

Mineralogische und chemische Inhomogenität der glimmerartigen Tonminerale in drei Standardmineralproben

Heinrich M. KÖSTER

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

Die vorgelegten röntgenographischen und chemischen Untersuchungen beweisen Inhomogenitäten sogenannter Standardproben von 2:1-Schichtmineralen. Diese Inhomogenitäten beruhen nur zum Teil auf beigemengten Akzessorien, zum größten Teil auf strukturellen Unterschieden der 2:1-Mineralen von unterschiedlicher Teilchengröße in der gleichen Probe.

Die Standardmineralproben eines Illit/Smektit-Mineral (CMS special clay ISMt-1) aus dem Mancos-Shale von Montana, eines Illites aus Montana (CMS source clay Imt-1) und eines K-Bentonites von Strasbourg/Virginia (standard mineral no.37, API res.proj.49) wurden aufbereitet. Die Karbonate sind durch EDTA-Lösung und die oxidischen Eisenminerale reduktiv mittels Natriumdithionit gelöst worden. Die auf den Oberflächen der Tonminerale adsorbierten natürlichen Kationen werden dabei gegen Natriumionen ausgetauscht. Dafür lassen sich die Proben in destilliertem Wasser leicht dispergieren und durch Sieben, Schlämmen und Zentrifugieren in Korngrößenfraktionen auftrennen (Köster 1993, Köster et al. 1973). Die erhaltenen Korngrößenverteilungen (Tab.1) mit relativ geringen Mengenanteilen der 4 Kolloidfraktionen $<0.2 \mu\text{m}$ \varnothing besonders bei der Illit/Smektit-Probe zeigen, daß bei dieser Art der Aufbereitung kaum Primärteilchen gespalten wurden. Die deutlichen Korngrößenmaxima in den Fraktionen $0.2-0.6$ bzw. $0.6-2 \mu\text{m}$ \varnothing fallen mit den unter dem Elektronenmikroskop beobachteten Korngrößenoptima der unveränderten natürlichen Minerale zusammen (Vali & Köster 1986).

Die Sandfraktion $20-63$ und $63-300 \mu\text{m}$ \varnothing aller drei Proben bestehen fast nur aus Quarz. Die Tonfraktionen $2-20$ bestehen überwiegend aus Glimmermineralen und geringeren Mengen Quarz. Die Tonminerale sind in den Korngrößen <6.3 und besonders $<2 \mu\text{m}$ \varnothing angereichert. Alle Korngrößenfraktionen $<20 \mu\text{m}$ \varnothing wurden röntgenographisch analysiert. Von den Rohproben und den Tonfraktionen <2 ; $0.2-0.6$; $0.6-2 \mu\text{m}$ \varnothing wurden chemische Analysen angefertigt.

Ein Illit/Smektit-Wechselagerungsmineral ist Hauptbestandteil in allen Korngrößenfraktionen $<6.3 \mu\text{m}$ \varnothing der Probe ISMt-1 aus dem Mancos-Shale (Tab.2). Das Röntgendiagramm der Fraktion $0.6-2 \mu\text{m}$ \varnothing zeigt daneben den schwachen 7\AA -Reflex eines Serpentin- oder Kaolinminerals und die $4,26\text{\AA}$ - und $1,1817\text{\AA}$ -Reflexe von Quarz, die mindestens 3 % Quarz in der Fraktion anzeigen. Quarz ist bereits Hauptkomponente in der Korngrößenfraktion $6-20 \mu\text{m}$ \varnothing neben geringeren Anteilen des Illit/Smektit-Mineral, eines 7\AA -Mineral und von Feldspat. Das Vorhandensein geringer Mengen eines triklinen Feldspats wird durch den (040)-Reflex bei $3,19\text{\AA}$ im Röntgendiagramm bestätigt.

Bei der Aufbereitung des Illit/Smektits werden aus der Rohprobe 2,18 % Calcit gelöst (Tab.3). Aufgrund der Standardabweichungen der chemischen Analysen sind beim Vergleich der Hauptbestandteile absolute Abweichungen von $>1,5$ % bei SiO_2 , $>0,3$ % bei Al_2O_3 und $>0,2$ % bei K_2O sichere Unterschiede (dreifache Standardabweichung).

