

Literatur

- CHHABRA, R., PLEYSIER, J., CREMERS, A. 1975: The measurement of the cation exchange capacity and exchangeable cations in soils: a new method. *Proc. Int. Clay Conf.* 1975, 439-449.
- CREMERS, A., PLEYSIER, J. 1973 (a): Adsorption of the silver-thiourea complex in montmorillonite clay. *Nature Phys. Sci.* 243: 86-87.
- CREMERS, A., PLEYSIER, J. 1973 (b): Coordination of silver in silver-thiourea montmorillonite. *Nature Phys. Sci.* 244: 93.
- DECHER, A., FRIEDRICH, G., BECKER, C. 1994: Ladungsverteilung und chemische Zusammensetzung von Smektiten aus wenig alterierten tuffen und Bentoniten der Lagerstätte Aspro Chorio in Milos/Griechenland. *Ber. DMG, Beihefte zum European J. Mineralogy*, 6:49.
- DOHRMANN, R., 1993: Karbonatlösung in synthetisch hergestellten Opalinuston-Karbonat-Mischkörpern: Durchströmung mit Deponie-Rohsickerwasser und Untersuchung mit stabilen Isotopen (C und O) Diplomarbeit im Fachbereich Mineralogie, Uni Tübingen.
- DOHRMANN, R., ECHLE, W., PLÜGER, W. 1994: Zum Einfluß von Karbonat- und Sulfatphasen auf die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität. Ein Vergleich der Mehlich- mit der Silber-Thioharnstoff-Methode (AgTu). *Ber. DMG, Beihefte zum European J. Mineralogy*, 6:52.
- DIN 19684, 1977: Bestimmung der Austauschkapazität des Bodens und der austauschbaren Kationen. Teil 8, Chemische Laboruntersuchungen.
- ECHLE, W., GORANTONAKI, A., DÜLLMANN, H., OBERNOSTERER, I. 1994. Redoxabhängige mineralogische und chemische Stoffumsätze in tonigen Deponieabdichtungen und ihre bodenmechanischen Auswirkungen. Abschlußbericht BMFT (BAM)-Verbundvorhaben Deponieabdichtungssysteme, Förderkennzeichen 1440569 A5-15.
- EIGEN, H., SCHWUGER, M.J. 1993: Wechselwirkung von Anilinderivaten mit homoionischen Montmorilloniten. *Berichte der DTTG* 1993, H. Graf von Reichenbach (Hrsg), 139-146.
- LAGALY, G. 1991: Erkennung und Identifizierung von Tonmineralen mit organischen Stoffen. *Berichte der DTTG* 1991, Tributh, H. u. Lagaly, G. (Hrsg), 86-130.
- MEHLICH, A. 1948: Determination of cation- and anion- exchange properties of soils. *Soil Sci.*, 66: 429-445.
- TRIBUTH, H., LAGALY, G. 1986: Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen. I. Aufbereitung der Proben im Labor. GIT-Verlag Darmstadt, Fachz. Labor, 30: 524-529.

Stabile Isotopenverhältnisse von Smektit und Kalzit aus Bentoniten der Insel Milos/Griechenland

A. Decher¹⁾, A. Bechtel²⁾, W. Echle¹⁾, G. Friedrich¹⁾ und S. Hoernes²⁾

¹⁾ Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der RWTH Aachen, Wüllnerstr. 2, 52056 Aachen

²⁾ Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität Bonn, Poppelsdorfer Schloß, 53115 Bonn

Zusammenfassung

Um den Ursprung sowie die Temperatur der Alterationslösungen zu charakterisieren, die auf der Insel Milos für die Umwandlung pyroklastischer Gesteine zu Bentoniten verantwortlich waren, wurden die $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Verhältnisse der Smekтите bestimmt. Bei Berücksichtigung der in der Literatur vorgestellten Modelle zur Isotopenfraktionierung im System Smektit-Wasser ergab sich ein hauptsächlich meteorischer Ursprung der Alterationsfluide. Die Temperaturen während der Bentonitisierung in Milos können auf 30 bis 90° C abgeschätzt werden.

