

Using available quantitative mineralogical data, the classic vertical variation of K-Ar mixed ages from the Gulf Coast shales can be modelled by assuming diagenetic illitization that overprints a subtle vertical trend (presumably of sedimentary origin) in detrital mineral content.

ZUM CHEMISMUS VON 2:1-TONMINERALEN IN DER RINGVERSUCHSPROBE „TON STOOB“ ALS DATENBASIS ZUR NORMATIVEN ERFASSUNG DER MINERALOGISCHEN ZUSAMMENSETZUNG

Jamal Tarrah¹ und Jörn Kasbohm²

¹ Niedersächsische Forstliche Versuchsanstalt, Grätzelstr. 2, 37079 Göttingen

² Institut für Geologische Wissenschaften, Universität Greifswald, Friedrich-Ludwig-Jahnstr. 17a, 17487 Greifswald
email: jtarrah@nfv.gwdg.de

Zusammenfassung:

Mit den Ergebnissen der elektronenmikroskopischen Untersuchungen an der Ringversuchsprobe „Ton StooB“ hinsichtlich des Auftretens und der Beschreibung der chemischen Zusammensetzung der einzelnen smektitischen und illitischen Phasen (KASBOHM et al. 2002) wurde unter Anwendung der modifizierten CIPW-Norm die normative mineralogische Zusammensetzung an der Tonprobe StooB (<2 µm) erneut berechnet.

Aus den TEM-EDX-Resultaten in KASBOHM et al. (2002) lässt sich ein eher beidellitischer Charakter für die Smekтите in der Probe StooB ableiten. Die Vielzahl der mittels TEM-Untersuchungen differenzierten Phasen und ihre qualitativ chemisch ähnliche Zusammensetzung erschwert jedoch die Festlegung von Leitelementen für die Anwendung der modifizierten CIPW-Norm. Das Erstellen von Szenarien hinsichtlich der Art und Weise der Zusammenfassung chemisch ähnlicher Phasen für die Berechnung der normativen mineralogischen Zusammensetzung kann hier einen Lösungsweg darstellen.

Es werden zwei Szenarien mit insgesamt sechs Optionen vorgestellt. Das Szenario I, „Strukturformeln gemäß CIPW-Mineralverteilungsmuster“, ist identisch mit den Vorschlägen aus TARRAH et al. (2001). Für das Szenario II, „Strukturformeln gemäß TEM-EDX-Analytik“, wird aus Plausibilitätsgründen Option 3 (Orthoklas: 5 %, Beidellit+Fe-Beidellit: 19 %, mögliche 50:50 Übergangsstruktur Montmorillonit-Beidellit: 28 %, illitische Strukturen: 29 %, Kaolinit 12 % sowie Quarz: 4%) favorisiert. Im Vergleich zu Angaben entsprechend Szenario I (aus TARRAH et al., 2001) wird neben einer Spezifizierung der smektitischen Komponenten nun auch ein höherer Anteil an Dreischichtsilikaten und eine wesentlich geringere Kaolinit-Menge prognostiziert.

Zur Verifizierung der eingesetzten Szenarien können weitere phasenanalytische Verfahren herangezogen werden, z.B. Differential-Simultan Thermoanalyse (DTA/TG) zur Überprüfung der zu erwartenden Masseverluste durch Dehydroxylation der Schichtsilikate. Bei der Berücksichtigung der DTA/TG-Ergebnisse bedarf es noch einer Überprüfung des Anteils organischer Substanz in der Probe StooB.

1 Einleitung

Bei Voruntersuchungen von OTTNER et al. (2000) zur Vorbereitung des Ringversuchs an der Tonprobe Stoob ergab sich für die Tonfraktion <2 µm dieser Probe mittels Röntgenbeugungsanalysen ein Mineralspektrum aus Smektit, Illit, Kaolinit, Chlorit (in Spuren), Quarz sowie aus geringen Mengen an Plagioklas und Kalifeldspat. Für dieses Mineralspektrum erfolgte bereits eine erste normative Berechnung, wobei der erforderliche Chemismus von 2:1-Tonmineralen aus einem Mineralverteilungsmuster abgeleitet wurde (TARRAH et al., 2001).

