

GÖTTINGER  
BODENKUNDLICHE  
BERICHTE

14

1970

Im Selbstverlag der Anstalten für  
Bodenkunde der Universität Göttingen

Herausgeber: B. Meyer und B. Ulrich

Schriftleitung: P. Hugenroth

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

14

1970

# I N H A L T

Sakr, R., und Meyer, B. :

Mineral-Verwitterung und -Umwandlung in typischen sauren Lockerbraunerden in einigen Mittelgebirgen Hessens. .... 1

Meyer, B., und Sakr, R. :

Menge, Sitz und Verteilung der extrahierbaren Fe-, Al-, SiO<sub>2</sub>- und Humus-Anteile und ihr Einfluß auf die Austausch-Eigenschaften von typischen sauren Lockerbraunerden. .... 49

Meyer, B., und Sakr, R. :

Aggregate, Dispergierungs-Resistenz und Vorbehandlungsmethoden zur Korngrößen-Analyse saurer allophanhaltiger Lockerbraunerden. .... 85

Hugenroth, P., Meyer, B., und Sakr, R. :

Mikromorphologie der Allophan-Bildung in sauren Lockerbraunerden aus Basalt-Detritus-Löß-Mischsedimenten im Vogelsberg. .... 107

Gebhardt, H., Heitmann, D., und Meyer, B. :

Intrakristallines Quellungs-Verhalten montmorillonitischer Ton-Mineralen als Funktion von Ionen-Belag und Wasserdampf-Partialdruck. .... 127

Sakr, R., und Meyer, B.

**Mineral—Verwitterung und —Umwandlung  
in typischen sauren Lockerbraunerden in  
einigen Mittelgebirgen Hessens.**

**Göttinger Bodenkundliche Berichte 14, 1–47  
(1970)**



MINERAL-VERWITTERUNG UND -UMWANDLUNG IN TYPISCHEN SAUREN  
LOCKERBRAUNERDEN IN EINIGEN MITTELGEBIRGEN HESSENS

G L I E D E R U N G

	Seite
1 <u>FRAGESTELLUNG</u>	3
2 <u>BODEN - AUSWAHL</u>	3
3 <u>PROFIL "HOHE WURZEL"</u>	6
3.1 <u>KORNGRÖSSEN- UND MINERALARTEN-VERTEILUNG   IN SAND UND SCHLUFF</u>	6
3.1.1 <u>Methode</u>	6
3.1.2 <u>Ergebnisse</u>	6
3.2 <u>DIE TON-FRAKTIONEN</u>	10
3.2.1 <u>Röntgen-Beugungs-Analyse (RBA)</u>	10
3.2.1.1 <u>Methoden</u>	12
3.2.1.2 <u>Ergebnisse</u>	13
3.2.2 <u>Extrahierbare Ton-Anteile</u>	20
3.3 <u>DISKUSSION und AUSBLICKE</u>	25
4 <u>PROFIL "HOHERODSKOPF"</u>	28
4.1 <u>DIE DECKSCHICHT</u>	28
4.2 <u>DIE GRUS- und SAND-FRAKTIONEN (6000-63 <math>\mu</math>)</u>	29
4.3 <u>DIE SCHLUFF-FRAKTIONEN (63-2 <math>\mu</math>)</u>	31
4.4 <u>DIE TON-FRAKTIONEN (&lt; 2 <math>\mu</math>)</u>	38
4.5 <u>DISKUSSION und AUSBLICKE</u>	42
5 <u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	43
6 <u>LITERATUR</u>	46



## 1 FRAGESTELLUNG

In früheren Arbeiten hat E. SCHÖNHALS (15, 16, 18) Mitteilung über das Auftreten, die Verbreitung und die Eigenschaften bestimmter saurer Braunerden in einigen Mittelgebirgs-Lagen Hessens gemacht. Besonderes Merkmal dieser Böden ist die auffällige Lockerheit des Solums und der Mangel einer sichtbaren pedomischen Differenzierung innerhalb des Profils. Den folgenden Untersuchungen ist die Frage gestellt: Lassen sich aufgrund einer bodenmineralogischen Analyse dieser Böden boden- oder substratbürtige Eigenschaften herausstellen, die als Ursache für die besondere Genese und die spezifischen Eigenschaften dieser Böden verantwortlich zu machen sind?

## 2 BODEN - AUSWAHL

Unter Beratung durch A. SEMMEL und E. SCHÖNHALS (Ortsangaben vgl. 15) wurden 3 als "loci typici" bezeichnete Braunerde-Standorte ausgewählt. Die Böden weisen neben dem Merkmal der starken Versauerung (pH in KCl 2,7-4,4) das Merkmal einer außerordentlich großen Lockerheit und des makro- und mikromorphologischen Fehlens jeglicher Ton-Verlagerung auf. Zur Unterscheidung dieser Braunerden von solchen, die zwar ebenfalls stark sauer sind, aber nicht das Merkmal eines so ausgeprägten Aggregat-Gefüges aufweisen, sprechen wir im folgenden von "sauren Lockerbraunerden" oder "Sauer-Lockerbraunerden" im Gegensatz zu den einfachen "Sauer-Braunerden" (vgl. 13).

Die 3 Böden sind aus geringmächtigen äolischen Deck-Schichten hervorgegangen, die 55-80 cm stark sind. Sie überdecken periglazialen Frost-Schutt aus Taunus-Quarzit (Hohe Wurzel/Taunus), Basalt (Hoherodskopf/Vogelsberg) und allerödzeit-

lichem Laacher Trachyt-Tuff (Odersbach/Westerwald). Die holozänen Boden-Entwicklungs-Prozesse beschränken sich nicht ganz auf die Deck-Schichten, sondern greifen auch auf die Unterlage über. Weil sie sich jedoch hier nicht mehr quantitativ erfassen lassen, betrachten wir im folgenden nur die Verwitterung innerhalb der Deck-Schichten.

Das Alter der 3 Deck-Schichten wird als jungtundren-zeitlich angesehen. Das äolische Sediment besteht aus einem Gemisch von umgelagertem Löß-Material (mit Anwehung von ferntransportiertem "Primär-Löß" ist in dieser Zeit nicht mehr zu rechnen) und von lokalem, durch Frost-Verwitterung aufgearbeitetem und über kurze Strecken verwehtem Gesteins-Detritus (Taunus-Quarzit, Basalt, Bims).

Im Profil Odersbach ist die Alters-Stellung gesichert, da der darunter liegende alleröd-zeitliche Tuff eine verlässliche Zeit-Marke darstellt. Für die anderen beiden Profile wird die Annahme gleicher Alters-Stellung aufgrund des Gemisch-Charakters der Sediment-Decke und der stratigraphischen Gegebenheiten in der nächsten Umgebung (Auftreten von Bims und jungtundren-zeitlichem Frost-Wanderschutt) gemacht.

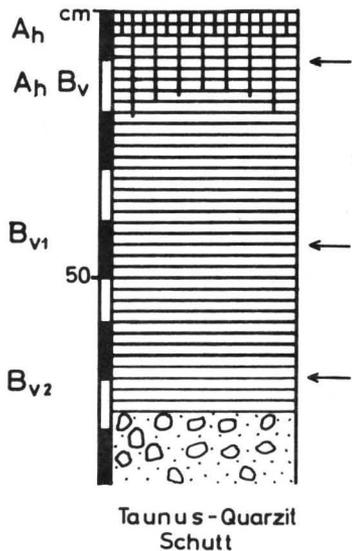
Aufgrund dieser Angaben ist anzunehmen, daß die Boden-Bildung ausschließlich holozänen Alters ist - was jedoch nicht ausschließt, daß das sedimentierte Material bereits vor der Sedimentation eine spätglaziale pedochemische Vorverwitterung durchlaufen hat.

Die Plateau- bzw. Flachhang-Lage der 3 Braunerden und das Fehlen jeglicher Erosions-Marken läßt mit Sicherheit schließen, daß die 3 Sediment-Decken annähernd ihre volle Mächtigkeit beibehalten haben, die sie zu Ende des Pleistozäns erlangt hatten, und daß es sich nicht um abgetragene Böden (Profil-Stümpfe) handelt.

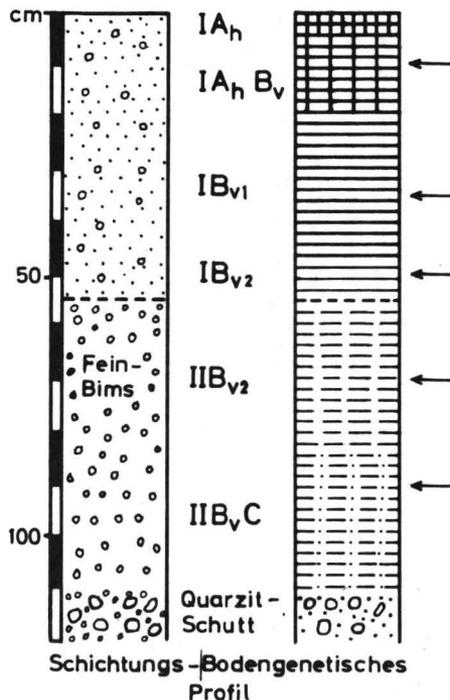
Die in Abb. 1 skizzierten 3 Profile zeigen - abgesehen von der Humus-Beimengung im oberen Abschnitt - eine gleichmäßig braune Färbung der gesamten Deck-Schicht. Sie endet bei HT und HV an der Untergrenze der Deck-Schicht. Bei OW dagegen reicht die Verbraunung mit diffusem Saum noch ca. 30 cm in den ursprünglich und darunter grau gefärbten Trachyt-Feintuff hinein. Der obere Teil des Solums (Bv<sub>1</sub>) weist in allen 3 Fällen eine beachtliche Lockerheit auf. Der untere Abschnitt dagegen (Bv<sub>2</sub>) ist etwas dichter gelagert. Die Gefüge-Grenze zwischen beiden Horizonten ist im frischen Anstich recht deutlich ausgeprägt.

HT und OW liegen unter 30- bzw. 60-jährigem Rotbuchen-Bestand, HV unter 70-jähriger Fichte. Unter einer Moder-Humusaufgabe von 1-2 cm (HT, OW) bzw. 4 cm (HV) folgt ein ca. 5 cm starker schwarzer A<sub>h</sub>-Horizont. Dessen Humus-Anteil besteht zu ca. 80 % aus mechanisch beigemengten Moderhumus-Teilchen, die sich in Wasser abschwemmen lassen. Die übrige dunkelfärbende Humus-Komponente ist m.o.w. fest an die Mineral-Komponente gebunden. Dies gilt auch für den darunter folgenden mächtigen A<sub>h</sub>B<sub>v</sub>-Horizont, der besonders bei HV sehr dunkel gefärbt ist. Im Vergleich zu den Sauerbraunerden aus Löß im südniedersächsischen Bergland ist die Ausprägung dieses an dunklen Huminstoffen angereicherten A<sub>h</sub>B<sub>v</sub>-Horizontes offenbar eine spezifische Eigenschaft der sauren Lockerbraunerden. Die Frage ist, ob hier spezielle bodenbürtige Bedingungen (z.B. die Beschaffenheit der Tonkomponente hinsichtlich ihres Humus-Bindungs-Vermögens) für eine derartige Humus-Akkumulation existieren.

Hohe Wurzel / Taunus  
(H T)



Odersbach / Westerwald  
(O W)



Hoherodskopf / Vogelsberg  
(H V)

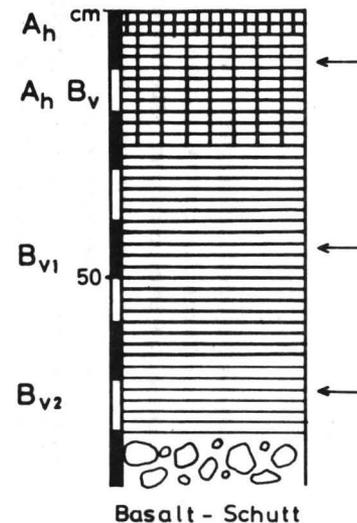


Abb.1: Skizzen der untersuchten Sauer-Lockerbrauerde -Profile.  
Die Pfeile geben die Probeentnahme - Tiefen an.

### 3 PROFIL "HOHE WURZEL"

#### 3.1 KORNGRÖSSEN- UND MINERALARTEN-VERTEILUNG IN SAND UND SCHLUFF

##### 3.1.1 Methode

35 g Boden-Material/Humus-Zerstörung mit  $H_2O_2$ /Extraktion mit 5 g Na-Dithionit + 30 ml 1,25 % NaOH, 200 ml 0,25 M tri-Natriumcitrat-2-hydrat mit Citronensäure auf pH 7,2 eingestellt / Siebung und Schlammung im Atterberg nach 1-maligem Schütteln, 24 h, mit 35 ml 4 % Na-Metaphosphat ( $NaPO_3$ )<sub>x</sub> Fa. MERCK + 250 ml  $H_2O$  / weiteres Abschlämmen durch wiederholtes Aufnehmen mit aqua perm.

##### 3.1.2 Ergebnisse

In Tab. 1 ist die vollständige Zusammensetzung der anorganischen Boden-Komponente aus Korngrößen-Fractionen und Mineralarten-Gruppen angegeben. Der Vollständigkeit halber sind auch diejenigen Substanz-Mengen aufgeführt worden (Spalte 9), die durch Dithionit-Extraktion vorher beseitigt wurden. Es handelt sich dabei zu über 90 % um Fe und Al, ausgedrückt in oxidischer Form.

Betrachtet man die Schluff- und Sand-Fraktion für sich, so zeigt die Korngrößen-Verteilung aller 3 Horizonte und Profil-Tiefen eine sehr gute Übereinstimmung.

Die Korngrößen-Zusammensetzung weicht insofern von einem normalen Löß ab, als das Verteilungs-Maximum in der Fraktion 200-63  $\mu$  liegt. Es handelt sich also um einen "mäßig feinsandigen Lehm" (sL), der im oberen Teil in einen "sandig lehmigen Ton" (stL) übergeht.

Auch die Korngrößen-Spektren der einzelnen Mineral-Arten weichen wenig voneinander ab. Im Verhältnis Quarz:Feldspat ergibt sich jedoch eine gewisse sedimentär bedingte Verschiebung. Von unten nach oben wird der Quarz in zunehmendem

Tab. 1: Korngrößen- und Mineralarten-Zusammensetzung der anorganischen Substanz.  
 Profil: Sauer-Lockerbraunerde Hohe Wurzel/Taunus

1	2	3	4			5			6	7		8	9
cm Hor.	Ø µ	%A	Bezugs-Menge A = 100 %										%A Dith. Extr.
			Sand			Schluff			Ton				
						Σ					Σ		
Korn-Fraktion von bis	6000 1120	1120 630	630 200	200 63	63 20	20 6	6 2	1120 2	2,0 0,6	10,6	2		
5	Quarz		0,8	9,2	8,9	9,6	7,3	1,7	37,5				
AhBv	Feldspäte		-	4,1	6,9	3,9	2,3	0,9	18,1				
	Glimmer		-	-	0,1	0,5	1,7	4,1	6,4				
	Opal		-	-	-	-	0,9	0,4	1,3				
	Schwerminerale		-	0,4	1,4	0,6	0,4	0,2	3,0				
	Opak u. unbest.		-	1,4	2,9	0,4	0,2	-	4,9				
20		2,8	0,8	15,1	20,2	15,0	12,8	7,3	71,2	7,1	21,7	28,8	4,8
20	Quarz		1,8	9,6	9,9	10,7	7,9	1,6	41,5				
Bv1	Feldspäte		-	4,9	5,0	3,7	2,2	1,9	17,7				
	Glimmer		-	-	0,3	0,1	2,8	4,6	7,8				
	Opal		-	-	-	-	0,6	0,2	0,8				
	Schwerminerale		-	1,0	0,8	0,5	0,2	0,1	2,6				
	Opak u. unbest.		0,1	2,2	4,0	1,2	-	-	7,5				
65		2,3	1,9	17,7	20,0	16,2	13,7	8,4	77,9	5,5	16,5	22,0	4,7
65	Quarz		3,0	12,1	11,5	13,2	7,5	1,3	48,6				
Bv2	Feldspäte		-	4,1	4,2	2,2	1,9	0,7	13,1				
	Glimmer		-	-	0,4	0,5	3,0	5,5	9,4				
	Opal		-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,3				
	Schwerminerale		-	0,2	0,5	0,6	0,1	0,1	1,5				
	Opak u. unbest.		0,2	2,2	2,5	0,7	-	-	5,6				
75		7,3	3,2	18,6	19,1	17,3	12,6	7,7	78,5	6,2	15,7	21,9	2,9

Maße durch Feldspäte ersetzt. Das Q/F-Verhältnis sinkt in dieser Richtung von 3,7 über 2,4 auf 2,1. Das ist ein für Löß und auch Taunus-Quarzit zu enges Verhältnis und läßt den Schluß zu, daß die Deck-Schicht bei ihrer Ablagerung eine steigende Beimischung von feldspat-reichem Material erhalten hat. In pedogenetischer Hinsicht hat das jedoch wenig zu bedeuten. Die Summe Q + F hat durchgehend einen Anteil an der Schluff+Sand-Fraktion von 60-63%.

Der grobe Grobsand und Grus (6-1,12 mm) besteht ausschließlich aus Gesteins-Bruchstücken (Quarzit, Schiefer, Gang-Quarz). Da er offensichtlich keinen Anteil an den pedochemischen Umsetzungen hat und einigermaßen gleichmäßig verteilt ist, wurde er aus der Summen-Bildung und aus der weiteren Betrachtung herausgelassen.

Der Phyto-Opal-Gehalt steigt - wie üblich - entsprechend der biologischen Durchdringung des Solums von unten nach oben an.

Eine auffällige Zunahme von unten nach oben zeigen auch die Schwerminerale. Auf den Aussage-Wert dieser Tatsache und der Zusammensetzung der Schwermineral-Fraktion müssen wir später zurückkommen.

Eines der wichtigsten Indizien für den pedogenen Verwitterungs-Zustand unserer mitteleuropäischen Böden aus Locker-Sedimenten liefert in der Regel die Verwitterung der Glimmer (12). Sie sind neben den Augiten, Hornblenden und Epidoten die am wenigsten resistenten Komponenten. Durch ihre lösungsschemisch bedingte Detritisierung bewirken sie die Anreicherung von Dreischicht-Tonmineralen. Im vorliegenden Fall geht ihr Gehalt von unten nach oben von 9,4 auf 6,4 zurück, also um rund  $1/3$ . Das ist in Anbetracht der starken Versauerung des Solums recht wenig. Zudem besteht ca.  $1/3$  der Glimmer in allen Profil-Tiefen aus Biotiten. Diese sind zwar abgeschuppt und befinden sich in verschiedenen Bleichungs-Zuständen, doch sind sie optisch

noch sicher zu bestimmen. Dies ist insofern überraschend, als sich gerade die Biotite in weniger sauren Böden (z.B. Parabraunerden aus Löß) als sehr viel verwitterungsfreudiger erweisen. In den oberen Profil-Abschnitten sind sie häufig bis auf geringe Reste aufgezehrt.

Wenn man von der Überlegung ausgeht, daß die Verwitterung der Glimmer weit überwiegend zur Bildung von Dreischicht-Ton führt, dann müßte bei Fehlen jeglicher Ton-Verlagerung die Horizont-Summe aller Dreischicht-Silikate konstant sein. Fassen wir unter Vorgriff auf Tab. 4 alle Dreischicht-Mineral-Fractionen der untersuchten Horizonte zusammen, so ergeben sich die in Tab. 2 aufgeführten Summen.

Tab. 2: Profil "Hohe Wurzel", Verteilung und Summen der Dreischicht-Silikate

Horizont	Glimmer der Sand- und Schluff-Fractionen	Dreischicht-Ton-Mineraie der Ton-Fractionen (primär vorh.u.aus Glimmern neu gebildet)	Summe
A <sub>h</sub> B <sub>v</sub>	6,4	9,9	16,3
B <sub>v1</sub>	7,8	8,3	16,1
B <sub>v2</sub>	9,4	6,9	16,3

Die übereinstimmenden Summen zeigen, daß das Solum a) eine recht gleichmäßige sedimentäre Ausgangs-Zusammensetzung besessen hat und daß b) die Umwandlung der Glimmer in Dreischicht-Tonminerale tatsächlich relativ gering ist.

Die Verwitterung der Biotite (und der Schwerminerale) wird in der Regel von der Freisetzung silikatisch gebundenen Eisens begleitet. Dieses reichert sich überwiegend als

feinst verteiltes, dithionit-extrahierbares Fe-oxid ( $\text{Fe}_d$ , d = Dithionit) in der Ton-Fraktion an. Im Gesamt-Boden < 1,12 mm finden sich in Gew.-%:

A <sub>h</sub>	Fe <sub>d</sub> : 1,45	≅ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2,07
A <sub>h</sub> B <sub>v</sub>	1,40	2,00
B <sub>v1</sub>	1,55	2,21
B <sub>v2</sub>	1,28	1,83

Es ist kein Profil-Gradient vorhanden, ein 3. Hinweis auf die geringe Mineral-Umwandlung. Den 4. Hinweis liefern die nur sehr geringen Veränderungen des Eisen-Gehaltes in den Ton-Fraktionen 2-0,6 und < 0,6  $\mu$  (vgl. Tab. 4).

Somit ergibt sich aus der Betrachtung der Schluff- und Sand-Fraktionen das Bild eines Bodens mit relativ geringer und wenig differenzierter Verwitterung der mineralischen Komponente. Andererseits läßt die Ton-Fraktion von unten nach oben ein Ansteigen um ca. 1/3 (= 7 %) erkennen. Nur 3 % aber konnten wir unter Vorgriff auf Tab. 4 durch Akkumulation detritischer glimmerbürtiger Dreischicht-Tonminerale erklären. Woraus besteht der Rest? Handelt es sich um eine primäre sedimentäre Inhomogenität der Deck-Schicht oder verbirgt sich dahinter ein bestimmter unüblicher Neubildungs-Prozeß von Ton-Substanz?

### 3.2 DIE TON-FRAKTIONEN

#### 3.2.1 Röntgen-Beugungs-Analyse (RBA)

Bei der üblichen Präparation der abgeschlämmten Ton-Substanz für die RBA erwies sich die Ton-Fraktion < 0,6  $\mu$  bei allen Ionen-Belegungs-Zuständen als nahezu röntgen-amorph. Die Grobton-Fraktion zeigte dagegen deutliche Reflexe von Schicht- und Gerüst-Silikaten und Quarz. Wie Tab. 3 zeigt

ist der röntgen-amorphe Charakter ein gemeinsames Merkmal aller drei untersuchten sauren Lockerbraunerden. Es unterscheidet sie von den sauren Braunerden und Parabraunerden aus normalen Lössen, glazialen Lehmen und Sanden, Sand- und Ton-Steinen etc. der deutschen Mittelgebirgs-Landschaften, bei denen dieses Phänomen bislang nicht angetroffen wurde. Andererseits erinnert der amorphe Charakter der feineren Ton-Fractionen der sauren Lockerbraunerden an die pedogenen Verwitterungs-Produkte von trachytischen Tuffen und Tuff-Mischsedimenten der Laacher Eruptions-Phase, die kürzlich von GEBHARDT, HUGENROTH u. MEYER (10) untersucht wurden.

Tab. 3: Röntgen-amorpher bzw. -kristalliner Charakter des Tons der 3 untersuchten sauren Lockerbraunerden in basisorientierten RBA-Präparaten

	Fraktion 2 - 0,6 $\mu$	< 0,6 $\mu$
a Sauer-Lockerbraunerde Tuff/Löß-Mischsediment Odersbach/Westerwald	fast RB- amorph	völlig RB-amorph
b Sauer-Lockerbraunerde Löß Hohe Wurzel/Taunus	mäßig kristal- lin	} sehr schwache Reflexe siehe z.B. Abb.2
c Sauer-Lockerbraunerde Löß/Basalt-Detritus- Mischsed. Hoherodskopf/Vogelsberg	mäßig kristal- lin	

Um die aufgrund des röntgen-amorphen Charakters des Tones vermuteten Ähnlichkeiten unserer sauren Locker-Braunerden mit und die Abweichungen von anderen Sediment- und Bodentypen zu erkunden, wurden in die weitere Untersuchung der Ton-Fractionen folgende Vergleichs-Proben mit einbezogen:

1. Eine unter Auenlehm begrabene verwitterte Lage von aleröd-zeitlichem Laacher Trachyt-Feintuff-Mischsediment, dessen Ton-Fraktion neben den Verwitterungs-Produkten vulkanischen Glases (Allophan, Halloysit, Kaolinit) auch lößbürtige Dreischicht-Tonminerale enthält (Northeim/Südniedersachsen).
2. Der  $A_hB_v$ -Horizont einer Sauer-Braunerde aus reinem würm-zeitlichem Löß unter Fichte (Große Blöße/Solling).
3. Der  $B_t2$ -Horizont einer sekundär stark versauerten Parabraunerde aus reinem würm-zeitlichem Löß (Göttingen).
4. Kalkhaltiger Löß (wj 2.) (Rosdorf b. Göttingen).
5. Frischer Nil-Schlamm (Kairo).

Zunächst ist zu untersuchen, ob die Fraktion  $< 0,6 \mu$  tatsächlich überwiegend aus röntgen-amorphen Komponenten besteht oder ob der kristalline Charakter durch den desorientierenden Einfluß amorpher Bestandteile lediglich verschleiert wird.

### 3.2.1.1 Methoden

Die Ton-Fraktionen wurden einer Extraktion nach HASHIMOTO u. JACKSON (11) unterworfen. Dabei wird in einem 1. Extraktions-Gang (I) mit kochender NaOH das  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  und  $Fe_2O_3$  der Allophane, Gibbsite und amorphen Komponenten beseitigt.

In einem 2. Extraktions-Gang (II), bei dem die gleiche Prozedur nach Erhitzen auf  $400^\circ$  angewendet wird, läßt sich außer den unter I genannten Komponenten auch der Al-Chlorit erfassen indem das Al aus den Zwischenschichten aufgeweiteter Dreischicht-Tonminerale entzogen wird.

Die RB-Differential-Diagnose der Schicht-Silikate in den unvorbehandelten Ton-Fraktionen und im Extraktions-Rückstand I bestand aus folgenden Schritten:

1. Ionen-Belegungen: Ca, Mg, Glycerin/Ca,  $H_2O/K$ ,  $H_2O/K \rightarrow Ca, H_2O$
2. Erhitzung bei K-Belegung:  $120^\circ-250^\circ$  (Al-Chlorit-Kontraktion) -  $450^\circ-550^\circ$  (Kaolinit-Abbau, Einsetzen der Mg-Chlorit-Reflex-Verstärkung) -  $600^\circ$
3. Erhitzen in 1 n HCl bei  $80^\circ$ : Mg-Chlorit-Zerstörung zur Abgrenzung gegenüber Kaolinit (1)

dazu:

4. Im HASHIMOTO-JACKSON-Extraktion II-Rückstand: Al-Chlorite/  
Mg-Chlorite

### 3.2.1.2 Ergebnisse

Ca. 40-50 % der Ton-Fraktion  $< 0,6 \mu$  bestehen aus amorpher Substanz, die in Tab. 4 vorwegnehmend als "Allophan" aufgeführt ist.

Abb. 2 zeigt, wie mit zunehmender "Reinigung" des Tons durch Extraktion der amorphen Komponente die Reflexe der kristallinen Komponente deutlich hervortreten und zwar in allen Horizonten recht gleichmäßig.

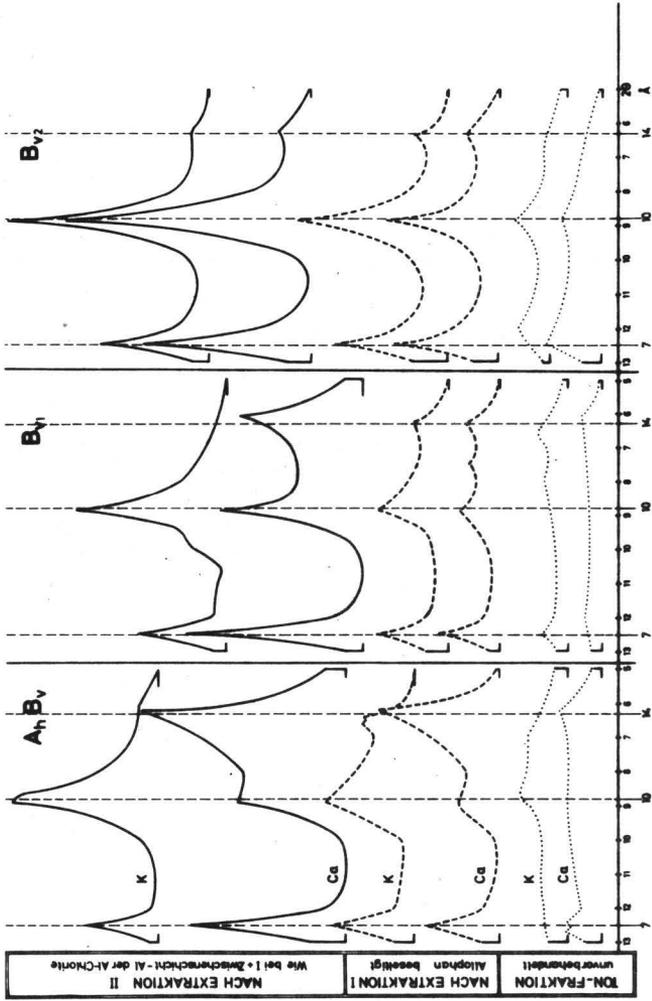
In Tab. 4 ist die quantitative Zusammensetzung der Ton-Fraktion angegeben, wobei die einzelnen Mengen-Anteile in % Gesamt-Boden  $< 1,12$  mm angegeben sind, also die absoluten Veränderungen der Mengen widerspiegeln.

Detritische Quarze und Feldspäte: Der Gehalt beider Ton-Fraktionen an dieser Komponente ist relativ gering. Dies mag als ein Hinweis auf das relativ geringe (jungtundrenzeitliche) Alter der Deck-Schicht gewertet werden. Nach SCHEFFER et al. (14) weisen ungestörte Böden aus Lössen, deren Sedimentation vor dem Alleröd abgeschlossen war, in den oberen Horizonten in ihren Grobton-Fraktionen in der Regel einen höheren Gehalt an detritischem Quarz und Feldspat auf - vermutlich ein Resultat der jungtundrenzeitlichen Frostverwitterung. Dieser Frostzerkleinerungs-Prozeß älterer Sediment-Decken fehlt offensichtlich in unserer Deck-Schicht, was dadurch bedingt sein kann, daß sie erst während der Frost-Verwitterungs-Periode der jüngeren Tundrenzeit äolisch sedimentierte. Sie ähnelt darin holozänen Sediment-Decken und deren Böden.

Dreischicht-Tonminerale: Entsprechend dem Glimmer-Abbau in den Schluff-Fraktionen ist im Ton  $< 0,6 \mu$  - und zwar nur hier - eine Zunahme der Menge an Dreischicht-Tonmineralen um 3 % zu beobachten. Erwartungsgemäß zeigt der Illit-Anteil von unten nach oben eine Verringerung, während die Vermiculite und die Al-Chlorite in gleicher Richtung zunehmen. Montmorillonit war auch nach Extraktion des

Abb. 2 : Hohe Wurzel, Röntgen-Beugungs-Diagramme  
der Ton-Fraktion  $< 0,6 \mu$ , unvorbehandelt  
und nach Extraktion I und II nach  
HASHIMOTO u. JACKSON

- punktiert: direkt nach der Gewinnung (Humus-Zerstörung,  
Dithionit-Extraktion, Metaphosphat-Disper-  
gierung)
- gestrichelt: nach Beseitigung von ca. 40-50 % Allophan-  
Beimischung (HASHIMOTO u. JACKSON I)
- ausgezogen: nach Entzug des Al-Chlorit-Al  
(HASHIMOTO u. JACKSON II)



Tab. 4: Profil Hohe Wurzel. Quantitative Zusammensetzung der Ton-Fractionen in Gewichts-% Gesamt-Boden < 1,12 mm. Die Berechnung bezieht sich auf den eisenoxid-haltigen Zustand. Klammer-Angaben bei Al-Chlorit: errechnet aufgrund der Extraktion II n. HASHIMOTO u. JACKSON (4.4 mal  $Al_2O_3$ -Differenz II-I).

Hor.	cm	Ø 2 - 0,6 µ									Ø < 0,6 µ									
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Dith.)	Q	F	Ill.	Verm.	Al- Chl.	Mg- Chl.	Kaol.	Allo- phan	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Dith.)	Q	F	Ill.	Verm.	Al- Chl.	Mg- Chl.	Kaol.	Allo- phan	
AhBv	10	0,36	2,0	0,9	0,6	0,3	0,5	0,4												
						1,8		0,9	1,4	7,4	1,20	< 0,5			(1,9)					
															2,5	2,5	2,1	1,0		
															8,1			4,5	9,2	23
Bv <sub>1</sub>	45	0,26	1,3	0,9																
															(1,2)					
															3,6	0,8	1,9	0,3		
															6,6			3,6	6,8	18
Bv <sub>2</sub>	70	0,30	1,3	0,7																
															(0,7)					
															4,1	0,2	0,6	0,2		
															5,1			2,7	8,2	17

Zwischenschicht-Al nicht nachweisbar. Dies ist auch ein abweichendes Phänomen gegenüber gewöhnlichen Sauer-Braunerden aus normalem Löß. Die zum Vergleich untersuchte Braunerde aus dem Solling besteht z.B. neben etwas Illit überwiegend aus Plio-Expandit, d.h. Montmorillonit, der mit K reversibel auf 11,3 A kontrahiert.

Die Tatsache überrascht, daß in einem derartig sauren Boden K-kontrahierbare, d.h. nicht durch Zwischenschicht-Al-Einlagerung kontraktions-behinderte Vermiculite in größerer Menge gefunden werden. Es wäre denkbar, daß bei der NaOH-Extraktion I nach HASHIMOTO u. JACKSON das Zwischenschicht-Al entzogen worden ist. Doch ist dann die Frage, warum 1.) nicht sämtliche Al-Chlorite kontrahierbar werden (nach den Autoren der Methode sollte der Al-Chlorit erhalten bleiben), warum 2.) die gleiche Behandlung bei anderen Sauer-Braunerden fast alle Al-Chlorite intakt läßt und warum 3.) in der nicht extrahierten Grobton-Fraktion dieses Bodens auch erhebliche Anteile kontrahierbarer Vermiculite vorliegen. Wir hegen daher die Vermutung - worauf später noch näher einzugehen sein wird - daß in der sauren Lockerbraunerde ein Teil der glimmerbürtigen Vermiculite an der Einlagerung von Zwischenschicht-Al gehindert worden ist. Eine Möglichkeit dafür böte eventuell die Umhüllung mit der reichlich vorhandenen amorphen Ton-Substanz.

In der gleichen Richtung ist wohl auch die Antwort auf die Frage zu suchen, warum der Mg-Chlorit in der Ton-Fraktion  $< 0,6 \mu$  nicht nur reichlich vertreten ist, sondern sogar eine von unten nach oben ansteigende Tendenz aufweist. Das Sediment könnte im oberen Abschnitt primär reicher an Chloriten gewesen sein oder im oberen Teil des Boden-Profiles eine stärkere pedogenetische Anreicherung von Chlorit-Detritus aus der Schluff-Fraktion erfahren haben. Das ist hier nicht zu klären, da die Mengen-Unterschiede an Chlorit im Ton gegenüber der Schluff-Fraktion zu gering sind.

Erstaunlich ist nur, daß sich der Ton-Chlorit unter derartig sauren Bedingungen erhalten konnte, was sonst in sauren Braunerden aus Lössen und Löß-Mischsedimenten nicht der Fall ist.

Kaolinit und Allophan: Der in Tab. 4 aufgeführte Allophan-Anteil ist rechnerisch aus den in Absatz 3.2.2 behandelten Extraktions-Mengen ermittelt worden (nähere Besprechung siehe dort). Er soll hier nur kurz als Begleiter des Kaolinit-Anteiles Erwähnung finden.

Mit einer Mengen-Zunahme von unten nach oben in Höhe von 2 % beim Kaolinit und einer Mengen-Zunahme von 1 % beim Allophan wird die bislang noch nicht erklärte Tongehalts-Zunahme von 3 % gedeckt.

Aus der mineralogischen Untersuchung der Schluff- und Sand-Fractionen ergeben sich keine Hinweise auf eine Stoff-Quelle für eine pedochemische Neubildung dieser beiden Ton-Bestandteile. Die Feldspäte als mögliche Verwitterungs-Basis zeigen keine lösungs-chemischen Anwitterungs-Erscheinungen.

Somit liegt zunächst die Annahme nahe, daß es sich bei Kaolinit und Allophan um eine primäre sedimentäre Beimengung und bei dem Gradienten des Kaolinit- und Allophan-Gehaltes um eine sedimentäre Inhomogenität der Deck-Schicht handelt. Die östliche Deck-Schicht könnte z.B. in der Endphase ihrer Sedimentation eine zunehmende Beimischung von Ton aus aufgearbeitetem älterem Boden-Material erfahren haben. Solches ist jedoch in der näheren Umgebung nicht anzutreffen, doch ist dieser Punkt im Absatz 3.3 noch einmal kurz zu streifen.

Die weiteren Untersuchungen werden zeigen, daß man folgenden Gesichtspunkt nicht außer acht lassen darf: Das heutige Fehlen einer mineralischen Verwitterungs-Stoffquelle in den Schluff- und Sand-Fractionen besagt nicht, daß eine solche nicht früher vorhanden gewesen und im Laufe der

Zeit völlig erschöpft worden sein kann. Es besteht die Möglichkeit, daß die Deck-Schicht ursprünglich eine Beimischung von äolisch umgelagertem Trachyt-Feintuff erfahren hat. Die vulkanischen Glas-Anteile von Schluff- und Sand-Größe können im Holozän völlig aufgezehrt und in Kaolinit- und Allophan-Ton umgewandelt worden sein. Wäre das der Fall, dann müßte aufgrund der von unten nach oben zunehmenden Allophan- und Kaolinit-Gehalte im oberen Abschnitt der Deckschicht mehr Tuff-Material beigemischt gewesen sein als unten.

Bei der Umwandlung der schluff- und sand-großen, aus Trachyt-Glas bestehenden Bims-Bröckchen zu Kaolinit- und Allophan-Ton müßten die kristallinen Begleit-Komponenten des Glases, nämlich Natron-Sanidine, Anorthoklas und Oligoklas als Feldspäte und Augite, Hornblenden, Magnetit und Titanit als Schwerminerale in Form schwerer verwitterbarer "Rückstände" angereichert worden sein (6, 7, 8). Tatsächlich ist dies der Fall, und der Umstand, daß Tab. 1 einen von unten nach oben steigenden Gehalt an Feldspäten und den genannten Schwermineralen aufzeigt, könnte als Indiz dafür gelten, daß im oberen Teil der Deck-Schicht ursprünglich mehr trachytische Tuff-Anteile beigemischt gewesen sind, deren Glas-Anteil total verwittert ist.

Kann die röntgenographische Analyse des Tons hierzu noch weitere Indizien liefern? Nach GEBHARDT et al. (10) stellen Allophan, Kaolinit, Kaolinit-Metahalloysit-Übergangs-Strukturen und Halloysit die wichtigsten holozänen Neubildungs-Produkte der Verwitterung des alleröd-zeitlichen Laacher Bims dar. In unserm Fall lassen sich durch die RBA nur Kaolinit und - in sehr geringem Maße - Metahalloysit bzw. Metahalloysit-Kaolinit-Übergangs-Strukturen nachweisen. Halloysit fehlt. Die Metahalloysit-Reflexe verschwinden beim Kochen in NaOH. Das ist nicht nur hier der Fall, sondern auch im Tuff von Northeim. Im Tuff-unterlagerten Profil Odersbach bleiben sie dagegen im unteren

Profil-Teil, der aus noch wenig verwittertem Feintuff besteht, erhalten. Das Fehlen eines der 4 tuff-spezifischen Verwitterungs-Produkte, des Halloysits, würde im Profil Hohe Wurzel aber noch nicht gegen die Tuff-Bürtigkeit von Allophan und Kaolinit sprechen, da die zitierten Untersuchungen zur Tuff-Verwitterung gezeigt haben, daß die relativen Anteile der einzelnen Neubildungs-Produkte sehr stark variieren und daß eine oder zwei Komponenten durchaus fehlen können. Bei sehr feinkörnigem, sehr stark verwittertem und an Fremd-Beimengungen sehr reichem Tuff-Mischsediment können Allophan und Kaolinit die dominierende Rolle spielen oder alleinige Vertreter der Neubildungs-Produkte sein.

Die RB-Befunde wurden zusätzlich durch elektronenoptische Untersuchungen erhärtet. Halloysit wurde nicht angetroffen. Dagegen fand sich elektronen-amorpher plättchenförmiger Allophan in reichlichem Maße. Der Betrachtung des Allophans, der durch die RBA nicht zu erfassen ist, dient der folgende Abschnitt.

### 3.2.2 Extrahierbare Ton-Anteile

Tab. 5 bringt die Mengen an  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , die in den Extraktions-Gängen I und II nach HASHIMOTO und JACKSON aus den Ton-Fraktionen  $< 0,6 \mu$  entfernt wurden. Nach JACKSON (1) wurde die Summe der Extrakt-Mengen im Gang I mit 1,21 multipliziert. Sie erscheint als "Allophan".

Bei den sauren Lockerbraunerde-Profilen Hohe Wurzel/Taunus (ohne Tuff) und Odersbach/Westerwald (mit Tuff) bestehen rund 40-50 % der Ton-Substanz aus diesem "Allophan".

Bei der sauren Lockerbraunerde Hoherodskopf/Vogelsberg sind es rund 25 %. Der zum Vergleich herangezogene Ton aus dem fossilen Feintuff liegt dazwischen. Es könnte in

diesen hohen Extrakt-Mengen ein gemeinsames Kriterium der sauren Lockerbraunerden und der verwitterten Tuffe zu sehen sein, denn alle übrigen Vergleichs-Proben liefern im Extraktions-Gang I Extrakt-Mengen, die minimal 28 %, maximal 60 % der Mengen betragen, wie sie in den Tonen der sauren Lockerbraunerden vorliegen. Bei einem Vergleich entsprechend tiefer Profil-Abschnitte (z.B. der Bv<sub>1</sub>-Horizonte) wird der Unterschied noch deutlicher. Hier enthalten die Lockerbraunerde-Tone die 2-4fache Menge an "Allophan" wie die normale Sauerbraunerde oder die versauerte Parabraunerde aus Löß.

#### Allophan?

In wie weit besteht eine Berechtigung, die extrahierten Mengen an SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dem "Allophan" zuzuordnen? Nach HASHIMOTO u. JACKSON werden im Extraktions-Gang I neben Allophan auch Gibbsit, amorphes SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und - wie die Extraktions-Versuche mit Kaolinit und Montmorillonit (7 % Anlösung) zeigen - auch oberflächliche struktur-gestörte Anteile der Schicht-Silikate und anderer Silikate erfaßt. Gerade bei den Vergleichs-Proben e bis h muß es sich in den Extrakten vorwiegend um solche oberflächlich abgelöste Silikat-Substanz handeln. Dafür sprechen u.a. die größeren Si/Al-Quotienten und der Umstand, daß sich mit anderen Methoden (mineraloptische Verfahren, Elektronen-Mikroskopie) kaum amorphe Bestandteile und kein Gibbsit nachweisen lassen.

Auch bei den 3 sauren Locker-Braunerden ist trotz hoher Gehalte an extrahierbarem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Ton weder röntgenographisch noch optisch Gibbsit nachweisbar. Dagegen finden sich in den elektronen-mikroskopischen Aufnahmen der Fraktion < 0,6 µ zahlreiche elektronen-amorphe Plättchen von Allophan, in den mikroskopischen Präparaten der Fraktion 0,6-2 µ von Odersbach auch wulstige oder plattige isotrope Allophan-Teilchen und -Hüllen.