Während die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von in den Bentoniten auftretenden Kalziten eine marine Entstehung anzeigen, weisen die $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse auf ein Gleichgewicht mit einem isotopisch leichteren Wasser bei höheren Temperaturen hin. Die Isotopenverhältnisse von Kalzit und Smektit lassen auf eine gemeinsame Entstehung unter den gleichen Bedingungen schließen.

1 Einleitung

Auf der Insel Milos befinden sich die wirtschaftlich bedeutendsten Bentonitlagerstätten Europas. Ihre Entstehung wird von mehreren Autoren unterschiedlich diskutiert: Nach WETZENSTEIN (1969) entstanden die Bentonite vornehmlich durch die Alteration pyroklastischer Gesteine durch Meerwasser. FYTIKAS & MARINELLI (1976), LIAKOPOULOS (1987) und DIETRICH et al. (1992) halten dagegen eine Entstehung durch hydrothermale Lösungen für wahrscheinlich. Nach LÜTTIG & WIEDENBEIN (1991) waren sowohl Meerwasser als auch hydrothermale Lösungen an der Alteration beteiligt.

Mit Hilfe isotopengeochemischer Methoden ist eine genauere Charakterisierung der Bildungsbedingungen von Bentonitlagerstätten möglich (LEONE et al., 1983). In dieser Untersuchung soll deshalb versucht werden, mit Hilfe der Isotopenverhältnisse $\delta^{18}\text{O}$ und δD der Smekтите sowie $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ der Kalzite Aussagen über die Art der Alterationslösungen sowie deren Temperatur zu treffen, die auf der Insel Milos für die Umwandlung von pyroklastischen Gesteinen zu Bentoniten verantwortlich waren.

2 Untersuchungsmaterial

Die Isotopenzusammensetzung der Smekтите wurde an Bentoniten und wenig alterierten pyroklastischen Gesteinen aus mehreren Bentonitlagerstätten im NE der Insel Milos bestimmt. Die Lage der Probe-Entnahmestellen kann Abb. 1 in DECHER et al. (1994) aus diesem Band entnommen werden.

Die in der Lagerstätte Angeria untersuchten Bentonite besitzen hohe Smektit-Anteile und führen häufig Kalzit (Tab. 1). Als Ausgangsmaterial der Bentonite diente ein grobkörniger, gut sortierter Tuff mit einer andesitisch-dazitischen Zusammensetzung. Die Proben aus Aspro Chorio sowie Probe Z-7 aus Zoulias sind aus einem vergleichbaren Gestein hervorgegangen. Bei den Proben AC-11 und Z-7 wurden Fe-reiche Smekтите aus dem noch wenig alterierten Tuff abgetrennt. Probe Z-15 aus dem Liegenden der Lagerstätte Zoulias weist geringe Mengen Zeolithe vom Typ Klinoptilolith-Mordenit auf.

Die Bentonite der Lagerstätte Agrillies entstanden durch die Alteration eines heterogenen Gesteins mit einem hohen Anteil von Quarzit- und Glimmerschiefer-Auswürflingen des metamorphen Basement. Die Smekтите sind durch einen niedrigen Fe-Anteil gekennzeichnet.

Neben Kalzit aus dem Bentonit der Lagerstätte Angeria wurde auch die Isotopenzusammensetzung von Kalzit eines Mergels mit marinen Makrofossilien aus dem Hangenden des Bentonits bestimmt. Der Kalzit aus Probe U-7 entstammt kleinen karbonatführenden Gängen in pyroklastischen Gesteinen SE von Apollonia, die als das Ausgangsgestein der Bentonite von Angeria anzusehen sind.

3 Probenvorbereitung und Analytik

Die Bestimmung der Isotopenverhältnisse erfolgte an der $< 0,2 \mu\text{m}$ Fraktion der Bentonite, die nach RBA-Untersuchungen ausschließlich aus Smektiten zusammengesetzt ist. Vor der Ab-

Tab. 1: Mineralbestand der untersuchten Proben (Gew.-%)