Eine von KASBOHM et al. (2002) durchgeführte Partikel orientierte TEM-EDX-Analyse an den Tonfraktionen (<0.2 µm und <2 µm) der Probe Stoob zeigt ein differenzierteres Bild von der Zusammensetzung bei den 2:1-Tonmineralen als den summarisch messenden üblichen Röntgenbeugungsverfahren entnommen werden kann. Die smektitischen Strukturen bestehen demnach aus Beidellit, Fe-Beidellit, einer möglichen 50:50 Übergangsstruktur von Montmorillonit/Beidellit, untergeordnet und nur in der Fraktion < 0.2 µm zu detektierende Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen (mit einem mittleren Illit-Schichtanteil von 30 - 40 %) sowie sehr vereinzelt auch aus Montmorillonit. Die illitischen Phasen lassen sich anhand ihrer chemischen Zusammensetzung in einen Typ A und einen Typ B differenzieren. Dabei weist Illit vom Typ A einen Chemotyp ähnlich eines dioktaedrischen Vermikulits auf, während Illit (Typ B) vom Chemotyp her mit Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen mit einem mittleren Illit-Schichtanteil von 80 % verglichen wird. Da diese Differenzierung in KASBOHM et al. (2002) nicht ausreichend auch auf weiteren kristallografischen Belegen beruht, sind daher beide Illit-Typen im Sinne des IMA-Regelwerkes der Glimmer-Klassifikation (1998) zunächst generell als Illit zu betrachten.

Im folgenden Beitrag werden die mittels TEM-EDX-Analyse erhaltenen Mineralformeln (für illitische Strukturen und Smektite) mit den aus dem Mineralverteilungsmuster ermittelten Strukturformeln (TARRAH et al., 2001) verglichen. Anschließend wird mit den aus der TEM-EDX-Analyse verifizierten gemittelten chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Mineralgruppen unter Anwendung der modifizierten CIPW-Norm die normative mineralogische Zusammensetzung an der Tonprobe Stoob (<2 µm) erneut berechnet.

2 Material und Methoden

Ausgangsmaterial für die vorliegenden Untersuchungen war die Tonfraktion (< 2 µm) der Ringversuchsprobe Ton Stoob (ein tertiärer, karbonatfreier Ton aus Stoob, südliches Burgenland, Österreich). Die Ermittlung des Chemismus vorkommender Mineralphasen der Illit- und Smektit-Reihe mittels TEM-EDX erfolgte sowohl an der ursprünglichen Ringversuchsprobe (Fraktion < 2 µm) als auch an der Feinton-Fraktion (< 0.2 µm). Die methodischen und analytischen Arbeitsschritte zur Identifizierung und Charakterisierung vorkommender Dreischichttonminerale befinden sich bei KASBOHM et al. (2002).

2.1 Chemische Analysen

Die hier für die Berechnung verwendeten chemischen Analysen der Tonfraktion < 2 µm stammen aus dem Datenbestand bereits vorgelegter Berechnung der mineralogischen Zusammensetzung an der Ringversuchsprobe Stoob. Für den Vergleich der Ergebnisse dieses Beitrags mit bestehenden Daten aus TARRAH et al. (2001) wurden die chemischen Daten unverändert übernommen (für die angewandten Analyseverfahren bei der Bestimmung des Elementbestands, siehe dort).

2.2 Strukturformeln für die normative Berechnung

Ein Standardnormenverfahren unter Anwendung der modifizierten CIPW-Norm ist von TARRAH et al. (2000) beschrieben und zuletzt bezüglich der Ringversuchsprobe Stoob auf das Mineral Kaolinit erweitert worden (TARRAH et al., 2001). Die Auswahl der dabei berechneten Minerale ergab sich aus dem röntgendiffraktometrisch identifizierten Mineralbestand von OTTNER et al. (2000) und betraf die Phasen Albit, Orthoklas, Smektit, Illit/Glimmer, Kaolinit und Quarz. Dieses Mineralspektrum wird hier um die mittels TEM-EDX diagnostizierten Smektitminerale erweitert. Tab. 1 zeigt die der normativen Berechnung zugrundegelegten Strukturformeln.

