

Gedanken zur Erforschung der Tonminerale und Tone

Heinrich M. Köster

Lehrstuhl für Angewandte Mineralogie und Geochemie,
Technische Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching

Die Erforschung der Tonminerale und Tone zeigt eine markante Abhängigkeit vom Stand der Entwicklung naturwissenschaftlicher Arbeitsmethoden. In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts werden Tone erstmals chemisch analysiert. Gleichzeitig beginnt die mikroskopische Erforschung der Gesteine. Das Auflösungsvermögen der Lichtmikroskope reicht aber nicht aus, um kristalline Teilchen kolloidaler Größenordnung sichtbar zu machen. So erscheinen die Tone als Gemenge amorpher Oxide, vor allem der schwer löslichen Kieselsäure und der Sesquioxide, aus denen bei der Verwitterung die Oxide der leichter löslichen Erdalkalien und Alkalien ausgewaschen werden. Auswirkungen dieser Vorstellung auf das wissenschaftliche Denken lassen sich noch weit in unser Jahrhundert verfolgen. Bahnbrechend neue Erkenntnisse in der Mineralogie und Bodenkunde bringt die Anwendung der Röntgenstrahlen. Von einer Tonmineralogie kann sogar erst die Rede sein, nachdem HADDING 1923 (Universität Lund) Muskowit, Kaolinit und Quarz als Bestandteile von Tonen röntgenographisch mit dem Debye-Scherrer-Verfahren nachweist. Bald darauf folgen die Entdeckung des Montmorillonits durch ROSS & SHANNON 1926 und des Nontronits durch LARSEN & STEIGER 1928. In den folgenden Jahren untersuchen weitere Forschergruppen röntgenographisch die nun entdeckten Tonminerale (ROSS & KERR 1930; KELLEY, DORE & BROWN 1931; NAGELSCHMIDT 1934). Bereits 1930 versuchen HENDRICKS & FRY quantitative röntgenographische Phasenanalysen durchzuführen. Röntgenfeinstrukturanalysen von Schichtsilikaten werden erstmals von PAULING 1930 veröffentlicht. Er beschreibt die Strukturen von Glimmer, Pyrophyllit, Talk, Kaolinit, Chlorit dazu von Gibbsite und Brucit. Von 1932 bis 1935 berichtet GRÜNER über die Strukturen von Kaolinit, Dickit, Nackrit, Nontronit, Vermikulit und Glaukonit. Als erster beschreibt er auch eine Wechsellagerungsstruktur, die von Vermikulit mit Biotit. Von der Struktur des Pyrophyllits ausgehend entwickeln HOFMANN, ENDELL & WILM 1933 den noch heute gültigen Strukturvorschlag für Montmorillonit. MEHMEL macht 1935 einen Vorschlag zur Struktur des Halloysits, HENDRICKS bestimmt 1938 die im wesentlichen noch heute gültige Halloysitstruktur. Im Jahre 1937 erscheint die klassische Arbeit von GRIM, BRAY & BRADLEY über die Illite. Auch MAEGDEFRAU & HOFMANN (1938) befassen sich mit den Glimmern Illit und Seladonit. Zuvor hatten schon CORRENS und SCHLÜNZ in mehreren Veröffentlichungen (1933 bis 1937) darauf hingewiesen, daß glimmerartige Minerale Hauptbestandteile von Böden und Tiefseesedimenten sind. Bis in die Zeit des zweiten Weltkriegs werden noch die Strukturen seltenerer Tonminerale aufgeklärt. Auch deutsche Forscher sind dabei rege beteiligt. Die allgemein angewendete Methode ist das Debye-Scherrer Verfahren. Nach Kriegsende werden in Göttingen besondere röntgenographische Verfahren mit Filmregistrierung zwecks Verbesserung der Tonmineralanalyse entwickelt. Die Jasmund-Kammer erlaubt Aufnahmen von Texturpräparaten bei Belichtungszeiten von 15-30 Minuten je Präparat. Auf einem Filmstreifen von ca. 75 mm Länge und 45 mm Höhe werden bis zu fünf Röntgenaufnahmen mit einem Zeitaufwand von höchstens 150 Minuten registriert. Freiherr v. WOLFF (1954) konstruiert eine spezielle Guinier-Kammer mit der besonders die Nichtbasisreflexe der Tonminerale bei Verwendung von Texturpräparaten registriert werden. Währenddessen ist in den USA von der Firma Norelco das erste brauchbare Zählrohrdiffraktometer konstruiert worden und findet sehr rasch Verwendung bei Mineralogen

und Bodenkundlern (CARL 1947; JEFFRIES 1947). Zur quantitativen Mineralanalyse werden theoretische Überlegungen angestellt. ALEXANDER, KLUG & KUMMER (1946) zeigen, daß bei Pulveraufnahmen aus statistischen Gründen die Teilchendurchmesser $< 5 \mu\text{m}$ sein müssen. Von ALEXANDER & KLUG (1948) wird der Massenschwächungskoeffizient in die Gleichung der quantitativen Röntgenphasenanalyse eingeführt. Die Bedeutung des Massenschwächungskoeffizienten wird von v. ENGELHARDT (1952) an künstlichen Mischungen von Tonmineralen nachgewiesen. Bei der Untersuchung von Tonmineralen mit Wechsellagerungsstrukturen erweist sich das Zählrohrdiffraktometer als besonders vorteilhaft. Bereits 1942 haben HENDRICKS & TELLER den Fall wechsellagernder Schichttypen theoretisch behandelt. Darauf bauend berechnen BROWN & MacEWAN (1950) die Lage des ersten Basisreflexes für wechselnde Mengenverhältnisse zweier unregelmäßig wechsellagernder Schichttypen.

