

Schlußfolgerungen

Durch Behandlung von Na-Vermiculit (Teilchengröße $< 0.2 \mu\text{m}$) mit Aluminiumhydroxo-Komplexen (Locron) kann ein Aluminiumhydroxo-Vermiculit (AHV) mit einem Basisebenenabstand von 19.1 \AA hergestellt werden. Die Herstellung gelingt in wäßriger Lösung bereits nach 10 Minuten bei Temperaturen von $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei vollständigem Ersatz der ursprünglich vorhandenen Natriumionen in den Zwischenschichten weist das Reaktionsprodukt ein OH/Al-Verhältnis von 2.57 auf. Das $(\text{OH}+\text{H}_2\text{O})/\text{Al}$ -Verhältnis in der Zwischenschicht der AHV beträgt im Gleichgewicht mit Luft einer relativen Feuchte von 55 % annähernd 6. Der AHV wird im Temperaturbereich $300\text{-}700^\circ\text{C}$ kontinuierlich dehydroxyliert und weist auch nach Erhitzung auf 700°C noch einen Basisebenenabstand von 16.7 \AA auf.

Im Gegensatz zu der des Smectits erfolgt die vollständige Aufweitung des Vermiculits auf 19.1 \AA nur bei Verwendung von Proben geringer Teilchengröße ($< 0.2 \mu\text{m}$). Bei der Untersuchung der Korngrößenfraktionen $0.2\text{-}0.6 \mu\text{m}$ und $0.6\text{-}2.0 \mu\text{m}$ zeigte sich, daß mit zunehmender Korngröße ein steigender Anteil einer Komponente mit einem Basisebenenabstand von 14.6 \AA erhalten wird. Die Ursachen dieses Korngrößeneffektes bedürfen der Klärung durch weitere Untersuchungen.

Literatur

- Brindley, G.W., Sempels, R.E., 1977: Preparation and properties of some hydroxy-aluminum beidellites. *Clay Miner.*, **12**, 229-237.
- Hermann, A.G., 1975: *Praktikum der Gesteinsanalyse*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg.
- Hsu, P.H., Bates, T.F., 1964: Fixation of hydroxy-aluminum polymers by vermiculite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **28**, 763-769.
- Hsu, P.H., 1992: Reaction of OH-Al polymers with smectites and vermiculites. *Clays Clay Miner.*, **40**, 300-305.
- Lahav, N., Shani, U. und Shabtai, J., 1978: Cross-linked smectites. I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum-montmorillonite. *Clays Clay Miner.*, **26**, 107-115.

Bestimmung des Diagenesegrades von Tonen aus der thermoanalytischen Dehydroxylation

G. Kahr und F.T. Madsen

Institut für Geotechnik, Tonmineralogisches Labor, Sonneggstr. 5, ETH-Zentrum,
CH-8092 Zürich

Zusammenfassung

An gemahlene bituminösen Tongesteinsproben der Schweiz mit unterschiedlichem Diagenese- und Metamorphosegrad wurden thermoanalytische Untersuchungen (Thermoanalyse gekoppelt mit der Analyse der entstehenden Gase) durchgeführt. In dieser Arbeit wird vor allem der Verlauf der Wasserabgabe bei der thermoanalytischen Aufheizung betrachtet. Die höchste Abgabetemperatur des Strukturwassers aus den Proben, welche der Dehydroxylation der Smektite/Illite zugeordnet wurde, ist zwar ein Indikator für die Metamorphose, doch als absolutes Maß ist diese Dehydroxylation von zu vielen Faktoren abhängig.

Die Zunahme der höchsten Dehydroxylationstemperatur der Tongesteinsproben verläuft parallel zur Zunahme der Verschiebung des Isotopenverhältnisses von $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ der organischen Substanz mit zunehmendem Metamorphosegrad (HOEFS & FREY, 1976).