Tab. 5 : Zusammensetzung der Extrakte I und II  
nach HASHIMOTO u. JACKSON, ermittelt an den  
Ton-Fractionen der sauren Lockerbraunerde  
und verschiedenen Vergleichs-Proben

	TOF			EXTRAKTION I					EXTRAKTION II							
	% Boden < 13mm	# (µ)	< 2	Allophan, Gibbeit, amorphes SiO <sub>2</sub> u. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Allophan % Ton-Fraktion SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Σ errechn. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol)					% Differenz gegenüber I Al-Chlorit (errechn.) SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
a) Sauer-Lockerbraunerde Kuff-Lös-Mischsedimente über feinem Trachyt-Tuff Buchenforst 60 j. Odersbach/Westerwald OW	I A <sub>h</sub>	0 - 5														
	I A <sub>h</sub> /B <sub>v</sub>	5 - 20	10	21	8	29	22,2	18,9	0,57	41,7	50	1,99	-	1,3	0,14	6
	I B <sub>v1</sub>	20 - 45	35	16	14	30	18,6	23,0	0,53	42,1	51	1,37	-	-	0,31	-
	I/II B <sub>v2</sub>	45 - 55	50	17	8	25	14,8	19,2	0,66	34,6	42	1,31	4,0	2,5	0,59	11
	II B <sub>v2</sub>	55 - 85	70	14	5	19	16,0	11,1	1,01	28,1	34	2,46	4,1	2,3	0,23	10
	II B <sub>vC</sub>	85 - 110	90	11	5	16	17,2	9,6	1,43	28,2	34	3,0	1,2	5,1	0,22	22
	Quarzit-Grus															
							16,5	10,4	0,45	27,5	33	2,7	0,7	0,8	0,14	3,5
							18,0	19,4	0,48	37,9	46	1,6	0,5	0,2	0,24	1
							23,0	17,5	0,53	41,0	50	2,2	0,3	1,5	0,40	7
							18,6	13,3	0,66	32,6	40	2,4	5,9	3,5	0,15	15
							21,7	9,8	0,79	32,2	39	3,8	2,3	2,9	0,09	13
b) Sauer-Lockerbraunerde chem. tuffhalt. LÖS-Material Buchenforst 30 j. Hohe Wurzel/Saunus HT	A <sub>h</sub>	0 - 5														
	A <sub>h</sub> /B <sub>v1</sub>	5-15-20	10	22	7	29	14,2	19,5	0,84	34,5	42	1,23	6,0	2,2	0,52	10
	B <sub>v1</sub>	20 - 65	45	17	5	22	12,8	19,8	0,68	33,3	40	1,10	1,1	1,8	0,21	8
	B <sub>v2</sub>	65 - 75	70	16	6	22	20,7	20,3	0,99	42,0	51	1,73	0,7	1,2	0,08	5
	Quarzit-Grus															
c) Sauer-Lockerbraunerde Basalt-Deffritus/LÖS-Mischsed. Pichtenforst 70 j. Hoherodskopf/Vogelberg HV	A <sub>h</sub>	0 - 5														
	A <sub>h</sub> /B <sub>v1</sub>	5 - 25	10	30	6	36	12,9	7,4	0,88	21,1	26	3,0	-	5,4	n.b.	24
	B <sub>v1</sub>	25 - 65	45	28	4	32	14,1	8,3	0,67	23,1	28	2,9	-	4,6	n.b.	20
	B <sub>v2</sub>	65 - 80	72	22	6	28	12,1	7,7	0,75	20,5	25	2,6	0,1	3,4	n.b.	15
	Basalt-Schutt															
d) Verwittertes fogg. Sediment Fremdstoffarmes Trachyt- Feintuff-Mischsediment 46 % Glas 24 % Fremdstoff 29 % Tuff-Verwit.-Produkte davon 14 % Allophan Nörtheim (Südniederachsen)				29	9	38	18,2	7,3	1,58	27,1	33	4,3	-	6,0	0,64	27
e) Sauer-Braunerde A <sub>h</sub> /B <sub>v</sub> LÖS Pichtenforst 60 j. Große Blöße/Sölling				22	5	27	8,8	1,8	n.b.	11	-	8,3	-	3,6	n.b.	17
f) kalkhaltiger LÖS wj 2% Rasdorf b. Göttingen				13	2	15	7,1	2,2	2,7	12	-	5,5	0,7	0,0	0,0	0,0
g) Sauer-Parabraunerde B <sub>h2</sub> Fahlerde Buchenforst 40 j. Herberhausen b. Göttingen				32	6	38	8,7	3,5	0,74	13	-	4,2	-	0,0	n.b.	0,0
h) frischer Nilochlamm/Kairo				-	-	15	8,9	2,3	1,73	13	-	6,5	0,2	0,8	n.b.	3

Eine quantitative Abschätzung des Allophan-Gehaltes im Ton der sauren Lockerbraunerde "Hohe Wurzel" unter dem Elektronen-Mikroskop und die Gegenüberstellung mit den Extraktmengen in Tab. 5 zeigt, daß die im Gang I extrahierten Mengen an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ganz dem Gehalt an Allophan zugeordnet werden können. Größere Mengen an freier  $\text{SiO}_2$  sind offenbar nicht vorhanden.

Welche Rückschlüsse gestattet das Si/Al-Verhältnis der extrahierten Substanzen und ist es möglich aufgrund des Vergleiches mit nachweislich tuffbürtigen Tonen (Proben a und d) Analogie-Schlüsse auf die Herkunft der amorphen Ton-Komponente zu ziehen?

Nach der Darstellung von GEBHARDT et al. (10) erfolgt die Umwandlung der trachytischen Gläser von alleröd-zeitlichen Tuffen zu Allophan unter fortlaufender Entkieselung. Das  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mol-Verhältnis sinkt dabei in der Reihe Glas — Allophan von rund 5,0-4,75 auf Werte von 2 bis < 1,6. Betrachtet man das Profil der sauren Lockerbraunerde Odersbach/Westerwald ("a" in Tab. 5), so wird diese Entkieselungs-Abfolge der Gläser deutlich. Dieses Profil besteht in seinem unteren Abschnitt aus Trachyt-Tuff der Körnungsart 'schluffiger Sand', dem nur wenig Fremd-Material beige-mengt ist. Der obere Abschnitt ist eine jungtundren-zeitliche Deckschicht aus Löß-Material mit erheblicher Beimischung von Bims-Sand, dessen Glas-Anteil, mehr oder weniger stark an  $\text{SiO}_2$  verarmt, mikroskopisch noch nachweisbar ist. Im unteren Profil-Abschnitt liegen die  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mol-Verhältnisse der Extrakte über 2,0 und nähern sich in der Grob-Ton-Fraktion mit 3,8 bereits dem Gesamt-Verhältnis des Tuff-Sediments. Das heißt, daß sich in dem nur wenig verwitterten Tuff neben Allophan auch erhebliche Anteile an detritischem Glas in den Ton-Fraktionen befinden müssen, die bei der Extraktion nach HASHIMOTO und JACKSON mit aufgelöst werden. Dasselbe gilt übrigens auch für das Tuff-Sediment "d" ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,3$ ). Im oberen Teil des Profils Odersbach nimmt entsprechend der fortschreitenden Verwitterung der Gläser das Si/Al-Verhältnis der Ton-Extrakte ab, während die Menge an extrahiertem Allophan ansteigt. Auffällig ist lediglich, daß in den obersten humosen Horizonten aller Profile das Si/Al-Verhältnis wieder ansteigt. Dies könnte auf der Auflösung biogener amorpher  $\text{SiO}_2$  beruhen (vgl. Phyto-Opal-Profil in Tab. 1).

Die  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse der extrahierten Allophane in den Ton-Fraktionen des Profils "Hohe Wurzel" stimmen

mit denen der tuffbürtigen Allophane in "Odersbach" und mit den Allophanen in den von GEBHARDT et al. untersuchten verwitterten Trachyt-Tuffen und -Mischsedimenten überein. Es kann somit kaum noch ein Zweifel an der aufgrund der Untersuchungen am Sand, Schluff und der kristallinen Ton-Komponente gemachten Annahme bestehen, daß die bodenbildende äolische Deck-Schicht des Profils "Hohe Wurzel" ursprünglich eine Beimengung von ca. 20 % (unten) bis 30 % (oben)feinem Tuff-Material enthalten hat, das heute restlos zu Allophan- und Kaolinit-Ton umgewandelt worden ist.

### 3.3 DISKUSSION und AUSBLICKE

Es könnte die Frage auftauchen, ob die Beimengung von Tuff-Material zu dem jungtundren-zeitlichen Deckschicht-Sediment in Form frischen Glases oder bereits in Form eines vorverwitterten Glas-Allophan-Kaolinit-Gemisches erfolgt ist. Letzteres wäre dann denkbar, wenn die alleröd-zeitlichen Bims-Decken in der kurzen Zeitspanne zwischen ihrer Ablagerung und dem Beginn der jüngeren Tundrenzeit, also in der kurzen Endphase des Alleröds, bereits eine stärkere Verwitterung erfahren hätten. Nach allen Beobachtungen an fossilen Bims-Ablagerungen scheint dies nicht der Fall gewesen zu sein, und selbst das Profil "Odersbach" zeigt in seinem unteren, aus Tuff bestehenden Abschnitt, der ja noch relativ dicht unter der heutigen und damaligen Oberfläche liegt, einen relativ geringen Verwitterungs-Grad. Somit hat die erste Vermutung, Beimischung m.o.w. frischen Trachyt-Materials, die größere Wahrscheinlichkeit. Einen brauchbaren Hinweis hierauf lieferte ein von GEBHARDT et al. untersuchtes Bims-Profil bei Ochtendung. Über primärschichtigem Alleröd-Bims lag hier eine jungtundren-zeitlich umgelagerte, sehr bimsreiche Mischsediment-Decke, die in Eiskeilen tief in den unterlagernden

Bims hineinragt. Die Füllung dieser Keile zeigte keinen Verwitterungs-Unterschied gegenüber dem primären Bims.

Die hier gemachten Beobachtungen drängen nach einem systematischen Ausbau der Untersuchungen über die Abhängigkeit der Allophan-Anreicherung von der ehemaligen Anwesenheit von Trachyt-Tuff-Beimengungen. Saure Lockerbraunerden werden in näherer und weiterer Entfernung vom rheinischen Ausblasungs-Gebiet des Laacher-Bims aus und auf verschiedenen Substraten angetroffen, und oft lassen sich im mikroskopisch zugänglichen Korngrößen-Bereich keine Bims-Reste nachweisen (vgl. 5). Unter Umständen könnte hier der Allophan-Gehalt der Ton-Fraktionen Rückschlüsse auf eine ehemalige Trachyt-Tuff-Beimengung gestatten. Derartige Untersuchungen übersteigen jedoch den der vorliegenden Arbeit gesteckten Rahmen.

Andererseits mahnt ein hoher Allophan-Gehalt im Ton zur Vorsicht bei allen bilanzanalytischen Untersuchungen an Böden dieses Raumes. Er läßt die Möglichkeit offen, daß das Solum ursprünglich reicher an leicht entkieselbaren Gläsern gewesen ist, von deren Gesamt-Menge nur noch ein schwer abzuschätzender Bruchteil in Form amorpher Rückstände und freigelegter Feldspat- und Schwermineral-Einschlüsse erhalten geblieben ist.

Da anzunehmen ist, daß das Deck-Sediment, aus dem die saure Lockerbraunerde "Hohe Wurzel" hervorgegangen ist, kalkfrei abgesetzt wurde, ist von einer Entkalkung her kein Volumenschwund zu erwarten. Die Entkieselung der trachytischen Gläser kann dagegen eine Volumen-Verringerung von 5 bis 10 % bewirkt haben. Inwiefern dieser Umstand zur Lockerheit der basalen, außerhalb des Haupt-Durchwurzelungs-Bereiches gelegenen Sediment-Schicht beigetragen hat, bleibt jedoch fraglich.

Bislang wurden nur die Menge und die chemische Zusammensetzung des Allophans, nicht aber seine Form und seine

Anordnung im Boden-Gefüge, d.h. auf den Oberflächen der anderen Mineral-Komponenten betrachtet. Lediglich aufgrund des geringen Verwitterungs-Grades der Dreischicht-Tonminerale und Mg-Chlorite wurde vermutet, daß er als eine Art schützender Hüll-Schicht auf den kristallinen Ton-Teilchen und mit diesen zusammen auch auf den Oberflächen der Schluff-Körner angeordnet ist. Das läßt sich nach der Korngrößen-Trennung nicht mehr erkennen. Im elektronen-mikroskopischen Bild der Ton-Fraktionen treten große Mengen von Allophan in Form feiner isolierter Plättchen auf. Allerdings sind auch alle kristallinen Ton-Komponenten von irregulären wulstigen Haufen solcher Plättchen eingebettet, die offensichtlich bei der Schlämm-Analyse nicht aufgetrennt werden. Das eingeschlossene Schichtsilikat-Teilchen ist meist nur an der Elektronen-Beugungs-Figur zu erkennen, die man vom zentralen Teil dieser Agglomerate erhält. Die intensive Umhüllung der kristallinen Teilchen durch Allophan ist dafür verantwortlich zu machen, daß schon 30 % Allophan eine völlige Desorientierung der Schicht-Silikate in den RBA-Textur-Präparaten bewirken können. Bei streifendem Einfall der Röntgen-Strahlen kann eine derartige Schwächung der Basis-Reflexe hervorgerufen werden, daß ein nahezu röntgen-amorpher Charakter vorgetäuscht wird.

Die Umhüllung des Schicht-Silikat-Tones durch Allophan bewirkt ferner, daß die Austausch-Eigenschaften des Tons fast ausschließlich vom Allophan bestimmt werden. Bei pH 5 müßte z.B. der gereinigte Ton des humusarmen Bv<sub>2</sub>-Horizontes bei 48 % Allophan (mit 15 mval AK) und bei 30 % Dreischicht-Silikat-Ton (mit mindestens 12 mval AK) eine Gesamt-AK von 27 mval aufweisen. Tatsächlich beträgt sie nur 13 mval und zeigt den für Allophan typischen pH/AK-Kurven-Verlauf (1).

#### 4 PROFIL "HOHERODSKOPF"

Wie das Profil "Hohe Wurzel" hat sich auch diese holozäne saure Lockerbraunerde aus einem äolischen Deck-Sediment entwickelt, das ebenfalls vermutlich aus der jüngeren Tundren-Zeit (15) stammt und in ca. 80 cm Mächtigkeit wümkaltzeitlichen Basalt-Schutt überzieht.

##### 4.1 DIE DECKSCHICHT

Auch hier handelt es sich um ein Misch-Sediment. Weitaus dominierende Komponente ist umgelagertes Löß-Material. Dieses unterscheidet sich von den primären normalen Lössen der weiteren Umgebung durch größere Feinheit. Neben einem nur schwach ausgebildeten Korngrößen-Maximum in der Grobschluff-Fraktion 63-20  $\mu$  (vgl. Tab. 6) liegt sehr viel Schluff in der Fraktion 20-6  $\mu$  vor.

Die zweite Komponente ist detritisches Basalt-Material. Sein ursprünglicher Beimischungs-Anteil kann - im Gegensatz zum Profil "Hohe Wurzel" - kaum noch abgeschätzt werden, denn sein Verwitterungs-Grad ist außerordentlich hoch. Zeugen für die ehemals starke Beimengung von basaltischem Material sind:

1. erhalten gebliebene Gesteins-Stückchen in den Sand-Fraktionen,
2. Anreicherungen verwitterungs-resistenterer Basalt-Mineralkörner in den Schluff-Fraktionen und
3. Akkumulation von Um- und Neubildungs-Produkten der Basalt-Verwitterung in den Ton-Fraktionen.

Durch die Anreicherung von basalt-bürtigem Ton ist der Ton-Gehalt der äolischen Decke gegenüber dem Ausgangs-Zustand stark erhöht worden. Die Körnungsart der Deck-Schicht ist heute im unteren Teil ein "stark schluffiger Ton" ( $\bar{u}T$ ), im oberen Teil ein "mäßig schluffiger Ton" ( $u'T$ ).

Die Abweichung dieses Befundes von den früher bei SCHÖNHALS (15) angegebenen Korngrößen-Analysen erklärt sich aus der gründlicheren Dispergierung unserer Proben. Die Ansprache als "uT" überrascht bei der Betrachtung des Bodens im Gelände in Anbetracht seiner großen Lockerheit. Auch das unplastische körnige Verhalten des Materials bei der Fingerprobe läßt zunächst nichts von dem hohen Ton-Gehalt erkennen. Erst bei intensivem Zerreiben tritt ein starkes Schmierien ("greasing effect") ein (auch im Profil "Hohe Wurzel"). Dieses wird von Bodenkundlern, die mit vulkanischen Tuff-Verwitterungs-Böden zu tun haben, als Zeichen für die Anwesenheit von Allophan gewertet. Der Ton ist anscheinend extrem aggregiert und fest auf den Schluff-Oberflächen anhaftend.

Wie Tab. 6 zeigt, hat das Deck-Sediment eine sehr homogene Beschaffenheit. Die Korngrößen-Verteilung und die Verteilungs-Spektren der einzelnen Mineralarten stimmen in den drei Abschnitten gut überein. Lediglich der Ton-Gehalt nimmt entsprechend der oben intensiveren Verwitterung von unten nach oben zu. An dem Ton-Zuwachs von ca. 8 % sind zu ca. 2/3 basaltbürtige (Allophan, Kaolinit, Dreischicht-Ton), zu ca. 1/3 lößbürtige (Dreischicht-Ton) Verwitterungs-Produkte beteiligt. - Die Fraktion "grober Grobsand/Feinkies" (6-1,12 mm) steigt zur Basis des Deck-Sediments hin an. Sie wird gesondert betrachtet und nicht in das Bilanz-Volumen einbezogen.

#### 4.2 DIE GRUS- und SAND-FRAKTIONEN (6000 - 63 $\mu$ )

Sie bestehen ausschließlich aus basaltischem oder basaltbürtigem Gesteins-Material. Ca. 50 % sind graue, primär oder durch starke Anwitterung schlackig-poröse Basalt- oder Basalt-Tuff-Körper von kugeliger Form. Ein Teil enthält erhebliche Anteile von dunklem Glas. Eingeschlossene, nicht oder kaum angewitterte Biotite bis 200  $\mu$   $\varnothing$  sind häufig. Ca. 40 % der Fraktion bestehen aus kompaktem braunem kantigem, kantengerundetem oder konkretionärem "Basalt-Eisenstein", der z.T. Übergangs-Formen Basalt  $\rightarrow$  Eisenstein erkennen läßt. Der Rest setzt sich aus kompaktem grauem

Tab. 6: Korngrößen- und Mineralarten-Zusammensetzung der anorganischen Substanz.  
 Profil: Sauer-Lockerbraunerde Hoherodskopf/Vogelsberg

1	2	3	4		5		6		7		8		9	
cm Hor.	Ø µ	%A	Bezugs-Menge A = 100 %										%A	
			Sand			Schluff				Ton				Dith. Extr.
			1120	630	200	63	20	6	2	Σ 200	2,0	0,6		
Korn-Fraktion von bis	6000 1120	1120 630	630 200	200 63	63 20	20 6	6 2	Σ 200	2,0 0,6	0,6	0,6	Σ <2		
5	Quarz Feldspäte Glimmer (~65% Biotit)		-	-	1,4	17,3	14,0	4,5	37,2					
AhBv	Opal		-	-	-	0,2	0,7	0,3	1,2					
	Schwer- Minerale		-	-	0,3	1,9	2,0	0,4	4,6					
	Opak u. unbest.		-	-	0,6	0,3	0,6	-	1,5					
			6,8	2,2	2,8	26,6	22,4	9,9	61,7	6,7	29,4	36,1	8,8	
25	Quarz Feldspäte Glimmer (~65% Biotit)		-	-	2,5	15,8	12,8	3,0	34,1					
Bv <sub>1</sub>	Opal		-	-	-	-	0,6	0,3	0,9					
	Schwer- Minerale		-	-	0,8	3,0	1,2	0,5	5,5					
	Opak u. unbest.		-	-	1,9	1,4	0,5	-	3,8					
			2,9	4,9	6,2	25,8	22,1	9,6	63,7	3,4	28,0	31,4	9,3	
65	Quarz Feldspäte Glimmer (~65% Biotit)		-	-	1,2	18,2	15,7	4,5	39,6					
Bv <sub>2</sub>	Opal		-	-	0,4	6,7	3,3	1,4	11,8					
	Schwer- Minerale		-	-	0,5	1,1	3,4	3,6	8,6					
	Opak u. unbest.		-	-	Sp.	-	0,3	0,1	0,4					
			12,5	3,9	4,6	29,1	25,0	9,9	68,6	6,2	21,3	27,5	6,9	

oder weißlich krusten-verwittertem Basalt-Detritus zusammen, dessen Gehalt besonders zu den feineren Sand-Fraktionen hin ansteigt. Man kann wohl annehmen, daß die letztgenannte Komponente diejenige ist, die auch in den Schluff-Fraktionen den Hauptanteil der basaltischen Beimengung dargestellt hat.

Die Mischung petrogenetisch so heterogener basaltischer Komponenten in den Grus- und Sand-Fraktionen und auch der Befund, daß sowohl frisches wie vorverwittertes Material angeweht wurde, macht es - im Gegensatz zur Hohen Wurzel - unmöglich, Näheres zum Verwitterungs-Zustand der basaltischen Komponente im Stadium der Deckschicht-Entstehung auszusagen. Sie schließt damit eine bilanzmäßige Behandlung der holozänen pedogenen Verwitterungs-Prozesse aus. Auf der einen Seite läßt sich nämlich nichts Genaueres über die durchschnittliche Zusammensetzung der basaltischen Beimengung sagen, und auf der anderen Seite sind bereits Verwitterungs-Produkte unterschiedlichen Verwitterungs-Grades des Basalts zur Ablagerung gekommen.

Als Bestandteile "frischen" basaltischen Materials sind vertreten: Viel albitreicher Plagioklas neben weniger anorthitreichem, Augite, relativ viel Glas und Biotite, Magnetit, etwas Nontronit (Olivin schon völlig fehlend). Als Verwitterungs-Produkt bleicher Basalt-Krusten-Stückchen wurden Kaolinit-Plättchen und Übergänge anorthitreicher Plagioklas/Kaolinit beobachtet.

#### 4.3 DIE SCHLUFF-FRAKTIONEN (63 - 2 $\mu$ )

Neben den lößbürtigen Mineralen enthalten diese Fraktionen keine basaltischen Gesteins-Stückchen mehr, sondern lediglich die verwitterungs-resistenteren Mineral-Arten des zersetzten basaltischen Materials in Form von Mineral-Individuen. Von BOLTER (2) ist folgende Reihe der Verwitterungs-Resistenz basaltischer Minerale mitgeteilt worden: Olivin < Glas < An-reiche Plagioklase < Pyroxen < Ab-reiche Plagioklase < K-Analbite < Apatit < Biotit < Erz. Entsprechend dieser Reihe fehlen in den Schluff-Fraktionen völlig

Olivine und Gläser. In wenigen Exemplaren und auch nur im untersten Abschnitt der Sediment-Decke sind An-reiche Plagioklase zu finden, die fast immer Umwandlungen zu Kaolinit erkennen lassen. Solcher Kaolinit ist in geringen Mengen in allen Schluff-Fraktionen aller Horizonte anzutreffen. Die Pyroxene befinden sich in starker Auflösung. Sie sind es in erster Linie, die den Schwermineral-Gehalt des Schluffs etwa 1,5 bis 2 mal so hoch werden lassen wie im Profil "Hohe Wurzel". Ab-reiche Plagioklase und An-orthoklas sind dagegen mit relativ schwachem Verwitterungs-Zustand in reichlichem Maße vorhanden. Ca.  $1/3$  der vorhandenen Feldspäte, besonders in den feineren Schluff-Fraktionen, dürfte basaltbürtiger Ab-reicher Plagioklas und K-Analbit sein. Gegenüber normalen Lössen mit Alkali-Feldspat/Plagioklas-Verhältnissen von mindestens 2 liegt hier ein Verhältnis von 0,9 bis 1,1 vor. Ungefähr die Hälfte der recht stark vertretenen Schluff-Glimmer-Fraktion besteht aus Biotiten, deren Habitus sie als basaltisches Verwitterungs-Relikt ausweist. Basaltbürtiges Erz ist demgegenüber nur in geringem Umfang vertreten. Neben Magnetit ist in den Schwermineral- und Opak-Fraktionen nur ein geringer Anteil an "Basalt-Eisenstein" anzutreffen. Letzterer scheint also vorwiegend in Sandkorn-Größe und kaum in Schluffkorn-Größe angeweht worden zu sein.

Das besondere morphologische Bild der Biotit-Verwitterung verdient eine eingehende Betrachtung. Im allgemeinen verwittern die schluffkorn-großen Biotite der Löss- und anderer Locker-Sedimente im Zuge der holozänen Bodenbildung recht rasch. Wie MEYER u. KALK (12) gezeigt haben, erfolgt die Verwitterung in der Weise, daß zuerst die Oberfläche rissig wird, dann unter Bleichung des Biotits eine Eisenoxid-Verkrustung einsetzt und sich schließlich von der Oberfläche fortlaufend Fe-oxid-verkrustete Schüppchen von Ton-Größe ablösen, die in die Ton-Fraktion eingehen ("heteroklastischer Zerfall"). Dieser Vorgang stellt den quantitativ dominierenden Prozeß der Bildung von Dreischicht-Tonmineralen in Böden aus Locker-Sedimenten dar. Im A1-Horizont von weniger stark versauerten Parabraun-erden aus Löß ist meist nur noch ein geringer Bruchteil des ursprünglichen Biotit-Gehaltes vorhanden. Gegenüber dem Biotit zerfallen die Muskovite und besonders die

Chlorite unter Aufblätterung und fortschreitendem Zerbrechen in etwa gleichgroße Bruchstücke langsam zu Ton-Größe ("isoklastischer Zerfall").

Ganz ungewöhnliche Verwitterungs-Formen zeigen die Biotite dagegen in unserer sauren Lockerbraunerde unter sehr viel aggressiveren lösungsschemischen Bedingungen. Vorwegnehmend sei gesagt, daß sie sich mengenmäßig betrachtet kaum an der Bildung detritischer Dreischicht-Tonminerale beteiligen. Der Biotit behält vielmehr in allen Schluff-Fraktionen seine ungetrübe braune Farbe und seinen frischen glatten Oberflächen-Habitus bei (vgl. Abb. 3,a), zeigt aber rundlich lappige bis sichelförmige, fransige oder auch bizarre Anlösungs-Formen an den Kanten und auf den Lamellen-Oberflächen. Häufig arten diese Anlösungs-Formen zu tiefen Kavernen aus, die oft mit Allophan gefüllt sind oder in ihren Rand-Partien Glimmer/Allophan- oder Glimmer/Kaolinit-Übergänge zeigen. Einen derartigen mechanisch ungestörten oberflächlichen chemischen Anlösungs-Prozeß bei weitgehender Wahrung des frischen Biotit-Habitus kann man sich bei Biotiten, die frei im Gefüge des lockeren Bodens angeordnet sind, schlecht vorstellen, da sie von allen Seiten her den mechanischen und chemischen Verwitterungseinflüssen ausgesetzt wären und sich dann ähnlich wie eingangs geschildert verhalten müßten. An weniger gut dispergierten Proben erkennt man, daß die basaltbürtigen Biotite im natürlichen Zustand in eine m.o.w. dicke Hülle von Allophan eingebettet sind (Abb. 3,b). In den randlichen Partien, wo die Hülle infolge Dispergierung abgelöst ist, werden die Anlösungs-Formen sichtbar. Sie entstehen offensichtlich unter der Bedeckung und im Kontakt mit der Allophan-Auflage.

Zur Deutung dieses Prozesses läßt sich das von GEBHARDT et al. (10) entworfene Modell heranziehen. Beim isomorphen Zersatz der dem Löß beigemengten Basalt-Bröckchen werden die eingeschlossenen Biotite von den sich zersetzenden Gläsern und Feldspäten her mit einer Umhüllung von  $\text{SiO}_2$  oder Si-reichem Allophan versehen. Im Kontakt mit dem Allophan findet eine diffusive Umverteilung von Al und Fe statt, die zur oberflächlichen Verarmung des Biotits und zur Fe-Al-Anreicherung in der Hülle führt. In dieser kann es zur Bildung von Al-reicherem Allophan oder sogar von Kaolinit kommen. Dabei verdickt sich die Hülle nach innen unter fortschreitender Umwandlung des Biotits. Bei einer gründlichen Dispergierung trennen sich die Allophan-Kaolinit-Hüllen vom Biotit und zwar meist unter Mitnahme der peripheren Umwandlungsschicht. Sie hinterlassen dann den m.o.w. frischen, im Kontakt kavernös angelösten Biotit-Kern (Abb. 3,c u.d.).

Derartige noch pleochroitische basaltbürtige Biotite dominieren in den gröberen Schluff-Fraktionen. In den feineren Schluff-Fraktionen treten dagegen die bereits stärker verwitterten Löß-Biotite in den Vordergrund. Auch diese zeigen jedoch längst nicht die extremen Abschuppungs-Formen

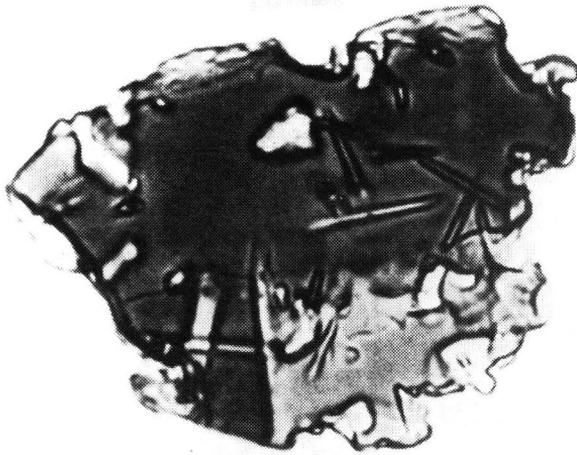


Abb.3,a

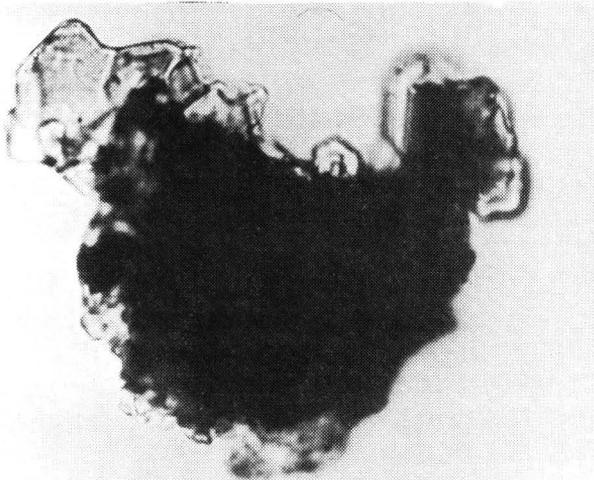


Abb.3,b

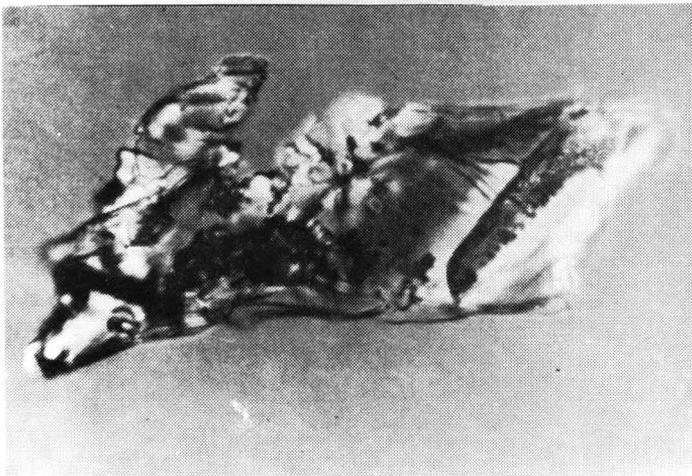


Abb.3,c

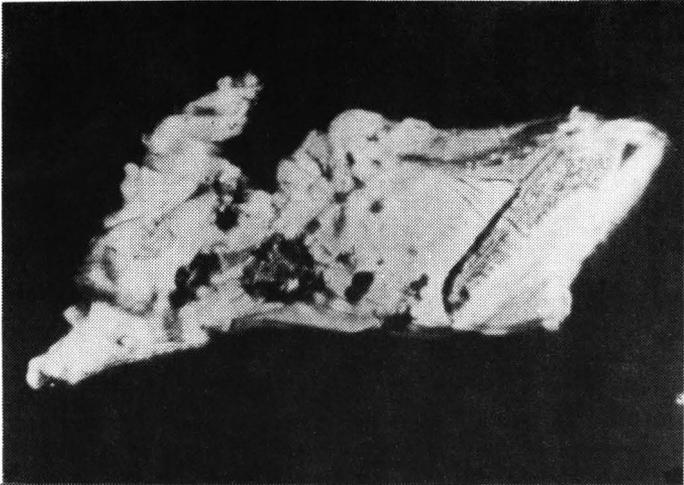


Abb.3,d

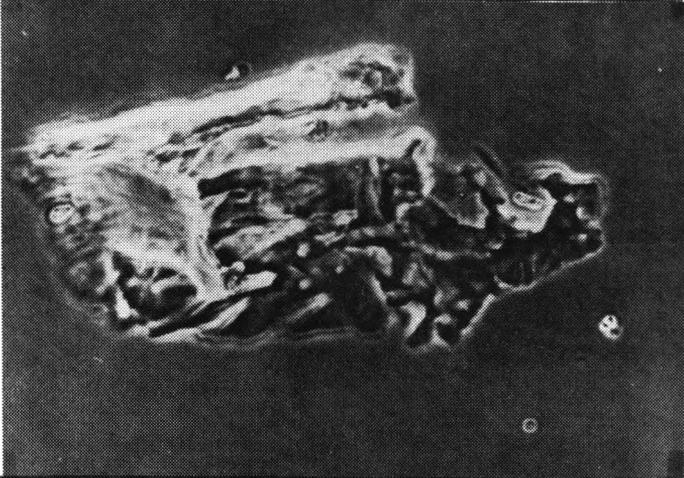


Abb.3,e

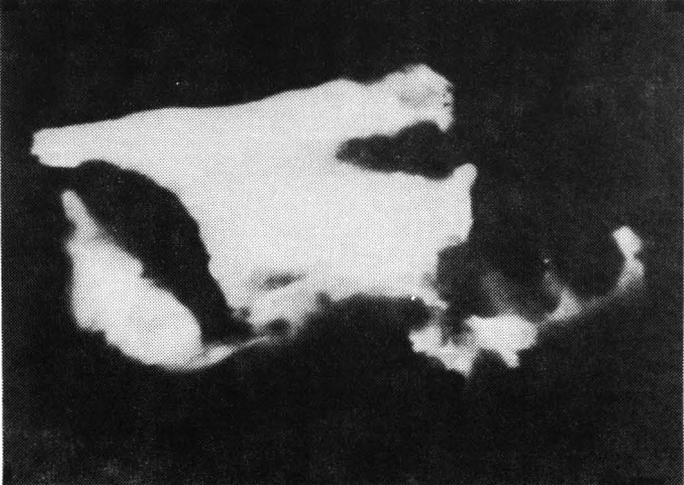


Abb.3,f

wie wir sie von Löß-Parabraunerde-Al- und Bt-Horizonten her kennen. Dieser Umstand sowie die Tatsache, daß überhaupt derartig viel Biotit erhalten ist, lassen vermuten, daß auch die lößbürtigen Glimmer (wie alle Mineral-Körner) in ähnlicher Weise wie die basaltbürtigen Biotite - wenn auch in geringerem Maße - durch Allophan-Umhüllungen "konserviert" wurden. Tatsächlich findet man in schlechter dispergierten Bodenproben, daß alle Mineral-Arten fest anhaftende Hüllen-Reste von Allophan besitzen, die erst nach vollständiger Dispergierung unter  $Fe_d$ - und  $Al_d$ -Entzug verschwinden. Die für die basaltbürtigen Biotite typischen Verwitterungs-Formen finden sich daher auch in reduziertem Maße an den Löß-Glimmern. So gibt Abb. 3,e u.f, einen Muskovit mit kavernöser-Anlösung wieder, die für eine lösungs-chemische Umwandlung der Muskovit-Substanz im Glimmer/Allophan-Kontakt mit der auflagernden Allophan-Hülle spricht.

Es hat den Anschein, daß in solchen Böden, in denen durch eine rasche Auflösung größerer Mengen leicht verwitterbarer Komponenten (vulkanische Gläser, An-reiche Plagioklasse etc.) eine schnelle Bildung von Allophan erfolgt, eine Art Schutzwirkung auf die übrigen silikatischen Anteile ausgeübt wird. Die im Vorstehenden geschilderte Allophan-Hüllen-Bildung mag dabei eine dominierende Rolle spielen.

Die geringe Verwitterung der Glimmer wird aus Tab. 7 deutlich. Die Summe der Dreischicht-Phyllosilikate und Chlorite zeigt, daß die äolische Sediment-Decke auch im Hinblick auf diesen Anteil recht homogen zusammengesetzt ist. Trotz der aggressiven Verwitterungs-Bedingungen ist der Dreischicht-Tonmineral-Anteil nur um 4% angestiegen.

Tab. 7: Profil "Hoherodskopf", Verteilung und Summen der Dreischicht-Silikate

Horizont	Glimmer der Sand-u.Schluff-Fraktionen	Dreischicht-Ton-Mineralen der Ton-Fraktionen (primär vorhanden und aus Glimmern neu gebildet)	Summe
AhBv	7,6	15,6	23,2
Bv <sub>1</sub>	9,2	13,0	21,2
Bv <sub>2</sub>	8,6	11,5	20,1

Das für die Biotite gesagte scheint in ähnlicher Form auch für die Fe-Mg-Silikate zu gelten. Die reichlich vorhandenen Augite lassen zwar in den abgetrennten (gereinigten) Fraktions-Präparaten überwiegend bizarre Anlösungs-Formen erkennen. Sie haben jedoch noch einen frischen, mineraloptisch kaum veränderten Habitus. Diese Erscheinung ist in allen Horizonten gleich. Im Dünnschliff ungestörter Boden-Proben sind sie nicht wie in Löß-Parabraunerden von einem diffus ausstrahlenden Goethit-Saum umgeben, sondern von einer eng begrenzten eisenoxidreichen Ton-Hülle. Es hat den Anschein, als ob nach einer ersten Phase starker Anwitterung eine Unterdrückung der weiteren Auflösung eingetreten ist.

Die geringe Verwitterung der Fe-Silikate spiegelt sich u.a. in der Menge und Verteilung der freien Eisenoxide wider (vgl. Tab. 8). Wie im Profil "Hohe Wurzel" ist auch hier von unten nach oben nur ein sehr geringes Ansteigen

Tab. 8: Menge und Verteilung des dithionit-extrahierbaren freien Fe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{d}$ ) in den untersuchten sauren Lockerbraunerden.

Horizont	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{d}$ % Gesamt-Boden <1120 $\mu$	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{d}$ der Ton-Fractionen in % Gesamt-Boden <1120 $\mu$		$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{d}$ im Ton in % $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{d}$ total
		2 - 0,6 $\mu$	< 0,6 $\mu$	
<b>Hohe Wurzel/Taunus</b>				
AhBv	2,00	0,36	1,20	78
Bv <sub>1</sub>	2,21	0,26	0,92	53
Bv <sub>2</sub>	1,83	0,30	0,85	63
<b>Hoherodskopf/Vogelsberg</b>				
AhBv	4,0	0,63	2,7	85
Bv <sub>1</sub>	4,4	0,41	3,1	82
Bv <sub>2</sub>	3,8	0,51	2,0	67

der Mengen an freien Eisenoxiden gegeben, das keineswegs dem Aziditäts-Grad und -Profil der beiden sauren Lockerbraunerden entspricht.

#### 4.4 DIE TON-FRAKTIONEN (< 2 $\mu$ )

Die diagnostischen Schwierigkeiten und Resultate sind annähernd die gleichen wie in der sauren Locker-Braunerde "Hohe Wurzel". Obwohl der Allophan-Gehalt im Ton < 0,6  $\mu$  geringer ist und nur 25% beträgt, reicht er - sehr wahrscheinlich infolge seiner hüllenförmigen Anordnung - aus, um die Primär- und Sekundär-Reflexe in den Röntgen-Präparaten so stark zu schwächen, daß ein nahezu röntgen-amorpher Charakter vorgetäuscht wird.

Tab. 9 zeigt, daß die Gropton-Fraktion fast die gleiche Zusammensetzung aufweist wie im Profil "Hohe Wurzel".

Lediglich die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte sind etwa doppelt so hoch (vgl. auch Tab. 8) - ein Resultat der höheren Fe-Gehalte der Basalt-Beimengung gegenüber dem trachytischen Tuff.

Die Ton-Fraktion < 0,6  $\mu$  zeigt dagegen stärkere Abweichungen, die als eine spezifische Auswirkung der Basalt-Verwitterung zu interpretieren sind. Die Tongehalts-Vermehrung um 8% im AhBv gegenüber dem Bv2 erfolgt zur Hälfte aufgrund der Vermehrung der Dreischicht-Tonminerale, zu je 1/4 aber durch eine Zunahme des Kaolinit- und Allophan-Gehaltes.

Während der Allophan etwa die gleichen Mengen und Mengen-Veränderungen wie in der Lockerbraunerde "Hohe Wurzel" aufweist, fallen die etwa doppelt so hohen Mengen an Kaolinit ins Auge. Die in den Schluff-Fractionen beobachteten Übergänge zwischen An-reichen Feldspäten und Kaolinit rechtfertigen die Annahme, daß es sich beim Kaolinit um das spezifische Verwitterungs-Produkt der basaltischen An-reichen Feldspat-Komponenten handelt, die in

Tab. 9: Profil Hoherodskopf. Quantitative Zusammensetzung der Ton-Fractionen in Gewichts-%  
 Gesamt-Boden < 1,12 mm- Die Berechnung bezieht sich auf den eisenoxid-haltigen Zustand.  
 Klammer-Angaben bei Al-Chloriten: errechnet aufgrund der Extraktion II n. HASHIMOTO u.  
 JACKSON (4.4 mal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Differenz II-I).

