,5%), der bei 10-facher Verdünnung zu einer ausreichenden Homogenisierung führt. In den Stärke-Präparaten lassen sich also EnO-Gehalte von ~20 ppm (s. Tab. 13) noch gut nachweisen.

Proben-	Durch	nschnitt (I/10se	s-Impuls- c) von		NIP	
Bez.	10 Me	essungen	NTO	Gehalt		
	LI	UI	NIP	NIS	NT2	(Mn0%)
GA BR E4 E2a GH	1250 2282 5518 3442 868	304 279 335 319 328	946 2003 518 3 3123 540	908 846 866 844 866	1,042 2,391 5,982 3,701 0,612	0,09 0,21 0,504 0,323 0,04

Tab. 12 Mn-Bestimmung im Schmelz-Aufschluß-Verdünnungs-Verfahren

Tab. 13 Mn-Bestimmung im reinen Verdünnungs-Verfahren

Proben- Bez.	Durch rate 10 Me	ischnitt (I/10se essungen	NIP	Gehalt		
	LI	UI	NIP	NIS	UT2	(Mn0%)
GA NBSIb E4 E2a	1154 1969 4844 3085	317 261 336 310	837 1708 4508 2775	949 949 920 920	0,878 1,812 4,900 3,048	0,09 0,20 0,504 0,323
R2GB R3GB R3GB L1GB L2GB L3GB EGB R3gFe R3mFe R3mFe R3fFe R3fF R31m R31f R31m	743 1579 863 541 458 11428 930 1058 6958 671 508 572	301483231931490380 3333333333333333333333333333333333	442 12655 2180 1405 28309 7299 33390 2908 21008 21008 21008 21008 21008 21008 21008 21008 21008 21008 21008 21008 21008 21008 21008 21008 21008 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21097 21077 21077 21077 21077 21077 21077 21077 210777 210777 210777 2107777 2107777777777	882 9455 9332 9753 8826 9166 9004 8860 9004 8860 8860	0,500 1,340 0,577 0,231 0,3230 1,223 0,3240 1,223 0,3240 0,3240 0,3241 0,650 0,394 0,353 0,394 0,225 0,394	0,053 0,14 0,025 0,017 0,033 0,107 0,037 0,088 0,043 0,043 0,043 0,043 0,043 0,022





- 135 -

5.8 EISEN ALS Fe203

Auch bei der Eisenbestimmung liefern Schmelz-Aufschluß-Verdünnungs-Verfahren und einfaches Verdünnungs-Verfahren gleichwertige Ergebnisse (s. Tab. 14 und 15, Abb. 21 und 22), obwohl in Gesteinen und Böden nicht mit gleichem Zerteilungsgrad des Eisens zu rechnen ist. Während in den Gesteinen höhere Anteile silikatisch gebundenen sowie oxidischen Eisens in Form einzelner gröberer Minerale anzutreffen sind, liegt das Eisen in Böden hauptsächlich in oxidisch fein verteilter Form vor (Verbraunungseffekt!) oder als Oxidhydrathüllen. Die Verdünnung im Verhältnis 1:10 scheint aber diesen unterschiedlichen Zerteilungsgrad noch auszugleichen. Der Zerteilungsgrad des Eisens hängt demnach in nicht so starkem Maße wie der des Kaliums von der ursprünglichen mineralischen Zusammensetzung der Substrate ab. Trotzdem läßt sich z.B. auch die Feka-Strahlung unverdünnter oder nur 1:1 verdünnter Proben als Maßstab für den unterschiedlichen Zerteilungsgrad des Eisens in Böden und Gesteinen verwenden (vgl. Punkt 6).