Mit ständig verbesserten Röntgeneräten und Untersuchungsmethoden sind bis in die jüngste Zeit die Tonmineralstrukturen erforscht und weiter verfeinert worden. Die Ergebnisse sind in den bekannten Standardwerken von BRINDLEY & BROWN (1980), BAILEY (1984, 1988) und MOORE & REYNOLDS (1989) niedergelegt und werden fortlaufend durch neue Erkenntnisse ergänzt. An den Feinstrukturanalysen der Tonminerale sind bis heute kristallographisch orientierte Wissenschaftler praktisch aller technisch hochentwickelten Länder beteiligt gewesen. Besonders erfolgreich waren dabei in Amerika Arbeitsgruppen um G. W. BRINDLEY, um S. W. BAILEY und um R. C. REYNOLDS jr., in Rußland sind V. A. DRITS und B. B. ZVYAGIN zu nennen. Nur die die Kristallographen des deutschen Sprachraumes haben sich frühzeitig mit den Arbeiten von KUNZE (1956, 1958) über den Antigorit, von BRAUNER & PREISINGER (1956) über den Sepiolith und von PREISINGER (1959, 1963) über Sepiolith und Palygorskit aus der Tonmineralforschung zurückgezogen. Das Desinteresse deutscher Kristallographen an Tonmineralen hat sich in der Folgezeit bis heute nachteilig auf die Tonmineralforschung in den deutschsprachigen Ländern ausgewirkt.

Vor dem zweiten Weltkrieg waren die röntgenographischen Verfahren für die Tonmineralanalyse noch wenig ausgereift. Deshalb versuchte man auch die mikroskopischen Untersuchungsmethoden weiter zu verfeinern. In Deutschland hat sich dabei die Correns-Schule hervorgetan. Ein Höhepunkt wurde mit der Anwendung der Phasenkontrast-Mikroskopie (PILLER 1952) erreicht. Beim Phasenkontrastverfahren wird das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskopes voll ausgenutzt. Teilchen bis zu $0,5 \mu\text{m}$ \varnothing sind sichtbar. In Streupräparaten können ihre Brechungsquotienten mit großer Präzision bestimmt werden und durch „optische Anfärbung“ lassen sich mehrere Komponenten nebeneinander quantitativ auszählen. Daß dieses vorteilhafte Verfahren heute kaum noch Anwendung findet, hängt zum Teil mit einer vernachlässigten kristallographischen Ausbildung an unseren Universitäten zusammen. Das Polarisationsmikroskop ist ein vielseitiges physikalisches Präzisionsmeßinstrument, wird aber aus Unwissenheit meistens als Vergrößerungsröhre verkannt.

Nach der Entwicklung des Elektronenmikroskopes durch RUSKA (1933) fand dieses neuartige Instrument in Deutschland bald eifrige Anwendung in der Tonforschung (EITEL, MÜLLER & RADCZEWSKI 1939, EITEL & RADCZEWSKI 1943). Neben den Umrißformen der Tonteilchen können auch bald die Dicken der blättchenförmigen Minerale nach schräger Beschattung des Präparates gemessen werden (EITEL & GOTTHARDT 1940; MÜLLER 1942). Auch die Elektronenbeugung wird schon angewendet (O'Daniel & RADCZEWSKI 1940). Mit der frühen Elektronenmikroskopie an Tonmineralen ist der Name O. E. RADCZEWSKI eng verknüpft. Nach dem Kriege versucht dieser die Elektronenmikroskopie an Tonmineralen in Deutschland wieder zu beleben (RADCZEWSKI 1951, 1952). In der Folgezeit wird in verschiedenen Ländern die Elektronenbeugung bei der Strukturaufklärung von Tonmineralen erfolgreich benutzt, während das Elektronenmikroskop in Deutschland kaum noch zur Anwendung gelangt. Ergänzend zur Röntgenstrukturanalyse läßt sich heute das

hochauflösende Durchstrahlelektronenmikroskop zum Studium der Struktur von Schichtsilikaten verwenden (VALI & KÖSTER 1986). Der präparative Aufwand ist jedoch groß, so daß lieber das Rasterelektronenmikroskop benutzt wird, oft nur um geowissenschaftliche Veröffentlichungen mit imponierenden Bildern zu schmücken.

