

Charakterisierung von Smektiten unterschiedlich stark alterierter pyroklastischer Gesteine in Milos/Griechenland

A. Decher, W. Echle, G. Friedrich und C. Becker

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

Zusammenfassung

Bei der Bentonitisierung von andesitisch-dazitischen Pyroklastika auf der Insel Milos wurden zunächst die Fe-reichen vulkanischen Gläser und Amphibole erfaßt, anschließend erfolgte die Zersetzung von Plagioklas-Phänokristallen. Die dabei gebildeten Smektite weisen in unvollständig alterierten Tuffen höhere Fe- und niedrigere Al-Anteile in der Oktaederschicht auf als Smektite aus bereits vollständig bentonitisierten Gesteinen. Es ist davon auszugehen, daß die Anzahl der oktaedrisch koordinierten Fe- und Al-Atome von der chemischen Zusammensetzung der alterierten Komponenten beeinflusst wird. Die konstanten Mg-Anteile deuten darauf hin, daß Mg^{2+} -Ionen in der Alterationslösung in ausreichender Menge zur Verfügung standen. Der Al-Anteil der Tetraederschichten sowie die Ladungsverteilung der Smektite dürften dagegen von den physiko-chemischen Bedingungen während der Alteration abhängen.

1 Einleitung

Auf der Insel Milos entstanden durch Alteration pyroklastischer Gesteine die bedeutendsten Bentonitlagerstätten Europas. Im nordöstlichen Teil der Insel können in der Lagerstätte Aspro Chorio alle Übergänge vom wenig alterierten Tuff bis zum Bentonit untersucht werden. Für unsere Untersuchungen war es wichtig, daß die beprobten Lagerstättenteile nicht von jüngeren hydrothermalen Lösungen beeinflusst worden sind. Diese im Bereich von Störungszonen wirksamen Lösungen führten nach der Bentonitisierung häufig zu einer Zersetzung der Smektite und zur Bildung von CT-Opal, Kaolinit (CHRISTIDIS & MARKOPOULOS, 1992) sowie Alunit.

2 Geologie von Milos

Milos gehört zum Kykladen-Inselbogen in der südlichen Ägäis. Auf der Insel können vier geologische Einheiten unterschieden werden (Abb. 1): Ein kristallines Basement, geringmächtige neogene Sedimente, eine kalk-alkalische Vulkanitserie sowie alluviale Sedimente. Der größte Teil der Insel wird von den Vulkaniten aufgebaut, deren Förderung im Oberen Pliozän begann und im Pleistozän endete.

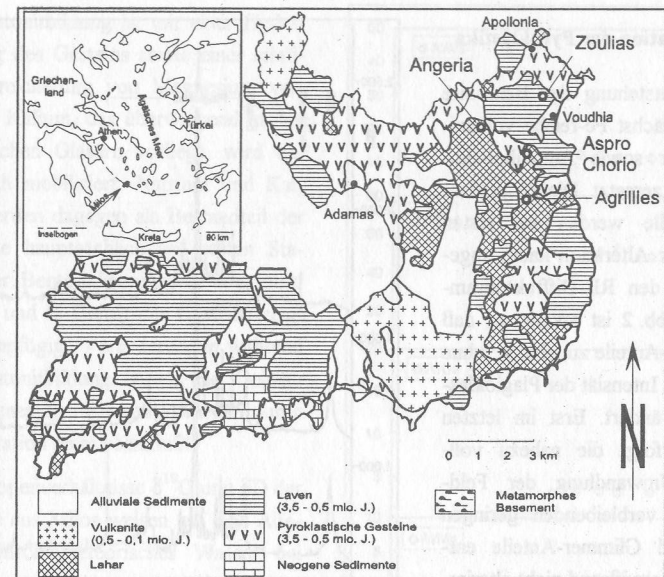


Abb. 1: Geologische Karte der Insel Milos mit Lage der wichtigsten Bentonitlagerstätten (nach FYTIKAS, 1976)

3 Ausgangsgestein der Bentonite

Ausgangsmaterial der bedeutendsten Bentonitvorkommen waren subaerisch geförderte, grobkörnige Pyroklastika mit andesitisch-dazitischer Zusammensetzung. Die gute Sortierung der Komponenten und die damit verbundene sehr gute hydraulische Durchlässigkeit erlaubten eine Durchströmung des Gesteins mit großen Mengen Wasser.

