



**Deutsche Ton- und
Tonmineralgruppe e.V.**



**Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V.
Band 13**

**Beiträge zur Jahrestagung München
25. bis 26. Oktober 2013**

**H. Albert Gilg
Patrizia Will
(Herausgeber)**

Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V.

- DTTG 2013 -



Band 13

Beiträge zur Jahrestagung

München

25. / 26. Oktober 2013

H. Albert Gilg

Patrizia Will

(Herausgeber)

In der Reihe „Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V.“ sind bisher erschienen:

- Band 1: Tributh, H., Lagaly, G. (Hrsg.):
Identifizierung und Charakterisierung von Tonmineralen
DTTG 1991
- Band 2: Graf v. Reichenbach, H. (Hrsg.):
Hydratation und Dehydratation von Tonmineralen
Beiträge zur Jahrestagung Hannover
DTTG 1992
- Band 3: Kohler, E. (Hrsg.):
Beiträge zur Jahrestagung Regensburg
DTTG 1994
- Band 4: Wolf, D., Starke, R., Kleeberg, R. (Hrsg.):
Beiträge zur Jahrestagung Freiberg
DTTG 1996
- Band 5: Wagner, J.-F. (Hrsg.):
Quantitative Tonmineralanalyse
Beiträge zur Jahrestagung Trier
DTTG 1997
- Band 6: Henning, K.-H., Kasbohm, J. (Hrsg.):
Tone in der Geotechnik und Baupraxis
Beiträge zur Jahrestagung Greifswald
DTTG 1998
- Band 7: Hermanns Stengele, R., Plötze, M. (Hrsg.):
Beiträge zur Jahrestagung Zürich
DTTG 2000
- Band 8: Czurda, K., Wefer-Roehl, A. (Hrsg.):
Tone in der industriellen Anwendung
Beiträge zur Jahrestagung Limburg
DTTG 2001
- Band 9: Ottner, F., Gier, S. (Hrsg.):
Beiträge zur Jahrestagung Wien
DTTG 2002
- Band 10: Nüesch, R., Emmerich, K. (Hrsg.):
Beiträge zur Jahrestagung Karlsruhe
DTTG 2004
- Band 11: Dohrmann, R., Kaufhold, S. (Hrsg.):
Beiträge zur Jahrestagung Celle
DTTG 2005
- Band 12: Stanjek, H. (Hrsg.):
Beiträge zur Jahrestagung Valkenburg
DTTG 2006

Copyright © Deutsche Ton- und Tonmineralgruppe e.V.

- Zu beziehen bei: Dr. Reiner Dohrmann, LBEG, Stilleweg 2, 30655 Hannover
- Layout und DTP: Patrizia Will, Lehrstuhl für Ingenieurgeologie, Technische Universität München,
Arcisstr. 21, 80333 München
- Druck: TOPP KOPIE Digitalprint & Copyservice GmbH,
Gabelsbergerstr. 73, 80333 München
- Umschlagfoto: © Oliver Raupach / fotolia.com

Vorwort

Vor sieben Jahren traf sich die Ton- und Tonmineralgruppe für Deutschland, Österreich und die Schweiz (DTTG) zur letzten eigenständigen Jahresversammlung in Valkenburg, in den Niederlanden. Seitdem präsentiert sie ihre Forschungsergebnisse und organisiert ihre Mitgliedsversammlungen im Rahmen der Mid European Clay Conference, sowie der Euroclay und International Clay Conference. Um ihr 40-jähriges Bestehen gebührend zu feiern, entstand die Idee für eine außerordentliche Jahresversammlung in München.

Die bayerische Landeshauptstadt München hat eine lange Tradition in der Nutzung tonhaltiger Rohstoffe. München ist ja im Grunde eine Lehmziegelstadt: die Frauenkirche, das Sendlinger Tor, die vielen Bürgerhäuser, die großen Brauereien des 19. Jahrhunderts, das Technische Rathaus oder auch das Kulturzentrum Gasteig. Die Stadt hat ihr Antlitz den reichen Lösslehm-Vorkommen im Osten der Isar zu verdanken. Schon im 15. Jahrhundert gab es 9 städtische Ziegelstadel mit Brennöfen in Haidhausen, welche die Stadt mit wichtigen Baumaterialien versorgte. Im 19. Jahrhundert waren es 60 Ziegeleien zwischen Ramersdorf und Ismaning:

Ohne den Lehm daat's München net geb'n.

München kann aber auch auf eine über 200-jährige, sehr reiche Tradition in der Ton- und Tonmineral-Forschung zurückblicken, bei der die beiden Universitäten eine nicht unwesentliche Rolle gespielt haben. Die Gründung der DTTG im Jahre 1972 in Kiel wurde durch ein entscheidendes Treffen an der Technischen Universität München (TUM) vorbereitet.

So ist es für mich eine Ehre im Jahre 2013 die Jahrestagung der DTTG in München an der Technischen Universität auszurichten und dabei noch Gründungsmitglieder begrüßen zu dürfen. Die Beiträge dieser Veranstaltung werden im 13. Band der Berichte der DTTG publiziert.

H. Albert Gilg

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	III
Karl-Jasmund-Preis der DTTG 2012/2013 Zusammenfassung zur Trilogie „Stability of bentonites in salt solutions“ <i>Dr. Stephan Kaufhold</i>	1
Geochemical characteristics of hardpan in Auchi axis of Ajali Sandstone Formation, Anambra Basin, Nigeria <i>E.J. Ajidahun, E.G. Imeokparia, and D. Rammlmair</i>	3
Tonminerale in vulkanischer Tephra: Vergleich von rhyolithischem und basaltischem Material aus Island <i>T. Bonatotzky, G. Gísladóttir, und F. Ottner</i>	4
Geopolymerzement aus Illit/Smektit-reichem Friedländer Eozänton zur Abdichtung von Bohrlöchern <i>Jan Dietel, Georg H. Grathoff, Marko Bertmer, Katja Emmerich, und Laurence N. Warr</i>	5
Mineralogical-geochemical processes observed in the bentonite buffer used in deposition holes 5 and 6 of the full scale experiment „prototype repository“ in Äspö, Sweden, after 8 years of operation <i>R. Dohrmann, and S. Kaufhold</i>	6
Microbiologic effects on chemistry and structure of secondary phases formed during alteration of basaltic glass <i>Stefan Dultz, Harald Behrens, Christoph Dupont, Fabian Tramm, Christoph Ohrt, and Michael Plötze</i>	7
Dewatering path-ways evidenced by clay minerals in a diagenetic/very low-grade tectono-metamorphic mélangé (Arosa zone, Eastern Switzerland) <i>Rafael Ferreira Mählmann</i>	10
Steinzeugfliesen aus Ton <i>Hans-Georg Fiederling-Kapteinat</i>	12
Ton- und Tonmineralforschung am Tagungsort München <i>H. Albert Gilg</i>	13
Lab-scale performance of selected expandable clays under HLW repository conditions <i>Jörn Kasbohm, Roland Pusch, Lan Nguyen-Thanh, and Thao Hoang-Minh</i>	17
Methodische Verbesserung der mineralogischen Analytik – Erfahrungen und Lehren aus der Teilnahme an den Ringuntersuchungen des „Reynolds Cup“ <i>Reinhard Kleeberg</i>	18
Tonmineralische Filterkuchen als Ziegelrohstoffe – ein brillanter Beitrag zur Ressourceneffizienz <i>Lutz Krakow</i>	19
Geologie am Tagungsort München: Gesteine in und unter der TUM <i>Gerhard Lehrberger, und Kurosch Thuro</i>	21

Der Einfluss von Tonmineralen auf die Untergrundverhältnisse am Beispiel des Pulkautales <i>M. Mayrhofer, F. Ottner, T. Pieler, und K. Wriessnig</i>	24
Experimentelle Arbeiten zur Charakterisierung historischer Ziegel aus Wien <i>Franz Ottner, Caroline Lasser, und Ursula Redl</i>	25
The „Harte Platte“ in Bavarian bentonites: Differences in mineralogical composition in the Strass and Rehbach deposits <i>Philip Rieger, and Mathias H. Köster</i>	26
Kaolinite group minerals from weathered anorthosite, SW Norway <i>Elen Roaldset, Dag Bering, Maarten Aerts, and Anette E. Gunnæs</i>	27
Adsorption, Diffusion und Retardation von Anionen und Kationen in Bentonit in Abhängigkeit variierender Oberflächeneigenschaften <i>Birgit Schampera, Stefan Dultz, Daniel Tunega, und Roland Solc</i>	28
Hallstatt Keramik: Kommen die Rohstoffe aus Hallstatt? <i>V. Schiffel, F. Ottner, und J. Tintner</i>	31
Elektronenmikroskopische und mikroanalytische Untersuchungen an ausgewählten mitteldeutschen und Oberpfälzer Kaolinen und Tonen <i>Manfred Störr</i>	32
On the adsorption of polyacrylamide on bentonite and its relevance for engineering behaviour <i>Hanna Viefhaus, Hanna Dehn, and Tom Schanz</i>	34
Pure illitic clay from Abakaliki area, SE Nigeria <i>Jean-Frank Wagner, and Moshood N. Tijani</i>	36
Pyrophyllit-Lagerstätte Ueffeln und Tongrube „Am Frettberg“ (N' Osnabrück, Norddeutschland): Vergleichende mineralogisch-geochemische Untersuchung und K-Ar-Datierung der Metapelite <i>Patrizia Will, Volker Lüders, Klaus Wemmer, und H. Albert Gilg</i>	37
Tonrohstoffe und Tonobjekte der Weltausstellung von 1873 in Wien <i>Ch. Wintersteiger, F. Ottner, und K. Wriessnig</i>	39
Vom Stein zum Wein: Tonminerale in Weingärten – ein Beitrag zur Terroirforschung in Istrien (Kroatien) und Österreich <i>Karin Wriessnig, Goran Durn, Marta Mileusnić, Elizabeta Tomasić, Theresa Bonatatzky, Maria Mayrhofer, und Franz Ottner</i>	40
Autorenverzeichnis	41

Karl-Jasmund-Preis der DTTG 2012/2013

Zusammenfassung zur Trilogie „Stability of bentonites in salt solutions“

Dr. Stephan Kaufhold

Eine wesentliche Anforderung an Bentonite, die als technische Barriere um Endlagercontainments eingesetzt werden sollen, ist ihre Stabilität, insbesondere da die Integrität der Barriere für ungewöhnlich lange Zeiträume gewährleistet sein soll. Eine wesentliche Bedrohung stellen diesbezüglich unterschiedliche Lösungen dar, die für Mineralumwandlungen sorgen können. Unterschiedliche Lösungen bedeuten dabei unterschiedliche Gefahren für den Bentonit. Von hochsalinaren NaCl-Typ-Lösungen, wie sie in den Zielteufen oftmals angetroffen werden, geht keine spezifische Gefahr aus. Allerdings existieren Publikationen, die deutliche Mineralumwandlungen postulieren. Aus diesem Grund wurden bei der ersten vergleichenden Serie Langzeitschütteltests von 38 umfassend charakterisierten Bentoniten aus Lagerstätten der ganzen Welt mit einer NaCl-Lösung durchgeführt (6 M, 60 °C, 5 Monate). Mit einem geeigneten komplexen mineralogischen Methodenansatz wurden die Proben untersucht, es zeigten sich allerdings nur Änderungen, die auf den zu erwartenden Kationenaustausch (Na^+ für $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$) zurückzuführen waren. Bemerkenswert deutlich wurde dabei das Kationenaustauschpuffervermögen der Karbonate beobachtet. Dementsprechend wurden bei karbonatfreien Proben 100 % Na^+ nach dem Experiment gefunden, karbonathaltige Proben besaßen noch deutliche Anteile hauptsächlich von Ca^{2+} in der Zwischenschicht. Strukturelle Unterschiede wurden nicht gefunden. Bei deutlich höheren Temperaturen, z.B. > 100 °C, ist mit deutlich erhöhten Löslichkeiten zu rechnen, daher müsste so ein Fall separat betrachtet werden. Bei Endlagerkonzepten, in denen Bentonit verwendet werden soll, wird aber generell mit Einlagerungstemperaturen von < 100 °C geplant. Die Ergebnisse wurden im Rahmen des ersten Teils der Trilogie in 2009 veröffentlicht.

Im Gegensatz zu reinen NaCl-Lösungen stellen K-haltige Lösungen einen speziellen Fall dar, da in Gegenwart von K^+ die Gefahr der Illitisierung droht. Bemerkenswert ist, dass diese Mineralumwandlung trotz einer Vielzahl von Studien mechanistisch immer noch kontrovers diskutiert wird. Im Rahmen der zweiten Publikation wurden zwei unterschiedliche Tests mit KCl durchgeführt. Zunächst ein der NaCl-Studie analoger Langzeitschüttelversuch bei 60 °C für 5 Monate und in einer weiteren Serie „wetting-drying-cycles“ an allen Proben nach homoionischer K-Belegung. In dieser Studie, die im zweiten Teil der Trilogie (2010) publiziert wurde, ergab sich anschaulich das Problem der Bestimmung von Illit. Aufgrund der geringen Hydratationsenergie des K^+ neigen K-belegte Smektitte zum Kollabieren und bilden 10 Å-Schichten, die mittels XRD oft fälschlicherweise als Illit angesprochen werden. Anhand einer Kombination von Methoden konnte in dieser Studie nachgewiesen werden, dass die Produkte der Bentonit – KCl-Reaktion differenziert werden können. Einerseits entstehen Smektitte mit K-Belegung, die hydratisiert sind und austauschbares K^+ enthalten, also K-Smektitte. Außerdem bilden sich kollabierte 10 Å-K-Smektitte von denen nur ca. die Hälfte des K^+ noch austauschbar ist und schließlich ist auch tatsächlicher Illit entstanden, was anhand der zugenommenen Menge löslicher Kieselsäure quantifiziert werden konnte. Es hat sich gezeigt, dass der Anteil der mit Wasser und EG nicht mehr quellfähigen Schichten von der Ladungsdichte abhängt, ein Merkmal was gelegentlich auch zur Abschätzung der Ladungsdichte verwendet wird, nicht aber durch die KAK Abnahme bestimmt wird. Es gibt also Domänen, die nicht mehr quellfähig sind (mit Wasser oder EG), aber noch austauschbare Kationen besitzen. Die verschiedenen Methoden wurden hinsichtlich ihrer

Qualität zur Bestimmung der verschiedenen Komponenten bewertet. Bislang wurde noch keine Erklärung für das von Bentonit zu Bentonit unterschiedliche Ausmaß der Reaktion gefunden.