Einleitung

Nach MACKENZIE (1970) wird die Temperatur der Strukturwasserabgabe der Tone (Dehydroxylation) von der Ionenform, der Substitution der Oktaederkationen und dem Typ der Oktaederschicht beeinflusst. Die unterschiedliche Abgabe des adsorbierten Wassers um die austauschbaren Kationen ist bei tieferer Temperatur ($< 300^\circ\text{C}$) von der Hydratationsenergie abhängig. Die Verschiebung der Temperatur des Dehydroxylationsspeaks wird durch die Größe der adsorbierten Kationen beeinflusst. Den größten Einfluß hat die Substitution des dem Hydroxyl benachbarten Hauptoktaederkations Al^{3+} durch Mg^{2+} , wodurch die Dehydroxylation stark zu höheren Temperaturen hin verschoben wird. Auch der Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} in der Tetraederschicht bewirkt eine Temperaturerhöhung. Wird hingegen Al^{3+} durch Fe^{3+} und Fe^{2+} in der Oktaederschicht ersetzt, ist eine Herabsetzung der Temperatur des Dehydroxylationsspeaks zu beobachten. Dioktaedrische Schichtsilikatminerale geben das Hydroxylwasser früher ab als die trioktaedrischen Minerale.

WEAVER und BECK (1971) beschreiben die Diagenese von Tonen als die Bildung von Tonmineralen mit Wechsellagerungen bei geothermischen Temperaturen unter 150°C. Dabei entstehen durch die Erhöhung der Ladung der Smektitte beim isomorphen Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} in der Tetraederschicht und Al^{3+} durch Mg^{2+} in der Oktaederschicht Wechsellagerungen von dioktaedrischem Illit-Smektit oder Chlorit-Smektit. Mit steigender Diagenesetemperatur nimmt die Regelmäßigkeit und die Ladung der Wechsellagerungen zu. Durch Metamorphose bei Temperaturen von 200-400°C entstehen normalerweise diskrete Bereiche von dioktaedrischem Illit und trioktaedrischem Chlorit.

Um solche Zusammenhänge näher zu untersuchen, wurden thermoanalytisch-massenspektrometrische Untersuchungen an gemahlene bituminösen Tongesteinsproben der Schweiz mit unterschiedlichem Diagenese- und Metamorphosegrad durchgeführt.

Methode

Die thermoanalytischen Untersuchungen wurden in einem System, bestehend aus einer Mettler-Thermowaage und einem Balzers-Quadrupol-Massenspektrometer, gekoppelt mit einer beheizten (150°C) Stahlkapillare, ausgeführt. Die bei den thermischen Reaktionen in der Thermowaage freierwerdenden Gase wurden mit dem Spülgas abgesaugt und ein Teil über die Stahlkapillare und über das variable Leak (Nadelventil) in das Quadrupol-Spektrometer geleitet. Hier wurden simultan die ausgewählten Massen der Gase registriert (MÜLLER-VONMOOS et al., 1977).

Die Proben (100mg Einwaage) wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°C pro Minute in strömender trockener Luft (1,9 Liter pro Stunde) im Temperaturbereich 25-1000°C untersucht. Als Referenzmaterial für die Differential-Thermoanalyse (DTA) wurde 50mg gegläuhter Kaolin verwendet. Während der Aufheizung erlauben die gekoppelten Apparaturen die parallele Aufzeichnung von Thermogravimetrie (TG), Differential-Thermogravimetrie (DTG), Differential-Thermoanalyse (DTA) und die Analyse der ausgewählten Massen der entstehenden Gase (MS-EGA). Mit trockener Luft als Spülgas werden normalerweise O_2 , N_2 , H_2O , CO_2 und SO_2 mit dem Massenspektrometer beobachtet.

Untersucht man mit dieser Methode ein komplex zusammengesetztes Tongestein, so können die thermischen Reaktionen interpretiert und quantifiziert werden. Zur Unterdrückung einzelner Reaktionen wird das Trägergas z. B. von Luft zu reinem Stickstoff oder Kohlendioxid gewechselt.