Im nördlichen Teil der Lagerstätte Aspro Chorio ist eine über 50 m mächtige Pyroklastit-Einheit aufgeschlossen, die im Liegenden vollständig zu Bentonit umgewandelt worden ist. Im Hangenden erfolgte dagegen nur eine teilweise Umwandlung. Die Pyroklastika werden von ca. 1,6 Mio. Jahren alten Andesit-Laven (FYTIKAS et al., 1986) überdeckt. Diese wenig alterierten Tuffe und Laven treten auch in der nördlich gelegenen Lagerstätte Zoulias auf.

Die Lappili aus den Tuffen der Lagerstätten Aspro Chorio und Zoulias bestehen hauptsächlich aus Feldspat und vulkanischem Glas mit Plagioklas- und Hornblende-Einsprenglingen (Abb. 2, Tab. 1). Das Glas liegt häufig in Form sphärischer Komponenten vor.

4 Alteration der Pyroklastika

Bei der Entstehung der Bentonite werden zunächst Fe-reiche vulkanische Gläser sowie Amphibol-Einsprenglinge zersetzt. Die Plagioklas-Phänokristalle werden im ersten Stadium der Alteration kaum angegriffen. In den RB-Diffraktogrammen aus Abb. 2 ist erkennbar, daß die Smektit-Anteile zunehmen, ohne daß sich die Intensität der Plagioklas-Reflexe verändert. Erst im letzten Stadium erfolgt die nahezu vollständige Umwandlung der Feldspäte. Die verbleibenden geringen Quarz- und Glimmer-Anteile entstammen überwiegend nicht alterierten Glimmerschiefer- und Quarzit-Xenolithen aus dem metamorphen Basement.

Die An- und Abreicherung von Elementen während der Bentonitisierung kann durch REM-EDX-Untersuchungen und Gesamtgesteinsanalysen veranschaulicht werden. In Abb. 3 ist der jeweilige Anteil der Elemente bezogen auf den Smektit-Gehalt dargestellt. Dabei wird der Element-Anteil auf den Al-Gehalt bezogen, da Aluminium bei den Bedingungen während der Bentonitisierung nicht mobil ist (WHITE, 1983).

Tab. 1: Mineralbestand der untersuchten Proben aus Aspro Chorio und Zoulas (Gew.-%)

Probe	Lagerstätte	Smektit	Feldspat	Andere
2AC-1	Aspro Chorio	40 - 50	20 - 30	Vulk. Glas, Hornblende, Glimmer, Quarz
2Z-4	Zoulas	45 - 55	20 - 30	Vulk. Glas, Hornblende, Glimmer, Quarz
AC-11	Aspro Chorio	55 - 65	20 - 30	Vulk. Glas, Glimmer, Quarz
SP-3	Aspro Chorio	55 - 65	20 - 30	Vulk. Glas, Glimmer, Quarz
Z-7	Zoulas	65 - 75	20 - 30	Glimmer, Quarz
SP-4	Aspro Chorio	≈ 95	1 - 3	Glimmer, Quarz
AC-10	Aspro Chorio	≈ 95	1 - 3	Glimmer, Quarz

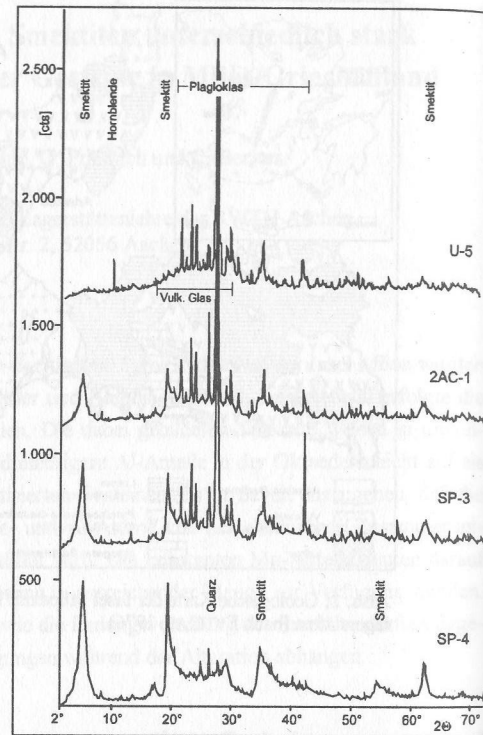


Abb. 2: RB-Diffraktogramme unterschiedlich stark alterierter Tuffe aus Aspro Chorio und einem nordöstlich gelegenen Tuffsteinbruch (U-5). Probe U-5 entstammt einem stratigraphisch älteren Niveau; Mineralogie und Struktur der Tuffe entsprechen jedoch den in Aspro Chorio und Zoulas alterierten Gesteinen.