Durch LE CHATELIER sind thermische Analyseverfahren schon um 1900 zur Tonuntersuchung herangezogen worden, lange bevor die Röntgenbeugung zur Verfügung stand. Aber erst die Vorteile der Differenzthermoanalyse brachten einen Durchbruch bei der Tonmineralanalyse zuerst in den USA (GRIM & ROWLAND 1942, 1944). In Deutschland wurden um 1950 verschiedene DTA-Geräte konstruiert, von denen die bekanntesten von LINSEIS (1950) und LIPPMANN (1952) stammen. Die DTA der wasserhaltigen Tonminerale lieferte wichtige ergänzende Hinweise zur Struktur der Tonminerale. Die DTA-Kurven von Tonen konnten leichter zur quantitativen Analyse des Mineralbestandes ausgewertet werden als Röntgendiagramme auf Filmen. Die anfänglichen Vorteile der DTA schwanden mit der Weiterentwicklung der Röntgenverfahren und Geräte. Heute besitzen Thermoanalyseverfahren bei der Tonuntersuchung eine untergeordnete Bedeutung. Deshalb hat das Standardwerk von MACKENZIE seit 1957 wohl keine neue Auflage erfahren.

Etwa seit 1960 hat sich die IR-Spektroskopie neben der Röntgenbeugung zu einem wichtigen Instrument der Tonmineralanalyse entwickelt. Anhand ihrer charakteristischen IR-Spektren lassen sich die einzelnen Tonminerale unterscheiden und Auskunft über die Art der Kationen in den verschiedenen Strukturpositionen erlangen (FARMER 1974). Gewisse Vorteile soll die IR-Spektroskopie auch gegenüber der Röntgenbeugung bei der quantitativen Tonmineralanalyse bieten.

Für die oben aufgezählten Analysenverfahren stehen Geräte in fast allen Instituten oder zumindest Fakultäten zur Verfügung, in denen Tonmineral- oder Tonforschung betrieben werden. Für die Feinstrukturanalyse vor allem im Nahordnungsbereich gibt es heute zusätzliche Techniken z.B. die Neutronenbeugung, Kernresonanzspektroskopie, Mößbauer-Spektrometrie, Elektronen-Spin-Resonanz. Die Anwendung dieser fortgeschrittenen Techniken zur Tonmineralanalyse ist nur in Sonderfällen in unseren eigenen Instituten möglich. Meistens muß hier die Zusammenarbeit mit Spezialisten anderer Fachgebiete angestrebt werden, wobei die beschränkte Materialkenntnis der Partner häufig Verständigungsschwierigkeiten verursacht. Auch hier fehlt der deutschen Tonmineralogie die Mitarbeit von Kristallographen, die als Bindeglied zwischen der modernen Festkörperphysik und der Tonmineralogie wirken könnten. Bei den bisherigen Betrachtungen ist kaum angeklungen, daß für die genannten Untersuchungsmethoden besondere Präparationstechniken notwendig sind. Fast immer ist eine Korngrößenfraktionierung erforderlich, weil z.B. für die Röntgenphasenanalyse von Pulvern nur Teilchen $< 5 \mu\text{m}$ \varnothing verwendet werden sollen oder für die IR-Spektroskopie die optimale Teilchengröße zwischen $0,5$ und $1 \mu\text{m}$ \varnothing liegt. In Tonen und allgemein in Sedimenten sind die verschiedenen Mineralarten in unterschiedlichen Korngrößenbereichen angereichert. Nach einer Korngrößenfraktionierung durch Sieben und Schlämmen lassen sich die Minerale in den größeren Kornfraktionen unter dem Mikroskop leicht quantitativ auszählen und die Minerale in den feineren Kornfraktionen können mit größerer Genauigkeit röntgenographisch analysiert werden. Die Mineralanalyse der einzelnen Korngrößenfraktionen in Verbindung mit der Korngrößenanalyse des Gesteins ergibt darauf weit zuverlässiger den Mineralbestand des Gesteins als dies ohne Korngrößenfraktionierung möglich ist. CORRENS & SCHOTT haben sich schon 1932 mit den Methoden der Korngrößenanalyse und Korngrößenfraktionierung auseinandergesetzt. Die großen Vorteile dieser relativ zeitraubenden Gesteinsaufbereitung habe ich bei früherer Gelegenheit zeigen können (KÖSTER 1933).