Neben K-haltigen Lösungen sind außerdem die alkalischen Zementporenwässer, mit denen Bentonit zumindest in Kontaktbereichen reagieren kann, von besonderer Bedeutung, da der alkalische pH-Wert für hohe Silikatlöslichkeiten sorgt. Um wiederum die verschiedenen Bentonite hinsichtlich ihrer Reaktivität im Alkalischen vergleichen zu können, wurden vergleichende Tests mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durchgeführt, die die pH-bestimmende und reaktivste Spezies in Zementporenwässern darstellt. Diese Daten wurden im dritten Teil der Trilogie veröffentlicht (2011). In einem ersten Versuch (60 °C, 5 Monate) wurden die verschiedenen Bentonite einer gesättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung ausgesetzt, was allerdings zu vergleichsweise geringen pH-Werten nach der Reaktion und daher zu keinen messbaren Umwandlungsprodukten geführt hat. In einem zweiten Versuch wurde ein Überschuss $\text{Ca}(\text{OH})_2$ addiert, so dass sich der gewünschte alkalische pH-Wert eingestellt hat. Zudem wurde die Temperatur auf 90 °C erhöht und die Probenbehälter nur wöchentlich kurz geschüttelt. Während des Versuchs konnte CO_2 fern gehalten werden, was aber während des Waschens und der Dialyse praktisch nicht möglich war. Dies erklärt den Anstieg des Karbonatgehaltes in den Produkten. Der Vergleich der Elementkonzentrationen der Feststoffe und der Lösungen zeigt, dass die Art des Langzeitversuchs (ob geschüttelt oder nicht) offensichtlich sogar unterschiedliche Trends bedingt. Eine Probe, die beispielsweise im Versuch 1 hohe Al- und Si-Konzentrationen zeigte, kann nach dem Versuch 2 unauffällig sein. Vergleicht man aber die Abnahme der KAK, dann zeigen beide Versuche einen vergleichbaren Trend. Dementsprechend gibt es Proben, die zu einer höheren KAK-Abnahme neigen und andere Proben, die in beiden Versuchen weniger ihrer ursprünglichen KAK verlieren. Offensichtlich reagierte ein vergleichbarer ähnlicher Anteil der Smekтите (indiziert durch äquivalente KAK-Abnahme), was aber bedingt durch unterschiedliche Sekundärphasenbildung zu unterschiedlichen Konzentrationen in der Lösung geführt hat.

Interessanterweise zeigt sich nach dem NaCl- und KCl-Experiment ein ähnlicher Trend. Wieder zeigen also dieselben Proben tendenziell höhere oder geringere Reaktionsbeteiligung.

Fazit:

Die derzeitige Hypothese ist, dass sich die Smekтите hinsichtlich ihrer Löslichkeit unterscheiden (die Gründe dabei sind nur hypothetisch spezifizierbar), wodurch die Löslicheren in jedem der durchgeführten Experimente stärker reagiert haben und daher eine größere KAK-Abnahme gezeigt haben. Die verschiedenen Löslichkeiten werden derzeit bestimmt und mit den Trends der drei vorgestellten Studien verglichen. Nur durch Untersuchung eines umfangreichen Probensatzes mit Bentoniten aus der ganzen Welt, vornehmlich aus großen Lagerstätten, konnten diese Zusammenhänge aufgezeigt werden.

Literatur:

- Kaufhold, S., and Dohrmann, R. (2009) Stability of bentonites in salt solutions I. Sodium chloride. *Applied clay science*, **45** (3), 171–177.
- Kaufhold, S., and Dohrmann, R. (2010b) Stability of bentonites in salt solutions II. Potassium chloride solution — Initial step of illitization?. *Applied Clay Science*, **49**, 98–107.
- Kaufhold, S., and Dohrmann, R. (2011) Stability of bentonites in salt solutions III. Ca-hydroxide solutions. *Applied Clay Science*, **51**, 300–307.

Geochemical characteristics of Hardpan in Auchi axis of Ajali Sandstone Formation, Anambra Basin, Nigeria

E.J. Ajidahun^{1,2}, E.G. Imeokparia¹, and D. Rammilmair²

1) University of Benin, Department of Geology, Benin City, Nigeria
e-mail: ajiman73@yahoo.com

2) Federal Institute for Geosciences and Natural Resources (BGR), Stilleweg 2, D-30655 Hannover

Despite the importance of hardpan in environmental studies, concern was not shown to its formation in loose sediments that are prone to devastating erosion. This study aims at investigation of the formation of hardpan in the loose sand from Ajali Formation in Nigeria with view to using the results to predict the possibility of widespread formation of hardpan in the loose sandstone to reduce the menace of erosion and sub-surface contamination. Thus, there is need to understand the chemical and mineralogical composition of naturally formed hardpan in this environment.

Elemental concentrations of hardpan in some parts of loose Ajali Sandstone were determined by Energy Dispersive X – Ray Fluorescence (M4-TORNADO ED-XRF); while mineralogical constituents were determined using X-Ray Diffraction (XRD). The results show high concentrations of SiO₂ (60wt. %), Fe₂O₃ (34 wt. %) and Al₂O₃ (12 wt. %) with small amounts of TiO₂, Na₂O, and MgO which fall between 0.2 to 1.7 wt. %. This indicates silcrete and ferricrete type of hardpans that consist of intimate mixture of fragments and cementing matrix. The results further showed that some elements like vanadium and chromium occur as impurities in the hardpan. Analysis by M4-Tornado ED-XRF showed many generations of matrices in the hardpan. The older matrix has brownish colours with high values of iron in the center rimmed by chromium while the newer one has high values of SiO₂. The rimming of chromium around the older matrix is present in layers; this indicates that the chromium was derived from the parental material. Titanium is the hosting elements in the hardpan.

The mineralogical composition of hardpan from whole rock XRD results shows the presence of quartz, goethite, hematite and kaolinite, possibly also some halloysite. With the chemistry of the hardpan known, we intend to model the physico-chemical conditions that will cause formation of cement in the loose formation thereby reducing the porosity and permeability of the sediments. This may reduce the erosion of sediments and sub-surface contamination in the study area.

Tonminerale in vulkanischer Tephra: Vergleich von rhyolithischem und basaltischem Material aus Island

T. Bonatitzky¹, G. Gísladóttir², und F. Ottner¹

1) Institut für Angewandte Geologie, Universität für Bodenkultur, Wien

e-mail: theresabonatitzky@boku.ac.at

2) Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Iceland, Reykjavík

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Tonminerale in vulkanischer Tephra. Dafür wurde rhyolithisches und basaltisches Material analysiert.

Island liegt im Nordatlantischen Ozean zwischen 63° und 67° nördlicher Breite und 25° bis 13° westlicher Länge, direkt auf dem Mittelatlantischen Rücken. Die Geologie ist einerseits stark geprägt durch Plattentektonik und Vulkanismus, andererseits sind große Teile der Insel vergletschert.

Das Ausgangsgestein ist vulkanischen Ursprungs, die meisten Böden können als Andosole klassifiziert werden.

Das beprobte Gebiet liegt südlich des Vatnajökull-Gletschers und wurde in der Vergangenheit regelmäßig mit Tephra bedeckt. Die einzelnen Schichten dienen heute als wichtiges Mittel zur Altersdatierung der Böden, der sogenannten ‚Tephrochronologie‘. Zwei bedeutende Leithorizonte stammen aus den Jahren 1362 und 1477.

Im Jahr 1362 kam es zu einer enormen Eruption des Vulkans Öräfajökull, im Südosten des Vatnajökull. Große Mengen an rhyolithischer Tephra wurden durch Wind in nördliche und nordwestliche Richtung transportiert und bedeckten weite Gebiete der Insel mit einer zum Teil viele cm dicken, hellen Tephraschicht. Das Ereignis hatte katastrophale Auswirkungen auf Mensch und Natur zur Folge. Heutzutage stößt man innerhalb der oberen 100cm Bodenschicht auf diesen nahezu weißen Horizont.

Der Ausbruch des Veidivötn, einem Kratersystem im Norden des Vatnajökull, im Jahr 1477, bei dem tiefschwarz gefärbte Tephra basaltischer Zusammensetzung über weite Teile Islands verteilt wurde, brachte einen weiteren wichtigen Leithorizont hervor.

Nachdem Tonminerale sehr empfindlich auf Einflüsse und Änderungen der Umwelt reagieren, können sie als wichtige Indikatoren der Bodenentwicklung im Laufe der Pedogenese herangezogen werden.

Die Ergebnisse der vorliegenden Analysen dienen als Grundlage für weitere Untersuchungen der Verwitterung von Tephra und deren Einfluss auf die Bodenbildung.

Geopolymerzement aus Illit/Smektit-reichem Friedländer Eozänton zur Abdichtung von Bohrlöchern

Jan Dietel¹, Georg H. Grathoff¹, Marko Bertmer², Katja Emmerich³, und Laurence N. Warr¹

- 1) Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Institut für Geographie und Geologie, Friedrich-Ludwig-Jahn-Str. 17A, D-17487 Greifswald
e-mail: Grathoff@uni-greifswald.de
- 2) Universität Leipzig, Institut für Experimentelle Physik II, Linnéstr. 5, D-04103 Leipzig
- 3) Kompetenzzentrum für Materialfeuchte (CMM) und Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Ziel dieses Projekts ist die Entwicklung eines bei Raumtemperatur und unter feuchten Bedingungen aushärtenden Zements mit niedriger Permeabilität zur Abdichtung von Bohrlöchern.

Geopolymerzemente sind alkali-aktivierte Metatone mit Festigkeiten ähnlich denen des Portlandzements, aber feuerresistent und mit niedriger CO₂-Bilanz. Typische Geopolymerzemente werden aus Meta-Kaolinit (Kaolinit erhitzt auf 700°C) hergestellt. Da diese jedoch bei höheren Temperaturen aushärten, können sie nicht für den oben genannten Anwendungszweck genutzt werden.

In diesem Projekt wurde deshalb die mögliche Verwendung von Illit/Smektit-reichem Friedländer Eozänton aus NO Deutschland zur Geopolymerherstellung untersucht. Friedländer Ton enthält etwa 68 Gew.-% Tonminerale, wobei R0 I(0.3)/S das häufigste Tonmineral darstellt. Weiterhin sind Illit, Muskowit, Kaolinit und in geringeren Mengen Chlorit enthalten.

Buchwald et al. (2009) behaupten, dass es möglich wäre Geopolymerzement aus Friedländer Ton unter Verwendung von 5M Na(OH)-Lösung herzustellen. Es war uns jedoch nicht möglich dies nach deren Anleitung zu reproduzieren und es mussten daher andere Ansätze gewählt werden.

Hierzu führten wir in-situ Heizexperimente mit Hilfe von Temperatur-Pulverröntgen-diffraktometrie und Simultaner Thermischer Analyse durch, um das Dehydroxylationsverhalten und den strukturellen Zerfall der Tonmineralphasen zu untersuchen. Des Weiteren wurden mittels Kernspinresonanzspektroskopie erhitzte Tonproben untersucht, um die Gehalte von 5-fach koordiniertem Aluminium qualitativ und quantitativ in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen zu können. Es ist bekannt, dass die Reaktivität von Metaton vom Gehalt des 5-fach koordinierten Aluminiums abhängt und damit eine wichtige Rolle während der Geopolymerreaktion einnimmt.

Mit Hilfe von Additiven zur Verbesserung der Reaktivität ist es gelungen, einen Geopolymerzement mit niedriger Permeabilität zu entwickeln, welcher unter feuchten Bedingungen und bei Raumtemperatur im Labor aushärtet, ohne dabei zu schrumpfen.

Literatur:

Buchwald A., Hohmann M., Posern K., and Brendler E. (2009) The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders. *Applied Clay Science*, **46**, 300-304.

Mineralogical-geochemical processes observed in the bentonite buffer used in deposition holes 5 and 6 of the full scale experiment „prototype repository“ in Äspö, Sweden, after 8 years of operation

R. Dohrmann, and S. Kaufhold

BGR/LBEG, Stilleweg 2, D-30655 Hannover

Bentonites are believed to represent a suitable geotechnical barrier in HLRW repositories and, therefore, are investigated with respect to long term stability under the conditions expected. In order to identify the type and extend of possible bentonite alteration processes long term tests have to be performed. Particularly valuable information is gained from in-situ tests which are commonly conducted in underground rock laboratories (URL). The prototype repository experiment performed by SKB is one of the outstanding tests due to the size of the installation as well as the duration (figure 1). In this study chemical and mineralogical alteration processes of the bentonite after the 8 years heating period are investigated.

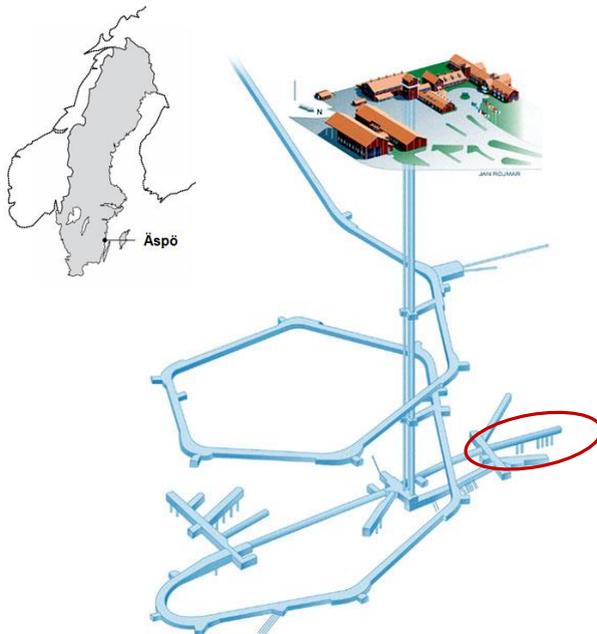


Fig.1: Location of the Äspö Hard Rock Laboratory (HRL) in Sweden (map) and scheme of the underground facilities. The circled area represents the niche of the Prototype Repository experiment. Figure taken from Lönnqvist & Hökmark (2013).

Reference:

Lönnqvist M., and Hökmark H. (2013) Thermo-mechanical modelling of the rock mass in SKB's Prototype Repository at Äspö HRL. Prototype Repository Meeting, 29-30 January 2013, Japan.

Microbiologic effects on chemistry and structure of secondary phases formed during alteration of basaltic glass

Stefan Dultz¹, Harald Behrens¹, Christoph Dupont², Fabian Tramm², Christoph Ohrt², and Michael Plötte³

1) Institute for Mineralogy, Leibniz Universität Hannover, Callinstr. 3, D-30167 Hannover

2) Institute of Soil Science, Leibniz Universität Hannover, Herrenhäuser Str. 2, D-30419 Hannover

3) Institute for Geotechnical Engineering, ETH Zürich, CH-8093 Zürich

Bentonite usually derives from weathering or hydrothermal alteration of volcanic ash. The “substrates” for bentonite formation, andesitic, rhyolitic, and basaltic ashes, also others being possible, are altered by the contact with water in the long term. Sodium bentonites such as those from Wyoming indicate contact with seawater. In bentonite genesis also the involvement of meteoric waters is well known. A typical compound of ashes is glass formed by rapid cooling of magma. The hydrous alteration product of volcanic glass is called “palagonite” (Stroncik & Schmincke, 2002). Due to its isotropic nature the dissolution rate of basaltic glass is ~10x higher than for crystalline basalt (Gislason & Eugster, 1987). Bioalteration of volcanic glass was described for many different geological settings worldwide (Staudigel et al., 2008). The geological impact on glass bioalteration appears to be substantial. Endolithic microorganisms mine glasses due to the presence of elevated stocks of nutrients together with its favorable dissolution rate. Rocks habitating microorganisms are themselves affected by the impact of microorganisms on mineral solubility, weathering micromorphology and formation of secondary minerals due to biogenic weathering for nutrient acquisition (Dong & Lu, 2012). The question arises if bentonite deposits derived from volcanic ash may have mineralogical and geochemical fingerprints from bioalteration. For clarification of the importance of the microbial mechanisms on glass alteration and secondary mineral formation, our approach was to include glass samples exposed to environmental conditions conducive for biogenic weathering, where good prerequisites are realized for studying this weathering mechanism.