Hor.	cm	Ø 2 - 0,6 µ										Ø < 0,6 µ										
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Dith.)	Q	F	Ill.	Verm.	Al- Chl.	Mg- Chl.	Kaol.	Allo- phan	Σ	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Dith.)	Q	F	Ill.	Verm.	Al- Chl.	Mg- Chl.	Kaol.	Allo- phan	Σ	
AhBv	10	0,63	2,1	0,1				1,4		0,9	1,5	6,6	2,7	<0,2				(5,3) 4,3 2,7 5,4 1,8 14,2		8,0	7,8	32
Bv <sub>1</sub>	45	0,41	1,4	0,1				0,9		0,6	1,0	4,4	3,1	<0,2				(4,0) 7,1 0,9 3,0 1,1 12,1		8,1	7,8	31
Bv <sub>2</sub>	72	0,51	2,2	0,1				1,3		0,9	1,5	6,5	2,0	<0,2				(2,5) 5,0 0,7 2,8 1,7 10,2		6,3	5,5	24

den Schluff-Fractionen bereits nahezu aufgezehrt sind. Für den Allophan können als Ausgangs-Substanz ebenfalls die leichter verwitterbaren Feldspäte, wahrscheinlicher aber der Beimischungs-Anteil an basaltischem Glas und Olivin in Betracht kommen. Tabelle 5, in der die Extraktions-Werte nach HASHIMOTO u. JACKSON zusammengestellt sind, zeigt, daß die Zusammensetzung des Allophans in "Hoherodskopf" anders ist als in "Hohe Wurzel". Statt eines  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mol-Verhältnisses von 1 bis 2 finden wir ein Verhältnis von 2,6-3,0. Die Erklärung dafür könnte eine schwächere Entkieselung der Ausgangs-Substanzen der Allophan-Bildung sein oder ein höherer Si-Gehalt dieser Ausgangs-Substanzen. Ersteres ist kaum anzunehmen, weil das basaltische Material mit 5,9 (4) von vorn herein ein weiteres Si/Al-Verhältnis aufweist als der Trachyt-Tuff. Wenn letzteres aber der Fall wäre, dann kämen im Profil "Hoherodskopf" weniger die An-reichen Plagioklase oder Gläser als Ausgangs-Substanz in Betracht. Sie haben ein engeres Si/Al-Verhältnis als der trachytische Bims in "Hohe Wurzel". Stattdessen wäre denkbar, daß der Si-reiche Olivin, der heute völlig verschwunden ist, wesentlich zur Allophan-Bildung beigetragen hat, zumal seine typischen Verwitterungs-Produkte, Nontronit und Montmorillonit völlig fehlen. Die Frage ist schwer zu beantworten. Einen Hinweis könnte eventuell der hohe Gehalt des Gesamtbodens und der Ton-Fractionen an freiem, sicher überwiegend olivin-bürtigem Eisenoxid geben. Auch spielt der Umstand, daß der extrahierte Allophan einen etwa doppelt so hohen Gehalt an Eisenoxid aufweist wie der aus dem Boden "Hohe Wurzel", für eine Olivin-Beteiligung an der Allophan-Genese. Der Gehalt an eisenreichem, Al-ärmerem Allophan ist einer der Gründe für den hohen Gehalt an sorptiv gebundener Humus-Substanz, der die Lockerbraunerden des Hohen Vogelsberges auszeichnet (siehe Abb. 1).

Die von unten nach oben erfolgende Zunahme der Dreischicht-Ton-Mineralen beruht erwartungsgemäß auf einer Vermehrung der Vermiculite und besonders der Al-Chlorite. Doch ist wiederum erstaunlich, daß sich in allen Horizonten so erhebliche Mengen an Illit und selbst Mg-Chloriten, aber auch nicht mit Zwischenschicht-Al belegtem Vermiculit erhalten konnten. Die Erklärung hierfür muß wohl in Übereinstimmung mit dem Profil "Hohe Wurzel" und in Zusammenhang mit dem geringen Verwitterungs-Grad der Schluff-Fractionen in der schützenden Umhüllung durch Allophan-Substanz gesucht werden.

Daß dennoch unter den heutigen, durch hohe Aziditäts-Grade gekennzeichneten Verwitterungs- und Bodenbildungs-Bedingungen ein lösungsschemischer Angriff auf die noch nicht verwitterten Silikat-Mineralen stattfindet, mögen die Gehalte beider Böden an freigesetztem, dithionit-löslichem Al demonstrieren. Dieses verbirgt sich, ausgedrückt als  $Al_2O_3$ , in den Tabellen 1 und 6 unter der Spalte 9. Die Gehalte, ausgedrückt als  $Al_2O_3d$  in % Gesamt-Boden betragen in

	"Hohe Wurzel"	"Hoherodskopf"
AhBv	2,80	3,13
Bv <sub>1</sub>	2,51	2,96
Bv <sub>2</sub>	1,05	1,57

Sie lassen damit im Kontrast zum freien Eisenoxid einen ausgeprägten Profil-Gradienten erkennen, der dem Aziditäts-Gradienten der Boden-Profile entspricht. Die Gehalte des Bv<sub>1</sub> der Sauerbraunerde aus normalem Löß (Solling) betragen zum Vergleich 0,2 %  $Al_2O_3d$  und 1,1 %  $Fe_2O_3d$ .

#### 4.5 DISKUSSION und AUSBLICKE

Der hohe Gehalt an Allophan-Ton, hervorgegangen aus der Verwitterung von Vulkanit-Beimengungen (dort Trachyt-Tuff, hier basaltischer Detritus) zum Löß-Material erweist sich offensichtlich als das gemeinsame mineralogische Merkmal aller hier untersuchten Lockerbraunerden.

Es konnten bei diesen Untersuchungen bislang nur zwei Wirkungen der Allophan-Komponente herausgestellt werden. Das ist 1.) ihre ausgeprägte Befähigung zur sorptiven, tiefgründig wirksamen Bindung von Humus-Stoffen, die besonders in den sauren Lockerbraunerden des Hohen Vogelsberges sichtbar wird. Als 2. Erscheinung ist der offensichtliche Schutz-Effekt zu nennen, den eine rasche, frühzeitig im Holozän einsetzende Allophan-Bildung durch Umhüllung der Mineral-Arten aller Korn-Größen auf deren Verwitterung ausübt.

Bislang ungeklärt ist dagegen der Zusammenhang zwischen dem für alle sauren Lockerbraunerden typischen Merkmal des lockeren Aggregat-Gefüges sowie der fehlenden Ton-Verlagerung und dem Gehalt an Allophan-Ton. Es ließen sich nur einige mikromorphologische Hinweise auf die hohe Aggregations-Bereitschaft des Allophans und des allophan-umhüllten Silikat-Tones und deren relativ feste Haftung auf den Schluff-Mineralen geben. Systematische Untersuchungen zum Peptisations- und Flockungs-Verhalten und zur Dispergierung der Allophane, zu ihrem Verhalten gegenüber den verkittenden freien Al- und Fe-oxiden und -hydroxiden und gegenüber den im sauren Milieu reichlich vorhandenen, in Gegenwart von Al-hydroxid aggregierend wirkenden Glukuronsäure-Derivaten wären hierzu notwendig. Sie müssen weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Interessant wäre es, der Frage nachzugehen, was mit den sauren Lockerbraunerden bei einer Änderung der Nutzungsweise (landwirtschaftliche Kulturen, Kalkung etc.)

geschehen würde. Durch eine Anhebung des pH wäre ein beträchtlicher Anstieg der AK der Allophan-Hüllen zu erwarten. Unter Umständen wäre als Folge einer Peptisierung der Allophane und Freilegung der Silikat-Mineralie eine zunehmende Erschließbarkeit von Nährstoff-Vorräten denkbar.

Offen geblieben ist bislang auch die Frage einer nicht sichtbaren, durch die intensive Färbung des Oberbodens verborgenen Podsolierung der sauren Lockerbraunerden als Folge der Verlagerung von freigesetzten Fe- und Al-Anteilen. Die Verteilung dieser Boden-Komponenten muß noch eingehender untersucht werden.

## 5 Z U S A M M E N F A S S U N G

Zwei typische Vorkommen saurer Lockerbraunerden in höheren Mittelgebirgs-Lagen Hessens (Taunus, Vogelsberg), die früher von SCHÖNHALS beschrieben wurden, werden einer vollständigen mineralogischen Analyse aller Korngrößen-Fractionen unterworfen: Mineraloptische Bestimmungen und Auszählungen, verschiedene Extraktions-Analysen, röntgenographische und elektronenoptische Untersuchungen und Verwitterungs-mikromorphologische Betrachtungen. Die sauren Lockerbraunerden werden einerseits mit Böden aus allerödzeitlichen Laacher Trachyt-Tuff-Mischsedimenten verglichen (saure Lockerbraunerde, fossile Bims-Verwitterungs-Horizonte) und auf der anderen Seite den sauren, aber nicht "lockeren" Braunerde- und Parabraunerde-Horizonten aus normalem Löß gegenübergestellt.

Beide halozänen sauren Lockerbraunerden sind aus geringmächtigen äolischen Deck-Sedimenten der jüngeren Tundrenzeit hervorgegangen. Dominierende Material-Komponente

des Deck-Sedimentes ist in beiden Fällen lokal umgelagertes Löß-Material. Es wird nachgewiesen, daß beide Deck-Sedimente zu Beginn des Holozäns erhebliche Beimengungen von vulkanitischem Gesteins-Material enthalten haben: Laacher Trachyt-Tuff im Profil vom Taunus, detritisches basaltisches Material im Vogelsberg. Diese Beimengungen sind im Verlaufe des Holozäns unter mehr oder weniger hohem Substanz-Verlust (Entkieselung) fast vollständig verwittert und umgewandelt worden. Der lößbürtige Anteil hat dagegen seinen frischen Habitus weitgehend gewahrt und täuscht heute einen relativ geringen Verwitterungs-Grad des Solums vor.

In den Schluff-Fractionen finden sich die verwitterungs-resistenteren Relikte der ehemaligen Vulkanit-Beimengungen: Freigelegte Feldspat- und Schwermineral-Einschlüsse des Trachyt-Tuffs, Abreiche Plagioklase, Pyroxene, Biotite und Erz des basaltischen Detritus. Das trachytische Glas des Laacher Tuffs und Olivin, basaltisches Glas und evtl. ein Teil der An-reichen Plagioklase des basaltischen Detritus sind zu Allophan umgewandelt. Beim Basalt zeigen die An-reichen Plagioklase Umwandlungen zu Kaolinit.

Gemeinsames Merkmal aller untersuchten Lockerbraunerden ist der hohe Allophan-Gehalt, der 25 bis über 50% der Ton-Fraktion  $< 0,6 \mu$  ausmacht und die Röntgen-Beugungs-Analyse erschwert. Durch Hüllenbildung übt er einen Verwitterungsschutz auf die sonst leichter verwitterbaren Mineral-Anteile des Solums aus. Dies gilt sowohl für die Schluff-Mineralen - dargelegt an der Konservierung der Biotite - als auch für die Dreischicht-Tonminerale (geringe Bildungs-Quote, Illit- und Chlorit-Konservierung).

Offensichtlich drängt die rasche pedogenetische Bildung von Allophan aus leicht verwitterbaren Vulkanit-Beimengungen zum Sediment die Verwitterung sonst weniger resistenter Silikat-Mineralen des Lösses, die Dreischicht-

Tonmineral-Anreicherung und die Ton-Verlagerung zurück. Der geringe Grad der Verwitterungs- und Profil-Differenzierung kann also nicht als Kriterium eines geringen Boden-Alters gewertet werden, sondern ist das Ergebnis der besonderen Zusammensetzung des bodenbildenden Substrates. Dieser Umstand hat schon mehrfach Anlaß zu Fehlinterpretationen bei der Alters-Einstufung von Löß-Braunerden ("ausschließlich Holozän") und Löß-Parabraunerden ("spätglazial+Holozän") gegeben.

Die Bedeutung des Allophans als diagnostisches Indiz, seine kolloid-chemischen und sorptiven Eigenschaften im Hinblick auf die Huminstoff-Bindung und das Austausch-Verhalten der sauren Lockerbraunerden und als Struktur-Element werden diskutiert.

Als bodenmineralogisches Ergebnis wird herausgestellt: Die Verwitterung von basaltischem Ausgangs-Material läuft unter stark sauren pedochemischen Bedingungen, bei guter Perkolation und starker Löß-Beimengung nicht in Richtung zu Neubildung von Montmorillonit, sondern zur Entstehung von Kaolinit und Allophan.

6 L I T E R A T U R

- 1 BLACK, C.A. (Ed.): Methods of Soil Analysis. Part 1, 587-592. American Society of Agronomy, Inc., Publisher, Madison, Wisc., USA, 1965.
- 2 BOLTER, E.: Über Zersetzungsprodukte von Olivin-Feldspatbasalten. Beiträge zur Mineralogie und Petrographie, 8, 111-140, Springer-Verlag Berlin 1961/62.
- 3 BRINDLEY, G.W.: Chlorite Minerals, in BROWN, G. (Ed.): The x-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, 242-296, Mineralog. Soc., London 1961.
- 4 CORRENS, C., Ed.: Die Entstehung der Gesteine. Springer-Verlag, Berlin 1939.
- 5 DEUTSCHE BODENKUNDLICHE GESELLSCHAFT: Mitteilungen der DBG 6, 1967, Exkursionsführer. Jahrestagung m. Beitr. von BECKER, E., EMMERMANN, K.H., STÖHR, W.Th.
- 6 EMMERMANN, K.H.: Mineraluntersuchung rheinland-pfälzischer Böden. Mittlgn. Deutsch. Bodenkundl. Gesellsch. 6, 105 (1967).
- 7 FRECHEN, J.: Der Rheinische Bimsstein, Georg Fischer-Verlag, Wittlich, 1953.
- 8 FRECHEN, J.: Die Tuffe des Laacher Vulkangebietes als quaternäre geologische Leitgesteine und Zeitmarken. Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf., 4, S. 363-369, Krefeld 1959.
- 9 GEBHARDT, H.: Bilanzanalytische Untersuchungen zur Silikatverwitterung und zum Stofftransport in feuchten und nassen Holozän-Böden aus Löß mit besonderer Berücksichtigung der Feldspatverwitterung. Diss. Landw. Fakultät Göttingen 1964, 84 S.
- 10 GEBHARDT, H., P. HUGENROTH u. B. MEYER: Pedochemische Verwitterung und Mineral-Umwandlung im Trachyt-Bims, Trachyt-Tuff und in den Tuff-Mischsedimenten der Laacher Eruptionsphase. Göttinger Bodenkundliche Berichte 11, 1-83 (1969).
- 11 HASHIMOTO, J. u. M.L. JACKSON: Rapid Dissolution of Allophane and Kaolinite - Halloysite after Dehydration. Clays and Clay Minerals, 7<sup>th</sup> Conf. 102-113, Pergamon Press, New York, 1960. Monograph No. 5.

- 12 MEYER, B. u. E. KALK: Verwitterungs-Mikromorphologie der Mineral-Spezies in mitteleuropäischen Holozän-Böden aus pleistozänen und holozänen Locker-Sedimenten, in: JONGERIUS, A. (Edit.): Soil Micromorphology, Elsevier Publ.Comp., Amsterdam, 109-129 (1964).
- 13 MÜCKENHAUSEN, E.: Entstehung, Eigenschaften und Systematik der Böden der BRD; DLG-Verlag GmbH, Frankfurt (Main) 1962, Profile 14 u. 17.
- 14 SCHEFFER, F., B. MEYER u. H. GEBHARDT: Pedochemische und kryoklastische Verlehmung (Tonbildung) in Böden aus kalkreichen Lockersedimenten (Beispiel Löß). Z.Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 114, 77-89 (1966).
- 15 SCHÖNHALS, E.: Spätglaziale äolische Ablagerungen in einigen Mittelgebirgen Hessens, Eiszeitalter u.Gegenwart 8, 5-17 (1957).
- 16 SCHÖNHALS, E.: Eine äolische Ablagerung der jüngeren Tundrenzeit im Habichtswald. Notizbl.Hess. L.Amt Bodenforsch. 85, 380-386 (1957).
- 17 SCHÖNHALS, E.: Ein äolisches Sediment der jüngeren Dryas-Zeit auf Laacher-Seeuff, Fortschr. Geol.Rheinl. u. Westf. 4, 337-340 (1959).
- 18 SCHÖNHALS, E.: Spät- und nacheiszeitliche Entwicklungsstadien von Böden aus äolischen Sedimenten in Westdeutschland. Transact. 7<sup>th</sup> Intern. Congr.Soil Science, Vol. IV, 283-290, Madison, Wisc., USA (1960).



Meyer, B., und Sakr, R. :

**Menge, Sitz und Verteilung der extrahierbaren  
Fe-, Al-, SiO<sub>2</sub>- und Humus-Anteile und ihr Einfluss  
auf die Austausch-Eigenschaften von typischen  
sauren Lockerbraunerden**

**Göttinger Bodenkundliche Berichte 14, 49-83  
(1970)**



MENGE, SITZ UND VERTEILUNG DER EXTRAHIERBAREN Fe-, Al-,  
SiO<sub>2</sub>- und HUMUS-ANTEILE UND IHR EINFLUSS AUF DIE AUS-  
TAUSCH-EIGENSCHAFTEN VON TYPISCHEN SAUREN LOCKERBRAUN-  
ERDEN

G L I E D E R U N G

	Seite
1 <u>E I N L E I T U N G</u> und <u>P R O B L E M -</u> <u>S T E L L U N G</u>	51
2 <u>E I S E N O X I D E</u> und <u>H U M U S</u>	53
2.1 <u>M E T H O D E N</u>	53
2.2 <u>E R G E B N I S S E</u> und <u>D I S K U S S I O N</u>	54
3 <u>A L U M I N I U M</u> und <u>K I E S E L S Ä U R E</u>	58
3.1 <u>M E T H O D E N</u>	58
3.2 <u>E R G E B N I S S E</u> und <u>D I S K U S S I O N</u>	59
4 <u>K A T I O N E N - A U S T A U S C H</u>	64
4.1 <u>M E T H O D E N</u> und <u>D A R S T E L L U N G</u>	65
4.2 <u>E R G E B N I S S E</u> und <u>D I S K U S S I O N</u>	66
5 <u>A N I O N E N - S O R P T I O N</u> (SO <sub>4</sub> <sup>--</sup> , NO <sub>3</sub> )	74
5.1 <u>M E T H O D E N</u>	74
5.2 <u>E R G E B N I S S E</u>	74
6 <u>B O D E N S Y S T E M A T I S C H E R</u> <u>E X K U R S</u>	76
7 <u>Z U S A M M E N F A S S U N G</u>	77
8 <u>L I T E R A T U R</u>	81

## 1 EINLEITUNG und PROBLEMSTELLUNG

Unter den Autoren, die sich mit der Genese und Verbreitung der Lockerbraunerden in Mitteleuropa befaßt haben, äußern SCHÖNHALS (17, 18, 19, 21) und BARGON (1) die Vermutung, daß der hohe Gehalt an freiem oxidischem Fe von wesentlicher Bedeutung für das lockere Gefüge dieser Böden sei. STÖHR (25) weist dagegen auf die Bedeutung von Vulkanit-Tuff-Beimischungen zum bodenbildenden Sediment hin und stellt dabei die Tuff-Körnung und den Tuff-Mengen-Anteil als wesentliche pedogenetische Faktoren für die Bildung von Lockerbraunerden heraus. Die größte Lockerheit der sauren Braunerden ist im Gebiet der Rheinischen Masse dort anzutreffen, wo das Ausgangs-Material innerhalb einer bestimmten Zone um das Laacher Eruptions-Zentrum herum hohe Mischungs-Anteile von feinkörnigem Trachyt-Tuff enthält. In einer der vorliegenden Arbeit vorausgegangenen Mitteilung (14) konnten wir mineralanalytisch nachweisen, daß der postulierte Zusammenhang zwischen einem hohen Gehalt an leicht verwitterbaren Magmatiten im Substrat (Glas, Basalt-Detritus) und der Entstehung saurer Lockerbraunerden tatsächlich besteht. Dieser Befund ist besonders in solchen Fällen von Bedeutung, wo der vulkano-gene Beimengungs-Anteil im Zuge der Bodenbildung durch Verwitterung weitgehend aufgezehrt worden ist und sich nur noch anhand von Relikt-Komponenten, Umwandlungs- und Neubildungs-Produkten nachweisen läßt. Sowohl in sauren Lockerbraunerden aus Basalt-Detritus/Löß-Mischsedimenten als auch in Lockerbraunerden aus Trachyt-Feintuff-Mischsedimenten wurde als wichtigstes Neubildungs-Produkt und gleichzeitig als Kriterium der Lockerbraunerden Allophan-Ton in großen Mengen ermittelt. Dieser Feststellung mangelt jedoch noch der Nachweis eines kausalen Zusammenhanges zwischen der sedimentären Beimengung leicht verwitterbarer Magmatit-Komponenten und der pedochemischen Allophan-Bildung auf der einen und der Gefüge-Lockerheit und fehlenden Ton-Verlagerung auf der anderen Seite.

Durch Fraktionierung der nicht in kristalliner silikatischer Bindung vorliegenden Al- und Fe-Anteile sowie der leicht extrahierbaren  $\text{SiO}_2$ - und Humus-Komponenten einiger typischer saurer Lockerbraunerden, soll im folgenden versucht werden, eine Klärung im Hinblick auf die Frage der Gefüge-Stabilisatoren (Fe-oxide, Allophan, sonstige freie amorphe Al-Verbindungen) herbeizuführen. Die Ergänzung dieser Untersuchungen durch die Charakterisierung des Austauscher-Verhaltens dieser Komponenten soll darüber hinaus weitere genetische und ökologische Charaktermerkmale für die sauren Lockerbraunerden liefern.

Morphologisch zeichnen sich die sauren Lockerbraunerden zwar durch eine nicht selten ungewöhnlich starke infiltrative und tiefgehende Humus-Anreicherung aus (11), doch fehlen analytische und mikromorphologische Anzeichen einer Ton-Verlagerung und sichtbare Auswirkungen einer eventuellen Podsolierung. Wie SCHÖNHALS (19), BRUNNACKER (4, 5) und SEMMEL (23) gezeigt haben, sind die Lockerbraunerden in ihren feuchten Verbreitungs-Gebieten der deutschen Mittelgebirgs-Landschaften häufig mit Podsolen und Podsol-Braunerden vergesellschaftet. Modifizierender pedogenetischer Faktor können dabei geringfügige Substrat- oder Klima-Unterschiede sein. Die Frage ist offen, ob sich in der Gruppe der sauren Lockerbraunerden nicht auch Formen verbergen, die durch eine kryptopodsolige differenzierte Verlagerung von freiem Fe und Al gekennzeichnet sind. Der hohe Gehalt färbender Eisenoxide im  $B_v$ -Horizont und die starke farbliche Überdeckung durch dunkle Humus-Stoffe im Oberboden könnten ein Sichtbarwerden der Podsolierung verhindern.

Die Verteilungs-Analyse des freien Fe und Al soll auch zur Klärung dieser Frage beitragen.

Als Untersuchungs-Objekt wurden in erster Linie wieder die in der vorausgegangenen Mitteilung (14) mineral-analytisch untersuchten Böden verwendet. In einem Fall (HT, Hohe Wurzel/Taunus) handelt es sich um die saure Lockerbraunerde

aus einer 75 cm starken jungtundrenzeitlichen Deckschicht über Quarzit-Schutt, bestehend aus einem ursprünglich Trachyt-Feintuff-haltigen sandigen Löß-Material, im anderen Fall (HV, Hoherodskopf/Vogelsberg) um einen ähnlichen Boden aus einer 80 cm starken jungtundrenzeitlichen Deckschicht über Basalt-Schutt, bestehend aus Basalt-Detritus-haltigem Löß. Die Tongehalte betragen bei HT 23 (unten) bis 30 % (oben), bei HV 30-38 %. Rund 1/3 des Tones von HT und 1/4 des Tones von HV bestehen aus Allophan mit  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mol-Verhältnissen von 1,1 (Minimum bei HT) bis 3,0 (Maximum bei HV). Der Allophan bedeckt in beiden Profilen hüllenartig die kristalline Ton- und Schluff-Substanz.

## 2 EISENOXIDE und HUMUS

Hierunter werden alle Verbindungen des Systems  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}/\text{H}_2\text{O}$  verstanden.

### 2.1 METHODEN

Fe<sub>d</sub>: Dithionit/Citrat-Extraktion nach AGUILERA-JACKSON, modifiziert nach SCHEFFER, MEYER u. BABEL (15). Ein hoher Humus-Gehalt behindert - wie im vorliegenden Fall nachgewiesen wird - die Extraktion des Fe<sub>d</sub>. Dadurch werden zu niedrige Gehalte an freiem Eisenoxid und evtl. eine abgelaufene Podsolierung vorgetäuscht. Die Extraktion mit Dithionit/Citrat erfolgt daher zweckmäßig an Humus-befreiter Proben-Substanz (Glühen, Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Fe<sub>o</sub>: Oxalat-Extraktion vor bzw. nach Humus-Zerstörung nach SCHWERTMANN (22).

Fe im Allophan: NaOH-Extraktion dithionit-vorbehandelter Proben und anschließende Fe-Extraktion nach HASHIMOTO u. JACKSON (8).

Fe im Humus: NaOH-lösl. Gesamt-Fe nach erschöpfender Humus-Extraktion; phosphatlösliches Fe: Gesamt-Fe im Na-Metaphosphat-Suspensions-Mittel der KOHN-Korngrößen-Analyse.

## 2.2 ERGEBNISSE

Tab. 1 gibt einen Überblick über Menge und Verteilung des oxidisch gebundenen Fe in den untersuchten sauren Lockerbraunerden. Während der Gesamt-Fe<sub>d</sub>-Gehalt normaler kalkhaltiger Würm-Lössen der weiteren Umgebung nur bei etwa 0,5 - 0,6 % liegt (MEYER et al. 12, 13) und die sauren Braunerden, Fahlerden und Pseudogleye aus diesen Lössen nur etwa 0,9 - 1,3 % Fe<sub>d</sub> aufweisen, beginnen die Fe<sub>d</sub>-Gehalte im Profil HT unten bereits mit 1,3 % und steigen auf 1,5 %. Die Ursache dafür ist in der Verwitterung Fe-Mg-Silikat-reicher ehemaliger Trachyt-Tuff-Beimengungen zu suchen (14). Bei den mehr rötlich-braunen sauren Lockerbraunerden HV<sub>F</sub> (F = unter Fichte) und HV<sub>B</sub> (B = unter Buche) sind die Fe<sub>d</sub>-Gehalte sogar 2 bis 3,5 mal so hoch wie in Böden aus normalen Lössen. Die Ursache hierfür liegt in der ehemaligen Beimengung basaltischen Materials (14).

Da alle 3 Böden aus äolischen Deck-Sedimenten hervorgegangen sind, die eine recht gute Material-Homogenität aufweisen und primär gleichmäßige Fe<sub>t</sub>-Gehalte in allen Schichten besitzen, spiegelt der Gang des Fe<sub>d</sub>-Gehaltes im Profil folgende pedogene Umverteilungen des Fe wieder: 1. die von unten nach oben zunehmende pedogene Eisen-Freisetzung aus silikatischer Bindung, 2. die schwache Eisen-Verlagerung aus den A<sub>h</sub>-Horizonten in die B<sub>v</sub>-Horizonte.

Die Verteilung des freien Fe auf die einzelnen Korngrößen-Fractionen zeigt das bekannte Bild der pedogenetischen Umverteilung des Fe<sub>d</sub>: Der Vergleich zwischen den B<sub>v2</sub>- und den B<sub>v1</sub>-Horizonten läßt erkennen, daß sowohl die Eisenoxid-Anreicherung aus silikatischer Bindung, als auch die Eisenoxid-Umfällung in situ zu einer Fe<sub>d</sub>-Verarmung der gröberen und zu einer Fe<sub>d</sub>-Anreicherung der feineren Korngrößen-Fractionen (<6 μ bzw. < 2 μ) führt. Gleiches gilt für die infiltrative Fe<sub>d</sub>-Anreicherung in den B<sub>v1</sub>- (bzw. A<sub>h</sub>B<sub>v</sub>-)Horizonten, die aus den A<sub>h</sub> und A<sub>h</sub>B<sub>v</sub>-Horizonten stammt.

Die Eisenverlagerung im Sinne einer "Podsolierung" ist relativ gering. Eine Verarmung zeichnet sich deutlich in den oberen 5 cm ab. Sie wird jedoch wegen der starken Überdeckung der Farbe des Mineral-Körpers durch dunkle Humus-Stoffe nicht sichtbar. Nach Aufoxydation des Humus gibt sie sich aber durch die Bleichheit des mineralischen Rückstandes zu erkennen. Bei einer geringeren Akkumulation von Huminstoffen in den oberen 5 cm, d.h. bei einem geringeren Gehalt an sorptionsfähiger Allophan-Träger-Substanz, müßten die heutigen  $A_h$ -Horizonte deutlich als geringmächtige  $A_e$ -Horizonte in Erscheinung treten und den schwach ausgeprägten podsoligen Charakter der sauren Lockerbraunerden hervortreten lassen (Krypto-Podsolierung). Bei den beiden oberen Profilen zeigt auch der  $A_{hV}$ -Horizont noch eine geringe Fe-Verarmung. Diese übersteigt jedoch nicht 10 % des Ausgangs- $Fe_d$ -Gehaltes und tritt daher farblich nicht in Erscheinung. - Lockerbraunerden mit Übergängen zu podsoligen Formen und geringmächtigen  $A_e$ -Horizonten fand z.B. SEMMEL (23) als Bildungen aus jungtundrenzeitlichen Mischsedimenten (Flugsand, Löß und Bims-Relikt als Mischungs-Komponenten) im Bereich des Fulda-Berglandes.

In scheinbarem Widerspruch zu der relativ geringen "Mobilität" des  $Fe_d$  in den 3 Profilen steht die ungewöhnlich hohe Oxalat-Löslichkeit des Fe in allen Horizonten. Selbst in Tiefen von ca. 70 cm ist der Anteil des  $Fe_o$  am  $Fe_d$  mit 40-50 % noch etwa doppelt so hoch wie in der gleichen Tiefe von Profilen saurer Braunerden, Fahlerden und Pseudogleye aus Löß. Außerdem zeigt das  $Fe_o/Fe_d$ -Verhältnis von oben nach unten eine wesentlich schwächere Abnahme als das sonst der Fall ist. Die hohe Oxalat-Löslichkeit des Fe beruht nur zu einem geringen Teil auf der Herauslösung von Humus-gebundenem Fe. Mit der Oxalat-Extraktion werden nur 30-40 % der organischen Substanz aus dem Boden gelöst, und das diesem Anteil entsprechende organisch gebundene Fe ist zu weniger als  $1/3$  bis  $1/4$  am  $Fe_o$  beteiligt. Wie beim  $Al_o$  noch näher

zu diskutieren sein wird, kann die Ursache für die hohe Oxalat-Löslichkeit des Fe darin gesehen werden, daß die Allophane als Träger der Eisenoxid-Hüllen durch die Oxalat-Extraktion stark angegriffen werden und dadurch die Freilegung und Oberflächen-Vergrößerung der Fe-Oxid-Beläge begünstigt wird.

Die nach der Dithionit-Behandlung im Allophan verbleibenden Fe-Mengen sind relativ gering. Dies führt zu der Annahme, daß das  $Fe_d$  zu  $2/3$  bis  $3/4$  in Form oxidischer Hüllen auf den Allophan- und sonstigen Silikat-Teilchen angeordnet ist. Diese Fe-oxid-Hüllen sind bevorzugte Sorptions-Träger für die dunklen Huminstoffe des Oberbodens und die farblosen organischen Substanzen (Glukuronsäure- und sonstige Kohlenhydrat-Derivate, Fulvosäuren) im Unterboden. Denn allein mit einer einfachen Dithionit/Citrat-Extraktion werden in allen Horizonten bereits 40-60 % der Humus-Substanz in Lösung gebracht. Diese Tatsache scheint uns besonders im Hinblick auf die tieferen, nicht dunkel gefärbten Horizonte von Bedeutung zu sein (siehe die genaueren Analysen der  $B_{v1}$ -Horizonte). Die hier vorliegenden enormen Mengen infiltrierter farbschwacher organischer Substanz scheinen zur Hälfte an die Eisenoxid-Hüllen, zur Hälfte direkt an die Allophan-Körper gebunden zu sein. Die letztere Aussage wird durch die Tatsache gestützt, daß der nach Dithionit/Citrat-Behandlung im Boden verbleibende Humus-Rest im Verlauf der Dispergierung des Allophans durch Erhöhung seiner pH-abhängigen negativen Ladung im schwach alkalischen Milieu (Natriumhydrogencarbonat/Metaphosphat-Schüttelung) leicht in Lösung geht. Dies wiederum steht in Einklang mit der Tatsache, daß sich selbst bei so eisenreichen Böden mit einer einfachen NaOH-Extraktion (0,04%) bereits 40-60 % der organischen Substanz der Lockerbraunerde-Horizonte extrahieren lassen.

Zusammenfassend ist zu sagen: Die geringe pedochemische Mobilität des freien Fe im Profil der sauren Lockerbraunerde trotz niedriger pH-Werte und starker Infiltration und Perkolation aggressiver Humus-Stoffe auf der einen Seite -

Tab. 1: Gehalte an Fe, bezogen auf humus- und grusfreie Boden-Substanz

Horizont	Tiefe cm	Fe <sub>d</sub> (Dithionit-löslich) in den Korngrößen-Fractionen von...bis..µØ						Fe <sub>d</sub> total	Fe <sub>o</sub> (Oxal. lösl.)	Fe <sub>o</sub> Fe <sub>d</sub>	Fe in Allo- phan	Fe im Humus (NaOH- lösl.)	Fe im Phosphat- Extr. n. Dithionit	Fe im Phosphat- Extr. n. Oxalat	Humus Cx 1.724	Dithionit- citrat- lös. Humus in ges. Humus
		<0,6	0,6 2	2 6	6 20	20 63	63 1120									

## HT Hohe Wurzel/Taunus - Buche

A <sub>h</sub>	0-5							0,95	0,70	0,74					18,6	
A <sub>h</sub> B <sub>v</sub>	5-20	0,59	0,41	0,15	0,16	0,09	0,01	1,41	0,78	0,55	0,07				8,8	
B <sub>v1</sub>	20-65	0,54	0,50	0,19	0,15	0,10	0,07	1,55	0,80	0,52	0,05	0,21	0,06	0,04	3,8	0,39
B <sub>v2</sub>	65-75	0,33	0,30	0,25	0,19	0,14	0,07	1,28	0,59	0,46	0,08				1,6	

 HV<sub>F</sub> Hoherodskopf/Vogelsberg - Fichte

A <sub>h</sub>	0-5							0,90	0,51	0,57					51,0	
A <sub>h</sub> B <sub>v</sub>	5-25	0,65	0,54	0,65	0,93	0,60	0,63	4,00	1,58	0,40	0,07				7,2	
B <sub>v1</sub>	25-65	0,65	0,74	0,93	0,65	0,80	0,63	4,40	1,78	0,40	0,05	0,65	0,04	0,02	7,6	0,59
B <sub>v2</sub>	65-80	0,42	0,44	0,63	0,74	0,89	0,63	3,75	1,46	0,39	0,04				2,8	

 HV<sub>B</sub> Hoherodskopf/Vogelsberg - Buche

A <sub>h</sub>	0-5							1,10							33,8	
A <sub>h</sub> B <sub>v</sub>	5-20	1,16	0,83	1,04	0,51	0,76	0,53	4,83							14,5	
B <sub>v1</sub>	25-65	0,96	0,34	0,89	0,33	0,70	0,51	3,73							12,3	0,61
B <sub>v2</sub>	65-80	0,55	0,21	0,57	0,47	0,76	0,59	3,15							2,0	

und der hohe lösungsschemische "Aktivitätsgrad" (Oxalat-Löslichkeit) der Eisenoxide auf der anderen Seite, müssen mit den spezifischen Eigenschaften des Allophan als der wichtigsten Träger-Substanz der oxidischen Eisen-Hüllen in Zusammenhang gebracht werden. Ein "hoher" Gehalt an freien Eisenoxiden allein kann wohl nicht als Ursache der Lockerheit saurer Lockerbraunerden angesehen werden. Im Profil HT ist der  $Fe_d$ -Gehalt unten trotz großer Lockerheit nicht höher als in dichtgelagerten Löß-Parabraunerde- $B_t$ -Horizonten. Das Augenmerk hat sich daher auf den hohen Gehalt an Allophan und Allophan-umhüllten Ton-Teilchen zu richten, die offenbar einerseits im sauren Bereich dicht unter- und oberhalb ihres IEP eine relativ stabile Kopplung mit Eisenoxiden gewährleisten, zum neutralen Bereich hin beim Lösungs-Kontakt mit Al-komplexierenden Substanzen aber ein recht instabiles Substrat für die Eisenoxide darstellen. Die Löslichkeit des Allophan-Al scheint hierbei eine besondere Rolle zu spielen.

### 3 A L U M I N I U M und K I E S E L S Ä U R E

#### 3.1 METHODEN

Extraktion und Extrakt-Aufbereitung wurden wie beim Fe, vgl. Abschn. 2.1, durchgeführt:  $Al_d$  und  $Al_o$  wurden parallel an humusbefreiten Proben, Allophan-Al an vorher mit Dithionit von  $Fe_d$  und  $Al_d$  befreiten Proben ermittelt. Die Al-Bestimmung erfolgte mit Aluminon nach HSU (9), die  $SiO_2$ -Bestimmung nach SCHEFFER et al. (16) und gravimetrisch nach Flußsäure-Aufschluß, die Bestimmung des Austausch-Al mit  $NH_4Cl$  nach ULRICH (27).

### 3.2 ERGEBNISSE und DISKUSSION

Die in Tab. 2 aufgeführten hohen Gehalte an  $Al_d$  und  $Al_o$  müssen als ein Charakteristikum saurer allophanreicher Böden und besonders der Lockerbraunerden (vgl. auch<sup>26</sup>) angesehen werden. Die Mengen an  $Al_d$  betragen 20-100% der Mengen an  $Fe_d$  (Sp.14). In welchen Bindungsformen liegen das  $Al_d$  (Sp.3) und das  $Al_o$  (Sp.8) vor ?

Voruntersuchungen hatten gezeigt, daß das außerhalb der kristallinen Silikate anwesende Al nicht in Form kristalliner Oxide (z.B. Hydrargillit) auftritt. Die Summe der amorphen Al-Verbindungen (Sp.5) besteht vielmehr aus Allophan unterschiedlichen Si-Gehaltes und vermutlich - vgl. 27- aus Polymer-Al-Hydroxo-Aquo-Komplex-Kationen (PAHAK-Kationen), die hüllenförmig auf dem Allophan und damit auch auf den übrigen Ton- und Schluff-Mineralen angeordnet sind. Wie groß sind die relativen Mengen-Anteile dieser beiden Al-Bindungs-Formen ?

Ca. 30 % (bei HT) bis 50 % (bei HV) der Summe amorpher Al-Verbindungen (Sp.5) ist Na-dithionit/citrat-löslich (Sp.6). Da bei dieser Extraktion nur sehr geringe Mengen  $SiO_2$  in Lösung gehen und da andererseits der Extraktions-Anteil an Austausch-Al (Sp.16) relativ sehr klein ist, kann angenommen werden, daß der dithionit-lösliche Al-Anteil ( $Al_d$ ) der absoluten Menge an PAHAK-Kationen-Hüllen entspricht. Der Rest der Summe in Höhe von 70-50 % von [ $Al_d$  + Allophan-Al] (Sp.5) muß dem Allophan zugeordnet werden.

Welche Schlüsse lassen sich aus den  $Al_d$ -Gehalten im Hinblick auf die pedochemische Freisetzung von Al aus Glas und kristalliner silikatischer Bindung und auf die pedochemische Verlagerung des Al (Podsolierung) ziehen ? Mit den üblichen bilanzanalytischen Methoden läßt sich bei den sauren Lockerbraunerden wegen der starken und wechselnd zusammengesetzten Allophan-Komponente kaum operieren, und auch die üblichen diagnostischen Methoden (vgl. 3, 6) versagen,

Tab. 2: Löslichkeits-Fraktionierung des Al und Al-Gehalte (bezogen auf humusfreie Substanz)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Horizont	Tiefe	Al <sub>d</sub>	Al (Allophan)	$\frac{\sum Al_d}{Al(All.)}$	$\frac{Al_d}{\sum}$	$\frac{Al_d \cdot 100}{Ton < 2\mu}$	Al <sub>o</sub>	Al <sub>o</sub> minus Al <sub>d</sub> (Al <sub>o-d</sub> )	SiO <sub>2o</sub> minus SiO <sub>2d</sub> (SiO <sub>2o-d</sub> )	$\frac{SiO_{2o-d}}{Al_2O_{3o-d}}$ Mol-Verhältnis	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ Mol-Verhältnis Allophan	$\frac{Al_{o-d}}{Al}$ Allophan	$\frac{Al_d}{Fe_d}$	Al (NaOH) (Humus-Extr.)	Austausch Al
	cm	%	%	%			%	%	%						%

HT Hohe Wurzel/Taunus - Buche

A <sub>h</sub>	0-5	0,90					1,21	0,31	0,55	1,92			0,95		0,13
A <sub>h</sub> B <sub>v</sub>	5-20	1,48	3,00	4,48	0,33	5,1	2,20	0,72	1,65	2,07	1,23	0,24	1,05		0,07
B <sub>v1</sub>	20-65	1,33	2,30	3,63	0,37	6,0	2,48	1,15	2,00	1,56	1,10	0,50	0,86	0,72	0,06
B <sub>v2</sub>	65-75	0,56	2,36	2,92	0,19	2,5	0,74	0,18	0,33	1,67	1,73	0,08	0,44		0,03

HV<sub>F</sub> Hoherodskopf/Vogelsberg - Fichte

HV<sub>F</sub> HV<sub>B</sub>

A <sub>h</sub>	0-5	0,29					0,34	0,05	0,20	3,3			0,33		0,05 0,12
A <sub>h</sub> B <sub>v</sub>	5-25	1,66	1,41	3,07	0,54	4,6	1,69	0,13	0,41	3,5	3,0	0,09	0,42		0,07 0,18
B <sub>v1</sub>	25-65	1,57	1,40	2,97	0,53	4,9	1,64	0,07	0,28	3,5	2,9	0,05	0,36	0,68	0,08 0,12
B <sub>v2</sub>	65-80	0,83	1,14	1,97	0,47	3,0	1,01	0,09	0,26	2,6	2,6	0,08	0,22		0,06 0,05

wenn sie nicht eine modifizierte Anwendung finden. Sie bedürfen unbedingt der quantitativen mineralogischen Analyse als Ergänzung.

Profil HV zeigt z.B. einen relativ einheitlichen Allophan-Al-Gehalt (Sp.4) im Profil. Das  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mol-Verhältnis des Allophans (Sp.12) steigt jedoch von unten nach oben an. Das bedeutet, daß der Allophan-Gehalt in der Feinerde <1,12 mm von unten nach oben von 7,0 über 9,0 auf 9,4 % wächst. Es bleiben 3 Deutungs-Möglichkeiten offen: 1.) kann oben Si-reicherer Allophan gebildet worden sein, 2.) kann der Allophan oben infolge stärkerer Verwitterung bereits etwas an Al verarmt sein oder 3.) geht infolge stärkerer Anwitterung des Allophans im Oberboden bereits ein Teil des Allophan-Al mit in die Dithionit/Citrat-Extraktions-Lösung. Aufgrund der Mineral-Bilanz (14) ist letzteres anzunehmen. Legen wir nun für den Allophan im  $A_{hB_v}$  und  $B_{v1}$  den gleichen Al-Gehalt wie im  $B_{v2}$  zugrunde, so würde sich der theoretische  $\text{Al}_d$ -Gehalt pro Einheit Ton (Sp.7) auf 4,2 im  $A_{hB_v}$  und auf 4,5 im  $B_{v1}$  erniedrigen, also nur um relativ unbedeutende Beträge. Das heißt:  $A_{hB_v}$  und  $B_{v1}$ , also der obere Abschnitt des Solums, zeigen gegenüber dem  $B_{v2}$  eine deutliche Vermehrung der dithionit-löslichen PAHAK-Hüllen um mindestens 50 % an - ein Resultat der von unten nach oben zunehmenden Glas- und Kristall-Silikat-Verwitterung. Die lösungschemische Verlagerung dieses Al-Anteiles ist - ähnlich wie beim Fe - außerordentlich gering: Eine deutliche Abfuhr ist nur in den oberen 5 cm, eine mögliche schwache Abfuhr noch im  $A_{hB_v}$  gegeben, eine sichtbare, wenn auch nur sehr schwache infiltrative Anreicherung liegt im  $B_{v1}$  vor.

Die gleiche Aussage hinsichtlich der Al-Mobilität ist auch beim Profil HT zu machen. Nur beträgt hier die pedochemische Al-Freisetzung aus silikatischer Bindung über 100 % der im  $B_{v2}$ -Horizont vorhandenen Al-Mengen.