Probe	Lagerstätte	Smektit	Quarz	Feldspat	Andere
SP-1	Angeria	85 - 95	1 - 3		Kalzit: 5 - 10
SP-2	Angeria	85 - 95	1 - 3		Kalzit: 5 - 10
A-7	Angeria	85 - 95	1 - 3		Kalzit: 4 - 8
A-9	Angeria	80 - 90	2 - 5	1 - 3	Kalzit: 5 - 10
A-10	Angeria	65 - 75	4 - 8	6 - 12	Kalzit: 15 - 25
AC-10	Aspro Chorio	> 95	1 - 4	1 - 4	
AC-11	Aspro Chorio	50 - 60	4 - 8	20 - 30	Vulk. Glas: 5 - 15
Z-7	Zoulias	60 - 75	2 - 8	20 - 30	
Z-15	Zoulias	85 - 95		-	CT-Opal: 2 - 5; Pyrit: 3 - 6; Zeolith (Spuren)
X-1	Agrillies	50 - 60	15 - 25	10 - 20	Kaolinit: 4 - 8; Glimmer: 10 - 20; Alunit: 2 - 6
A-14	Angeria	5 - 15	3 - 6	2 - 5	Kalzit: 70 - 80
U-7	--	-	1 - 3	10 - 20	Kalzit: 20 - 40; Volc. glass: 30 - 50

trennung der Feinstfraktion wurde das Probenmaterial gemäß Lagaly & Tributh (1986) aufbereitet. Durch die Entfernung der Fe-Oxide mit Dithionit-Citrat-Bikarbonat sind keine Einflüsse auf die Isotopie der Smekтите zu erwarten (Yeh & Savin, 1977). Auch nach der Entfernung von amorpher Kieselsäure mit einer Soda-Lösung sind zwischen behandelter Probe (SP-1.1) und nicht behandelter Probe (SP-1.2) keine bedeutenden Unterschiede feststellbar.

Vor der Messung der Isotopenzusammensetzung der Smektit-Proben wurden diese 8 h im Vakuum bei 180°C erhitzt, um vorhandenes Zwischenschichtwasser zu entfernen. Die Reproduzierbarkeit der Analysen für $\delta^{18}\text{O}$ lag bei 0,1-0,2 ‰, für δD bei 1-2 ‰. Die ermittelten $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte werden relativ zum SMOW-Standard und die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse relativ zum PDB-Standard angegeben.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die ermittelten Isotopenverhältnisse können Tab. 2 entnommen werden. Die Isotopenzusammensetzung der Smekтите ist ebenfalls in Abb. 1 dargestellt. Die $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte der Smekтите variieren von 12,5 bis 19,7 ‰, bzw. -52 bis -77 ‰. Auffällig ist das vergleichsweise hohe $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnis der Smekтите aus Aspro Chorio bei niedrigen δD -Werten.

Bei der Isotopenzusammensetzung der Kalzite ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen dem Gang-Kalzit und den Kalziten aus Angeria. Diese weisen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von 1,1 bis 3,5 ‰ gegenüber -10,0 ‰ im Gang-Kalzit auf.

Während der Entstehung der Smekтите erfolgt eine Fraktionierung der O- und H-Isotope, wobei ^{18}O und ^1H im neu gebildeten Mineral angereichert werden. Die Isotopenfraktionierung zwischen den im Gleichgewicht befindlichen Phasen ist eine Funktion der Isotopie des Wassers und der Temperatur. Die Isotopie des Ausgangsgesteins kann vernachlässigt werden (SAVIN, 1980), besonders bei großen Wasser/Gesteins-Verhältnissen, wie sie in Milos bei Beginn der Bentonitierung zu erwarten sind.

Geothermometrische Gleichungen zur Berechnung der Fraktionierung im System Wasser-Smektit wurden von mehreren Autoren vorgestellt (Tab. 3). Während die empirisch ermittelten Gleichungen bei der Berechnung der O-Isotopenfraktionierung nur

Tab. 2: Isotopenverhältnisse der untersuchten Smekтите und Kalzite

Probe	Smektit		Kalzit	
	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ‰	$\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ‰	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ‰
SP-1.1	13,4	-62		
SP-1.2	14,6	-58		
SP-2	12,5	-52		
A-7	15,8	-62	15,8	3,5
A-9	17,0	-58	17,4	1,9
A-10	18,9	-67	16,0	1,1
AC-10	19,7	-73		
AC-11	19,1	-77		
Z-7	16,6	-50		
Z-15	13,7	-66		
X-1	12,7	-59		
A-14			20,2	1,1
U-7			26,2	-10,0

geringfügige Unterschiede aufweisen (YEH & SAVIN, 1977; SAVIN & LEE, 1988), müssen bei der Berechnung der H-Isotopenfraktionierung (CAPUANO, 1992; YEH, 1980) größere Abweichungen berücksichtigt werden. Die Fraktionierung der O-Isotope im System Wasser-Kalzit kann nach FRIEDMAN & O'NEIL (1977) ermittelt werden.