Die Albitformel mit 10 mol% Anorthit bleibt, wie bei bis dato erfolgten Berechnungen unverändert. Dies betrifft auch die Minerale Orthoklas, Kaolinit und Quarz, bei welchen jeweils die Standardformel Verwendung findet. Die Smektitminerale Beidellit/Fe-Beidellit und die nomenklatorisch noch unzureichend charakterisierte Montmorillonit/Beidellit-Übergangsstruktur aus der TEM-EDX-Analyse (KASBOHM et al., 2002) sind als zwei Mineralgruppen in der Tab. 1 nach dem Albit aufgeführt. Dann folgt die nächste Mineralgruppe zusammengesetzt aus Montmorillonit und Illit/Montmorillo

Tab. 1. Leitkomponenten und Strukturformeln der berücksichtigten Minerale

Mineral	Leitkomp.	Strukturformel
Albit	Na	$\text{Na}_{0,9} \text{Ca}_{0,1} \text{Al}_{1,1} \text{Si}_{2,9} \text{O}_8$
Beidellit/ Fe-Beidellit	Fe	$\text{Mg}_{0,08} \text{Ca}_{0,05} \text{Na}_{0,08} \text{K}_{0,16} (\text{Al}_{1,66} \text{Fe}^{3+}_{0,28} \text{Mg}_{0,05} \text{Ti}_{0,01}) [(\text{OH})_2 \text{Si}_{3,51} \text{Al}_{0,49} \text{O}_{10}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Montmorillonit/ Beidellit	Mg	$\text{Mg}_{0,03} \text{Ca}_{0,07} \text{Na}_{0,03} \text{K}_{0,17} (\text{Al}_{1,52} \text{Fe}^{3+}_{0,31} \text{Mg}_{0,13} \text{Ti}_{0,03}) [(\text{OH})_2 \text{Si}_{3,74} \text{Al}_{0,26} \text{O}_{10}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Montmorillonit/ Mont./Illit-WI*	Ca	$\text{Mg}_{0,03} \text{Ca}_{0,05} \text{Na}_{0,04} \text{K}_{0,22} (\text{Al}_{1,45} \text{Fe}^{3+}_{0,32} \text{Mg}_{0,15} \text{Ti}_{0,00}) [(\text{OH})_2 \text{Si}_{3,84} \text{Al}_{0,16} \text{O}_{10}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Orthoklas	K/Al	$\text{K Al Si}_3 \text{O}_8$
Illit (Typ A) Illit (Typ B) Kaolinit	K/Al/ H ₂ O ⁺ Al/H ₂ O ⁺	$\text{Mg}_{0,04} \text{Ca}_{0,05} \text{Na}_{0,29} \text{K}_{0,35} (\text{Al}_{1,67} \text{Fe}_{0,17} \text{Mg}_{0,15} \text{Ti}_{0,01}) [(\text{OH})_2 \text{Si}_{3,34} \text{Al}_{0,66} \text{O}_{10}]$ $\text{Al}_2 (\text{Si}_2 \text{O}_5) (\text{OH})_4$
Quarz	Si	SiO_2

*: Wechselagerungskomponenten mit einem mittleren illitischen Schichtanteil von 40 %

nit-Wechsellagerungen (mit einem mittleren illitischen Schichtanteil von 40 %). Somit werden bei der vorliegenden Berechnung drei smektitische Mineralgruppen berücksichtigt. Die Sequenz der Minerale in der Tab. 1 enthält ansonsten, im Vergleich mit dem bereits angewandten Berechnungsschema, keine weitere Änderungen mehr.

In der Tonprobe Stoob sind illitischen Komponenten nicht nur in Form von röntgenographisch erkennbaren Illit/Glimmer-Strukturen (10 Å-Phasen) anzutreffen. Eine röntgenografische Differenzierung der beiden Illit-Typen, wie sie aus den TEM-Analysen ersichtlich wurden, liegt bislang noch nicht vor. Aus diesem Grund sowie wegen fehlender Leitelemente werden beide Illit-Typen zusammen als eine Phase berechnet. Hierfür wurde die chemische Zusammensetzung aus den Formeln beider Strukturen (s. Ergebnisse, Tab. 3) gemittelt und in der Tab. 1 aufgeführt.