Die Bentonitbildung ist mit einer Hydratisierung des Gesteins sowie einer relativen Anreicherung von Magnesium verbunden. Kalium, das überwiegend in den vulkanischen Gläsern vorliegt, wird bereits früh mobilisiert. Natrium und Kalzium werden dagegen als Bestandteil der Feldspäte hauptsächlich im letzten Stadium der Bentonitisierung abgeführt. Der Fe- und Si-Gehalt des Gesteins zeigt nur geringfügige Veränderungen während der Bentonitbildung. Auch die Gehalte der Seltenen Erd-Elemente wurden durch die Alteration nicht beeinflusst.

Die Isotopenverhältnisse $\delta^{18}\text{O}$ und δD der Smektite aus Milos weisen auf eine Alteration durch meteorisches Wasser bei Temperaturen von 30-90° C hin. (DECHER et al., 1994).

5 Untersuchung der Smektite

Zur Charakterisierung der Smektite wurde deren Ladungsverteilung bestimmt und eine mittlere Strukturformel berechnet. Die Formel (Tab. 2) wurde aus der chemischen Zusammensetzung der Fraktion < 0,2 µm ermittelt. Dabei wurde das gesamte Eisen als Fe_2O_3 berücksichtigt.

Vor der Abtrennung der Feinfraktion wurde das Material nach einem von TRIBUTH & LAGALY (1986) beschriebenen Verfahren aufbereitet. Die Bestimmung der Schichtladung erfolgte nach RUEHLICKE & KOHLER (1980) sowie mit einem Schnellverfahren nach OLIS et al. (1990).

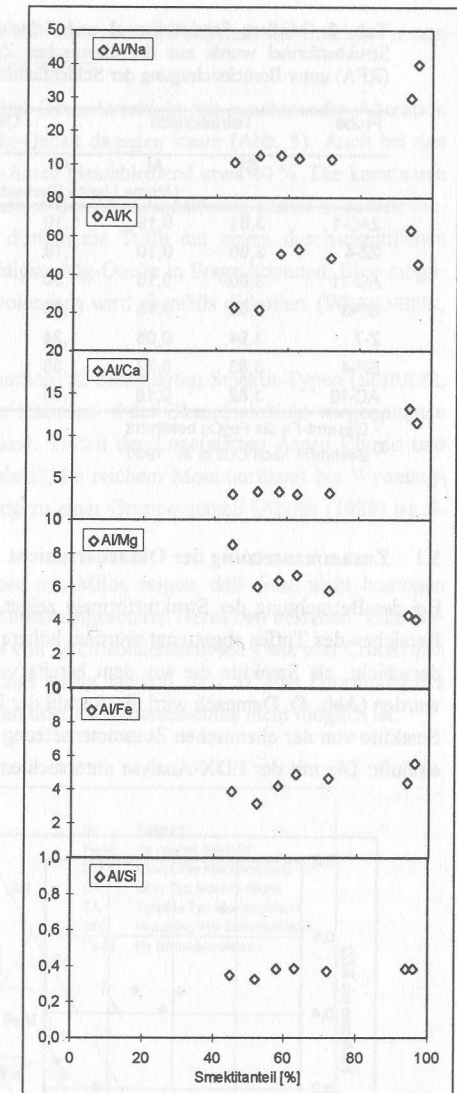


Abb. 3: Gehalte ausgewählter Elemente, bezogen auf den Smektitanteil. Der Anteil des jeweiligen Elements wird im Verhältnis zu dem als konservativ anzusehenden Al-Gehalt dargestellt

Tab. 2: Mittlere Strukturformel und Schichtladung der untersuchten Smekтите. Die Strukturformel wurde aus der chemischen Zusammensetzung der Fraktion < 0,2 µm (RFA) unter Berücksichtigung der Schichtladung (KÖSTER, 1977) errechnet