Basaltic glass samples from the Hawaii Scientific Drilling Project (HSDP) and the Mid-Atlantic-Ridge (MAR) were selected. Micromorphological patterns were determined in thin sections by petrographic microscopy and scanning electron microscopy on the uncovered side of the thin section. Topographic features of original surfaces were analyzed with a laser microscope. Visualization of connective porosity was done by the intrusion of a molten alloy called “Wood’s metal”. An argon pressure of 4 kb was realized which is just the same pressure as used for Hg-porosimetry. Chemical composition of glass, phenocrysts and palagonite was determined using an electron microprobe. Mineralogical composition of palagonite was determined by X-ray diffraction. Raman spectra of fracture-filling palagonite, basaltic glass and phenocrysts were recorded with a micro-Raman spectrometer. The zeta potential was determined for three glasses to characterize the ability of glass surfaces for the adsorption of bacterial cells.

In thin sections, palagonite formation can clearly be seen for samples from HSDP. In the zone between the primary glass and the palagonite where bioalteration is observed, the molten alloy was intruded in the tubules of the microbes as well as in spaces of secondary porosity (Fig. 1). Open spaces at the glass palagonite interface may act as conduits for fluid exchange with circulating waters, which are important for the nutrition of the microorganisms.

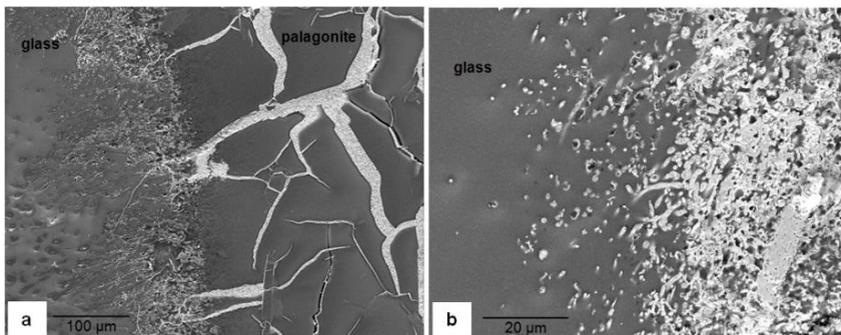


Fig.1: Back scattered electron images of the transition zone between basaltic glass and palagonite in pillow lava at 8,808 ftbsl, Hawaiian drill core sample, where the bright shining alloy marks connective pores (a). At higher magnification (b) microtunnels due to microorganisms are visible.

Broad fractures are visible in the palagonite (Fig. 1a), where smectite was clearly identified by XRD. The fractures are filled with the bright shining alloy and their formation is most probably due to shrinkage of the smectite-rich palagonite upon drying. The matrix of palagonite itself was not intruded by the molten alloy indicating the presence of very small pores. Pore volume of palagonite samples included in Hg-porosimetry are strongly dependent on the amount of glass preserved and the presence of phenocrysts and quench crystals. In more strongly altered samples high shares of pores are between pore radii in the range from 2 to 10 nm which is due to the presence of smectites. A marked redistribution of elements during glass dissolution and formation of secondary phases in the fracture filling palagonite sheet can be deduced from microprobe analysis. Based on the assumption of isovolumetric alteration, in the HSDP sample from 7524 ftbsl FeO and TiO₂ are strongly enriched in palagonite as compared to the basaltic glass, 20 vs. 11.5 wt.% for FeO, 5.4 vs. 2.8 wt.% for TiO₂, whereas P₂O₅ is slightly enriched. In contrast Si⁴⁺, Al³⁺, Mn⁴⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺ and Na⁺ are depleted during alteration and lost to the surrounding solution.

By the addition of divalent cations charge reversal of the zeta potential of basaltic glass from negative to positive values was observed. This is an interesting issue as bacterial cells have a negative surface charge (Wilson et al., 2001) and will be attracted by positively charged surface sites. The electrostatic stabilization of microorganisms on glass surfaces is likely to explain the generation of dissolution cavities on glass surfaces by bacteria to some part.

In basaltic glass from MAR conducive environmental conditions resulted in excellent preserved microbiological morphologies on palagonite sheets and glass surfaces, allowing detailed insights in the nature of microorganisms involved. Microorganisms use palagonite as an anchoring site to extract nutrients from the glass by biogenic weathering. Open spaces between palagonite sheet and glass indicate a dissolution-precipitation-mechanism of glass alteration potentially driven by microorganisms. The apparently vital microbial community used vent fluids and detritus as energy sources while mining limited nutrients from the glass. Alteration resulted in enrichment of Fe³⁺, Ti⁴⁺, P⁵⁺, and K⁺ in amorphous mineral forms. It is thought that acquisition of Fe by microorganisms is a key process. P can be accumulated in authigenic minerals, but also occluded in organic matter in the palagonite sheet. The comparably complex biogeosystem seems to be driven by various nutrient (basaltic glass, detritus, sea

water/vent fluids) and energy sources (chemoautotrophy and decomposition of detritus), whereby biogenic weathering of glass especially might help to overcome manganese limitations. Manganese is a crucial nutrient for all bacteria (Jakubovics & Jenkinson, 2001) and is very scarce in deep sea water. Much can be learned about microorganisms involved by simultaneous mapping of factors decisive for microbial colonization and biological micromorphologies. This knowledge is the basis for understanding, prediction and modeling of microbial activities and their consequences on micromorphology, mineralogy of secondary phases and element turnover in different geologic environments.

References:

- Dong, H., and Lu, A. (2012) Mineral-microbe interactions and implications for remediation. *Elements*, **8**, 95-100.
- Gislason, S.R., and Eugster, H. (1987) Meteoric water-basalt interactions. II: A field study in NE Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 2841-2855.
- Jakubovics, N.S., and Jenkinson, H.F. (2001) Out of the iron age: new insights into the critical role of manganese homeostasis in bacteria. *Microbiology*, **147**, 1709-1718.
- Staudigel, H., Furnes, H., McLoughlin, N., Banerjee, N.R., Connell, L.B., and Templeton, A. (2008) 3.5 billion years of glass bioalteration: Volcanic rocks as a basis for microbial life. *Earth-Science Reviews*, **89**, 156-176.
- Stroncik, N.A., and Schmincke, H.-U. (2002) Palagonite – a review. *International Journal of Earth Sciences*, **91**, 680-697.
- Wilson, W.W., Wade, M.M., Holman, S.C., and Champlin, F.R. (2001) Status of methods for assessing bacterial cell surface charge properties based on zeta potential measurements. *Journal of Microbiological Methods*, **43**, 153-164.

Dewatering path-ways evidenced by clay minerals in a diagenetic/very low-grade tectono-metamorphic mélangé (Arosa zone, Eastern Switzerland)

Rafael Ferreiro Mählmann

Technische Petrologie, Institute of Applied Geosciences, Schnittspahnstr. 9, Technische Universität Darmstadt, D-64287 Darmstadt
e-mail: ferreiro@geo.tu-darmstadt.de

In the area of Arosa-Davos-Klosters (Eastern Switzerland) different tectonic elements of the Arosa zone mélangé e.g. the Austroalpine fragments, mafic and ultramafic basement rocks as well as the matrix (oceanic sediments and flysch rocks) show a distinctively different metamorphic history. Diachronous, poly-metamorphic and different in grade, Alpine metamorphism is detected. This is evidenced by wealth of Kübler Index (KI) - vitrinite reflectance (VR) measurements and kinetic numerical modelling, bituminite reflectance, illitization indices (related to the smectite-illite reaction progress), K-white mica b-cell dimension determinations, index minerals, microprobe data as well as the geochronological results.

The matrix sediments of the Arosa zone mélangé are overprinted by a low anchizonal (partly high grade diagenesis) to high anchizonal metamorphism. In contrast, Lower Austroalpine fragments in the mélangé and the adjacent Austroalpine tectonic units were overprinted by a widespread synsedimentary burial and/or an orogenic epizonal metamorphism. Completely different in grade, flysch units in the mélangé zone show the lower diagenetic thermal conditions.

At least six main metamorphic events can be recognized:

- 1) A pre-orogenic event is recognized in the sediments of the Upper Austroalpine.
- 2) Oceanic metamorphism is observed in the close vicinity of oceanic basement rocks.
- 3) Metamorphism of lower structural Austroalpine fragments in the Arosa zone and the adjacent Lower Austroalpine nappes is attributed to Late Cretaceous orogenic metamorphism.
- 4) In the Arosa zone a post mélangé-kinematic orogenic metamorphic event is evidenced. The thermal climax reported from the sediments of the Arosa zone can be constrained by the Austroalpine Late Cretaceous (iii) event and the Oligocene extensional "Turba phase".
- 5) Tertiary folding and metamorphism is found in the Middle Penninic units.
- 6) In the northern part of the study area, the entire tectonic pile from the North Penninic flysches to the Upper Austroalpine is strongly influenced by the late Tertiary event.

Showing a partly tectonic dismembered mosaic-like thermal pattern, in the Arosa zone some other anomalies were found. Possible detected by comparing the KI-VR, KI-Sm% (smectite content in illite) and VR-Sm% relations together with the occurrences of vermiculite and low ordered illite or kaolinite. The anomalies contrast with the mapped zones of high diagenesis to epizone grade.

In general, a smectite content trend from 15% in the north to 0% in the south is recognized and fits with a strongly smoothed metamorphic data grid. But at thrusts,

mélange shear zones and broken formations the content increases frequently to 10 to 20% and poorly ordered clay minerals are common. Also KI is anomalously broad, indicating lower grade than the metamorphic pattern. In these clays a change to green colors is observed coupled with the occurrence of vermiculite-chlorite-smectite. The KI from deconvoluted Sm is irregular, but shows a slight increasing trend of aggradation to the south. Together with better-ordered clay minerals a cooked bituminite precipitated with the clay minerals indicating hot fluid migrations. The Sm anomalies can be related by a net structure being interpreted as syn- to post metamorphic and late syn-kinematic to mélange formation and thrusting.

Steinzeugfliesen aus Ton

Hans-Georg Fiederling-Kapteinat

WWC Westerwald Clay Products GmbH & Co. KG
Osterfeldstraße 3
D-56235 Ransbach-Baumbach
www.westerwald-clay.com
e-mail: georg.fiederling@westerwald-clay.com



Ton als wesentlicher Bestandteil der keramischen Masse in der Produktion von Fliesen aller Art ist nichts Neues. Die Herstellung vieler Gebrauchsgegenstände aus Ton ist seit Jahrtausenden bekannt und wird auch heute noch praktiziert. Dagegen ist die ausschließliche Verwendung von Ton als einziger Komponente bei der Herstellung von Steinzeugfliesen die absolute Ausnahme.

WWC Westerwald Clay Products stellt, wie der Name impliziert, stranggezogene Steinzeugfliesen aus Westerwälder Ton her. Dazu ist zum einen ein dichtbrennender plastischer Ton, zum anderen ein die verarbeitungstechnischen Parameter berücksichtigendes Herstellungsverfahren erforderlich. Dies unterscheidet sich deutlich von den heute gängigen Verfahren in der Fliesenproduktion. Dem Rohstoff angepasste Trocknung zur Vermeidung von Verziehen und Reißen ist dabei von entscheidender Bedeutung, ebenso wie die zum Dichtbrand nötige Brennkurve. Sie ermöglichen die Produktion langer und dünner Fliesen mit bemerkenswerten physikalischen Eigenschaften.

Momentan ist die Länge der Fliesen auf maximal 230 cm begrenzt, prinzipiell sind aber auch größere Längen möglich. Die Breite von 11,5 cm ist einerseits prozesstechnisch bedingt, zum anderen würden breitere Fliesen die leichte Handhabung beeinträchtigen. Die genannten Formate werden in einer Stärke von 4 mm hergestellt. Auch hier sind dickere, aber insbesondere geringere Stärken darstellbar. Interessant ist das sich aus diesen Maßen ergebende Gewicht von 10 kg/m². Auf Grund der Plastizität und Trockenbruchfestigkeit der eingesetzten Tone weisen die gebrannten Produkte sehr hohe Biegefestigkeiten (>55 N/mm²) auf.

Ein zum Patent angemeldetes Verfahren erlaubt zahlreiche gestalterische Möglichkeiten Farbe und sichtbare Struktur zu steuern so dass der Scherben durchgängige Maserung oder Textur erhält. Das sonst übliche Glasieren oder Bedrucken ist nicht erforderlich. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des gebrannten Tons verleihen den hergestellten Produkten sehr hohe Beständigkeiten gegen Witterungseinflüsse, Sonneneinstrahlung, Temperaturwechsel usw.

Ton- und Tonmineralforschung am Tagungsort München

H. Albert Gilg

Technische Universität München, Lehrstuhl für Ingenieurgeologie, Arcisstr. 21, D-80333 München
e-mail: agilg@tum.de

Die Anfänge der wissenschaftlichen Erforschung von Tonen und Tonmineralen in München reichen in das Ende des 18. Jahrhunderts zurück. **Mathias von Flurl** (1756-1823), ein Schüler von A. G. Werner, entdeckte auf seinen Erkundungsreisen zu Bergwerken und geologisch interessanten Punkten Bayerns 1784 ein kleines Porzellanerde-Vorkommen bei Mitterteich in der Oberpfalz. Er wurde kurz darauf zum kurfürstlichen Berg- und Münzrat und später auch zum Kommissär der Nymphenburger Porzellanmanufaktur ernannt. In seinem wissenschaftlichen Hauptwerk der *Beschreibung der Gebirge von Baiern und der oberen Pfalz* (1792) legte er nicht nur eine erste umfassende Darstellung der nutzbaren Rohstoffe Bayerns und die erste Geologische Karte Bayerns vor, sondern beschrieb darin auch sehr ausführlich die Herstellung des Porzellans. Der Kaolin kam damals aus den heute erschöpften Passauer Vorkommen, der Quarz wurde aus Inn-Geröllen bei Rosenheim und der Gips in Kochel gewonnen. Er verbesserte die keramischen Massen, wie auch den Brennprozess, durch systematische Experimente und verhalf dadurch der Nymphenburger Porzellanmanufaktur zu neuem Erfolg. 1802 regte er zum Ankauf von Mineralien durch den Kurfürsten an und legte damit den Grundstock zur ersten wissenschaftlichen Mineraliensammlung in Bayern.

Als Konservator dieser Sammlung wurde **Johann Nepomuk von Fuchs** (1774-1856) berufen, der Professor für Chemie an der Landshuter Universität war. Nach deren Verlegung in die Landeshauptstadt München (1826) wurde er erster ordentlicher Professor für Mineralogie. Er entdeckte die Zeolithminerale *Mesolith* und *Skolezit* und beschäftigte sich mit dem Kationenaustauschverhalten der Zeolithminerale, sowie dem Amorphismus der Kieselsäure.

Ihm zu Ehren benannte **Karl Emil von Schafhäütl** (1803-1890) ein von ihm entdecktes grünes Cr-haltiges Alkali-Tonerde-Silikat aus dem Zillertal „*Fuchsit*“ (1842). Auch der *Paragonit* wurde 1843 erstmals von ihm beschrieben und chemische Analysen vorgelegt. Schafhäütl war ein Universalgelehrter: er befasste sich gleichermaßen mit Problemen der Metallurgie, des Musikinstrumentenbaus, der Messtechnik, einschließlich der Entwicklung eines Aräometers zur Überprüfung der Bierqualität, der Geologie, Paläontologie und Mineralogie. Seit 1844 war er der erste ordentliche Professor für Geognosie, Bergbau und Hüttenkunde an der Universität in München und Gründungsmitglied des polytechnischen Vereins. Hervorzuheben sei hier seine geochemische Arbeit über den *Salzthon* (1844), in der er den Mg-reichen Charakter der Tone des Haselgebirges nachwies.

