

TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN FEINFRAKTIONEN DER RINGVERSUCHSPROBE „TON STOOB“

Jörn Kasbohm¹, Jamal Tarrah² und Karl-Heinz Henning¹

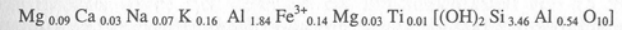
¹ Institut für Geologische Wissenschaften, Universität Greifswald, Friedrich-Ludwig-Jahnstr. 17a, 17487 Greifswald

² Niedersächsische Forstliche Versuchsanstalt, Grätzelstr. 2, 37079 Göttingen

Kurzfassung

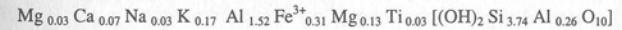
Als eine weitere Möglichkeit zur Verifizierung der mittleren chemischen Zusammensetzung der einzelnen Mineralgruppen für den Einsatz einer modifizierten CIPW-Norm erfolgte eine erste Charakterisierung an der Fraktionen < 2 µm sowie < 0.2 µm der Ringversuchsprobe „Ton Stobb“ mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

Beidellit ist als hyp- bis idiomorphe Blättchen und vereinzelt auch als kurze Latten ohne deutliche Quellungsmerkmale wie Einrollungen oder Fähnchen ausgebildet. Die Elektronenbeugungsbilder weisen auf eine weitgehend turbostratische Anordnung der Schichten zueinander hin. Mittels TEM-EDX wurde für Beidellit eine mittlere Mineralformel ermittelt:



Kaolinit (kleine Blättchen in typischer pseudohexagonaler Ausbildung) liegt meistens als Aggregatverband vor. Die EDX-Spektren von Kaolinit dokumentieren auch signifikant adsorptiv gebundene Anteile an S, Cl und Na.

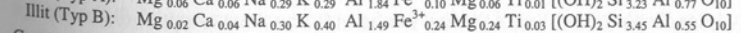
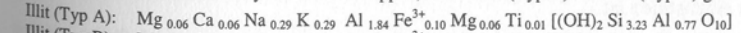
Untergeordnet wurden in der Fraktion < 0.2 µm auch idiomorphe, lattenförmige Partikel analysiert, die als Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen mit einem mittleren illitischen Schichtanteil von 30 – 40 % diskutiert werden (anhand der Definition von Illit und Montmorillonit in derartigen Wechselagerungen nach SRODON et al., 1992). Ferner kann eine noch nicht näher klassifizierbare weitere dioktaedrische Struktur ausgehalten werden. Diese bislang noch nicht näher klassifizierbare Struktur mit zumeist turbostratischer Ordnung weist laut TEM-EDX folgende mittlere chemische Zusammensetzung auf:



Sie wird vorerst hilfsweise als 50:50 Übergangsstruktur Montmorillonit/Beidellit bezeichnet.

Die aus den röntgenographischen Untersuchungen von OTTNER et al. (2000) zu erwartenden illitischen Phasen wurden ebenfalls per TEM-EDX als eine der Hauptphasen detektiert. In ihrer chemischen Zusammensetzung entsprechen diese Partikel der Mineralgruppe Illit gemäß dem IMA-Regelwerk für Glimmer (RIEDER et al. 1998). Sie sind als xenomorphe Blättchen mit deutlichen Anlösungsmerkmalen ausgebildet. Es wurden mittels Elektronenbeugung 1M- und 2M₁-Polytypen sowie Mischstrukturen dieser beiden Polytypen detektiert.

Die somit prinzipiell als Illit ansprechbare Partikel weisen ein deutliches K-Defizit auf [K << 0.5 bezogen auf (OH)₂O₁₀]. Dies wird in der Zwischenschicht durch Na und vor allem mittels Ca und Mg kompensiert. Eine Typisierung der ermittelten Mineralformeln über ein ternäres Koordinatensystem „Si^{IV} – Zwischenschichtladung – K+Na“ differenziert diese Analysen in zwei Gruppen, die als Illit (Typ A) und Illit (Typ B) geführt werden.



Generell höhere Mg- und Al-Mengen kennzeichnen den Illit (Typ A) gegenüber Illit (Typ B). Dabei ähnelt Illit (Typ A) in seiner Zusammensetzung einem dioktaedrischen Vermikulit. Eine Betrachtung der ermittelten Mineralformeln für die Illit (Typ B)-Partikel anhand der Illit- und Montmorillonit-Charakterisierung in Anlehnung an SRODON et al. (1992) indiziert für Illit (Typ B) auch die Diskussion als IS-Wechselagerung mit einem mittleren Illit-Schicht-Anteil von 80 %.

Der hohe Beidellitanteil, seine extrem geringe Korngröße, das Auftreten von Fe-Beidellit und die Differenzierung der illitischen Phasen implizieren für die Genese des Tons Stobb das zumindest zeitweilige Auftreten pedogener Prozesse (Paläoboden?).

Einleitung

Die Fraktion < 2 µm der Tonprobe Stoob wird auf Initiative von OTTNER et al. (2000) gegenwärtig im Rahmen eines Ringversuches für röntgendiffraktometrische Vorarbeiten einer Quantifizierung verschiedentlich untersucht. Die generelle Mineralzusammensetzung wird dort für diese Fraktion mit Smectit, Illit, Kaolinit, möglicherweise auch mit Chlorit sowie mit Quarz und in Spuren Kalifeldspat und Plagioklas angegeben. Der Ton Stoob stammt aus dem Tertiär des Oberpullendorfer Beckens (Burgenland).

Durch die Einzelpartikelanalyse kann die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) in Verbindung mit der Elementverteilungsbestimmung per EDX die Variabilität des Tonmineralbestandes bis hin zur Berechnung der Mineralformel für jedes analysierte Partikel erfassen. Damit vermag diese Methodik auch wichtige Informationen zur Identifizierung und Charakterisierung des Tonmineralbestandes zu liefern. Auch zur Quantifizierung des Tonmineralbestandes können TEM-Techniken indirekt beitragen. Angeführt seien hier die Möglichkeit der Verifizierung der nach dem Flächenbezug-Verfahren z.B. nach BISCAYE (1965) erforderlichen mineralspezifischen Korrekturfaktoren (s.a. Tab. 2 in OTTNER et al., 2000) und die Bestimmung der mittleren chemischen Zusammensetzung der in einer Probe enthaltenen einzelnen Tonmineralgruppen als Grundlage für den Einsatz von CIPW-Berechnungsmethoden (TARRAH & KASBOHM, 2002).

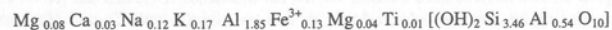
Methodik

Zur elektronenmikroskopischen Identifizierung und Charakterisierung des Tonmineralbestandes in den Fraktionen < 2 µm und < 0.2 µm wurde ein Transmissionselektronenmikroskop JEOL JEM1200 mit LaB₆-Kathode bei 120 kV eingesetzt. Die unmittelbare TEM-Probenpräparation sowie die Messungen verliefen unter den gleichen aufnahmetechnischen Bedingungen und Prinzipien, wie sie in KASBOHM et al. (1998) bereits beschrieben wurden.