Um auf der Grundlage von Smektit-Isotopendaten Aussagen über die Bildungstemperaturen und den Ursprung

der Alterationsfluide treffen zu können, darf die Isotopie der Minerale nicht durch Austauschprozesse verändert worden sein. Der Austausch der strukturgebundenen O- und H-Isotope in den Smektiten erfolgt bei niedrigen Temperaturen nur sehr langsam (SAVIN & LEE, 1988). Darüber hinaus verhindert die geringe hydraulische Durchlässigkeit der Bentonite eine intensive spätere Durchströmung. Bei geringen Wasser/Gesteins-Verhältnissen wird die Isotopenzusammensetzung der Smekтите kaum von eindringendem Wasser beeinflusst.

4.1 Bildungsbedingungen der Smekтите

Um die Bildungstemperatur der Smekтите berechnen zu können, muß neben der Isotopie der Smekтите auch die Zusammensetzung der Alterationsfluide bekannt sein. Diese kann angenähert werden, indem die Beziehungen zwischen O-Isotopenfraktionierung und Temperatur (SAVIN & LEE, 1988) sowie H-Isotopenfraktionierung und Temperatur (CAPUANO, 1992) im System Wasser-Smektit folgendermaßen kombiniert werden:

$$\frac{(1000 + \delta D_{\text{water}})}{(1000 + \delta^{18}O_{\text{water}})} = \frac{2,58 \cdot 10^3}{T^2} + \frac{45,3}{T} + 9,05 \cdot 10^{-2} + \ln \left[(1000 + \delta D_{\text{smectite}}) \cdot (1000 + \delta^{18}O_{\text{smectite}}) \right]$$

Diese Gleichung beschreibt eine flache Kurve, auf der die Isotopenzusammensetzung der Alterationsfluide im Gleichgewicht mit der Isotopenzusammensetzung der Smekтите bei unterschiedlichen Temperaturen abgelesen werden kann (Abb. 1).

Nach PFLUMIO et al. (1991) können auf der Insel Milos folgende Fluid-Endglieder unterschieden werden:

Tab. 3: Geothermometrische Gleichungen auf Grundlage der Fraktionierung stabiler Isotope

Gleichung	Zitat
$1000 \ln \alpha_{\text{smectite-water}}^O = +2,67 \frac{10^6}{T^2} - 4,82$	Yeh & Savin, 1977
$1000 \ln \alpha_{\text{smectite-water}}^O = +2,58 \frac{10^6}{T^2} - 4,19$	Savin & Lee, 1988
$1000 \ln \alpha_{\text{smectite-water}}^H = -45,3 \frac{10^3}{T} + 94,7$	Capuano, 1992
$1000 \ln \alpha_{\text{smectite-water}}^H = -19,6 \frac{10^3}{T} + 25$	Yeh, 1980
$1000 \ln \alpha_{\text{calcite-water}}^O = +2,78 \frac{10^6}{T^2} - 2,89$	Friedman & O'Neil, 1977
with: $\alpha_{a-b}^A = \frac{1_A/2 A_{\text{phase a}}}{1_A/2 A_{\text{phase b}}} = \frac{(1000 + \delta^2 A_{\text{phase a}})}{(1000 + \delta^2 A_{\text{phase b}})}$	
T = temperature in Kelvin	