	verrait	Len				
Proben- Bez.	Durcl rate 10 M	hschnit (I/10se essunger	NIP	Gehalt		
-	LI	UI	NIP	NIS	. N12	(Fe ₂ 03%)
GA	11504	292	11212	10770	1,030	2,796
GH	6220	275	5945	11401	0,520	1,406
NBS69a	25234	318	24916	11401	2,185	5,82
NBSID	3488	211	3277	10770	0,304	0,75
HI	3370	269	3101	11075	0,280	0,56
K42	14325	275	14050	10833	1,297	3,55
A32	10601	271	10330	11478	0,898	2,50
Löß	14132	283	13849	11075	1,250	3,35
R2GB	22004	312	21692	11417	1,923	5,25
R3GB	25464	303	25161	10770	2,336	6,25
R31GB	18029	259	17770	10833	1,650	4,45
L1GB	23162	307	22855	10833	2,111	5,70
L2GB	11505	263	11224	11285	0,995	2,70
EGB	15148	254	14894	11075	1,345	3,70
R3gFe	30427	324	30103	11478	2,642	7,10
L2m	13112	269	12843	11401	1,126	3,05

Tab. 14 Fe-Bestimmung im Schmelz-Aufschluß-Verdünnungs-



aufschluß-Verdünnungs-Verfahren

- 138 -

Tab. 15	Fe-Best	timmung	im reine	en Verdün	nungs-Ve	rfahren
Proben- Bez.	Durch rate 10 Me	nschnitt (I/10se essunger	ts-Impuls ec) von n	5-	NIP	Gehalt
	LI	UI	NIP	NIS	. N12	(Fe ₂ 0 ₃ %)
GH NBS69a NBSID KI HI	5470 22108 2818 2433 2678	269 315 207 297 309	5201 21793 2611 2136 2611	11363 10735 10788 10982 11360	0,458 2,030 0,242 0,194 0,208	1,406 5,82 0,75 0,49 0,56
K42 K48 A32 Bt2	13438 36098 9601 17148	273 321 294 297	13165 35777 9307 16851	10788 11360 10788 10736	1,220 3,050 0,863 1,571	3,70 8,80 2,55 4,55

17262

23050

10730

11325 11325

312

292

16764

Tab. 15 Fe-Bestimmung im reinen Ve	erdünnungs-Verfahre	1
------------------------------------	---------------------	---

A 32 Bt2 R2GB

R3GB

L1GB

L2GB

EGB

R3gFe

R3mFe

R3fFe

R3m

R3f

R31m

R31f

L1f

L2gFe

L2mFe

L2m

L2f

L3fFe

L3g L3m

R31GB

,090 ,954 , ź 0,932 , ,280 , 2,614 . 3,022 2,150 1,57 1,925 2,045 . 10779 10779 • 1,290 . ,043 1,241

3,990 1,454 1,730

85

4,

.95

•



- 140 -

6	F	L	U	0	R	Ε	S	Z	Ε	N	Z	-	I	Ν	т	E	N	S	Ι	T	Ä	т	A	L	S
	M	A	S	S	т	A	В]	2 1	Ü	R	D	E	N]	Fe	-	ι	1	1	D	Κ	-		
	Z	Е	R.	т	Е	I	L	U	N	G	S	G	R	A	D	1	[]	1	В	Ö	D	Ε	N		
	U	N	D	(3 1	E s	s (r i	Ε.	II	N I	EI	N												

Besonders bei der Kaliumbestimmung im reinen Verdünnungs-Verfahren (vgl. Funkt 5.4, Abb. 14) wird deutlich, daß die Fluoreszenz-Intensität sehr stark vom Zerteilungs- bzw. Dispersionsgrad des betreffenden Elementes in der übrigen Matrix abhängt. Hieraus ergibt sich die Frage, ob es nicht mit Hilfe von Fluoreszenz-Intensitäts-hessungen möglich sei, auf den bei vielen pedogenetischen und ökologischen Fragestellungen im Vordergrund stehenden Zerteilungsgrad eines Stoffes im Boden zu schließen. So wird z.B. der bodengenetische Einzelprozeß der Verbraunung nur in Horizonten sichtbar, die "wenig makroskopisch sichtbare organische Substanzen enthalten" (vgl. 20). In humusreichen schwarz gefärbten Horizonten muß aber ebenfalls mit einer "verdeckten" Verbraunung gerechnet werden, die - wie in den echten Verbraunungshorizonten - zu einer feinen Zerteilung oxidischen Eisens führt. Ein solcher latent ablaufender Verbraunungs-Prozeß müßte sich demnach durch höhere Intensitäten der Feka-strahlung bei gleichem Eisengehalt nachweisen lassen. Ebenso spräche z.b. eine gesteigerte KKa-Fluoreszenz für eine feinere Kaliumzerteilung, die Rückschlüsse auf Bindungsform und Pflanzenverfügbarkeit dieses Nährstoffes zuläßt.