Einzelkorn-Charakterisierung

Die Auswertung der Einzelkornanalytik erfolgte hinsichtlich Morphologie (nach HENNING & STÖRR, 1986), unter häufiger Einbeziehung der Elektronenbeugung zur Beschreibung von Kristallinität und Polytypie (nach ZÖLLER, 1992) und der Auswertung der EDX-Punktanalysen (in Anlehnung an KÖSTER, 1977).

Besondere Aufmerksamkeit wird einer nachvollziehbaren Verfahrensweise der Interpretation der jeweiligen ermittelten Mineralformel gewidmet. Es ist z.B. ein Entscheidungsschema zu entwickeln, ob ein blättchenförmiges Partikel mit nachfolgender Mineralformel (ein offensichtlich dioktaedrisches Tonmineral)



als Illit, Beidellit oder als eine Wechsellagerung z.B. aus Illit-Smectit (IS) oder Smectit-Vermikult (SV) einzustufen ist.

Illit: Im IMA Mica Report (1998) wird für den häufig „oft verschwommenen“ Gebrauch des Mineralnamens Illit eine Empfehlung zur Nutzung der Bezeichnung Illit als Namen einer Mineralgruppe ausgesprochen. Diese Mineralgruppe soll sich von der Mineralgruppe Glaukonit wie folgt unterscheiden:

Repräsentative Mineralformel:	$\text{K}_{0.65} \text{Al}_{2.0} [(\text{OH})_2 \text{Si}_{3.35} \text{Al}_{0.65} \text{O}_{10}]$
Zwischenschicht:	$0.6 \leq x+y \leq 0.85$
Oktaederschicht:	$\frac{v_{\text{R}^{2+}}}{(v_{\text{R}^{2+}} + v_{\text{R}^{3+}})} \leq 0.25$
	$\frac{v_{\text{Al}}}{(v_{\text{Al}} + v_{\text{Fe}^{3+}})} \geq 0.60$

Während die oben angegebene Tetraederbesetzung annähernd dem IMA-Regelwerk noch entspricht, die Besetzung der Oktaederschicht beiden IMA-Vorgaben vollständig folgt, liegt jedoch bei der Zwischenschicht-Zusammensetzung der obigen Beispiel-Mineralformel ein gravierender Widerspruch zu den IMA-Regeln vor.

IS-Wechsellagerung: Die Grundlage dafür bieten die Betrachtungen von ŚRODON et al. (1992) zu diversen Parametern bei Illit-Smectit-Wechsellagerungen. Die von ihnen erfassten chemischen Analysen von solchen Wechsellagerungen dokumentieren eine enge Korrelation des Smectit-Schichtanteils mit dem Al-Gehalt in der Tetraederschicht sowie einen noch stärkeren linearen Zusammenhang mit den sogenannten ‚fixen‘ Kationen (K, Na) aus der illitischen Komponente. Somit kann aus dem Al^{IV}-Anteil, der in Anlehnung an KÖSTER (1977) ermittelten Mineralformel, der Anteil der smectitischen bzw. illitischen Schichten in einer Illit-Smectit-Wechsellagerung (IS) abgeschätzt werden (Formel 1, 2).

$$S\% = 100.4 x^2 - 213 x + 109 \quad (R^2 = 0.9982) \quad [1]$$

$$\text{MLXX} = 100 - S\% \quad [2]$$

Legende:

S% - Smectit-Schichtanteil in der IS-Wechsellagerung; x - Al-Menge in der Tetraederschicht;
MLXX - Illit-Schichtanteil in der IS-Wechsellagerung (z.B. ML20: 20 % illitische Schichten in der IS-Wechsellagerung)

Für das obige Beispiel würde sich demnach ein Illit-Schichtanteil von 65 % ergeben (= ML65), wenn eine IS-Wechsellagerung vorliegen würde. ŚRODON et al. (1992) postulieren aus ihren angeführten IS-Wechsellagerungsanalysen ferner eine Schichtladung für Illit mit 0.89 und für Montmorillonit von 0.4. Dies wiederum ermöglicht die Überprüfung der Plausibilität z.B. der obigen Mineralformel hinsichtlich einer möglichen IS-Wechsellagerung. Im positiven Falle einer solchen Wechsellagerung müsste die Zwischenschichtladung 0.73 betragen (Formel 3).

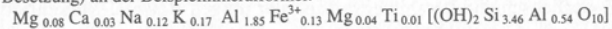
$$\text{XII}_{\text{sol}} = (0.89 * \text{MLXX} + 0.4 * S\%) / 100 \quad [3]$$

$$\text{FIX}_{\text{min}} = 0.89 * \text{MLXX} \quad [4]$$

Die tatsächliche Zwischenschichtladung beträgt im Beispiel jedoch nur 0.51. Die Einführung eines Parameters FIX_{min} (Formel 4) kann ein zusätzliches Argument zum Pro bzw. Contra zur IS-Wechsellagerung begründen. Er beschreibt die erforderliche Mindest-Menge an K+Na, um die vermutete Menge an Illit (entsprechend dem Wert MLXX) zu gewährleisten. Das obige Beispiel müsste demnach, statt der vorhandenen Summe an Kalium und Natrium von 0.29, die doppelte Menge enthalten (0.58), um nach ŚRODON et al. (1992) als IS-Wechsellagerung mit einem Illit-Schichtanteil von 65 % eingestuft werden zu dürfen.

Für SV-Wechsellagerungen sind ähnliche Vorbetrachtungen wie für IS-Strukturen noch nicht publiziert. Hilfsweise wird aus der obigen Herangehensweise das Formelwerk adaptiert (Fazit siehe Tab. 1). Im Vergleich zu diesen Fallstudien (Tab. 1) zeigt sich bereits die Zwischenschichtladung der Beispielmineralformel mit 0.51 für alle Varianten als zu gering (Vergleich mit Parameter XII_{sol}). Somit wäre an dieser Stelle die untersuchte Phase nicht als eine Wechsellagerungsstruktur zu betrachten. Es verbleibt somit für die Beispiel-Mineralformel nur die Typisierung als Beidellit. Diese Einstufung ist lediglich eine Indikation, die nun z.B. durch spezielle röntgendiffraktometrische Verfahren gezielt verifiziert werden könnte.