Probe	Tetraedrisch		Oktaedrisch		Schichtladung
	Si	Al	Al	Fe ¹⁾	
	[Atome / halbe Elementarzelle]			Mg	[eq/(Si,Al) ₄ O ₁₀]
2AC-1	3,81	0,19	1,10	0,67	0,27
2Z-4	3,90	0,10	1,16	0,57	0,30
AC-11	3,90	0,10	1,30	0,41	0,31
SP-3	3,85	0,15	1,28	0,46	0,30
Z-7	3,94	0,06	1,24	0,46	0,33
SP-4	3,83	0,17	1,38	0,34	0,34
AC-10	3,82	0,18	1,45	0,27	0,32

¹⁾ Gesamt-Fe als Fe₂O₃ bestimmt

²⁾ Bestimmt nach OUS et al., 1990

5.1 Zusammensetzung der Oktaederschicht

Bei der Betrachtung der Strukturformeln zeigen die Smekтите, die aus den wenig alterierten Bereichen des Tuffes abgetrennt wurden, höhere Fe- und niedrigere Al-Anteile in der Oktaederschicht, als Smekтите die aus dem bereits vollständig bentonitisierten Gestein gewonnen wurden (Abb. 4). Demnach wird die Anzahl der Fe- und Al-Atome in der Oktaederschicht der Smekтите von der chemischen Zusammensetzung der Komponenten des Ausgangsgesteins beeinflusst: Die mit der EDX-Analyse untersuchten Gläser weisen etwa die gleichen Fe-Gehalte

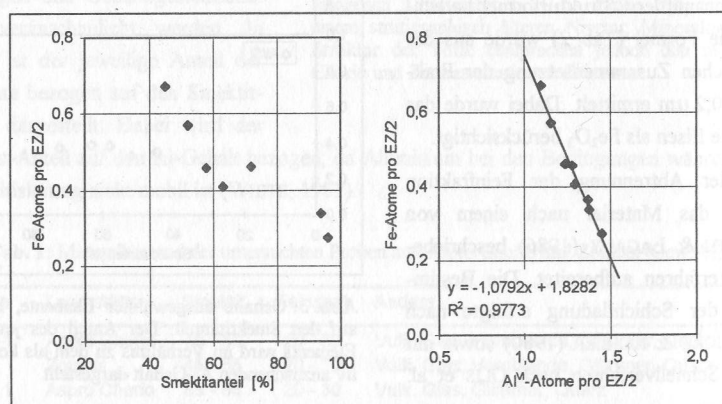


Abb. 4: Anzahl der Fe-Atome der Smektit-Oktaederschicht, aufgetragen gegen den Smektit-Anteil (= zunehmende Alteration) und den Anteil der Al^{VI}-Atome. Fe^{VI} und Al^{VI} weisen eine ausgeprägte negative Korrelation auf

wie die Smekтите der tonmineralarmen Tuffe auf. Der mittlere Fe-Gehalt der Smekтите nimmt ab, wenn die Al-reichen Feldspäte umgewandelt werden.

Während das Fe/Al^{VI}-Verhältnis in der Smektit-Oktaederschicht mit zunehmender Alteration systematisch abnimmt, verändert sich der Mg-Gehalt dagegen kaum (Abb. 5). Auch bei den austauschfähigen Kationen beträgt der Mg²⁺-Anteil gleichbleibend etwa 40 %. Die konstanten Mg-Anteile weisen darauf hin, daß Mg²⁺-Ionen in der Alterationslösung immer in ausreichender Menge zur Verfügung standen. Dabei dürften die Tuffe mit einem durchschnittlichen MgO-Anteil von 2-3 Gew.-% selbst als wichtigste Mg-Quelle in Frage kommen. Eine mögliche Zufuhr von Magnesium aus neogenen Dolomiten wird ebenfalls diskutiert (WIEDENBEIN, 1989).

Eine Einteilung der verschiedenen dioktaedrischen, Al-dominierten Smektit-Typen (SCHULTZ, 1969) kann nach GÜVEN (1988) mit Hilfe der Kationen in der Oktaederschicht vorgenommen werden. Die Smekтите aus den Bentoniten bzw. Tuffen der Lagerstätten Aspro Chorio und Zoulias folgen einem Trend von "nicht idealem", Fe reichem Montmorillonit bis Wyoming-Typ Montmorillonit (Abb. 5). Eine Zuordnung zu einer Gruppe gemäß GÜVEN (1988) ist allerdings nicht möglich.

