

Zur Aufbereitung von Tonen und Mergeln für mineralogische und chemische Untersuchungen

H.M. Köster

Lehrstuhl für Angewandte Mineralogie und Geochemie, Technische Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-85748 Garching

Eine zuverlässige Analyse des Mineralbestandes toniger Gesteine läßt sich nur durchführen, wenn das Gestein durch eine Aufbereitung in seine mineralischen Primärteilchen zerlegt wird. In einem ersten Schritt müssen die Mineralaggregate oder Sekundärteilchen durch Auflösen verkittend wirkender Karbonate und oxidischer Eisenminerale zerstört werden. Viele Tone sind praktisch frei von karbonatischen oder oxidischen Zementen. Hier verursachen auf den Tonmineraloberflächen adsorbierte Calciumionen die Bildung von Sekundärteilchen. Besonders ist das bei Tonen mit hohem Anteil an Dreischichtmineralen zu beobachten. In diesem Falle werden die Calciumionen zweckmäßig gegen Natriumionen ausgetauscht. Darauf ist eine Korngrößenfraktionierung des aufbereiteten Gesteins notwendig. Bei der Korngrößenfraktionierung reichern sich die unterschiedlichen Mineralbestandteile in verschiedenen Korngrößenfraktionen an. Die quantitative Analyse des Mineralbestandes mittels optischer und röntgenographischer Methoden erfolgt getrennt an jeder einzelnen Korngrößenfraktion. Folgender Aufbereitungsgang hat sich bewährt (KÖSTER, 1981):

1. Auflösung der Karbonate durch 0,1 m $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ -Lösung (pH= 4,5).
- 2a. Behandlung der Probe mit 0,1 m $\text{Na}_3\text{H-EDTA}$ -Lösung (pH=8,0) oder 1 m NaCl -Lösung (pH=7) zwecks Austausch aller im natürlichen Zustand adsorbierten Kationen (einschließlich adsorbierter Magnesiumionen) gegen Natriumionen.
- 2b. Zur Entfernung fein verteilter Eisenoxide ist die Reduktion des Eisens mittels Natriumdithionit notwendig (MEHRA & JACKSON, 1960). In diesem Falle erübrigt sich Schritt 2a.
3. Korngrößenfraktionierung der suspendierten Probe durch Sieben, Sedimentieren im Atterbergzylinder und Zentrifugieren mittels Becherzentrifuge. Durch Eintrocknen und Wägen aliquoter Teile der Korngrößenfraktionen wird neben der Fraktionierung die Korngrößenanalyse erhalten.

Bei der Behandlung der Proben mit den 0,1 m Komplexlösungen (Schritte 1 u. 2a) werden auch natürliche in den Tonen vorkommende organische Säuren in Lösung gebracht, die der EDTA ähnliche Eigenschaften besitzen und schwer lösliche Calcium- aber leicht lösliche Natriumsalze bilden.

Nach den Aufbereitungsschritten 1 und 2 müssen die Tonsuspensionen von überschüssigen Salzen befreit werden. Das geschieht am besten nach der Batchmethode durch wiederholtes Aufschütteln mit destilliertem Wasser mit anschließendem Zentrifugieren und Dekantieren der überstehenden Flüssigkeit über Membranfilter. So werden Feststoffverluste vermieden. Der Fortschritt des Waschvorganges wird durch Messen der elektrischen Leitfähigkeit des abfiltrierten Waschwassers kontrolliert.

Nach der Behandlung mit den EDTA-Lösungen (Schritte 1 und 2a) lassen sich mittels Infrarotspektroskopie bei Smektitmineralen Spuren organischer Substanz nachweisen. Diese Spuren sorbierter organischer Substanz sind geringer, wenn bei Schritt 2a die einnormale NaCl-Lösung verwendet wird. Allerdings müssen dann erheblich größere Salzmengen aus dem Ton ausgewaschen werden. Eine 1 n NaCl-Lösung enthält ca. 58 g NaCl/Liter, die 0,1 m EDTA-Lösung dagegen nur ca. 3,7 g Salz/Liter. Eine Adsorption von Spurenelementen (Mn, Cr, Ni, Pb, Zn, Cu) aus den Salzlösungen durch Montmorillonit konnte bei früheren Versuchen (KÖSTER et al., 1973) nicht festgestellt werden.