2.3 Anpassung der normativen Berechnung

Die Berechnung wird analog zu TARRAH et al. (2001) in mehreren Iterationen durchgeführt. Wegen der Erweiterung des Modells auf insgesamt drei Mineralgruppen smektitischer Zusammensetzung wird hier das Iterationsverfahren anhand der Leitkomponenten Na, Fe und Mg für die Berechnung der Gehalte der Minerale Albit, Beidellit/Fe-Beidellit und Montmorillonit/Beidellit, die bei der Iteration entsprechend der Reihenfolge in der Tab. 1 berechnet werden, dargestellt (s. Tab. 2).

Im ersten Iterationsschritt wird der Gesamtgehalt des Leitelements Na (Na_{total}) dem Albit zugeordnet. Dann wird aus dem Gesamtgehalt der Leitkomponente Fe (Fe_{total}) die Mineralgruppe Beidellit/ Fe-Beidellit berechnet. Aus der Formel (Tab. 1) resultiert dementsprechend eine gewisse Menge Na (Na_{Bd1}) und Mg (Mg_{Bd1}) für diese Mineralgruppe im ersten Iterationsschritt. Danach ergibt sich aus dem Gesamtgehalt an Mg abzüglich des anteiligen Mg in Beidellit/Fe-Beidellit ($Mg_{total} - Mg_{Bd1}$) der Mg-Anteil für die Berechnung von Montmorillonit/Beidellit im ersten Iterationsschritt. Auch hier wird entsprechend der Mineralformel dem Montmorillonit/Beidellit Na ($Na_{Mm/Bd1}$) und Fe ($Fe_{Mm/Bd1}$) zugewiesen. Analog dazu wird bei der Zuordnung der Leitkomponenten Ca zur Berechnung der Montmorillonitgruppe verfahren. Bei der Verteilung von Leitkomponenten K, Al und H_2O^+ für die Berechnung der Minerale Orthoklas (Or), Illit/Glimmer (Ill/Gl; hier beide Illit-Typen zusammen) und Kaolinit (Kao) wird das folgende 3-Gleichungssystem benutzt:

$$\begin{array}{l} \text{I} \quad m(K_2O) = x_{(Or)} + 0.35y_{(Ill/Gl)} \\ \text{II} \quad n(Al_2O_3) = x_{(Or)} + 2.33y_{(Ill/Gl)} + 2z_{(Kao)} \\ \text{III} \quad p(H_2O^+) = \quad + 2y_{(Ill/Gl)} \quad + 4z_{(Kao)} \end{array}$$

Mit dem restlichen Si wird anschließend Quarz gebildet. Im zweiten und in den folgenden Iterationsschritten wird so verfahren, dass bei der Zuordnung der Leitkomponente deren Gehalte in anderen Mineralen berücksichtigt werden. Bei der oben beschriebenen Zuordnung des Fe im ersten Iterationsschritt zum Beidellit/Fe-Beidellit (Fe_{total}) und Montmorillonit/Beidellit ($Fe_{Mm/Bd1}$) ist offenkundig, dass die insgesamt zugeordnete Menge Fe den chemisch bestimmten Gesamtgehalt an Fe (Fe_{total}) übersteigt. Dieser Überschuss wird bei den nachfolgenden Iterationsschritten abgebaut. Der Iterationsprozess wird abgebrochen, wenn

die relative Abweichung der verrechneten Leitkomponente Al gegenüber dem gemessenen Wert kleiner als 5 % ist.

Tab. 2. Iterative Rechenprozedur am Beispiel der Leitkomponenten Na, Fe und Mg

Iteration	Mineral	Na	Fe	Mg
1	Albit (Ab)	Na_{total}		
	Beidellit/Fe-Beidellit (Bd)	Na_{Bd1}	Fe_{total}	Mg_{Bd1}
	Montm./Beidellit (Mm/Bd)	$Na_{Mm/Bd1}$	$Fe_{Mm/Bd1}$	$Mg_{total} - Mg_{Bd1}$
2	Albit (Ab)	$Na_{total} - Na_{Bd1} - Na_{Mm/Bd1}$		
	Beidellit/ Fe-Beidellit (Bd)	Na_{Bd2}	$Fe_{total} - Fe_{Mm/Bd1}$	Mg_{Bd2}
	Montm./Beidellit (Mm/Bd)	$Na_{Mm/Bd2}$	$Fe_{Mm/Bd2}$	$Mg_{total} - Mg_{Bd2}$