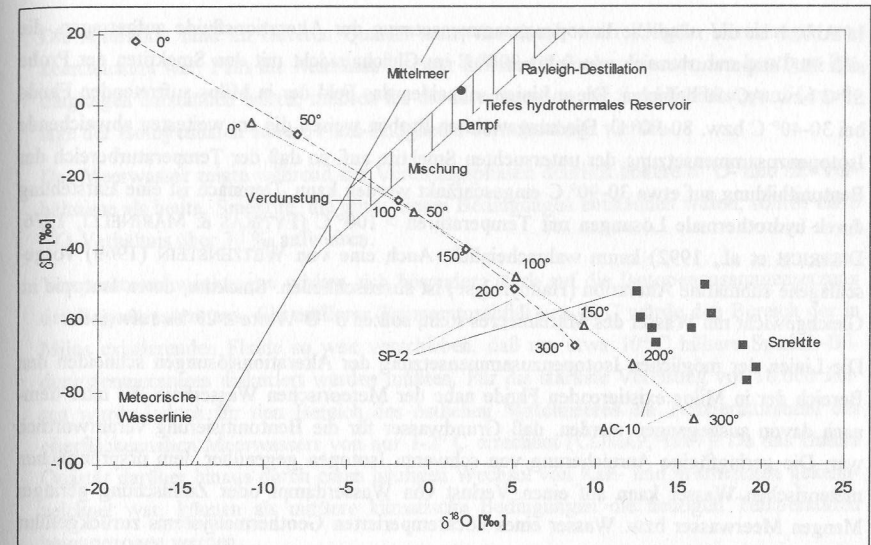


Abb. 1: δD - $\delta^{18}O$ -Diagramm mit der Isotopenzusammensetzung der untersuchten Smekтите und der in Milos auftretenden Wässer (schraffierter Bereich; nach PFLUMIO et al., 1991). Die unterbrochenen Linien entsprechen der möglichen Isotopie der Fluide, die sich im Temperaturbereich von 0 bis 300°C im Gleichgewicht mit den Smektiten der Probe SP-1 bzw. AC-10 befinden. Eine Beschreibung der einzelnen Fluid-Endglieder erfolgt im Text

- Meerwasser
- Meteorisches Wasser mit einer Isotopenzusammensetzung auf der Meteorischen Wasserlinie. Bei der Verdunstung des meteorischen Wassers erfolgt ein Anstieg von D und ^{18}O gegenüber den ursprünglichen Gehalten. Der Verlust von Wasserdampf kann im δD - $\delta^{18}O$ -Diagramm durch einen Anstieg der δD - $\delta^{18}O$ -Werte entlang einer Linie mit der Steigung ≈ 3 erkannt werden (MATSUBAYA & SAKAI, 1978).
- Wasser eines tiefen geothermalen Reservoirs, das durch Rayleigh-Destillation von Meerwasser hervorgegangen ist, begleitet von einer teilweisen Equilibrierung mit vulkanischen Gesteinen. Bei einem Aufstieg dieses Wassers zur Erdoberfläche kann eine Phasentrennung von Wasser und Wasserdampf erfolgen, so daß eine an schweren Isotopen angereicherte Restphase und isotopisch leichter Wasserdampf vorliegt.

Obwohl die Fluid-Endglieder in verschiedenen Anteilen miteinander vermischt sein können, kann die Isotopenzusammensetzung aller in Milos auftretenden Fluide auf einen engen Bereich im δD - $\delta^{18}O$ -Diagramm eingeschränkt werden. Es ist anzunehmen, daß die Isotopie der Fluide, die für die Bentonitisierung der Pyroklastika verantwortlich waren, auch auf diesen Bereich beschränkt ist.

In Abb. 1 ist die mögliche Isotopenzusammensetzung der Alterationsfluide aufgetragen, die sich im Temperaturbereich von 0 bis 300° C im Gleichgewicht mit den Smektiten der Probe SP-2 bzw. AC-10 befinden. Diese Linien schneiden das Feld der in Milos auftretenden Fluide bei 30-40° C bzw. 80-90° C. Die ausgewählten Proben weisen die am weitesten abweichende Isotopenzusammensetzung der untersuchten Smektite auf, so daß der Temperaturbereich der Bentonitbildung auf etwa 30-90° C eingeschränkt werden kann. Demnach ist eine Entstehung durch hydrothermale Lösungen mit Temperaturen > 100° C (FYTIKAS & MARINELLI, 1976; DIETRICH et al., 1992) kaum wahrscheinlich. Auch eine von WETZENSTEIN (1969) vorgeschlagene submarine Alteration (Halmyrolyse) ist auszuschließen. Smektite, deren Isotopie im Gleichgewicht mit Wasser des Mittelmeeres steht, sollten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte ≥ 29 ‰ aufweisen.