Während neue physikalische Methoden stets umgehend für die Tonmineral- und Tonanalyse nutzbar gemacht wurden, beharrte die Silikatanalyse mit ihren zeitraubenden gravimetrischen Verfahren bis etwa 1955 in Deutschland auf dem Stand der Jahrhundertwende. Die

gravimetrische Silikatanalyse ist für Serienanalysen zu zeitaufwendig und zur Analyse von abgetrennten Tonfraktionen sind die erforderlichen Einwaagen oft größer als die abgetrennte Tonmenge. Deshalb befaßte ich mich in Göttingen ab 1955 bis 1958 und darauf bis 1964 in Regensburg mit der Verbesserung der spektralphotometrischen Schnellanalysenmethoden von SHAPIRO & BRANNOCK (1945, 1956). Die Fehlerquellen dieser Methoden wurden systematisch untersucht und die optimalen Analysenbedingungen ausgelotet. Dazu mußten unter anderem die für die spektralphotometrischen Messungen günstigsten Wellenlängen ausgesucht werden, bei denen Störungen durch Lösungsgenossen entfallen und die Extinktionskurve über einen möglichst großen Konzentrationsbereich linear ist. Besonderen Anteil hatte hierbei durch seine im Staatlichen Forschungsinstitut für Angewandte Mineralogie Regensburg angefertigte Diplomarbeit und Dissertation Dr. H. Thomann (HEGEMANN & THOMANN 1960, 1961). Für die flammenspektrometrische Analyse der Alkalien und Erdalkalien wurde später an der Technischen Universität München eine Methode zur Abtrennung der störenden höherwertigen Kationen mittels citratbeladenem Anionenaustauscher entwickelt. In den Eluatlen lassen sich auch die Spurenelemente Li, Rb, Sr und Ba zuverlässig analysieren. Den grundlegenden Beitrag zu dieser Methode lieferte durch seine Dissertation Dr. G. Pöllmann (1972), ein gebürtiger Regensburger.

Die Spektralphotometrie und die Flammenspektrometrie gehören zu den empfindlichsten Analysenverfahren. Es lag nahe zu prüfen, welche Spurenelemente bei einer Silikatanalyse mit diesen Verfahren in aliquoten Teilen von Aufschlußlösungen neben den chemischen Hauptbestandteilen analysiert werden können. Für die Spurenelemente Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Pb, Zn und P gibt es spezifische Reagentien, die sehr empfindliche spektralphotometrische Analysen ermöglichen. Ebenso lassen sich Co, Ni, Cu, Pb, Cd und Zn als Dithiozinate aus den Analysenlösungen extrahieren und mit großer Empfindlichkeit mittels Atomabsorption analysieren. Die teils selber, teils nur überprüften und weiter entwickelten Trenn- und Analysenverfahren habe ich 1979 in einem Buch über die chemische Silikatanalyse niedergelegt (KÖSTER 1979).

Zur Entwicklung von chemischen Analysenverfahren gehört eine Untersuchung über die Fehleranteile der einzelnen Verfahrensschritte am statistischen Gesamtfehler. Nur so können die gravierenden Teilfehler erkannt und durch geeignete Maßnahmen verringert werden. Bei spektralphotometrischen und flammphotometrischen Messungen ist der Beitrag des Gerätefehlers dominierend über Gerätefehler, Aufschluß- und Verdünnungsfehler, sorgfältige Laborarbeit natürlich vorausgesetzt.

Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit eines Analysenverfahrens dient die Varianzanalyse. Ein Spurenelement gilt erst als sicher nachgewiesen, wenn der Meßwert mindestens dreimal größer ist als die Standardabweichung des Blindwertes. Zuverlässige quantitative Angaben sind erst ab dem zehnfachen Wert der Standardabweichung des Blindwertes realistisch. Bei diesem Wert wird mit einer statistischen Sicherheit von rund 95% die Abweichung des Meßwertes vom wirklichen Gehalt des chemischen Bestandteiles in der Probe (relativer Fehler) kleiner sein als 20%.

Mit der Varianzanalyse wird der unvermeidliche statistische Fehler eines Verfahrens beschrieben, damit ist aber nicht die Richtigkeit des Analyseergebnisses gewährleistet. Die Richtigkeit der nach einem Analysenverfahren erhaltenen Meßwerte hängt von systematischen Fehlern des Verfahrens ab. Ob die erhaltenen Analysenwerte mit den tatsächlichen Gehalten eines Elementes in der Probe übereinstimmen ist nur gesichert, wenn mindestens zwei besser mehrere voneinander unabhängige Verfahren innerhalb ihrer statistischen Meßfehler übereinstimmende Analyseergebnisse ergeben. Diese Forderung ist meistens schwer erfüllbar. Eine Notlösung ist die Analyse von sogenannten Standardproben und der Vergleich der eigenen Meßwerte mit den Mittelwerten aus den Analysen vieler anderer Analytiker. Mit großer Wahrscheinlichkeit heben sich im Mittel die systematischen Analysefehler auf, wenn möglichst viele Analytiker mit unterschiedlichen Analysenverfahren eine Standardsubstanz untersuchen. Betrachtet man die breite Streuung der Analysenwerte von solchen

Standardsubstanzen, so erkennt man unschwer, daß die Silikatanalyse trotz modernster Verfahren und Meßgeräte im allgemeinen noch sehr im Argen liegt.