3 Ergebnisse

Über die Identifizierung und Charakterisierung von 2:1 Tonmineralen mittels TEM-EDX wird, wie schon eingangs erwähnt, an einer anderen Stelle (KASBOHM et al., 2002) berichtet. Hier soll lediglich die Mineralformel für illitische Strukturen und die gemittelte Strukturformel aus allen drei als Smektit charakterisierten Mineralgruppen (in der Tab. 1) im Vergleich mit dem aus dem Mineralverteilungsmuster abgeleiteten Chemismus besprochen werden. Es erfolgt dann ein Datenvergleich zwischen den Ergebnissen der neu berechneten normativen mineralogischen Zusammensetzung (unter Zugrundelegung der in der Tab. 1 aufgeführten Minerale bzw. Mineralgruppen) und Ergebnissen bereits vorgelegter Berechnungen aus TARRAH et al (2001).

3.1 Chemische Zusammensetzung illitischer und smektitischer Strukturen

Die aus dem Mineralverteilungsmuster berechneten und die mittels TEM-EDX ermittelten Strukturformeln für die illitischen Komponenten sind in der Tab. 3 aufgeführt.

Bei der aus dem Mineralverteilungsmuster resultierten Illitformel (Formel 1) liegt die Schichtladung mit 0.60 niedriger als bei den mittels TEM-EDX erfassten Zusammensetzungen mit 0.82 (Formel 2). Die TEM-EDX-Analysen weisen für morphologisch als Illit ansprechbare Partikel ein erhebliches K-Defizit [$K \ll 0.5$ bezogen auf $(OH)_2 O_{10}$]. Es scheint eine Umwandlung der ursprünglichen, detritischen Illite zu Strukturen vorzuliegen (KASBOHM et al., 2002), die chemisch dioctaedischem Vermikulit gleichen.

Bei dem aus dem CIPW-Mineralverteilungsmuster ermittelten Illitchemismus ist außerdem keine Unterscheidung zwischen Mg^{XII} und Mg^{VI} möglich. Die EDX-Punktanalyse und die daraus modellierte Mineralformel in Anlehnung an KÖSTER (1977, s.a. KASBOHM et al., 1998) erlaubt diese strukturelle Aufteilung. Für Mg^{VI} beider Formeln ergibt sich eine Differenz von 0.14. Relativ gute Übereinstimmung besteht jedoch bei anderen Kationen der Oktaeder- und Tetraederschicht von Illiten wie auch bei der tetraedrischen Ladung.

In Tab. 3 befindet sich auch die aus der TEM-EDX-Analyse ermittelte Formel für Illit (Typ B) (Formel 3). Die erwähnenswerten Unterschiede dieses Illits (Typ B) zu Illit (Typ A) (Formel 2) liegen in der höheren oktaedrischen und niedrigeren tetraedrischen Ladung. Bei einer gleichbleibenden Schichtladung von 0.82 zeigt Kalium beim Illit (Typ B) einen höheren Wert (0.40) als bei Illit des Typs A (0.29).

Tab. 3. Mineralchemismus für illitische Strukturen [1: Berechnet aus dem Mineralverteilungsmuster (TARRAH et al., 2001); 2 und 3: ermittelt aus der TEM-EDX-Analyse (KASBOHM et al., 2002)] und gemittelter Chemismus für smektitische Strukturen (4: TEM-EDX; 5: aus dem Mineralverteilungsmuster).