Bei der Korngrößenfraktionierung werden die unterschiedlichen Gesteinsminerale in verschiedenen Korngrößenfraktionen angereichert (Tabelle 1). Viele Nebenbestandteile oder Akzessorien lassen sich erst nach dieser Anreicherung in den getrennten Fraktionen erkennen und quantitativ erfassen. Die Masse der Verwitterungsrestminerale - es sind vor allem Quarz, Feldspäte, Glimmer, Schwerminerale - ist in den Sandfraktionen $> 20 \mu\text{m}$ \emptyset angereichert. Diese können in Streupräparaten unter dem Pol.-Mikroskop analysiert und quantitativ ausgezählt werden.

Tab. 1: Korngrößen der wichtigsten Minerale in Tonen.

Korngrößenbereich	vorherrschende Minerale
$> 20 \mu\text{m}$ \emptyset	Quarz, Feldspäte, detritische Glimmer, Schwerminerale
2 - 20	Quarz, detritische Glimmer, Tonminerale
< 2	Tonminerale
Korngrößenoptimum	
$> 20 \mu\text{m}$ \emptyset	Quarz, Feldspäte, Schwerminerale
2 - 20	detritische Glimmer
0,6 - 6,3	Kaolinit
0,2 - 2	Illite, Chlorite
$< 0,6$	Wechsellagerungsminerale
$< 0,2$	Smektite

Meistens sind die feinsten Tonfraktionen $< 0,2$ oder $< 0,6 \mu\text{m}$ \emptyset frei von Quarz, Feldspat, Serizit und anderen detritischen Akzessorien. Sie enthalten quantitativ alle quellfähigen Tonminerale und daneben geringe Mengen quasi amorpher Bestandteile. Es sind Kieselsäure, Aluminium- und Eisenhydroxide, die mit den Methoden von HASHIMOTO & JACKSON (1960) und ROTH et al. (1969) u.a. in Lösung gebracht und analysiert werden können. In den Korngrößenfraktionen zwischen 0,6 und $20 \mu\text{m}$ \emptyset sind meistens Illite, Chlorite und Kaolinite angereichert. Der Mineralbestand in allen Tonfraktionen $< 20 \mu\text{m}$ \emptyset wird zweckmäßig röntgenographisch anhand von Texturpräparaten analysiert.

Wegen der unregelmäßigen Wechsellagerung unterschiedlicher Schichttypen und anderen häufigen Baufehlern in der Kristallstruktur von Tonmineralen ist ihre quantitative röntgenographische Analyse sehr schwierig, wenn nicht gar unmöglich (MOORE & REYNOLDS, 1989). Durch die Anreicherung der Tonminerale in verschiedenen zum Teil fast monomineralischen Korngrößenfraktionen können diese Schwierigkeiten großenteils umgangen werden. Die Kombination von Korngrößenverteilung und Analyse des Mineralbestandes der einzelnen Korngrößenfraktionen ergibt eine weitaus zuverlässigere Gesamtanalyse des Tonmineralbestandes und der übrigen Minerale als dies an nicht aufbereiteten Rohproben möglich ist (siehe Tabelle 2).