Die folgenden Beispiele sollen zeigen, welche Rolle die chemische Analyse bei der Lösung geowissenschaftlicher Probleme spielen kann:

Bereits 1962 hat meine Frau mittels Emissionsspektralanalyse die relativ hohen Blei- und Kupfergehalte in den Hirschau-Schnaittenbacher Kaolinen entdeckt. Die Frage nach der Herkunft dieser Elemente führte uns zu einer Bilanzierung einer Kaolinlagerstätte (KÖSTER & KÖSTER 1964), die bekanntlich durch die Kaolinisierung einer Arkose entstanden ist. Die ursprüngliche Arkose ist durch Verwitterung der kristallinen Gesteine des Oberpfälzer Waldes, die Abtragung der Verwitterungsreste Quarz und Kaliumfeldspat und ihre Ablagerung in der Weidener Bucht während des Rotliegenden entstanden. Die Zusammensetzung und Verbreitung der kristallinen Grundgebirgsgesteine in der Umgebung der Hirschau-Schnaittenbacher Lagerstätte ist durch geologische Kartierungen und petrographische Untersuchungen von Georg Fischer und seinen Schülern gut bekannt. Unter Berücksichtigung der flächenmäßigen Verbreitung der drei wichtigsten Mineraltypen und ihrer Gesteinszusammensetzung ergibt sich ein mittlerer Quarzgehalt der Grundgebirgsgesteine von 21 bis 26%. Aus den Quarzgehalten des Grundgebirges und der heutigen Kaolinlagerstätte errechnet sich, daß die ursprüngliche Arkose durch Verwitterung von 2900-4100 kg Grundgebirgsgesteine entstanden ist, wobei der Granitanteil zwischen 1100-1370 kg betragen hat.

Die Granite enthalten im Mittel 48 ppm Blei und 20 ppm Kupfer. Das Blei ist weit überwiegend an den Kaliumfeldspat gebunden. Vorausgesetzt der Kaliumfeldspat ist mit dem Quarz der primären Grundgebirgsgesteine quantitativ in die Arkose gelangt sowie Blei und Kupfer werden bei der Kaolinisierung des Feldspates der Arkose quantitativ vom gebildeten Kaolinit festgehalten, dann errechnen sich Blei- und Kupfergehalte für den Hirschau-Schnaittenbacher Kaolin (210-1390 ppm Pb, 88-580 ppm Cu), die mit den analysierten Gehalten (250-1060 ppm Pb, 90-230 ppm Cu) völlig übereinstimmen (KÖSTER 1974, KÖSTER & KÖSTER 1964). Die hohen Blei- und Kupfergehalte im Hirschau-Schnaittenbacher Kaolin erklären sich allein durch die Verwitterung der ursprünglichen Arkose und nicht durch eine von vielen Geologen behauptete Zufuhr aus hypothetischen hydrothermalen Lösungen.

Berechnet man den Bleiinhalt von einem km³ der kaolinisierten Hirschau-Schnaittenbacher Arkose und bedenkt, daß etwa 50 km³ solcher Gesteine in der Weidener Bucht lagern, dann ist die Bleikarbonatlagerstätte im Benkersandstein bei Freihung nur eine örtliche geringfügige Anreicherung von etwa 1-2% des in den Buntsandstein und Keupergesteinen der Weidener Bucht vorhandenen Bleis (KÖSTER & KÖSTER 1964; KÖSTER 1969, 1974). Auch hier ist die Theorie einer hydrothermalen Entstehung dieser Bleikarbonatlagerstätte überflüssig.

Aus 2160 kg Kaliumfeldspat können maximal 1000 kg Kaolinit entstehen. Alle vom Feldspat quantitativ übernommenen Spurenelemente müßten im Kaolin um den Faktor 2 angereichert sein. Im Hirschau-Schnaittenbacher Kaolin sind Pb, Cu, Cr und P aber um den Faktor 4 angereichert. Alle anderen sind vermindert bis auf Titan, das der Arkose als akzessorische Titanoxide zugeführt wurde. Das bedeutet Pb, Cu, Cr und P wurden praktisch quantitativ vom Kaolin festgehalten, aber es hat sich nur die Hälfte der möglichen Kaolinmenge gebildet (KÖSTER 1974).

Aus den Gehalten der vier Spurenelemente im Kaolin läßt sich unter Berücksichtigung der restlichen Feldspatgehalte auch die Zusammensetzung der ursprünglichen aus Quarz zu etwa 55% und Kaliumfeldspat zu etwa 45% berechnen (KÖSTER 1974).

Die ungewöhnliche Spurenelementassoziation der Hirschau-Schnaittenbacher Kaoline findet sich in den Ehenfelder Tönen wieder. Demnach wurden Kaoline des Typs Hirschau-Schnaittenbach bereits im Cenoman umgelagert. Die Kaolinisierung der Buntsandstein-Arkosen von Hirschau-Schnaittenbach muß deshalb bereits im Buntsandstein bis Keuper

erfolgt sein (KÖSTER 1969). Von den meisten Geologen wurde dafür eine Verwitterung während des Tertiärs verantwortlich gemacht.