Tab. 1. Ableitung von Abgrenzungsparametern Schichtanteil, XII_{soil} und FIX_{min} zur Differenzierung von Mineralformeln, inwieweit monomineralische Phasen oder Wechsellagerungen (IS, SV) vorliegen (vollständig dioktaedrische Besetzung) an der Beispielformel:



	Wechsellagerungstyp			
	Illit-Smectit		Smectit-Vermikulit	
	I	S	S	V
Voraussetzungen / Annahmen				
Zwischenschichtladung	0.89	0.40	0.40	0.80
Al ^{IV} -Gehalt	0.85	0.05	0.05	0.80
Abschätzung				
Schichtanteil (in %)	65	35	20 - 30	70 - 80
Parameter XII_{soil}	0.73		0.7	
Parameter FIX_{min}	0.58		~ 0.4	

Erläuterungen:

Beispiel: Zwischenschichtladung = 0.51, $K+Na = 0.29$

XII_{soil} - zu erwartende Zwischenschichtladung, FIX_{min} - zu erwartende Mindestsumme an K und Na;

Annahmen für Illit und Smectit in Anlehnung an SRODON et al. (1992); bei Vermikulit eine mittlere Summe für $K+Na$ in Höhe von 0.5 angenommen (abgeleitet aus Mineralformel Illit-Typ A Chemotyp „dioktaedrischer Vermikulit“, s. Ergebnisse)

Zuverlässigkeit der TEM-EDX-Messungen

Gegenüber EDX-Messungen im Rasterelektronenmikroskop (SEM) sind solche Messungen im TEM nahezu nicht mit Matrixeffekten des ausgewählten Partikels behaftet. Die Quantifizierung der TEM-EDX-Analysen ist daher auch standardlos möglich. Durch den feineren Elektronenstrahl und vor allem der sehr geringen Partikelhöhe wird im Vergleich zur SEM ein wesentlich reduziertes geringeres Volumen angeregt. Messungen ergaben ein mittleres Anregungsfeld von < 100 nm im Durchmesser. Aufgrund dieses kleinen Durchmessers der angeregten Anregungsfläche fehlen jedoch auch geeignete Tonmineralstandards, die eine homogene Zusammensetzung im Bereich von 100 nm gewährleisten. Bei systematischen Wiederholungsmessungen an thermisch stabilen Partikeln von dioktaedrischen Phasen (Glimmer, Smectit) wird z.B. in der dann jeweils nach KÖSTER (1977) abgeleiteten Mineralformel für Si eine relative Standardabweichung von < 5 % (i.d.R. < 1 %) erreicht. Für Alkali- und Erdalkalielement-Angaben in solchen Mineralformeln ist jedoch von einer relativen Standardabweichung von bis zu 20 % auszugehen. Dies wird auch durch die zumeist geringeren Intensitäten und niedrigere Empfindlichkeit dieser Elemente z.B. gegenüber Si und Al verursacht. Gerade bei der Angabe der Konzentrationen von Alkali- und Erdalkali-Elementen ist in der Summation aller analysierten Partikel einer Mineralgruppe die naturgemäß erheblich höhere natürliche Variabilität der Besetzung der Zwischenschichten zu beachten.

Kaolinit zeigt sehr starke Strahlungsschäden in deren Begleitung ein signifikanter Verlust an Al zu beobachten ist. Daher erfolgen keine Mineralformelangaben zu Kaolinit.

Ergebnisse

Die TEM-EDX-Mineralanalysen der einzelnen erfassten Partikel wurden in Anlehnung an KÖSTER (1977) zu Mineralformeln konvertiert (auf 22 Ladungen je Formeleinheit bezogen). Lediglich zwei Partikel wurden dabei als Fe-reicher Montmorillonit typisiert. Insgesamt lassen sich smectitische und illitische Phasen wie folgt gruppieren (Tab. 2, 3):

Smectitische Phasen:

- (i) Beidellit (Fe-arm und Fe-reich)
- (ii) Nomenklatorisch unklare dioktaedrische Tonmineralstruktur (hilfsweise als 50:50-Übergangsstruktur Montmorillonit-Beidellit bezeichnet)
- (iii) Illit-Smectit-Wechsellagerungen mit Montmorillonit-Schichtanteilen von 10–50%

Illitische Phasen:

- (iv) Illit (Typ A) – Chemotyp „dioktaedrischer Vermikulit“
- (v) Illit (Typ B) – Chemotyp „Illit-Smectit-Wechsellagerung mit Illit-Schichtanteilen von 60 – 90 %

Beidellit

Es treten insbesondere in der Fraktion < 0.2 µm feine Blättchen (Durchmesser << 0.5 µm) mit hyp- bis idiomorphem Umriss auf. Elektronenbeugung dokumentiert bei diesen Partikeln eine turbostratische Anordnung der Schichten zueinander (Abb. 1). Auch in der chemischen Zusammensetzung heben sich diese Partikel hervor – der Si^{IV}-Wert liegt bei 3.5 und die Zwischenschichtladung reicht nicht aus, um eine IS-Wechsellagerung zu begründen. Somit werden solche Partikel als Beidellit betrachtet. Im Falle eines Fe^{VI}-Gehaltes in der Oktaederschicht von > 0.3, werden diese Beidelite als Fe-Beidellit geführt. Nontronitische Strukturen (Fe^{VI} > 1) sind nicht vertreten.

Tab. 2. Übersicht der nach den TEM-Untersuchungen differenzierten smectitischen Mineralen und Strukturen (Mineralformeln aus partikel-orientierten TEM-EDX-Analysen in Anlehnung an KÖSTER 1977 berechnet)

Beidellit (n = 28)										
$\text{Mg}_{0.09} \text{Ca}_{0.03} \text{Na}_{0.07} \text{K}_{0.16} \text{Al}_{1.84} \text{Fe}^{3+}_{0.14} \text{Mg}_{0.03} \text{Ti}_{0.01} [(\text{OH})_2 \text{Si}_{3.46} \text{Al}_{0.54} \text{O}_{10}]$										
Zwischenschichtladung = 0.47 $n^{\text{VI}} = 2.02$										
	Mg	Ca	Na	K	Al ^{VI}	Fe ^{VI}	Mg ^{VI}	Ti ^{VI}	Si ^{IV}	Al ^{IV}
Minimum	0,01	0,00	0,00	0,05	1,55	0,02	0,00	0,00	3,31	0,38
Maximum	0,15	0,11	0,32	0,37	2,04	0,27	0,14	0,12	3,62	0,70
Absolute Standardabweichung	0,04	0,03	0,08	0,10	0,12	0,07	0,05	0,03	0,08	0,08
Fe-Beidellit mit Fe ^{VI} > 0.3 (n = 11)										
$\text{Mg}_{0.06} \text{Ca}_{0.07} \text{Na}_{0.09} \text{K}_{0.16} \text{Al}_{1.48} \text{Fe}^{3+}_{0.43} \text{Mg}_{0.08} \text{Ti}_{0.02} [(\text{OH})_2 \text{Si}_{3.44} \text{Al}_{0.56} \text{O}_{10}]$										
Zwischenschichtladung = 0.51 $n^{\text{VI}} = 2.01$										
	Mg	Ca	Na	K	Al ^{VI}	Fe ^{VI}	Mg ^{VI}	Ti ^{VI}	Si ^{IV}	Al ^{IV}
Minimum	0,00	0,02	0,00	0,09	1,11	0,30	0,00	0,00	3,42	0,31
Maximum	0,15	0,16	0,42	0,21	1,66	0,72	0,17	0,11	3,69	0,58
Standardabweichung	0,05	0,04	0,15	0,04	0,16	0,12	0,07	0,04	0,09	0,09

Illit-Smectit-Wechsellagerung mit einem mittleren Illit-Schichtanteil von 40 % * (n = 10)