Material

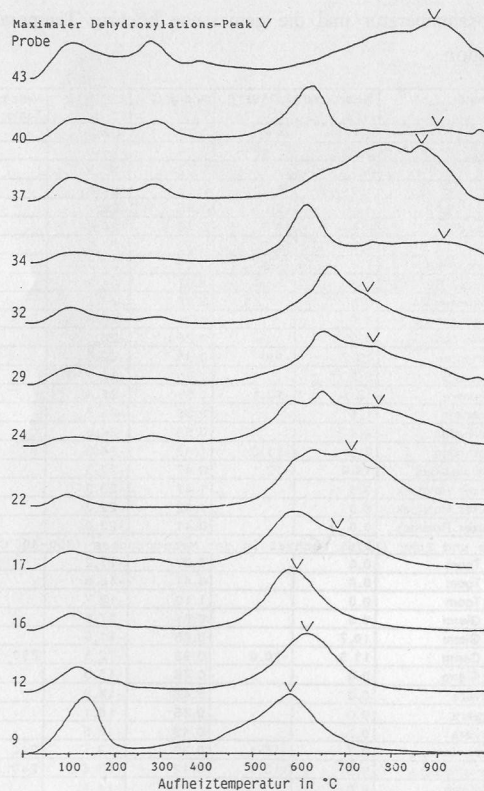
Die Proben für diese Untersuchung wurden uns von Prof. M. Frey, Universität Basel, überlassen. Die gemahlene bituminösen Tongesteinsproben stammten aus derselben Formation entlang eines Profils durch die Alpen der Schweiz. Dies reichte von unmetamorphen Tonen und Mergeln aus dem Jura- und Molassebecken der Schweiz über die Schiefertone der Glarner-Alpen bis hin zu den hochmetamorphen Schiefen des Gotthard-Massivs. Die Probenbezeichnungen und die gemessenen Isotopenverhältnisse dieser Proben wurden aus der Arbeit von HOEFS und FREY (1976) übernommen (Tabelle 1).

Tab. 1: Probenlokalität, Karbonatgehalt, Verschiebung $\text{C}^{13/12}$ der organischen Substanz, Anteil der organischen Substanz, Verschiebung $\text{O}^{18/16}$ der Karbonate, die geschätzte Metamorphosetemperatur und die gemessene höchste Temperatur der maximalen Dehydroxylation.

Nr	Lokalität	%Karbonat	$\delta \text{O}^{18/16}$	% org. C	$\delta \text{C}^{13/12}$	Metamorph Temp.	max. Dehyd Temp.
1	Frick F175	2.1	-4.8	0.77	-28.8		580
2	Frick F173	20.5	-4.9	2.86	-26.0		560
3	Frick m 24	4.5		1.29	-25.8		580
4	Frick m 19.5	3.9	-6.0	0.81	-23.8		590
5	Lindau L7	4.1	-5.5	0.88	-26.7		570
6	Lindau L5	7.4	-5.3	0.70	-24.6		570
7	Lindau L2	6.7	-6.7	0.75	-24.5		580
8	Berlingen B3	7.1	-6.5	0.18	-27.2		550
9	Berlingen B1	0.3		1.01	-24.8		570
10	Kreuzlingen K4	0.0		0.99	-26.8		620
11	Kreuzlingen K2	0.2		0.91	-25.9		580
12	Oberterzen	0.0		0.28	-25.6		610
13	Oberterzen	19.2	-9.0	0.91	-22.0		590
14	Guggeneq	5.8	-10.4	1.40	-26.9		590
15	Guggeneq	13.5	-10.1	0.51	-25.4		600
16	Guggeneq	1.5		0.65	-25.7		590
17	Urnerboden	2.4		0.53	-24.8		670
18	Urnerboden	7.9	-11.0	1.02	-24.3		690
19	Seelitalgraben	16.9	-12.1	0.47	-27.3		660
20	Panixer Rotstock	0.0		1.47	-23.3		610
21	Panixer Rotstock	0.0		1.32	-22.7		680
22	Panixer Rotstock	0.0		0.41	-22.0		700
Nach Hoefs und Frey (1976) Wechsel in der Metamorphose (350-400°C)							
23	Alp Tgom	0.0		0.97	-17.2		710
24	Alp Tgom	0.0		0.41	-16.5		750
25	Alp Tgom	0.0		1.10	-13.7		
26	Val Gierm	0.0		0.61	-17.5		680
27	Val Gierm	10.7		0.66	-11.0		700
28	Val Gierm	11.3	-10.0	0.99	-12.5	250	700
29	Val Gierm	0.0		0.76	-16.3		740
31	Garvera	0.0		0.42	-18.9		760
32	Garvera	0.0		0.35	-18.1		740
33	Garvera	0.0		0.49	-16.5		700
34	Lukmanierpass	2.7	-15.1	0.20	-13.5	340	880
35	Lukmanierpass	9.3	-13.7	0.42	-13.8	240	890
37	E Brönich	0.0			-14.4		850
38	Campra	1.9	-10.8		-12.6	510	890
39	Campra	1.3	-14.2	0.93	-10.5	750	920
40	Campra	0.3	-10.5		-15.6	290	890
41	P. Camoghe	4.2	-11.8	0.57	-10.7	500	940
42	P. Camoghe	1.2	-9.1		-11.6	380	800
43	P. Camoghe	0.0		1.60	-11.9		870
44	Murinasca	8.0	-12.9		-10.6	600	910