Mikrosondenuntersuchungen an Betonitproben aus Milos zeigen, daß diese nicht homogen sind, sondern aus chemisch unterschiedlich zusammengesetzten Bereichen bestehen. Eine Berechnung von Strukturformeln auf Grundlage von Mikrosondenanalysen - wie von CHRISTIDIS & DUNHAM (1993) vorgenommen - ist allerdings wenig sinnvoll, da z. B. eine Zuordnung des analysierten Magnesiums zu Zwischenschichten oder Oktaederschichten nicht möglich ist.

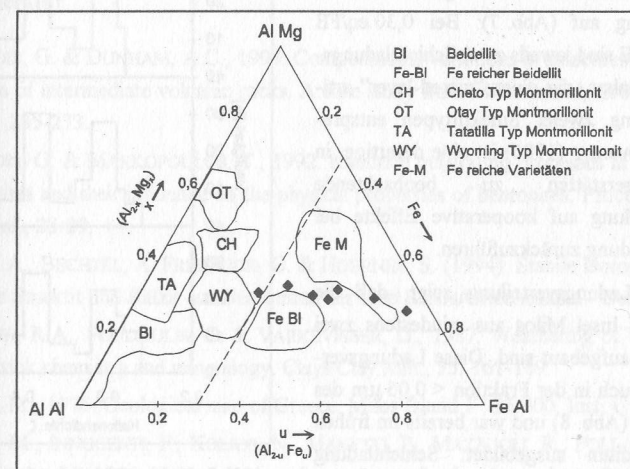


Abb. 5: Klassifizierung der untersuchten Smekтите (♦) im Dreieck nach GÜVEN (1988)

5.2 Zusammensetzung der Tetraederschicht

Die untersuchten Smektiten zeigen unabhängig vom Al-Gehalt der Oktaederschicht keine systematischen Unterschiede im Al-Anteil der Tetraederschichten (0,06-0,19 Atome pro EZ/2, Abb. 6). Während der Fe- und Al^{VI} -Anteil der Smektiten hauptsächlich durch die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials gesteuert wird, hängt der Al^{IV} -Gehalt überwiegend von den physikochemischen Bedingungen während der Alteration ab. Nach MERINO et al. (1989) beeinflussen pH-Wert und Temperatur die Koordination des Aluminiums in der Alterationslösung und damit den Anteil des tetraedrisch koordinierten Aluminiums in dem sich bildenden Silikat.

5.3 Schichtladung und Ladungsverteilung

Bei der Schichtladung der untersuchten Smektiten sind kaum Unterschiede feststellbar. Dies ist aufgrund der ähnlichen Al^{IV} - und Mg-Anteile zu erwarten. Die Proben weisen darüber hinaus in allen Alterationsstadien eine vergleichbare Ladungsverteilung auf (Abb. 7): Bei 0,30 eq/FE und 0,38 eq/FE sind jeweils zwei Schichtladungsmaxima erkennbar, die einer "mixed-layer"-artigen Anordnung zweier Smektittypen entsprechen. Nach LAGALY (1986) ist eine derartige, in vielen Lagerstätten zu beobachtende Ladungsverteilung auf kooperative Effekte bei der Smektitbildung zurückzuführen.

Die Smektit-Ladungsverteilung zeigt, daß die Bentonite der Insel Milos aus mindestens zwei Smektittypen aufgebaut sind. Diese Ladungsverteilung liegt auch in der Fraktion $< 0,06 \mu m$ des Bentonits vor (Abb. 8) und war bereits im frühen Alterationsstadium ausgebildet. Schichtladung und Ladungsverteilung werden somit nicht durch die Zusammensetzung der alterierten Kompo-

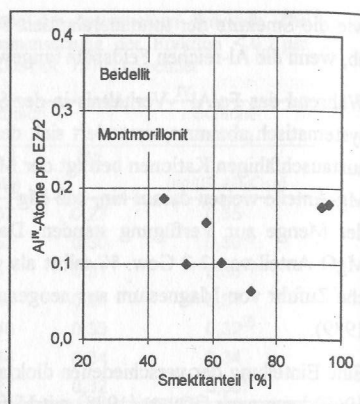


Abb. 6: Anzahl der Al^{IV} -Atome der Smektit-Tetraederschicht, aufgetragen gegen den Smektit-Anteil