Chemotyp: $Mg_{0.05} Ca_{0.06} Na_{0.08} K_{0.30} Al_{1.43} Fe^{3+}_{0.33} Mg_{0.18} Ti_{0.01} [(OH)_2 Si_{3.74} Al_{0.26} O_{10}]$
 Zwischenschichtladung = 0.60 $n^{VI} = 1.95$

	Mg	Ca	Na	K	Al ^{VI}	Fe ^{VI}	Mg ^{VI}	Ti ^{VI}	Si ^{IV}	Al ^{IV}
Minimum	0,00	0,00	0,00	0,08	1,18	0,18	0,07	0,00	3,65	0,12
Maximum	0,19	0,12	0,32	0,54	1,57	0,46	0,36	0,06	3,88	0,35
Standardabweichung	0,06	0,04	0,10	0,13	0,12	0,10	0,09	0,02	0,07	0,07

* Zusammenfassung der Analysen mit einem Illit-Schichtanteil von 10 – 50 %

Unbekannte dioctaedrische Phase (n = 15)

Chemotyp: $Mg_{0.03} Ca_{0.07} Na_{0.03} K_{0.17} Al_{1.52} Fe^{3+}_{0.31} Mg_{0.13} Ti_{0.03} [(OH)_2 Si_{3.74} Al_{0.26} O_{10}]$
 Zwischenschichtladung = 0.40 $n^{VI} = 1.99$

	Mg	Ca	Na	K	Al ^{VI}	Fe ^{VI}	Mg ^{VI}	Ti ^{VI}	Si ^{IV}	Al ^{IV}
Minimum	0,00	0,00	0,00	0,04	1,33	0,17	0,08	0,00	3,68	0,18
Maximum	0,11	0,20	0,12	0,34	1,72	0,55	0,20	0,09	3,82	0,32
Standardabweichung	0,04	0,05	0,05	0,09	0,11	0,11	0,04	0,03	0,04	0,04

Tab. 3. Übersicht der nach den TEM-Untersuchungen differenzierten illitischen Mineralen und Strukturen (Mineralformeln aus partikel-orientierten TEM-EDX-Analysen in Anlehnung an KÖSTER 1977 berechnet)

ILLIT (Typ A) (n = 21)

Chemotyp: ähnlich einem **diocctaedrischen Vermikulit**

Chemotyp: $Mg_{0.06} Ca_{0.06} Na_{0.29} K_{0.29} Al_{1.84} Fe^{3+}_{0.10} Mg_{0.06} Ti_{0.01} [(OH)_2 Si_{3.23} Al_{0.77} O_{10}]$
 Zwischenschichtladung = 0.82 $n^{VI} = 2.01$

	Mg	Ca	Na	K	Al ^{VI}	Fe ^{VI}	Mg ^{VI}	Ti ^{VI}	Si ^{IV}	Al ^{IV}
Minimum	0,00	0,00	0,04	0,00	1,55	0,02	0,00	0,00	3,08	0,63
Maximum	0,14	0,19	0,73	0,68	2,01	0,28	0,12	0,04	3,37	0,92
Standardabweichung	0,04	0,05	0,17	0,17	0,11	0,06	0,05	0,01	0,07	0,07

ILLIT (Typ B) (n = 22)

Chemotyp: ähnlich einer **Illit-Smectit-Wechsellagerung** mit einem mittleren Illit-Schichtanteil von 80 % **

Chemotyp: $Mg_{0.02} Ca_{0.04} Na_{0.30} K_{0.40} Al_{1.49} Fe^{3+}_{0.24} Mg_{0.24} Ti_{0.03} [(OH)_2 Si_{3.45} Al_{0.55} O_{10}]$
 Zwischenschichtladung = 0.82 $n^{VI} = 2.00$

	Mg	Ca	Na	K	Al ^{VI}	Fe ^{VI}	Mg ^{VI}	Ti ^{VI}	Si ^{IV}	Al ^{IV}
Minimum	0,00	0,00	0,00	0,14	1,24	0,04	0,12	0,00	3,22	0,36
Maximum	0,06	0,09	0,61	0,83	1,78	0,47	0,39	0,12	3,64	0,78
Standardabweichung	0,02	0,03	0,18	0,18	0,15	0,11	0,07	0,03	0,12	0,12

** Zusammenfassung der Analysen mit einem Illit-Schichtanteil von 60 – 90 %

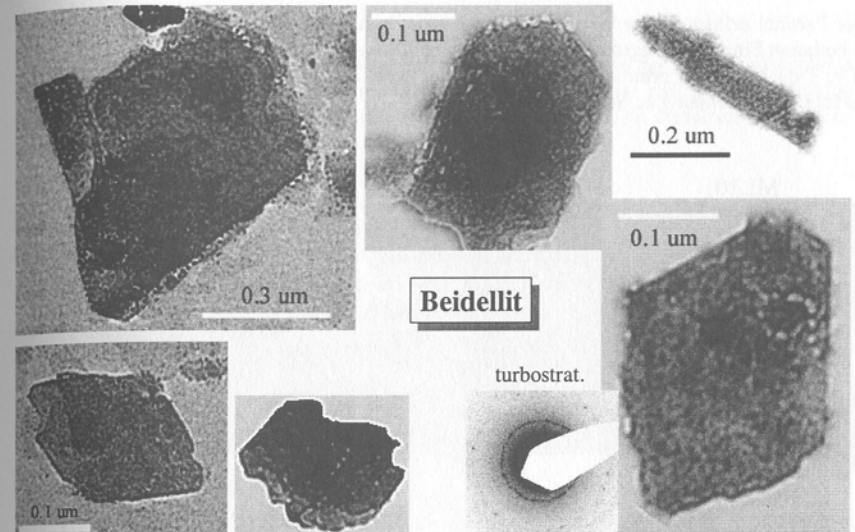


Abb. 1. TEM-Abbildungen von Beidellit (hyp- bis idiomorphe Blättchen, turbostratische Schichtanordnung)

Fe-Beidellit

In der feinen Fraktion < 0.2 µm zeigen sich die als Fe-Beidellit eingestuft Partikel als dünne, sehr transparente Blättchen. Diese sind aber im Gegensatz zum Fe-armen Beidellit nahezu überwiegend xenomorph. Größere Fe-Beidellit-Partikel sind als xenomorphe, blättchenförmige Aggregate von teilweise wolkenartigem Charakter und mit einzelnen morphologischen Quellungsmerkmalen, wie Fähnchen zu erkennen. Der wolkenartige Charakter ist zumeist dann ausgebildet, wenn ein solches Aggregat sich erheblich aus feinsten Partikeln, die zueinander nicht geordnet sind, zusammensetzt.