Die Untersuchungen der Spurenelemente in Kaolinen hat mich zu der Aussage verleitet, daß Kaoline und Tone durch ihre Spurenelementassoziationen genau so gekennzeichnet sind wie die Sande durch ihre Schwermineralassoziationen (KÖSTER 1969). Tatsächlich lassen sich Hirschau-Schnaitenbacher und Georgia Kaoline von anderen Kaolinen auch deutlich unterscheiden. Bei den meisten Kaolinen und kaolinitischen Tonen überdecken sich aber die Streubereiche der Spurenelemente so weitgehend, daß die eindeutige Zuordnung einer einzelnen Kaolin- oder Tonprobe zu einem bestimmten Vorkommen nicht möglich ist (HILZ 1978).

Die Spurenelemente in Tongesteinen sind nur zum Teil in die Strukturen der Tonminerale eingebaut. Ein anderer vielleicht der größere Teil ist in Akzessorien gebunden. In Hirschau-Schnaitenbacher Kaolinen sind Pb, Ba, Sr, Ca, P u.a. Bestandteile von Mineralen der Crandallit-Reihe (STÖRR et al 1991). Diese Phosphate sind äußerst schwer löslich und können erst beim Auflösen des Kaolins mit konzentrierten Mineralsäuren in Lösung gebracht werden. Bei der Reinigung der Kaolinsuspension im Starkmagnetfeld, wie in den modernen Aufbereitungsanlagen der Kaolinproduzenten in Hirschau und Schnaitenbach angewendet, werden auch die Crandallit-Minerale und damit Blei und Kupfer größtenteils abgetrennt (HILZ 1978).

Die Tonminerale sind fast immer Komponenten von Gesteinen, also von mehrphasigen Mineralmengen. So ist der Kaolinit Bestandteil der Kaolinherden, aus denen Kaoline abgeschlämmt werden. Die industriellen Schlämkaoline enthalten neben Kaolinit noch immer akzessorische Beimengungen anderer Mineralarten. Bentonite sind Tone, die als vorwiegenden Bestandteil Montmorillonit enthalten. Vor chemischen Analysen zwecks Berechnung von Strukturformeln müssen die Tonminerale von den beigemengten Mineralkomponenten abgetrennt werden. Das geschieht im Labor durch Auflösen von beigemengten Karbonaten und oxidischen Eisenmineralen, die meist als Zemente wirken, und darauf durch Korngrößenfraktionierung, wobei die meist größeren Akzessorien abgetrennt und die Tonminerale fast rein in feineren Tonfraktionen $<2\mu\text{m}$ \varnothing angereichert werden (KÖSTER et al 1973, KÖSTER 1993).

Bei den 2:1-Schichtsilikaten ist die kristallchemische Verwandtschaft und die Abgrenzung der verschiedenen Mineralarten bis heute noch mehr oder weniger umstritten. Ursachen sind: Untaugliches weil nur scheinbar monomineralisches Analysenmaterial, vor allem bei älteren Veröffentlichungen, und fehlerhafte bis völlig falsche Darstellungen der Ergebnisse mittels Dreieckskoordinaten.

In Konzentrationsdreiecken gibt es nur ein Koordinatensystem parallel zu den Dreiecksseiten. Die einzig mathematisch korrekte Darstellung addiert die Ladungen der Kationen in den Tetraeder-, Oktaeder- und Zwischenschichtpositionen. Ihre Summe ist 22 in der kleinsten chemischen Formeleinheit der 2:1-Schichtsilikate. Im System Prophyllit-Seladonit-Muskowit bzw. Talk-Taeniolith-Biotit wird nur eine dieser 22 Kationenladungen zwischen den drei Strukturpositionen aufgeteilt und durch die Art dieser Ladungsverteilung ist die Mineralart charakterisiert (KÖSTER 1977).

Die Areale der einzelnen Mineralarten in den Dreieckskoordinaten lassen sich mit statistischen Methoden eindeutig bestimmen und festlegen. Aus einer Anzahl von n Strukturformeln einer Mineralart werden die mittleren Ladungen der Kationen in Tetraeder-, Oktaeder- und Zwischenschichtpositionen berechnet sowie die zugehörigen Standardabweichungen, Streuungen und Streubereiche. Als Areale ergeben sich seitenparallele Sechsecke oder Vierecke (KÖSTER 1977).

Werden die Streuungen mit einer vorgegebenen statistischen Sicherheit von 95% berechnet, so lassen sich mit Dreieckskoordinaten die kristallchemischen Zusammenhänge und Unterschiede zwischen den 2:1-Schichtsilikaten übersichtlich darstellen. Die umstrittene Abgrenzung Seladonit/Glaukonit ist einfach durch die Kationenladung der Oktaederpositionen gegeben und

zwar Seladonit $<5,3$ Ladungen, Glaukonit $>5,3$ Ladungen. Andere in der Literatur angegebene kristallchemische Unterscheidungsmerkmale (BUCKLEY et al 1978) sind zweitrangig oder nicht stichhaltig. Die Glaukonite und die 1M-Ilite sind entsprechende Eisen- und Aluminiumminerale. Zwischen Montmorillonit und Beidellit gibt es keine lückenlose Mischkristallreihe. Zwischen Pyrophyllit und Montmorillonit klafft eine breite Mischungslücke (KÖSTER 1982).