Mineral-Formel illitischer Strukturen	Verwendete Kornfraktion
Strukturformel Illit aus dem CIPW-Mineralverteilungsmuster	
1: $K_{0,60}(Al_{1,65}Mg_{0,20}Fe_{0,15})(Al_{0,65}Si_{3,35}O_{9,6})(OH)_{2,4}$	Gesamtprobe <2 mm
Strukturformel Illit (Typ A) aus der TEM-EDX-Analyse	
2: $Ca_{0,06}Mg_{0,06}Na_{0,29}K_{0,29}(Al_{1,84}Mg_{0,06}Fe_{0,10}Ti_{0,01})(Al_{0,77}Si_{3,23}O_{10})(OH)_2$	<2 µm (n: 21)
Strukturformel für Illit (Typ B) [Chemotyp: Illit-Montmorillonit-Wechselagerung mit einem mittleren illitischen Schichtanteil von 80%]	
3: $Ca_{0,04}Mg_{0,02}Na_{0,30}K_{0,40}(Al_{1,50}Mg_{0,24}Fe_{0,24}Ti_{0,02})(Al_{0,55}Si_{3,45}O_{10})(OH)_2$	<0,2 µm (n: 3), <2 µm (n: 19)
Mineral-Formel smektitischer Strukturen	
Gemittelte Zusammensetzung von Smektit aus den Formeln in der Tab. 1	
4: $Mg_{0,05}Ca_{0,06}Na_{0,04}K_{0,19}(Al_{1,84}Fe^{3+}_{0,30}Mg_{0,14}Ti_{0,01})[(OH)_2Si_{3,69}Al_{0,30}O_{10}] \cdot 2H_2O$	<0,2 µm (n: 46) <2 µm (n: 21)
Strukturformel aus dem CIPW-Mineralverteilungsmuster	
5: $Mg_{0,00}Ca_{0,12}Na_{0,08}K_{0,08}(Al_{1,40}Fe^{3+}_{0,30}Mg_{0,30}Ti_{0,00})[(OH)_2Si_{3,90}Al_{0,10}O_{10}] \cdot 2H_2O$	<2 µm

n: Anzahl der Punktanalysen bei TEM-EDX

Ebenfalls zum Vergleich ist in der Tab. 3 die gemittelte Zusammensetzung aller diagnostizierter Smektitminerale aus der Tab. 1 der aus dem CIPW-Mineralverteilungsmuster berechneten Smektitstruktur gegenübergestellt. Bei der Ableitung der Formel aus dem Mineralverteilungsmuster ist analog zu Illit keine Möglichkeit zur Aufteilung von Mg^{XII} und Mg^{VI} gegeben. Ansonsten liegen bei einer annähernd gleichen Schichtladung von 0.45 (Formel 4) und 0.40 (Formel 5) die wesentlichen Unterschiede in den Anteilen von Zwischenschicht-Kationen. Die gemittelte Formel aus TEM-EDX-Analysen hat weniger Ca und Na, dafür aber mehr als das zweifache an K. Bei Oktaeder- und Tetraederschichten weist die mittels TEM-EDX ermittelte Mineralformel gegenüber der aus dem Mineralverteilungsmuster um etwa die Hälfte weniger Mg^{VI} (0.14) und um dreifach mehr Al^{IV} (0.30) auf.

3.3 Neuberechnung normativer Mineralanteile

Die Verifizierung der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Phasen (mittels TEM-EDX) ermöglicht nun eine Präzisierung der bisherigen CIPW-Berechnungen. Die komplexe Zusammensetzung des Tonmineralbestandes der Probe Stoob (Vielzahl der häufig

vorkommenden Phasen; Schwierigkeit bei der Definition von Leitelementen infolge des qualitativ ähnlichen Chemismus dieser Phasen) erschweren jedoch wiederum die Handhabung der CIPW-Methodik. Über unterschiedliche Szenarien der Zusammenfassung bestimmter Tonmineralgruppen kann dazu ein Ausweg entwickelt werden. Danach werden die Ergebnisse aus TARRAH et al. (2001) als Szenario I „Strukturformeln gemäß CIPW-Mineralverteilungsmuster“ betrachtet. Im nachfolgenden Text wird ein Szenario II, „Strukturformeln gemäß TEM-EDX-Analytik“ vorgeschlagen. Diesem Szenario liegt ein Modell von drei Smektit-Gruppen und einer illitischen Gruppe zugrunde. In der Tab. 1 wurden die smektitischen Minerale (Beidellit, Fe-Beidellit, die vermutliche 50:50 Übergangsstruktur von Montmorillonit/Beidellit, Montmorillonit und Illit-Montmorillonit-Wechselagerungen mit einem überwiegenden Montmorillonitanteil von 60 %) zu den drei Mineralgruppen Beidellit/Fe-Beidellit, Montmorillonit/Beidellit und Montmorillonit/Mont./Illit-WL zusammengefasst. Die beiden illitischen Komponenten werden für die Berechnungen als eine Mineralgruppe (Illit/Glimmer) betrachtet. Abgesehen von der sehr komplexen Zusammensetzung von 2:1-Tonmineralen, bei welcher man nicht ausreichend Leitelemente für eine derartig normative Berechnung zur Verfügung hat, resultiert z.B. für Illit (Typ B) beispielsweise ein höherer K-Anteil als für Illit (Typ A). Die K- und Na-Gehalte in der Zwischenschicht von Illit (Typ A) sind mitunter für Illit atypisch niedrig (s. Tab. 3). Daher wird hier die Berechnung unter verschiedenen Optionen (mit und ohne Illit (Typ B) durchgeführt (Tab. 4). Als erste Option in der Tab. 4 ist das Ergebnis der 1. Berechnung, die in Limburg vorgestellt wurde, aufgeführt (zu anderen Optionen s. Signatur unter Tab. 4).