Die Spurenelementassoziation des Illit/Smektits (Tab.2) weicht deutlich von denen der unten beschriebenen Glimmerminerale ab. Der erheblich geringere Titangehalt scheint gleichmäßiger über die Tonfraktion verteilt zu sein. Kupfer, Zink und Lithium sind in den Feintonfraktionen $0.2-0.6$ und $0.6-2 \mu\text{m}$ \varnothing jeweils etwa gleich angereichert, aber in der Kolloidtonfraktion $<0.2 \mu\text{m}$ \varnothing noch stärker konzentriert. Blei und Rubidium sind ebenfalls in den Feintonfraktionen angereichert, in den Kolloidtonfraktionen dagegen stark reduziert. Strontium und Phosphor sind in allen Tonfraktionen gegenüber der Rohprobe deutlich vermindert. Aber der Sr-Gehalt nimmt mit der Verringerung der Korngröße stetig leicht zu, während der P-Gehalt abnimmt.

Entsprechend den Abweichungen der chemischen Analysen zeigen die errechneten Strukturformeln (Tab.3a) deutliche Veränderungen des Illit/Smektit-Mineral mit der Korngröße, vor allem erkennbar an der Besetzung der Tetraederpositionen, dem Aluminium in den Oktaeder- und dem Kalium in den Zwischenschichtpositionen. Diese Abweichungen beruhen zum geringeren Teil auf unterschiedlichen Beimengungen von Quarz zum überwiegenden Teil auf strukturellen Unterschieden des Wechselagerungsmineral in den Korngrößenfraktionen.

Bei der Illit-Probe IMt-1 zeigen die Röntgendiagramme aller Tonfraktionen $<0.6 \mu\text{m}$ \varnothing nur die Linien eines dioktaedrischen Glimmermineral (Tab.2). Alle größeren Kornfraktionen zeigen zunehmende Quarzgehalte und Spuren von Rutil und Anatas.

Die chemischen Analysen (Tab.4) ergeben 0,98 % Calcit in der Rohprobe und den Verlust von SiO_2 , FeO und CaO in den Tonfraktionen durch die Aufbereitung. Weitere sichere Unterschiede lassen sich nach der Umrechnung der Analysen in Strukturformeln erkennen (Tab.4a). Interessante Zusammenhänge zeigt die Analyse wichtiger Spurenelemente (Tab.2). Mit fallender Korngröße nimmt der Titangehalt der Tonfraktionen rapide ab. Titan ist kein struktureller Bestandteil des Illits, sondern ist wie die Röntgenanalysen zeigen an Rutil und Anatas gebunden. Chrom muß dagegen innerhalb der Analysenfehler als homogen verteilt und als Bestandteil des Illits angesehen werden. Ebenso scheint das Kupfer homogen verteilt und Bestandteil des Illits zu sein. Dagegen ist das Zink in den Tonfraktionen angereichert und die Konzentration steigt mit abnehmender Korngröße des Illits leicht an, im Gegensatz zu den chemisch verwandten Bestandteilen MgO und FeO . Blei ist ebenfalls in den Tonfraktionen angereichert, zeigt aber mit der Korngröße fallende Gehalte, wie auch die übrigen analysierten Elemente Li, Rb, Sr, und P. Während Li und Rb strukturelle Bestandteile des Illits sind, können Pb und Sr auch an Phosphate z.B. des Crandallit-Typs gebunden sein.

Die letztgenannten Spurenelemente Pb, Li, Rb, Sr zeigen keine Korrelation mit dem Kalium. Demnach hat der Illit in den Tonfraktionen nicht nur eine abweichende Zusammensetzung hinsichtlich der chemischen Hauptbestandteile, sondern auch hinsichtlich bestimmter Spurenelemente. Möglicherweise hat die Teilchengröße des Illits einen Einfluß auf den Einbau der Spurenelemente in Zwischenschicht- oder auch Oktaederpositionen (Li).