Unbekannte Phase

Es treten häufig Partikel mit einem Si^{IV}-Wert um 3.75 und montmorillonitischer Zwischenschichtladung auf. Die Oktaederschicht enthält i.d.R. erhöhte Fe-Mengen (um 0.3). Die absoluten Standardabweichungen bei den einzelnen Elementen sind im Vergleich zu den anderen ausgewiesenen Phasen sehr gering (Tab. 2). Lediglich Al^{VI} und Fe^{VI} zeigen erhöhte Werte. Dies ist aber dadurch bedingt, dass keine Trennung zwischen Fe-reichen und Fe-armen Varietäten durchgeführt wurde. Morphologisch handelt es sich zumeist um xenomorphe bis wolkenartige Aggregate. Bislang konnte diesen Parametern keine monomineralische Phase entsprechend der zulässigen Nomenklatur zugeordnet werden. Die ermittelte mittlere Mineralformel ähnelt dem Mittelwert aus Montmorillonit und Beidellit. Somit wird diese Phase vorerst hilfsweise als 50:50-Übergangsstruktur zwischen Montmorillonit und Beidellit betrachtet.

Illit-Smectit-Wechsellagerungen (IS-Wechsellagerung)

Nahezu ausschließlich durch Anreicherung in der Fraktion < 0.2 µm werden im geringeren Umfang als die soeben betrachteten beidellitischen Phasen auch noch latten- bis leistenförmige

ge Partikel erfasst. Diese weisen elektronenoptisch zumeist eine 1M-Polytypie auf, sofern überhaupt Einzelbeugungsreflexe differenzierbar sind (Abb. 2).

Die Typisierung der ermittelten Mineralformeln (Tab. 2) als eine solche IS-Wechsellagerung erfolgte in Anlehnung an ŠRODON et al. (1992).

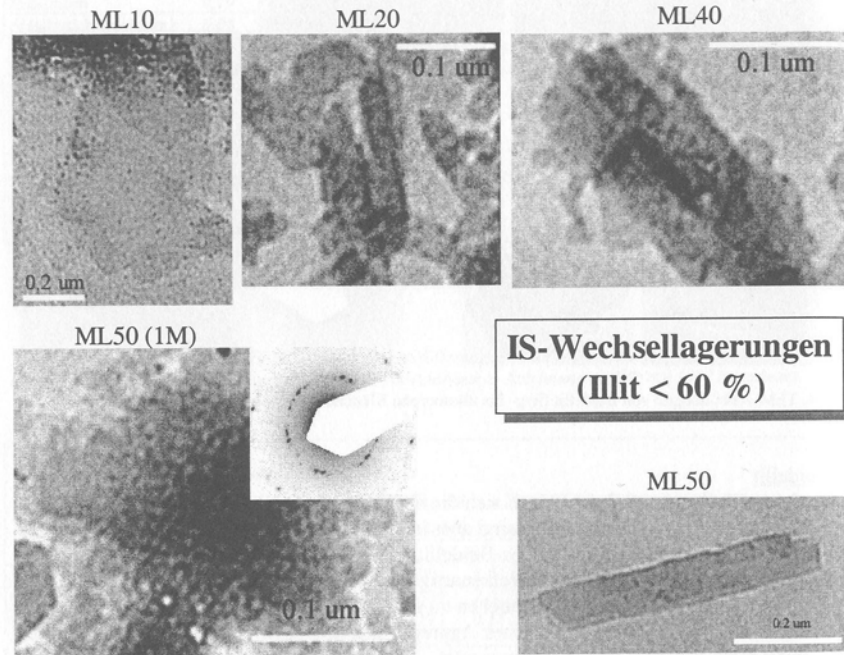


Abb. 2. TEM-Abbildungen von IS-Wechsellagerung mit einem Illit-Schichtanteil < 60 % (vorwiegend latten- bis leistenförmige Ausbildung mit zumeist 1M-Polytypie)

Illit

Als eine der Hauptphasen wurden per TEM-EDX auch illitische Strukturen detektiert. Sie sind als xenomorphe Blättchen mit deutlichen Anlösungsmerkmalen ausgebildet. Es wurden mittels Elektronenbeugung über eine flächige Integration der Intensitäten der Beugungsspot 1M- und 2M₁-Polytypen sowie Mischstrukturen dieser beiden Polytypen detektiert (Abb. 3, 4). In ihrer chemischen Zusammensetzung (Tab. 2) entsprechen diese analysierten Partikel der Mineralgruppe Illit gemäß dem IMA-Regelwerk für Glimmer (RIEDER et al. 1998). Dies trifft für die dort vorgegebenen Zwischenschichtladungen und den beiden Parametern für die Besetzung der Oktaederschicht zu. Die somit prinzipiell als Illit ansprechbaren Partikel weisen ein deutliches K-Defizit auf [$K \ll 0.5$ bezogen auf $(OH)_2 O_{10}$]. Dies wird in der Zwischenschicht durch Na und vor allem mittels Ca und Mg kompensiert (Tab. 2). Anhand der chemischen Zusammensetzung werden beim Illit zwei Typen differenziert. Generell kennzeichnen den Illit (Typ A) gegenüber Illit (Typ B) höhere Mg- und Al-Mengen (Tab. 2).

Diskussion und Bewertung

Zur Verifizierung der Abgrenzung der vorgenommenen Typisierung der EDX-Punktanalysen der einzelnen Partikel bieten sich ternäre Darstellungen an, wie sie z.B. auch von KÖSTER (1977) als Ladungsdreieck vorgeschlagen werden (Abb. 5 links). Die einzelnen ausgewiesenen Gruppen sind weitgehend in eigenen Feldern konzentriert.

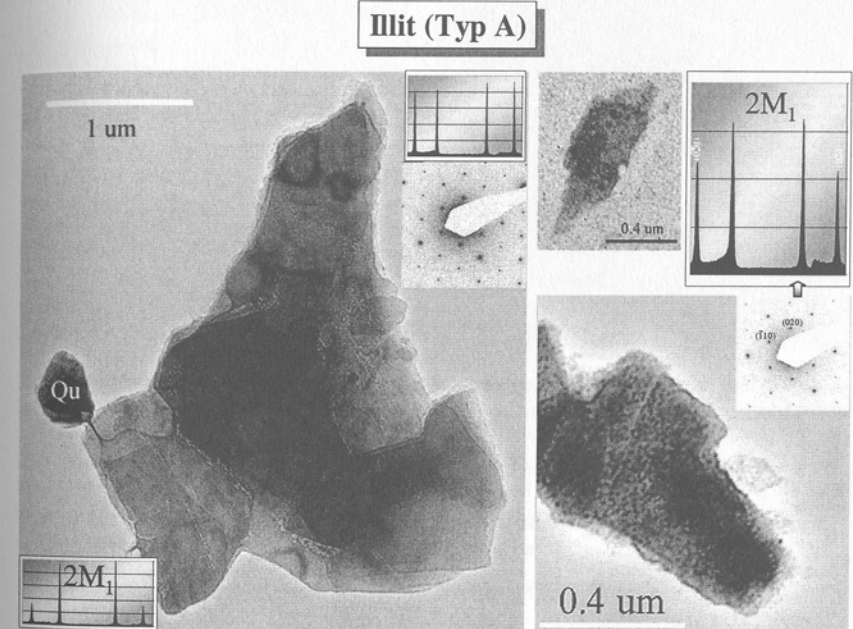


Abb. 3. TEM-Abbildungen von Illit (Typ A): xenomorphe Blättchen, Korrosionserscheinungen, 2M₁-Polytypie bzw. nahezu ausgeglichene Intensitäten der Elektronenbeugungsbilder