Die Linien der möglichen Isotopenzusammensetzung der Alterationslösungen schneiden den Bereich der in Milos existierenden Fluide nahe der Meteorischen Wasserlinie. Es muß demnach davon ausgegangen werden, daß Grundwasser für die Bentonitisierung verantwortlich war. Die geringfügige Anreicherung von schweren Isotopen gegenüber dem ursprünglichen meteorischen Wasser kann auf einen Verlust von Wasserdampf oder Zumischung geringer Mengen Meerwasser bzw. Wasser eines hochtemperierten Geothermalsystems zurückgeführt werden. Als mögliche Wärmequelle zur Aufheizung des Wassers könnte u. a. die Förderung andesitischer Laven vor 1,6 Mio. Jahren (FYTIKAS et al., 1986) in Betracht gezogen werden, die mit subvulkanischen Intrusionen verbunden war.

Bei der bisherigen Interpretation sollten jedoch folgende Einschränkungen bedacht werden:

- Die Gleichungen zur Berechnung der H-Isotopenfraktionierung weisen größere Abweichungen auf. Bei Verwendung der Gleichung von YEH (1980) ergibt sich ein noch stärkerer meteorischer Charakter der Fluide (Abb. 2). Die Gleichung von CAPUANO (1992) wurde hier jedoch bevorzugt, da sie für Probe AC-10 anstelle einer Bildungstemperatur von 20° einen realistischeren Temperaturbereich von 30-40° C liefert.

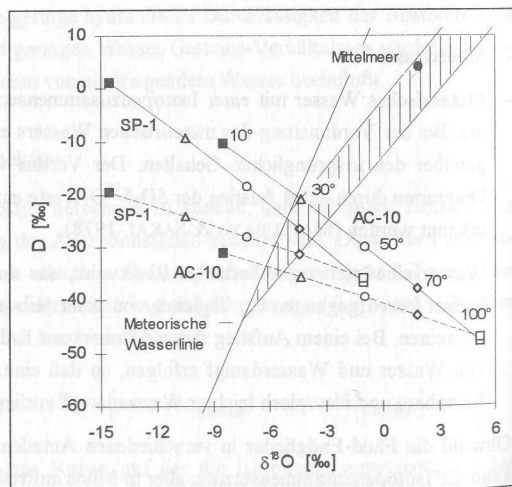


Abb. 2: δD - $\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm mit der möglichen Isotopenzusammensetzung der Alterationsfluide im Gleichgewicht mit den Smektiten der Proben AC-10 und SP-1, errechnet nach CAPUANO (1992) (durchgezogene Linien) und YEH (1980) (unterbrochene Linien) im Temperaturbereich von 10-100° C

Die Alteration fand im Unteren Quartär statt, das durch weitreichende Vereisungen gekennzeichnet war. Falls die Bentonite in einer kälteren Periode als unter den heutigen Bedingungen entstanden wären, müßten für die Interpretation der Smektitbildung auf Grundlage der Isotopendaten andere Fluid-Endglieder berücksichtigt werden.

Das Meerwasser zeigte während der Vereisungsphasen deutlich höhere $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Verhältnisse als heute. Smektite, die unter diesen Bedingungen entstanden wären, sollten ein $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnis über 30 ‰ aufweisen.

Temperaturschwankungen wirken sich besonders stark auf die Isotopenzusammensetzung des Regenwassers aus. Ein mittlerer Temperaturabfall von 4° C würde den Bereich der in Milos existierenden Fluide so weit verschieben, daß um etwa 10° C höhere Smektit-Bildungstemperaturen diskutiert werden müßten. Für die stärkste Vereisung vor 18.000 Jahren wurde jedoch für den Bereich des östlichen Mittelmeeres ein Temperaturabfall des oberflächennahen Meerwassers von nur 1-2° C errechnet (CLIMAP, 1967). Da das Untere Quartär darüber hinaus durch einen häufigen Wechsel von Kalt- und Warmzeiten gekennzeichnet war, können als mittlere klimatische Bedingungen die heutigen Temperaturen herangezogen werden.