Ein gewisser Nachteil der beschriebenen Aufbereitungsmethode ist folgender:

Beim Austausch der natürlichen meist zweiwertigen Kationen auf den Oberflächen der Tonminerale gegen Natriumionen spalten die Smektitkristallite basisparallel in kleinere Teilchen oder auch einzelne Dreierschichten auf. Bei der Korngrößenfraktionierung werden diese Par-

tikel größtenteils in der Fraktion $< 0,2 \mu\text{m}$ \varnothing angereichert. Glyceringesättigte Texturpräparate dieser Fraktion zeigen gleich nach der Herstellung (Herold, 1969) oft nur einen schwachen, aber stark verbreiterten ersten Basisreflex. Nach einigen Tagen oder erst nach zwei bis drei Wochen wird offensichtlich durch eine Formierung der Partikel zu größeren Kristalliten ein sehr starker und scharfer Basisreflex registriert.

Auch bei karbonatfreien Bentoniten können die Sekundärteilchen erst durch die Belegung des Montmorillonits mit Natriumionen zerstört werden. Versucht man die Dispergierung von calciumbelegten Bentoniten etwa nach der Normalmethode von ODEN (1916) mit $0,01 \text{ n NH}_4\text{OH}$ -Lösung, bleiben Montmorillonitaggregate bis zu $200 \mu\text{m}$ \varnothing erhalten (KÖSTER et al., 1973). Im Kern enthalten diese Aggregate Quarz, Glimmer und andere Nebenbestandteile, deren Mengenanteile bei der Röntgenanalyse der einzelnen Korngrößenfraktionen oder auch der Rohprobe weit unterbewertet werden. Für zuverlässige chemische Analysen von Smektiten müssen beigemengte andere Minerale abgetrennt werden. Zusätzlich werden bei dem beschriebenen Aufbereitungsgang die adsorbierten Magnesiumionen gegen Natriumionen ausgetauscht. Das dann analysierte Magnesium sitzt nur auf Oktaederpositionen in der Struktur. Die analysierte Natriummenge entspricht genau dem gemessenen Kationenaustauschvermögen (KAV).

Wechsellagerungsminerale werden bei der beschriebenen Aufbereitung weniger stark als Smektite oder nicht merklich verändert. Das unregelmäßige Wechsellagerungsmineral ISMt aus dem Mancos Shale, Montana, wird in den Tonfraktionen $0,2\text{-}0,6 \mu\text{m}$ \varnothing und $0,6\text{-}2 \mu\text{m}$ stark angereichert (Tabelle 2), die sich röntgenographisch nicht und nach der chemischen Analyse nur unwesentlich unterscheiden. Die Kolloidtonfraktion $< 0,2 \mu\text{m}$ \varnothing des so aufbereiteten Mancos Shale enthält wenig Substanz, nur $6,6 \%$ vom Gesamtgewicht. Eine Zerkleinerung des Wechsellagerungsminerals und Anreicherung in der feinsten Tonfraktion ist demnach kaum erfolgt. Die dem Mancos Shale beigemengten anderen Minerale - Quarz, Albit und ein 7\AA -Mineral - werden mit den Fraktionen $> 2 \mu\text{m}$ \varnothing bis auf geringe Reste abgetrennt (KÖSTER, unveröffentlicht).

Tab. 2: Korngrößen- und Mineralverteilung einer Probe des Mancos Shale, Montana (Illit/Smektit ISMt-1).

Fraktion [μm \varnothing]	Illit / Smektit [%]	7 \AA - Mineral [%]	Quarz [%]	Albit [%]	Summe [%]
> 63 :			1.2		1.2
20 - 63 :			5.9		5.9
6 - 20 :	0.5	0.5	3.9	0.3	5.2
2 - 6 :	18.4	n.b.	2.0		20.4
0.6- 2 :	37.8	1.0	1.2		40.0
0.2- 0.6 :	20.0	0.5	0.2		20.7
< 0.2 :	6.6	-	-		6.6
	83.3	2.0	14.4	0.3	100.0