Offensichtlich besitzen die aus polymeren Al-hydroxo-aquo-Komplex-Kationen bestehenden Hüllen des Allophans unter den

natürlichen sauren Bedingungen eine hohe Lösungs- und Verlagerungs-Resistenz. Dieser Umstand mag wie beim Fe a) auf die feste Haftung der im sauren Milieu stärker positiv geladenen PAHAK-Kationen auf den schwächer negativ geladenen Allophan-Oberflächen beruhen und b) mit der starken Umhüllung durch polymere Huminstoff- und farblose komplexierende polymere Kohlenhydrat-Derivate (z.B. Polyuronide) zusammenhängen. Die hohe Löslichkeit im Dithionit/Citrat-Extrakt ist auf das neutrale bzw. alkalische Reaktions-Milieu zurückzuführen.

Die oxalatlöslichen  $Al_0$ -Mengen (Sp.8) sind höher als die  $Al_d$ -Mengen. Die Oxalat-Extraktion muß demnach einen Teil des Allophan-Al in Lösung bringen. Dies wird bestätigt, wenn man die im Oxalat-Extrakt gelösten  $SiO_2$ -Mengen bestimmt (Sp.10). Zieht man vom  $Al_0$  das  $Al_d$  ab (Sp.9) und bezieht man diese Differenz auf das Allophan-Al (Sp.4), so zeigt sich folgendes (vgl. Sp.13): Durch die Oxalat-Extraktion werden aus den Si-reichen Allophanen des Profils HV nur etwa 5-10% des Allophan-Al herausgelöst, während die Si-ärmeren Allophane von HT zu 25-40% in Lösung gehen. Im untersten Horizont ist bei höherem Si-Gehalt die gelöste Al-Menge allerdings wie bei HV wieder stark reduziert. Ein weites  $SiO_2/Al_2O_3$ -Mol-Verhältnis der Allophane vermindert also offensichtlich die Extrahierbarkeit des Allophan-Al durch Komplexoren. Dies mag auf die während des Lösungs-Vorganges zunehmende Akkumulation von  $SiO_2$ -Rest-Schichten zurückzuführen sein.

Vergleichen wir die Spalten 11 und 12 miteinander! Es ergibt sich, daß das  $SiO_2/Al_2O_3$ -Mol-Verhältnis der Oxalat-extrahierten Allophan-Substanz dasselbe ist wie das der nach HASHIMOTO u. JACKSON extrahierten Gesamt-Allophan-Substanz - eine Erhärtung der Annahme, daß durch die Oxalat-Extraktion Allophan-Substanz gelöst wird. Nach oben hin werden in den Profilen die Mol-Verhältnisse im Oxalat-Extrakt jedoch weiter. Die Erklärung hierfür ist darin zu sehen, daß a) nach oben hin ein zunehmender Allophan-Al-

Anteil bereits durch die vorausgegangene Dithionit-Behandlung herausgelöst worden ist und b) der nach der vorausgegangenen Humus-Zerstörung in den Proben verbliebene leicht lösliche Bio-Opal-Anteil von unten nach oben ansteigt.

Durch Dispergierung des Bodens im alkalischen Milieu (kalte Extraktion der Huminstoffe mit 0,04% NaOH) lassen sich neben wenig Allophan ca. 30-45 % des polymeren Hydroxy-Al in Lösung bringen. Dieser Dispergierungs- und Lösungs-Prozeß ist im ersten Schritt auf die zunehmende negative Ladung der Allophane als Sorptions-Träger und der PAHAK-Kationen zurückzuführen, zumal die Trennung - wie an anderer Stelle noch näher zu behandeln ist - bereits bei neutraler Reaktion nahezu abgeschlossen ist.

Zusammenfassend kann also auch beim Al wie schon beim Fe folgende Feststellung getroffen werden: Die pedochemische Freisetzung von Al aus kristalliner silikatischer Bindung und Gläsern ist unter Berücksichtigung der relativen Mengen-Anteile an freiem Fe und Al recht erheblich. Die Verlagerungs-Mobilität des Al ist dagegen stark eingeschränkt. Die dominierende Verankerung des Al im wenig beweglichen Allophan-Ton, die große Allophan-Oberfläche als Substrat der polymeren Aluminium-hydroxo-aquo-Komplex-Kationen-Hüllen, die im sauren Milieu starke elektrostatische Kohäsion zwischen beiden und die starke Umhüllung beider mit cyclischen und aliphatischen Humus-Stoffgruppen (starke sorptive und komplexierende Bindung durch den Allophan) müssen dafür als die wesentlichsten Ursachen angesehen werden.

#### 4 KATIONEN - AUSTAUSCH

Abschnitt 3 hat gezeigt, daß die durch Reichtum an Allophan-Al gekennzeichneten sauren Lockerbraunerden gleichzeitig hohe Gehalte an Dithionit/Citrat-löslichem Al enthalten. In Analogie zu den normalen sauren Braunerden, Fahlerden und sauren Pseudogleyen wurde angenommen, daß dieses in Form von polymeren Al-hydroxo-aquo-Komplex-Kationen auf den Oberflächen der kristallinen Silikat-Teilchen und des Allophans angeordnet ist. Über den tatsächlichen Chemismus der "PAHAK"-Kationen, deren Existenz bislang lediglich aufgrund von Titrations-Kurven und Lösungs-Gleichgewichten (27) vermutet wird, ist indes noch wenig Sicheres zu sagen. Im folgenden Absatz soll überprüft werden, ob sich mit Hilfe der Kationen-Austausch-Eigenschaften verschiedener Typen saurer Braunerden Unterschiede zwischen den allophanreichen sauren Lockerbraunerden und den tonmineralogisch "normalen" sauren Braunerden herausstellen lassen. Gleichzeitig wird angestrebt, Auskünfte über den Sorptions-Anteil und das Sorptions-Verhalten des Allophan- und des PAHAK-Anteiles zu erhalten.

Zu diesem Zweck werden 9 Boden-Profile (41 Horizont-Proben) miteinander verglichen und zwar eine allophanreiche Gruppe I (Index "a" von Allophan) und eine allophan-arme bzw. -freie Gruppe II (Index "d" von Dreischicht-Tonmineral-Dominanz).

##### Gruppe I:

- |   |     |     |   |
|---|-----|-----|---|
| 1 | aHT | 1-4 | allophanreiche, saure Lockerbraunerde aus Bims/Löß-Flugsand-Mischsediment (Glas-Anteil völlig aufgezehrt),<br><u>Hohe Wurzel/Taunus</u> (Buche),<br>(Mineral-Analysen siehe 14),                                    |
| 2 | aOI | 1-5 | allophanreiche, saure Lockerbraunerde aus bimsreichem, lößarmem Misch-Sediment, im Untergrund allophan- und glasreicher Trachyt-Feintuff,<br><u>Odersbach I/Westerwald</u> (Buche),<br>(Mineral-Analysen siehe 14), |

3	a0 II	1-4	wie 0 I, jedoch noch geringerer Löß-Anteil,
4	aB	1u.2	allophan- und glasreicher Fein-Bims, im B <sub>V2</sub> bzw. B <sub>VC</sub> einer sauren Braunerde, Hohe Wurzel/Taunus,
5	aHV <sub>F</sub>	1-4	allophanreiche, saure Lockerbraunerde aus Basalt-Detritus/Löß-Misch-Sediment, Hoherodskopf/Vogelsberg (Fichte), (Mineral-Analysen siehe 14 ),
6	aHV <sub>B</sub>	1-4	wie aHV <sub>F</sub> , jedoch unter <u>B</u> uche.

Gruppe II:

7	dS <sub>F</sub>	1-5	normale saure Braunerde aus jungwürm-zeitlichem Löß, <u>S</u> olling (Fichte)
8	dS <sub>B</sub>	1-5	wie 7, jedoch unter <u>B</u> uche,
9	dR <sub>B</sub>	1-4	normale saure <u>B</u> raunerde aus Buntsandstein-Flugsand, <u>R</u> einhausen/Krs. Göttingen (Fichte),
10	dR <sub>p</sub>	1-4	<u>P</u> odsol-Braunerde, wie 9, <u>R</u> einhausen/Krs. Göttingen (Fichte).

#### 4.1 METHODEN und DARSTELLUNG

Unter genauer Einhaltung der Methoden- und Berechnungs-Vorschriften von ULRICH (27) wurden die pH-Werte (H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>Cl, KCl, NaCl, BaCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>), die Ak<sub>r</sub>, die Ak<sub>t</sub>, die Austausch-Kationen Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Al und H bestimmt und die Äquivalent-Brücke und SCHOFIELD'schen Ionen-Austausch-Potentiale berechnet. Die N-Fraktionierung (Bestimmung von Nt, NH<sub>4a</sub> und NH<sub>4fix</sub> erfolgte nach BREMNER, modifiziert nach FLEIGE (7)).

Eine eingehendere Darstellung aller Einzelergebnisse erübrigt sich, da eine weitgehende Deckungs-Gleichheit zwischen unseren und ULRICH'S Ergebnissen besteht. Wir werden daher unter Verweis auf die von ULRICH (27) gegebenen Darstellungen nur die Erscheinungen näher beleuchten, bei denen die sauren Lockerbraunerden ein von der Norm abweichendes Verhalten zeigen.

#### 4.2 ERGEBNISSE und DISKUSSION

Ausgangs-Punkt der Betrachtung ist die "totale" AK, die nach MEHLICH bei pH 8,1 bestimmt wird ( $AK_t$ ). Das pH (KCl) aller Vergleichs-Proben liegt zwischen 3,1 und 5,0. Bei diesen pH-Werten ist die AK reduziert. Sie wird durch Austausch mit ungepuffertem  $NH_4Cl$ -Lösung bestimmt und als "reale" Austausch-Kapazität ( $AK_r$ ) bezeichnet. Die Differenz ( $AK_t - AK_r$ ) kann durch die Abnahme der pH-variablen negativen Ladung der organischen Substanz, der kristallinen Ton-Komponente und des Allophans sowie der Zunahme der positiven Ladung der PAHAK-Kationen-Hüllen bedingt sein, die negative Ladungen des Sorptions-Trägers blockieren.

Im folgenden lassen wir den Einfluß der organischen Substanz weitgehend unberücksichtigt, in dem wir uns auf die Betrachtung der humusarmen oder humusbefreiten Horizont-Proben beschränken. Es sollen nur die pH-bedingten Veränderungen der AK der anorganischen Ton-Komponenten untersucht werden.

#### Äquivalent-Bruch: sorbiertes Al durch $AK_r$

An der Absättigung der  $AK_r$  sind neben Ca, Mg, K, Na, Fe und Mn besonders Al-Ionen beteiligt. Der Anteil von H-Ionen ist bei allen untersuchten Proben in Übereinstimmung mit ULRICH vernachlässigbar gering. Auf die Abhängigkeit des Äquivalent-Anteiles der Al-Ionen an der  $AK_r$  vom pH bzw. Kalkpotential sowie auf die Al-Potentiale braucht nicht näher

eingegangen zu werden. Die Proben beider Boden-Gruppen fallen unterschiedslos in die von ULRICH dargestellten Toleranz-Bereiche. Zunehmende Gehalte an organischer Substanz im  $A_h$  bzw.  $A_{hB_v}$ -Horizont reduzieren bei allen Proben bei gleichem pH (KCl) den Äquivalent-Anteil des Austausch-Al und erhöhen den Protonen-Anteil.

#### Erdalkali- und Alkali-Ionen, $NH_4^+$

Für die Selektivität des Austausches dieser Kationen gelten für beide Boden-Gruppen ohne Unterschied dieselben Beziehungen wie sie ULRICH gefunden hat.

Hinsichtlich der Äquivalent-Brüche ( $AK_F$ ) ist jedoch folgendes hervorzuheben: Als typisches Merkmal für alle Böden aus Trachyt-Tuff ist der z.T. außerordentlich hohe Anteil an Austausch-Na zu bewerten, der sich in den tieferen Horizonten dort findet, wo noch Glas-Reste erhalten sind. In den Oberböden, wo der Glas-Anteil restlos aufgezehrt ist, erfolgt eine Anhebung des  $X^s_{Na}$  über den Vegetations-Kreislauf. In den  $B_v$ -Horizonten der Profile O I und O II beträgt  $X^s_{Na}$  0,08 bis 0,2 . Offensichtlich liefert die fortschreitende Verwitterung der trachytischen Gläser zu Allophan ständig größere Raten an Na nach.

In den Profilen HV dagegen, bei denen als wesentliche Quelle der Allophan-Bildung die basaltbürtigen Olivine vermutet wurden (14) ist der Na-Anteil gering - ein Hinweis auf die relative Verwitterungs-Resistenz der verbliebenen Na-reichen Plagioklasse. Dafür dominiert besonders im Unterboden das Mg mit  $X^s_{Mg}$  von bis zu 0,9, während der Oberboden bereits normale Verhältnisse zeigt.

Hervorzuheben sind ferner die ungewöhnlich hohen Gehalte aller allophanreichen sauren Lockerbraunerden an austauschbarem Ammonium. Im Vergleich zu 15 Profilen neutraler und saurer Waldböden (neutrale und z.T. stark versauerte Relikt-Schwarzerden, Sauerbraunerden, Parabraunerden und Fahlerden),

an denen eine N-Fraktionierung durchgeführt wurde, beträgt der Gehalt unserer sauren Lockerbraunerden in den  $A_h B_v$ -Horizonten bis zum 7-fachen, in 70 cm bis zum 3-fachen der  $NH_4^+$ -Mengen. Dabei ist die AK im Oberboden der sauren Lockerbraunerden etwa 3-mal, im Unterboden 2-mal so hoch wie in den Vergleichsböden. Die  $NH_4^{fix}$ -Gehalte sind etwa gleich hoch. In den humusärmeren  $B_{v2}$ -Horizonten der Profile HV (65 cm Tiefe) beträgt  $X_{NH_4^+}^S$  0,22 (bezogen auf die  $AK_e$ ). Eine Erklärung für dieses Phänomen ist schwierig. Es mag auf der für die Lockerbraunerden typischen tieferreichenden Infiltration stickstoffreicher organischer Komponenten und der infolge Lockerheit der Matrix ebenfalls tieferreichenden mikrobiellen Mineralisation beruhen. Zu bedenken ist in diesem Zusammenhang, daß noch in 40 cm Tiefe C-Gehalte des Bodens von 4 bis 7 % der Feinerde < 1,12 mm vorliegen können mit  $C_t/N_t$ -Verhältnissen von 10-12, was ungefähr der doppelten N-Menge in entsprechenden Horizonten der Hildesheimer Schwarzerden entspricht.

#### Totale Austausch-Kapazität ( $AK_t$ ) nach MEHLICH

In den tonreichen (20-36 % < 2  $\mu$ ) sauren Lockerbraunerden (Profile 1, 2, 5, 6) werden  $AK_t$ -Werte von 20-30 mval/100 g Mineral-Substanz ermittelt, während die tonärmeren (10-20 % < 2  $\mu$ ) sauren Braunerden aus Löß 10-15 mval aufweisen. Die allophanreichen Tone der Profilgruppe I besitzen eine  $AK_t$  von 60-95 mval/100 g humusfreien Ton < 2  $\mu$ . Legen wir für den Dreischicht-Tonmineral-Anteil und den Kaolinit-Anteil des Tones die Erfahrungs- $AK_t$ -Werte aus Löß-Böden zugrunde, so errechnen sich für den Allophan der sauren Lockerbraunerden  $AK_t$ -Werte, die zwischen 80 und 160 mval/100 g liegen. Dabei zeigen die Si-reicheren Allophane von HV die höheren, die Si-ärmeren niedrigere  $AK_t$ -Werte. Die gefundenen  $AK_t$ -Werte des Allophans bei pH 8,1 fügen sich damit recht gut in die  $\Delta$ -Wert-Spanne der bei AOMINE u. JACKSON (10) dargestellten AK-Hysterese-Schleife von Andosol-Allophanen.

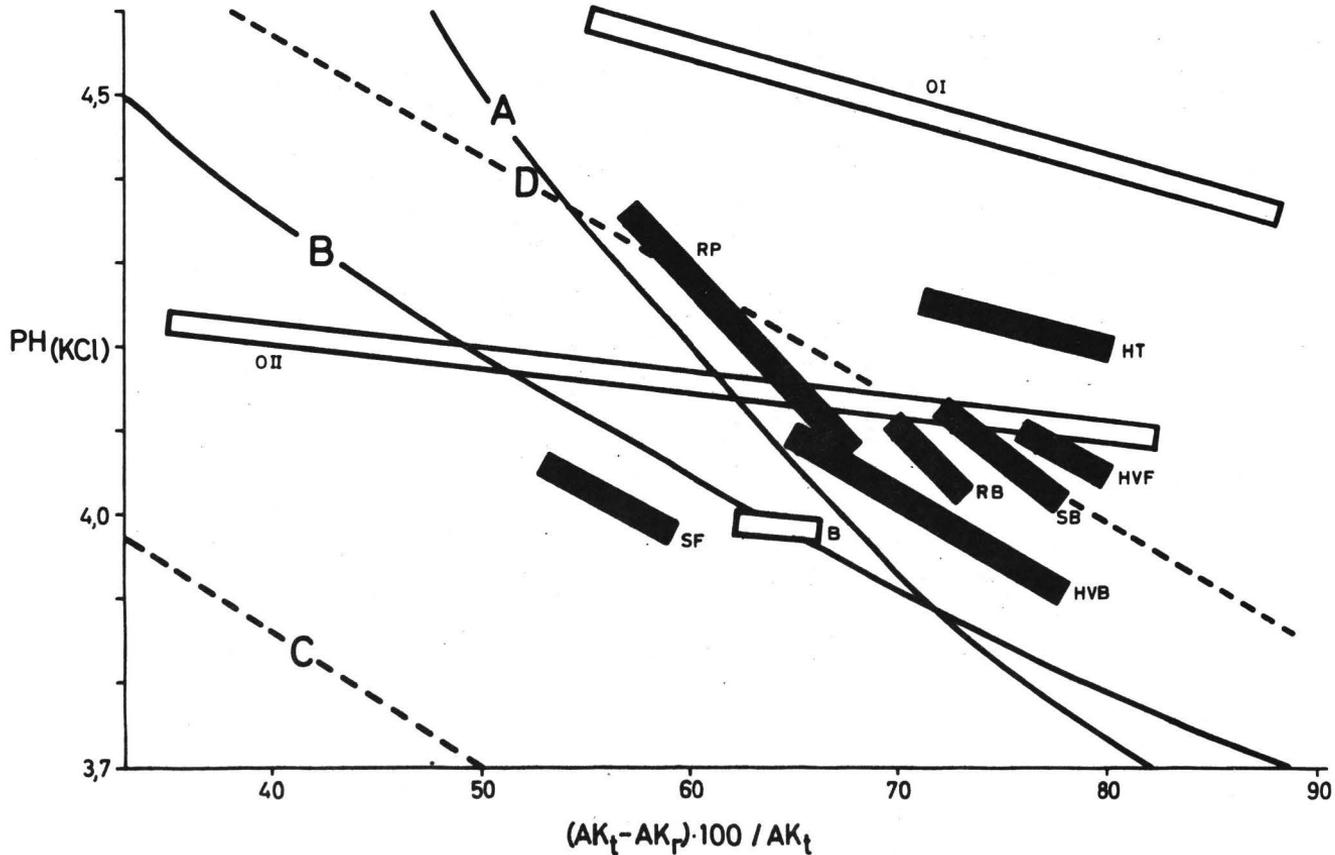


Abb.1: pH-Abhängigkeit der AK-Reduktion von Proben humusarmer Horizonte aus sauren Lockerbraunerden und sauren Braunerden im Vergleich zum Allophan (A u. B). Zum weiteren Vergleich: Streubereichs-Grenzen(C u. D) saurer Waldböden, errechnet nach ULRICH.

### Reale und totale Austausch-Kapazität

In Abb. 1 sind die Differenzen zwischen  $AK_t$  und  $AK_p$  humusarmer B-Horizont-Proben dargestellt, wobei der Differenz-Betrag in % der  $AK_t$  angegeben ist. Die Werte sind als Funktion des pH (KCl) des Bodens aufgetragen, wobei zu berücksichtigen ist, daß KCl unter allen verglichenen Austausch-Salzlösungen gleicher Normalität die geringsten pH-Werte liefert. Zum Vergleich sind ferner die Kurven der pH-bedingten Reduktion der Allophan-AK nach JACKSON (10) eingetragen, wobei als 0 % der AK-Wert bei pH 8 eingesetzt wurde. Die Kurven-Züge entsprechen der Hysterese-Schleife: A stellt den Weg vom sauren natürlichen Ausgangszustand aus, B den umgekehrten Weg vom alkalischen Ausgangszustand ausgehend dar. Weiterhin ist der Streuungsbereich angegeben, in dem die von ULRICH (27) untersuchten allophanfreien sauren Böden liegen (C — D). Der Streubereich unserer Proben ist profilweise durch kastenförmige Umrahmungen angedeutet.

Wenn man wie im vorliegenden Fall die pH-variable Ladung der organischen Substanz durch entsprechende Proben-Auswahl eliminiert, wird nach ULRICH die Differenz ( $AK_t - AK_p$ ) im wesentlichen durch nicht austauschbares Hydroxy-Al (PAHAK-Kationen) verursacht. Dessen Bildung erfolgt hauptsächlich bei Boden-pH (KCl)-Werten  $< 4,0-4,5$ , seine Neutralisation erfordert pH-Werte  $> 5,5$  (bis 7). Auch wir haben diese Annahme im Abschnitt 3 zur Deutung des  $Al_d$ -Anteiles zunächst aufgegriffen, müssen sie aber jetzt in Frage stellen.

Abb. 1 zeigt nämlich, daß die durch Allophan-Reichtum bzw. Allophan-Umhüllung des Schicht-Silikat-Tones gekennzeichneten humusarmen  $B_v$ -Horizont-Abschnitte der Profilgruppe I sich in der pH-Abhängigkeit ihrer negativen Ladungs-Differenz kaum von den entsprechenden Horizonten der Gruppe II und den von ULRICH analysierten sauren Waldböden unterscheiden (lediglich die Böden 0 I, 0 II und B, die noch erhebliche Anteile an vulkanischem Glas und Hydrogel-Glas besitzen,

zeigen einen anderen Anstieg). Dies könnte auf den ersten Blick zu der Annahme verleiten, daß in beiden Boden-Gruppen die Blockierung negativer Ladungen des Tons durch PAHAK-Kationen für die Verminderung der AK im sauren Bereich verantwortlich zu machen ist. Diese Deutung stößt jedoch bei den Allophan-Böden insofern auf Schwierigkeiten, als hier nicht permanent geladener Schicht-Silikat-Ton, sondern nur pH-variabel negativ geladener Allophan als Substrat solcher PAHAK-Kationen-Hüllen in Frage kommt. Im sauren Bereich ist dessen negative Ladung sehr gering und seine AK wird bei etwa pH 3,5 (Isoelektrischer Punkt 5,5-6,0) gleich 0. Die Bindungs-Festigkeit der im sauren Bereich positiv geladenen Hüllen von polymerem Hydroxy-Al müßte dementsprechend sehr locker sein, was sich aber, wenn es sich wirklich um PAHAK-Kationen handeln sollte, nicht bestätigen läßt. Tatsächlich entspricht der Verlauf der pH-abhängigen Ladungs-Verminderung der Profile HT und HV dem Kurven-Verlauf reiner Allophane. Führt man überdies an den Proben der Gruppe I AK-Bestimmungen bei einem Gleichgewichts-pH von 3,5 durch, so läßt sich die AK (außer bei O und B, wo dies schon bei pH 4 - 4,3 der Fall ist) auf 0 reduzieren. Dieser Befund bestätigt die Annahme, daß das in Abb. 1 dargestellte Verhalten der Allophan-reichen Proben ausschließlich von der pH-variablen Ladung der Allophane bestimmt wird, was wiederum auf eine totale Einhüllung der permanent negativ geladenen Dreischicht-Tonminerale schließen läßt. Wir müssen ferner die Möglichkeit offen lassen, daß es sich bei den erheblichen Mengen an  $Al_2$  gar nicht ausschließlich um PAHAK-Kationen-Hüllen handelt, sondern um noch fest haftende  $SiO_2$ -ärmere unstetige Oberflächen-Zonen der Allophan-Körper.

Folgende beispielsmäßige Berechnung der pH-abhängigen AK möge das Kationen-Austausch-Verhalten typischer humusärmerer Lockerbraunerde-Horizonte beleuchten:

		AK bei		
		pH 8,1	pH 4,5	pH 3,5
Ton < 2 $\mu$	40% Allophan	40	20	4
	30% Dreischicht-Tonminerale	20	} ausgeschaltet	
	15% Kaolinit	2		
	Rest: Quarze, Feldsp. etc.	2		
		<u>64</u>	<u>20</u>	<u>4</u>

Dieses Austausch-Verhalten läßt sich damit erklären, daß bei pH-Werten über 7-8 die negative Ladung der Allophan-Teilchen so hoch wird, daß eine selbsttätige Dispergierung und Lös-lösung von den negativ geladenen Schichtsilikaten einsetzt. Bei pH 8 können diese daher voll an den Umtausch-Reaktionen teilnehmen, während sie im sauren Bereich durch die stabile Allophan-Umhüllung ausgeschaltet bleiben. Die Haftung der Allophan-Teilchen auf den Schichtsilikaten und untereinander ist auf die positiven, räumlich von den negativen differenzierten Ladungs-Anteile der Allophan-Körper zurückzuführen, die bei annähernder  $\oplus$ - $\ominus$  Ladungs-Äquivalenz im sauren Milieu offensichtlich zu einer stabilen elektrostatischen Attraktion befähigen.

Die gleichsinnige Ladungs-Variabilität der normalen sauren Braunerden, auch der ULRICHschen Böden, mit den allophanreichen sauren Lockerbraunerden wirft nun umgekehrt die Frage auf, ob die pH-abhängige Reduktion der AK im sauren Bereich bei diesen vorwiegend Dreischicht-Silikat-Ton enthaltenden Böden nicht ebenfalls durch Allophan-Hüllschichten anstelle einer Sorption von polymerem Hydroxy-Al hervorgerufen sein kann. Untersuchungen an Glimmern solcher Böden haben im makroskopischen Bereich gezeigt, daß eine oberflächliche Allophanisierung durchaus möglich ist, und es scheint zweckmäßig zu sein, diesen Vorgang auch auf die submikroskopischen Bereiche zu übertragen. Denn die Annahme von mehr allophanartigen Hüll-Schichten oder oberflächlichen Allophanisierungs-Zonen auf den Dreischicht-Tonmineralen anstelle von

PAHAK-Hüllen würde leichter folgende Erscheinungen erklären:

1. Bei pH-Variationen im sauren Bereich bleiben die angenommenen Hüll-Schichten sitzen, obwohl sich meist eine klare, reversible funktionale Beziehung zwischen pH und wirksamer negativer Ladung ergibt. Sollte es sich bei den Hüllen um PAHAK-Kationen handeln, deren positive Ladung bei pH-Erhöhung vermindert wird, so müßte die Zunahme der nach außen wirksamen negativen Ladung von der permanenten Schicht-Silikat-Ladung ausgehen, die dann durch die Hülle hindurch und über diese hinaus wirken müßte. Dies ist in Anbetracht der erheblichen Zunahme der effektiven Ladung bei pH-Steigerung schwer vorstellbar, und ein pH-variabler negativer Ladungs-Sitz in der Hülle wäre besser zur Erklärung geeignet.

2. In der Gruppe II finden sich Proben, die bereits bei Kalkpotentialen von 3,3 (etwa entsprechend pH (KCl) 4,3) eine Ladungs-Abnahme von  $> 60\%$   $AK_t$  aufweisen, ohne je stärker sauer gewesen zu sein, was die Voraussetzung für eine so starke PAHAK-Hüllen-Bildung wäre. Die Annahme einer Oberflächen-Allophanisierung des Schichtsilikat-Tons - eventuell unter  $SiO_2$ -Zufuhr - würde auch hierfür eine weniger widersprüchliche Erklärung liefern.

Der Begriff "Allophan" muß natürlich in diesem Zusammenhang recht weit gefaßt werden. Es müssen darunter Mineral-Körper mit sehr unterschiedlichen  $SiO_2/Al_2O_3$ -Molverhältnissen und entsprechend unterschiedlicher Lage des isoelektrischen Punktes verstanden werden. Man vergleiche z.B. die Hydrogel-Glas/Allophan-Übergänge in den Böden O und B.

Jedenfalls sind die Hüll-Schichten in den Tonen der Boden-gruppe II nicht so vollständig geschlossen wie die Allophan-Hüllen der Gruppe I. Bei  $AK$ -Bestimmungen bei pH 3,5 sind permanente<sup>⊖</sup> Restladungen wirksam, die 10-15 % der  $AK_t$  betragen können (vgl. auch ULRICH).

## 5 ANIONEN - SORPTION ( $\text{SO}_4^{--}$ , $\text{NO}_3^-$ )

Eine neuere Übersicht über die Erkenntnisse hinsichtlich Anionen-Bindung und Anionen-Austausch in allophanreichen Böden findet sich bei BESOAIN (2). Sie zeigt, daß auf dem Gebiet des Anionen-Austausches von Böden aus Pyroklastiten noch umfangreichere methodische Vorarbeiten zu leisten sind, wenn man zu generalisierenden Aussagen gelangen will. Dies hängt zum Teil mit der Vielfalt spezieller Bindungs-Formen für die einzelnen Anionen-Arten am Allophan zusammen,

Eigene Ansätze in dieser Richtung brachten für die Allophan-Böden bislang noch keine ausbaufähigen Resultate. Wir beschränken uns daher im folgenden auf die Erwähnung zweier Phänomene, die spezifisch für die untersuchten Formen saurer Lockerbraunerden zu sein scheinen und als eine Auswirkung der hohen Anionen-Austausch-Kapazität des Allophans zu deuten sind. Es handelt sich um die hohen Gehalte an Austausch-Nitrat und Austausch-Sulfat.

### 5.1 METHODEN

Beide Anionen wurden in der Gleichgewichts-Bodenlösung und in den  $\text{Cl}^-$ -haltigen Austausch-Extrakten bestimmt.  $\text{NO}_3^-$  wurde nach Austausch mit KCl-Lösung im Kjeldahl-Verfahren bestimmt,  $\text{SO}_4^{--}$  nach Säulen-Austausch in der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Austausch-Lösung ermittelt: Abrauchen, Fällung mit  $\text{BaCl}_2$ , potentiometrische Titration des Ba-Überschusses mit Titriplex III.

### 5.2 ERGEBNISSE

Die Untersuchungs-Proben wurden im Herbst entnommen. Zum Vergleich wurden gleichzeitig 12 Bodenprofile von Laubwald-Standorten untersucht, die folgende Bodentypen-Gruppen umfaßten: I Pseudogley-Schwarzerden, II Griserden, III Schwarzerde-Griserde- und Schwarzerde-Parabraunerde-Übergänge, IV Parabraunerden, V Rendsinen, VI Kalkstein-Braunlehme,

VII Vegen, VIII (normale.) Sauerbraunerden, IX Podsole, X Braunerde-Podsol-Übergänge.

Die Nitrat-Gehalte der sauren Lockerbraunerden sind außerordentlich hoch. Bezogen auf das Solum von 60-80 cm Tiefe (= Mächtigkeit der Deckschicht) betrug die Menge an Austausch-Nitrat z.B. in den Vogelsberg-Lockerbraunerden ca. 400 kg/ha. Sie enthielten damit zum Zeitpunkt der Untersuchung rund die 8-fache Menge wie der nitratreichste Waldboden der Vergleichsserie (Gruppe IV, 50 kg). Dabei fällt besonders auf, daß die sauren Lockerbraunerden noch bis in Tiefen von 80 cm hohe Nitratgehalte aufweisen, z.B. 0,4 mval pro 100 g Ton, während bei den übrigen Böden der Nitratgehalt in den obersten 3 dm mit starkem Gradient auf 0 zurückgeht.

Innerhalb der Lockerbraunerde-Profile liegt das Maximum der Nitrat-Verteilung in den  $B_{v1}$ -Horizonten, d.h. zwischen 25 und 65 cm Tiefe. Hier werden bis zu 2 mval  $\text{NO}_3^-$ /100 g Ton ermittelt. Diese ungewöhnlich tiefreichende Anreicherung von Austausch-Nitrat könnte - wie bereits in Zusammenhang mit der N-Fraktionierung diskutiert wurde - auf Infiltration oder auf einer tiefer als gewöhnlich reichenden biologischen N-Metabolisierung beruhen. Die Sulfat-Verteilung läßt vermuten, daß ersteres der Fall ist.

Der Sulfat-Gehalt ist in seiner Tiefen-Abhängigkeit dem Nitrat ähnlich: Im  $B_{v1}$ -Horizont wurden maximal 4,5 mval pro 100 g Ton ermittelt. Unter Fichte betrug im Vogelsberg die Gesamtmenge an  $\text{SO}_4^{--}$ , bezogen auf die Deckschicht, ca. 4000 kg/ha. Unter Laubwald beträgt sie 1/3 bis 1/2 dieser Menge. Legt man die von ULRICH (mdl.Mitt.) bestimmten Sulfat-Niederschläge unter Fichte mit ca. 600 kg pro ha und Jahr zugrunde, so würde die im Solum sorptiv gespeicherte  $\text{SO}_4$ -Menge das Äquivalent von ca. 6-7 Jahresniederschlagsraten darstellen. Das ist etwa das 5-fache des Betrages wie er in gleich mächtigen Profilen normaler saurer Braunerden und Pseudogleye unter Fichte gefunden wird.

## 6 BODENSYSTEMATISCHER EXKURS

Bislang haben wir zwei Grundformen saurer Braunerden unterschieden:

- a) die normale Sauer-Braunerde, die z.B. aus Lössen und lehmigen Sanden entsteht, wobei infolge rascher Versauerung die Phase der Ton-Verlagerung sehr kurz ist oder übersprungen wird,
- b) die saure Lockerbraunerde, die sich aus magmatit- und pyroklastit-haltigen Lockersedimentiten entwickelt und sich neben starker Azidität durch das Merkmal ausgeprägter Lockerheit auszeichnet, das u.a. durch höhere Allophan-Gehalte bedingt zu sein scheint.

Nach den Regeln der "7<sup>th</sup> Approximation" (24) rechnen die in dieser Arbeit behandelten Böden zur Order "Inceptisols" (ept).

Bei der Eingliederung in die Suborders fällt Gruppe a) unter die Ochrepts, b) dagegen zum Teil unter die Andepts, zum Teil unter die Ochrepts. Über die Unterteilung der Gruppe b) in Andepts oder Ochrepts entscheidet in erster Linie der Gemenge-Anteil an Pyroklastiten. Die typischen sauren Lockerbraunerden vom Hoherodskopf und von der Hohen Wurzel rechnen trotz der Allophan-Dominanz und trotz ihrer Andept-Vorgeschichte heute zu den Ochrepts. Die sauren bimshaltigen Lockerbraunerden von Odersbach und die sauren Lockerbraunerden aus Tuff-Misch-Sedimenten in der Eifel und im Hunsrück sind dagegen als Andepts einzuordnen.

Bei der Einordnung unserer Ochrepts in die Great Groups und Subgroups entstehen folgende Schwierigkeiten: Die Sauerbraunerden der Gruppe a), z.B. aus lehmigem Buntsandstein-Flugsand, stellen typische Dystrochrepts dar, während die normalen Sauer-Braunerden (ebenfalls Gruppe a) aus Löß mit ihrer Körnungsart, die feiner als "loamy fine sand" ist, der Definition für Dystrochrepts nicht mehr genügen. Anderer-

seits ist deren Basensättigungs-Status für eine Einordnung bei den Eutrochrepts zu gering. So bleibt als Ausweg für die Benennung der Löß-Sauerbraunerden nur die Wahl zwischen den Bezeichnungen "Eutric Dystrochrept" oder "Dystric Eutrochrept".

Die von uns untersuchten typischen sauren Lockerbraunerden müssen dagegen als "Andic Dystrochrepts" bezeichnet werden. Die weniger tief humosen Formen von der Hohen Wurzel/Taunus sind dann einfache "Andic Dystrochrepts", während die humosen Formen vom Hoherodskopf/Vogelsberg den Zusatz "Umbric" erhalten müßten: "Andic Umbric Dystrochrepts".

Während also unsere normalen sauren Braunerden schwerpunktmäßig in die Great Group der Dystrochrepts fallen, ist die Einordnung der verschiedenartigen westdeutschen sauren Lockerbraunerden in mehreren Great Groups möglich, so z.B. den Dystrandrepts, Vitrandrepts, Dystrochrepts und Eutrochrepts.

## 7 Z U S A M M E N F A S S U N G

In Fortführung vorausgegangener bodenmineralogischer Untersuchungen befaßt sich die vorliegende Arbeit mit den Eigenschaften der amorphen Sesquioxid-Komponenten im Ton und des Allophans in typischen sauren Lockerbraunerden (sLBE) hessischer Mittelgebirge (Vogelsberg, Taunus, Westerwald).

Die sauren Lockerbraunerden, hier: Andic Dystrochrepts, Andic Umbric Dystrochrepts und Dystrandrepts, werden dabei mit verschiedenen normalen sauren Braunerden, hier: Eutric Dystrochrepts bzw. Dystric Eutrochrepts, verglichen (systematische Betrachtung).

Zu diesem Zweck werden Schichtungs-Profile, bestehend aus geringmächtigen jungtundren-zeitlichen äolischen Deckschichten < 1 m über durchlässigem Schutt ausgewählt. Die Untersuchungen beziehen sich auf diese Deckschichten und deren

pedogene Umwandlung zu Lockerbraunerden. Als vulkanitische Ausgangssubstanz für die Allophan-Bildung enthalten die Sedimente im einen Fall Beimischungen aus allerödzeitlichem Laacher Bims, im anderen Fall Beimischungen von Basalt-Detritus. Beide sind heute nahezu vollständig umgewandelt worden.

Eisen: Wie bekannt, ist der Gehalt an freiem Eisen ( $Fe_d$ ) in den sLBE erheblich höher als in anderen Böden, doch haben wir in unserer Untersuchungs-Reihe eine sLBE, deren  $Fe_d$ -Gehalt nicht wesentlich über dem normaler Löß-Sauerbraunerden liegt. Die charakteristische Lockerheit der sLBE scheint weniger auf hohen  $Fe_d$ -Mengen als auf der Anwesenheit von Allophan im sauren Milieu zu beruhen. Die pedogene Fe-Freisetzung aus Silikaten nimmt in den sLBE erwartungsgemäß von unten nach oben zu. Die Fe-Verlagerung aus den  $A_h$ - in die  $B_v$ -Horizonte ist relativ schwach. Sie äußert sich aufgrund der generell hohen Gehalte an freiem Eisenoxid und infolge der Überdeckung durch Humus nicht in einer sichtbaren Podsolierung (Kryptopodsol). Die Umfällung des primären freien Eisenoxids und die oxidische Ausfällung sowohl des aus silikatischer Bindung freigesetzten Fe als auch des infiltrierten Fe führen zu einer Verarmung der gröberen und zu einer Fe-Anreicherung der feineren Korn-Fractionen, die ausgeprägter sind als in normalen Sauerbraunerden. Dieser Befund und die geringe Verlagerungs-Mobilität des  $Fe_d$  sowie auch die hohe Oxalat-Löslichkeit ( $Fe_o$ ) des Eisens - eine Folge der Auflösung von Allophan als Träger-Substanz des Eisenoxids - sprechen dafür, daß die Eisenoxid-Fällung in feinsten Verteilung auf den Allophan-Oberflächen und in den Allophan-Aggregaten erfolgt. Dadurch wird die Durchkristallisation der Oxide behindert und gleichzeitig ein Substrat für die Sorption großer Mengen dunkler und farbschwacher Humus-Substanzen geschaffen (relativ hohe NaOH-Löslichkeit des Fe in den Humus-Extrakten).

Aluminium: Die Gehalte der sLBE an  $Al_d$  sind ungewöhnlich hoch. Das  $Al_d$  beträgt bis zu 100 % des  $Fe_d$ . Ca. 30-50 % der Summe amorpher Al-Verbindungen ist dithionit-citrat-löslich, der Rest nicht lösliche Allophan-Substanz. Von dieser können 5-40 % durch Oxalat-Extraktion in Lösung gebracht werden und zwar bei Si-reichem Allophan zu einem niedrigeren, bei Si-armem Allophan zu einem höheren Prozentsatz. Beim dithionit-citrat-löslichen Al-Anteil handelt es sich wohl zum Teil um (I) sorptiv gebundene polymere Al-hydroxo-aquo-Komplexkationen (PAHAK), z.T. um (II) oberflächliche Allophan-Umwandlungs-Schichten höherer Löslichkeit, die zu 30-40 % durch NaOH-Extraktion in Lösung gebracht werden können. Im Profil ist von unten nach oben aufgrund der zunehmenden Dithionit-Citrat-Löslichkeit des Al eine Vermehrung der Anteile (I) bzw. (II) zu erkennen.

Wie beim Fe ist neben einer starken Al-Freisetzung aus silikatischer (auch Glas-)Bindung nur eine geringe Verlagerungs-Mobilität des Al gegeben. Deren Ursache ist in der Festlegung des Al als Allophan, in der sorptiven Fällung von PAHAK auf dem Allophan im sauren Milieu und in der Allophan- bzw. PAHAK-Umhüllung mit Fe-gefällten Huminstoffen zu suchen.

Allophan: Die Kationen-Austausch-Kapazitäten ( $KAK_t$ , pH 7) liegen zwischen 80 (Si-ärmere Allophane) bis 160 mval (Si-reichere All.). Die pH-Abhängigkeit des Quotienten  $AK_r$  (reale KAK).  $100/KAK_t$  ist jedoch dieselbe. Auf die Herkunft der Allophane weisen die Äquivalent-Anteile einzelner Ionen an der  $KAK_r$  hin: Na bis 20 %  $KAK_r$  beim Trachyttuff-bürtigen Allophan, Mg bis 9 % beim Basaltdetritus-bürtigen Allophan. Charakteristisch ist ferner für alle untersuchten sLBE der hohe Gehalt an Austausch- $NH_4$ , der selbst in größeren Tiefen beachtlich ist und bis 22 %  $KAK_r$  ausmachen kann.

Aufgrund der Übereinstimmung der relativen pH-Variabilität der KAK bei den allophanreichen sLBE mit der normaler saurer Braunerden und Podsol-Braunerden wird diskutiert,

ob die bei letzteren beobachtete  $AK_r$ -pH-Beziehung auf die Anwesenheit von PAHAK zurückzuführen ist oder nicht viel mehr mit der Anwesenheit (d.h. Neubildung) von Allophan und mit dessen stark pH-variabler negativer Ladung erklärt werden kann.

Auf der hohen Anionen-Austausch-Kapazität des Allophans beruht die ungewöhnlich starke infiltrative Anreicherung von Austausch-Nitrat und -Sulfat in den sLBE und zwar in allen Horizont-Abschnitten des bis zu 80 cm starken Solums. Die Mengen dieser Anionen betragen auf den  $ha$  bezogen ein mehrfaches der in den anderen allophanarmen oder -freien Waldbodentypen speicherbaren Mengen.