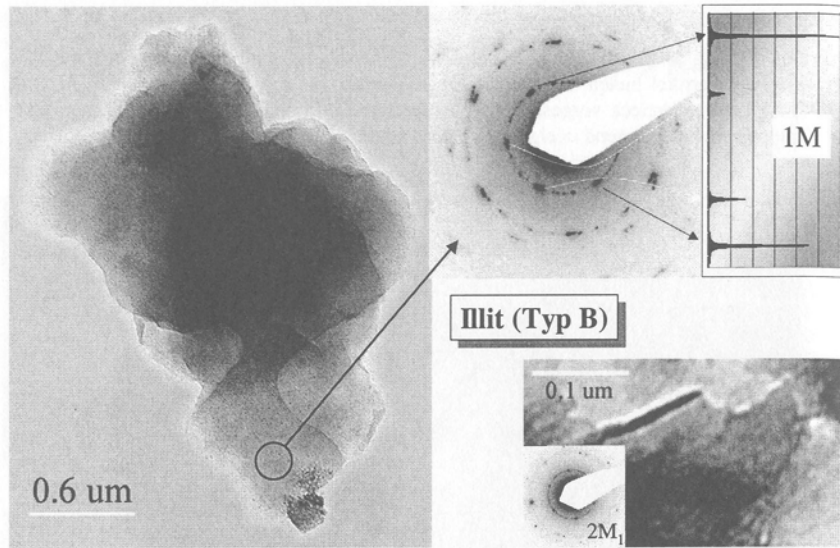


Abb. 4. TEM-Abbildungen von Illit (Typ A): ausschließlich blättchenförmige Ausbildung, 1M- und 2M₁-Polytypie

Ternärdarstellungen zur Zusammensetzung von dioctaedrischen Dreischichtsilikaten

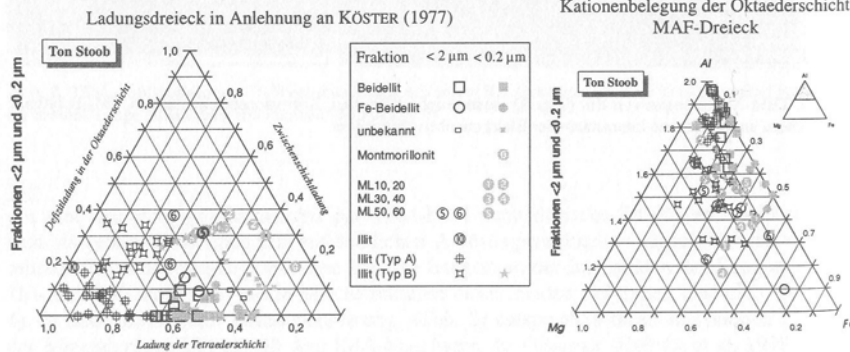


Abb. 5. Ternärdarstellung der berechneten Mineralformeln für die per TEM-EDX analysierten Partikel der Probe Stoob (Fraktion < 2 µm, Fraktion < 0.2 µm)

(im MAF-Dreieck kann die Zusammensetzung der Oktaederschicht in der Mineralformel direkt aus der Beschriftung der Achsen abgelesen werden)

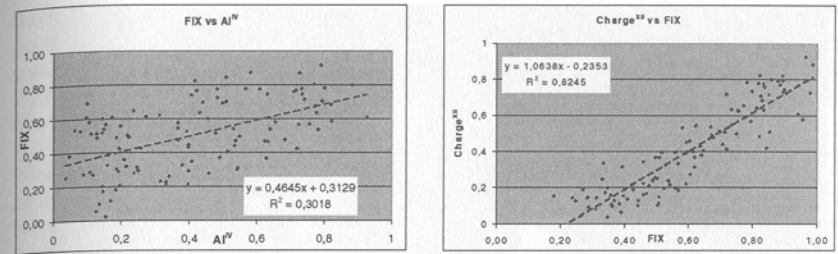


Abb. 6. Darstellung des Grades eines Zusammenhanges zwischen Summe K+Na vs. Al-Gehalt in der Tetraederschicht (links) und Summe K+Na vs. Zwischenschichtladung (Probe Stoob, Fraktionen < 2 µm und < 0.2 µm)

[Werte stammen aus den Mineralformeln abgeleitet aus den TEM-EDX-Analysen der einzelnen Partikel]

Die als Beidellit ausgewiesenen Partikel sind weitgehend in den zu erwartenden Grenzen von Beidellit auch zu finden. Die Abgrenzungen zur unbekannt Phase und zum Illit (Typ A) überlagern sich teilweise. Beidellit und Fe-Beidellit lassen keine Differenzierung zueinander erkennen (Abb. 5, links).

Illit (Typ A) ist aufgrund seiner etwas geringeren Ladung zu Illit (Typ B) etwas unterhalb dieser Partikel angeordnet. Jedoch gehen partiell auch hier die Grenzen fließend ineinander über.

Die Oktaederschicht ist bei allen Partikeln Al-betont. Die Variabilität der Oktaederbesetzung liegt vorwiegend in diadochen Beziehungen von Al³⁺ und Fe³⁺ begründet. Lediglich die Partikel der Fraktion < 0.2 µm scheinen im Trend einen noch geringeren Mg^{VI}-Anteil aufzuweisen (Abb. 5 rechts).

Eine Gegenüberstellung der ermittelten Mineralformeln aller analysierten Partikel hinsichtlich Zusammensetzung der Tetraederschicht vs Parameter FIX (= Summe K+Na) bzw. Zwischenschichtladung vs Parameter FIX dokumentiert einen nur sehr schwachen Zusammenhang zwischen einem Ladungsursprung in der Tetraederschicht und der vorhandenen K- und Na-Menge. Dafür ist anscheinend aber die Zwischenschichtladung sehr stark von der Verfügbarkeit von K+Na geprägt (Abb. 6). Da die Oktaederschicht keine wesentlichen erkennbaren Unterschiede offenbart, empfiehlt sich zur besseren Differenzierung der ausgewiesenen Tonmineralgruppen ein anderes Koordinatensystem: Si^{IV} - Zwischenschichtladung - Summe