Literatur

- Hashimoto, I., Jackson, M.L., 1960: Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. *Clays Clay Miner.*, **7**, 102-113.
- Herold, R., 1969: Die Herstellung von lufttrockenen oder glyceringesättigten Texturpräparaten für die röntgenographische Untersuchung von blättchenförmigen Tonmineralen durch Zentrifugieren auf Membranfilter. *N. Jb. Miner. Mh.*, 1969, 93-95.
- Köster, H.M., 1981: The crystal structure of 2:1 layer silicates. *Developments in Sedimentology*, **35**, 41-71.
- Köster, H.M.: Mineralogical and chemical heterogeneity of clay mineral standards. (unveröffentlicht)
- Köster, H.M., Kohler, E.E., Krahl, J., Kröger, J., Vogt, K., 1973: Veränderungen am Montmorillonit durch Einwirkung von $0,1 \text{ m AeDTE}$ -Lösungen, 1 n NaCl -Lösung und $0,1 \text{ n Salzsäure}$. *N. Jb. Miner. Abh.*, **119**, 83-100.
- Mehra, O.F., Jackson, M.L., 1960: Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.*, **7**, 317-327.

- Moore, D.M., Reynolds jr., R.C., 1989: X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, Oxford New York.
- Odén S., 1916: Über die Vorbehandlung der Bodenproben zur mechanischen Analyse. Bull. Geol. Inst. Univ. Upsala, **16**, 136-158.
- Roth C.B., Jackson, M.L., Syers, J.K., 1969: Deferration effect on structural ferrous-ferric iron ratio and cec of vermiculites and soils. Clays Clay Miner., **17**, 253-264.

Wechselwirkung von Anilinderivaten mit homoionischen Montmorilloniten

H. Eigen*) und M.J.Schwuger

Institut für Angewandte Physikalische Chemie,
Forschungszentrum Jülich GmbH, Postfach 1913, D-52428 Jülich

*) Diese Arbeit ist Teil der Dissertation von Helmut Eigen an der Universität Düsseldorf

1. Einleitung

In der Bundesrepublik Deutschland werden pro Jahr ca. 200000 t Anilinderivate produziert. Sie finden Anwendung bei der Herstellung von Farbstoffen, Pharmazeutika sowie Agrochemikalien. Durch kommunale und industrielle Abwässer (ROTH, 1988) sowie durch den Abbau von Pflanzenschutzmitteln (GORING & HAMACKER, 1972) gelangen diese Aniline in die Umwelt, wo sie aufgrund ihrer Toxizität und ihrer Kanzerogenität als Schadstoffe zu betrachten sind.

Als eine der wichtigsten anorganischen Komponenten von Böden und vielen Sedimenten gelten die Montmorillonite, deren Reaktivität stark von der Art des eingelagerten Zwischenschichtkations beeinflusst wird.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Einfluß des Zwischenschichtkations von Montmorilloniten auf die Wechselwirkung mit Anilinderivaten zu bestimmen.

2. Material und Methoden

Die verwendeten homoionischen Na-, Ca-, Fe^{III}-, Ni^{II}-, Cu^{II}-Montmorillonite (Teilchengröße < 2µm) wurden aus Na-Bentonit (Wyoming) durch Sedimentation, dreimaligen Ioneneintausch mit dem jeweiligen Chlorid (1,5 x Schichtsilicats) und anschließender Dialyse hergestellt.

Die Adsorptive Anilin (p.a. Merck), 4-Toluidin (>99% Merck), 4-Chloranilin (>98% Merck), 4-Nitroanilin (>98% Fluka) wurden wie vom Hersteller erhalten verwendet.

Die Adsorptionsmessungen erfolgten mit Hilfe der Batch-Methode bei 25°C, pH 7 und 10 g/l Suspensionskonzentration. Die Schichtsilicate wurden durch 30-minütige Zentrifugation bei 50000 g (Centrifon T-324 Kontron) abgetrennt und die Anilinkonzentration im Überstand mittels UV/VIS - Derivativspektroskopie (UVIKON 860 Kontron) vermessen.