Die Inhomogenität der Illitprobe IMt-1 ist am besten erkennbar, wenn die Analysen der Tonfraktionen in Strukturformeln umgerechnet werden (Tab.4a). Unter Berücksichtigung der Analysenfehler sind die strukturellen Unterschiede zwischen den beiden feinsten Illitfraktionen <0.2 und $0.2-0.6 \mu\text{m}$ \varnothing als real zu betrachten. Deutlich zeigt sich daß die chemische Analyse der Rohprobe keinesfalls die Kristallchemie des Illits richtig wiedergibt. Bestenfalls kommt eine aus der Analyse der Gesamtfraktion $<2 \mu\text{m}$ \varnothing errechnete Strukturformel der Wirklichkeit nahe.

Alle Tonfraktionen $<2 \mu\text{m}$ \varnothing der K-Bentonit-Probe geben das Röntgendiagramm eines dioktaedrischen Glimmers mit leicht asymmetrischen (001)- und (003)-Reflexen. Daneben wird in der Fraktion $0.6-2 \mu\text{m}$ \varnothing ein schwacher Anatasreflex beobachtet. Die Fraktion $2-6 \mu\text{m}$ \varnothing zeigt neben starken Quarzreflexen einen sehr schwachen 7\AA -Reflex. Alle größeren Korngrößenfraktionen $>2 \mu\text{m}$ \varnothing bestehen aus Quarz und Glimmer nebst kleineren Gehalten an Anatas (\pm Rutil?). Nach dem Röntgendiagramm enthält die Korngrößenfraktion $6-20 \mu\text{m}$ \varnothing ein Gemenge aus einem 1M- und einem 2M1- Glimmer (Tab.2a).

Bei der Aufbereitung werden aus der K-Bentonit-Probe 13,9 % Calcit gelöst (Tab.5) Die chemischen Unterschiede zwischen den Tonfraktionen des K-Bentonits sind geringer als bei den beiden anderen Standard-Mineralproben. Sie können aber nicht allein mit den statistischen Analysenfehlern erklärt werden.

Bei den Spurenelementen (Tab.5) zeigt der steile Abfall der Titangehalte mit abnehmender Korngröße, daß Titan kein substantieller Bestandteil des Glimmerminerals sein kann. Auffallend niedrig sind die Chromgehalte und liegen mit <10 ppm gerade noch über der Nachweisgrenze. Kupfer, Zink, Lithium und Rubidium sind über die Tonfraktionen homogen verteilt und wohl sämtlich strukturelle Bestandteile des Glimmerminerals. Blei ist in den Feintonfraktionen $0.2-0.6$ und $0.6-2 \mu\text{m}$ \varnothing gegenüber der Kolloidtonfraktionen $<0.2 \mu\text{m}$ \varnothing und der Rohprobe stark angereichert und deshalb wohl Bestandteil einer unbekannteren Akzessorie. Die Sr- und P-Gehalte sind in den Tonfraktionen durch die Aufbereitung stark reduziert. Strontium ist mit der Auflösung des Calcits und Phosphor ist wahrscheinlich durch die mechanische Abtrennung gröberkörniger Phosphate bei der Aufbereitung entfernt worden.

Die abweichenden chemischen Analysen der Tonfraktion $<2 \mu\text{m}$ \varnothing zeigen entweder Unterschiede in der Kristallchemie des Glimmerminerals in den Korngrößenfraktionen oder Veränderungen des Mengenverhältnisses der beiden nachgewiesenen Glimmermodifikationen in den Korngrößenfraktionen.

Literatur

- Köster H.M. (1993): Zur Aufbereitung von Tonen und Mergeln für mineralogische und chemische Untersuchungen. Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V. - DDTG 1993 - S. 133-138.
- Köster H.M. (1982): The crystal structure of 2:1 layer silicates. *Developments in Sedimentology*, **35**, 41-71.
- Köster H.M., Kohler E.E., Krahl J., Kröger J., Vogt K. (1973): Veränderung am Montmorillonit durch Einwirkung von 0,1 m AeDTE-Lösungen, 1 n NaCl-Lösung und 0,1 n Salzsäure. *N.Jb.Mineral.Abh.*, **119**, 83-100.
- Vali H. & Köster H.M. (1986): Expanding behaviour, structural disorder, regular and random irregular interstratification of 2:1 layer silicates studied by high-resolution images of transmission electron microscopy. *Clay Miner.*, **21**, 827-859.