Carl Wilhelm von Gümbel (1823-1898) studierte bei Fuchs, Schafhäütl und Kobell, legte das Staatsexamen im Bergfach mit Auszeichnung ab und machte schnell Karriere. Er leitete seit 1851 die geologische Landesuntersuchung des neuen Königreichs und seit 1879 auch das 1869 gegründete Oberbergamt. Seine geognostische Beschreibung von Bayern in 4 Bänden mit dem herausragenden geologischen Kartenmaterial gilt auch heute noch als das unübertroffene Standardwerk. Er hielt an der neugegründeten Polytechnischen Schule, der Vorläuferin der Technischen Universität München, Vorlesungen zur Geognosie und Geologie und publizierte unter anderem über die Natur und Bildungsweise des Glaukonits (1886) und die Grünerde-Vorkommen am Monte Baldo (1896).

Franz Ritter von Kobell (1803-1882) studierte bei Fuchs und wurde 1826 – 23-jährig – außerordentlicher und 1834 ordentlicher Professor für Mineralogie an der Universität München. Er war ein Münchner „Urgestein“, passionierter Jäger und begnadeter Dialektautor. Vor allem seine *G'schicht vom Brandner Kaspar* ist auch heute wohl bekannt. Zudem gab er wichtige mineralogische Bestimmungstabellen, Lehrbücher und eine erste Geschichte der Mineralogie (1864) heraus. 1870 beschrieb er ein neues Tonmineral aus Nordhalben bei Steben in Oberfranken, welches als weiße Anflüge auf kohligen Blattabdrücken zu finden war. Er nannte es nach seinem Schüler *Gümbelit*. *Gümbelit* ist ein faseriger Mg-reicher Illit, der häufig als 2M₂-Polytyp auftritt (Kameda et al. 2007).

Gümbels Nachfolger als Leiter der geologischen Landesaufnahme war **Ludwig von Ammon** (1850-1922), der auch geologische und paläontologische Vorlesungen an der Technischen Hochschule in München hielt. Er beschrieb und untersuchte 1901 die Malgersdorfer Weisserde, die sich chemisch und keramisch deutlich von der Porzellanerde unterschied und erst später als Bentonit erkannt wurde. Der Münchner Unternehmer **August Osterrieder** und sein Bruder, der Architekt **Max Osterrieder** nutzten diesen neuen Ton, der 1904 auch in Kronwinkl bei Landshut gefunden wurde, als Bleicherde für die Reinigung von Ölen. Sie gründeten ein Werk in Moosburg und verbesserten die Wirkung des Tons durch Säureaktivierung (1908). Das Unternehmen ging 1941 durch Fusion mit anderen Bleicherdebetrieben und der Bayerischen AG für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate in der Süd-Chemie AG mit Sitz in München auf.

Während seiner Zeit als Privatdozent am Institut für Theoretische Physik an der Ludwig-Maximilians-Universität entdeckte **Max von Laue** (1879-1960) 1912 die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallgittern, für die er 1914 den Physik-Nobelpreis erhielt. Damit war eine der wichtigsten Untersuchungsmethoden für Tonminerale geboren.

Ulrich Hofmann erblickte 1903 in München das Licht der Welt. Er studierte und wirkte jedoch in Berlin, Rostock, Wien, Regensburg, Darmstadt und Heidelberg. Zu seinen herausragenden Leistungen auf dem Bereich der Tonmineralforschung gehören die Entdeckung des strukturellen Aufbaus und der Quellfähigkeit des Montmorillonits (1930), das Patent für die Soda-Aktivierung von Bentonit (1934), die Beschreibung des Glimmerminerals von Sarospatak (1937) und die Studien zum Einfluss von Lithium auf die Quellung des Montmorillonits (1950), der als Hofmann-Klemen-Test bekannt wurde.

Der Münchner **Rudolf Mößbauer** (1929-2011) wurde 1958 an der Technischen Universität München promoviert. Seine grundlegenden Studien zur Kernresonanz-Fluoreszenz von Gammastrahlen wurden 1961 mit dem Nobelpreis für Physik geehrt. Die Mößbauer-Spektroskopie stellt eine wichtige Untersuchungsmethode von eisenhaltigen Tonmineralen dar.

Heinz Jagodzinski (1916-2012) hatte von 1963 bis zu seiner Emeritierung 1983 den Lehrstuhl für Kristallographie der Ludwig-Maximilians-Universität München inne. Seine Untersuchungen zur eindimensionalen Fehlordnung von Kristallen und die Einführung des Begriffs *Reichweite* hatten wichtigen Einfluss auf das Verständnis der Struktur von Illit-Smektit-Wechsellagerungsmineralen.

Der vielleicht produktivste und bedeutendste Tonmineral-Forscher an der Ludwig-Maximilians-Universität München war jedoch **Armin Weiß** (1927-2010), ein Schüler Hofmanns. Er hatte von 1965 bis 1996 den Lehrstuhl für Anorganische Chemie inne. Seine zahlreichen Publikationen begannen 1951 mit der Beschreibung des Batavits, eines faserigen Vermiculits aus Kropfmühl. Seine wichtigsten tonmineralogischen Beiträge waren die Studien zur Einlagerung von Substanzen in die Zwischenschichten der Tonminerale, vor allem die Interkalation von Harnstoff in Kaolinit (1961), ein

Geheimnis des chinesischen Porzellans. Er war jedoch auch politisch aktiv und Abgeordneter im bayerischen Landtag. Sein Schüler **Gerhard Lagaly** (*1938) legte eine Dissertation zur Untersuchung von Quellungsvorgängen in n-Alkylammonium Schichtsilicaten an der Universität München vor. Nach seiner Habilitation in München folgte er dem Ruf an die Universität Kiel. Von 1987 bis 1992 war er Präsident der DTTG und auch Mitherausgeber des bedeutenden Lehrbuchs „Tone und Tonminerale“ (1993).

Die Tonmineralforschung an der Technischen Universität München (TUM), die durch die Dissertationen von **Hans Krumm** (fränkische Tone), **Heinrich Kallenbach** (südbayerische Löss) und **Jens M. Kroll** (Kaolin-Lagerstätten) einen guten Ruf hatte, wurde durch die Berufung des Correns-Schülers **Heinrich M. Köster** (*1929) ungemein beflügelt. Sein Arbeitsschwerpunkt war die chemische Analyse von Tonmineralen und Tonen. Seine profunde Kenntnis der analytischen Methoden zeigt sich in seinem Werk „Die chemische Silikatanalyse“ (1979). In Kösters Arbeitsgruppe arbeitete auch **Ewald Erwin Kohler** (1944-1996) über kretazische Glaukonite. Kohler habilitierte sich 1984 an der TUM mit dem Thema „Mineralreaktionen und Oberflächen-Veränderungen an Schichtsilikaten bei der Stabilisierung von bindigem Baugrund“. Er wurde bald danach als Professor für Angewandte Geologie an die Universität Regensburg berufen und forschte dort sehr intensiv an Tonen in Deponiesystemen. Er organisierte die Jahrestagung der DTTG im Jahre 1992 in Regensburg und war von 1993 bis 1996 ihr Präsident. Auch **Heinrich Kromer** (*1934), Nachfolger Kösters am Staatlichen Forschungsinstitut für angewandte Mineralogie in Regensburg, habilitierte sich an der TUM und wurde dort Dozent. Auch seine Forschungsschwerpunkte lagen im Bereich der angewandten Tonmineralogie. **Udo Schwertmann** (*1927) hatte von 1970 bis zu seiner Emeritierung 1995 den Lehrstuhl für Bodenkunde an der Technischen Universität München inne. Er gilt als einer der besten Kenner der Eisenminerale. Das Eisen-Oxyhydroxysulfat *Schwertmannit* wurde 1994 nach ihm benannt. Aus seiner Arbeitsgruppe kommt auch unser heutiger DTTG-Präsident **Helge Stanjek** (*1956). Er fertigte an der TUM eine Dissertation über Aluminium- und Hydroxyl-Substitution in natürlichen und synthetischen Hämatiten und eine Habilitation über Bildungsprozesse ferrimagnetischer Minerale in Böden an.

Der Autor führt die über 200-jährige tonmineralogische Forschungstradition in München mit Schwerpunkten in Isotopengeochemie von Tonmineralen und der Entstehung von Ton-Lagerstätten weiter.

Literatur:

- Ammon L. v. (1901) Die Malgersdorfer Weisserde. *Geognostische Jahreshefte*, **13**, 195-208.
- Bigham, J.M., Carlson, L., and Murad, E. (1994) Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulfate from Pyhasalmi, Finland, and other localities. *Mineralogical Magazine*, **58**, 641-648.
- Cornell, R.M., and Schwertmann, U. (2003) The iron oxides. Wiley, Weinheim, 664 S.
- Flurl, M. (1790) Auszug eines Schreibens an den Herausgeber (Köhler) über Quarz, Schörl, Porzellanerde, Graphit und Thon in Ostbayern. *Bergmännisches Journal (Freiberg)*, **3. Jhg.**, **12. Stück**, 527-538.
- Flurl, M. (1792) Beschreibung der Gebirge von Baiern und der oberen Pfalz. J. Lentner, München, 642 S.
- Fuchs, J.N. (1813) Ueber Werner's Zeolith, Haüy's Mesotype und Stilbite. *Journal für Chemie und Physik*, **8**, 353-366.
- Fuchs, J.N. (1844) Ueber die Theorien der Erde, den Amorphismus fester Körper und den gegenseitigen Einfluß der Chemie und Mineralogie. Fleischmann, München, 88 S.
- Hofmann, U., Endell, K., und Wilm, D. (1933) Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit. (Das Tonmineral der Bentonittonne). *Zeitschrift für Kristallographie, Mineralogie und Petrographie, Abt. A*, **86**, 340-348.
- Hofmann, U., und Endell, K. (1935) Mitteilung über die Aktivierung der rohen Bleicherde. *Angewandte Chemie*, **48**, 187-191.

- Hofmann, U., und Klemen, R. (1950) Verlust der Austauschkapazität von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung. *Zeitschrift für Anorganische Chemie*, **262**, 95-99.
- Gümbel, C.W. (1886) Ueber die Natur und Bildungsweise des Glaukonits. *Sitzungsbericht der königl. Bayer. Akademie der Wissenschaften, Math.-phys. Klasse*, **16**, 417-449.
- Gümbel, C.W. (1896) Ueber die Grünerde vom Monte Baldo. *Sitzungsbericht der königl. Bayer. Akademie der Wissenschaften, Math.-phys. Klasse*, **26**, 545-604.
- Jagodzynski, H. (1949) Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen. *Acta Crystallographica*, **2**, 201-207, 208-214, 298-304.
- Kallenbach, H. (1965) Mineralbestand und Genese südbayerischer Löss. Dissertation TUM.
- Kameda J., Miyawaki, R., Drits, V., and Kogure, T. (2007) Polytype and morphological analyses of gümbelite, a fibrous Mg-rich illite. *Clays and Clay Minerals*, **55**, 453-466.
- Kobell, F. v. (1870) Ueber den Gümbelit, ein neues Mineral von Nordhalben bei Steben in Oberfranken. *Sitzungsbericht der königl. Bayer. Akademie der Wissenschaften*, **Jg. 1870, Bd.1**, 294-296.
- Kohler, E.E. (1974) Zur Mineralogie, Kristallchemie und Geochemie kretazischer Glaukonite. Dissertation TUM.
- Kohler, E.E. (1983) Mineralreaktionen und Oberflächen-Veränderungen an Schichtsilikaten bei der Stabilisierung von bindigem Baugrund. Habilitation TUM.
- Köster, H.M. (1963) Mineralogische und technologische Untersuchungen an Industriekaolinen. Habilitation TUM.
- Köster, H.M., und Köster, S. (1964) Über den Bleigehalt des Kaolins von Hirschau-Schnaitennach und die Bleierzlagerstätte von Freihung in der Oberpfalz. *Beiträge zur Mineralogie und Petrographie*, **10**, 27-31.
- Köster, H.M. (1979) Die chemische Silikatanalyse. Springer, Berlin, 196 S.
- Kroll, J.M. (1968) Zur Geologie und Petrographie westdeutscher Kaolin-Vorkommen. Dissertation TUM.
- Kromer, H. (1978) Tertiär-Tone in NE-Bayern 1. Petrographie-Mineralogie-Geochemie. *Fortschritte der Mineralogie*, **56**, 1-104.
- Krumm, H. (1965) Mineralbestand und Genese fränkischer Keuper- und Lias-Tone. *Beiträge zur Mineralogie und Petrographie*, **11**, 91-137.
- Lagaly, G. (1967) Untersuchung von Quellungsvorgängen in n-Alkylammonium-Schichtsilikaten. Dissertation LMU München.
- Lagaly, G., und Jasmund, K. (1993) Tonminerale und Tone — Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt. Steinkopff, Darmstadt, 320 S.
- Maegdefrau, E., und Hofmann, U. (1937) Glimmerartige Mineralien als Tonsubstanzen. *Zeitschrift für Kristallographie*, **98**, 31-59.
- Schafhäütl, K.E. (1842) Ueber ein neuartiges Alkali- und Thonerde-Silikat (Chromglimmer?). *Annalen der Chemie und Pharmazie*, **44**, 40-56.
- Schafhäütl, K.E. (1843) Chemisch-Mineralogische Untersuchungen. *Annalen der Chemie und Pharmazie*, **46**, 325-347.
- Schafhäütl, K.E. (1844) Ueber den Thonstein der Geologen. *Bulletin der königl. Bayer. Akademie der Wissenschaften*, **29-30**, 220-224.
- Schafhäütl, K.E. (1844) Ueber den Salzthon. *Bulletin der königl. Bayer. Akademie der Wissenschaften*, **29-30**, 225-235.
- Schwertmann, U., and Cornell, R.M. (2000) Iron oxides in the laboratory. Wiley, Weinheim, 188 S.
- Stanjek, H. (2001) Formation processes of ferrimagnetic minerals in soils. Habilitation TUM.
- Stanjek, H. (1991) Aluminium und Hydroxyl-Substitution in natürlichen und synthetischen Hämatiten. Dissertation TUM.
- Weiß, A., und Hofmann, U. (1951) Batavit. *Zeitschrift für Naturforschung*, **6b**, 405-409.
- Weiß, A. (1961) Eine Schichtschlußverbindung von Kaolinit mit Harnstoff. *Angewandte Chemie*, **73**, 736.
- Weiß, A. (1963) Ein Geheimnis des chinesischen Porzellans. *Angewandte Chemie*, **75**, 755-762.

Lab-scale performance of selected expandable clays under HLW repository conditions

Jörn Kasbohm^{1,2}, Roland Pusch³, Lan Nguyen-Thanh^{2,4}, and Thao Hoang-Minh⁵

1) GeoENcon Ltd., 17489 Greifswald, Germany
e-mail: kasbohm@geoencon.de

2) Institute of Geography and Geology, University of Greifswald, 17487 Greifswald, Germany

3) Luleå Technical University, 97178 Luleå, Sweden

4) Institute of Applied Geosciences, Technical University of Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany
e-mail: nguyen@geo.tu-darmstadt.de

5) Hanoi University of Science, Vietnam National University, Hanoi, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

Smectite clay has been proposed for embedding canisters with highly radioactive waste in deep repositories because of its isolating capacity. Montmorillonite-rich bentonite is a premier buffer candidate for many national organizations that are responsible for disposal of such waste. Experience from the use of drilling mud at large depths indicates that other smectite clay minerals are more stable chemically and saponite is one of them. The physical properties of smectitic mixed-layer minerals like Friedland clay are known to be less sensitive to high salt contents and such clay may also be a buffer candidate.