Im folgenden soll deshalb am Beispiel je einer Gesteinsund einer Bodenprobe gleichen Fe- bzw. K-Gehaltes diese bodenkundlich interessante Interpretation von Fluoreszenz-Intensitäts-Nessungen angedeutet werden:

 $GA = 2,82\% Fe_{2}0_{3} --- 23100 I/10 sec$ $R2g = 2,90\% Fe_{2}0_{3} --- 27300 I/10 sec$ $GH = 4,70\% K_{2}0 --- 31500 I/10 sec$ $R3g = 4,75\% K_{2}0 --- 41750 I/10 sec$ Die Proben wurden mit Stärke als Bindemittel lediglich im Verhältnis 1:1 verdünnt und zu Tabletten gepreßt, so daß der ursprüngliche Zerteilungsgrad der betreffenden Elemente deutlich in der Fluoreszenz-Intensität zum Ausdruck kommt. Die unverwitterten Gesteine zeigen in beiden Fällen deutlich niedrigere Strahlungs-Intensität. Für tiefergehende Aussagen dieser Art wären weitere systematische Untersuchungen an pedogenetisch definierten Materialen notwendig.

7 FEHLERBERECHNUNG

Für die mit Hilfe von Zählrohren in Form elektrischer Impulse gemessene Fluoreszenz-Intensität gilt - wie bei den meisten chemischen Analysen - eine GAUSZsche Fehler-Verteilung, sofern systematische Fehler des Meßverfahrens ("Mißweisungen") vorher korrigiert worden sind (vgl. 11). Solche Mißweisungen werden bei der RFA vor allem durch langfristige Apparate-schwankungen verursacht, die sich jedoch mit Hilfe eines "externen Standards" (vgl. Punkt 4.6) ausschalten lassen. Wegen der kurzen Totzeit (1µsec) neuerer Zählrohre ist auch bei höheren Zählraten nicht mehr mit einem systematischen Zähl-Verlust zu rechnen.

Die nachfolgende Fehlerberechnung bezieht sich daher nur auf die statistische Streuung der Impulsrate in Abhängigkeit von heßzeit und Präparation. An der zu untersuchenden Stichprooe (Tablette, vgl. Punkt 3.2.3) wird bei vorgegebener Neßzeit häufig nur die Gesamtzahl der akkumulierten Impulse N gezählt und als Nittelwert mehrerer Messungen aufgefast, so daß sich die Errechnung der dazugehörigen "Standard-Abweichung" auf S = \sqrt{N} vereinfacht (vgl. 15). Der Zählfehler hängt dann lediglich von der Gesamtzahl der akkumulierten Impulse ab. Im folgenden wird jedoch - um eine bessere statistische Ausgangsbasis zu haben - der Mittelwert \overline{X} aus je zehn Einzelmessungen für die Berechnung der relativen Standard-Abweichung (Variationszahl oder Variationskoeffizient V der Probe, vgl. 21) herangezogen:

- Durch Registrierung der in 10 sec. akkumulierten Impulszahl in <u>10-facher</u> wiederholung ergeben sich wie bei den meisten Messungen in der analytischen Chemie die anfallenden Einzelergebnisse X₄, X₂, X₃, X_n (n = Anzahl der Messungen).
- 2. Berechnung des arithmetischen Mittels \overline{X} und der Standard-Abweichung:

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} , \qquad S = \frac{(X_1 - \overline{X})^2 + (X_2 - \overline{X})^2 + \dots + (X_n - \overline{X})^2}{n - 1}$$

 Berechnung der Variationszahl V % bzw. des mittleren Fehlers des Mittels F aus den quadratischen Abweichungen:

$$V_{x}^{*}=\frac{S}{X}\cdot 100$$
 , $F=\frac{S}{\sqrt{n}}$

In den Tabellen 16-22 sind die Ergebnisse dieser Fehlerberechnung für die untersuchten Elemente anhand zweier internationaler Referenz-Proben aufgeführt. Es zeigt sich, daß die Variationszahl nur bei den leichteren Elementen bzw. bei sehr niedriger Konzentration des zu bestimmenden Elementes über 1% ansteigt. Obwohl bei dieser Art "Impuls-Statistik" weder Apparate-Schwankungen noch Untergrund-Zählraten berücksichtigt worden sind, ergibt sich für eine Stichprobe vom Umfang n ein relativ niedriger Zählfehler. Ebenso wie die Einzelwerte unterliegen auch die aus zwei oder mehr Stichproben errechneten Mittelwerte \overline{X} (Durchschnitts-Impulsraten) einer Streuung, in der jetzt vor allem die bei der Präparation (Mahlen, Schmelzen, Verdünnen etc.) auftretenden Fehler zum Ausdruck kommen. Eine rein statistische keiterbehandlung der Durchschnitts-Impulsraten \overline{X} verbietet sich jedoch, da beim Vergleich mehrerer zeitlich voneinander getrennt untersuchter Parallelpräparate (Stichproben) zunächst die durch langfristige

Apparate-Schwankungen und Untergrund-Strahlung verursachten systematischen Fehler korrigiert werden müssen. Der Berechnung des bei der Untersuchung dreier Parallelproben auftretenden Analysenfehlers liegt deshalb folgender Weg zugrunde (s. Tab. 16-22):

- Berechnung der durchschnittlichen "Netto-Fluoreszenz-Intensität der Parallelproben" (NIP) durch Subtraktion der mittleren Untergrund-Zählrate (vgl. Punkt 4.7) vom Mittelwert X der jeweiligen Probe.
- 2. Berechnung der "Netto-Fluoreszenz-Intensität" des mitgeführten externen Standards (NIS).
- Berechnung des Intensitäts-Verhältnisses NIP : NIS für die einzelnen Stichproben.
- 4. Berechnung des Mittelwertes m der Parallelproben und der übrigen statistischen Daten aus den einzelnen Intensitäts-Verhältnissen.

Aus Tab. 16-22 geht hervor, daß der bei der Untersuchung dreier bzw. zweier Parallelproben auftretende Gesamt-Analysenfehler sowohl im Schmelz-Aufschluß-Verdünnungs-Verfahren (Proben BR, GA, GH und NBS99a) als auch im reinen Verdünnungs-Verfahren (Proben Bi78, Ei23, Hü42, No74 etc.) bereits relativ niedrig ist. Die Genauigkeit bzw. Reproduzierbarkeit ließe sich zweifellos durch Präparation einer größeren Anzahl von Stichproben noch steigern.