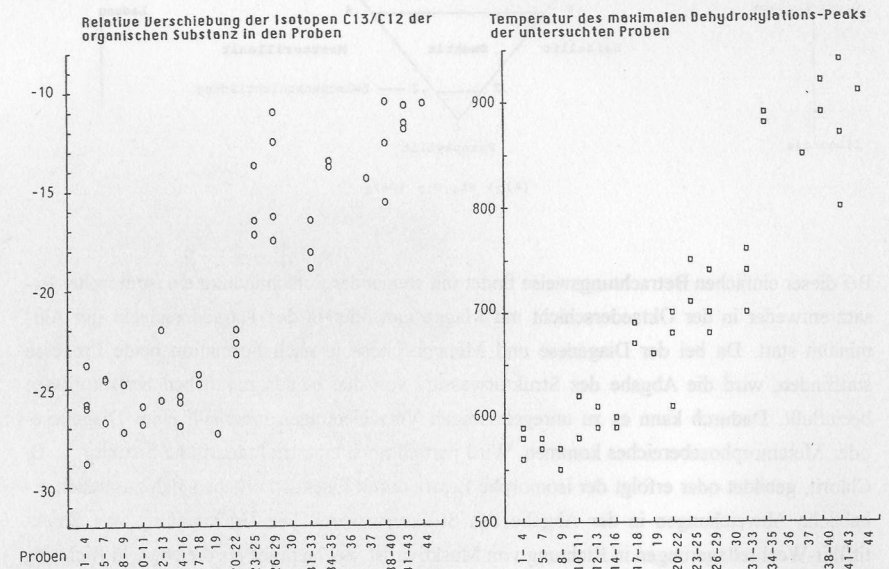
Resultate

Von den thermoanalytischen Messungen der Proben wird hier nur der Temperaturverlauf der Wasserabgabe ($m/e = 18$) betrachtet. In Figur 1 wurden diese Kurven von ausgewählten Proben übereinander dargestellt. Bei diesen Kurven fällt auf, daß oberhalb der Aufheiztemperatur von 450°C mehrere Abgaben von Wasser existieren. Die höchste maximale Wasserabgabe in den Massenspektrometerkurven wurde der illitischen Struktur der Tonminerale und die tieferen Abgabemperaturen den Chloriten zugeordnet, denn die chloritischen Brucit-Zwischenschichten verlieren früher Hydroxylwasser als die Hydroxylgruppen in der Oktaederschicht der illitischen Minerale. Daß diese Annahme richtig ist, zeigen die Proben 29, 32, 37 und 43 (Figur 1), die nach den röntgendiffraktometrischen Aufnahmen wenig Chlorite enthalten. Chlorite sind während der Metamorphose stabiler als Illite (HOEFS und FREY, 1976).



Figur 1: Massenspektrometer-Aufnahmen von Wasser ($m/e = 18$) bei der Aufheizung einiger untersuchter Proben.