Tab. 4. Neuberechnung der Mineralanteile unter verschiedenen Optionen (die für die Berechnung verwendeten chemischen Analysen stammen aus TARRAH et al., 2001)

Berechnungsmodus	Normative Mineralgehalte (Gew. %)								Theoretischer Masseverlust aus Dehydroxylation (OH-Gruppen) bei DTA/TG	
	Option	Ab	Or	Bd	Mm/Bd	Mm	Ill/Gl	Kao		Qz
Szenario I „Strukturformeln gemäß CIPW-Mineralverteilungsmuster“ (nach TARRAH et al., 2001)										
1	Sp.	1			28 für alle drei Mineralgruppen		35	28	4	7.1 %
Szenario II „Strukturformeln gemäß TEM-EDX-Analytik“										
2	-	6	-	38	-	28	21	3		6.2 %
3	-	5	19	28	-	29	25 22			5.4 %
4	2	-	42	-	18	42	-	-		5.1 %
5	-	6	-	38	-	28	21	3		6.2 %
6	-	6	-	47	-	30	11	2		5.4 %

1: Aus dem Mineralverteilungsmuster

2: Nach Tab. 1

3: Nach Tab. 1 (bei beidellitischen Komponenten ohne Fe-Beidellit)

4: Nach Tab. 1 (Berechnung ohne Berücksichtigung der 50:50 Montmorillonit/Beidellit-Formel)

5: Nach Tab. 1 (bei montmorillonitischen Komponenten ohne 40%ige Wechselagerungsanteil)

6: Nach Tab. 1 (bei illitischen Komponenten ohne Illit Typ B)

Unabhängige Verifizierungsmöglichkeiten der Optionen

Aufgrund der unterschiedlichen Ansätze ist eine Verifizierung der entwickelten Optionen mit unabhängigen phasenanalytischen Methoden anstrengenswert. Die Differentielle Simultan-Thermoanalyse könnte ein solches Potential bieten, wenn der Masseverlust durch Dehydroxylation der Tonminerale herangezogen würde. Der Vergleich zwischen gemessenem und theoretischem Masseverlust im Bereich von 300 – 850°C offeriert die Möglichkeit, die Plausibilität der einzelnen Optionen hinsichtlich des Verhältnisses von Zwei- / Dreischichtsilikaten zu überprüfen. Der theoretische Masseverlust, der entsprechend den Ergebnissen der einzelnen Optionen resultieren müsste, ist in Tab. 4 aufgeführt. Grundlage dafür ist die Gleichung VI.

VI:

$$2:1\text{-Tonmineralanteil} * 0,05 + \text{Kaolinit-Anteil} * 0,14 = \text{theoretischer Masseverlust}_{\text{OH-Gruppen}}$$

Unter N₂-Athmosphäre ergab sich bei einer Aufheizkurve von 10 K/min für die Fraktion < 2 µm ein Massverlust im Bereich von 250 – 850°C von 7.9 % und für die Fraktion < 0.2 µm von 7.4 %. Der hohe Masseverlust unterhalb von 300°C (Dehydratation) in Höhe von 5.1 % in der feinsten Fraktion weist auf eine Anreicherung der quellfähigen Dreischichtsilikate gegenüber der Fraktion < 2 µm hin.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt fehlen jedoch noch Angaben zum Anteil der organischen Substanz in der Probe StooB, so dass die vorliegenden DTA/TG-Werte noch nicht zur Verifizierung der einzelnen Szenarien bzw. Optionen herangezogen werden können. Deutliche S-, P- und Cl-Mengen, die laut TEM-EDX-Messungen an den Tonmineralen haften, indizieren ebenso das Auftreten organischer Substanz wie die erfassten C-H-Frequenzschwingungen bei IR-Messungen.