Probe (Bez.)	I 10sec	x	S	F	V%		2
BR	8922 9079 9049 9046 8986 9019 9011	9032	44,24	13,99	0,48	N .	
	9042 9032 9134						
GA	15728 15858 15814 15814 15716 15832 15873 15930 15780	15806	71,20	22,51	0,45		
				н (,	x Dr.		
Probe (Bez.)	NIP	NIS	NIP NIS	m	S	F	Vio
BR	7756 8480 8564	11392 12227 12227	0,681 0,694 0,700	0,692	0,009	0,006	1,428
GA	15419 15496 15527	12155 11958 11958	1,271 1,290 1,298	1,286	0,014	0,008	1,078
NBS99a	13737 14723 1 4 311	12005 12536 12536	1,145 1,175 1,143	1,154	0,017	0,010	1,553
GH	17092	12227	1,398	1 300	0.000	0.004	0 124

Tab. 16 Fehlerberechnung für die Bestimmung von SiO2

Probe (Bez.)	NIP	NIS	NIP NIS	m	S	F	٧%
Hü42	8039 7944	3143 3143	2,557 2,530	2,543	0,019	0,013	0,750
W060	3256 3177	3124 3124	1,040 1,020	1,030	0,014	0,010	1,370
Bi78	12925 12789	3231 3164	4,000 4,040	4,020	0,028	0,020	0,703
Ei23	13046 13109	3164 3164	4,124 4,140	4,132	0,011	0,008	0,274
Tab. 17	Fehle	rberec	hnung f	ür die	Bestimm	ung von	A1203
Probe (Bez.)	I 10sec	x	S	F	V%		
GA	1471 1432 1438 1444 1452 1453 1416 1419 1422 1453	1440	17,85	5,644	1,230		
NB899a	1829 1839 1812 1848 1840 1860 1839 1815 1835 1812	1830	17,27	5,462	0 , 940		

Fortsetzung v. Tab. 16

Fortsetzung v.	Tab.	17
----------------	------	----

Probe (Bez.)	NIP	NIS	NIP NIS	m	S	F	V%
BR	823 832 830	972 972 958	0,847 0,856 0,866	0,856	0,009	0,005	1,100
ĢA	1223 1212 1248	976 976 1009	1,252 1,241 1,237	1,243	0,008	0,004	0,620
NBS99a	1738 1658 1668	98 <u>3</u> 977 970	1,760 1,700 1,720	1,726	0,031	0,018	1,770
GH	1040 1033 1060	973 975 978	1,068 1,060 1,083	1,070	0,012	с,007	1,090
Bi78	2697 2682	563 565	4,790 4,760	4,775	0,021	0,015	0,440
Ei23	2128 2171	565 565	3,770 3,840	3,805	0,049	0,035	1,300
Hü42	222C 2182	532 532.	4,170 4,110	4,140	0,042	0,030	1,020
No74	2694 2578	563 563	4,780	4,690	0,127	0,090	2,700

			-				-
Probe (Bez.)	I 10sec	X	S	F	V%		
NBS99a	28827 28644 28740 28394 28659 28701 28529 28806 28694 28803	28680	134,7	42,60	0,469		-
GA	22330 22376 22252 22070 22360 22504 22392 22349 22391 22369	22341	114,1	36,07	0,510		
Probe (Bez.)	NIP	NIS	NIP NIS	m	S	F	V%
BR	7610 7739 7999	19607 19607 21517	0,388 0,392 0,374	0,384	0,029	0,005	0,770
GÁ	21496 21796 21983	20990 20990 20908	1,025 1,040 1,051	1,038	0,013	0,008	1,256
NBS99a	26639 26299 28334	19377 19377 20908	1,370 1,357 1,355	1,361	0,008	0,005	0,590
GH	24647 24692 25722	19697 20790 21537	1,250 1,190 1,200	1,211	0,032	0,019	2,600

Tab. 18 Fehlerberechnung für die Bestimmung von K₂O

2012 Table States (Description Street and a state					Construction of the Construction of the Con-		IN CONTRACTOR OF THE REAL
Probe (Bez.)	NIP	NIS	NIP NIS	m	S	F	V%
Ei24	13102 13093	17997 17997	0,728 0,727	0,728	3×10 ⁻⁺	2×10-+	0,048
Ei23	6788 6460	17855 17855	0,380 0,362	0,371	0,001	0,009	0,340
Hü42	5266 5135	17669 17669	0,298 0,293	0,296	0,004	0,003	1,190
Bi78	9306 8972	19463 18769	0,478 0,477	0,478	8×10 ^{-\$}	6×10 ^{-s}	0,016