Die in der Literatur immer wieder zitierte Mischkristallreihe Montmorillonit/Beidellit wird vorgetauscht, indem die Analysen nicht gereinigter Montmorillonitproben in Strukturformeln umgerechnet wurden. Wenn nach FOSTER (1953) die adsorbierten Magnesiumionen ausgetauscht und das Kationenaustauschvermögen der Proben bei der Berechnung der Strukturformeln berücksichtigt werden, schrumpft das Montmorillonitareal auf einen kleinen Bereich an der Pyrophyllit/Seladonit-Konode. Noch erheblich kleiner wird das Montmorillonitareal, wenn gereinigte Montmorillonitproben zur Analyse verwendet werden und die gemessene Schichtladung jeweils in die Berechnung der Strukturformeln eingeführt wird (VOGT & KÖSTER 1978).

Auch die Wirkung der statistischen Analysenfehler auf die Zuverlässigkeit errechneter Strukturformeln läßt sich anschaulich in Dreieckskoordinaten darstellen. Die statistischen Fehler der chemischen Hauptbestandteile SiO_2 ($s = \pm 0,3\%$) und Al_2O_3 ($s = \pm 0,2\%$) bewirken eine gewisse Streuung der Kationenladungen von Oktaeder- und Tetraederpositionen. Wesentlich geringer ist die Wirkung der Analysenfehler von Alkalien und Erdalkalien auf die Kationenladung in den Zwischenschichtpositionen.

In den Gedanken zur Tonmineral- und Tonforschung habe ich eingangs versucht, die Abhängigkeit des Erkenntnisstandes von der Entwicklung naturwissenschaftlicher Arbeitsmethoden aufzuzeigen. In einem zweiten Teil sind einige Ergebnisse eigener Arbeiten und von mehreren Mitarbeitern dargestellt worden. Ein großer Teil meiner Arbeiten war auf die Verbesserung von Methoden der chemischen Silikatanalyse und der Spurenelementanalyse gerichtet, um sie darauf nutzbringend in der Tonmineralforschung anzuwenden.

Eine Erfahrung aus den ersten Nachkriegsmonaten 1945 hat dabei meine Arbeitsweise beeinflusst. Ich hatte eine Tischlerlehre begonnen und lernte, daß der Handwerker erst sein Werkzeug prüft und schärft bevor das Werkstück bearbeitet wird. Heute bin ich überzeugt, die konsequente Anwendung einer solchen Vorgehensweise würde zumindest die Effektivität der geowissenschaftlichen Forschung bedeutend verbessern.

Literatur

- Alexander, L., Klug, H.P. (1948): *Analyt. Chemistry* 20: 886-889.
Alexander, L., Klug, H.P., Kummer, E. (1946): *J. appl. Physics* 19: 742-753.
Bailey, S.W. (1988): *Hydrous phyllosilicates. Reviews in Mineralogy*, vol. 13, Mineralogical Society of America 1988.
(1984): *Micas. Reviews in Mineralogy*, vol. 13, Mineralogical Society of America 1984.
Brauner, K., Preisinger, A. (1956): *Tschermaks Miner. Petrogr. Mitt.* 6: 120-140.
Brindley, G.W., Brown, G. (1980): *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society London* 1980.
Brown, G., MacEwan, D.M.C. (1950): *J. Soil Sci.* 1-239-253.
Buckley, H.A., et al. (1978): *Mineralog. Mag.* 42: 373-382.