Montmorillonite-rich MX-80 clay, Greek saponite with a minor amount of palygorskite, and Friedland clay have been investigated in hydrothermal tests with dense samples confined in oedometers with 95 °C temperature at one end, which was made of copper, and 35 °C at the other, for 8 weeks. A 1 % CaCl₂ solution was circulated through a filter at the cold end. At the end of the tests, the samples were sliced into three parts, which were tested with respect to expandability, hydraulic conductivity, and chemical composition. The tests showed that while the saponite was hardly changed at all and did not take up any copper, MX-80 underwent substantial changes in physical performance and adsorbed significant amounts of copper. The Friedland clay sample was intermediate in both respects.

Methodische Verbesserung der mineralogischen Analytik – Erfahrungen und Lehren aus der Teilnahme an den Ringuntersuchungen des „Reynolds Cup“

Reinhard Kleeberg

TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mineralogie, Brennhausgasse 13, D-09596 Freiberg
e-mail: kleeberg@mineral.tu-freiberg.de

Die seit 2002 zweijährig durchgeführte Ringuntersuchung „Reynolds Cup“ zur quantitativen Mineralphasenanalyse von tonmineralhaltigen Gesteinen hat weltweit eine große Resonanz gefunden und erlaubt eine weitgehend objektive Einschätzung des Standes der mineralogischen Analytik. Auf Grund des anonymen Charakters der Teilnahme werden nicht nur sehr gute Ergebnisse, sondern auch die zweifellos existierenden Schwächen der in der Praxis angewandten Analytik sichtbar. Generelle Tendenzen zu erkennen ist sicher hilfreich, aber noch wichtiger erscheinen die individuellen Erkenntnisse, die an den einzelnen Testmischungen gewonnen wurden. Darüber soll in diesem Beitrag aus Sicht des Autors berichtet werden.

Eine große Hürde stellt in komplexen Systemen die korrekte qualitative Phasenanalyse sowohl der Tonminerale als auch der anderen Phasen dar. Wie viele andere Labors stützen wir uns neben der Röntgenphasenanalyse auch auf Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse. Trotzdem wurden immer wieder selbst in signifikanten Anteilen in den Mischungen vorhandene Mineralphasen übersehen bzw. waren nicht eindeutig zu identifizieren. Das betraf Minerale wie Illite und Wechsellagerungsminerale, Manganminerale, amorphe Phasen wie Ferrihydrat und vulkanische Gläser, Allophan und Sepiolit/Palygorskit. Auch in der REM/EDX-Analyse sind offensichtlich individuelle Erfahrungen erforderlich. Die Röntgenpulverdiffraktometrie als wichtigstes Werkzeug bei der qualitativen und quantitativen Analyse hat ihre bekannten Schwächen wie schlechte Nachweisgrenze vor allem auf Grund des Problems der Linien- bzw. Profilüberlagerung in komplexen Mischungen. In jedem Fall waren relative Mineralanreicherungen durch Korngrößenfraktionierung besonders hilfreich, um auch Nebenkomponten zu identifizieren. Besonders effektiv ist die Strategie der Rietveld-Analyse zunächst mit den sicher identifizierten Hauptphasen und die „manuelle“ Auswertung der Restlinien im Differenzplot mit Hilfe von d-Wert-Tabellen wie aus Brindley & Brown (1980) und der Datenbank PDF-4. Bei diesem Prozess spielt die korrekte Profilbeschreibung der Hauptkomponenten, insbesondere der fehlgeordneten Tonminerale, die entscheidende Rolle. Das Übersehen von Mineralen wie Feldspäte in geringer Konzentration war quasi immer eine Folge der ungenügenden Profilbeschreibung der Hauptphasen wie Kaolinitgruppenminerale und Dreischichtsilikate. Signifikante Verbesserungen wurden für die fehlgeordneten Kaolinite erreicht. Das für die Rotationsfehlordnung von Illiten entwickelte Modell kann prinzipiell auch für illitische I/S Wechsellagerungsminerale verwendet werden, ist aber entsprechend stark mit den *hk*-Profilen der Illite korreliert und gab Anlass für grobe Fehler, wenn illitische Phasen in den Mischungen übersehen wurden. Hier muss die Information der *00l*-Serie in die Rietveld-Quantifizierung mit eingebunden werden, was die stabile und strukturell beschreibbare Aufweitung von smektitischen Zwischenschichten auch an Pulverpräparaten erfordert. Dazu sind weitere methodische Arbeiten notwendig.

Tonmineralische Filterkuchen als Ziegelrohstoffe – ein brillanter Beitrag zur Ressourceneffizienz

Lutz Krakow

Hans-Böckler-Straße 2, D-37079 Göttingen
e-mail: krakow@rohstoffconsult.de
www.rohstoffconsult.de



Abb.1: Kammerfilterpressenanlage zum Tonmineral- und Wasserrecycling

Am 29.02.2012 hat das Bundeskabinett das Deutsche Ressourceneffizienzprogramm (ProgRess) verabschiedet. Die schrittweise aber konsequente Umsetzung des Ressourceneffizienzprogramms stellt die Ziegelindustrie vor große Herausforderungen. Kernpunkt von ProgRess ist die Reduzierung des natürlichen Ressourcenverbrauchs. Bezogen auf das Jahr 1994 sollen bis zum Jahr 2020 rund 50 % der natürlichen Ressourcen eingespart werden. Bis zum Jahr 2050 sogar 85 %. Das sind ambitionierte Ziele. Bei gleicher Wirtschaftsleistung sollen die eingesparten natürlichen Rohstoffe durch komplexes Recycling und den Einsatz von Sekundärrohstoffen substituiert werden.

Auf der anderen Seite fallen allein in Deutschland rund 15 Mio. t feinteilige Alumino-silikate pro Jahr an, die überwiegend in unproduktiven Schlammteichen deponiert werden. Einige Teiche sind so groß, dass sie rechtlich unter die Talsperrenverordnung fallen. Für Mitteleuropa wird mit einem Anfall von mindestens 50 Mio. t Feststoffsubstanz pro Jahr gerechnet. Hinzu kommen noch gut 150 Mio. m³ Wasser, welches Jahr für Jahr im Schlamm gebunden wird [1]. Das sind wahrhaft astronomische Zahlen.

Um dieses Potenzial grundsätzlich zu bewerten, hat die Deutsche Rohstoffagentur (DERA) eine aktuelle Studie durchgeführt [2,3]. Dabei hat sich gezeigt, dass der größte Teil der Schlämme für die Baukeramik potenziell geeignet ist. So fügt sich das Kornband dieser Stoffe nahezu perfekt in das Kornband grobkeramischer Massen ein. Doch die Sache hat einen Haken. Mineralogisch geeignet ist nicht gleichbedeutend mit technisch verwendungsfähig. Schlämme müssen mindestens eine steifplastische Konsistenz aufweisen und können ohne homogene Entwässerung nicht verarbeitet werden. Derzeit

werden nur rund 5 % der anfallenden Waschschlämme über Kammerfilterpressen zu sogenannten Filterkuchen entwässert.

Feststoff- und Wasserrecycling ist also der Schlüssel, der eine Nutzung des Millionen-Tonnen-Potenzials an Aluminosilikaten technisch ermöglicht [4]. Neben der produktionsspezifischen Eignung entscheiden die Frachtkosten zum Ziegelwerk über den Einsatz der Rohstoffe. Schließlich kann und soll Ressourceneffizienz nicht durch Massentransporte erkaufte werden. Als Tonersatzstoffe können entwässerte Mineralschlämme signifikant zur Erhöhung der Rohstoffeffizienz und damit zur nachhaltigen Rohstoffsicherung beitragen. Im Vortrag wird das Einbringen von Filterkuchen in den keramtechnologischen Produktionsprozess anhand von Praxisbeispielen demonstriert.

Literatur:

- [1] Pflug, R. (2001) Wohin mit dem Schlamm? Möglichkeiten der wirtschaftlichen Verwertung von Mineralschlämmen. *Steinbruch und Sandgrube*, **94**(6), 6–7.
- [2] Schmitz, M., Röbling, S., und Dohrmann, R. (2011) In der grobkeramischen Industrie nutzbares Potential der bei der Gewinnung und Aufbereitung in der deutschen Steine- und Erden- Industrie anfallenden Feianteile. *DERA Rohstoffinformation* Nr. 5, Hrsg.: Deutsche Rohstoffagentur in der BGR, 76 S., Hannover.
- [3] Schmitz, M., Röbling, S., und Dohrmann, R. (2011) Waschschlamm: Ein vernachlässigtes heimisches Rohstoffpotenzial?. *Gesteinsperspektiven*, **8/2011**, 16–18, Stein-Verlag.
- [4] Krakow, L. (2012) Ressourceneffizienz in der Ziegelindustrie Teil I: Allgemeine Einführung, *Ziegelindustrie International*, **01-02/12**, 15–24, Bauverlag.

Geologie am Tagungsort München: Gesteine in und unter der TUM

Gerhard Lehrberger, und Kurosch Thuro

Technische Universität München, Lehrstuhl für Ingenieurgeologie, Arcisstr. 21, D-80333 München

Der Tagungsort München ist geprägt von der Lage im Isartal inmitten der Münchner Schotterebene zwischen Alpen und dem Molassehügelland (Abb. 1). Bei klarem Wetter stehen die Alpen förmlich vor den Grenzen der Stadt im Süden. Vor der prächtigen Alpenkulisse erkennt man das Alpenvorland, das nahe an den Alpen von Hügeln der Faltenmolasse und weiter nördlich von den glazigenen Ablagerungen der letzten Eiszeiten in Form von Moränenwällen geprägt ist. In den ehemaligen Gletscherzungen-Becken befinden sich heute die beliebten Münchener Ausflugsziele wie Starnberger und Ammersee. Die bewaldeten Hügel der Moränenwälle sind beliebte Siedlungs- und Ausflugsgebiete.

Nördlich der Stadt erkennt man am Horizont die Erhebungen des Tertiären Hügellandes, die aus Ablagerungen des Molassebeckens bestehen. Diese Sedimente unterlagern auch die Münchener Schotterebene und werden durch tiefe Baumaßnahmen oder Brunnenbohrung aufgeschlossen. Im Tertiär liegen die überwiegenden Grundwasserhorizonte, aus denen das Wasser für die Münchner Brauereien gefördert wird. Der tiefere Münchner Untergrund wird inzwischen intensiv für die Gewinnung geothermischer Energie aus den Jura-Schichten (Malmkalke) genutzt.

Der Ursprung der Stadt liegt in der Verlegung der Brücke der Salzstraße über die Isar im Jahre 1158 begründet. Die Stadt wuchs vor allem durch ein Zusammenwachsen zahlreicher Dörfer, deren Ortskerne oft noch im Stadtbild erkennbar sind. Zwar gibt es heute im Stadtbereich von München wenige geologische Aufschlüsse, aber durch Recherchen über die ehemalige Rohstoffgewinnung, die intensive Bau- und Bohrtätigkeit sowie durch die Interpretation morphologischer Strukturen sind der Untergrund und die Entstehungsgeschichte der Landschaft sehr gut erforscht.

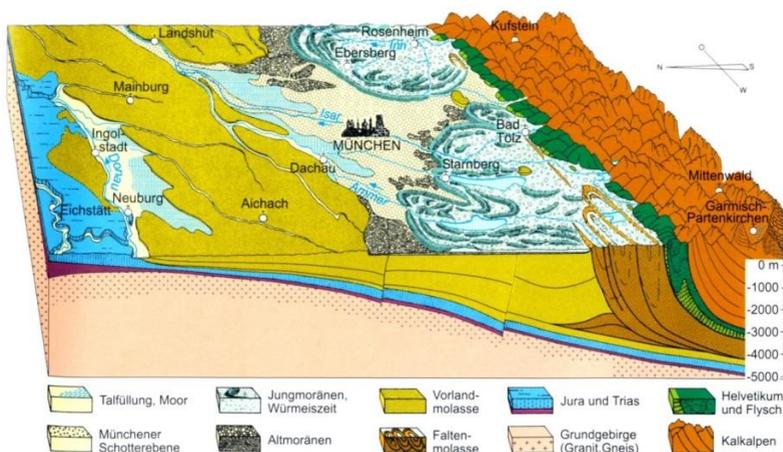


Abb. 1: Blockbild der Lage Münchens zwischen den Alpen und dem fränkisch-schwäbischen Jura (nach Wellhofer 1983, aus: Meyer & Schmidt-Kaler 2002a: Abb. 1, S. 8/9, mit frdl. Genehmigung des Pfeil-Verlags).

Aus der Sicht der Baustoffe ist München eine Ziegelstadt, die ihre Rohstoffe vor allem aus einer im Südosten der Stadt verbreiteten Lössdecke bezieht. Zusätzlich kamen zunächst vor allem Gesteine aus den nahen Alpen über den Wasserweg der Isar nach München. Aber auch über das Flusssystem der Salzach, des Inn und der Donau konnten in begrenztem Umfang Gesteinsblöcke nach München kommen. Besonders unter König Ludwig I. setzte in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts ein regelrechter Boom in der Verwendung von Gesteinen aus der näheren Umgebung ein, wofür die Bauten am Königsplatz oder die Alte Pinakothek beste Beispiele sind. Ab der zweiten Hälfte kamen mit der Eisenbahn größere Mengen an Gesteinen aus Gegenden hinzu, die bis dahin verkehrstechnisch schlechte Verbindungen nach München hatten. Typische „neue“ Gesteine sind der fränkische Muschelkalk und Granite aus Ostbayern, die heute eine breite Verwendung in München aufweisen.

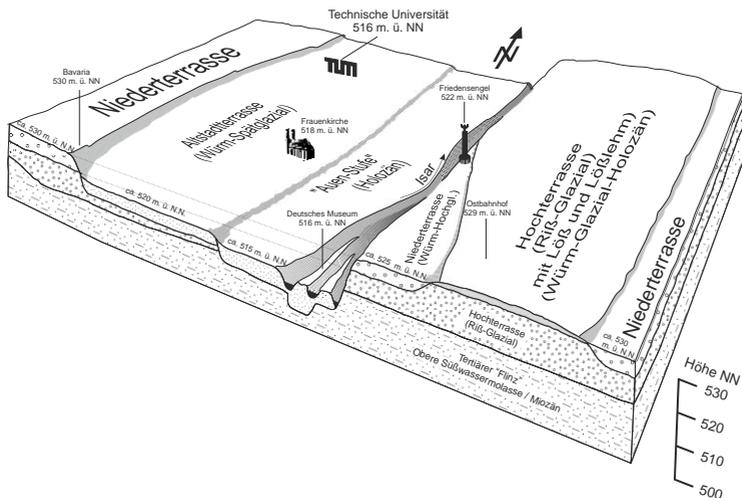


Abb. 2: Schema der Schotterterrassen und des tertiären Untergrundes im Innenstadt-Bereich von München (nach Münichsdorfer 1922).