8 L I T E R A T U R

- 1 BARGON, E.: Über die Entwicklung von Lockerbraunerden aus Solifluktiionsmaterial im vorderen Odenwald, Z.Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 90, 229-243 (1960)
- 2 BESOAIN, M.E.: Untersuchungen von Böden aus Pyroklastiten (Asche und Tuffe) Chiles, Japans, Deutschlands und Italiens, Dissertation Landwirtschaftl. Fakultät Bonn 1969, 344 S. (Bez.S. 85-94)
- 3 BLUME, H.P. u. SCHWERTMANN, U.: Genetic evaluation of profile distribution of aluminium, iron, and manganese oxides, Soil Sc.Soc.America Proceed. 33, 438-444 (1969)
- 4 BRUNNACKER, K.: Die Lockerbraunerde im Bayerischen Wald. Geol.-Bl. NO-Bayern 15, 2, 65-76, Erlangen (1965)
- 5 BRUNNACKER, K.: Bodenkarte 1:25000 Nr. 6945 Zwiesel, mit Erläuterungen, Bayer.Geol.L.-Amt 1965
- 6 FIEDLER, H.J. u. LENTSCHIG, S.: Die Bedeutung der freien Oxide für die Systematik der Mittelgebirgsbraunerden, Chem.d.Erde 26, 93-118 (1967)
- 7 FLEIGE, H.: Untersuchungen zur Stickstoff-Fraktionierung, Göttinger Bodenkundl.Ber., im Druck
- 8 HASHIMOTO, I., u. JACKSON, M.L.: Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration, in: Clay and Clay Minerals, 7<sup>th</sup> Conf., 102-113, Pergamon Press, New York 1960
- 9 HSU, Pa Ho: Effect of initial pH, phosphate, and silicate on the determination of aluminum with aluminon, Soil Sc. 96, 230-238 (1963)
- 10 JACKSON, M.L.: Free oxides, hydroxides, and amorphous aluminosilicates, in: Methods of Soil Analysis, I, (C.A. Black, Ed.), Americ.Soc.Agronomy, Madison 1965, 578-603
- 11 KICKUTH, R., MEYER, B. u. SCHONLAU, H.J.: Die divergierende Humus-Metabolik benachbarter Sauer-Braunerden und Rendسينen unter Wald im Licht organischer Stoffgruppen-Untersuchungen, Göttinger Bodenkundl.Ber. 8, 1-61 (1969)
- 12 MEYER, B., KALK, E. u. FÖLSTER, H.: Parabraunerden aus primär carbonathaltigem Würm-Löß in Niedersachsen. I. Die bodengenethischen Teilprozesse im Lichte der Profilbilanzierung, Z.Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 99, 37-54 (1962)

- 13 ROHDENBURG, H. u. MEYER, B.: Zur Feinstratigraphie und Paläopedologie des Jungpleistozäns nach Untersuchungen an südniedersächsischen und nordhessischen Lößprofilen, Göttinger Bodenkundl. Ber. 2, 1-135 (1966)
- 14 SAKR, R. u. MEYER, B.: Mineral-Verwitterung und -Umwandlung in typischen sauren Lockerbraunerden in einigen Mittelgebirgen Hessens, Göttinger Bodenkundl. Ber. 14, in Druck (1970)
- 15 SCHEFFER, F., MEYER, B. u. BABEL, U.: Zur qualitativen Erfassung der freien Eisenoxide in Böden mittels Extraktionsverfahren, Z.Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 95, 142-160 (1961)
- 16 SCHEFFER, F., ULRICH, B. u. BENZLER, J.-H.: Die Bestimmung von Phosphorsäure und Kieselsäure als Molybdänblau, Landw.Forsch. 13, 191-201 (1960)
- 17 SCHÖNHALS, E.: Spätglaziale äolische Ablagerungen in einigen Mittelgebirgen Hessens, Eiszeitalter u. Gegenwart 8, 5-17 (1957)
- 18 SCHÖNHALS, E.: Eine äolische Ablagerung der jüngeren Tundrenzeit im Habichtswald, Notizbl.Hess. L.-Amt Bodenforsch. 85, 380-386 (1957)
- 19 SCHÖNHALS, E.: Späteiszeitliche Windablagerungen in den nördlichen Kalkalpen und die Entstehung der Buckelwiesen, Natur u. Volk 87, 317-328, Frankfurt (1957)
- 20 SCHÖNHALS, E.: Ein äolisches Sediment der jünderen Dryas-Zeit auf Laacher Seetuff, Fortschr.Geol.Rheinl. u.Westf., 4, 377-340, Krefeld (1959)
- 21 SCHÖNHALS, E.: Spät- und nacheiszeitliche Entwicklungsstadien von Böden aus äolischen Sedimenten in Westdeutschland, 7<sup>th</sup> Intern.Congr.Soil Sc. 4, 283-290, Madison, Wisc., U.S.A. (1960)
- 22 SCHWERTMANN, U.: Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung, Z.Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 105, 194-202 (1964)
- 23 SEMMEL, A.: Erläuterungen zur Bodenkarte von Hessen 1:25000, Bl. 5224 Eiterfeld, Hess.L.A.Bodenforschung, Wiesbaden 1966 (89 S.)
- 24 SOIL SURVEY STAFF, Soil Conservation Service, US-Dept. Agriculture: Supplement to Soil Classification System, 7<sup>th</sup> Approx., März 1967, Second Printing

- 25 STÖHR, W.Th.: Der Bims (Trachyttuff), seine Verlagerung, Verlehmung und Bodenbildung (Lockerbraunerden) im südwestlichen Rheinischen Schiefergebirge, Notizbl.Hess.L.-Amt Bodenforsch. 91, 318-337 (1963)
- 26 STÖHR, W.Th.: Exkursion A der Jahrestagung 1967 Mainz, Mitt.Dtsch.Bodenkundl.Gesellsch. 6, 45-115 (1967)
- 27 ULRICH, B.: Kationenaustausch-Gleichgewichte in Böden. Z.Pflanzenernähr., Düng.,Bodenkunde 112, 141-159 (1966)



Meyer, B., und Sakr, R.:

**Aggregate, Dispergierungs - Resistenz  
und Vorbehandlungs - Methoden zur  
Korngrößen - Analyse saurer allophan-  
haltiger Lockerbraunerden.**

**Göttinger Bodenkundliche Berichte 14, 85 -105  
(1970)**



## 1 E I N L E I T U N G

In zwei vorausgegangenen Arbeiten (5,6) haben wir die Mineral-Umbildungs-Prozesse, die Verteilung und Löslichkeit der amorphen Al-Verbindungen sowie das Austausch-Verhalten typischer saurer Lockerbraunerden (Andic Dystrochrepts) einiger Mittelgebirge Hessens untersucht. Die eine Gruppe der untersuchten Böden (HV, Hoherodskopf im Vogelsberg) ist aus jungtundrenzeitlichen äolischen Decken < 80 cm Mächtigkeit hervorgegangen, die aus einem Basalttuff- und Basaltdetritus-haltigen Löß-Mischsediment bestanden haben. Die andere Gruppe ist ebenfalls aus Löß-Mischsediment-Decken hervorgegangen (HT, Hohe Wurzel im Taunus,  $O_{I}W$  u.  $O_{II}W$ , Odersbach im Westerwald), die als Beimischung trachytischen Tuff der Laacher Eruption enthalten haben. Beiden Gruppen ist gemeinsam, daß die magmatitischen Mischungs-Anteile der Sediment-Decken im Bereich des Solums der holozän entstandenen sauren Lockerbraunerden fast vollständig verwittert und zu erheblichen Anteilen in Allophan umgewandelt worden sind. Eine dritte Gruppe von Untersuchungs-Proben ( $O_{I}W$  u.  $O_{II}W$ ) umfaßte die weniger verwitterten Unterlagen ( $B_v$ - und BC-Horizonte) einiger Lockerbraunerden aus Gruppe 2, sofern diese aus Trachyt-Tuff bestanden, der neben neugebildetem Allophan noch Glas-Anteile enthielt. Alle untersuchten und im folgenden betrachteten Boden-Proben enthalten als dominierenden Tonmineral-Anteil Allophan, wobei die basaltbürtigen Allophane Si-reicher als die trachyttuffbürtigen sind.

Die allophanreichen sauren Lockerbraunerden weisen eine außerordentliche Lockerheit des Gefüges, dementsprechend niedrige Raumgewichte, eine hohe Stabilität ihrer natürlichen Aggregate und eine äußerst schlechte Dispergierbarkeit sowie eine hohe Flockungs-Bereitschaft nach der Dispergierung bei der Korngrößen-Analyse auf. Daneben zeigen sie bei stärkerer mechanischer Beanspruchung gewisse Thixotropie-Erscheinungen wie z.B. den "greasing"-Effekt bei der Finger-Probe. Dieser besteht darin, daß bei intensivem Zerreiben der selbst im

feuchten Zustand körnigen Aggregate nach einiger Zeit plötzlich ein starkes Schmierens einsetzt. Eine exakte Ermittlung der Körnungsart dieser Böden ist daher sowohl im Labor als auch im Gelände sehr schwierig.

Von verschiedenen Autoren (z.B. 1, 8) wird angenommen, daß die hohe Gefüge-Stabilität der sauren Lockerbraunerden auf die Kitt-Wirkung der großen Mengen freier und - wie wir zeigen konnten - fein auf dem Allophan verteilter Eisenoxide zurückzuführen sei. Doch finden sich auch, wie wir ebenfalls zeigen konnten, saure Lockerbraunerden, die bei  $Fe_d$ -Gehalten nicht höher als in normalen Löß-Braunerden und -Parabraunerden ausgezeichnet gekrümelt sind. Die beträchtlichen Mengen dunkler Huminstoffe und farbloser Uronid-Derivate, die in den sauren Lockerbraunerden durch sorptive Bindung an die Allophane und Eisenoxide angereichert sind, könnten ebenfalls eine Rolle bei der Aggregat-Stabilisierung spielen, doch ist auch in humusärmeren Unterböden - soweit diese sauer sind - keine wesentliche Verringerung der Dispergierungs-Resistenz zu beobachten. Da die sauren Lockerbraunerden - wie ihr Name sagt - durch sehr niedrige pH-Werte und entsprechend große Äquivalent-Anteile an Austausch-Al gekennzeichnet sind, muß auch die flockende Wirkung von Al-Ionen in Betracht gezogen werden. Doch ergibt sich dann die Frage, warum die normalen sauren Braunerden aus Löß (Eutric Dystrochrepts) bei gleichen Ionen-Verhältnissen nicht ebenfalls eine Lockerheit wie die sauren Lockerbraunerden aufweisen.

Es ist anzunehmen, daß die angeführten strukturstabilisierenden Faktoren wohl eine akzessorische Bedeutung für das lockere Gefüge der sauren Lockerbraunerden haben, daß aber im Mittelpunkt der Betrachtung die aus Allophanen bestehende Ton-Substanz stehen muß. Dies lassen unter anderem die Untersuchungen von BIRREL (2, Sekundär-Literatur siehe dort!) erkennen. Der Allophan-Ton, besonders die scheibchenförmigen Pseudomorphose-Produkte, mit denen wir es zu tun haben, sind

aufgrund ihrer positiven und negativen Ladungen, die sich auf diskrete Oberflächen-Bezirke verteilen und im sauren Bereich etwa gleiche Beträge haben, ohne Mitwirkung von "Brücken"-Ionen zu einer selbständigen gegenseitigen elektrostatischen Attraktion befähigt. Hinsichtlich der Aggregatstabilität und Peptisations-Resistenz allophanreicher Böden bedeutet das, daß weniger das Erdalkali- und Alkali-Ionen-Milieu der Boden-Lösung als vielmehr deren pH von Bedeutung ist. Im Hinblick auf die Lage des isoelektrischen Punktes von Allophanen verschiedener Herkunft besteht noch wenig Klarheit, zumal die Bestimmung der positiven Ladungs-Anteile über den Anionen-Austausch wegen der für die einzelnen Anionen unterschiedlichen Bindungs-Selektivität unsicher ist. Geht man von den aus der Literatur bekannten IEP-Werten um pH 5 aus, so ist anzunehmen, daß mindestens innerhalb eines pH-Bereiches etwa zwischen 1,5 pH-Einheiten unterhalb und oberhalb des IEP, also mindestens zwischen pH 3,5 und 6,5 der Gleichgewichts-Bodenlösung, genügend negative und positive Ladungen für eine selbsttätige Koagulation der Allophane gegeben sind. Das wiederum bedeutet, daß alle in Mittel- und West-Europa auftretenden Böden, soweit sie größere Anteile an Allophan-Ton enthalten, in stabiler Aggregation vorliegen müßten und keine Ton-Verlagerung zeigen dürften. Vielleicht läßt sich aus diesem Umstand eine Erklärung für das Fehlen der Ton-Verlagerung in den im circumalpinen Bereich recht häufig anzutreffenden Braunerden herleiten, die sowohl im Schweizer Mittelland unter humiden als auch am Westrand des Pannon-Beckens unter kontinentalen Klimabedingungen zu finden sind. Beobachtungen an verschiedenen mitteleuropäischen allophanreichen Böden mit Ton-Verlagerung bei pH-Werten um 6 sowie Laborbeobachtungen über den bei diesem pH häufig bereits eintretenden Struktur-Zerfall lassen die obige Aussage über die zu erwartende Strukturstabilität allophanreicher Böden in so allgemeiner Form als unzulässig erscheinen. Dies mag darauf beruhen, daß je nach Zusammensetzung der Allophane (z.B. dem  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_5$ -Molver-

hältnis), der Beimengung von Hydrogel-Glas, Eisenoxiden und Humus-Stoffen der IEP relativ stark verschoben sein kann.

Bei der Korngrößen-Analyse der allophanreichen Böden im allgemeinen und der sauren Lockerbraunerden im besonderen zeigt sich, daß die ermittelte Korngrößen-Zusammensetzung sehr stark vom gewählten Dispergierungs-Verfahren abhängt und enorme Differenzen aufweisen kann. So können in unserem Fall z.B. die ermittelten Ton-Gehalte einer einzelnen Probe zwischen 16 und 42 % schwanken.

Der erste Teil der folgenden Untersuchungen befaßt sich mit Fragen der Aggregatgrößen-Verteilung der Allophan-Agglomerate und gleichzeitig mit dem Einfluß der extrahierbaren Kitt-Akzessorien (Eisen-, Mangan-, Al-oxide, Humus). Der zweite Teil beleuchtet anhand zweier ausgewählter Proben neben dem Einfluß von Kitt-Substanzen besonders den pH-Effekt bei der Dispergierung.

## 2 KORNGRÖSSEN - VERTEILUNG DER ALLOPHAN - AGGREGATE

An 5 in Tab. 1 aufgeführten sauren Lockerbraunerden wird die Korngrößen-Verteilung nach Humus-Zerstörung und intensiver mechanischer Dispergierung in Na-Polyphosphat ( $\text{Na}_2\text{PO}_3$ )<sub>x</sub> (MERCK) untersucht und a) der Einfluß einer vorausgegangenen wässrigen Aufschlammung mit b) dem Einfluß einer vorausgegangenen Dithionit/Citrat-Extraktion verglichen.

### 2.1 METHODE

Absieben der lufttrockenen Bodenproben auf 1,12 mm, Aufoxydation der organischen Substanz mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  48 h auf dem Wasserbad.

Variation: Je 1 Parallel-Probe (m) wird mit Na-Dithionit und Na-citrat (7) extrahiert, je 1 Parallel-Probe (o) bleibt unextrahiert.

Nach Auswaschung Dispergierung von 3 x 10 g Proben-Substanz in 3 x 1 L 0,04%iger  $(\text{NaPO}_3)_x$  [MERCK]-Lösung 24 h auf dem Schwing-Schüttler, Absiebung der Sand-Fractionen  $> 63 \mu \emptyset$ , Korngrößen-Trennung im Atterberg-Zylinder und in der Zentrifuge unter wiederholter Aufnahme des Bodensatzes in aqua perm.

## 2.2 BEOBACHTUNGEN ZUM DISPERGIERUNGS-VERHALTEN

- a) Die Basaltdetritus-bürtigen sauren Lockerbraunerden vom Vogelsberg ( $\text{HV}_B$  und  $\text{HV}_F$ ) lassen sich ohne eine vorausgegangene Dithionit/Citrat-Extraktion mit Hilfe von Polyphosphat nicht dispergieren, was auf eine Fällungs- und Sorptions-Reaktion des Phosphats in den Allophan-Aggregaten mit Austausch-Al zurückzuführen ist. Stattdessen läßt sich eine ausreichende Dispergierung der nicht extrahierten Proben durch Na-Belegung unter einmaligem Schütteln mit NaCl (100 mg/10 g Boden) und 5-maligem Aufnehmen mit aqua perm. erreichen (pH des End-Dekantats ca. 4 bis 5).
- b) Die meisten Proben der Trachyttuff-bürtigen sauren Lockerbraunerden und fast alle noch Trachyt-Glas enthaltenden Proben lassen sich zwar ohne (o), nicht aber im Anschluß an eine vorausgegangene Dithionit/Citrat-Extraktion mit Polyphosphat dispergieren. Die zerteilte Ton-Substanz ist geflockt. Erst nach 5-maligem Waschen mit aqua perm läßt sich unter erneutem Phosphat-Zusatz eine befriedigende Dispergierung erreichen.
- c) Bei allen Proben der Profile HV, HT,  $\text{O}_I\text{W}_I$  und  $\text{O}_{II}\text{W}_I$  wird bei der Abschlämzung sowohl im Atterberg-Zylinder (grobe Korngrößen) als auch in der Zentrifuge (feine Korngrößen) eine lang anhaltende Nachdispergierung beobachtet. Statt der normalen 8- bis 12-maligen Wiederholung des Abschlämmvorganges müssen hier die Proben bis zu 30-mal erneut mit aqua perm aufgeschlämmt werden.
- d) Die abdekantierten allophanreichen Ton-Suspensionen sind im Gegensatz zu Schichtsilikat-Tonen nicht durch einen Ca-Ionen-Überschuß flockbar. Die präparative Gewinnung erfordert daher eine aufwendige Ultra-Filtration.

## 2.3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Aus Tab. 1 ist der Einfluß der vorausgegangenen Dithionit-Behandlung auf die Korngrößen-Verteilung ersichtlich. Die untersuchten Lockerbraunerden lassen sich nach ihrer Reaktion auf die unterschiedliche Vorbehandlung in 2 Gruppen ordnen:

Gruppe 1 umfaßt solche Böden und Bodenproben, bei denen die Dithionit-Vorbehandlung zu einer überaus starken Vermehrung des Ton-Gehaltes - maximal auf das 2,5-fache des Ton-Gehaltes bei nicht erfolgter Extraktion - führt. Zu dieser Gruppe gehören die beiden Basaltdetritus-bürtigen Lockerbraunerden HV und die noch Trachyt-Tuff enthaltenden unteren Abschnitte der Profile O<sub>I</sub> und O<sub>II</sub>.

Die Ton-Vermehrung infolge Dithionit/Citrat-Vorbehandlung erfolgt in dieser Gruppe auf Kosten der größeren Korn-Fractionen und zwar werden ...

bei HV<sub>B</sub> und HV<sub>F</sub> sowohl die Schluff- als auch die Sand-Fraktion erheblich vermindert, während ...

bei O<sub>I</sub> und O<sub>II</sub> in den unteren Profil-Abschnitten praktisch nur die Sand-Fractionen reduziert werden. Diese werden nicht nur zu Ton, sondern auch zu schluffgroßen Teilchen dispergiert wie besonders O<sub>II</sub> zeigt.

Die Vermehrung des Ton-Gehaltes  $< 2 \mu$  durch die Dithionit/Citrat-Vorbehandlung erfolgt hauptsächlich durch Zunahme des feinen Tons  $< 0,6 \mu \varnothing$  maximal bis zum 4-fachen gegenüber "ohne" Vorbehandlung. Mit zunehmendem Verwitterungs-Grad in den Profilen erhöht sich von unten nach oben die absolute Differenz zwischen den mit und ohne Vorbehandlung gewinnbaren Ton-Mengen. Da auch in den Profilen der Ton-Gehalt von unten nach oben zunimmt, bedeutet dies, daß der pedochemisch gebildete Ton überwiegend in fest aggregierter Form angereichert worden ist.



Gruppe 2 umfaßt die Profile HT und die Deckschichten I der beiden Profile O<sub>I</sub> und O<sub>II</sub>. Das sind alle jene Horizonte, die aus Trachyttuff/Löß-Mischsedimenten hervorgegangen sind und die keinen Trachyttuff mehr enthalten, weil dieser fast gänzlich in Allophan-Ton umgewandelt wurde. Hier bringt die Dithionit/Citrat-Vorbehandlung nur eine geringfügige - oben geringere unten etwas stärkere - Vermehrung des Tonanteils < 2  $\mu$  Ø hervor. Der Effekt der Vorbehandlung besteht hauptsächlich in der besseren Dispergierung, d.h. Umverteilung innerhalb und Verfeinerung der Ton-Fraktion.

Die Erklärung für dieses unterschiedliche Dispergierungs-Verhalten ist in folgendem zu suchen:

Trachyt-Bimsbröckchen verwittern - wie GEBHARDT, HUGENROTH u. MEYER (3) gezeigt haben und wie eigene mikromorphologische Befunde erneut bestätigen - in folgender Weise zu Allophan: Im Inneren der Bims-Porenräume wandeln sich die Glaswände von außen her in tongroße unregelmäßige Allophan-Plättchen um, die als m.o.w. dicker, wandparallel eingeregelter, kompakt aggregierter und z.T. von Eisenoxid inkrustierter Wandbelag den Glas-Wänden aufliegen bzw. diese allmählich ersetzen. Dabei entsteht auch Kaolinit, der in schluffgroßen Plättchen Pseudomorphosen nach den ehemaligen Glas-Wänden bildet. In den Bims-Sand enthaltenden Proben aus dem Untergrund von O<sub>I</sub> und O<sub>II</sub> werden durch die Dithionit/Citrat-Vorbehandlung die inkrustierten Allophan-Wandbeläge dispergiert. Dadurch wird der Bims-Sand-Gewichts-Anteil reduziert, oder die mürben Bims-Sandkörner zerfallen zu feineren Korngrößen. Der Allophan geht in die Ton-Fractionen, der Kaolinit z.T. in die Schluff-Fractionen über.

In den durch pedochemische Lösungs-Verwitterung bereits glasfrei gewordenen Lockerbraunerde-Decken HT, O<sub>I</sub> und O<sub>II</sub> (oben) ist der geschilderte Dispergierungs-Prozeß der Allophan-Wandbeläge offensichtlich bereits auf natürlichem Wege durch chemisch-mechanische Dispergierung erfolgt. Die Dithionit/Citrat-Vorbehandlung führt bei der Korngrößen-Analyse zu

keiner Vermehrung des Ton-Gehaltes mehr.

Der starke Zerteilungs-Prozeß durch die Dithionit-Vorbehandlung hat bei den beiden basaltdetritus-bürtigen Böden andere Ursachen: Wie früher aufgrund der quantitativen Mineralbestands-Analyse ermittelt worden war (5) ist der mit dem Basaltdetritus angewehrte Olivin als die wichtigste Allophan-Ton-Quelle anzusehen. Mikromorphologische Untersuchungen - über die in einer weiteren Arbeit noch ausführlicher zu berichten sein wird - zeigen folgende Besonderheit: Anders als bei den Profilen mit trachytischem Glas ist hier die Bildung und die Dispergierung von amorpher "Allophan"-Ton-Substanz kein ausschließlich pedochemischer Prozeß. Vielmehr handelt es sich z.T. um spätmagmatisch-petrochemische Umwandlungs-Erscheinungen, die sich schon vor der Ablagerung der äolischen Deckschicht an den Olivinen vollzogen haben. Diese Umwandlungs-Erscheinungen äußern sich darin, daß die Olivine im Anschliff zwar idiomorphe Umrisse aufweisen, daß aber nur ein kleiner Rest-Kern noch die kristalloptischen Eigenschaften von Olivin aufweist. Die gesamte äußere Hülle des ehemaligen Olivins ist in Massen von 1/100 des Mutter-Olivins orientierten blätterig-faserigen Aggregaten von Iddingsit umgewandelt. Die derartig umgewandelten Olivine sind vor der Anwehung meist zerbrochen (Frostwirkung?). Im Verlauf der Bodenbildung löst sich von den Bruchflächen her der Olivin-Kern relativ rasch unter Allophan-Neubildung auf, während der Iddingsit-Mantel sehr viel stabiler ist und sich nur langsam - im Bodenprofil von unten nach oben zunehmend - in einzelne Iddingsit-Teilchen zerlegt, die als m.o.w. amorphe Anteile in die homogen verteilte Allophan-Fraktion des Bodens eingehen. Die Iddingsit-Herkunft dieses "Allophans" erklärt die auch bei den Basaltdetritus-Lockerbraunerden elektronenoptisch nachgewiesene Plättchen-Form der Allophane. Schon im natürlichen olivin-isomorphen Kristall-Verband zeigen die Iddingsit-Teilchen außer der Regelungs-Doppelbrechung keine oder nur eine geringe Anisotropie. Durch die Dispergierung von Iddingsit zu Einzel-Tonteilchen wird also die "amorphe"

(Allophan-) Komponente des Bodens verstärkt, ohne daß eine tiefergreifende Verwitterung des Iddingsits erforderlich wäre. Die im angereicherten Allophan-Ton ermittelten  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnisse, die in den sauren Lockerbraunerden vom Vogelsberg höher als in den anderen Profilen sind (2.5 - 3), sind etwa gleich denen des Iddingsits. Offenbar setzt die Dispergierung des Olivin-Iddingsits zu "Allophan"-Ton nur die Auflösung der geringen Mengen an oxydischer (Goethit?) Kittsubstanz zwischen den Iddingsit-Fäserchen und -Plättchen voraus. Die starke Tongehalts-Zunahme in den Profilen HV nach Dithionit/Citrat-Extraktion und die gleichzeitige Abnahme aller größeren Korn-Fractionen erklärt sich quantitativ durch die restlose Beseitigung aller Olivin-bürtigen Iddingsit-Aggregat-Pseudomorphosen von Sand- und Schluff-Größe und deren Dispergierung zu Allophan-Ton. Gleichzeitig tritt bei dieser Vorbehandlung eine völlige Auflösung der Olivin-Restkerne ein, soweit diese nicht schon vorher weitgehend aufgelöst und allophanisiert worden waren.

### 3 DISPERGIERUNGS - WIRKUNG VER - SCHIEDENER VORBEHANDLUNGS - VERFAHREN UND SUSPENSIONS - MITTEL

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, inwieweit die Dispergierungs-Resistenz allophanaggregat-reicher saurer Lockerbraunerden tatsächlich auf der "Kitt-Wirkung" von Humus und Sesqui-Oxiden beruht, und ob nicht allein durch negative Aufladung des Allophans in alkalischen Suspensions-Mitteln eine maximale Dispergierung zu erreichen ist. Die Versuche hierzu werden an je einem  $B_{v1}$ -Horizont der im vorstehenden Abschnitt untersuchten Profile durchgeführt, wobei es sich einmal um eine Probe mit basalttuff-bürtigem Allophan (Profil HV<sub>F</sub>), zum andern um eine Probe mit trachyt-

tuff-bürtigem Allophan handelt (Profil HT). Die Wahl fiel deshalb auf die  $B_{v1}$ -Horizonte, weil sie einerseits niedrigere Humus-Gehalte, vor allem weniger dunkle Huminstoffe, und andererseits trotzdem eine sehr ausgeprägte Dispergierungs-Resistenz (vgl.2.3) aufwiesen.

Die vergleichenden Untersuchungen wurden in Form einer Kombination verschiedener Vorbehandlungs-Verfahren (Humus-Zerstörung, Sequioxid-Extraktion) mit pH-neutralen und alkalischen Suspensier-Verfahren durchgeführt.

### 3.1 METHODEN

Die Vergleichs-Dispergierungen wurden an Proben durchgeführt, die durch nasses Sieben von der Sand-Fraktion  $>63 \mu$  befreit worden waren. Dadurch wurde besonders bei HV die lang anhaltende Nachlieferung von Ton aus den Sand-Fractionen unterbunden und nur die Dispergierbarkeit der Allophan-Aggregate von Schluff-Größe erfaßbar gemacht. Infolge dieser künstlichen Abgrenzung der Proben-Substanz weichen die hier erhaltenen Werte von den in Teil 2 angegebenen ab.

Die eine Gruppe von Parallel-Proben (1-4) mit dem Index "Hu" wurde einer Humus-Zerstörung ( $H_2O_2$ , Wasserbad 24 h) unterworfen, die andere Gruppe (5-8) ohne Humus-Zerstörung weiter behandelt.

- 1 u. 5 Dispergierung von 10 g Proben-Substanz in 1 L 0,04 ( $NaPO_3$ )<sub>x</sub>(MERCK), 24 h Schüttel-Dauer, Index: Ph(osphat),
- 2 u. 6 Dithionit/Citrat-Extraktion (vgl. 7) und anschließende Phosphat-Dispergierung wie bei 1 u. 2, Index: Di + Ph,
- 3 u. 7 Dispergierung von 10 g Proben-Substanz in 1 L 0,04 NaOH, 24 h Schüttel-Dauer, Index: Na,
- 4 u. 8 Oxalat-Extraktion (vgl. 9): 10 g Boden + 500 ml Oxalat-Lösung (28,4 g  $NH_4$ -Oxalat + 17,5 g Oxalsäure/1 h im Dunkeln geschüttelt, Zentrifugieren, Ultrafiltrieren, anschließend Dispergieren wie bei 1 u. 5 bzw. 2 u. 6, Index: Ox + Ph

Das End-pH der Phosphat-Suspensionen betrug ca. 6.5, das der NaOH-Suspensionen ca. 10. Die Sedimentations-Analyse erfolgte im Köhn-Zylinder (Pipett-Analyse). Anschließend wurden Suspensions-Mittel und fester Boden-Rückstand durch Ultra-Filtration getrennt und für sich analysiert.

### Stoff-Analysen:

C wurde gasanalytisch (Wösthoff-Apparatur) in den Ausgangs-Proben  $< 63 \mu$  und im Trocken-Rückstand der Schlämm-Analyse bestimmt,

Fe ( $\alpha$ - $\alpha'$ -Dipyridyl, 7), Al (Aluminon, 4) wurden kolorimetrisch und  $\text{SiO}_2$  gravimetrisch bestimmt und zwar bei

1 u. 5, 3 u. 7 in den abgetrennten Phosphat- bzw. NaOH-Suspensions-Lösungen,

2 u. 6 im Dithionit/Citrat-Extrakt und in der Phosphat-Suspensions-Lösung,

4 u. 8 im Oxalat-Extrakt und in der Phosphat-Suspensions-Lösung.

Die ermittelten Extrakt- und Lösungs-Mengen an Fe, Al u. Si wurden mit den Gehalten der Ausgangs-Substanzen und der Schlämmanalysen-Bodensätze verglichen.

## 3.2 ERGEBNISSE und DISKUSSION

In Tab. 2 und 3 sind die Ergebnisse der durch die verschiedenen Vorbehandlungs- und Suspendierungs-Verfahren erzielten Korngrößen-Verteilungen zusammengestellt. Wie die gewonnenen Summen an Ton  $< 2 \mu$  bzw.  $< 6 \mu \emptyset$  zeigen, wird die beste Dispergierung durch alkalische Dispergierung in NaOH erreicht (Spalten 3 und 7) und zwar ohne eine vorausgehende Humus-Zerstörung. Das Erhitzen während der Aufoxidation des Humus hat - wie auch zusätzliche Vergleichs-Tests bestätigten - einen reduzierenden Effekt auf die Dispergierbarkeit. Dieser

Tab. 2 : Korngrößen-Mengen-Effekte und Extraktions-Mengen bei unterschiedlicher Vorbehandlung saurer Lockerbraunerde zur Korngrößen-Analyse  
 Profil: Hoherodskopf/Vogelsberg (HV), Probe: B<sub>v1</sub>-Horizont

Vorbehandlungs-Methode	1	2	3	4	5	6	7	8
Humus-Zerstörung	Hu	Hu	Hu	Hu				
Na-hexametaphosphat-Dispergierung	Ph				Ph			
Dithionit/Citrat-Extraktion		Di				Di		
NaOH-Dispergierung			Na				Na	
NH <sub>4</sub> -Oxalat-Extraktion				Ox				Ox
Na-hexametaphosphat-Dispergierung		Ph		Ph		Ph		Ph
Ausgangs-Gehalte des auf < 63 µ Ø abgeseibten Bodens					7,16 4,24 1,57			
Gesamtboden pH in					4,10 4,42 4,50			
an Humus % Fe <sub>d</sub> % Al <sub>d</sub> %								
in 1n KCl Gleichgewichts-Bodenlsg. (GBL) NH <sub>4</sub> Cl-Perkolat.								
Im Dithionit-Extrakt sind enthalten in % Fraktions-Summe < 63 µ Ø	Humus % Fe Al SiO <sub>2</sub>	*93,3 % 3,95 n.b. n.b.			58,6 % 93,3 % 16,0 %	4,20 3,92 1,82 n.b.		
Im NH <sub>4</sub> -Oxalat-Extrakt sind enthalten in % Fraktions-Summe < 63 µ Ø	Humus % Fe Al SiO <sub>2</sub>	*52,5 % 109,0 %		1,97 1,71 0,36	*37,7 % 36,8 % 99,0 %		2,70 1,54 1,55 0,36	
Im NaOH-Köhn-Filtrat sind enthalten in % Fraktions-Summe < 63 µ Ø	Humus % Fe Al SiO <sub>2</sub>	*0,0 % 19,8 %	0,00 0,31 0,40			*46 % 1,18 % 43,5 %	3,33 0,05 0,68 0,92	
Im Metaphosphat-Köhn-Filtrat sind enthalten in % Fraktions-Summe < 63 µ Ø	Humus % Fe Al SiO <sub>2</sub>			0,25 0,65 0,28	- 0,04 0,13 -		- 0,02 0,10 0,22	
pH der Köhn-Suspension	6,8	7	9,6	6,5	6,0	7,1	9,5	6,5
Korngrößen-Anteil in % der Fraktions-Summe < 63 µ Ø	63-36 µ 36-20 µ 20-6 µ 6-2 µ 2-0,6 µ < 0,6 µ	8 26 22 13 15 16	4 26 23 10 6 31	5 23 22 13 15 22	30 23 23 11 8 28	8 22 23 21 14 12	3 19 21 11 7 26	31 32 31 16 10 11
Extraktstoffe	< 2 µ < 6 µ	31 44	37 47	37 50	36 47	26 47	33 45	46 57
Summen bei Addition der extrahierten Oxide zum Ton < 2 µ	< 2 µ < 6 µ	31 44	42 51	37 50	42,0 52,0	26 47	38 50	46 57

\*) die neben den Kästen stehenden Zahlen geben beim Humus, beim Eisen und beim Aluminium die extrahierten Mengen in % der Ausgangs-Mengen an

**Tab. 3** : Korngrößen-Mengen-Effekte und Extraktions-Mengen bei unterschiedlicher Vorbehandlung saurer Lockerbraunerde zur Korngrößen-Analyse  
 Profil: Hohe Wurzel/Taunus (HT), Probe: B<sub>v1</sub>-Horizont

Vorbehandlungs-Methode	1	2	3	4	5	6	7	8	
<u>Humus-Zerstörung</u>	Hu	Hu	Hu	Hu					
<u>Na-hexametaphosphat-Dispergierung</u>	Ph				Ph				
<u>Dithionit/Citrat-Extraktion</u>		Di				Di			
<u>NaOH-Dispergierung</u>			Na				Na		
<u>NH<sub>4</sub>-Oxalat-Extraktion</u>				Ox				Ox	
<u>Na-hexametaphosphat-Dispergierung</u>		Ph		Ph		Ph		Ph	
Ausgangs-Gehalte des auf < 63 µß abgesiebten Bodens					5,72 2,21 1,33 4,25				
Gesamtboden pH in	in Kol Gleichgewichts- Bodenlög. (GBL) NH <sub>4</sub> Cl-Perkolat				5,42 4,60				
Im Dithionit-Extrakt sind enthalten in % Fraktions-Summe < 63 µß	<u>Humus</u> <u>Fe</u> <u>Al</u> <u>SiO<sub>2</sub></u>				*90,8 % 100,2 %	2,02 1,35 n.b.	*34 % 88,5 % 99,0 % 1,95 1,90 1,32 n.b.		
Im NH <sub>4</sub> -Oxalat-Extrakt sind enthalten in % Fraktions-Summe < 63 µß	<u>Humus</u> <u>Fe</u> <u>Al</u> <u>SiO<sub>2</sub></u>				*60,07 % 245,0 %	1,30 3,26 4,68	*31 % 54,3 % 247,0 % 1,77 1,16 3,28 4,61		
Im NaOH-Köhn-Filtrat sind enthalten in % Fraktions-Summe < 63 µß	<u>Humus</u> <u>Fe</u> <u>Al</u> <u>SiO<sub>2</sub></u>				*0,0 % 0,22 % 0,92 % 0,21	*25,7 % 0,45 %		1,47 0,01 0,69 0,75 n.b.	
Im Metaphosphat-Köhn- Filtrat sind enthalten in % Fraktions-Summe < 63 µß	<u>Humus</u> <u>Fe</u> <u>Al</u> <u>SiO<sub>2</sub></u>				0,01 0,21 % 0,41 % n.b.	0,05 0,38 n.b.	0,04 0,12 n.b.	0,01 0,13 0,06 0,59 n.b.	0,04 0,13 n.b.
pH der Köhn-Suspension	6,4	7,7	9,4	6,5	6,2	7,9	10,1	6,5	
Korngrößen-Anteil in % der Fraktions- Summe < 63 µß abzüglich Extraktstoffe	63-20 µ 20-6 µ 6-2 µ 2-0,6 µ < 0,6 µ	29 20 28 23	27 23 21 15	27 22 20 31	28 23 18 15 16	29 25 25 18 3	25 29 15 16 15	26 19 18 37	28 25 21 17 9
Summen	< 2 µ < 6 µ	23 51	29 50	31 51	31 49	21 46	31 46	37 55	26 47
Summen bei Addition der extrahierten Oxide zum Ton < 2 µ	< 2 µ < 6 µ	23 51	34 53	32 52	41 56	21 46	35 50	38 56	38,9 56,0

\*) die neben den Kästen stehenden Zahlen geben beim Humus, beim Eisen und beim Aluminium die extrahierten Mengen in % der Ausgangs-Mengen an

1.)2) Der 1. Wert gibt die Mengen im ersten Metaphosphat- bzw. NaOH-Extrakt an, der 2. Wert die in nachfolgenden NaOH-Extrakt enthaltenen Mengen

Bei den Serien 1, 3 und 7 wurde die Korngrößen-Auftrennung nicht nach dem Köhn-, sondern nach dem Atterberg-Zylinder vorgenommen

kann auf eine alterungs-bedingte Löslichkeits-Verringerung der aus amorphen Al- und Si-Verbindungen bestehenden Binde-Substanzen zwischen den Einzelteilchen, wahrscheinlich aber auch auf Veränderungen der peripheren Bezirke der Allophan-Individuen zurückgeführt werden. Dabei wird die Löslichkeit des Si durch das Kochen proportional etwas stärker reduziert als die des Al. Das Mol-Verhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  der von der NaOH-Suspensions-Lösung extrahierten Mengen ist kleiner als das der Allophan-Substanz. Das zeigt, daß der durch NaOH erzielte Dispergierungs-Effekt hauptsächlich mit einer Herauslösung von Al als Aluminat-Ion verbunden ist. Bei der Si-reichen Allophan-Substanz des Profils HV werden ca. 20%, bei der Al-reichen allophan-Substanz des Profils HT ca. 100% des Dithionit/Citrat-löslichen Al der Proben durch NaOH in Lösung gebracht. Die starke elektronegative Aufladung und damit die für die Dispergierung entscheidende elektrostatische Repulsion der Allophan-Teilchen durch die NaOH-Dispergierung scheint - wie theoretisch zu erwarten ist - in kausaler Beziehung zur Herauslösung des Al aus dem Allophan zu stehen. Die mechanisch stark zerteilten Suspensionen, d.h. auch die schon als Individuen vorliegenden Allophane, zeigen zu Beginn der NaOH-Behandlung eine starke Flockungs-Bereitschaft, die in dem Maße wie Al in Lösung geht allmählich schwindet. Besonders bei den an Al-Allophan reichen Proben HT war aus diesem Grunde eine Wiederholung der NaOH-Behandlung nach Dekantation der klar überstehenden Lösung notwendig.

Die einfache NaOH-Dispergierung kann im vorliegenden Falle auch aus dem Grunde als Standard-Behandlung gelten, als sie bei maximalem Dispergierungs-Effekt die geringsten Mengen an anorganischer Substanz in Lösung bringt und damit die Korngrößen-Mengen-Verteilung nur ganz geringfügig verfälscht. Alle Korngrößen-Angaben in den Tab. 2 u. 3 sind humusfrei berechnet. Es werden 25-50 % der organischen Substanz in Lösung gebracht. Der am gewonnenen Schluff und Ton verblei-

bende Rest spielt kaum eine aggregierende Rolle mehr, da auch nach seiner Aufoxydation keine bessere Zerteilung mehr zu erreichen ist. Das Eisen, von dem bei NaOH-Dispergierung - besonders nach heißer Zerstörung des Humus mit  $H_2O_2$  und dadurch bedingter oxidischer Fällung und Alterung - so gut wie nichts in Lösung geht, hat in den untersuchten Böden wider Erwarten anderer Autoren offensichtlich keine Funktion als verkittendes Agens. Dies ließe sich, wie bereits an anderer Stelle ausgeführt, mit der äußerst homogenen Verteilung der Fe-oxide auf den aktiven Allophan-Oberflächen bzw. in der Allophan-Substanz erklären (vgl. hierzu die goethithaltigen Iddingsit-Pseudomorphosen nach Olivin in den Profilen HV).

Führt man die Dispergierung der Bodenproben nicht im alkalischen Milieu, sondern mit Polyphosphat bei ca. pH 7 durch, so macht sich nicht nur die fehlende Al-Extraktion, sondern auch die Kitt-Wirkung von Humus und Fe stärker bemerkbar, wie die niedrigen erzielbaren Ton-Mengen in den Spalten 1 u. 5 erkennen lassen.

Die Vorextraktion der  $B_v$ -Horizont-Proben mit Dithionit/Citrat (I) und Oxalat (II) bringt demgegenüber eine Verbesserung der Dispergierung. Dies mag in erster Linie auf die mit und ohne vorherige Humus-Zerstörung gleich starke Al-Extraktion und damit die elektrostatische Aktivierung des Allophans zurückzuführen sein. Jedoch reicht die anschließende Dispergierung mit Phosphat im Neutral-Bereich noch nicht aus, um die pH-variable negative Ladung des Allophans so weit zu erhöhen, daß Selbstdispergierung einsetzt und dadurch die - wenn auch nur schwache - Verkittungs-Wirkung des residualen Humus und freien Fe voll überwunden wird. Führt man dagegen im Anschluß an I und II eine NaOH-Dispergierung durch, so werden dieselben Ergebnisse wie bei alleiniger NaOH-Behandlung erzielt. Dabei erfahren jedoch die Ergebnisse insofern eine Verfälschung, als durch I und II alle Korn-Fractionen stärker angelöst werden und das Zuschlagen der gelösten

Anteile zum Ton eine ungerechtfertigte Überhöhung des Tongehaltes verursacht.

Bei der Dithionit/Citrat-Behandlung spielt es offensichtlich keine wesentliche Rolle, ob vorher eine Humus-Zerstörung stattgefunden hat oder nicht. 35-60 % des vorhandenen Humus werden bei diesem Verfahren in Lösung gebracht, und der residuale Humus schränkt weder die Extrahierbarkeit des freien Fe noch die Dispergierbarkeit der Allophan-Aggregate merklich ein. Bei der Oxalat-Behandlung wird dagegen weniger Humus extrahiert und auch die Extrahierbarkeit des freien Eisens reduziert. Dies führt besonders bei der humus- und  $Fe_d$ -reicheren Probe HV zu einer erheblichen Reduktion des Dispergierungs-Effektes, wenn vorher keine Humus-Zerstörung vorgenommen wurde.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Die volle Dispergierung der untersuchten allophanreichen Böden für die Korngrößen-Verteilungs-Analyse und Korngrößen-Gewinnung läßt sich am sichersten und schnellsten mit einer einfachen NaOH-Schüttelung ohne weitere Vorbehandlung erzielen. Wegen der geringen Anlösung ermöglicht dieses Verfahren zugleich eine Analyse der Verteilung von Fe und Residual-Humus auf die einzelnen Kornfraktionen. Es verändert darüber hinaus die chemische Zusammensetzung der Allophan-Ton-Fraktion am wenigsten. Die aufwendigere Vorextraktion mit Dithionit/Citrat und Oxalat mit anschließender alkalischer Dispergierung führt zwar zu einer ähnlich guten Zerteilung der Allophan-Aggregate, verfälscht aber die Ergebnisse durch die starke chemische Beanspruchung aller Fraktionen. Die Oxalat-Extraktion setzt zudem bei humus- und  $Fe_d$ -reicheren Proben eine vorhergehende Humus-Zerstörung voraus. Die alleinige Phosphat-Schüttelung hat mit und ohne Humus-Zerstörung den schlechtesten Dispergierungs-Effekt.