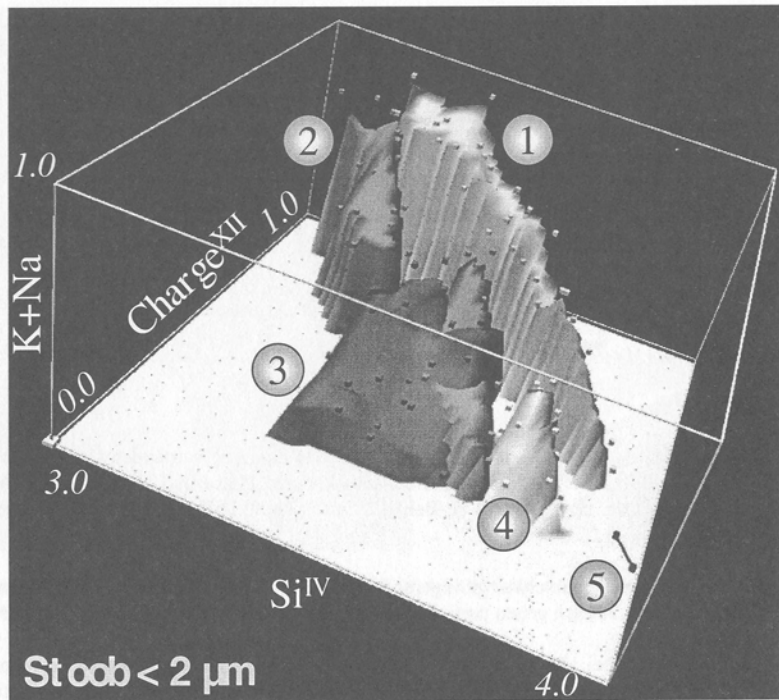


Abb. 7. Dreidimensionale Darstellung der Typisierung der einzelnen Mineralgruppen und ihrer Abgrenzung zueinander anhand ausgewählter Parameter (nur für Dreischichtsilikate)

(Si^{IV} – X-Achse, Zwischenschichtladung – Y-Achse, Summe K+Na – Z-Achse)

Parameter abgeleitet aus den berechneten Mineralformeln für die per TEM-EDX analysierten Partikel der Probe Stoob (Fraktion < 2 µm, Fraktion < 0.2 µm)

1 – Illit (Typ B) und montmorillonit-betonte IS-Wechselagerungsstrukturen; 2 – Illit (Typ B); 3 – Beidellit (rechts mit Fe-Beidellit); 4 – 50:50 Übergangstruktur Montmorillonit-Beidellit; 5 – Montmorillonit [Ausgleichsflächen mittels Kriging berechnet – Software Surfer; 3D-Darstellung über Software Vumate]

K+Na (Abb. 7). In dieser dreidimensionalen Darstellung treten die Abgrenzungen der einzelnen Mineralgruppen deutlicher hervor als in Abb. 5 (links). Mit den Achsen Si^{IV} und K+Na zeigt sie auch eher eine Anlehnung an Mineralstabilitätsdiagrammen mit ihren Achsen hinsichtlich K- und Si-Aktivitäten. Die einzelnen Punkte der jeweiligen Felder werden durch deren Oberflächenform verdeutlicht. Diese Oberflächenformen stellen Ausgleichsflächen dar. Diese Ausgleichsflächen wurden mittels Kriging-Interpolation mit der Summe K+Na als z-Wert zum Si^{IV} -Gehalt und der Zwischenschichtladung (als x- bzw. y-Wert) ermittelt.

Beidellit und Fe-Beidellit belegen zwar noch das gleiche Feld, jedoch wird beim Fe-Beidellit die tendenzielle höhere Belegung der Zwischenschicht mit K+Na sowie der Trend zu einer geringeren Variabilität der Tetraederbesetzung offensichtlich. Der unterschiedliche Habitus der beiden Beidellit-Varietäten (Oktaederschicht: Fe^{3+} -arm bzw. -angereicht) könnte diese Einschätzung unterstützen.

Wegen des bereits in Abb. 5 (links) auffälligen, nahezu linearen Übergangs von Illit (Typ B) zu den Montmorillonit betonten IS-Wechselagerungsstrukturen, wurden diese beiden Typen bereits zu einem Feld in Abb. 7 zusammengefasst. Denn dieser Verlauf entspräche den Eingangsvoraussetzungen von ŠRODON et al. (1992) für die Ansprache als IS-Wechselagerungen. Ferner gibt es bei Illit (Typ B) und den montmorillonit-betonten IS-Wechselagerungsstrukturen Fe-arme und Fe-reiche Varietäten. Ansonsten haben die beiden Gruppen eine ähnliche Zusammensetzung der Oktaederschicht (Tab. 2). Auch das häufigere Auftreten eines 1M-Polytyp (Abb. 4) beim Illit (Typ B) kann als Indiz für das Auftreten von illit-betonten IS-Wechselagerungsstrukturen gewertet werden. Von der chemischen Zusammensetzung her könnte Illit (Typ B) anhand der Kriterien nach ŠRODON et al. (1992) auch als IS-Wechselagerungsstruktur mit einem mittleren Illit-Schichtanteil von 80 % diskutiert werden. Sollten solche illit-betonten IS-Wechselagerungen tatsächlich auftreten, müssten sie zumindest als leicht asymmetrischer 10 Å-Illit-Peak im lufttrockenen Texturpräparat erkennbar werden.

Auch die TEM-EDX-Analysen der Illit (Typ A)-Partikel wurden anhand der Kriterien in Ableitung von ŠRODON et al. (1992) einer Betrachtung unterzogen. In keinem dieser Fälle reichte die detektierte Summe von Kalium und Natrium aus (Mittelwert: 0.58), um das Auftreten von Illit oder einer IS-Wechselagerung im Sinne ŠRODON et al. (1992) ausreichend zu begründen. Für einen Ausgleich der fehlenden Alkali-Mengen durch so häufig diskutiertes H^+ sind keine Indikationen zu finden. Auch bei der Berechnung der Mineralformeln reichten die analysierten Elemente vollkommen aus, um die 22 Ladungen zu ‚sättigen‘. Es gibt also keinen Fehlbetrag in der Berechnung der Mineralformeln, für den H^+ -Kationen herangezogen werden könnten. Die durchgängig dominierende Besetzung der Oktaederschicht mit Al spricht für einen Chemotyp des Illits (Typ A) ähnlich eines dioktaedrischen Vermikulits. K-reiche dioktaedrische Vermikulite sind ebenfalls bekannt, im Röntgendiffraktogramm eine 10 Å-Phase darzustellen.

Die Verläufe der einzelnen Felder in Abb. 7, wie sie sich aus der Zuordnung der einzelnen Mineralformeln zu den jeweiligen Mineralgruppen ergaben, weisen auf eine typische Verwitterungssituation hin. Hierbei werden anscheinend Mineralalterationen durch das jeweilige K- und Si-Dargebot in den Porenlösungen gesteuert. Der hohe Anteil an beidellitischen Komponenten, der Typ der chemischen Zusammensetzung von Illit (Typ B) und sein Übergang in montmorillonit-betonte IS-Wechselagerungsstrukturen sowie der geringe Kaolinit-Anteil (zudem mit einem hohem Fehlordnungsgrad) lässt eine hohe Si-Aktivität in den Porenlösungen und ein schlechtes Drainagesystem bzw. hohes Feststoff-Lösungsverhältnis vermuten. Dies widerspiegelt sich vorwiegend in der Zusammensetzung der Feinfraktion < 2 µm.

Insbesondere das Auftreten von Beidellit und der z.T. Fe-reichen Ausbildungen von Beidellit sowie der IS-Wechselagerungen werden dabei als Indikationen für einen Paläoboden betrachtet.