Ein Beispiel für diese Zeit des Umbruchs in der Gesteinsverwendung ist das ehemalige Hauptgebäude der TUM. Die ältesten Teile wurden 1868 fertiggestellt und geringe Fassadenreste des ursprünglichen Baus haben die Kriegszerstörungen überlebt. Die bauliche Entwicklung geht bis heute stetig fort und ist geprägt von ständigen Erweiterungsbauten, die stilistische wie auch Gesteins-Moden widerspiegeln. Durch Kartierungen von Naturwerksteinen im Inneren und an den Fassaden der Gebäude konnten wichtige Bauphasen anhand ihrer Materialspezifität abgegrenzt werden.

Einen sehr guten Überblick über architektonische Orientierungspunkte sowie über die geologische Situation und über die geologischen Einheiten im Umland von München erhält man, wenn man einen der Türme der Stadt besteigt oder sich auf die Dachterrasse des Hauptgebäudes der TU München begibt, welche vom Hauptgebäude der TUM aus über das 5. Obergeschoss zugänglich ist.

Literatur:

- Ammon, L.v. (1894): Die Gegend von München geologisch geschildert. – 152 S., 1 geol. K., München (Th. Ackermann).
- Gall, H., Jung, W. & Schairer, G. (1978): Sand, Kies und Knochen – aus Münchens Erdgeschichte. – 40 S. München (Verlag der Freunde der Bayer. Staatssammlung für Paläontologie u. hist. Geologie München).
- Kasberger, E. & Eckardt, W. (Hrsg.) (2008): LehmZiegelStadt. Der Rohstoff Lehm in der Münchner Stadtgeschichte. – 176 S., München (Volk Verlag).
- Lutz, F. (1960): Mein München. I. Streifzüge durch die Landschaft. – 48 S., 2 Kt., München (R. Oldenbourg Verlag).
- Meyer, R. & Schmidt-Kaler, H. (2002a): Auf den Spuren der Eiszeit südlich von München – östlicher Teil. – Wanderungen in die Erdgeschichte, **8**: 143 S., München (Pfeil-Verlag).
- Meyer, R. & Schmidt-Kaler, H. (2002b): Auf den Spuren der Eiszeit südlich von München – westlicher Teil. – Wanderungen in die Erdgeschichte, **9**: 127 S., München (Pfeil-Verlag).

Der Einfluss von Tonmineralen auf die Untergrundverhältnisse am Beispiel des Pulkautales

M. Mayrhofer, F. Ottner, T. Pieler, und K. Wriessnig

Institut für Angewandte Geologie, Universität für Bodenkultur, Wien
e-mail: maria.mayrhofer@boku.ac.at

Die Untersuchungsgebiete Pulkau und Zellerndorf liegen im nordwestlichen Weinviertel, nahe der tschechischen Grenze. Wie viele Gemeinden im Wald- und Weinviertel sehen sich auch diese zwei mit dem Problem der Landflucht konfrontiert. Schaffung von Arbeitsplätzen einerseits, und die Bereitstellung von geeigneten Baugründen andererseits sind Möglichkeiten, dem Abwandern entgegenzuwirken. Aufgrund der rutschanfälligen Untergrundverhältnisse in diesem Gebiet gestaltet sich die Baugrundfindung sehr schwierig. Um bebaubare Flächen zu eruieren, wurden umfangreiche geologische und geotechnische Untersuchungen durchgeführt.

Im Untergrund treten die Molassesedimente der Zellerndorf- und Laa-Formation des Jungtertiärs auf. Die Korngrößenanalyse bestätigte die Feinkörnigkeit dieser Sedimente. Löss kommt immer wieder mit charakteristisch hohen Schluffwerten vor. Des Weiteren wird aus der Kornverteilung ersichtlich, dass Löss an manchen Standorten mit den oben genannten Formationen intensiv durchmischt ist. Die Durchmischung ist das Ergebnis solifluidaler Umlagerungsprozesse.

Die Gesamtmineralanalyse zeigt, dass Schichtsilikate, Quarz und die Feldspäte in allen Proben vertreten sind. Kalzit und Dolomit kommen im Zellerndorfer Schlier nicht oder höchstens in Spuren vor. Die Karbonatminerale sind in den Laaer Schichten durchwegs vertreten. Amphibole kommen vor allem im Löss und in den mit Löss durchmischten Proben vor.

Quellfähige Tonminerale (Smektit und Vermikulit) treten in der Tonfraktion mit Gehalten bis über 50 % auf. Vermikulit wird vor allem an den Standorten im Untersuchungsgebiet Zellerndorf in größeren Mengen nachgewiesen. Die Quantität der quellbaren Tonminerale ist für die Bodentragfähigkeit ein wichtiges Kriterium. Illit ist neben Kaolinit das dominante nicht quellbare Tonmineral und kommt in allen untersuchten Proben vor. Primärer Chlorit wird meistens im Löss und in den vom Löss dominierten Horizonten nachgewiesen. Wechsellagerungs-Tonminerale wurden in nahezu allen Proben bestimmt.

Die Untersuchungen bestätigen die kritischen Untergrundverhältnisse für die lokale Bautätigkeit. Wenn Zellerndorf- und Laa-Formation anstehen, müssen spezielle Gründungsmaßnahmen vorgesehen werden.

Experimentelle Arbeiten zur Charakterisierung historischer Ziegel aus Wien

Franz Ottner, Caroline Lasser, und Ursula Redl

Universität für Bodenkultur Wien, Department für Bautechnik und Naturgefahren, Institut für Angewandte Geologie, Peter-Jordan-Straße 70, A-1190 Wien
e-mail: franz.ottner@boku.ac.at

Wien hat eine zumindest 2000 Jahre alte Tradition in der Ziegelherstellung und Ziegelarchitektur. Die ersten Ziegelöfen wurden vermutlich von den Römern errichtet, um für die Befestigung ihrer Lager Carnuntum und Vindobona Baumaterial zur Verfügung zu haben. Letztes Jahr wurden in Hernals zwei Legionsöfen an den Ufern des Alserbaches freigelegt.

Diese 2000 Jahre sind im Wiener Zieglmuseum sehr gut dokumentiert. Seit der Gründung des Museums ist der Bestand an Ziegeln von ursprünglich 1.000 Exemplaren auf etwa 25.000 angewachsen. Viele Exemplare sind sowohl zeitlich als auch geografisch bestimmten Epochen bzw. Regionen zuzuordnen, bei einer bedeutenden Anzahl ist dies aber nicht möglich. Ein wissenschaftlicher Bedarf der Wiener Ziegelforschung liegt darin, durch Kenntnis von Materialparametern Rückschlüsse auf deren Herkunft, Produktionszeitpunkt und Herstellungstechnologie ziehen zu können.

Wie eine Reihe von Vorversuchen gezeigt hat, können die angeschnittenen Fragen durch die Erfassung von mineralogischen, geochemischen und physikalischen Parametern in vielen Fällen zu einer Zuordnung der Ziegel führen.

Folgende Analysen wurden zur Erfassung einer maximalen Anzahl an Parametern an den Objekten durchgeführt:

- Gesamtmineralanalyse mittels XRD zur Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung
- Simultane Thermoanalyse (STA) zur Bestimmung des thermischen Verhaltens bei der Aufheizung
- Spurenelemente und Seltene Erden mittels ICP-MS. Die Rohmaterialien verschiedener Lagerstätten zeigen diesbezüglich signifikant unterschiedliche „Fingerprints“.

Parallel zu den analytischen Untersuchungen wurden mit dem jüngsten Wiener Tonrohstoff aus dem Pannon – dem Atzgersdorfer Tegel - Brennversuche durchgeführt. Dazu wurden nach der alten Ziegelschlagtechnik etwa 50 Ziegel hergestellt, getrocknet und anschließend bei Temperaturen zwischen 400°C und 1200°C gebrannt.

Aus diesen Brennversuchen konnten die Umwandlungen und Neubildungen von Ziegelmineralen genau studiert werden. Die Brennversuche zeigten auch, dass sich der „Geochemische Fingerprint“ durch das Aufheizen kaum verändert.

Experimentelle Arbeiten mit weiteren Wiener Ziegelrohstoffen sind geplant.

The “Harte Platte” in Bavarian bentonites: Differences in mineralogical composition in the Strass and Rehbach deposits

Philip Rieger, and Mathias H. Köster

Technische Universität München, Lehrstuhl für Ingenieurgeologie, Arcisstr. 21, D-80333 Munich
e-mail: mathias.koester@tum.de, phil.rieger@mytum.de

The “Harte Platte” (engl. hard plate) is a term for lenses of increased hardness and low smectite content in Bavarian bentonites. It is often used as a synonym for partially altered remnants of the volcanic precursor rocks.

The volcanic ash was deposited in a fluvatile-lacustrine environment of the Middle Miocene Upper Freshwater Molasse, and mixed with detrital material. It poses a significant problem for bentonite production due to its low smectite content, high hardness, and difficulty in predicting its occurrence.

The field relationships and mineralogical composition of selected sections of the Strass and Rehbach bentonite deposits and additional samples from other locations (Zweikirchen, Gabelsberg) were investigated. Bulk sample compositions were determined by random powder X-ray diffraction. The amount of amorphous phases was estimated using artificial calibration mixtures. Based on their mineralogical composition different types of the “Harte Platte” are distinguished.

The Strass-type is mainly composed of amorphous phases (> 40 %) and smectite (> 40 %) with subordinate quartz (7 %). The Rehbach-type shows high smectite content (~ 60 %), low amounts of amorphous phases (< 15 %) and quartz (< 15 %). Both bentonite deposits show a smooth transition in hardness from bentonite to “Harte Platte”. The additional samples from other bentonite deposits indicate that there are more than two types of “Harte Platte”. The Zweikirchen deposit, for example, hosts a “Harte Platte” with high amounts of quartz (> 50 %) and subordinate feldspar (~ 10 %), but a low smectite content (< 25 %) and a very low content of amorphous material (< 10 %).

This study shows that the mineralogical composition of the “Harte Platte” is highly variable in the relative proportions of smectite, quartz, and amorphous phases. So, the term “Harte Platte” does not describe a rock type by mineralogical composition, but by similar properties (like hardness). The reason for this hardness is still to be investigated. Possibly silification is an important factor as higher amounts of quartz in the harder parts of the sections can explain. Relating to the transition between bentonite and “Harte Platte” the Strass- and Rehbach-type reveal that a smooth change in mineralogical composition and hardness exists. This hints at a gradual process for the conversion of glass to smectite and conversely a gradually increasing silification from smectite-rich to smectite-poor parts of the deposits.

Kaolinite group minerals from weathered anorthosite, SW Norway

Elen Roaldset¹, Dag Bering², Maarten Aerts³, and Anette E. Gunnæs⁴

1) Natural History Museum, University of Oslo, P.O.Box 1172 Blindern, 0318 Oslo, Norway
e-mail: elen.roaldset@nhm.uio.no

2) Norwegian Petroleum Directorate, P.O.Box 600, 4004 Stavanger, Norway

3) Department of Geosciences, University of Oslo, P.O.Box 1947 Blindern, 0316 Oslo, Norway

4) FERMIO, University of Oslo, P.O.Box 1048 Blindern, 0316 Oslo, Norway

Preliminary investigations of the kaolinite group minerals from *in-situ* weathered anorthosite at Dydland near Flekkefjord, SW Norway, suggest the presence of the polymorphs nacrite and/or dickite in addition to kaolinite. The kaolin deposits here were exploited for industrial purposes in the years 1898-1904.

Reusch (1901) described the isolated areas of kaolinitic material and interpreted them to be of hydrothermal origin, while they, in the light of today's geological knowledge, are remnants of preglacial weathering. The basement rocks here are of Proterozoic age, while the time of the deep weathering is difficult to assess. Through geologic eras the region has been subjected to subsidence, sedimentation, uplift, fluvial and glacial erosion. In the Cenozoic the region experienced extensive tectonic movements. The Dydland site is close to the Skagerrak coast and lies about 100 m a.s.l.

Detailed mineralogical studies of the Dydland kaolin by XRD, SEM-EDS, TEM and IR are in progress. Verification and characteristics of the kaolinite, dickite and/or nacrite will be presented and discussed in relation to origin and age. Diagenetic mineral transformations may indirectly give information about thickness of a post-weathering sedimentary cover later removed by erosion.

Reference:

Reusch, H. (1901) En forekomst af kaolin og ildfast ler ved Dydland nær Flekkefjord. Norges geologiske undersøkelse, **32**, 99-103.

Adsorption, Diffusion und Retardation von Anionen und Kationen in Bentonit in Abhängigkeit variierender Oberflächeneigenschaften

Birgit Schampera¹, Stefan Dultz¹, Daniel Tunega², Roland Solc²

1) Institut für Bodenkunde, Leibniz Universität Hannover, Herrenhäuser Str. 2, D-30419 Hannover

2) Institut für Bodenforschung, Universität für Bodenkultur (BOKU), Peter-Jordan-Straße 82, A-1190 Wien

Bentonite werden aufgrund der geringen Permeabilität, der hohen Kationenaustauschkapazität (KAK) und Plastizität häufig in Multibarrieresystemen von Deponien und zur Einkapselung von Altlasten genutzt [1]. Sie weisen zwar eine hohe KAK auf, ihr Anionensorptionsvermögen ist hingegen sehr gering. Zur Minimierung des Schadstoff-austrags in die Umwelt ist häufig jedoch eine zusätzliche Sorption von Anionen und organischen Schadstoffen notwendig. Mit organischen Kationen modifizierte Bentonite haben die Fähigkeit neben Kationen zusätzlich Anionen und nichtgeladene organische Moleküle zu sorbieren. Die mögliche Anwendung organisch modifizierter Tone umfasst, neben dem Einsatz in Barriersystemen, Bereiche wie die Immobilisierung von Schadstoffen im Boden, die Reinigung von Abwässern und die *in situ*-Nutzung zum Grundwasserschutz [2]. Die meisten Sorptionsexperimente von Anionen und Kationen an Organotonen werden mit Hilfe der Batchmethode durchgeführt, die aber nicht das natürliche Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis und die Materialdichte in Barriersystemen widerspiegelt. Diffusionsexperimente an verdichteten Tonen erlauben eine genauere Bewertung der Transport- und Retentionsprozesse unter Deponiebedingungen. Zu Diffusionsexperimenten an Organotonen sind nur wenige Veröffentlichungen verfügbar, z.B. wurde die Diffusion von Tritium [3] und Deuterium [4] in Bentonit und Organobentoniten bestimmt.

An natürlichem und modifiziertem Ton wurden bei Variation der Benetzbarkeit und Oberflächenladung Material- und Transporteigenschaften verglichen. Durch die Zugabe des organischen Kations Hexadecylpyridinium (HDPy⁺) zu Wyoming Bentonit (MX-80) in Mengen zwischen 0.02- und 4-facher KAK wurden die Oberflächeneigenschaften verändert (Abb.1).

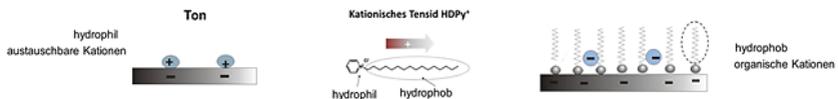


Abb. 1: Veränderung der Oberflächeneigenschaften eines Bentonites durch Austausch der natürlichen Kationen durch organische Kationen (HDPy⁺).