Tabelle 1 Korngrößenfraktionen der Standard-Tonmineral-Proben

Fraktion [µm Ø]	Illit/Smektit ISMt-1 [%]	Illit IMt-1 [%]	K-Bentonit No.37 [%]
>63	1.2	3.9	6.9
20-63	5.9	1.2	5.0
6-20	5.2	4.2	6.3
2-6	20.4	13.4	10.1
0.6-2	40.0	21.8	22.7
0.2-0.6	20.7	32.2	35.8
<0.2	6.6	23.3	13.2

Tabelle 2 Röntgendiagramme der Tonfraktionen von glyceringesättigten Texturpräparaten

<0.2 µm Ø	0.2-0.6 µm Ø	0.6-2 µm Ø	2-6 µm Ø	6-20 µm Ø	Bemerkungen µm Ø
d Å	d Å	d Å	d Å	d Å	d Å
Illit/Smektit	ISMt-1				
37-29	34	29			
14.40-13.0	13.40	16.00-12.8			
9.50	9.55	9.55	9.55s	9.7ss	
				7.2s	7Å-Mineral
5.45	5.33				
4.77-4.65	4.77	4.79-4.62			
		4.48	4.48s	4.48ss	(020)
		4.26	4.26m	4.26m	Quarz
				3.57s	7Å-Mineral
		3.41	3.41s	3.41ss	
		3.34s	3.34st	3.34st	Quarz
				3.19	Albit
		2.58			
			2.56s	2.56s	
1.987	1.987	1.986	--	--	
		1.497			(060)

Illit	IMt-1				
9.98	9.98	9.98	10.0	10.0	
4.99	4.99	4.99	4.98	4.98	
		4.49	4.49		(020)
			4.26	4.26	Quarz
				3.52	Anatas
3.336	3.336	3.336	3.34	3.34	(Quarz)
			3.25	3.25	Rutil
		2.58	2.257br.	--	(130),(131)
2.50	2.50		2.50		
			2.456	2.46	Quarz

K-Bentonit	No.37				
9.93	10.1st	10.1st			
			7.15ss		7Å-Mineral
5.00	5.03m	5.00m			(020)
		4.50			Quarz
			4.26		(021)
					Anatas
3.366	3.366	3.33st	3.35		(Quarz)
		2.585m			(130)
		2.563m			(131)
2.52	2.52s	--			
			2.46		Quarz

Tabelle 2a Das Röntgendiagramm der Korngrößenfraktion 6-20µm Ø des K-Bentonits No.37 zeigt nebeneinander die 1M- und 2M₁-Modifikation eines dioktaedrischen Glimmers. (Das glyzeringesättigte Texturpräparat hat durch hohen Anteil isometrischer Quarzkörner eine gestörte Textur der Glimmerblättchen.)

Fraktion 6-20 µm Ø		1M-Modifikation		2M ₁ -Modifikation		Bemerkungen
d Å	Int.	(hkl)	Int.	(hkl)	Int.	
9.94	st	001	>100	002	>100	
4.94	m	002	37	004	55	
4.50	st	020	90	111/111	55/65	
4.26	s					
3.68	m	112	60			Quarz
3.51	m			114	44	
3.36	stst	003	>100	006	>100	(Quarz)
3.20	m			114	47	
2.585	} st br	130	50	131/116	50	
2.570						131
2.45	s	131	11	133/202	19/12	
2.385	s	114	12	133	24	

Intensitäten:

stst = sehr stark
st = stark
m = mittel
s = schwach
ss = sehr schwach

br = breit
=
=
=
=

Tabelle 3

Chemische Analysen der Tonmineralprobe ISMt-1

Wechselagerungsmineral Illit/Smektit (60/40)
aus dem Mancos-Shale (Ord.), Montana.