Die Anreicherung der smectitischen Komponenten und die gleichzeitige Abreicherung der illitischen Phasen in der Fraktion $< 0.2 \mu\text{m}$ lässt für den Korngrößenbereich $> 2 \mu\text{m}$ die detritischen Minerale weitgehend unverändert erwarten. Somit wird auf Grund des noch vorhandenen Mineralbestandes und der damaligen Gebirgsnähe geschlossen, dass Quarz, dioktaedrischer Glimmer, Feldspat und wahrscheinlich auch Chlorit wohl die ursprüngliche Mineral-Assoziation des Detritus-Eintrages darstellten. Der geringe Fe-Anteil in der Oktaederschicht und die noch erkennbaren Korrosionserscheinungen in Form seitlicher Aushöhlungen am Partikel lassen Illit (Typ A) ebenfalls vorwiegend als Detritus vermuten.

Literatur

- Biscaye, P.E. (1965): Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans.- Geol. Soc. Am. Bull., **76**, 803-832.
- Henning, K.-H.; Störr, M. (1986): Electron micrographs (TEM, SEM) of clays and clay minerals.- Akademie-Verlag Berlin [Schriftenreihe für geologische Wissenschaften, Bd. 25]: 352 S.
- Kasbohm, J. & Henning, K.H. & Herbert, H.-J. (1998): Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen am Bentonit MX80. Ber. Deutsche Ton- und Tonmineralgruppe, Bd. 6, Greifswald: 228-236.
- Köster, H. M. (1977): Die Berechnung kristallchemischer Strukturformeln von 2:1-Schichtsilikaten unter Berücksichtigung der gemessenen Zwischenschichtladungen und Kationenaustauschkapazitäten, sowie die Darstellung der Ladungsverteilung in der Struktur mittels Dreieckskoordinaten.- In: Clay Miner. **12** (1): 45-54.
- Ottner, F.; Gier, S.; Schwaighofer, B. (2000): Ton aus Leobersdorf oder Stooß – Geeignete Materialien für einen Ringversuch zur quantitativen Tonmineralanalytik?.- Ber. Deutsche Ton- und Tonmineralgruppe, Bd. 7, Zürich: 214-221.
- Riedel, M.; Cavazzini, G.; D'yakonov, Y.; Frank-Kamenetskii, V. A.; Gottardi, G.; Guggenheim, S.; Koval, P.V.; Müller, G.; Neiva, A. M. R.; Radoslovich, E.; Robert, J.-L.; Sassi, F. P.; Takeda, H.; Weiss, Z.; Wones, D. R. (1998): Nomenclature of the micas.- in: Amer. Miner. **83**: 1366 (IMA Mica Report).
- Šrodon, J.; Elsass, F.; McHardy, W. J.; Morgan, D. J. (1992): Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of fundamental particles.- Clay Minerals **27**(2): 137-158.
- Zöller, M. H. (1993): Charakterisierung von Illitkristallen durch konvergente Elektronenbeugung.- In: Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V.: 211-220 [Beiträge zur Jahrestagung der DTTG 1992].

EIN NEUER ASPEKT BEI DER SAUREN AKTIVIERUNG VON BENTONIT ?

Kaufhold, S.¹, Dohrmann, R.¹, Decher, A.², Meyer, F.M.³

¹ BGR, Stilleweg 2, D-30655 Hannover

² IKO-Minerals, Schmielenfeldsstrasse 78, D-45772 Marl

³ Institut für Mineralogie und Geochemie, RWTH Aachen, Wüllnerstrasse 2, D-52056 Aachen

Bentonit ist ein vielseitig verwendbarer natürlicher Rohstoff, der für viele Anwendungen technisch modifiziert (aktiviert) werden muss. Neben der alkalischen Aktivierung durch Soda-Zugabe, der organischen Aktivierung durch Einlagerung quartärer Ammoniumverbindungen und weiteren Spezialbehandlungen (z.B. Pillaring) wird häufig eine saure Aktivierung durchgeführt. Derartig aktivierte Bentonite werden in großem Umfang für die Raffination von Pflanzenölen oder als Katalysator eingesetzt.

Bei der sauren Aktivierung wird der Tonrohstoff in der Regel mit einer starken Mineralsäure versetzt, wodurch strukturelle Kationen des Hauptbestandteils Montmorillonit gelöst werden. Gleichzeitig entsteht eine aufgelockerte Tonmineralstruktur. Sauer aktivierte Bentonite zeichnen sich durch eine hohe spezifische Oberfläche (BET: 250 – 350 m²/g) sowie Oberflächenazidität aus.

Der Mechanismus der sauren Aktivierung wurde bereits in zahlreichen Forschungsarbeiten abgehandelt (Zusammenstellung in: Kaufhold, 2001). Da bei den meisten Arbeiten Versuchsbedingungen und Rohstoffeigenschaften jeweils voneinander abweichen, wurden häufig gegensätzliche Ergebnisse diskutiert. Eigene Untersuchungen haben zudem gezeigt, dass die Angabe eines Zersetzungsgrades für den Vergleich verschiedener sauer aktivierter Produkte unerlässlich ist. Der Zersetzungs- oder Aktivierungsgrad lässt sich gut durch den Anteil der gelösten Kationen sowie das Ausmaß der Abnahme der KAK charakterisieren. Auf diese Weise ist es möglich, nähere Informationen über den Reaktionsmechanismus von Montmorillonit mit Säuren zu erhalten. Entsprechend dem großen Protonenüberschuss werden die Gegenionen des Tonminerals in einem ersten und schnellen Schritt gegen Protonen ausgetauscht, wodurch ein gering stabiler „H-Montmorillonit“ entsteht, der zur Autotransformation neigt (Janek & Komadel, 1999). Durch weiteren Säureangriff werden schließlich die Kationen der Oktaederschicht gelöst. TEM-Untersuchungen sowie die Interpretation der Porenstruktur indizieren dabei, dass hauptsächlich Kristallkanten angelöst werden. Diese Selektivität wird während des Experimentes durch den Grad der Delamination beeinflusst. Hierbei dürfte es sich um einen der Gründe handeln, warum die Lokation des Säureangriffs (Flächen oder Kanten) häufig kontrovers diskutiert wird.

Durch den Vergleich der Porenverteilungen und IR-Banden mit dem Zersetzungsgrad ergeben sich Indizien für eine Unstetigkeit bei der weit fortgeschrittenen Reaktion. Ab einem Anteil von ca. 55 % gelöster Kationen der Oktaederschicht bzw. einer Abnahme der KAK um ca. 55 % findet eine zunehmend stärkere Verschiebung der SiO-Streckvibration statt, die auf die Zunahme von 3-dimensional verknüpften SiO₄-Tetraedern zurückgeführt werden kann (Farmer & Russel, 1964). Zudem lässt sich feststellen, dass sich die Porenstruktur bei diesem Zersetzungsgrad in einem stärkeren Ausmaß verändert. Unterhalb eines Zersetzungsgrades von 50 % liegt das Verhältnis von Mikro- zu Gesamtporenvolumen konstant bei 0,5. Erst bei stärkerer Zersetzung reduziert sich dieses Verhältnis deutlich (z.B. auf 0,3 bei 70 %).