Fortsetzung v. Tab. 18

Tab. 19 Fehlerberechnung für die Bestimmung von CaO

Probe (Bez.)	I 10sec	X	S	F	V%	
GA	20814 20767 20818 20718 20827 20740 20602 20854 20688 20613	20744	88 , 85	28,10	0,428	
BR	94329 94953 94626 94264 94530 93851 94541 94541 94279 94446 94910	94473	303,3	95,91	0,320	*

Probe (Bez.)	NIP	NIS	NIP NIS	m	S	F	٧%
DR	102701 94090	14 3 80 13164	7,142 7,148	7,145	0,004	0,003	0,534
GA	22318 21823 20394	16952 16952 15760	1,317 1,287 1,294	1,299	0,016	0,009	1,200
NB599a	18732 18254 18776	15857 15857 15760	1,180 1,151 1,190	1,174	0,021	0,012	1,720
W060	131950 131565	11252 11252	11,73 11,70	11,71	0,018	0,013	0,150
Bi78	19748 22743	11111 12603	1,780 1,810	1,795	0,021	0,015	1,180
L123	11117 10091	12603 12603	0,870 0,800	0,835	0,049	0,035	5,920
L124	7820 7696	12489 12489	C,626 0,616	0,621	7×10 ⁻³	0,005	1,130

Fortsetzung v. Tab. 19

Probe (Bez.)	I 10sec	x	S	F	V%		
GH	1754 1730 1747 1783 1683 1731 1732 1727 1697 1738	1732	26,91	8,509	1,550	2 2 8.	
GA	3245 3252 3187 3270 3175 3212 3311 3090 3281	3227	63,53	20,09	1,968		

Tab. 20 Fehlerberechnung für die Bestimmung von TiO2

Probe (Bez.)	NIP	NIS	NIP NIS	m	S	F	V%
GA	2655 2606 2625	3366 3366 3380	0,789 0,774 0,777	0,780	0,008	0,004	0,990
GH	1125 1119 1129	3184 3330 3216	0,350 0,340 0,351	0,347	0,006	0,004	1,750

					2000 Canine	
Probe (Bez.)	I 10sec	X	S	F	V%	
GA	1255 1249 1293 1230 1305 1246 1225 1270 1197	1250	30,97	9,794	2,480	
BR	2231 2304 2268 2253 2248 2262 2292 2265 2281 2304	2278	25,42	8,039	1,110	

Tab.	21	Fehlerberechnung	für	die	Bestimmung	von	MnO

Probe (Bez.)	NIP	NIS	NIP NIS	m	S	F	V%
BR	2000 2003	846 846	2,386 2,390	2,388	0,003	0,002	0,118
GA	913 919 946	875 875 908	1,044 1,050 1,042	1,045	0,004	0,002	0,400
GH	540 549 539	866 857 875	0,624 0,640 0,616	0,627	0,012	0,007	1,940

Probe (Bez.)	I 10sec	X	S	F	V%		
GH	6203 6174 6224			- 1800a		ing tak Tanang	
	6184 6184 6185 6283	6220	39,62	12,53	0,637		
	6249 6189 6174	n n Ne					
GA	11393 11432 11517						
	11514 11533 11467 11606	11504	67,80	21,44	0,589		•
	11487 11606 11487						
					~		
Probe (Bez.)	NIP	NIS	NIP	m	ప	F	V%
GA	11167 10995 11212	10925 10925 10770	1,022 1,007 1,030	1,020	0,012	0,007	1,145
GH	5945 5688 5684	11401 11125 10516	0,521 0,520 0,540	0,527	0,011	0,006	2,138
Ei24	17202 17162	10947 10947	1,571 1,568	1,569	2×10 ⁻³	0,002	0,013
Bi78	20306 20207	11495 1 14 95	1,766	1,762	5×10-3	0,004	0,032