	Rohprobe ¹	Korngrößenfraktion [µm Ø]		
	[%]	0.6-2	0.2-0.6	<0.2
SiO ₂	53.8	53.5	50.9	50.5
Al ₂ O ₃	20.7	22.8	23.3	25.7
Fe ₂ O ₃	1.14	1.25	1.27	1.20
FeO	0.41	0.49	0.48	0.61
MgO	1.19	1.97	2.02	1.65
CaO	2.73	0.84	0.80	1.20
Na ₂ O	0.61	0.24	0.19	0.50
K ₂ O	4.64	5.80	4.89	4.20
CO ₂	0.69	--	--	--
	85.56	86.89	83.85	85.56

¹ Die Rohprobe enthält 1.57 Gew.-% Calcit (= 0.88 Gew.-% CaO).

Spurenelemente in der Tonmineralprobe ISMt-1.

	Rohprobe	Korngrößenfraktion [µm Ø]		
	[ppm]	0.6-2	0.2-0.6	<0.2
Ti	840	840	600	n.a.
Cr	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Cu	(6)	16	21	36
Zn	87	137	140	238
Pb	64	156	119	(<10)
Li	14	13	13	36
Rb	137	172	172	(20)
Sr	221	(91)	104	135
P	203	88	44	n.a.

n.a. = nicht analysiert

() = halbquantitativer Wert

Tabelle 3a Strukturformel der Standard-Mineralprobe Illit/Smektit ISMt-1 und der abgetrennten Tonfraktionen.

		Rohprobe	Korngrößenfraktion [$\mu\text{m } \emptyset$]		
			0.6-2	0.2-0.6	<0.2
		[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
Tetraeder-Positionen	Si	3.85	3.75	3.68	3.58
	Al	0.15	0.25	0.32	0.42
Oktaeder-Positionen	Al	1.59	1.63	1.67	1.73
	Fe ³⁺	0.02	0.07	0.07	0.06
	Fe ²⁺	0.07	0.03	0.03	0.04
	Mg	0.20	0.21	0.22	0.17
Okt. Kationen	Σ	1.88	1.94	1.99	2.00
Ladung Okt.Kat	Σ	5.37	5.58	5.72	5.79
Zwischenschicht-Positionen	Ca ²⁺	0.14	0.06	0.06	0.09
	Na ⁺	0.08	0.03	0.03	0.07
	K ⁺	0.42	0.52	0.45	0.38
Zwisch. Kationen	Σ	0.64	0.61	0.54	0.54
Lad. Zwisch.Kat.	Σ	0.78	0.67	0.60	0.63

Tabelle 4 Chemische Analysen der Tonmineralprobe Imt-1.

1Md-Illit, Silver Hill, Montana (Kambrischer Schiefer)

	Rohprobe ¹	Korngrößenfraktion [$\mu\text{m } \emptyset$]		
		0.6-2	0.2-0.6	<0.2
	[%]	[%]	[%]	[%]
Si O ₂	52.4	49.1	50.1	49.2
Al ₂ O ₃	21.1	22.2	23.2	21.3
Fe ₂ O ₃	3.29	4.87	4.89	4.27
FeO	2.54	1.98	1.78	1.73
MgO	2.24	2.34	2.22	2.18
CaO	0.95	0.46	0.26	0.30
Na ₂ O	0.14	0.14	0.12	0.14
K ₂ O	8.07	8.67	8.65	8.89
CO ₂	0.43	--	--	--
	91.16	86.89	91.22	88.01

¹ Die Rohprobe enthält 0.98 Gew.-% Calcit (= 0.55 Gew.-% CaO).

Spurenelemente in der Tonmineralprobe Imt-1.

	Rohprobe	Korngrößenfraktion [$\mu\text{m } \emptyset$]		
		0.6-2	0.2-0.6	<0.2
	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
Ti	4380	6060	2340	1080
Cr	125	186	163	179
Cu	41	34	35	36
Zn	72	122	133	144
Pb	(21)	48	31	(23)
Li	20	28	18	15
Rb	313	389	342	333
Sr	167	181	(77)	(52)
P	518	303	205	140

n.a. = nicht analysiert
() = halbquantitativer Wert

Tabelle 4a Strukturformel der Standard-Mineralprobe Illit IMt-1 und der abgetrennten Tonfraktionen.