#### 4 ZUSAMMENFASSUNG

Untersuchungs-Objekt sind allophanreiche saure Lockerbraunerden (Andic Dystrachrepts) aus einigen hessischen Mittelgebirgen. Die auffällige Lockerheit und Struktur-Stabilität dieser Böden sowie ihre Dispergierungs-Resistenz bei der Korngrößen-Analyse werden weniger auf die Anwesenheit der großen Mengen an Humus und freien Eisenoxiden als auf das spezifische Dispergierungs-Verhalten des Allophans zurückgeführt, der in unregelmäßigen oder geregelten Plättchen-Aggregaten vorliegt. Der Allophan-Gehalt resultiert aus der Verwitterung von trachytischem Glas bzw. basaltischem Tuff und Olivin. Die Plättchen-Form und die eingeregelteten Allophanplättchen-Aggregate gehen entweder auf die pedochemische Verwitterungs-Pseudomorphose des Allophans nach der äußeren Form der trachytischen Glaswände im Bims oder auf die spät-metasomatische Pseudomorphose des Iddingsits (als Allophan-Ausgangsprodukt) nach basaltischem Olivin zurück. Die erhaltenen unterschiedlichen Dispergierungs-Resultate, z.B. die je nach Vorbehandlung erhaltenen stark schwankenden Tongehalte, sind in erster Linie vom Grad der Zerteilung dieser Allophan-Pakete und vom Grad der Allophan-Ablösung von den Glas- und Olivin-Residuen und der übrigen Mineral-Substanz abhängig.

Vergleichende Korngrößen-Verteilungs-Analysen im Anschluß an verschieden aggressive Vorbehandlungs-Verfahren, z.B. mit und ohne Dithionit/Citrat-Extraktion, führen zu der obigen Vorstellung. Sie zeigen, daß in den basalhaltigen Misch-Sediment-Proben kompakte Allophan-Aggregate in allen Korn-Fractionen einschließlich der Sand-Fraktion auftreten. In den noch Trachyt-Glas enthaltenden Horizont-Proben finden sich dagegen primäre Allophan-Aggregate hauptsächlich in der Sand-Fraktion, d.h. in der Fraktion, in der die porösen Bims-Brocken vorlagen, aus denen der Allophan hervorgegangen ist. Ein Teilprozeß der Lockerbraunerde-Bildung besteht in der langsamen Aufteilung der primären Allophan-

Aggregate und der Umflockung der freigelegten Allophan-Individuen zu weniger kompakten sekundären Aggregaten. In den Horizonten Trachyt-Mischsediment-bürtiger Lockerbraunerden, in denen der Trachyt-Glas-Anteil völlig aufgezehrt und in Allophan bzw. Kaolinit übergegangen ist, ist z.B. der Allophan-Anteil relativ leichter dispergierbar geworden und zeigt nur noch innerhalb der Ton-Fractionen eine Dispergierungs-Behinderung.

Vergleichende Untersuchungen über die Dispergierungs-Wirkung verschiedener Vorbehandlungen (Humus-Zerstörung, Dithionit/Citrat- und Oxalat-Extraktion) und Dispergierungs-Verfahren (Polyphosphat bei pH 6-7 und NaOH bei pH 9-10) zeigen folgendes: Eine nahezu vollständige Dispergierung für die Korngrößen- und Mineral-Analyse läßt sich ohne weitere Vorbehandlung durch mechanisches Suspendieren in kalter verdünnter NaOH erreichen. Die dabei eintretende Al-Freisetzung, die dadurch bedingte elektrostatische Aktivierung des Allophans und die im alkalischen Bereich hohe pH-variable negative Ladung verleihen dem Allophan eine Bereitschaft zur Selbst-Dispergierung, die eine Überwindung der relativ schwachen Kitt-Wirkung des Humus und der freien Eisenoxide gestattet. Die Dispergierung im neutralen Milieu führt dagegen immer zu einer weniger guten Zerteilung, selbst wenn durch vorhergehende Extraktionen Humus, Eisenoxide und erhebliche Mengen an leicht extrahierbarem Al entzogen werden oder der Humus völlig zerstört wird. Zudem verfälschen derartige Vorbehandlungen das Verteilungs-Bild der Korngrößen allophanreicher Böden, weil sie alle Fractionen relativ stark anlösen.

5 L I T E R A T U R

- 1 BARGON, E.: Über die Entwicklung von Lockerbraunerden aus Solifluktionmaterial im vorderen Odenwald, Z.Pflanzenernähr.Düng.Bodenkunde 90, 229-243 (1960)
- 2 BIRREL, K.S.: Determination of Clay Contents in Soils Containing Allophane, New Zealand Journ. Agricult.Res. 2, 554-564 (1966)
- 3 GEBHARDT, H., HUGENROTH, P., u. MEYER, B.: Pedochemische Verwitterung und Mineral-Umwandlung im Trachyt-Tuff und in den Tuff-Mischsedimenten der Laacher Eruptionsphase, Göttinger Bodenkundl. Berichte 11, 1-83 (1969)
- 4 HSU, Pa Ho: Effect of initial pH, phosphate, and silicate on the determination of aluminum with aluminon, Soil Sc. 96, 230-238 (1963)
- 5 MEYER, B., u. SAKR, R.: Mineral-Verwitterung und -Umwandlung in typischen sauren Lockerbraunerden in einigen Mittelgebirgen Hessens, Göttinger Bodenkundl. Berichte 14, 1-47 (1970)
- 6 SAKR, R., u. MEYER, B.: Menge, Sitz und Verteilung der extrahierbaren Fe-, Al-, SiO<sub>2</sub>- und Humus-Anteile und ihr Einfluß auf die Austausch-Eigenschaften von typischen sauren Lockerbraunerden, Göttinger Bodenkundl. Berichte 14, 49-83 (1970)
- 7 SCHEFFER, F., MEYER, B. u. BABEL, U.: Zur qualitativen Erfassung der freien Eisenoxide in Böden mittels Extraktionsverfahren, Z.Pflanzenernähr.Düng.Bodenkunde 95, 142-160 (1961)
- 8 SCHÖNHALS, E.: Spätglaziale äolische Ablagerungen in einigen Mittelgebirgen Hessens, Eiszeitalter u. Gegenwart 8, 5-17 (1957)
- 9 SCHWERTMANN, U.: Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung, Z.Pflanzenernähr.Düng.Bodenkunde 105, 194-202 (1964)

Hugenroth, P., Meyer, B., und Sakr, R.:

**Mikromorphologie der "Allophan"-  
Bildung in sauren Lockerbraunerden  
aus Basalt-Detritus-Löss-Mischsedi-  
menten im Vogelsberg.**

**Göttinger Bodenkundliche Berichte 14, 106-126  
(1970)**



## 1 ÜBERBLICK

Ein Charakteristikum der aus jungtundrenzeitlichen äolischen Decksedimenten hervorgegangenen holozänen sauren Lockerbraunerden in den Höhenlagen verschiedener Mittelgebirge Westdeutschlands ist der hohe Gehalt an Allophan in den Ton-Fraktionen dieser Böden. Wie vorausgegangene Untersuchungen (2) gezeigt haben, kann dieser Allophan verschiedenen Ursprungs sein. Bei den aus Laacher Trachyt-Tuff oder Tuff-Mischsedimenten hervorgegangenen Lockerbraunerden ist der Allophan ein pedogenes Produkt. Das heißt, er ist im Zuge der holozänen Boden-Entwicklung auf dem Wege der Lösungs-Verwitterung aus dem trachytischen Glas entstanden und zwar überwiegend innerhalb der Bimsbröckchen. Eine ausführlichere Darstellung dieses Umwandlungs-Prozesses wurde von GEBHARDT, HUGENROTH u. MEYER (1) gegeben.

Neben sauren Lockerbraunerden dieser Art existieren im Basalt-Gebiet des Vogelsberges die zuerst von SCHÖNHALS am Hoherodskopf beschriebenen sauren Lockerbraunerden, die aus einer jungtundrenzeitlichen äolischen Misch-Sediment-Decke aus basaltischem Feindetritus und Löß hervorgegangen sind. Auch sie sind außerordentlich reich an Allophan-Ton, ohne daß hier mit einer Beteiligung von Trachyt-Tuff als Ausgangs-Substanz zu rechnen ist. Der Allophan muß aus dem basaltischen Gemenge-Anteil des Sediments hervorgegangen sein. Mineralogische Bilanzierungs-Versuche und andere mineralogisch-chemische Untersuchungen (2, 3) ließen vermuten, daß hauptsächlich der basaltische Olivin als Neubildungs-Quelle für den Allophan-Ton dieser Lockerbraunerden in Frage käme. Bei der chemischen Zusammensetzung der Olivine wäre derartige jedoch nur dann zu erwarten, wenn a) die Olivine bereits vor Beginn der holozänen Bodenbildung und vor der Sedimentation, also z.B. in den spätmagmatischen Erstarrungs-Phasen der Basalte oder in früheren Bodenbildungs-Epochen eine Umwandlung in Richtung auf eine Al-Anreicherung durchlaufen hätten oder wenn b) während der rezenten Bodenbildung viel freies Al geliefert würde, das mit der Olivin-SiO<sub>2</sub> reagieren könnte. Gegenüber der rein pedogenen Allophan-Bildung in den Trachyttuff-haltigen Deck-Sedimenten ist also bei den Basaltdetritus-haltigen Substraten von vorn herein neben einer mehr oder weniger fraglichen pedogenen Allophan-Bildung mit einer lithogenen Allophan-Erbschaft zu rechnen, zumindest aber mit einer lithogenen Prädisposition des Olivins zur pedogenen Allophan-Bildung. Wegen des Fehlens unverwitterter Sediment-Schichten (C-Horizonte) ließ sich jedoch bislang nicht exakt klären, welcher Allophan-Anteil des heutigen Bodens aus bereits primär im äolischen Sediment vorhandenem olivinbürtigem Allophan geliefert und welcher im Zuge der holozänen Bodenbildung neu aus m.o.w. frischem Olivin gebildet worden ist.

Mineral-Auszählungen an Dünnschliffen, Trümmer-Präparaten und Streupräparaten einzelner Korngrößen-Fractionen vor und nach einer Dithionit/Citrat-Extraktion oder NaOH-Dispergierung zeigen folgendes: In der unvorbehandelten Boden-Matrix sind zahlreiche Olivine von Sand- und Schluff-Größe vorhanden, die während des Dispergierungs-Vorganges fast restlos verschwinden. Da dieses Phänomen in allen Boden-Horizonten, also auch in den nur schwach verwitterten, in gleicher Stärke auftritt, ist anzunehmen, daß die Olivine bereits in einem angewitterten oder in einem besonders lösungs- bzw. dispergierungs-bereiten Zustand angeweht worden sind.

Mikromorphologische Beobachtungen an Dünnschliffen lassen erkennen, daß der weitaus überwiegende Teil (> 90%) aller im Sediment vorhandenen Olivine einer mehr oder weniger starken Umwandlung zu Iddingsit unterlegen hat. Diese Iddingsit-Pseudomorphosen, die ca. 2/3 der gesamten ursprünglichen Olivin-Substanz einnehmen, werden sowohl bei der Dispergierung zur Korngrößen-Analyse als auch bei der mechanischen Durchmischung in den oberen Boden-Horizonten zu tongroßen Partikeln zerteilt (3). Struktur-Untersuchungen an diesem, durch einfache Dispergierungs-Vorgänge gebildeten Feinton zeigen, daß er fast vollständig röntgenamorph ist, jedoch aufgrund von Elektronen-Beugungsbildern zu ca. 50 % als hexagonal kristallin anzusprechen ist. Nach der herkömmlichen Ansprache würde es sich um "Allophan" handeln. Die Abgrenzung des Begriffes "Allophan" ist in diesem speziellen Fall schwierig, zumal der "Iddingsit-Allophan" bei der Extraktions-Methode nach HASHIMOTO u. JACKSON dieselbe Lösungs-Bereitschaft wie normaler trachytbürtiger Allophan zeigt. Daß zur Freisetzung dieses Iddingsit-Allophans aus den iddingsitisierten Olivinen lediglich eine einfache Dispergierung, nicht aber ein tiefgreifender lösungs-chemischer Prozeß erforderlich ist, bestätigt der Befund, daß die  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Mol-Verhältnisse (2,6 - 3,0) und

die Fe-Gehalte des gebildeten dispersen Boden-Allophans mit denen des noch im Olivin-Verband befindlichen ursprünglichen Iddingsits identisch sind. Die Plättchen-Form des Iddingsits liefert die Erklärung für die bislang nicht zu deutende Plättchen-Form des dispersen Boden-Allophans.

## 2 I D D I N G S I T A L S P S E U D O M O R P H O - S E N A C H O L I V I N

Die Iddingsit-Umwandlung des Olivins ist ein spätmagmatischer Prozeß bei der Erstarrung gabbroider Magmen. Nach TRÖGER (5) haben die Misch-Kristalle der Olivin-Reihe als frühe Ausscheidungen solcher Magmen sowohl während der magmatischen wie postmagmatischen Erstarrungs-Geschichte der Basalte zahlreiche Möglichkeiten der völligen oder teilweisen Umwandlung in andere Silikat-Mineralen: Orthopyroxen, Diopsid, Pilit als wirrfaseriges Amphibol-Aggregat, Anthophyllit, Cumingtonit bis Grunerit, Kelyphit, Talk, Chrysotil, Saponit, Seladonit ("Serpentinisierung") Antigorit und Biotit. Dabei schreitet der Umwandlungs-Prozeß der Olivine in der Regel von außen nach innen fort. Der Olivin kann in Form eines Rest-Kernes erhalten bleiben, der entweder kohärent ist oder durch die Umwandlungs-Produkte maschen- bzw. gitterartig zerlegt erscheinen kann. Ähnlich wie die hydrothermalen Prozesse sollen auch Verwitterungs-Prozesse zu einer Olivin-Umwandlung führen. Dabei entstehen Nontronit und Saponit zusammen mit freiem Goethit. Es kann aber auch zum Abbau zu MgFe-Carbonaten mit Opal-, Chalcedon- und Quarz-Abscheidungen kommen und schließlich zur Verdrängung der MgFe-Carbonate durch Dolomit und Calcit.

Als wichtigste postmagmatische Olivin-Pseudomorphose ist der Iddingsit bekannt, der meist eine m.o.w. breite Randzone um den Mutter-Olivin-Rest-Kern bildet. Dabei bleibt der ursprüngliche äußere Umriß des gesamten ehemaligen Olivin-Einsprenglings voll erhalten. Iddingsit ist ein orange-braunes homogenes Mineral-Gemenge, das immer submikroskopischen Goethit, seltener auch Hämatit enthält. Amorphe Komponenten bzw. sehr schlecht kristallisierte, nur zweidimensionale geordnete Kristallite können im "Iddingsit" dominieren. Als Begleiter sind submikroskopische Ton-Mineralien möglich wie Montmorillonit, Saponit (Bowlingit), Vermiculit und Chlorit. Als Übergang zwischen dem Olivin-Restkern und dem Iddingsit-Mantel kann eine Villarsit-Zone auftreten, die unter Teil-Oxydation des Fe(II) entsteht. Im Übergangsbereich Kern/Iddingsit ist der Iddingsit meist flockig oder wirrfaserig ausgebildet.

Auf Spaltrissen kann die Iddingsitisierung auch tiefer in den Olivin-Kern eindringen. Folgende Zusammenstellung der Umwandlungs-Zonen-Folge am Olivin von innen nach außen vermittelt einen Überblick über die mit der Iddingsitisierung verbundenen chemischen und optischen Veränderungen.

Zone	Mineral	Farbe im Schliiff	Zusammensetzung	n	$\Delta$
Rest-Kern	Olivin	weiß bzw. grünlich-gelb	$2 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ $2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	1,64-1,87	+0,033- +0,048
Übergangs-Zone	Villarsit	grünlich bis orange-gelb	" Fe(II) $\rightarrow$ Fe(III)	< "	< "
Mantel	Iddingsit	orange-gelb bis orangebraun	$6,5(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ $5,5(\text{Fe(III)}, \text{Al})_2\text{O}_3$ $16 \text{SiO}_2$ $22 \text{H}_2\text{O}^2$	$1,61-1,86$ (1,71-1,76) Funktion des Goethit-Gehaltes	-0,042- 0,072
Saum	Rhönit	grünlich braun-dunkelrotbraun-opak	$0,5(\text{Na}, \text{K})_2$ $12(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Fe})\text{O}$ $5(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ $12(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2$	$\sim 1,70$	+0,008

Der eigentliche schwach pleochroitische Iddingsit-Mantel, der je nach dem erreichten Stadium des Iddingsitisierungs-Prozesses strohgelb bis rubinbraun gefärbt ist, erscheint morphologisch und optisch homogen. Dies ist auf die submikroskopischen Neubildungen zurückzuführen, die im ganzen ehemaligen Olivin-Kristall einheitlich orientiert sind. Der Iddingsit zeigt eine einheitlich orientierte plättchenförmige (glimmerige) Absonderungs-Struktur (Spaltbarkeit), die in der Regel parallel 100, in Ausnahmefällen parallel 001 des Mutter-Olivins verläuft. Bei glomeroporphyrischer Verwachsung von Olivin-Einsprenglingen sind die Verwachsungs-Zonen in der Regel nicht zu Iddingsit umgewandelt.

Bei vielen iddingsitisierten Olivinen fanden wir außen einen dünnen rotbraunen bis opaken Saum, der z.T. muschelrig brach, z.T. aber Plättchen-Form erkennen ließ, die anders als beim Iddingsit parallel 001 des Mutter-Olivins orientiert waren. Bekannt ist, daß Olivin mit kalireichen Rest-Schmelzen einen Biotit-Saum zu bilden vermag. Die von uns ermittelten  $\Delta$ -Werte liegen jedoch mit 0,008-0,012 für Biotit zu niedrig. Sie entsprechen vielmehr dem Rhönit, der allerdings bislang hauptsächlich als postmagmatisches Umwandlungs-Produkt basaltischer Hornblenden beschrieben wird. Da aber Rhönit

auch als mikroporphyrische Primär-Bildung im Magma auftritt, kann es sich im vorliegenden Fall um Anlagerungen, nicht um Olivin-Umwandlungen handeln.

Im Gegensatz zu den Olivinen zeigen die vorhandenen basaltischen Hornblenden und Pyroxene kaum spätmetasomatische Pseudomorphosen. Bei Hornblenden werden gelegentlich Opacit-Säume beobachtet.

### 3 VERWITTERUNG IDDINGSITISIERTER OLIVINE

Der größere Teil der im äolischen Deck-Sediment vorliegenden iddingsitisierten Olivine ist nach der lithogenen Iddingsitisierung und vor bzw. während der äolischen Sedimentation durchgebrochen, so daß der frische Olivin-Kern zumindest an einer Seite freigelegt wurde. Die Bruch-Flächen verlaufen selten parallel zur Haupt-Spaltbarkeit des Olivins (010), sondern meist parallel zu der geringeren Spaltbarkeit 100, die gleichzeitig der Lamellen-Orientierung des Iddingsits entspricht, wodurch von außen her in dieser Ebene offensichtlich eine spezifische physikalische Schwächung des umgewandelten Olivin-Kristalls induziert wird, zumal einzelne Iddingsit-Lamellen in der Ebene 100 tiefer in den Olivin-Kern hinein vorstoßen. Wir vermuten, daß das Zerbrechen der iddingsitisierten Olivine auf Frost-Sprengung während der kaltklimatischen jungtundrenzeitlichen Sedimentations-Epoche zurückzuführen ist. Die Ansatz-Punkte für die Eisbildung aus feinstkapillarem Wasser und damit für die Eis-Sprengung scheinen zwischen den Iddingsit-Lamellen im äußeren Olivin-Umwandlungs-Mantel gelegen zu haben. Dafür spricht u.a. die gelegentliche Beobachtung eines paketartigen Aufblätterns des Iddingsit-Mantels an Bruchflächen.

Über die Intensität der rezenten pedochemischen Lösungsverwitterung solcher iddingsitisierten Olivine entscheidet in erster Linie der Umstand, ob sie zerbrochen angeweht

wurden oder nicht. Der Iddingsit-Mantel ist — wie noch zu zeigen sein wird — lösungsresistenter und vermag den Olivin-Kern vor einem Lösungs-Angriff weitgehend zu schützen. Das ist allerdings nur dann der Fall, wenn der Iddingsit-Mantel geschlossen den Kern umgibt und nicht durch eine sekundäre Bruchfläche der Olivin-Kern an einer Seite freigelegt worden ist. Ist letzteres der Fall, so verwittert der Olivin-Kern von der Bruchfläche her außerordentlich rasch und tiefreichend. Dies ist als Grund dafür anzusehen, weshalb man in einer einzelnen beliebigen Horizont-Probe nebeneinander entweder nur fast völlig intakte — weil unzerbrochene — oder fast völlig mazerierte — weil vorher zerbrochene — Iddingsit-Olivine findet. Eine Gegenüberstellung solcher nahezu frischen und schon vollständig mazerierten Olivine ist in Abb. 1 gegeben und zwar anhand zweier glomeroporphyrischer Verwachsungen, von denen (1a) mechanisch intakt, (1b) dagegen angebrochen im Sediment vorgelegen hat.

Die Auflösung des Olivin-Kerns verläuft in zwei Richtungen. Er kann vollständig herausgelöst werden, so daß eine Hohlform übrig bleibt, deren Wände vom Iddingsit-Mantel oder — bei weniger intensiver Iddingsitisierung — von dem dünnen, jedoch relativ stabilen Rhönit-Saum gebildet werden. Abb. 2 zeigt zwei Stufen dieses Herauslösungs-Prozesses. Bei 2b ragen nur noch einige Iddingsit-Palisaden in den völlig von Olivin-Substanz entblößten Innenraum. Vorstufen dieses Auflösungs-Prozesses geben sich dadurch zu erkennen, daß im Olivin-Kern zunächst zu den durch die Haupt-Spaltbarkeit //010 vorgegebenen Strukturen Lösungs-Lamellen-Flächen //001, d.h. entsprechend der Kristallfläche höchster Verschiebungsgeschwindigkeit auftreten. Später löst sich der gesamte Olivin-Rest zu einem schwammartigen Lamellen-Gitter mit großen Hohlräumen auf, das dann sehr bald zusammenbricht (vgl. Abb. 1b).

Die gelösten Bestandteile des Olivin-Kerns werden bei dieser Art des Verwitterungs-Prozesses vollständig fortgeführt.

Vermutlich ist die dabei freigesetzte Olivin-Kieselsäure die Quelle für die in früheren Arbeiten (2, 3) beobachtete Allophan-Synthese, die durch eine  $\text{SiO}_2$ -Abscheidung auf anderen Mineralen, z.B. Glimmern, ausgelöst wird.

Die Iddingsit-Mäntel bleiben zunächst erhalten, schelfern jedoch in den oberen Boden-Horizonten langsam nach innen hin ab und werden dadurch allmählich dünner. Schließlich zerbrechen sie und gehen als schluffgroße kompakte, geregelte Aggregat-Körper in die Boden-Matrix ein. Dort können sie schließlich — vermutlich infolge zunehmender Auflösung und Umfällung der zwischen die Iddingsit-Plättchen eingeschalteten Goethit-Lamellen — dispergieren und als "Allophan"-Plättchen in die Ton-Fraktion eingehen. Bei der mechanischen Dispergierung des Bodens zur Korngrößen-Analyse mit neutralen Dispergierungsmitteln bleiben diese Iddingsit-Aggregate erhalten. Bei NaOH-Suspendierung dagegen zerfallen sie infolge starker elektronegativer Aufladung der Einzelteilchen und elektrostatischer Repulsion weitgehend von selbst zu tongroßen Plättchen. Dem Iddingsit ist also wohl in erster Linie die Tatsache zuzuschreiben, daß die sauren Lockerbraunerden aus Basalt-Detritus bei der Korngrößen-Analyse je nach Vorbehandlungs-Methode so außerordentlich unterschiedliche Korn-Verteilungs-Diagramme liefern.

Nach Schätzung des Olivin- und des Iddingsit-Anteiles in den iddingsitisierten Olivinen anhand von Dünnschliffen der einzelnen Boden-Horizonte beträgt das Kern-Olivin/Iddingsit-Verhältnis der ursprünglich angewetzten Olivin-Körper etwa 1:2. Das heißt: ca. 66 % der im Sediment vorhandenen iddingsitisierten Olivine, nämlich der Iddingsit selbst, werden bei der Pedogenese durch Zerteilung in "Allophan"-Ton überführt, während die Olivin-Kern-Substanz infolge Auflösung und Abfuhr nur zu geringen Teilen an der Ton-Bildung partizipiert. Dieser Befund deckt sich ungefähr mit den früher ermittelten pedogenetischen Verwitterungs-Bilanzen der

basaltdetritus-bürtigen sauren Lockerbraunerden.

Seltener läßt sich bei iddingsitisierten Olivinen ein zweiter Weg der Verwitterung erkennen (Abb. 3). Der Olivin-Kern löst sich auch dabei schrittweise bis zum vollständigen Verschwinden auf, doch bleibt ein Teil der Olivin-SiO<sub>2</sub> zurück. Dieser scheidet sich in Kavernen als irreguläre Masse oder in Form grobton- bis feinschluff-großer weißlicher oder durch Eisenoxide bräunlich gefärbter Körperchen ab. Aufgrund der Lichtbrechungs-Werte handelt es sich um Opal oder um Aluminium-Kieselsäure-Hydrogel ("Allophan-Opal"), dessen SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Molverhältnis größer als 3,0 ist. Das würde bedeuten, daß in solchen Fällen die SiO<sub>2</sub>-Abfuhr nach Außen gegenüber der Al-Zufuhr aus der umgebenden Boden-Matrix relativ geringer sein muß. Mengenmäßig ist dieser Weg der Olivin-Verwitterung und der rein pedochemischen Entstehung amorpher Neubildungen unbedeutend. Er wird besonders bei solchen Olivinen beobachtet, bei denen der Iddingsit-Mantel zum Olivin-Kern hin nicht scharf abgegrenzt ist, sondern palisadenförmig tief in den Kern hinein vorstößt und diesen maschenartig unterkammert. Dies scheint insofern eine der Vorbedingungen für den zweiten Weg der Verwitterung zu sein, als die Unterkammerung des Olivin-Kernes anstelle eines nach Außen völlig offenen chemischen Ungleichgewichts-Systems Kompartimente schafft, die als teiloffene Systeme mit einer behinderten Lösungs-Abfuhr aufzufassen sind. In ihnen ist die Ausfällung von Bodenkörpern geringer Löslichkeit möglich.

C H E M I S C H E   A N A L Y S E N   I D D I N G S I T I -  
S I E R T E R   O L I V I N E   M I T   D E M   E L E K T R O -  
N E N S T R A H L - M I K R O A N A L Y S A T O R

Mit einer JEOL JXA 5-Sonde wurden an verwitternden Olivin-Kristallen im Dünnschliff Punkt- und Querschnitts-Linien-

Analysen auf Fe-, Mg-, Al-, Ca-, und Si-Gehalte durchgeführt und auf Forsterit-, Fayalit- und Iddingsit verrechnet. Dabei zeigte sich, daß die Olivine dieser Böden schon vor der spät-metasomatischen Umwandlung zu Iddingsit einen durch Differentiationsprozesse der Schmelze bedingten zonaren Aufbau besitzen haben können. So ist der Kern reicher an Forsterit, der Mantel an Fayalit, und das Mg/Fe-Atomverhältnis sinkt von Innen nach Außen kontinuierlich (z.B. von 12 auf 6). Die nachfolgende spätmagmatische Iddingsitisierung der Mantelzone fand also in Olivin-Partien statt, die gegenüber dem Kern bereits aus eisenreicheren Olivin bestanden haben können. Die Umwandlung der Olivin-Mantelpartien zu Iddingsit braucht nicht immer zu einem vollständigen Ersatz der Olivin-Substanz durch Iddingsit zu führen. Bei einem Olivin Korn, etwa vom Typ Abb. 2, ergab sich für die ganze Breite der Mantel-Zone ein annähernd gleichbleibender Iddingsit-Gehalt von nur 35 - 40%. Offensichtlich handelt es sich in solchen Fällen um eine feinstlamelläre Wechsellagerung von Olivin und Iddingsit-Kristalliten. Dabei scheinen die Iddingsit-Einlagerungen (oder vielleicht besser: Iddingsit-Überzüge von Olivin-Lösungslamellen) einen Verwitterungs-Schutz auf die vorhandenen Anteile auszuüben. Dieser ist, wie die Lamellen im Inneren zeigen, auch bei noch geringeren Iddingsit-Gehalten (z.B. bei 20%) wirksam.

Andererseits liefert der Wechsellagerungs-Befund eine über die bisherigen Erklärungen für die Zerteilung der Iddingsit-Mäntel hinausgehende Deutungsmöglichkeit für dieses Phänomen. Bei fortgeschrittener Verwitterung können die iddingsitisierten Mantelzonen der Olivine dadurch zu amorphen Iddingsit-Massen zerfallen, daß der zwischen die Iddingsit-Lamellen eingeschaltete, lösungsschemisch geschützte Olivin zwar verzögert, aber schließlich doch verstärkt in Lösung gebracht wird.

Nach Innen nimmt der Iddingsit-Gehalt der Olivin-Körner erwartungsgemäß ab - jedoch nicht gleichmäßig. Die in die innere Lösungs-Kaverne der verwitternden Oli-

vine hineinragenden Kristall-Leisten (vgl. Abb. 2b) bestehen nur zu ca. 20% aus Iddingsit, zu 80% aus Mg-reichem Olivin. Letzterer scheint durch den Iddingsit lösungsschemisch geschützt worden zu sein, so daß er gegenüber den reinen Olivin-Kern-Resten in Form lösungsstabilerer Leisten herausmodelliert worden ist. Immerhin ist auch hier denkbar, daß diese Reste von Olivin-Substanz aus der Kaverne langsam im Laufe der Zeit herausgelöst werden und daß dann der freiwerdende Iddingsit sich an den Kavernen-Wänden als amorphe Masse ablagert (vgl. Abb. 3). Die  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnisse des Iddingsits werden von Außen nach Innen weiter ( $3 \rightarrow 7$ ): Der Al-Gehalt wird geringer. So kommt es, daß die im Inneren abgeschiedenen amorphen "Allophan-Tone"  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnisse aufweisen, die weit über 3 liegen und die aufgrund ihres optischen Charakters als "Allophan-Opal" bezeichnet wurden.

#### 4 BIOTITE, PYROXENE, AMPHIBOLE

Die in den Schluff-Fractionen des bodenbildenden äolischen Sedimentes enthaltenen Biotite, Pyroxene und Hornblenden sind z.T. lößbürtig, z.T. basaltbürtig. Die basaltbürtigen Pyroxene und Hornblenden zeigen wie die lößbürtigen nur sehr selten spätmagmatische Pseudomorphosen. Ihre Lösungsverwitterung führt durchweg zu den bekannten Erscheinungen einer oberflächlichen Korrosion. Die besonderen Verwitterungs-Erscheinungen an den normalen basaltbürtigen und den lößbürtigen Biotiten unter dem Einfluß eines sekundären Allophan-Belages wurden bereits dargestellt (2). Zu erwähnen bleibt noch derjenige basaltbürtige Biotit-Anteil des Sediments, der durchweg eine extreme Opacitierung aufweist. Diese Biotite zeigen im frischen Zustand eine vom Rande ausgehende Umwandlungs-Zone, in der ein irreguläres Haufwerk kleiner Kristalle von Augit, Rhönit, Olivin, Magnetit entstanden ist, oder Kavernen, die mit braunem Glas gefüllt sind. Ein Teil der Biotite liegt als Oxybiotit vor.

Bei der Verwitterung dieser Biotite - deren Mengen-Anteil nur relativ gering ist - wandelt sich der Magnetit zu Hämatit um, rhönitisierte Zonen werden hell rostbraun und Eisenhydroxid wandert in die Spaltflächen ein (Entstehung von "Rubellan"). Die Oxybiotite werden durch Abscheidung von Eisenoxiden trüb oder völlig opak. Ähnlich den Olivinen verschwindet schließlich der innere, weniger stark umgewandelte Kern der Biotite völlig. Lediglich die nach Herauswitterung der Augit-Kriställchen schwammartige, durch Eisenoxid-Inkrustation verhärtete Rinden-Schicht bleibt länger erhalten und zerfällt schließlich zu kleinen porösen Erz-Bruchstückchen. Obwohl die basaltbürtigen Biotite amorphe Verwitterungs-Produkte zu liefern vermögen, ist wegen ihrer geringen Menge von der Seite dieser opacitierten Biotite her nur mit einer geringen Beteiligung an der Neubildung amorpher Ton-Körper bei der Bodenbildung zu rechnen.

## 5 Z U S A M M E N F A S S U N G

Es wird die Herkunft des sog. "Allophans" beleuchtet, der in den sauren Lockerbraunerden des Vogelsberges die dominierende Komponente der Ton-Fraktion darstellt. Diese Böden sind im Holozän aus jungtundrenzeitlichen äolischen Basaltdetritus/Löß-Mischsediment-Decken entstanden. Der bei der Bodenbildung angereicherte Allophan ist —im Gegensatz zu den trachyttuffbürtigen Böden— kein eigentliches pedochemisches Neubildungs-Produkt, sondern das Ergebnis einer mechanisch-chemischen Dispergierung primär im Sediment vorhandener Iddingsit-Pseudomorphosen nach Olivin. Das bodenbildende Sediment enthält in großer Zahl basaltbürtige Olivine, die eine spätmagmatische mantelförmige Umwandlung zu Iddingsit zeigen und durch Frost-Sprengung nachträglich zerbrochen sind. Der dadurch freigelegte frische Olivin-Kern löst sich im Zuge der holozänen Bodenbildung rasch

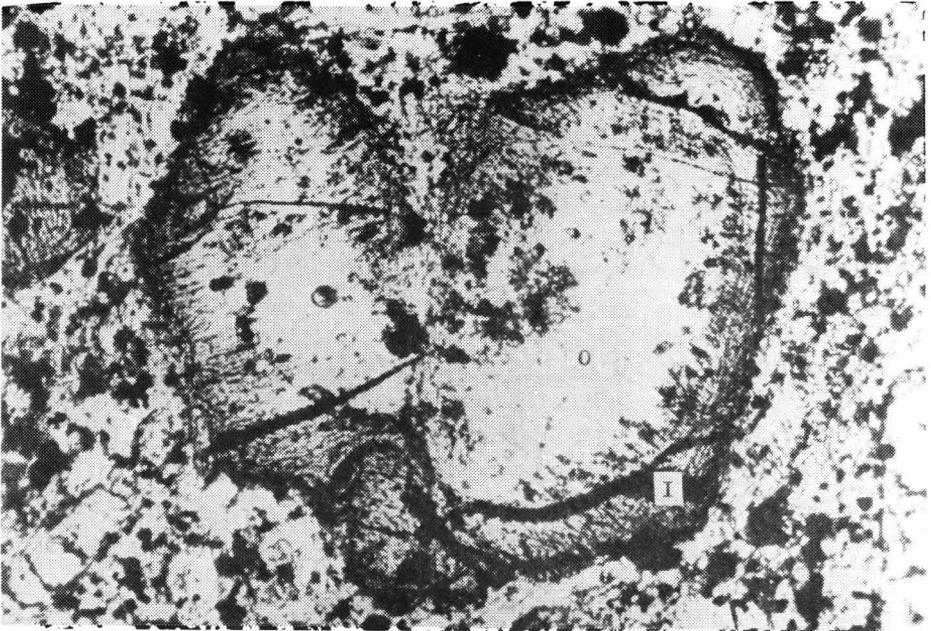
auf, wobei die aus Plättchen-Aggregaten bestehende Iddingsit-Hülle zunächst als Hohlform bestehen bleibt. Erst nach Mobilisierung der zwischen den Iddingsit-Plättchen inserierten Eisenoxide im Zuge der Bodenentwicklung oder bei künstlicher Dispergierung in NaOH wird die Hülle zu geregelten Plättchen-Aggregaten und schließlich zu tongroßen eisenreichen "Allophan"-Plättchen dispergiert, die ein  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis von 3 aufweisen. Der Olivin-Kern kommt dagegen nur als Quelle für  $\text{SiO}_2$  in Betracht, die aus den iddingsitisierten Olivinen in die Boden-Matrix abgegeben wird, teilweise aber auch unter bestimmten Bedingungen (behinderte  $\text{SiO}_2$ -Abfuhr, Al-Zufuhr) zu einer, wenn auch mengenmäßig nur geringen, so doch echten pedochemischen Allophan-Opal-Neubildung innerhalb der zerfallenden Iddingsit-Olivine beitragen kann. Nur in sehr viel geringerem Maße kommen neben den Iddingsit-Mänteln der basaltbürtigen Olivine auch die spätmagmatisch opacitisierten Biotite für die pedochemische Freisetzung amorpher Ton-Komponenten in Betracht.

Nachwort: Schon vor uns hat H.-J. ALTEMÜLLER, Braunschweig, das Vorkommen iddingsitisierter Olivine in den Lockerbraunerden des Vogelsberges erkannt, wie sich aufgrund einer mündlichen Diskussion ergab. Wir danken ihm für freundliche Hinweise.