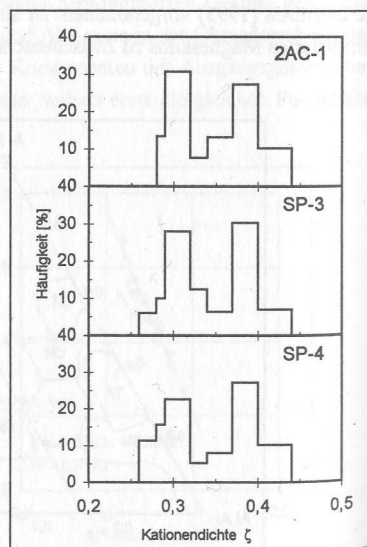


Abb. 7: Ladungsverteilung der in den Bentoniten auftretenden Smektiten

ten beeinflusst. Aufgrund der konstanten Mg-Gehalte ist davon auszugehen, daß sich beide Smektittypen hauptsächlich im Al^{IV} -Anteil unterscheiden.

6 Schlußfolgerungen

Die Entstehung der Bentonite auf der Insel Milos erfolgte in zwei Stufen: Zuerst wurden Fe-reiche vulkanische Gläser und Mafite alteriert, anschließend fand die Zersetzung der Plagiokase statt. Dabei wurden zuerst Fe-reiche Smektiten und mit fortschreitender Alteration Al^{VI} -reiche Smektiten gebildet. Variationen in der Smektit-Zusammensetzung sind somit nicht unmittelbar auf Konzentrationsunterschiede in der Alterationslösung zurückzuführen (CHRISTIDIS & DUNHAM, 1993), sondern auf Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der alterierten Komponenten. Die konstante Verteilung der Mg-Atome in den Smektit-Oktaederschichten weist darüber hinaus auf einen gleichbleibenden Mg-Gehalt in der Alterationslösung hin. Während die Zusammensetzung der Oktaederschicht überwiegend vom Chemismus des Ausgangsmaterials beeinflusst wird, dürfte die Ladungsverteilung und der Al^{IV} -Anteil dagegen hauptsächlich von den physikochemischen Bedingungen während der Alteration gesteuert werden.

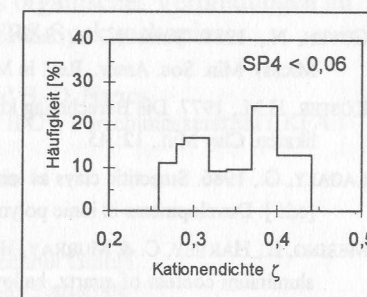


Abb. 8: Ladungsverteilung der Smektiten in der $< 0,06 \mu m$ -Fraktion der Probe SP-4

7 Literatur

- CHRISTIDIS, G. & DUNHAM, A.C., 1993. Compositional variations in smectites: Part I. Alteration of intermediate volcanic rocks. A case study from Milos Island, Greece. *Clay Min.*, 28: 255-273.
- CHRISTIDIS, G. & MARKOPOULOS, T., 1992. Kaolinite generating processes in the Milos bentonites and their influence on the physical properties of bentonites. *Proceedings Aegean Conf.*, 28-29.
- DECHER, A., BECHTEL, A., FRIEDRICH, G. & HOERNES, S. (1994): Stabile Isotopenverhältnisse von Smektit und Kalzit aus Bentoniten der Insel Milos/Griechenland. - Ber. DTTG
- EGGLETON, R.A., FOUDOULIS, C. & VARKEVISSER, D., 1987. Weathering of basalt: changes in rock chemistry and mineralogy. *Clays Clay Min.*, 35: 161-169.
- FYTIKAS, M., 1976. Geological map of Greece, Milos Island 1 : 25.000. *Inst. Geol. Min. Res.*
- FYTIKAS, M., INNOCENTI, F., KOLIOS, N., MANETTI, P., MAZZUOLI, R., POLI, G., RITA, F. & VILLARI, L., 1986. Volcanology and petrology of volcanic products from the island of Milos and neighbouring islets. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 28: 297-317.