- Carl, H.F.** (1947): Am. Min. 32: 508-517.
- Correns, C.W.** (1937): Wissenschaftl. Ergebn. d. D.Ä.E. "Meteor" 1925-1927, Bd. III. De Gruyter Berlin 1937.
(1933): Z. dtsh. Geol. Ges. 85: 706-712.
- Correns, C.W., Schott, W.** (1932): Kolloid-Z. 61: 68-80.
- Correns, C.W., Schlünz, F.K.** (1936): Z. Pflanzenernährung Düng. Bodenkunde 44: 316-326.
- Eitel, W., Gotthardt, E.** (1940): Naturwiss. 28: 367.
- Eitel, W., Müller, O.H., Radczewski, O.E.** (1939): Berichte dtsh. keram. Ges. 20: 165-180.
- Eitel, W., Radczewski, O.E.** (1943): Abh. Preuß. Akad. Wiss., Math.-naturw. Kl. 1943: 1-11.
- Engelhardt, v. W.** (1952): Naturwiss. 39: 82-83.
- Farmer, V.C.** (1974): The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society London 1974.
- Foster, M.D.** (1953): Am. Min. 38: 994-1006.
- Grim, R.E., Bray, R.H., Bradley, W.F.** (1937): Am. Min. 22: 813-829.
- Grim, R.E., Rowland, R.A.** (1944): J. Amer. Ceram. Soc. 27: 65-76.
- Grim, R.E., Rowland, R.A.** (1942): Am. Min. 27: 746-761 u. 801-818.
- Gruner, J.W.** (1935): Am. Min. 20: 699-714.
(1935): Am. Min. 20: 475-483.
(1934): Am. Min. 20: 140-156.
(1934): Z. Kristallogr. 85: 345-354.
(1932): Z. Kristallogr. 83: 394-404.
(1932): Z. Kristallogr. 83: 75-88.
- Hadding, A.** (1923): Z. Kristallogr. 58: 108-112.
- Hegemann, F., Thomann, H.** (1961): Berichte dtsh. keram. Ges. 38: 345-350.
(1960): Berichte dtsh. keram. Ges. 37: 127-134.
- Hendricks, S.B.** (1938): Am. Min. 23: 295-301.
- Hendricks, S.B., Fry, W.H.** (1930): Soil Sci. 29: 457-478.
- Hendricks, S.B., Teller, E.** (1942): J. chem. Physics 10: 147-167.
- Hilz, M.** (1979): Diss. TU München 1979 (unveröffentlicht).
- Hofmann, U., Endell, K., Wilm, D.** (1933): Z. Kristallogr. 86: 340-348.
- Jasmund, J.** (1950): N. Jb. f. Mineral. Mh. 1950: 63-72.
- Jeffries, C.D.** (1947): Proc. Soil Sci. Soc. America 12: 135-140.
- Kelley, W.P., Dore, W.H., Brown, S.M.** (1931): Soil Sci. 31: 25-55.
- Köster, H.M.** (1993): Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e. V. (DTTG) 1993: 133-138.
(1982): Developments in Sedimentology 35: 41-72.
- Köster, H.M.** (1979): Die chemische Silikatanalyse. Spektralphotometrische, komplexometrische und flammenspektrometrische Analysenverfahren. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1979.
- Köster, H.M.** (1977): Clay Min. 12: 45-54.
(1974): Geol. Rundschau 63: 655-689.
(1969): Proc. Int. Clay Conf. 1969 Tokyo 1: 273-280.
- Köster, H.M., et al.** (1973): N. Jb. Miner. Abh. 119: 83-100.
- Köster, H.M., Köster, S.** (1964): Beitr. Mineral. Petrogr. 10: 27-31.
- Kunze, G.** (1958): Z. Kristallogr. Kristallgeom. 110: 282-320.
(1956): Z. Kristallogr. Kristallgeom. 108: 82-107.
- Larsen, E. S., Steiger, G.** (1928): Amer. J. Sci. 15: 1-19.
- Linseis, M.** (1950): Sprechsaal Keram. Glas Email 83: 18-22.
- Lippmann, F.** (1952): Heidelbg. Beitr. Mineral. Petrogr. 3: 219-252.
- Mackenzie, R.C.** (1957): The differential thermal investigation of clays. Mineralogical Society London 1957.

- Maegdefrau, E., Hofmann, U.** (1938): Z. Kristallogr. 98: 31-59.
- Mehmel, M.** (1935): Z. Kristallogr. 90: 35-43.
- Moore, D.M., Reynolds, jr. R.C.** (1989): X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press 1989.
- Müller, H.O.** (1942): Kolloid-Z. 99: 6-28.
- Nagelschmidt, G.** (1934): Z. Kristallogr. 87: 120-145.
- O'Daniel, H., Radczewski, O.E.** (1940): Naturwiss. 28: 628-630.
- Pauling, L.** (1930): Proc. nat. Acad. Sci. USA 16: 123.
- Piller, H.** (1952): Heidelbg. Beitr. Mineral. Petrogr. 3: 307-334.
- Pöllmann, G.** (1972): Diss. TU München 1972 (unveröffentlicht).
- Preisinger, A.** (1963): Clays Clay Min. 10: 365-371.
(1959): Clays Clay Min. 6: 61-67.
- Radczewski, O. E.** (1952): Fortschr. Mineral. Kristallogr. Petrogr. 31: 59-60.
(1951): Berichte dtsh. keram. Ges. 28: 119-138.
- Ross, C.S., Kerr, P.F.** (1939): U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 165E: 151-176.
- Ross, C.S., Shannon, E.V.** (1926): J. Amer. Ceram. Soc. 9: 77.
- Schlünz, F.K.** (1936): Chemie d. Erde 10: 116-125.
- Shapiro L., Brannock, W.W.** (1956): Rapid analysis of silicate rocks. US Geol. Surv. Bull. 1036-C (erste Aufl. 1945).
- Störr, M., et al.** (1991): Z. geol. Wiss. 19: 677-683.
- Vali, H., Köster, H.M.** (1986): Clay Min. 21: 827-859.
- Vogt, K., Köster, H.M.** (1978): Clay min. 13: 25-43.
- Wolff, v. T.** (1954): Heidelbg. Beitr. Mineral. Petrogr. 4: 243-250.