Tab. 22 Fehlerberechnung für die Bestimmung von Fe203

14717 11315 15081 11315 1,300 1,330 1,315 2×10-2 0,015 1,610 Hü42 1,421 8×10⁻³ 0,006 0,060 15630 15494 10948 10948 1,427 1,415 No74

8 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird eine methodische Erweiterung der RFA im Hinblick auf deren Anwendung in der chemischen Analytik von Böden vorgenommen. Das Verfahren gestattet, die Elementarzusammensetzung von Böden, pedound lithogenen Tonen und Gesteinen ohne aufwendige chemische Trennungsgänge mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. Die Grundlagen der RFA und die in der Silikat-Analytik bisher erprobten Verfahren röntgenspektroskopischer Elementbestimmungen werden kritisch gesichtet. Als Test-Material werden Böden und Gesteine verschiedener Mineralarten- und Korngrößen-Zusammensetzung und Genese sowie Tonfraktionen aus schweren Böden verwendet. Für die Bestimmung mehrerer Elemente an ein und demselben Präparat (Tablette) wird das "Verdünnungs-Verfahren" als besonders vorteilhaft befunden. Zur Anwendung gelangen zwei methodische Varianten dieses Verfahrens, nämlich das "reine Verdünnungs-Verfahren" (als Verdünnungsmittel dient feine pulverförmige Stärke) und das kombinierte "Schmelz-Aufschluß-Verdünnungs-Verfahren" (Schmelz- und Verdünnungsmittel = Li-Tetraborat). Ein vorheriger Li-Tetraborat-Aufschluß ist lediglich bei der Bestimmung der leichteren Elemente Si, Al und K notwendig, besonders, wenn die Proben aus sehr unterschiedlichen Körnungsklassen bestehen oder eine ungleichartige mineralogische Zusammensetzung aufweisen. In bereits homogenisierten Proben, z.B. Tonfraktionen von Böden, sind die leichteren Elemente - ebenso wie die schwereren Ca, Ti, Mn und Fe - im einfachen Verdünnungs-Verfahren mit ausreichender Genauigkeit erfaßbar. Als Eichsubstanzen dienen hauptsächlich reaktionschemisch genau analysierte Boden- und Tonproben sowie internationale Gesteins-Referenz-Proben des Centre National de la Recherche Scientifique, Nancy, und des National Bureau of Standards, Washington. Apparate-Schwankungen werden durch ständiges Mitführen eines "externen" Standards eliminiert. Die Fluoreszenz-Intensität der Fe- und KK«-Strahlung erweist sich als Maßstab für den Fe- und K-Zerteilungsgrad in Böden und Gesteinen. Die Test-Analysen und Eichkurven werden an einem Röntgen-Spektrometer der Firma Philipps/Müller (Müller Mikro 111) durchgeführt.

9 LITERATUR-VERZEICHNIS

- 1. Adler, I., Axelrod, J.M.:
- Andermann, G., Kemp, J.W.:
- 3. Chodos, A.A., Engel, C.G.:
- 4. De Vries, J.L.:

5. Frechen, J.:

6. Gebhardt, H .:

7. Gerthsen, C .:

8. Holleman-Wiberg:

Internal standards in fluorescent X-Ray spectroscopy, Spectrochim. Acta, 7, 91-99, 1955

Scattered X-Ray as internal standards in X-Ray emission spectroscopy, Anal. Chem., <u>30</u>, 1306, 1958

Fluorescent X-Ray spectrographic analysis of amphibolite rocks, Am. Mineral, <u>46</u>, 120, 1961

Einführung in die Methode und Anwendung der Röntgenspektralanalyse, Vortrag der II. Informationstagung der C.H.F. Müller GmbH Hamburg, Darmstadt, 1961