4.2 Bildungsbedingungen der Kalzite

In den Bentoniten aus Angeria tritt im Porenraum der pyroklastischen Fragmente häufig Kalzit auf. In größeren Hohlräumen können auch rhomboedrische Kalzit-Kristalle vorliegen. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse von 1-3 ‰ weisen auf eine marine Entstehung hin. Obwohl in den grobkörnigen Tuffen auch Makrofossilien beschrieben werden (WETZENSTEIN, 1969) dürfte die Mehrheit der Kalzite durch Lösung von Karbonaten aus dem hangenden marinen Mergel und anschließender Ausfällung in den Bentoniten/Tuffen entstanden sein.

Unter marinen Bedingungen gebildete Kalzite sollten ein $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnis > 30 ‰ aufweisen. Aber selbst im marinen Mergel im Hangenden der Bentonite liegt ein $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von nur 20 ‰ vor. Somit stehen die Kalzite im Gleichgewicht mit höher temperiertem, isotopisch leichtem Wasser, das sowohl durch die Pyroklastika als auch durch die überlagernden Mergel perkolierte. Falls es sich hierbei um die bei der Bentonitisierung beteiligten Fluide gehandelt hat, sollten sich Kalzite und Smektite im isotopischen Gleichgewicht befinden. In Abb. 3 sind die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Fluide im Gleichgewicht mit den untersuchten Kalziten (FRIEDMAN & O'NEIL, 1977) für einen Temperaturbereich von 50-100° C aufgetragen. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß beide Minerale unter den gleichen Bedingungen gebildet werden konnten.

Eine Berechnung der O-Isotopenfraktionierung im System Kalzit-Smektit an benachbarten Mineralen der gleichen Probe ergibt keine realistischen Temperaturen. Dies kann u. a. darauf zurückgeführt werden, daß die Bentonitisierung in einem länger andauernden Prozess stattfand, während die Entstehung der Kalzite nur zeitweilig erfolgte.

Die in den Gängen der Tuffe im SE von Apollonia untersuchten Kalzite weisen eine deutlich andere Isotopenzusammensetzung auf. Hier muß von einer Entstehung durch deszendentes Regenwasser ausgegangen werden, das mit isotopisch leichtem Boden-CO₂ gesättigt war.

5 Schlußfolgerungen

Die Isotopenzusammensetzung der Smekтите und Kalzite in den Bentoniten von Milos weist auf eine Alteration der pyroklastischen Gesteine durch Grundwasser bei Temperaturen von 30-90°C hin. Eine Umwandlung durch Meerwasser oder durch Lösungen, wie sie im heutigen Geothermalsystem auftreten, ist wenig wahrscheinlich.

Mit Hilfe der Isotopendaten ist lediglich die Abgrenzung eines Temperaturbereichs möglich, in dem die Bentonitisierung stattfand. Dazu müssen weitere Unsicherheiten wie z.B. die Verlässlichkeit der Fraktionierungsfaktoren, Abweichungen der klimatischen Verhältnisse sowie nachträgliche Austauschprozesse berücksichtigt werden. Bei den Bentoniten aus Milos ist durch diese Faktoren jedoch nur eine geringe Beeinträchtigung der Interpretation zu erwarten.

Demnach kann davon ausgegangen werden, daß Smekтите und Kalzite in einem Alterationssystem entstanden sind, das sich über große Teile des NE von Milos erstreckte. Diese weiträumige regionale Verteilung veranlaßte WETZENSTEIN (1969) u. a. von einer Alteration durch Meerwasser auszugehen. Die gleiche regionale Verbreitung könnte jedoch auch nach einer Alteration in einem weiträumigen Grundwasserkörper erwartet werden.

6 Literatur

- Capuano, R.M., 1992. The temperature dependence of hydrogen isotope fractionation between clay minerals and water: Evidence from a geopressured system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 2547-2554.
- Climap Projekt Members, 1976. The surface of the ice age earth. *Science*, 191: 1131-1137.