Die tatsächlich adsorbierte Menge an organischen Kationen wurde mit Hilfe des C-Gehaltes, strukturelle Parameter mit Röntgenbeugung (XRD) und Infrarot(IR)-Spektroskopie ermittelt und die Benetzungseigenschaften mit dem Kontaktwinkel-Mikroskop bestimmt. Die Ladung der äußeren Oberflächen wurde mittels Polyelektrolyttitration analysiert. Die Diffusionsversuche wurden in einer auf der ATR-Einheit des IR-Spektrometers fixierten *in situ*-Messzelle durchgeführt [4]. Für die H₂O-Diffusion wurden Ton- und Organotonpresslinge erst mit D₂O gesättigt und anschließend permanent von oben mit deionisiertem H₂O benetzt. Für die Untersuchung der Anionen-Diffusion wurde eine NO₃⁻-Lösung eingesetzt. Zusätzlich wurden Batchversuche mit NO₃⁻ zur Bestimmung von Sorptionsisothermen für Anionen durchgeführt. Durch Zugabe von HDPy⁺ wurde die Oberflächenladung von ursprünglich -0,1 mol_e/kg auf bis zu 0,22 mol_e/kg bei Zugabe von 200 % der KAK erhöht. Die organischen Kationen erzeugen eine Zwischenschichtaufweitung und ordnen sich in Abhängigkeit von der Zugabe sowohl in den Zwischen-

schichten als auch auf den Oberflächen der Minerale unterschiedlich an (Abb. 2). Die Veränderung der Oberflächenbelegung führt zu unterschiedlichen Benetzungseigenschaften. Der Ladungsnullpunkt, zugleich der Bereich mit größter Hydrophobie, wurde bei einer Belegung von 80 % der KAK erhalten. Bei höheren Belegungen und positiver Oberflächenladung sind gute Benetzungseigenschaften kennzeichnend.

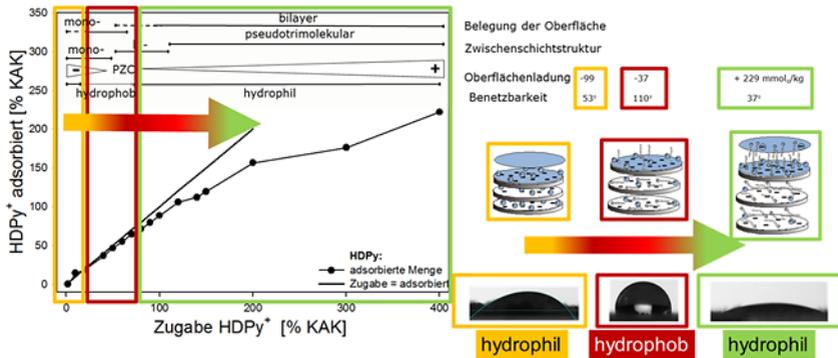


Abb. 2: Struktur der äußeren Oberfläche, Zwischenschichtstruktur, Oberflächenladung und Benetzbarkeit des Organotons in Abhängigkeit von der aufgenommenen Menge an organischen Kationen (HDPy⁺); verändert nach [4].

Die Sorptionsisotherme für NO₃⁻ an HDPy-Ton verläuft in typischer Weise nach Langmuir. Die Sorptionskapazität bei höchster Belegung mit HDPy⁺ liegt bei 0,4 mol_e/kg während der ursprüngliche Ton weniger als < 0,02 mol_e/kg NO₃⁻ sorbiert. Die Diffusionsversuche zeigen, dass die Retardation der Anionen bei modifiziertem Bentonit (9.12 x 10⁻¹² m²/s) höher ist als beim Ausgangsmaterial (2.07 x 10⁻¹¹ m²/s). Der Retardationsfaktor, berechnet nach [1], ist für hydrophilen HDPy⁺-Ton mit 2194 gegenüber dem natürlichen Ton (474) deutlich erhöht, während beide für konservative Lösungen ähnliche Werte (451 bzw. 395) aufweisen. Der am Ladungsnullpunkt befindliche benetzungsgehemmte Organoton weist hingegen, verursacht durch die hydrophobe Oberfläche, ein wesentlich geringeres Retentionsvermögen auf (213 bzw. 35).

Tab. 1: Berechnung des Retardationsfaktor nach [1]. Die Materialeigenschaften wie Sorptionsfähigkeit (AAK und KAK) oder Benetzungseigenschaften, die Dichte, Porosität und Tortuosität beeinflussen das Retentionsverhalten das mit Hilfe des Retardationsfaktor bestimmt wurde. Die Tabelle zeigt zusätzlich die Abhängigkeit von den diffundierenden Ionen/Verbindungen.

Retardationsfaktor $R = D_0 \tau / D_a$	Ton	hydrophober Organoton	hydrophiler Organoton
konservative Lösungen (H ₂ O > D ₂ O)	+	-	+
Anionen (e.g. NO ₃ ⁻)	+	o	++
Kationen	++	+	+
nichtpolare Moleküle	-	++	+
	R = 395	R = 35	R = 451
	R = 474	R = 213	R = 2194

D_0 = Selbstdiffusion
 D_a = Diffusionskoeffizient
 τ = Tortuosität

Die durchgeführten Diffusionsmessungen erlauben die Bestimmung des Transportverhaltens von konservativen und sorbierenden Ionen/Verbindungen in Abhängigkeit von den Materialeigenschaften der Barriere. Zurzeit durchgeführte Computersimulationen mit

Hilfe von Molekular-dynamischen(MD)-Simulationen an folgenden Ionen Na^+ , Cl^- , I^- und NO_3^- bei einer Belegung mit organischen Kationen von 0.125-1.5 Ionen/Einheitszelle sowie experimentelle Diffusionsversuche mit weiteren Anionen (SeO_3^{2-}), Kationen (NH_4^+) und ungeladenen Molekülen ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) im Labor werden das Verständnis des diffusiven Prozesses sowie der Bedingungen in Bereich der Grenzflächen deutlich vergrößern. Weiter Aussagen werden Versuche mit der neu entwickelten Permeationszelle liefern.

Literatur:

- [1] Shackelford, C.D., Moore, S.M. (2013) Fickian diffusion of radionuclides for engineered containment barriers: Diffusion coefficients, porosities, and complicating issues. *Engineering Geology*, **152**, 133–147.
- [2] Rytwo, G., Nir, S., Shuali, U. (2012) Clay and water treatment. *Applied Clay Science*, **67–68**, 117–118.
- [3] Lorenzetti, R.L., Bartelt-Hunt, S.L., Burns, S.E., Smith, J.A. (2005) Hydraulic conductivities and effective diffusion coefficients of geosynthetic clay liners with organobentonite amendments. *Geotextiles and Geomembranes*, **23**, 385-400.
- [4] Schampera, B., Dultz, S. (2011) The effect of surface charge and wettability on H_2O self-diffusion in compacted clays. *Clays and Clay Minerals*, **59**, 42-57.

Hallstatt Keramik: Kommen die Rohstoffe aus Hallstatt?

V. Schiffel¹, F. Ottner¹, und J. Tintner²

1) Universität für Bodenkultur, Department für Bautechnik und Naturgefahren, Institut für Angewandte Geologie, Peter-Jordan-Straße 70, A-1190 Wien
e-mail: verena.schiffel@gmx.at

2) Universität für Bodenkultur, Department für Materialwissenschaften und Prozesstechnik, Institut für Holztechnologie und Nachwachsende Rohstoffe, Peter-Jordan-Straße 82, A-1190 Wien

Archäologische Funde zeigen, dass das Salzbergtal bei Hallstatt seit der Jungsteinzeit vor 7.000 Jahren immer wieder von Menschen besucht wurde. Von besonderem Interesse sind die unzähligen Keramikprodukte, die sowohl aus der Bronze- als auch der Eisenzeit stammen. Etwa 30 historische Tonscherben und etwa zehn potentielle Tonrohstoffe aus der näheren Umgebung wurden analysiert, um herauszufinden, ob diese Keramiken vor Ort produziert oder importiert wurden.

Für den Gesamt- und Tonmineralbestand der Scherben wurden Untersuchungsmethoden der Röntgendiffraktometrie (XRD) und Simultanen Thermoanalyse (STA) herangezogen. Außerdem erfolgten geochemische Analysen. Zur Bestimmung der Eigenschaften und Zusammensetzung der Tonrohstoffe wurden zusätzlich Analysen der Korngrößenverteilungen durchgeführt und Atterberg'sche Zustandsgrenzen ermittelt.

Die mineralogische Zusammensetzung der Keramiken hängt hauptsächlich von der Art des Ausgangsmaterials, der Produktionsart und der Brenntemperatur ab. Durch den Brennvorgang wird die ursprüngliche Zusammensetzung sehr stark verändert. In einigen Scherben wurde jedoch Smektit, ein quellfähiges Tonmineral gefunden, das bei einer Brenntemperatur von 550 °C zerstört wird. Der Nachweis von Smektit in Keramikscherven kann einerseits bedeuten, dass bei niedrigen Temperaturen gebrannt wurde, andererseits wäre es möglich, dass durch eine 3000-jährige Lagerung im Boden von Hallstatt eine Rekristallisation stattgefunden hat.

Es gibt keine geochemische Übereinstimmung der Scherben und der beprobten Rohstoffe. Dies deutet darauf hin, dass die Rohstoffe für die Tonscherben nicht aus Hallstatt stammen.

Es ist bekannt, dass umfangreiche Handelsbeziehungen vorhanden waren. Die Analysenergebnisse beweisen, dass die Keramikprodukte nicht in Hallstatt produziert wurden. Für eine Abgrenzung der Herkunftsgebiete müssen weitere Tonlagerstätten beprobt werden.

Elektronenmikroskopische und mikroanalytische Untersuchungen an ausgewählten mitteldeutschen und Oberpfälzer Kaolinen und Tonen

Manfred Störr

Heinrich-von-Kleist-Straße 2, D-97688 Bad Kissingen

Die Kenntnisse über den Mineralbestand deutscher Kaoline und Kaolinit-Tone wurden in den vergangenen 50 Jahren vertieft. Neben den Verwitterungsresten wie Quarz und Feldspat wurden besonders die Tonminerale erforscht. Bei den Kaolinit-Mineralen wurden verschiedene Ordnungszustände erkannt, die sich auch technologisch auswirken. Von den Dreischichtsilikaten wurden Minerale wie Illit, Montmorillonit oder Wechsellagerungsminerale vor allem Illit-Smektit in unterschiedlichen Anteilen in den Kaolinen und Tonen identifiziert, die viele technologische Eigenschaften der Rohstoffe bestimmen und die auch genetische Fragen aufwerfen. Auch die Untersuchung der Nebenbestandteile, wie Fe- und Ti-Phasen, Sulfide, Sulfate oder Phosphate spielen eine nicht zu unterschätzende Rolle. Alle diese Resultate sind in Hunderten von Publikationen veröffentlicht, wobei die Mitglieder der DTTG, deren 40-jähriges Bestehen wir begehen, eine hervorragende Rolle gespielt haben. Ich denke dabei besonders an die Mitglieder H. M. Köster, H. Kromer und K.-H. Schüller, die sich besonders mit den Kaolinen und Tonen der Oberpfalz befassten und die auch im Rahmen der DTTG in Tagungen und Exkursionen ihre Resultate vorstellten und mit anderen Mitgliedern diskutierten. Aber auch im Osten Deutschlands wurde den Kaolinen und Tonen Aufmerksamkeit geschenkt, und es entstand eine Reihe von Publikationen, an denen der Vortragende selbst beteiligt war.

In den mitteldeutschen Kaolinen spielten seit der Arbeit von Radczewski & Balden (1959) die Illit-Smektit-Wechsellagerungsminerale eine Rolle, die z.T. in erheblichen Anteilen auftreten und die deren verwendungstechnische Eigenschaften maßgeblich beeinflussen, wie vor allem aus Publikationen der 1960er bis 1980er Jahre zu entnehmen ist. Seit Anfang der 1990er Jahre konnte durch Einsatz hochauflösender Elektronenmikroskopie und Mikroanalyse die Kenntnis sowohl der Kaolinite als auch der Dreischichtsilikate der mitteldeutschen und Oberpfälzer Kaoline deutlich erweitert werden. Da hierüber bisher wenig publiziert wurde, sollen in diesem Beitrag einige Resultate präsentiert werden.

Alle elektronenmikroskopischen und mikroanalytischen Untersuchungen erfolgten an Suspensionspräparaten der Kornfraktion $< 2 \mu\text{m}$ von Kaolinen und Tonen verschiedener Fundorte mittels analytischem TEM (JEM1210, Jeol) bei 120 kV Strahlspannung (LaB₆-Kathode) in Kopplung mit einem LINK OXFORD-EDX-System (ISIS, S-ATW Si(Li)-Detektor). Analysiert wurden isolierte Partikel oder solche Bereiche, die keine Beeinflussung durch benachbarte Partikel besitzen. Aus den analysierten Werten wurde über Strukturformeln (bezogen auf $[\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^{2-}$) die Schichtladung berechnet, auf deren Basis die Mineralansprache erfolgt. Pro Probe wurden bis zu 100 Partikel, bzw. Bereiche, manchmal mehrfach auf einem Partikel analysiert. Die berechneten Ladungen für die Tetraeder-, Oktaeder- und Zwischenschichten wurden in „Muskovit-Seladonit-Pyrophyllit“-Ladungsdreiecken nach Köster (1977) visualisiert.

Die Auswertung der Daten zeigt, dass die Zusammensetzung der 2:1 Phyllosilikate aller Proben sehr stark variiert. Es dominieren gemischte Strukturen, insbesondere I/S-Wechsellagerungen (I:S 10:90 bis 70:30), Wechsellagerungen mit variablen Schichtverhältnissen aus Beidellit und ?diokt. Vermikulit (K-reduzierter Illit) sowie die „reinen“ Glieder Muskovit/Illit, Montmorillonit, Beidellit, Nontronit, selten Glaukonit. Aus den

Analysen lassen sich mittlere Zusammensetzungen der Wechsellagerungstypen berechnen.

Auch bei den Kaolinit-Mineralen deutet sich an, dass vielfach Kristallite mit z.T. erheblichen Al-bedingten Ladungsdefiziten existieren, die auch als gemischte Strukturen aufgefasst werden können. Einige Beispiele mikroanalytischer Untersuchungen solcher Kaolinite werden vorgestellt.

Literatur:

- Radczewski, O., und Balden, H.J. (1959) Röntgenographische und elektronenoptische Untersuchungen an der Schlettaer Erde – Interferenzbilder hoher Auflösung von einzelnen Kristallen. *Fortschritte der Mineralogie*, **37**, 74-78.
- Köster, H. M. (1977) Die Berechnung kristallchemischer Strukturformeln von 2:1-Schichtsilikaten unter Berücksichtigung der gemessenen Zwischenschichtladungen und Kationenaustauschkapazitäten sowie die Darstellung der Ladungsverteilung in der Struktur mittels Dreieckskoordinaten. *Clay Minerals*, **12**, 45-54.