		Rohprobe	Korngrößenfraktion [$\mu\text{m } \emptyset$]		
			0.6-2	0.2-0.6	<0.2
		[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
Tetraeder-Positionen	Si	3.67	3.50	3.50	3.56
	Al	0.33	0.50	0.50	0.44
Oktaeder-Positionen	Al	1.42	1.37	1.41	1.38
	Fe ³⁺	0.17	0.26	0.26	0.23
	Fe ²⁺	0.15	0.12	0.10	0.11
	Mg	0.23	0.25	0.23	0.24
Okt. Kationen	Σ	1.96	2.00	2.00	1.96
Ladung Okt. Kat	Σ	5.50	5.63	5.67	5.56
Zwischenschicht-Positionen	Ca ²⁺	0.03	0.03	0.02	0.02
	Na ⁺	0.02	0.02	0.02	0.02
	K ⁺	0.72	0.79	0.77	0.82
Zwisch. Kationen	Σ	0.77	0.84	0.81	0.86
Lad. Zwisch.Kat.	Σ	0.80	0.87	0.83	0.88

Tabelle 5 Chemische Analysen der Tonmineralprobe K-Bentonit No.37.

Manito, Washington. API-Project 49.

	Rohprobe ¹	Korngrößenfraktion [$\mu\text{m } \emptyset$]		
		0.6-2	0.2-0.6	<0.2
	[%]	[%]	[%]	[%]
Si O ₂	41.4	47.9	48.8	48.7
Al ₂ O ₃	21.7	24.0	23.6	24.6
Fe ₂ O ₃	1.91	3.11	2.81	2.09
FeO	0.83	0.42	0.42	0.43
MgO	2.56	2.93	2.97	2.89
CaO	8.19	0.38	0.44	0.46
Na ₂ O	0.39	0.12	0.14	0.22
K ₂ O	5.66	7.08	7.53	7.30
CO ₂	6.10	--	--	--
	88.74	85.94	86.71	86.69

¹ Die Rohprobe enthält 13.87 Gew.-% Calcit (= 7.77 Gew.-% CaO).

Spurenelemente in der Tonmineralprobe K-Bentonit No.37.

	Rohprobe	Korngrößenfraktion [$\mu\text{m } \emptyset$]		
		0.6-2	0.2-0.6	<0.2
	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
Ti	6360	11810	3600	1060
Cr	15	(<10)	(<10)	(<10)
Cu	33	31	35	32
Zn	108	175	180	161
Pb	(26)	111	122	33
Li	31	26	26	26
Rb	225	275	285	275
Sr	112	(65)	(52)	(52)
P	574	70	(62)	84

n.a. = nicht analysiert
() = halbquantitativer Wert

Tabelle 5a Strukturformel der Standard-Mineralprobe K-Bentonit No.37. und der abgetrennten Tonfraktionen.

		Rohprobe	Korngrößenfraktion [$\mu\text{m } \emptyset$]		
			0.6-2	0.2-0.6	<0.2
Tetraeder-Positionen	Si	3.44	3.48	3.52	3.50
	Al	0.56	0.52	0.48	0.50
Oktaeder-Positionen	Al	1.57	1.53	1.52	1.58
	Fe ³⁺	0.12	0.17	0.15	0.11
	Fe ²⁺	0.06	0.02	0.03	0.02
	Mg	0.31	0.32	0.32	0.31
Okt. Kationen	Σ	2.06	2.04	2.02	2.02
Ladung Okt.Kat	Σ	5.81	5.78	5.71	5.73
Zwischenschicht-Positionen	Ca ²⁺	0.04	0.03	0.03	0.04
	Na ⁺	0.07	0.02	0.02	0.03
	K ⁺	0.60	0.66	0.69	0.66
Zwisch. Kationen	Σ	0.71	0.71	0.74	0.73
Lad. Zwisch.Kat.	Σ	0.75	0.74	0.77	0.77