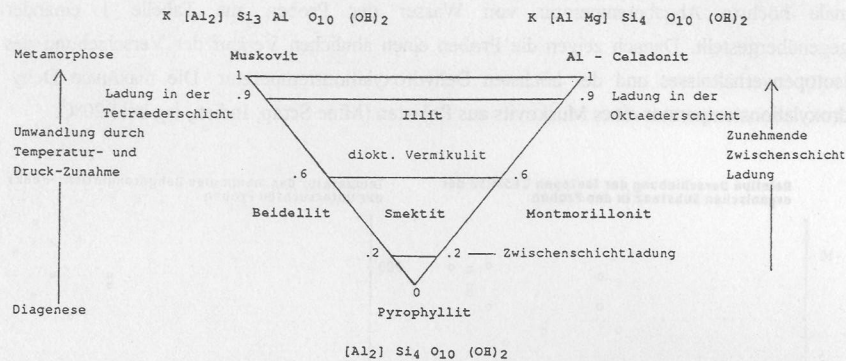
In Figur 2 werden die Verschiebung des Isotopenverhältnisses von C^{13} zu C^{12} und die maximale höchste Abgabetemperatur von Wasser der Proben aus Tabelle 1 einander gegenübergestellt. Danach zeigen die Proben einen ähnlichen Verlauf der Verschiebung des Isotopenverhältnisses und der höchsten Dehydroxylationstemperatur. Die maximale Dehydroxylationstemperatur eines Muskovits aus Rajastan (Mine Scrap, Indien) lag bei 920°C .



Figur 2: Die Gegenüberstellung der Verschiebung der Kohlenstoff-Isotopen $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ und der maximalen höchsten Dehydroxylationstemperatur aus Tabelle 1.

Schlußfolgerungen

Die Umwandlung von Smektit/Illit-Wechselagerungen über Illite zu Muskoviten durch Druck und Temperatur bedingt die Änderung des isomorphen Ersatzes innerhalb der Tonmineralstruktur. Nimmt man vereinfacht ein Dreiecksdiagramm der dioctaedrischen Schichtsilikate in Funktion der Schichtladung und dem Ort der Schichtladung (Oktaeder- oder Tetraederschicht) mit den drei idealisierten Endgliedern Pyrophyllit, Muskovit und Al-Celadonit an, so läßt sich die Umwandlung mit zunehmender Zwischenschichtladung schematisch zeigen:



Bei dieser einfachen Betrachtungsweise findet mit steigender Schichtladung ein isomorpher Ersatz entweder in der Oktaederschicht mit Magnesium oder in der Tetraederschicht mit Aluminium statt. Da bei der Diagenese und Metamorphose je nach Formation beide Prozesse stattfinden, wird die Abgabe des Strukturwassers von den beiden möglichen Substitutionen beeinflusst. Dadurch kann es zu unregelmäßigen Verschiebungen innerhalb eines Diagenese- oder Metamorphosebereiches kommen. Wird partiell noch eine trioktaedrische Struktur, z. B. Chlorit, gebildet oder erfolgt der isomorphe Ersatz durch Eisen, so ergeben sich zusätzlich erhebliche Abweichungen in der Abgabe des Strukturwassers. Die Umwandlung von Smektit/Illit-Wechsellagerungen in Richtung von Muskovit ist viel häufiger als diejenige in Richtung Al-Celadonit.

Das Maximum der Dehydroxylation von Illit ist zwar ein Indikator für die Metamorphose, doch als absolutes Maß ist die Dehydroxylation von zuviel Faktoren abhängig, so daß parallel dazu die Veränderung des Kohlenstoffs der organischen Substanzen, welche mit der TG-MS-Analyse gleichzeitig gemessen wurde, miteinbezogen werden sollte.

Literatur

- Hoefs, J., Frey, M., 1976: The isotopic composition of carbonaceous matter in a metamorphic profile from the Swiss Alps. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **40**, 945-951.
- Mackenzie, R.C., 1970: *Differential Thermal Analysis, Volume 1, Fundamental Aspects*. Academic Press. London and New York.

- Müller-Vonmoos, M., Kahr, G., Rub, A., 1977: DTA-TG-MS in the investigation of clays. Quantitative determination of H₂O, CO and CO₂ by evolved gas analysis with a mass spectrometer. 387-393.
- Weaver, Ch.E., Beck, K.C., 1971: *Clay Water Diagenesis During Burial: How Mud Becomes Gneiss*. Geological Society of America, Special Paper **134**, 78 p.