Der Rheinische Bimsstein, Verlag Georg Fischer, Wittlich, 1953

Bilanzanalytische Untersuchungen zur Silikatverwitterung und zum Stofftransport in feuchten und nassen Holozänböden aus Löß mit besonderer Berücksichtigung der Feldspatverwitterung, Diss. Landw. Fak. Göttingen, 1964

Physik, Verlag Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg-New York, 8. Auflage, 1964

Lehrbuch der anorganischen Chemie, Verlag Walter de Gruyter, Berlin, 57.-70. Auflage, 1964

- 9. Jacob, J.:
- 10. Jenkins, R., Hurley, P.W.:
- 11. Kaiser, H., Specker, H.:
- 12. King, A.G., Dunton, P.:
- 13. Köster, H.M.:
- 14. Lewis, G.I., Goldberg, E.D.:
- 15. Müller, R.:
- 16. Rose, H.J., Adler, L., Flanagan, F.J.:

Chemische Analyse der Gesteine und silikatischen Mineralien, Verlag Birkhäuser Basel, 1952 Effects of Surface Finish in the X-Ray fluorescence analysis of bulk metals, scientific and analytical equipment bulletin, Philips, Great Britain, 1965 Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren, Z. anal. Chem., 149, 46-66, 1956

Quantitative analysis for thorium by X-Ray fluorescence, Science, <u>122</u>, 72, 1955

Zur Röntgen-Fluoreszenz-Spektralanalyse von Rubidium, Strontium, Barium und Blei in Kaolinen und Tonen, Beitr. z. Min. und Petrogr., <u>12</u>, 168-172, 1966

X-Ray fluorescence determination of barium, titanium and zinc in sediments, Anal. Chem., <u>28</u>, 1282, 1956

Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz, Verlag Oldenbourg, München-Wien, 1967

X-Ray fluorescence analysis of the light elements in rocks and minerals, Appl. Spectroscopy, <u>17</u>, 81, 1963 17. Sagel, K.:

18. Savelli, C.:

19. Savelli, C.:

20. Scheffer, F., Schachtschabel, P.:

21. Stange, K., Henning, H.J.:

22. Theisen, R.:

 bllmanns Encyklopacie der technischen Chemie, hrsg.
v. W. Foerst:

24. Volborth, A .:

Tabellen zur Röntgenemissionsund Absorptionsanalyse, Verlag Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1959

Röntgenfluoreszenzbestimmung von Si und Al mit Innerem Standard, N.Jb. Miner. Mh., <u>4/5</u>, 124-131, 1967

The problem of rock assimilation by Somma-Vesuvius Magma II, Composition of sedimentary rocks and carbonate Ejecta from the Vesuvius Area, Beitr. z. Min. und Petrogr., <u>18</u>, 40/48, 1968 Lehrbuch der Bodenkunde, Verlag F. Enke, Stuttgart, 6. Auflage, 1966

Formeln und Tabellen der mathematischen Statistik, Verlag Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1966

Quantitative Electron Microprobe Analysis, Verlag Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1965

Ullmanns physikalische Methoden im Laboratorium, (2/I), Röntgenspektroskopie (363-379), Verlag Urban und Schwarzenberg, München-Berlin, 1961

Total instrumental analysis of rocks, (Report 6), Mackay School of Mines, Univ. of Nevada, 1963 25. Wassman, K .:

26. Wedepohl, K.H.:

27. Wedepohl, K.H.:

Einsatz des Röntgenfluoreszenzverfahrens zur Schnellanalyse von Messingschmelzen, <u>Metall, II</u>, 18, 1178-1187, 1964

Die Röntgenfluoreszenzspektralanalyse von geochemischen Proben auf Elemente der Ordnungszahlen 25-40, Z. anal. Chem., <u>180</u>, 246, 1961

Neuere Erfahrungen mit der Röntgenspektralanalyse von geochemischen Proben, Vortrag der II. Informationstagung der C.H.F. Müller GmbH Hamburg, Darmstadt, 1961