- GÜVEN, N., 1988. Smectite. In: S.W. Bailey [ed.]: Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas). Min. Soc. Amer., Rev. in Min., 19: 497-559.
- KÖSTER, H.M., 1977. Die Berechnung kristallchemischer Strukturformeln von 2 : 1 Schichtsilikaten. Clay Min., 12: 45.
- LAGALY, G., 1986. Smectitic clays as ionic macromolecules. In: A.D. Wilson, & H.J. Prosser, [eds.]: Developments in ionic polymers, Elsevier, 2: 77-140.
- MERINO, E., HARVEY, C. & MURRAY, H., 1989. Aqueous-chemical control of the tetrahedral-aluminium content of quartz, halloysite and other low-temperature silicates. Clays Clay Min., 37: 135-142.
- OLIS, A.C., MALLA, P.B. & DOUGLAS, L.A., 1990. The rapid estimation of the layer charges of 2:1 expanding clays from a single alkylammonium ion expansion. Clay Min., 25: 39-50.
- RUEHLICKE, G. & KOHLER, E.E., 1981. A simplified procedure for determining layer charge by the n-alkylammonium method. Clay Min., 16: 305-307.
- SCHULTZ, L.G., 1969. Lithium- and potassium adsorption, dehydroxylation temperature and structural water content of aluminous smectites. Clays Clay Min., 17: 115-149.
- TRIBUTH, H. & LAGALY, G., 1986. Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen. GIT Fachz. Lab., 30: 524-529.
- WHITE, A.F., 1983. Surface chemistry and dissolution kinetics of glassy rocks at 25 C. Geochim. Cosmochim. Acta, 47: 805-815.
- WIEDENBEIN, F.W., 1988. Quartärgeologie und Biogeographie der Kykladeninsel Milos. Diss. Univ. Erlangen-Nürnberg.

In situ Analyse des Adsorptionsverhaltens organischer Verbindungen an Kaolin mit der Kolloid-FT-SERS-Spektroskopie

A. Tarazona, E. Koglin und H.-D. Narres
Institut für Angewandte Physikalische Chemie (IPC), Forschungszentrum (KFA)
Jülich
D-52425 Jülich

C. Lehner
Bruker Analytische Messtechnik GmbH
Wikingerstraße 13, D-76189 Karlsruhe

Zusammenfassung

Eine neue schwingungsspektroskopische Methode zur *in situ* Lokalisierung und Identifizierung adsorbierter Moleküle an Kaolin im Sub-Nanogrammbereich wurde auf der Basis des oberflächenverstärkten Ramaneffektes (SERS) entwickelt. Die SERS-Aktivierung erfolgte mit Ag-Sollösungen, die als Markierungsreagentien für die Schichtsilikate dienten ("Ag-labelling"). Praktische Anwendungen aus den Bereichen der Biochemie, umweltrelevanter Schadstoffe und Tenside zeigen die Leistungsfähigkeit dieser Kolloid-SERS-Meßtechnik in der Tonmineralforschung. Die Kombination der Fourier-Transformations (FT)-Ramanspektroskopie (Laseranregungslinie im Nahinfrarot-Bereich (NIR) bei 1064 nm) mit dem SERS-Effekt gibt einen Einblick in die Anwendungsmöglichkeiten der Kolloid-FT-SERS-Spektroskopie zur Bestimmung der Moleküle in unmittelbarer Umgebung der Ag-Marker im Tonmineral. Gegenüber den normalen dispersiven SERS-Techniken zeichnet sich die NIR-FT-SERS-Spektroskopie durch eine starke Fluoreszenzunterdrückung, hohe SERS-Verstärkung, schnelle Datenaufnahme über einen weiten Spektralbereich und leichte experimentelle Handhabung aus.

Einleitung

Die Raman-Spektroskopie ist - wie auch die IR-Spektroskopie - eine Methode zur Untersuchung der Schwingungsspektren von Molekülen, Kristallen und adsorbierten Substanzen. Beide Spektren, gemeinsam ausgewertet, geben Aufschluß über Symmetrie, Struktur, Eigenschaft der chemischen Bindung und zwischenmolekulare Wechselwirkungen. Der große Nachteil der normalen Raman-Spektroskopie liegt im sehr kleinen Streuwirkungsquerschnitt.

Beindet sich ein Molekül jedoch in der Nähe einer Metallmikrostruktur (~1-100 nm Durchmesser), so kann die Ramanstreuintensität bis zu 10^6 -fach verstärkt werden. Diese Surface-enhanced Raman Scattering (SERS) Untersuchungsmethode (Garrel, 1989; Otto, 1992) eignet sich daher als eine neue leistungsfähige analytische Methode, um Schwingungsspektren von organischen, insbesondere auch von biologischen und anorganischen Molekülen in sehr verdünnten wäßrigen Lösungen (bis zu 10^{-12} mol/l)