## 6 L I T E R A T U R

- 1 GEBHARDT, H., HUGENROTH, P., u. MEYER, B.: Pedochemische Verwitterung und Mineral-Umwandlung im Trachyt-Bims, Trachyt-Tuff und in den Tuff-Mischsedimenten der Laacher Eruptionsphase, Göttinger Bodenkundliche Berichte 11, 1-83 (1969)
- 2 MEYER, B., u. SAKR, R.: Mineral-Verwitterung und -Umwandlung in typischen sauren Lockerbraunerden in einigen Mittelgebirgen Hessens, Göttinger Bodenkundliche Berichte 14, 1-47 (1970)

- 3 MEYER, B., u. SAKR, R.: Aggregate, Dispergierungs-Resistenz und vorbehandlungs-Methoden zur Korngrößen-Analyse saurer allophanhaltiger Lockerbraunerden, Göttinger Bodenkundl. Berichte 14, 85-105 (1970)
- 4 SAKR, R., u. MEYER, B.: Menge, Sitz und Verteilung der extrahierbaren Fe-, Al-, SiO<sub>2</sub>- und Humus-Anteile und ihr Einfluß auf die Austausch-Eigenschaften von typischen sauren Lockerbraunerden, Göttinger Bodenkundl. Berichte 14, 49-83 (1970)
- 5 TRÖGER, W.E.: Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale, Teil II, E.Schweizerbarth, Stuttgart 1967

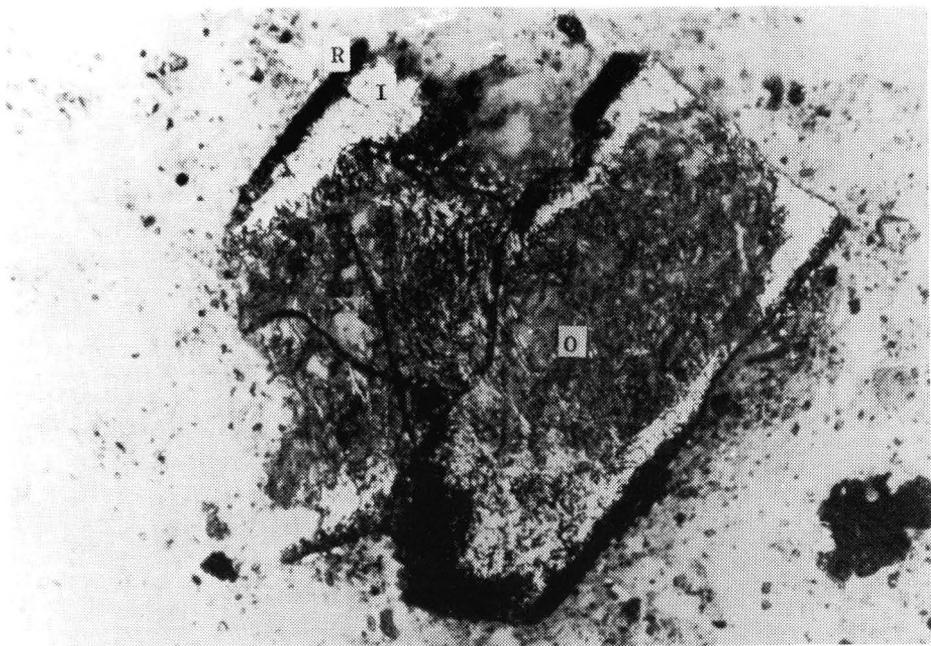


a

**Abb. 1:** Glomeroporphyrisch verwachsene Olivine mit Iddingsit-Mantel, Verwachsungs-Flächen nicht iddingsitisiert. Korn-Durchmesser ca. 60  $\mu$ . Aus B<sub>v</sub>-Horizonten saurer Lockerbraunerden (Hoherodskopf/Vogelsberg)  
O = Olivin-Kern      I = Iddingsit-Mantel  
R = Rhönit-Kruste

**1a:** Mechanisch intakte und daher nicht angelöste Iddingsit-Olivine mit frischem Olivin-Kern  
Hellfeld,  $\Delta$  Kern 0,034  $\Delta$  Iddingsit-Mantel 0,048

**1b:** Abgebrochene Iddingsit-Olivine mit stark angelöstem porösem Olivin-Kern (Interferenz-Kontrast und gekreuzte Nikols)  
 $\Delta$  poröse Kernsubstanz 0,038  
 $\Delta$  Iddingsit-Mantel 0,049  
 $\Delta$  schwärzlich-braune Hämatit-inprägnierte Rhönit-Kruste 0,008



b

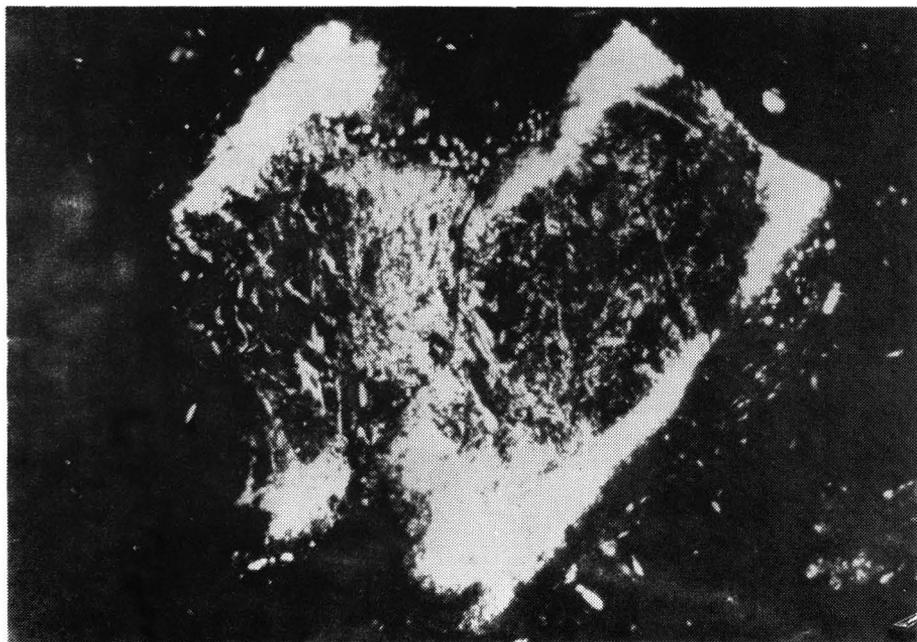


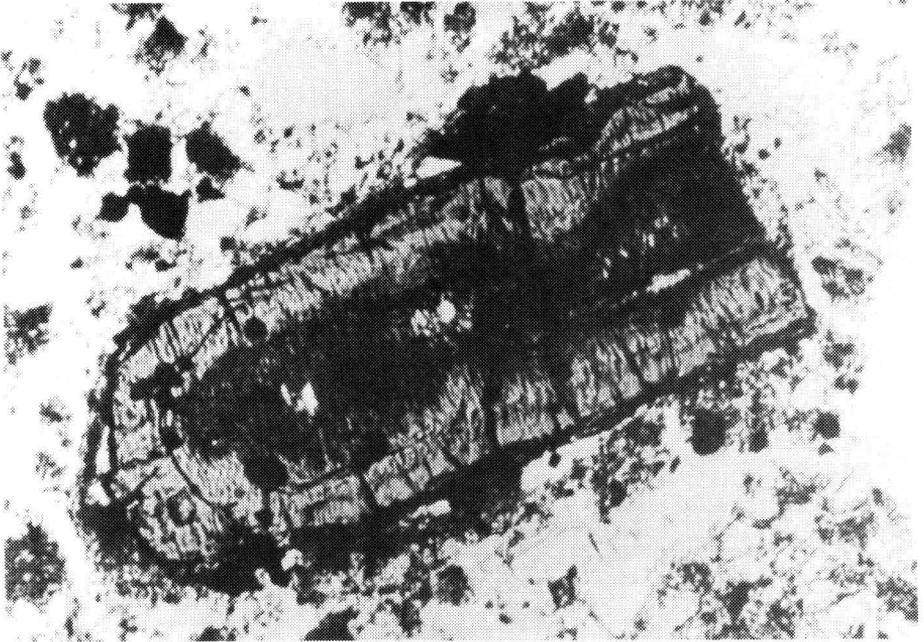


Abb. 2: Tiefgehend iddingsitisierte abgebrochene Olivine aus  $B_v$ -Horizonten der sauren Lockerbraunerden vom Hoherodskopf/Vogelsberg. Teilschritte der Herauslösung des Olivin-Kernes  
Teilchen-Längsdurchmesser 100 und 80  $\mu$

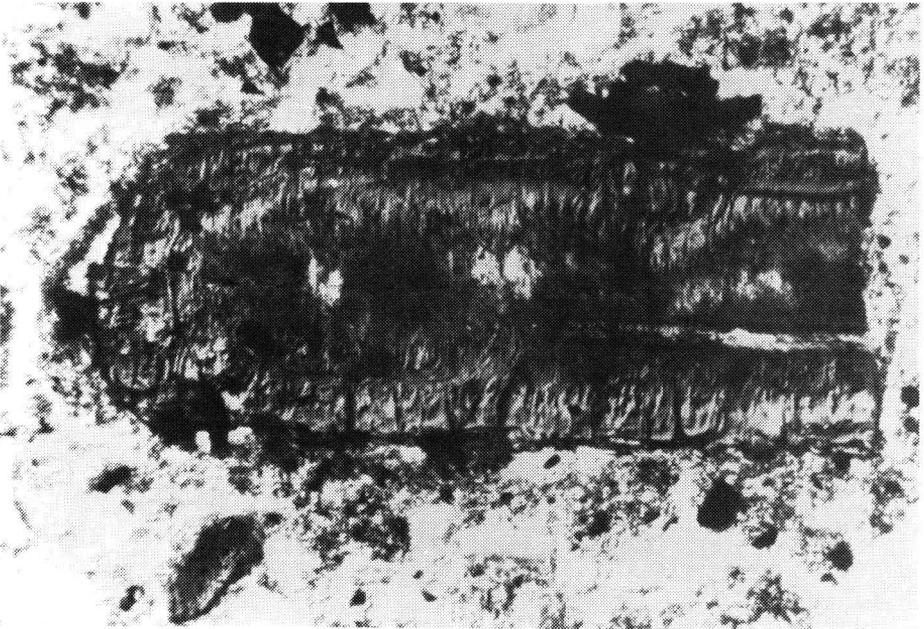
2a: Olivin-Kern von der Bruchfläche her in voller Tiefe mazeriert porös.  
Hellfeld normal (oben) und Interferenzkontrast (unten) zur Demonstration der wirrfaserigen Anordnung des Iddingsits im Übergangsbereich Olivin-Kern/Iddingsit-Mantel

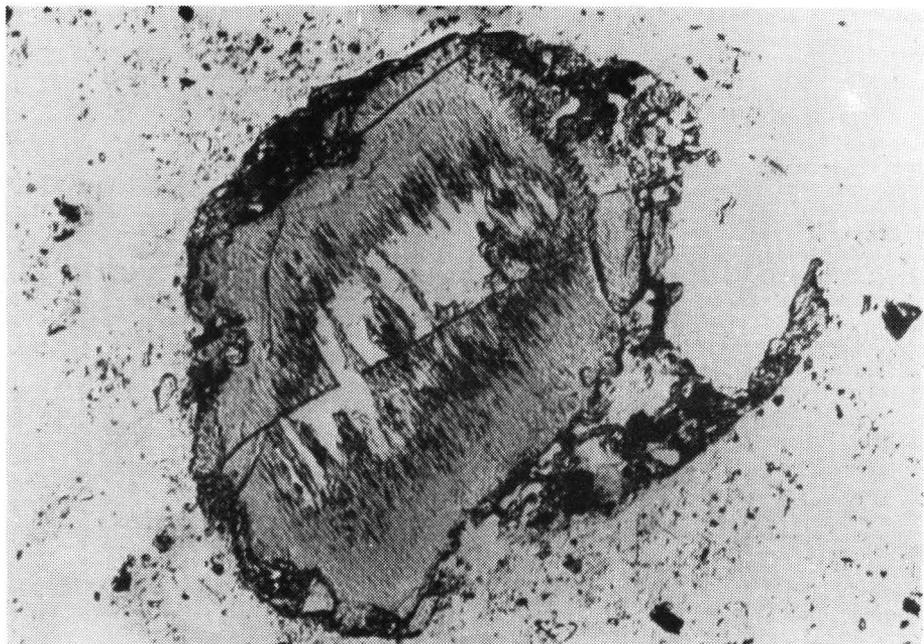
$\Delta$ Olivin-Kern-Reste	0,038
$\Delta$ Iddingsit-Mantel	0,048
$\Delta$ Außensaum	0,010

2b: Olivin-Kern fast vollständig herausgelöst.  
Hellfeld normal (oben) und gekreuzte Nicols (unten)  
 $\Delta$  des Olivin-Pseudomorphose-Saumes von Innen nach Außen 0,033  $\rightarrow$  0,045  $\rightarrow$  0,042  $\rightarrow$  0,012

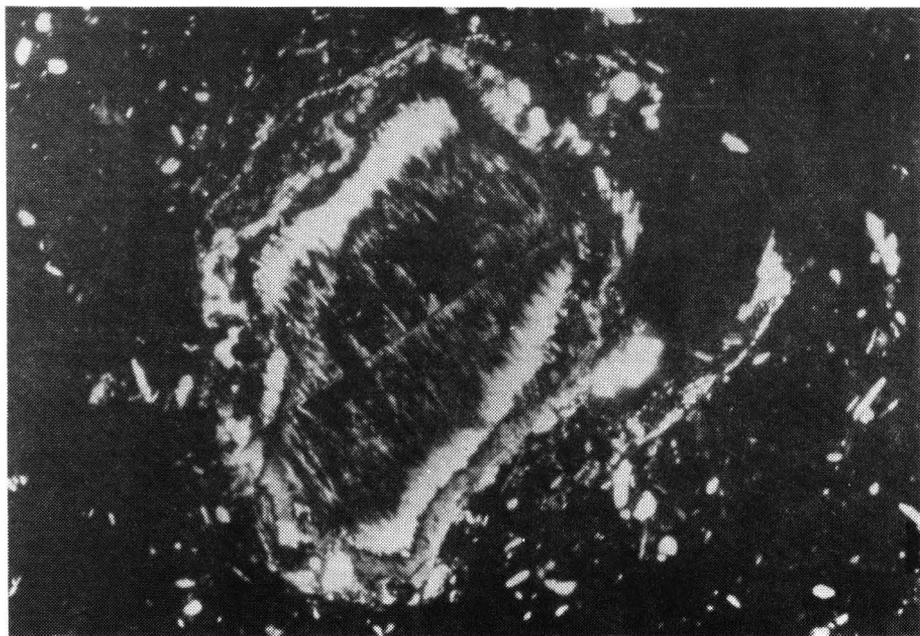


2a





2b





**Abb. 3: Iddingsitisierter Olivin mit Iddingsit-Unter-  
kammerung. Olivin-Kern nur noch in Resten vor-  
handen (helle Flächen). Amorphe isotrope  
Neubildungen von Al- und Fe-reicher brauner  
Opal-Substanz schwarz umrandet.  
Interferenz-Kontrast-Aufnahme.  
Teilchen-Längsdurchmesser ca. 100  $\mu$**

Gebhardt, H., Heitmann, D., und Meyer, B.:

**Intrakristallines Quellungs-Verhalten montmorillonitischer Ton-Mineralen als Funktion von Ionen-Belag und Wasserdampf-Partialdruck.**

Ein Beitrag zur Röntgen-Beugungs-Diagnostik von Tonmineral-Gemischen in Böden und pedogenen Sedimenten.

**Göttinger Bodenkundliche Berichte 14, 127-158  
(1970)**



## GLIEDERUNG

- 1 PROBLEMSTELLUNG
- 2 MATERIAL und PRÄPARATION
- 3 EXPERIMENTE
  - 3.1 GLEICHGEWICHTS-EINSTELLUNG H<sub>2</sub>O-PARTIAL-DAMPFDRUCK ←  
→ PRÄPARATE-WASSERGEHALT. - RÖNTGENBEUGUNGS-  
DIAGRAMME.
  - 3.2 ERHITZUNG , DIFFERENTIAL-THERMOANALYSE
- 4 ERGEBNISSE und DISKUSSION
  - 4.1 HYSTERESE , REVERSIBILITÄT
    - 4.1.1 Gravimetrischer Gesamt-Wassergehalt
    - 4.1.2 Zwischenschicht-Wasser
  - 4.2 DE- und ADSORPTION im TEMPERATUR-BEREICH 70-200°C.-  
FORMEN DER WASSERBINDUNG.-  
DIFFERENTIAL-THERMOGRAMME.-  
AUFWEITUNG und KONTRAKTION bei ERHÖHTEN TEMPERATUREN.
  - 4.3 EXPANSION und KONTRAKTION im pF-BEREICH 4,2 - 4,7  
durch H<sub>2</sub>O-Dampfdruck-Variation.-
    - 4.3.1 Aufweitungs-Kurven
    - 4.3.2 RB-diagnostische Ausblicke
      - 4.3.2.1 Wahl der Dampfdrücke
      - 4.3.2.2 Basis-Abstände.-  
Höhe der Aufweitungs-Stufen
- 5 ZUSAMMENFASSUNG
- 6 LITERATUR

## 1 PROBLEMSTELLUNG

Ansprache und Klassifikation aufweitbarer Dreischicht-Tonminerale in Böden und pedogenen Sedimenten erfolgen aufgrund ihres charakteristischen intrakristallinen Quellungs-verhaltens, das von der Art der Zwischenschicht-Ionen abhängt. Dieses intrakristalline Quellungs-Verhalten läßt sich mit Hilfe der röntgenographisch ermittelten minimalen und maximalen Basis-Abstände leicht kennzeichnen, was durch sog. Kontraktions- und Expansions-tests geschieht. Bei den Kontraktions-Tests werden die Tone mit nicht oder nur sehr schwach hydratisierend wirkenden Kalium-Ionen, bei den Expansions-Tests mit stark hydratisierend wirkenden Magnesium- oder Calcium-Ionen belegt.

Die in der Literatur bisher vorgeschlagenen röntgendiagnostischen Verfahren (2,4,29,30) lassen jedoch die Wirkung unterschiedlicher Wasserdampf-Partialdrücke auf die Hydratation der Zwischenschicht-Ionen und damit auf das charakteristische Quellungs-Verhalten außer Acht. Um den maximalen Basis-Abstand unter Laborbedingungen (ca. 20-60 % rel. Luftfeuchte) überhaupt erreichen zu können und mittels der Röntgen-Beugungs-Analyse (RBA) reproduzierbar zu messen, werden polare wasserlösliche organische Flüssigkeiten mit niedrigem Dampfdruck (z.B. Glycerin) als Solvations- bzw. Quellungs-Mittel verwendet. Aber auch glycerin-gesättigte Ton-Präparate enthalten — je nach Intensität der vorangehenden Trocknung — unterschiedliche Wasser-Mengen, die im Gleichgewicht mit dem äußeren Wasserdampf-Druck den intrakristallinen Quellungs-Zustand entscheidend beeinflussen (17,20, 26).

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es zu prüfen, inwieweit sich gerade aus den Änderungen der Basis-Abstände montmorillonitischer Ton-Minerale in Abhängigkeit von definierten Wasserdampf-Partial-Drücken tonmineral-diagnostische Möglichkeiten ergeben. Zahlreiche Arbeiten der neueren Literatur (1,3,9,10,22,23,25) zeigen bereits, daß die Aufweitung von Montmorilloniten generell stufenweise in Abhängigkeit von Wasserdampf-Partialdruck und Ionen-Belag erfolgt. Weitgehend ungeklärt ist dabei, welche Bindungs-Form des Wassers (Ionen-Hydratations- oder Silikat-Schicht-Ad-

sorptions-Wasser) in den Zwischenschichten der Tonminerale vorherrscht. Inwieweit verlaufen wasserdampf-Adsorption und -Desorption hysteresefrei? Durch Ausdehnung der folgenden Untersuchungen von Standard-Montmorilloniten auf Boden-Tonminerale mit höherer wirksamer Oberflächenladung und durch den Vergleich von Belegungs-Kationen mit sehr unterschiedlicher Hydratationspotenz (entsprechend den lyotropen Reihen) soll versucht werden, ein umfassenderes Bild des intrakristallinen Quellungs-Verhaltens als diagnostische Grundlage zu gewinnen. Als methodisches Hilfsmittel soll besonders die Kombination der Differential-Thermo-Analyse (DTA) mit der Röntgen-Beugungs-Analyse (RBA) Anwendung finden.

## 2 M A T E R I A L und P R Ä P A R A T I O N

Verwendet wurden:

- 1.) Lagerstätten-Montmorillonit aus Upton, Wyoming, U.S.A.,
- 2.) Boden-Montmorillonit aus einem Rendsina-AC-Horizont aus Pläner-Kalken des Turons (Oberkreide), Wernershöhe, Krs. Alfeld, Niedersachsen,
- 3.) Dreischicht-Tonmineral-Gemisch, Ton-Fraktion eines typischen kalkhaltigen Jungwürm-Lösses (wj 2 $\alpha$ , C-Horizont einer Parabraunerde, Rosdorf bei Göttingen).

Alle 3 Materialien waren in vorausgegangenen Arbeiten (5,6,7,8, 12) untersucht worden auf tonmineralogische Zusammensetzung, K/Ca-Austausch-Verhalten und das vom K-Ca-Belegungs-Zustand abhängige Aufweitungs-Verhalten.

Aus den 3 Ausgangs-Substanzen wurde die Ton-Fraktion  $\phi < 0,6 \mu$  abgetrennt: CaCO<sub>3</sub>-Beseitigung durch HCl bei pH < 4,5; Humus-Zerstörung durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Dispergierung mit Na-Metaphosphat (MERCK); Abtrennung durch Zentrifugieren.

Je 200 mg des lufttrockenen Tones < 0,6  $\mu$  wurden mit 50 ml 1 n Li-, Na-, K-, Cs-, NH<sub>4</sub>-, Mg-, Ca-, Ba-, Al-Chlorid-Lösung 24 h gerührt, abzentrifugiert, wieder versetzt usw., abzentrifugiert und mit aqua perm. bis zur Chlorid-Freiheit ausgewaschen.

Tab. 1 : Mineralarten-Zusammensetzung der Ton-Präparate  $< 0,6 \mu$   
 nach herkömmlichen Methoden (2,29,30) ohne Berücksichtigung  
 der Wasserdampf-Partialdrücke

Bezeichnung der Dreischicht- Tonmineral-Gruppen			Basis-Abstände bei Belegung mit... (A)				% -Anteile in:		
nach SCHWERTMANN		nach SCHEFFER et al.	Ca (H <sub>2</sub> O)	Mg (Glyc.)	K	(K) → Mg (Glyc.)	Montm. Upton	Rend- sina- Ton	LÖB- Ton
Name	Stufe	Name							
Illit	I	Illite	10	10	10	10			50-60
Vermiculit (di-u. trioct.)	II	Hemiexpandite	(12)14	14	10	10			
Vermiculit	III	-		14	14/10	14			10
Montmorill.	IV	Oligo- } Plio- } Pleisto- }	(12)14(16)	18	10	10		10	5-10
Montmorill.	V	Expandite	(12)14(16)	18	10	18		80	15-20
(Standard- Montmorill.)				12.5; 15.4; 18	18	12	18	100*)	10

\*) irreversible Kontraktion bei Li-Belegung auf  $9,8 \text{ \AA}$  bei  $200^\circ$   
 während der Rendsina-Ton mit Li erst bei ca.  $250^\circ$  irreversibel kontrahiert.

15-30 mg dieses Tones wurden mit einigen Tropfen aqua perm. im Mikrovibrator dispergiert und unter weiterem Verreiben von Hand auf Objekt-Träger gebracht, um orientierte Ton-Präparate zur Röntgen-Beugungs-Analyse (RBA) herzustellen.

Nach den üblichen Verfahren der RBA-Differential-Diagnose (2, 29,30) hat der Ton  $< 0,6 \mu$  die in Tab. 1 angegebene Mineralarten-Zusammensetzung.

### 3 EXPERIMENTE

#### 3.1 GLEICHGEWICHTS-EINSTELLUNG H<sub>2</sub>O-PARTIAL-DAMPFDROCK $\rightleftharpoons$ PRÄPARATE-WASSERGEHALT. RÖNTGEN-BEUGUNGS-DIAGRAMME.

Die mit Ton-Suspension beschichteten Objekt-Träger wurden in Vakuum-Exsikkatoren unter den in Tab.2 aufgeführten konstanten H<sub>2</sub>O-Dampfdrücken bei 20° C sowohl im Desorptions- als auch im Adsorptions-Gang auf die entsprechenden Gleichgewichts-Wassergehalte bzw. Matrix-Saugspannungen eingestellt (Wiegekontrolle).

Tab.2 : Verwendete Systeme zur Erzeugung konstanter H<sub>2</sub>O-Dampfdrücke (20° C ).

gesättigte Lösung von ...	entsprechende Matrix-Saugspannung in pF *)	entsprechende rel. Luftfeuchte d. Atmosphäre (%)
H <sub>2</sub> O	4,2	99
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,7	96
KCl	5,2	87
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,5	79
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6,0	48
MgCl <sub>2</sub>	6,2	32
LiCl	6,5	10
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konz.	7,1	0,013

\*) Umrechnung nach SCHOFIELD (27)

Die relativen Luftfeuchten (20° C) der Laborräume, in denen sonst die RBA durchgeführt werden, liegen zwischen 20 (Winter) und 60 % (Sommer).

Der adsorptiv oder desorptiv eingestellte Gleichgewichts-Wasser-Gehalt der Röntgen-Präparate wurde durch Wiegen ermittelt. Auch die extrem feuchten Präparate erreichten den Gleichgewichts-Wasser-Gehalt nach etwa 7 Tagen.

Der Gleichgewichts-Basis-Abstand der Ton-Präparate wurde mit der MÜLLER-Mikro-111-Zählrohrgoniometer-Röntgen-Apparatur bei Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung und bei 1°/min Vorschub-Geschwindigkeit unter folgenden Schwierigkeiten ermittelt:

Die RB-Aufnahme von Gleichgewichts-Ton-Präparaten auf Objekt-Trägern in einer noch zu konstruierenden Spezial-Kamera mit konstantem H<sub>2</sub>O-Dampfdruck schien uns für Serien-Untersuchungen zu zeitaufwendig. Wir arbeiteten daher unter den Luftfeuchte-Bedingungen des Labors mit einer serienmäßigen Kamera. Bei der Entnahme der Objekt-Träger-Präparate aus den Exsikkatoren und während der Aufnahme des RB-Diagramms treten wassergehalts-Änderungen im Ton ein. Versuche, die im Dampfdruck-Gleichgewicht befindlichen Ton-Präparate mit Überzügen von Lacken, Sprüh-Plastiks oder Plastik-Folien vor weiterer Verdunstung zu schützen, blieben erfolglos oder führten zu einer zu starken Schwächung der Röntgen-Strahlung. Die Wassergehalts-Änderungen laufen umso schneller ab, je weiter der Gleichgewichts-Dampfdruck des Präparates vom Partial-Dampfdruck der Laborluft nach oben oder nach unten abweicht. Wir ermittelten an Präparaten mit unterschiedlichem H<sub>2</sub>O-Sättigungs-Grad die Zeit-Funktionen der Wassergehalts-Änderungen und der Änderungen der Basis-Abstände innerhalb der ersten 7 Minuten nach der Exsikkator-Entnahme und während der Aufnahme des RB-Diagrammes (Meßzeit der Reflex-Folge 18 → 10 A ca. 5 min) unter Laborluft-Bedingungen, bei Ausgangs-Dampfdrücken größer als im Labor war am Ende dieser Meßzeit der Wasser-Gehalt nur so weit verringert, daß er einer relativen Luftfeuchte entsprach, die maximal um 7% rL tiefer lag als der Ausgangs-Wert. Die gezielte Kurzzeit-Messung einzelner Basis-Reflexe ergab dagegen keine Veränderungen. Offensichtlich verdunstet zuerst das schwächer gebundene intergranuläre Kapillar-Wasser der Ton-Filme ehe das Zwischenschicht-Wasser angegriffen wird (Pufferungs-Effekt). Bei Ausgangs-Dampfspannungen unterhalb derjenigen der Laborluft und besonders bei den erhitzten Proben wurde dagegen eine sehr rasche adsorptive Zunahme der Basis-Abstände beobachtet.

Die Messungen wurden daher wie folgt durchgeführt: Nach einer orientierenden Aufnahme des RB-Diagramms wurden nach stets erneuter H<sub>2</sub>O-Dampfdruck-Gleichgewichts-Einstellung der Proben die einzelnen Basis-Abstände gezielt vermessen. Die Meß- und damit die Änderungs-Dauer ließen sich hierdurch auf ca. 1 Minute verkürzen.

### 3.2 ERHITZUNG / DIFFERENTIAL-THERMO-ANALYSE

Um De- und Adsorption von H<sub>2</sub>O und Aufweitung und Kontraktion der Dreischicht-Tonminerale auch in Saugspannungs-Bereichen mit pF >7,1 zu erfassen, wurden die Objektträger-Präparate in Luft-Thermostaten (Trockenschrank, Muffelofen) auf 105, 150, 200, 250, 350 und 500° C erhitzt und anschließend wie oben angegeben analysiert.

Die DTA-Aufnahmen wurden mit einer Netzsch-Apparatur (Selb, Bayern) bei einer Aufheiz-Geschwindigkeit von 10° C pro Minute gemacht. Bei den dargestellten Diagrammen ist zu beachten, daß die Proben vor der Analyse einen Wassergehalt angenommen hatten, der ca. 60 % rel. Luftf., d.h. etwa pF 5,85 entsprach. In diesem Zustand enthalten die Ton-Proben außer dem Zwischenschicht- und Adsorptions-Wasser noch erhebliche Anteile an kapillar gebundenem Intergranular-Wasser (vgl. 21).

## 4 ERGEBNISSE und DISKUSSION

### 4.1 HYSTERESE , REVERSIBILITÄT

#### 4.1.1 Gravimetrischer Gesamt-Wassergehalt

Die im De- und Adsorptionsgang ermittelten H<sub>2</sub>O- Gehalts-Kurven der Ton-Filme und -Präparate zeigen ausgeprägte Hysterese-Schleifen und bei Unterschreitung bestimmter Wasserdampf-Partialdrücke irreversible Verminderungen der Adsorptions-Fähigkeit für H<sub>2</sub>O.

Wie frühere ausführlichere Untersuchungen zu dieser Frage ge-

zeigt haben (11), beruht die erstgenannte Erscheinung auf dem Entzug und der Kondensation von Poren-Wasser (Intergranular-Wasser), das in den Zwischenräumen zwischen den Kristall-Individuen der Ton-Präparate durch Kapillarkräfte gebunden wird.

Die zweite Erscheinung ist eine Folge der nur teilreversiblen oder irreversiblen (ionen-abhängigen) Umlagerung der Ton-Plättchen innerhalb der Präparate, hervorgerufen durch Kapillarwasser-Entzug. Sie verändert und verringert das intergranuläre Porensystem.

Die De- und Adsorption des intergranulären (interkristallinen) Porenwassers überlagert die Aufnahme oder Abgabe von intra-kristallinem Zwischenschicht-Wasser der quell- und kontraktionsbefähigten Dreischicht-Tonminerale. Im Gegensatz zu Van OLPHENS (24) Untersuchungen an Vermiculiten war es daher an unseren Proben nicht möglich, die Wassergehalts- De- und -Adsorptions-Kurven zur Messung der innerkristallinen Einlagerung von Zwischenschicht-Wasser zu verwenden. Die durch Hydratation bedingten dampfdruck-abhängigen Aufweitungsstufen der verwendeten Dreischicht-Tone zeichneten sich zu undeutlich und kaum reproduzierbar in den Kurven des Gesamt-Wassergehaltes ab.

#### 4.1.2 Zwischenschicht-Wasser

Im Gegensatz zum Gesamt-Wassergehalt der Präparate sind die in den Abb. 1 bis 3 dargestellten Kurven-Züge des röntgenographisch ermittelten dampfdruck-abhängigen intrakristallinen Quellungs-Zustandes der Tonminerale voll reversibel und im De- und Adsorptions-Gang hysteresefrei.

Erst bei Überschreitung bestimmter "kritischer" Erhitzungs-Temperaturen kommt es zur irreversiblen Kontraktion auf den minimalen Basis-Abstand. Diese Temperaturen sind in Tab. 3 zusammengestellt. Zum Vergleich dienen die von GREENE-KELLY (14, 15,16) am Montmorillonit Upton ermittelten Daten.

Die Besonderheit des Li-belegten Montmorillonits, die gegenüber anderen Li-belegten Montmorillonitoiden (Beidelliten, Nontroniten, Hectoriten etc.) darin besteht, daß die irreversible Kontraktion beim echten Montmorillonit bereits bei 200° erfolgt, hat im GREENE-KELLY-Test diagnostische Anwendung erfahren. Als Ursache für die frühzeitig eintretende Irreversibilität wird angenommen, daß die sehr kleinen Li-Ionen leere Oktaeder-Plätze

des Schicht-Gitters besetzen und die Minerale in einen nicht expandierenden Pyrophyllit-Typ überführen.

Tab. 3 : Temperaturen, bei denen die Kontraktions-Irreversibilität einzusetzen beginnt (°C).

Zwischen-schicht-Ion	Montmorillonit Upton		Rendsina-Ton(Wernershöhe)
	GREENE-KELLY	eigene Ergebnisse	
Li	200 - 330	200	250
Na	430 - 540	300	350
K	430 - 540	350 - 500	350 - 500
NH <sub>4</sub>		350 - 500	350 - 500
Cs		350 - 500	350 - 500
Mg	200 - 330	300	350
Ca	430 - 540	300	350
Ba	540 - 640	350 - 500	350 - 500
Al		300	350

Diese durch das Li und möglicherweise auch andere kleine Kationen mit hoher Oberflächen-Ladung (Mg, Al) hervorgerufenen Gitter-Veränderungen äußern sich, wie die Differential-Thermogramme der Abb. 1 zeigen, in einer Temperatur-Erniedrigung der endothermen Zacke bei ca. 700 °C : Gegenüber dem Ca-Montmorillonit mit 735° ist Li um 50, Al um 30 und Mg um 15° erniedrigt (vgl.13).

Auch die bei NH<sub>4</sub>-Belegung eintretende Verschiebung der Hochtemperatur-Endothermen (700°) scheint auf Gitter-Veränderungen zu beruhen. Nach KOLTERMANN u. TRUOG (19) dissoziiert das Zwischenschicht-Ammonium bei ca. 500° (siehe exotherme Reaktion des NH<sub>4</sub>-Montmorillonits in Abb.1). Die freiwerdenden Protonen sind offensichtlich ebenfalls in der Lage, in das Gitter einzudringen.

Gegenüber GREENE-KELLY (14,15,16), der seine erhitzten Tone mit Glycerin sättigte, und gegenüber MERING (21), der die Rückquellung unter ungespanntem Wasser erfolgen ließ, setzten wir unsere Tone geringeren Rückquellungs-Wasserdampf-Partial-Drücken aus, die 60 % rL entsprachen. Dies mag die aus Tab.3 ersichtlichen Unterschiede erklären: Während die genannten Autoren Sprünge der kritischen Temperaturen zwischen Na- und Ca- und zwischen Mg- und Ca-Montmorilloniten konstatieren, verhalten

sich bei uns die Montmorillonite in diesen Belegungszuständen gleich (Hysterese-Phänomene). Somit ist unter unseren Versuchsbedingungen eine Hydratations-Irreversibilität bei allen Ionen vom  $\varnothing < 2,12 \text{ \AA}$  schon bei Temperaturen unter  $300^\circ$  gegeben.

Die Unterschiede zwischen dem Lagerstätten-Montmorillonit Upton (Pleisto-Expandit-Charakter) und dem Boden-Montmorillonit (Plio-Expandit-Charakter) kommen in Tab.3 zum Ausdruck: Bei letzterem liegen die kritischen Temperaturen für die kleinen Ionen durchweg um  $50^\circ$  höher. Offensichtlich sind nicht nur das Lithium mit seiner Sonderstellung -- irreversible Kontraktion bei  $200$  bzw.  $250^\circ\text{C}$  --, sondern auch die übrigen kleinen Kationen für die Unterscheidung von "echten Montmorilloniten" (Pleisto-Expanditen) und "Boden-Montmorilloniten" (Plio-Expanditen) geeignet.

#### 4.2 DE- und ADSORPTION im TEMPERATUR-BEREICH $70-200^\circ\text{C}$ .

##### FORMEN der WASSERBINDUNG.

##### DIFFERENTIAL-THERMO-GRAMME.

##### AUFWEITUNG und KONTRAKTION bei ERHÖHTEN TEMPERATUREN.

In diesem Abschnitt wird die Wasser-Bindung im Temperatur-Bereich zwischen  $70$  und ca.  $200^\circ\text{C}$  betrachtet. Es handelt sich um den Bereich, in dem bei allen Ionen-belegungen noch eine volle Reversibilität des hydratations-bedingten Aufweitungs-Verhaltens gegeben ist.

Durch detaillierte Auswertung von Thermogrammen von Montmorillonit kamen HENDRICKS, NELSON u. ALEXANDER (18) zu einer Gliederung der innerhalb des genannten Bereiches auftretenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Bindungs-Formen. Wir haben sie in Tab.4 übernommen und erweitert. Leider decken sich die Dehydratations-Temperaturzacken unserer Thermogramme nicht mit den älteren von HENDRICKS et al. angegebenen. Sie liegen niedriger. Dies mag mit Mängeln der damaligen DTA-Technik erklärt werden. Dagegen stimmen unsere Werte recht gut mit den später von GREENE-KELLY (13) veröffentlichten Temperatur-Angaben überein.

Tab. 4 : Temperatur-Stufen der De- und Rehydratation (aufgrund von DTA-Messungen).

Stufe	externer (intergranulärer, -kristalliner) Oberflächen- u. Poren-Bereich	interner (intra-kristalliner) Bereich (Zwischenschichten bzw. Kristall-Gitter)	Dehydratations-Temperatur-Schwerpunkte eig. Ergebn.	HENDRICKS
I	feinstkapillares Poren- und Silikat-Oberflächen-Wasser (Adsorptions-Wasser)	Mehrschicht-Wasser (2. und weitere Zwischen-Schichten)	< 115°	< 160°
II		1. Zwischenschicht-H <sub>2</sub> O-Molekül-Lage (in nicht unmittelbarer Kationen-Nachbarschaft)	150°	200°
III		Ionen-Hydratations-Wasser	200°	240°
IV		Konstitutions-(Kristall-)Wasser	725°	

Montmorillonit/Upton

Abb. 1a u. 1b

DTA-Endotherm-Reaktion 200°, Stufe III

Die dargestellten Differential-Thermogramme lassen sich in 2 Ionen-Gruppen ordnen:

Gruppe I umfaßt die stärker hydratisierenden Ionen

Li , Mg , Ca , Ba , Al ,

Gruppe II die schwach oder nicht hydratisierten Ionen

Na , K , NH<sub>4</sub> , Cs .

Gruppe I zeigt bei 200° eine endotherme Zacke, die bei Gruppe II fehlt. Sie ist der Stufe III der Wasser-Bindung zuzuschreiben, die der einsetzenden Dehydratation oder Hydratation der Zwischenschicht-Kationen entspricht. Die Intensität dieser endothermen Dehydratations-Reaktion folgt etwa der Hydratations-Potenz der Kationen: Al > Mg > Ca > Li > Ba , wobei das Mg eine starke Ver-

breiterung der Zacke nach höheren, Li nach niedrigeren Temperaturen hin zeigt. Wie die Aufweitungs-Diagramme erkennen lassen, ist bei allen Kationen der Gruppe I im Bereich zwischen 250 und 150°C eine entsprechende Zunahme der Basis-Abstände zu verzeichnen.

#### DTA-Endotherm-Reaktion 150°, Stufe II

Diese Reaktion, die der Einlagerung oder dem Entzug der ersten Wasser-Molekül-Schicht entsprechen soll, kommt außer beim Mg deutlich bei den beiden 1-wertigen Kationen heraus, bei denen infolge geringer Hydratations-Potenz die 200°-Ionen-Hydratations-Zacke fehlt: Cs und NH<sub>4</sub>. Es sind dies unter den 1-wertigen Kationen diejenigen, deren Aufweitungs-Kurve im betrachteten Temperatur-Bereich zwischen 200 und 100° erhebliche Veränderungen der Basis-Abstände erkennen lassen — ähnlich wie die stärker hydratisierenden mehrwertigen Ionen. Gegenüber Cs und NH<sub>4</sub> zeigen K und Na weder eine endotherme Zacke noch eine Veränderung des Basis-Abstandes bei 150°. Im Adsorptions- und Desorptions-Gang liegt der Minimal-Abstand vor. Die Aufweitung erfolgt wegen der geringen Hydratations-Neigung erst bei höheren Wasserdampf-Partial-Drücken. Warum ist die Reaktion bei NH<sub>4</sub> und Cs vorhanden, wenn sie bei K und Na fehlt, die eine höhere Hydratations-Potenz besitzen? Offensichtlich begünstigen die großen, kontraktions-schwächeren Ionen NH<sub>4</sub> und Cs, die sich nicht mehr voll in die SiO<sub>2</sub>-6er-Ringe der Si-Tetraeder-Schichten fügen und damit eine gewisse Sperr-Wirkung ausüben, im Adsorptions-Gang den frühzeitigen Einbau der ersten Wasser-Schicht. Das wird besonders beim Cs deutlich, dessen minimaler Basis-Abstand im Gegensatz zu den anderen Kationen bei 10,9 Å liegt.

#### DTA-Endotherm-Reaktion 105°, Stufe I

Die Dehydratations-Endotherm-Reaktion bei ca. 105° besitzt in unserem Falle wenig Vergleichs-Wert. Die DTA-Kurven wurden an Ton-Substanzen gemessen, die vorher bei 60% rL desorptiv mit der Wasserdampf-Spannung ins Gleichgewicht gesetzt worden waren. Somit umfaßt die Dehydratation bei dieser Temperatur alle unter Stufe I aufgeführten externen und internen Bindungs-Formen des Wassers.

Abb.1a: Montmorillonit Upton

RBA-Basisabstands- und DTA-Kurven

**EINWERTIGE KATIONEN**

- Li 1.56 Å
- ⊙ Na 1.96
- K 2.66
- ⊙ NH<sub>4</sub> 2.86
- Cs 3.30

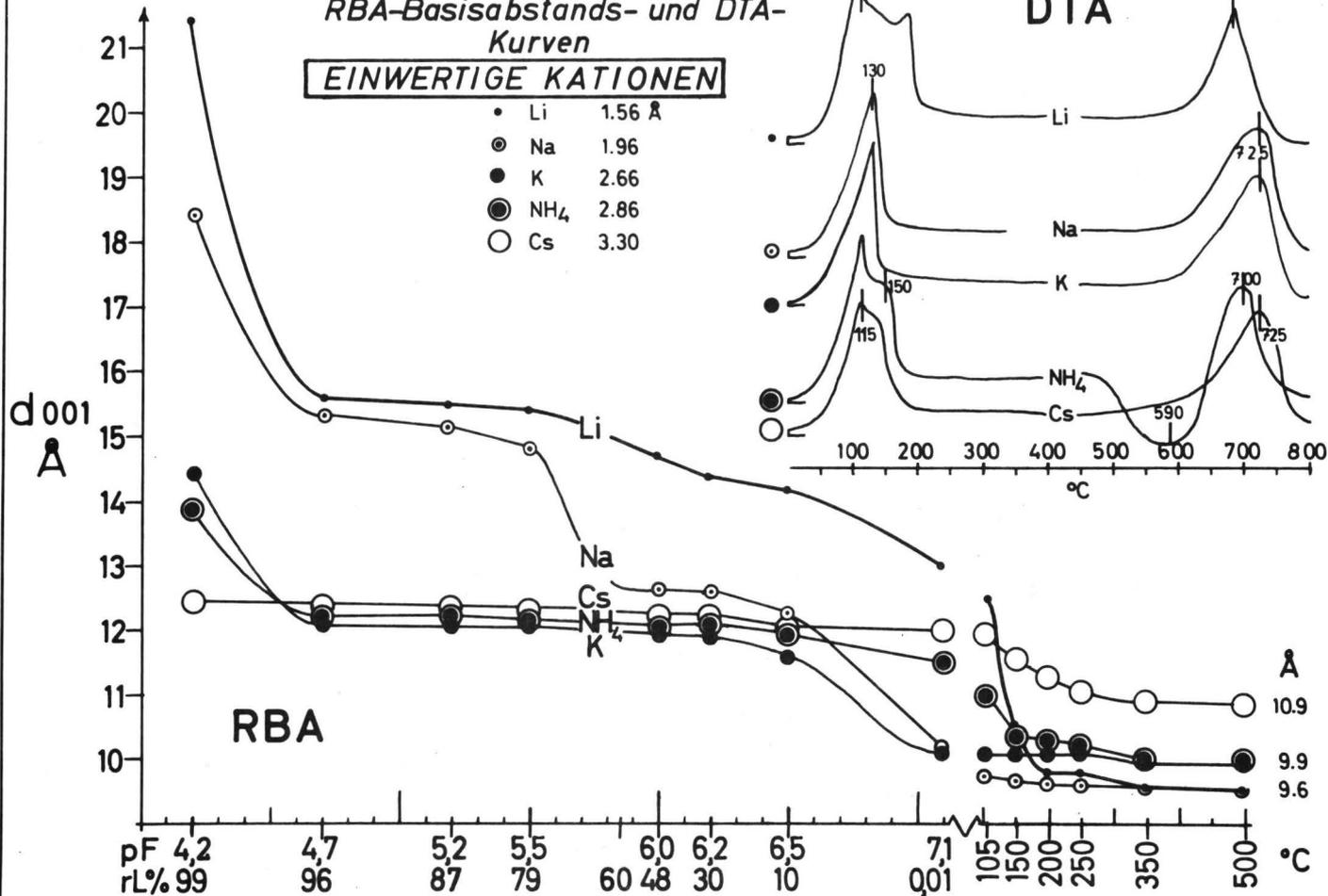
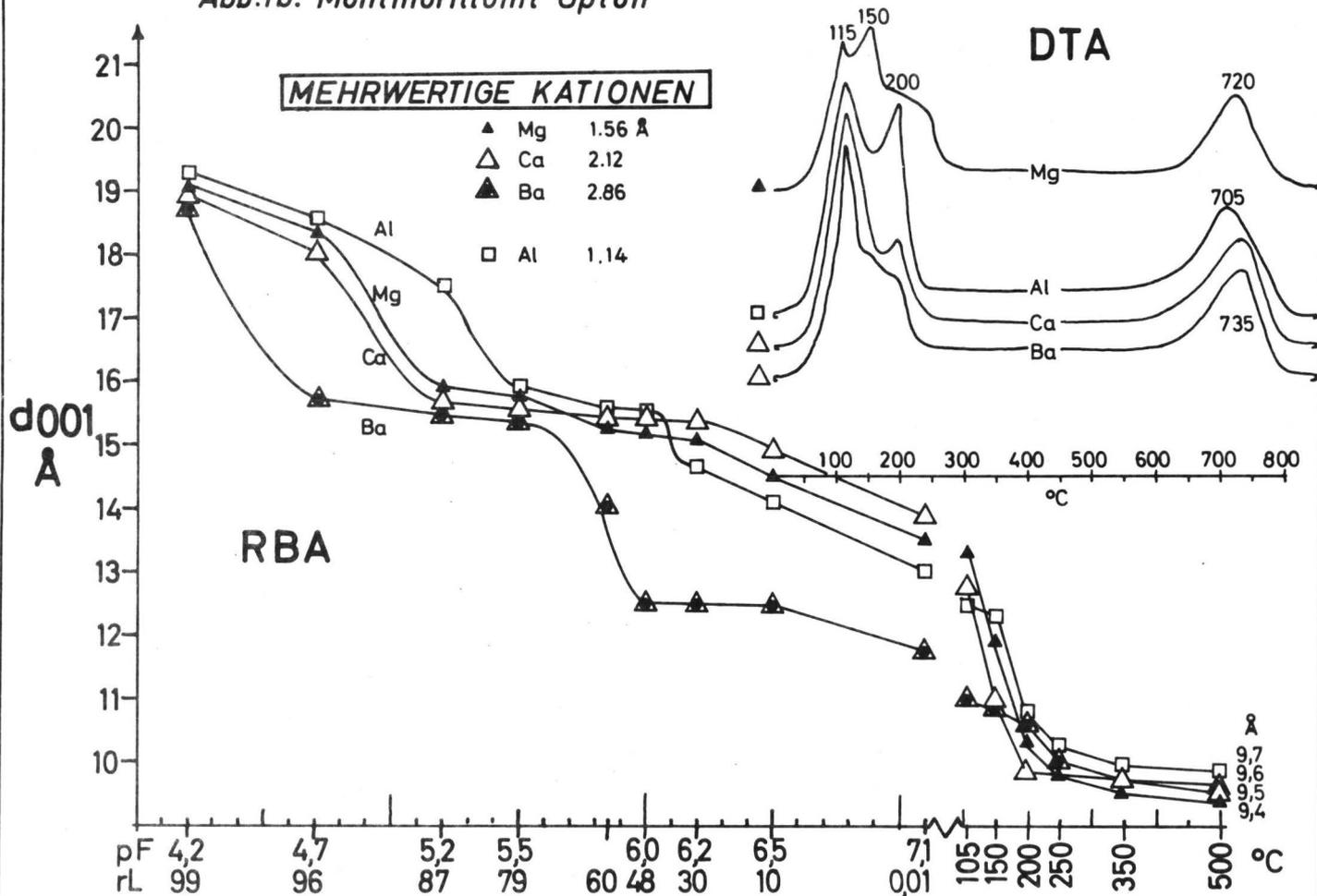


Abb.1b: Montmorillonit Upton



Auffällig ist die Verschiebung der Zacke zu höheren Temperaturen bei Na und K. Dieser Effekt mag bei diesen hydrationschwachen Kationen möglicherweise schon auf eine Beteiligung der Bindungs-Stufen II und III an der Endotherm-Reaktion auf diesem niedrigen Niveau zurückzuführen sein. GREENE-KELLY (13) zieht zur Deutung die verringerte Diffusions-Geschwindigkeit des  $H_2O$  bei stark kollabierend wirkenden Ionen heran.