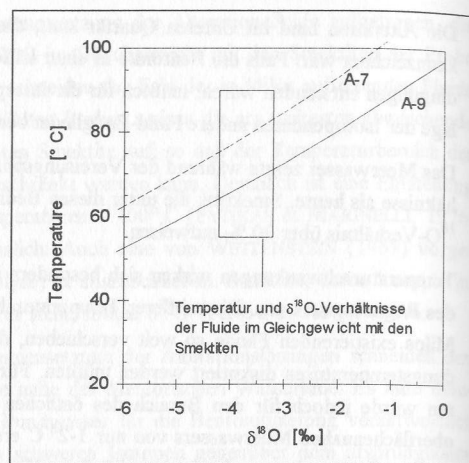


Abb. 3: δ¹⁸O-Verhältnis von Wasser im Gleichgewicht mit den Kalziten der Proben A-7 und A-9 im Temperaturbereich 50-100°C, berechnet aus der Isotopenfraktionierung im System Wasser-Kalzit (FRIEDMAN & O'NEIL, 1977). Das Rechteck entspricht den Temperaturen und δ¹⁸O-Verhältnissen der Fluide im Gleichgewicht mit den Smektiten aus Angeria

- Dietrich, V., Nuesch, R. and Ballanti, D., 1992. The origin of the Milos bentonite deposits. Conference of Aegean Tectonic. Abstracts 6th Congress Geol. Soc. Greece, Athens, 31-32.
- Friedman, I. and O'Neil, J.R., 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In: M. Fleischer (Editor), *Data of Geochemistry*, 6th ed., ch. kk. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 440.
- Fytikas, M. and Marinelli, G., 1976. Geology and Geothermics of the Island of Milos (Greece). *Inst. Geol. Min. Res.*, Athen.
- Fytikas, M., Innocenti, F., Kolios, N., Manetti, P., Mazzuoli, R., Poli, G., Rita, F. and Villari, L., 1986. Volcanology and petrology of volcanic products from the island of Milos and neighbouring islets. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 28: 297-317.
- Lagaly, G. and Tributh, H., 1986. Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen. *GIT Fachz. Lab.*, 30: 524-529.
- Leone, G., Reyes, E., Cortecci, G., Pochini, A., Linares, J., 1983. Genesis of bentonites from Cabo de Gata, Almeria, Spain: A stable isotope study. *Clay Min.*, 18: 227-238.
- Liakopoulos, A., 1987. Hydrothermalisme et minéralisation métallifères de l'île de Milos (Cyclades, Grèce). Thèse, Université Paris VII.
- Lüttig, G.W. and Wiedenbein, F.W., 1991. Bentonite and related deposits - world economic significance and situation in Greece. *Bulletin Geol. Soc. Greece*, XXV: 101-111.
- Matsubaya, O. and Sakai, H., 1978. D/H and ¹⁸O/¹⁶O fractionation factors in evaporation of water at 60°C and 80°C. *Geochem. J.*, 12: 121-126.
- Pflumio, C., Boulègue, J., Liakopoulos, A. and Briquieu, L., 1991. Oxygen, hydrogen, strontium isotopes in the present-day and past geothermal systems of Milos island (Aegean arc). In: M. Pagel and J.L. Leroy (Editors), *Source, Transport and Deposition of Metals*, Balkema, Rotterdam.
- Savin, S.M. and Lee, M., 1988. Isotopic studies of phyllosilicates. In: W.W. Bailey (Editor), *Hydrous Phyllosilicates*, Min. Soc. America, Reviews in Mineralogy, 19: 189-223.
- Savin, S.M., 1980. Oxygen and hydrogen isotope effects in low temperature mineral-water interactions. In: P. Fritz and J.C. Fontes (Editors), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, 1. The Terrestrial Environment, Elsevier, Amsterdam, 283-327.
- Wetzenstein, W., 1969. Die Bentonitlagerstätten im Ostteil der Insel Milos/Griechenland und ihre mineralogische Zusammensetzung. *Diss. Univ. Stuttgart*.
- Yeh, H.W. and Savin, S.M., 1977. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments: 3. O-isotope evidence. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 88: 1321-1330.
- Yeh, H.W., 1980. D/H ratios and late stage dehydration of shales during burial. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 341-352.