Bewertung der Optionen

Option 1 enthält aufgrund des Einsatzes von CIPW-Mineralverteilungsmuster nicht den beidellitischen Charakter der Smekтите in der Probe StooB.

Bei den Werten von Optionen 2 und 5 zeichnet sich bei den normativen Anteilen gar kein Unterschied ab. Das ist gewiss darauf zurückzuführen, dass Montmorillonit nur sehr vereinzelt vorkommt und dieses Mineral bei der Berechnung mit allen Montmorillonit-Komponenten (Option 2) oder mit nur Montmorillonit ohne 40 %-ige Wechsellagerungsanteile (Option 5) gar keine Rolle spielt.

Bei der Option 3 erhalten wir für die smektitischen Mineralgruppen differenzierte Werte.

Option 4 entfällt nach den phasenanalytischen Ergebnissen, weil Kaolinit auf Null zurückgeht, aber definitiv im Ton StooB belegbar ist.

Bei Option 6 (Berechnung Illit ohne Illit Typ B) erhält man im Vergleich mit Option 2, bei der dieser Illit-Typ mitberücksichtigt werden, etwa die Hälfte an Kaolinit. Auch diese Option 6 wird als unwahrscheinlich gewertet, da bei den TEM-EDX-Analysen gerade dieser Illit vom Typ B mit mehr als 60 % aller analysierten illitischen Partikel vertreten war.

Insgesamt gesehen scheint, dass das Ergebnis der Option 3 (Orthoklas: 5 %, Beidellit+Fe-Beidellit: 19 %, mögliche 50:50 Übergangsstruktur Montmorillonit-Beidellit: 28 %, illitische

Strukturen: 29 %, Kaolinit 12 % sowie Quarz: 4 %) den realen Verhältnissen bei der EDX-Punktanalyse nahe kommt.

Wie schon bei früheren Arbeiten erwähnt (u.a. TARRAH, et al., 2001), ist die Voraussetzung für die Berechnung von Mineralgehalten aus der chemischen Gesamtanalyse die Kenntnis der vorkommenden Minerale und deren chemischen Zusammensetzung. Auf Grund neuer Erkenntnisse bei der TEM-EDX-Analyse weisen deshalb die hier berechneten Mineralgehalte Änderungen gegenüber den bereits vorgestellten Ergebnisse in Limburg auf.

4 Literatur

- KASBOHM, J. & HENNING, K.H. & HERBERT, H.-J. (1998): Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen am Bentonit MX80. Ber. Deutsche Ton- und Tonmineralgruppe, Bd. 6, Greifswald: 228-236.
- KASBOHM, J. ; TARRAH, J. & HENNING, K.-H. (2002): Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an der Ringversuchsprobe „Ton StooB“. Ber. Deutsche Ton- und Tonmineralgruppe, Bd. 9, Wien: 71-84.
- 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 Loebersdorf oder StooB – Geeignete Materialien für einen Ringversuch zur quantitativen Tonmineralanalytik ?- Ber. Deutsche Ton- und Tonmineralgruppe, Bd. 7, Zürich: 214-221.
- TARRAH, J.; MEIWES, K.J.; MEESENBERG, H. (2000): Normative calculation of minerals in North German Loess soils using the modified CIPW-Norm. J. Plant Nutr. Soil Sci., 163: 307-312.
- TARRAH, J. & MEIWES, K.J. & MEESENBERG, H. (2001): Anwendung der erweiterten CIPW-Norm auf die Ringversuchsprobe „Ton StooB“. Ber. Deutsche Ton- und Tonmineralgruppe, Bd. 8, Limburg: 186-193.