Die DTA-Endotherm-Reaktion bei ca. 700°, Stufe IV, wurde bereits in Absatz 4.1.2 besprochen.

**Rendsina-Montmorillonit**

Abb. 2a u. 2b

Das an Plio-Expandit reiche Montmorillonit-Gemisch der Turonpläner-Rendsina unterscheidet sich in seinem Aufweitungs-/Kontraktions-Verhalten und seinen Differential-Thermogrammen — abgesehen von einer etwas stärkeren Verwaschung — im Temperatur-Bereich 70-200° kaum von dem Pleisto-Expandit (Montmorillonit Upton). Im Hochtemperatur-Bereich ist dagegen eine erhebliche Temperatur-Erniedrigung der endothermen Reaktion zu beobachten.

**Löß-Tonmineral-Gemisch**

Abb. 3a u. 3b

Bei diesem Ton, dessen quellbarer Dreischicht-Tonmineral-Anteil ebenfalls zu erheblichen Anteilen aus Plio-Expanditen besteht, ist im Temperatur-Bereich 70-200° bei den mehrwertigen Kationen etwa die gleiche Abfolge im Aufweitungs-Effekt zu beobachten wie bei den anderen Test-Substanzen. Erstaunlich und schwer erklärbar ist jedoch die extreme Aufweitung durch das Mg-Ion, das schon oder noch bei 250°C einen Aufweitungs-Zustand von 12,5 Å aufrecht erhält.

Unter den einwertigen Kationen ist wieder die Aufweitung durch das Cs-Ion auffällig.

4.3 EXPANSION und KONTRAKTION im pF-BEREICH 4,2 - 7,1 durch H<sub>2</sub>O-DAMPFDRUCK-VARIATION.

4.3.1 Aufweitungs-Kurven

In den Abb. 1 - 3 sind die Abhängigkeiten zwischen dem Wasserdampf-Partialdruck und den Expansions-/Kontraktions-Stufen der Tone dargestellt. Sie bringen eine Bestätigung und Erweiterung der von BRADLEY et al.(3), CORNET(1), MOONEY et al.(22), ORCHISTON (25), NORRISH et al.(23) und EMERSON(9,10) mitgeteilten Untersuchungsergebnisse zum Aufweitungsverhalten von expandierbaren Dreischicht-Tonmineralen.

Für den Montmorillonit Upton bringt Tab.5 eine zusammenfassende Auswertung dieser Kurven. Es sind die Dampfspannungs-Be-

Tab.5: Montmorillonit Upton. Relative Luft-Feuchten (°/°, 20°C) und Temperaturen(°C), bei denen Vermehrung bzw. Verminderung der Zahl von H<sub>2</sub>O-Zwischenschichten erfolgt.

	Stufe				Li	Na	K	NH <sub>4</sub>	Cs	
		Übergänge der Zahl von H <sub>2</sub> O-Molekül-Schichten (Aufweitungs - Stufen)	<3/2				>96 °/°	>96 °/°	-	-
2/1				<10-80 °/°	70 °/°	>96 °/°	>96 °/°	-		
1/0				150°	<10 °/°	1-30 °/°	125°- <10°/°	150- 105°		
			Mg	Ca	Ba					
3/2			>93°/°	>93°/°	>96°/°					
2/1			< 1-30 °/°	< 1-30 °/°	60 °/°					
1/0			200°	150°	200°- <10°/°					
	Al									
3/2	> 80 °/°									
2/1	1-30°/°									
1/0	175°									

Abb. 2a:

**Rendsina - Ton**  
(einwertige Kationen)

- Li 1.56 Å
- Na 1.96
- K 2.66
- NH<sub>4</sub> 2.86
- Cs 3.30

d<sub>001</sub>  
Å

20  
19  
18  
17  
16  
15  
14  
13  
12  
11  
10

RBA

pF 4,2 4,7 5,2 5,5 6,0 6,2 6,5 7,1  
rL% 99 96 87 79 48 30 10 001

105 150 200 250 350 500 °C

DTA

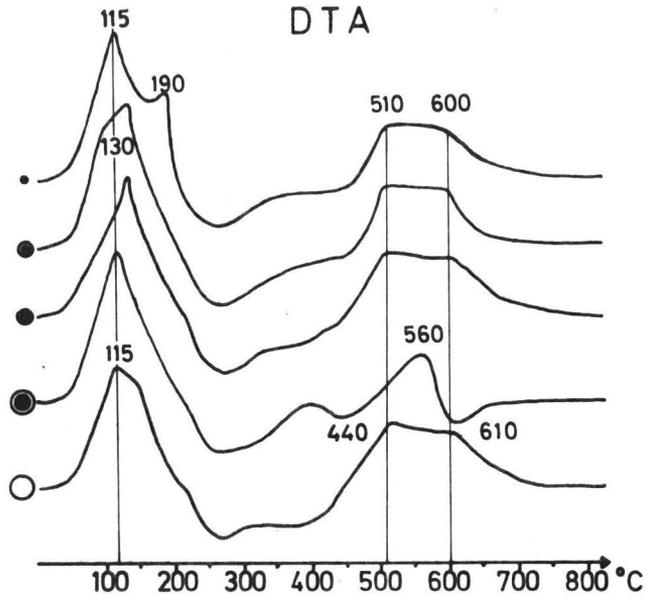


Abb. 2b:

Rendsina - Ton

(mehrwertige Kationen)

- ▲ Mg 1,56
- △ Ca 2,12
- ▲ Ba 2,86
- Al 1,14

d<sub>001</sub>

Å



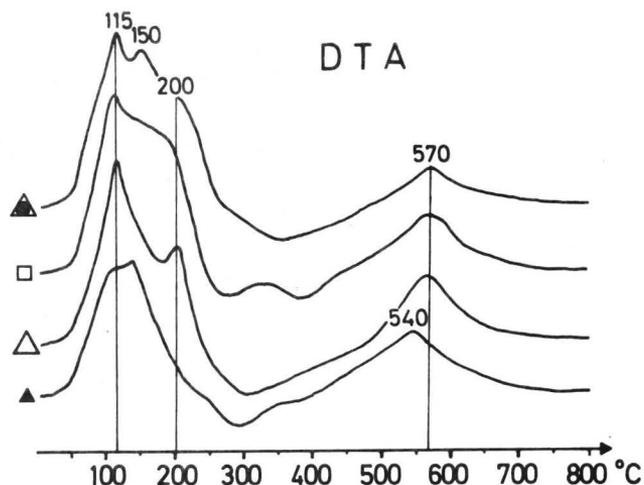
RBA

pF

rL%



DTA



reiche der verschiedenen Kontraktions- bzw. Aufweitungs-Stufen für die einzelnen Ionen-Belegungs-Zustände zusammengestellt. Die 1-, 2- und 3-wertigen Ionen sind dabei nach ihrer Aufweitungs- bzw. Kontraktions-Potenz angeordnet. Dabei verhält sich die Aufweitungs-Potenz auf den verschiedenen Stufen nicht immer gleich. Die besondere Stellung des  $\text{NH}_4$  und Cs und die abweichende Reihenfolge dieser 1-wertigen Ionen auf der Stufe 1/0 wurden bereits im Abschnitt 4.2 diskutiert.

Gleiche Tabellen wurden auch für den Rendsina- und den Löß-Ton aufgestellt. Wir beschränken uns jedoch auf die Wiedergabe der wichtigsten Abweichungen dieser Tone von dem Montmorillonit Upton:

**3. Wasserschicht** : Während der Plio-Expandit aus dem Rendsina-Ton bei Ba-, Ca-, Mg- und Al-Belegung unter Dampf-Drücken entsprechend einer relativen Luft-Feuchte  $> 87\%$  wie der Montmorillonit eine 3. Wasser-Molekül-Schicht einlagert, quillt der an Plio-Expanditen reiche Löß-Ton im Gleichgewicht mit Wasserdampf nicht über 2 Wasser-Molekül-Schichten hinaus auf. Lediglich die sehr geringen Pleisto-Expandit-Anteile lagern zusätzlich Wasser ein. Offensichtlich besteht also bei den Löß-Plio-Expanditen ein geringeres Quell-Vermögen gegenüber den Rendsina-Plio-Expanditen.

**2. Wasserschicht** : Hier bestehen zwischen den 3 verglichenen Tönen nur relativ geringe Unterschiede. Lediglich das Ammonium-Ion fällt heraus. Es gestattet beim Plio-Expandit der Rendsina nur den Einbau einer einzigen  $\text{H}_2\text{O}$ -Schicht.

**1. Wasserschicht** : Bei der Einlagerung der ersten Wasser-molekül-Schicht ergeben sich bei den 1-wertigen Kationen gravierende Unterschiede. Wegen der diagnostischen Bedeutung werden sie gesondert in den Diagrammen der Abb. 4 dargestellt.

Das Kontraktions-Vermögen der einwertigen Kationen steigt— wie Abb. 4 zeigt— erstens in der Reihenfolge  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$  . Das heißt, die Kontraktion von Aufweitungs-Stufe 1 (12,1-12,6 Å) auf den minimalen Basis-Abstand erfolgt in der angegebenen Reihe bei zunehmenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf-Drücken. Zweitens steigt das Kontraktions-Vermögen der 1-wertigen Ionen in der Reihenfolge

Montmorillonit/Upton → Rendsina-Plio-Expandit → Löß-Expandite, also in der vermuteten Abfolge zunehmender Elementar-Ladung und zunehmenden isomorphen Ersatzes in der Si-Tetraeder-Schicht.

Besonders stark sind die Verschiebungen der rL-Grenzen beim K, dessen diagnostischer Wert evident ist: Bei 30 % rL, einem Wert wie er in vielen Laboratorien aufrecht erhalten werden kann, sind z.B. bereits alle Expandit- (Montmorillonit-) -Anteile des Lösses kontrahiert, während der Montmorillonit der Rendsina und des Lagerstätten-Tons noch voll auf Stufe 1 aufgeweitet vorliegen.

Abwegig verhält sich wiederum das  $\text{NH}_4$ -Ion. Bei den Löß-Montmorillonit-Anteilen entfaltet es die selbe Kontraktions-Wirkung wie das K. Bei den anderen beiden Proben tritt die Kontraktion dagegen erst bei extrem geringen Wasserdampf-Partialdrücken ein. Es mag dies auf den Umstand zurückgeführt werden, daß die glimmbürftigen Plio- und Pleisto-Expandite des Lösses überwiegend durch isomorphen Ersatz und den Sitz der Ladungs-Schwerpunkte in der Si-Tetraeder-Schicht gekennzeichnet sind, die Plio- und Pleisto-Expandite der beiden anderen Proben dagegen durch Ersatz in der Oktaeder-Schicht.

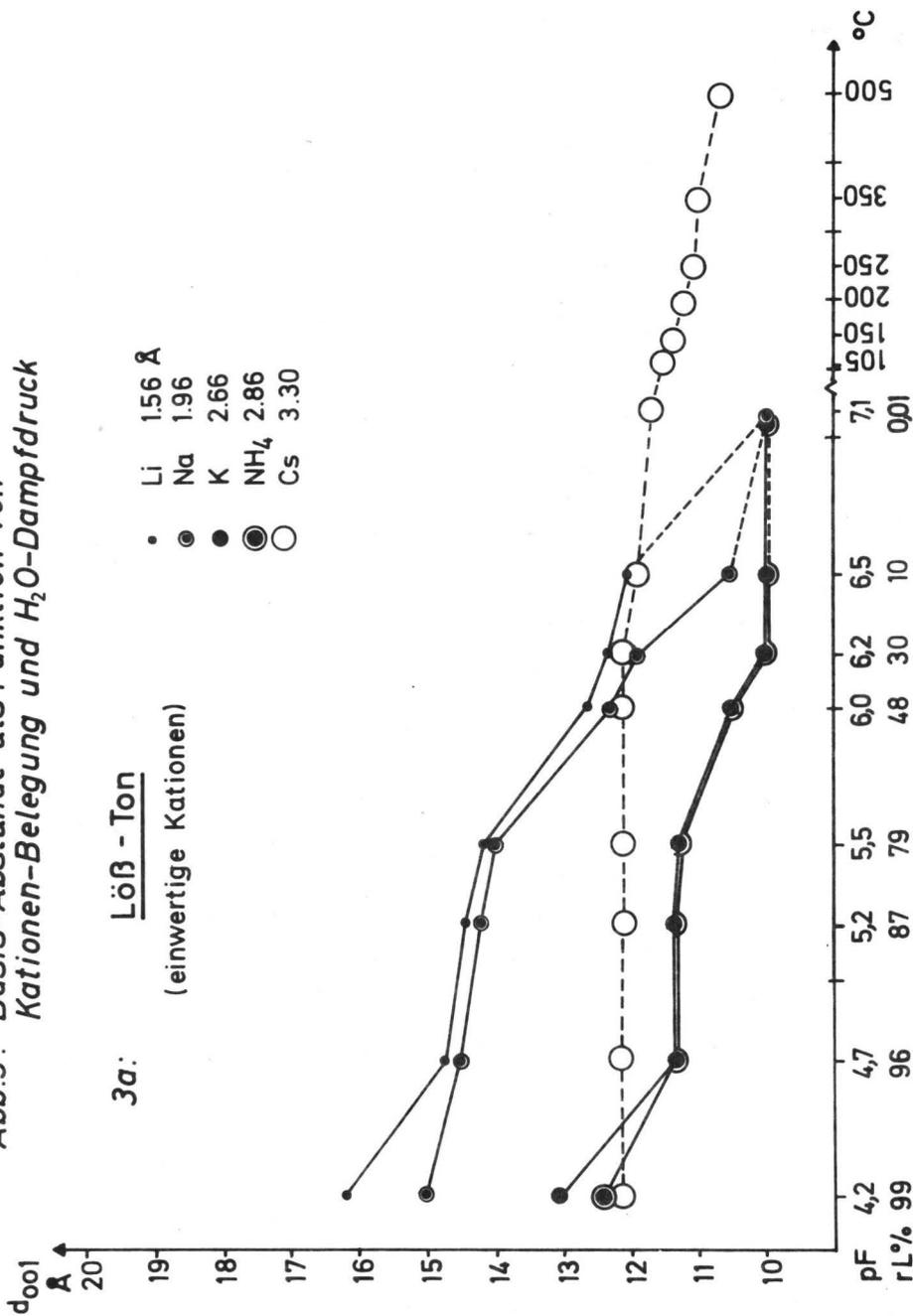
#### 4.3.2 RB-diagnostische Ausblicke

##### 4.3.2.1 Wahl der Dampfdrücke

Als eines der Unterscheidungs-Merkmale verschiedener Typen reversibel kontrahierender Montmorillonite (Plio-Expandit ← — — — — — → Pleisto-Expandit) findet die Kontraktion mit K auf 9,5 bis 10 bzw. 12-12,6 Å Anwendung. Soll das Kriterium der unterschiedlichen Kontraktions-Bereitschaft weiterhin gelten, so ist es notwendig, die Präparate vor der RBA im Exsikkator mit einem definierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfdruck ins Gleichgewicht zu setzen. Die Wahl des Dampfdruckes wäre Sache einer Übereinkunft:

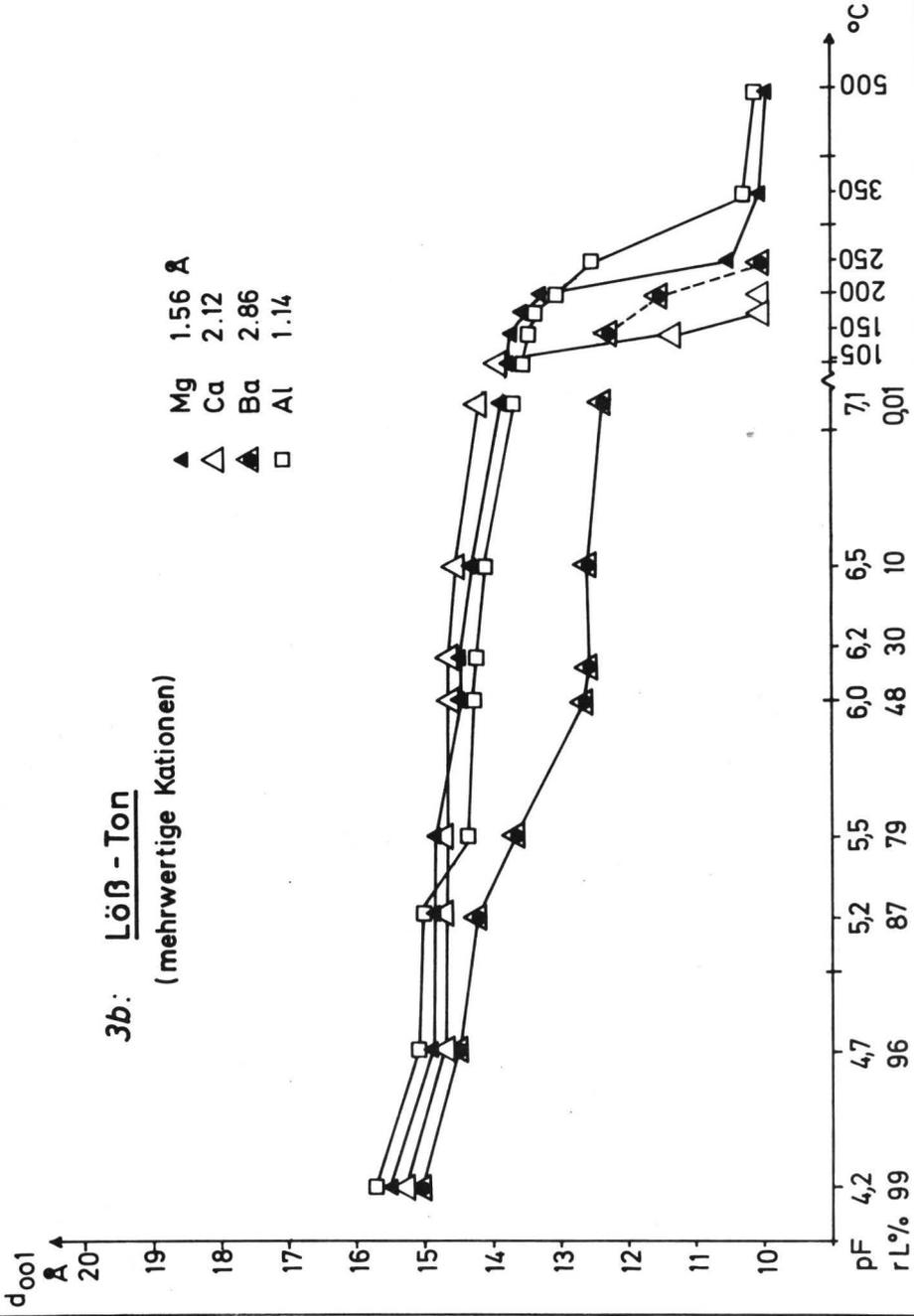
Bei ca. 10-18 % rL, d.h. den von uns gewählten Standard-Bedingungen, liegt der Löß-Expandit-Anteil und der überwiegende Teil des Rendsina-Tones im Kontraktions-Zustand mit Basis-Abständen von 10 Å vor. Montmorillonit Upton ist dagegen auf 12,5 Å aufgeweitet. Erstere würden zur Gruppe der Plio-Expandite, letzterer zu den Pleisto-Expanditen rechnen.

Abb.3: Basis-Abstände als Funktion von  
Kationen-Belegung und H<sub>2</sub>O-Dampfdruck



**3b: Löß - Ton**  
(mehrwertige Kationen)

- ▲ Mg 1.56 Å
- △ Ca 2.12 Å
- ▲ Ba 2.86 Å
- Al 1.14 Å



Bei 30-40 % rL würde dagegen nur der Löß-Ton als Plio-Expandit, die beiden anderen Tone dagegen als Pleisto-Expandite einzustufen sein.

Für die Einstufung der Montmorillonite nach ihrem Kontraktionsverhalten dürfte der K-Belegungs-Test bei verschiedenen Wasserdampf-Drücken zunächst ausreichend sein. Es sollte jedoch auch ein Blick auf das Aufweitungs-Verhalten bei Belegung mit stärker expandierend wirkenden 2-wertigen Ionen gerichtet werden.

Die Aufweitung der Montmorillonite mit Glycerin wird hier nicht behandelt. Doch interessiert die Aufweitung durch H<sub>2</sub>O-Einlagerung bei Belegung mit 2-wertigen Ionen.

Bei früheren Untersuchungen über die Abhängigkeit des Aufweitungs-Verhaltens des Löß-Ton-Gemisches von verschiedenen eingestellten K/Ca-Belegungs-Zuständen konnten wir (7) auf die unterschiedlichen Aufweitungs-Tendenzen der einzelnen montmorillonitischen Mischungs-Partner hinweisen. Eine diagnostische Auswertung dieses Verhaltens war jedoch nicht möglich, da die Untersuchungen bei konstanter rL (40 %) durchgeführt wurden. Es hatte sich gezeigt, daß möglicherweise dem Ca (bzw. anderen mehrwertigen Ionen) insofern eine diagnostische Bedeutung zukommen könnte, als diese Ionen bei bestimmten Dampfdruck-Gleichgewichten eine differenzierte Aufweitung der einzelnen Expandit-Formen auf 1, 2 und mehr Wasser-Molekül-Schichten verursachen.

Unter den in der vorliegenden Arbeit miteinander verglichenen mehrwertigen Kationen kann im System Montmorillonit-H<sub>2</sub>O, lediglich dem in der Mitte stehenden Ca-Ion ein geringer diagnostischer Wert beigemessen werden. Bei den übrigen zeigt der Aufweitungs-Effekt in der betrachteten Präparate-Reihe einen zu irregulären Gang. Zwischen dem minimalen Basis-Abstand des Ca-Montmorillonits von 9,5 Å und der 2 Wasser-Schichten entsprechenden Aufweitungs-Stufe 2 von 15,2 Å zeichnet sich kein weiterer diskreter Aufweitungs-Sprung ab.

Die Grenz-Dampfdrücke, bei denen die Ca-Tone die Einlagerung der 2. Wasser-Molekül-Schicht beginnen und beenden, sind in Abb. 5 neben den Grenz-Werten für das K (1 Wasser-Molekül-Schicht) aufgetragen.

Es zeigt sich: Bei den H<sub>2</sub>O-Dampf-Drücken (10 und 30 % rL), die für den K-Kontraktions-Test vorgeschlagen waren, sind alle hier untersuchten aufweitbaren Dreischicht-Tonminerale — auch die Vermiculite (Hemiexpandite, Oligo-Expandite) des Löß-Tons — bei Ca-Belegung bereits voll auf 2 Wasser-Molekül-Zwischenlagen aufgeweitet.

Aufweitungs-Stufe der:	30°/o rL		10°/o rL		115°C	
	K	Ca	K	Ca	K	Ca
Löß-Dreischicht-Tonminerale	0	2	0	2	0	1,5 W
Rendsina-Montmorillonit	1	2	0	2	0	1
Lagerstätten-Montmorillonit	1	2	1	2	0	1

Somit ist das Ca im Vergleich zum Mg besser geeignet, um an Tonwasser-Präparaten den qualitativen und quantitativen Nachweis vorhandener quellbarer Dreischicht-Tonminerale zu gestatten.

Die ausgeprägte, über einen breiten pF-Bereich hinweg stabile diagnostische Spanne zwischen der Aufweitungs-Wirkung des K und Ca festigt frühere Aussagen über das Quellungs-Verhalten der 3 Tone bei K-Ca-Mischbelegung (12). Die damals bei unkontrollierter Luftfeuchte (ca. 40%) gewonnenen Aussagen haben aufgrund der in der vorliegenden Arbeit angestellten Beobachtungen Gültigkeit für den Bereich 30-70% rL erlangt. Seinerzeit wurde festgestellt, daß die Kontraktion von aufweitbaren Dreischicht-Tonmineralen durch K schon bei 40-60 % K-Belegung abgeschlossen sein kann, während die Expansion durch Ca erst bei 60-90 % Ca-Belegung eintritt. Unterhalb 30% rL wird der zur Kontraktion erforderliche K-Sättigungs-Grad und oberhalb 70% rL der zur Expansion erforderliche Ca-Sättigungs-Grad wesentlich erniedrigt.

#### 4.3.2.2 Basis-Abstände.- Höhe der Aufweitungs-Stufen.

Bei früheren Untersuchungen an natürlichen Gemischen von Dreischicht-Tonmineralen aus Böden, besonders Löß-Böden, wurde beobachtet, daß bei den aus Pleisto-Expanditen bestehenden Mischanteilen besonders bei Ca-Belegung größere Basis-Abstände in den vergleichbaren Aufweitungs-Stufen auftreten als bei den Plio-, Oligo- und Hemiexpandit-Anteilen ("Boden-Montmorillonite" und Vermiculite). Man vergleiche hierzu Tab.1! Inwieweit sich hieraus diagnostische Möglichkeiten ergeben, kann anhand von Tab. 6 geprüft werden. Darin sind die aus den Aufweitungs-Kurven zu entnehmenden Dicken (Durchschnitts-Dicken) einer einzelnen Wasser-Molekül-Schicht zusammengestellt:

Tab.6: Durchschnittlicher Aufweitungs-Betrag, der Einlagerung einer Wassermolekül-Schicht entsprechend (1. bzw. 1.u.2. Schicht), in Å.

	Montmorillonit Upton	Montmorillonit Rendsina	Dreischicht-Tonminerale Löß
minimaler Basis-Abstand in Å	9,5	9,7	10,0
Li	3,0	2,75	2,35
Na	2,85	2,35	2,05
K	2,6	2,3	?
NH <sub>4</sub>	2,7	2,3	?
Cs	2,9	2,6	2,1
Mg	2,85	2,6	2,2
Ca	2,9	2,6	2,3
Ba	2,9	2,7	2,5
Al	3,0	2,8	2,1

Abb.4 : Grenzwerte der wasserdampf-Spannung für den Übergang vom minimalen Basis-Abstand auf Aufweitungs-Stufe 1 (1 H<sub>2</sub>O-Molekül-Schicht, 12,1 → 12,6 Å )

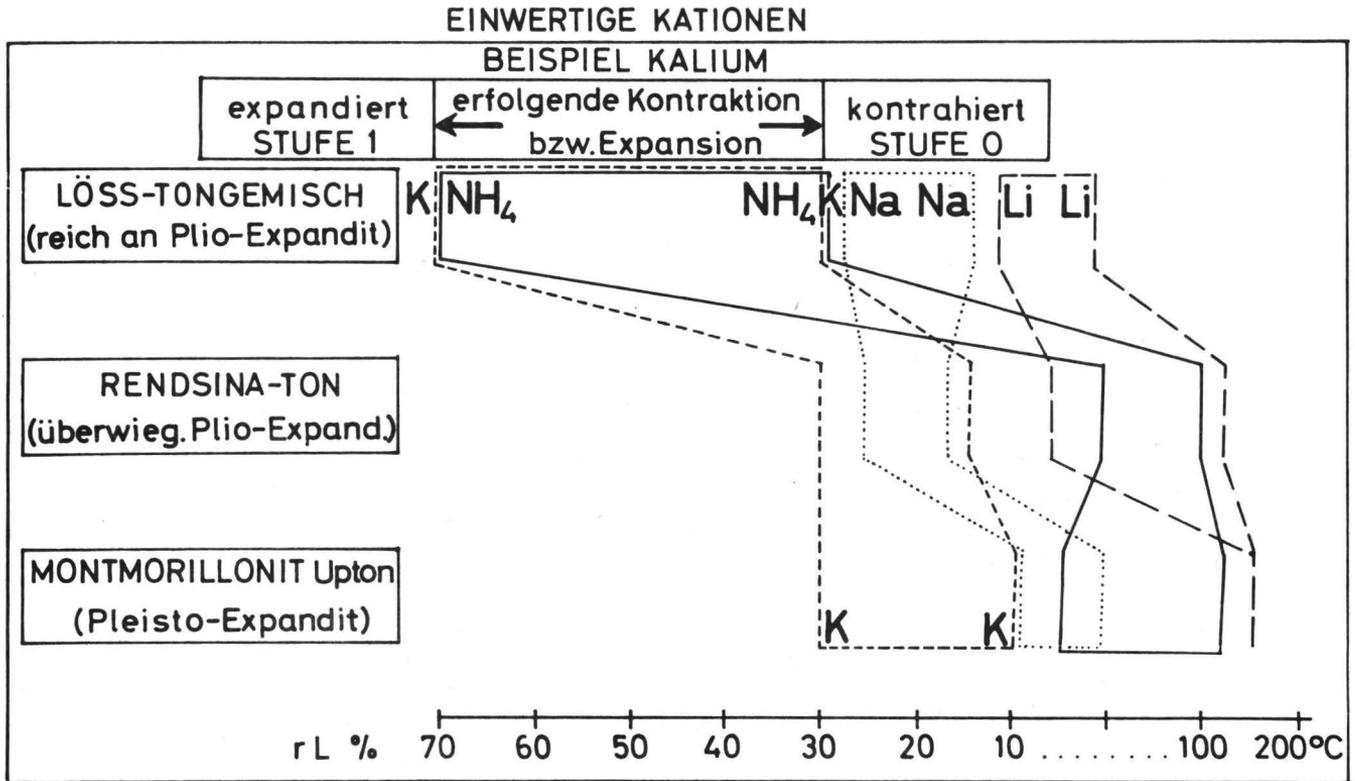
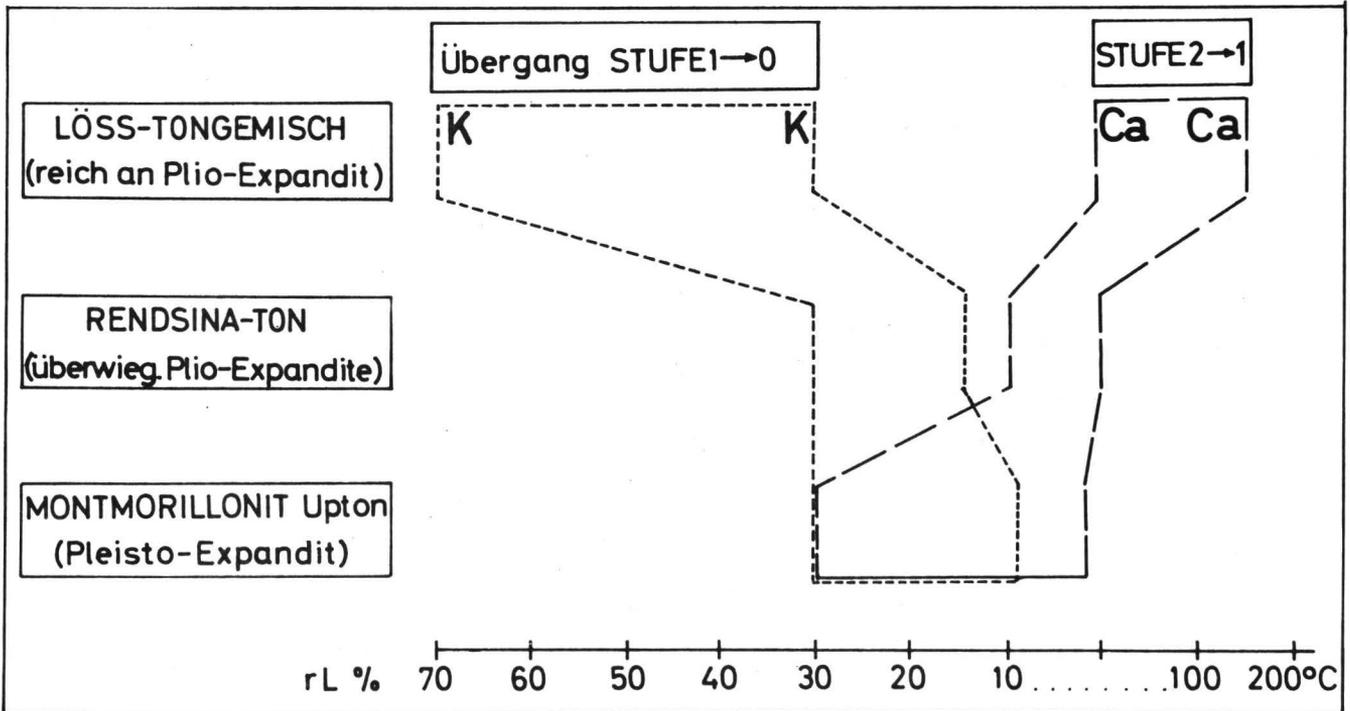


Abb.5 : Grenzwerte der Wasserdampf-Spannung für den Übergang

1 → 2 Wasser-Molekül-Schichten bei Ca-Belegung (Stufe 2 → 1 )

0 → 1 Wasser-Molekül-Schichten bei K -Belegung (Stufe 1 → 0 )



Die durchschnittliche Abstands-Vergrößerung durch Einlagerung einer Wasser-Molekül-Lage sinkt erwartungsgemäß vom Lagerstätten-Montmorillonit (Pleisto-Expandit) zum Löß-Montmorillonit-Anteil hin ab und zwar gleichsinnig bei allen Ionen-Belegungs-Zuständen. In den Basis-Abständen wirkt sich das deutlich erst bei Einlagerung der 2. Wasser-Schicht aus (Ca-Belegung: 15,35—14,9—14,55 Å).

Innerhalb der Ionen-Reihe ist erwartungsgemäß vom Li zum K ein Abfall und vom K zum Cs wieder ein Ansteigen zu verzeichnen. Die 2-wertigen Ionen verhalten sich untereinander gleich, zum Al hin steigt der Betrag wieder an. Beim Löß sind die scheinbaren Abstände z.T. kleiner als zulässig. Das liegt u.a. an der ungenauen Bestimmbarkeit der minimalen und maximalen Basis-Abstände, die eine Folge des Gemisch-Charakters aus zu verschiedenartigen Dreischicht-Tonmineralen ist.

## 5 Z U S A M M E N F A S S U N G

Die Fraktionen  $< 0,6 \mu$  von Montmorillonit Upton und von montmorillonithaltigen Tönen aus einem Oberkreide-Rendsina-AC-Horizont und einem Kalk-Löß werden mit Li, Na, K, NH<sub>4</sub>, Cs, Mg, Ca, Ba und Al belegt. Die orientierten Ton-Präparate für die Röntgen-Beugungs-Analyse (RBA) werden mit Wasserdampf-Partialdrücken entsprechend pF 4,2 - 7,1 ins Gleichgewicht gesetzt. Es werden die den Wasserdampf-Drücken entsprechenden Aufweitungs-Stufen (Gleichgewichts-Basisabstände) der aufweitbaren Dreischicht-Tonminerale gemessen. Darüber hinaus wird der Bereich höherer Temperaturen bis zur vollständigen Kontraktion durch Kombination von Differential-Thermo-Analyse (DTA) und RBA untersucht.

Einlagerung und Abgabe von Zwischenschicht-Wasser sind bis zu einer kritischen Temperatur von 200-350 °C für die kleineren Kationen und von 350-500 °C für die größeren Kationen hysteresefrei. Die DTA-Diagramme lassen mit ihren Dehydratations-Zacken drei Stufen der Wasser-Bindung bei 200, 150 und 115 °C erkennen:

1. Ionen-Hydratations-Wasser (nur bei Lithium und den mehrwertigen Ionen),
2. Zwischenschicht-Adsorptions-Wasser (fehlend bei den

bei 150 ° C bereits kontrahierenden Ionen K und Na, vorhanden bei den mehrwertigen Kationen und  $\text{NH}_4$  und Cs, die infolge ihrer Größe den Zwischenschicht-Raum aufgeweitet halten),

### 3. Interkristallin-Wasser.

Die drei miteinander verglichenen Tone lassen sich in eine Reihe zunehmender Elementar-Ladung und zunehmenden isomorphen Ersatzes in der Tetraeder-Schicht anordnen: I Montmorillonit Upton (Pleisto-Expandit), II Rendsina-Montmorillonit (Plio-Expandit) und III Löß-Montmorillonit (vorwiegend Plio-Expandit). Im pF-Bereich 4,2-7,1 lagern nur I und II drei Wasser-Molekülschichten ein. Bei der Einlagerung der zweiten Schicht bestehen kaum Unterschiede. Von diagnostischer Bedeutung ist besonders die Einlagerung der ersten Wasser-Molekülschicht. In der Reihenfolge Li - Na - K und I - II - III steigen die Gleichgewichts-Dampfdrücke, bei denen Kontraktion eintritt. Besondere diagnostische Bedeutung für die Unterscheidung der Montmorillonit-Typen hat das Kalium. Bei K-Belegung liegen die kritischen (Kontraktions-) Dampfdrücke am weitesten auseinander. Als diagnostisch wichtige Dampfdrücke empfehlen sich die den relativen Luftfeuchten von 30 und 10 % entsprechenden Werte. Der Vergleich der Kontraktions-Wirkung von K- und  $\text{NH}_4$ -Ionen bietet ebenfalls diagnostische Möglichkeiten. Bei I und II, die vorwiegend durch oktaedrischen isomorphen Ersatz gekennzeichnet sind, wirkt  $\text{NH}_4$  schwächer kontrahierend als K. Bei III gleichen sich K und das größere, nicht in die Sechser-Ringe der Si-Tetraeder passende  $\text{NH}_4$ .

Für den Aufweitungs-Test im System Ton/Wasserdampf eignet sich besonders das Ca-Ion. Bei den angegebenen diagnostischen rL-Werten bewirkt es, daß bei allen aufweitbaren Dreischicht-Tonmineralen (also einschließlich Vermiculiten) die 2. Wasser-Molekülschicht eingelagert ist. Eine Unterscheidung der drei Montmorillonit-Typen I, II und III ist auch aufgrund der Zwischenschicht-Dicken nach Einlagerung von ein oder zwei Wassermolekülschichten möglich. Die Dicke nimmt von I nach III ab, z.B. fallen die Basis-Abstände bei Ca-Belegung und zwei Wasser-Molekülschichten von 15,35 (I) auf 14,55 (III) ab. In der Ionen-Reihe Li -

K ist ebenfalls ein Abfall der Zwischenschicht-Dicken zu verzeichnen.

## 6 L I T E R A T U R

- 1 Cornet, I.: Expansion of Montmorillonite, J. chem. Phys. 18, 623-626 (1950)
- 2 Black, C.A. (Ed.): Methods of Soil Analysis, Series Agronomy 9, 671-698, American Soc. Agronomy, Madison, Wisc., USA, 1965
- 3 Bradley, W.F., Grim, R.E., u. Clark, G.L.: Behaviour of Montmorillonite on Wetting, Z. Kristallogr. 97, 216-222 (1937)
- 4 Dümmler, H., u. Schroeder, D.: Zur qualitativen und quantitativen röntgenographischen Bestimmung von Dreischicht-Tonmineralen in Böden, Z. Pflanzenernähr. Bodenkunde 109, 35-47 (1965)
- 5 Ehlers, W., Meyer, B., u. Ulrich, B.: The Potassium Exchange Curve of the Soil, Potash Review, Potash Institute Berne, Subj. 4, Soil Science, 39-th suite, 1-22, -1-12 (1967)
- 6 Ehlers, W., Meyer, B., u. Scheffer, F.: K-Selektivität und Fraktionierung des Austauschkaliums, Z. Pflanzenernähr. Bodenkunde 117, 1-29 (1967)
- 7 Ehlers, W., Gebhardt, H., u. Meyer, B.: K-Austausch und kristallographisches Verhalten der Dreischicht-Tonminerale, Z. Pflanzenernähr. Bodenkunde 117, 29-53 (1967)
- 8 Ehlers, W., Gebhardt, H., u. Meyer, B.: Untersuchungen über die positionsspezifische Bindung des Kaliums an Illit, Montmorillonit und Humus, Z. Pflanzenernähr. Bodenkunde 119, 173-186 (1968)
- 9 Emerson, W.W.: The Swelling of Na-Montmorillonite due to Water Adsorption, Austral. J. Soil Res. 1, 130-143 (1963)
- 10 Emerson, W.W.: The Swelling of Ca-Montmorillonite due to Water Adsorption, I u. II, J. Soil Sc. 13, 31-45 (1962)
- 11 Fölster, H., Meyer, B., u. Zimmermann, H.: Untersuchungen über die Teilchenmobilität in kohärenten Bodenmassen, Scheffer-Festschrift, Institut f. Bodenkunde Göttingen, von-Siebold-Str. 4, 1964, 1-40
- 12 Gebhardt, H., Ehlers, W., u. Meyer, B.: Kristallographisches Verhalten von Kaolinit, Illit und Montmorillonit in Abhängigkeit von der K-Ca-Belegung, Z. Pflanzenernähr. Bodenkunde 119, 187-197 (1968)

- 13 Greene-Kelly, R.: Interpretation of D.T.A.-Diagrams: The Low Temperature Endothermic Peak, Clay Minerals Bulletin 2, 79-85 (1953)
- 14 Greene-Kelly, R.: The Identification of Montmorillonoids in Clays, J. Soil Sc. 4, 233-237 (1953)
- 15 Greene-Kelly, R.: Irreversible Dehydration in Montmorillonite II, Clay Minerals Bulletin 2, 52-62 (1953)
- 16 Greene-Kelly, R.: Irreversible Dehydration in Montmorillonite I, Clay Minerals Bulletin 1, 221-227 (1952)
- 17 Hajek, B.F., u. Dixon, J.B.: Desorption of Glycerol from Clays as a Function of Glycerol Vapor Pressure, Soil Sc. Soc. America Proceed. 30, 30-34 (1966)
- 18 Hendricks, S.B., Nelson, R.A., u. Alexander, L.T.: Hydration Mechanism of the Clay Mineral Montmorillonite Saturated with Various Cations, J. Americ. Chem. Soc. 62, 1457-1464 (1940)
- 19 Koltermann, D.W., u. Truog, E.: Determination of fixed Soil Potassium, Soil Sc. Soc. America Proceed. 17, 347-351 (1953)
- 20 MacEwan, D.M.C.: Montmorillonite Minerals, in Brown (Ed.): The x-Ray Identification and Crystall Structures of Clay Minerals, Mineral Soc. London, 1961
- 21 Mering, J.: On the Hydration of Montmorillonite, Transact. Faraday Soc. 42B, 205-219 (1946)
- 22 Mooney, R.W., Keenan, A.G., u. Wood, L.A.: Adsorption of Water Vapour by Montmorillonite, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1367-1374 (1952)
- 23 Norrish, K., u. Quirk, J.P.: Crystalline Swelling of Montmorillonite, Use of Electrolytes to Control Swelling, Nature 173, 255-256 (1954)
- 24 Olphen, H. van: Thermodynamics of Interlayer Adsorption of Water in Clays, J. Colloid Sc. 20, 822-837 (1965)
- 25 Orchiston, H.D.: Adsorption of Water Vapour 2, Clays at 25°C, Soil Sc. 78, 463-480 (1954)
- 26 Rinz, A.A., u. MacEwan, D.M.C.: Interlamellar Sorption of Mixed Liquids by Montmorillonite: The System Montmorillonite-Acetone-NaCl, Kolloidzeitschr. 155, 134-135 (1957)
- 27 Schofield, R.K.: The pF of Water in Soil, Transact. 3rd Internat. Congr. Soil Sc. 2, 37-48 (1935)
- 28 Shainberg, I., u. Kemper, D.W.: Hydration Status of Adsorbed Cations, Soil Sc. Soc. America Proceed. 30, 707-713 (1966)

- 29 Scheffer, F,  
Meyer, B., u.  
Fölster, H.: Zur Diagnostik und Systematik von Dreischichttonmineralen in Böden und pedogenen Sedimenten, Chemie d. Erde 21, 210-238 (1961)
- 30 Schwertmann, U.: Der Mineralbestand der Fraktion  $\leq 2 \mu$  einiger Böden aus Sedimenten und seine Eigenschaften, Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde 95, 209-227 (1961)
-