On the adsorption of polyacrylamide on bentonite and its relevance for engineering behaviour

Hanna Viefhaus, Hanna Dehn, and Tom Schanz

Lehrstuhl für Grundbau, Boden- und Felsmechanik, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstraße 150, D-44780 Bochum
e-mail: hanna.viefhaus@rub.de

The engineering behaviour of bentonites, i.e. the macroscopic hydro-mechanical behaviour, plays an important role in many fields of geotechnical and geoenvironmental engineering. In excess of handling the geotechnical difficulties of smectite-rich foundation soils, another important aspect is to utilize advantageous material characteristics systematically, such as the sealing capacity for waste confinement. Related to this application, many studies have been carried out demonstrating the high potential of this material as well as the limitations and failure conditions, especially when subjected to high concentrated leachates (Shackelford et al. 2000, Jo et al. 2004). Based on these findings, the modification of bentonite promoting its hydro-mechanical stability against changes in environmental conditions became of great interest. As a result, a novel composite material that is composed of a bentonite matrix amended by the addition of polymer has been investigated and discussed recently. Polymer enhanced bentonites exhibit a great potential in terms of fulfilling the requirements stated previously (Katsumi et al. 2008, Scalia et al. 2011). On the other hand a high uncertainty in material performance becomes apparent when varying single characteristics, such as the composition and the process of manufacture (Razakamanantsoa et al. 2012). The current knowledge about bentonite polymer composites exhibits a lack in understanding the multiscale material behaviour and thus the influence of small scale variations in relation to their effect on engineering behaviour.

In this study, bentonite polymer composites differing in general characteristics defined below have been investigated regarding their small scale formation characteristics as well as their hydro-mechanical behaviour. The latter has been characterized by classical soil mechanical liquid limit tests. Microscopic composite variations have been conducted as follows: Pure as well as modified Na^+ -bentonite (MX 80) and Ca^{++} -bentonite (Calcigel) have been investigated. The investigation of the influence of polymer characteristics has been restricted to polar polymers interacting with bentonite surfaces electrostatically; further classification of polymers has been conducted considering their charge. Hence, anionic, cationic as well as non-ionic polyacrylamides were selected for this study. In excess of variations in material composition, two processes of manufacture have been applied: Solution intercalation and dry powder mixing. The composites used in this study exhibit a polymer content of 0.4 %wt. related to the mass of bentonite. Adjusting this ratio by solution intercalation was enabled by the determination of bentonite and polymer specific adsorption isotherms in advance. Simultaneously, small scale formation characteristics of bentonite-polymer nanocomposites have been determined by this method.

The results obtained identify general relationships between small scale physical properties of bentonite polymer composites and their macroscopic effect on the hydro-mechanical behaviour of the materials. Liquid limit test results expose considerable differences depending on the polymer charge. This indicates that macroscopic material behaviour significantly depends on the local positioning of adsorbed polymers varying due to the non-uniform surface charge of clay particles. Beyond that, it was found that the

process of manufacture and thus, the degree of interlayer surface availability for polymers has an additional influence on this effect.

The outcome of this study summarizes some general multiscale properties of bentonite polymer composites. It illustrates the degree of influence single composite characteristics exert on engineering properties and the importance of investigating multiscale behaviour systematically, as conducted in this study.

References:

- Jo, H. Y., Benson, C. H., and Edil, T. (2004) Hydraulic Conductivity and Cation Exchange in Non-Prehydrated and Prehydrated Bentonite Permeated with Weak Inorganic Salt Solutions. *Clays and Clay Minerals*, **52**(6), 661-679.
- Katsumi, T., Ishimori, H., Onikata, M., and Fukagawa, R. (2008) Long-term barrier performance of modified bentonite materials against sodium and calcium permeant solutions. *Geotextiles and Geomembranes*, **26**, 14-30.
- Razakamanantsoa, A. R., Barast, G., and Djéran-maigre, I. (2012) Hydraulic performance of activated calcium bentonite treated by polyionic charged polymer. *Applied Clay Science*, **59-60**, 103-114.
- Scalia, J., Benson, C. H., Edil, T. B., Bohnhoff, G. L., and Shackelford, C. D. (2011) Geosynthetic Clay Liners Containing Bentonite Polymer Nanocomposite. *Geo-Frontiers 2011*, pp. 2001-2009.
- Shackelford, C. D., Benson, C. H., Katsumi, T., Edil, T. B., and Lin, L. (2000) Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids. *Geotextiles and Geomembranes*, **18**, 133-161.

Pure illitic clay from Abakaliki area, SE Nigeria

Jean-Frank Wagner¹, and Moshood N. Tijani²

1) Department of Geology, FB VI, University of Trier, D-54286 Trier, Germany
e-mail: wagnerf@uni-trier.de

2) Department of Geology, University of Ibadan, 20005 Ibadan, Nigeria

X-ray diffraction patterns show exceptionally pure illitic clay from an outcrop near Abakaliki, SE Nigeria. A total chemical analysis ($\text{SiO}_2=48.5\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3=30.7\%$, $\text{K}_2\text{O}=7.9\%$, $\text{H}_2\text{O}=6.4\%$) reveals a composition very close to hydrated muscovite. In comparison with reference illites, this clay has very low iron content ($< 2\%$). The calculated structural formula indicates a higher substitution of Al^{3+} in tetrahedral layer and a lower substitution in octahedral layer. The interlayer charge (+ 0.83) and CEC (26.3 mval/100g) are relatively high. The illite from this clay deposit may serve as an excellent standard reference mineral. The sampled Abakaliki clay shale is predominantly grey and appears brecciated. The host rock is the Albian shale of Asu-River Group, which represents the earliest sediments deposited unconformably in a subsiding basement graben during the first marine transgression into the Benue Trough. The illitic clays are presumably the result of contact metamorphism from igneous activities and hydrothermal alteration in the context with a Pb-Zn mineralization.

Pyrophyllit-Lagerstätte Ueffeln und Tongrube „Am Frettberg“ (N' Osnabrück, Norddeutschland): Vergleichende mineralogisch- geochemische Untersuchung und K-Ar-Datierung der Metapelite

Patrizia Will¹, Volker Lüders², Klaus Wemmer³, und H. Albert Gilg¹

1) Lehrstuhl für Ingenieurgeologie, Technische Universität München, Arcisstr. 21, D-80333 München
e-mail: patrizia.will@tum.de

2) Helmholtz-Zentrum Potsdam, Deutsches GeoForschungsZentrum, Telegrafenberg, D-14473
Potsdam

3) Geowissenschaftliches Zentrum, Georg-August-Universität, Goldschmidtstr. 3, D-37077 Göttingen

Die Pyrophyllit-Lagerstätte Ueffeln sowie die Tongrube „Am Frettberg“ liegen am Nord- bzw. Südrand des Höhenzugs Gehn, der einen Ausläufer des Wiehengebirges im Osnabrücker Bergland, Norddeutschland, bildet. Der Gehn besteht aus oberjurassischen Gesteinen einer sedimentären Abfolge, die während der Unterkreide thermisch überprägt wurden. Geländebefunde im Osnabrücker Raum wie die Schwarze Kreide von Vehrte, eine starke Verkieselung der Konglomerate am Piesberg, stark inkohlte Lagen organischen Materials, welche sowohl am Piesberg als auch am Gehn aufgeschlossen sind, sowie das Pyrophyllitvorkommen am Gehn, welches in keinem der umliegenden Steinbrüche nachgewiesen werden konnte, deuten auf eine relativ kleinräumige thermische Überprägung der Gesteine unter Einwirkung eines hohen Temperaturgradienten hin.

Als Ursache der thermischen Anomalie wird sowohl die Zirkulation hydrothormaler Lösungen initiiert durch die Intrusion des Bramscher Plutons in 6 – 10 km Teufe (Stadler & Teichmüller, 1971), als auch rasche Subsidenz des Niedersächsischen Beckens mit Versenkungstiefen von 3,5 – 8 km und anschließender starker Hebung (Munoz et al., 2007) diskutiert.

In dieser Studie wurde ein bisher fehlender Aspekt der Diskussion um die thermische Paläoanomalie des Gehn, die mineralogisch-geochemische Analyse der Gesteine, unter besonderer Berücksichtigung der tonmineralogischen Zusammensetzungen der Gesteine untersucht. Das Probenmaterial wurde aus Bohrklein der Bohrung HKC2 0,5 km südlich des Steinbruchs Ueffeln (14 Proben entlang des Bohrprofils) und im Aufschluss der Tongrube „Am Frettberg“ (4 Proben) genommen. Alle Proben wurden mittels Röntgendiffraktometrie und Röntgenfluoreszenzanalyse charakterisiert. Zudem wurden K-Ar-Datierungen illitreicher Proben von beiden Probennahmeorten jeweils an einer <2µm und einer <0,2µm-Fraktion durchgeführt, sowie Fluideinschlüsse von Quarzen aus Klüften des Steinbruchs Ueffeln und der Tongrube „Am Frettberg“ mikrothermometrisch untersucht.

In den Proben der Bohrung HKC2 wurde Pyrophyllit 2M, R3 Illit(>0.9)/Smektit, Illit 2M₁ und Quarz, sowie die akzessorischen Phasen Kalifeldspat, Plagioklas, Goethit, Pyrit, Anatas, Berthierin, Chlorit (Typ IIb) und Kaolinit nachgewiesen. Die pelitischen Proben enthalten 17 bis 25 Gew.-% Al₂O₃, 5 bis 10 Gew.-% Fe₂O₃ und 2,2 bis 3,2 Gew.-% K₂O. Die Proben der Tongrube „Am Frettberg“ enthalten Illit, R1 Illit(0,75)/Smektit, Fe-reichen Chlorit und Quarz, sowie die akzessorischen Phasen Calcit, Dolomit, Kalifeldspat, Plagioklas, Pyrit und Anatas und sind charakterisiert durch 20 bis 24 Gew.-% Al₂O₃, 5 bis 7 Gew.-% Fe₂O₃ und 2,5 bis 3,5 Gew.-% K₂O. Die Proben der Bohrung HKC2 wurden auf 159 ± 4 Ma (<2µm) bzw. 117 ± 2 Ma (<0,2µm) datiert, während Proben der Tongrube „Am Frettberg“ ein Alter von 170 ± 3 Ma (<2µm) bzw. 135 ± 2 Ma (<0,2µm) aufweisen. Illitische Minerale der <0,2µm-Fraktion sind authigenen Ursprungs und wurden während des frühkreidezeitlichen thermischen Ereignisses gebildet.

Fluideinschlussuntersuchungen an Quarzen aus geschlossenen Klüften des unterlagernden Quarzits im Steinbruch Ueffeln zeigen wässrige 2-Phasen-Einschlüsse mit Homogenisationstemperaturen von 210 bis 220 °C und Salinitäten von < 5 Gew.-% NaCl equiv. Anhand koexistierender CO₂-CH₄-Einschlüsse können Drücke von ungefähr 800 bar und somit mindestens 5 km Versenkung ermittelt werden. Quarze aus offenen Klüften zeigen geringere Homogenisationstemperaturen der wässrigen Fluideinschlüsse von 160 bis 200 °C, welche sinkende Temperaturen des Hydrothermalsystems anzeigen. In Quarzen der Tongrube „Am Frettberg“ treten ausschließlich wässrige 2-Phasen-Einschlüsse mit Homogenisationstemperaturen von 175 bis 195 °C auf.

Für die Bildung von Pyrophyllit aus Kaolinit und Quarz in Gesteinen des Gehn können Mindesttemperaturen von ungefähr 240 °C angenommen werden (Frey, 1987), welche durch das Auftreten der Mineralparagenese Illit 2M₁, R3 Illit(>0.90)/Smektit und Chlorit (Typ IIb) bestätigt werden. Die Gesteine der Tongrube „Am Frettberg“ wurden bei Temperaturen von mindestens 150 °C thermisch überprägt. Dies wird durch das Auftreten des Wechsellagerungsminerals R1 Illit (0,75)/Smektit (Walker & Thompson, 1990) angezeigt.

Die Pyrophyllit-Lagerstätte Ueffeln entstand durch thermische Überprägung kaolinit- und smektitreicher Tone innerhalb eines tiefgelegenen (5 km Teufe) Hochtemperatur-Hydrothermalsystems (> 240 °C), während die Tone der Tongrube „Am Frettberg“ in einem niedriger temperierten (< 200 °C), möglicherweise früheren Stadium des Hydrothermalsystems thermisch überprägt wurden.

Literatur:

- Stadler, G., und Teichmüller, R. (1971) Zusammenfassender Überblick über die Entwicklung des Bramscher Massivs und des Niedersächsischen Tektogens. *Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen*, **18**, 547–564.
- Munoz, Y.A., Littke, R., and Brix, M.R. (2007) Fluid systems and basin evolution of the western Lower Saxony Basin, Germany. *Geofluids*, **7**, 335–355.
- Frey, M. (1987) The reaction-isograd kaolinite + quartz = pyrophyllite + H₂O, Helvetic Alps, Switzerland. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **67**, 1–11.
- Walker, J.R., and Thompson, G.R. (1990) Structural variations in chlorite and illite in a diagenetic sequence from the Imperial Valley, California. *Clays and Clay Minerals*, **38**, 315–321.

Tonrohstoffe und Tonobjekte der Weltausstellung von 1873 in Wien

Ch. Wintersteiger, F. Ottner, und K. Wriessnig

Universität für Bodenkultur, Department für Bautechnik und Naturgefahren, Institut für Angewandte Geologie, Peter-Jordan-Straße 70, A-1190 Wien
e-mail: christina.wintersteiger@gmx.at

Im Jahre 1873 fand die fünfte Weltausstellung in Wien, damit erstmalig im deutschsprachigen Raum, statt. Eine Gruppe des Ausstellungsprogramms bestand aus Stein-, Ton- und Glaswaren. Vom Technischen Museum Wien wurden 9 Rohstoffproben und 33 zum Teil bei der Weltausstellung präsentierte Objekte aus der Warenkundesammlung zur Verfügung gestellt. Bei den untersuchten Objekten handelt es sich unter anderem um orientalische Fayence-Schälchen, Segerkegel und verschiedene Pfeifenköpfe und Tonpfeifen aus Ländern wie Frankreich, England und Österreich.

Als Untersuchungsmethoden für die 9 Rohstoffproben wurde die Korngrößenanalyse (KGA) und für Gesamt- und Tonmineralbestand Röntgendiffraktometrie (XRD) und Simultane Thermoanalyse (STA) eingesetzt. Die 33 Objekte mussten zerstörungsfrei bearbeitet werden, daher konnte nur auf Röntgendiffraktometrie (XRD) und Röntgenfluoreszenz (XRF) zurückgegriffen werden.

Kaolinit, der für die Feinkeramikherstellung wichtig ist, wurde als Hauptbestandteil in fast allen Rohstoffproben nachgewiesen. Als Nebenbestandteile wurden Quarz, Feldspat und Glimmer gefunden. Die englischen Pfeifen bestehen hauptsächlich aus Quarz, Mullit ist ebenfalls nachweisbar, was auf höhere Brenntemperaturen hinweist. Muskowit ist in Spuren zu finden. Kaolinit wird bei 500-550°C zerstört, die nachgewiesenen Spuren deuten darauf hin, dass die Pfeifen nach dem Brennen vermutlich mit einer Tonsuspension geschlämmt wurden. Die Zusammensetzung der Schemnitzer Pfeifen ist jener der englischen Pfeifen ähnlich. Bei den französischen Pfeifen diente der Mergel vom Strand von Sillon als Rohstoff. Sie heben sich durch ihre hervorragende Qualität von allen anderen, in Europa produzierten Pfeifen ab.

Die Untersuchung weiterer Objekte der Weltausstellung ist geplant und kann Auskunft über Handelsbeziehungen, Industriegeschichte und damalige Produktionsweisen nicht nur historisch, sondern auch wissenschaftlich reflektieren.

Vom Stein zum Wein: Tonminerale in Weingärten – ein Beitrag zur Terroirforschung in Istrien (Kroatien) und Österreich

Karin Wriessnig¹, Goran Durn², Marta Mileusnić², Elizabeta Tomasić², Theresa Bonatotsky¹, Maria Mayrhofer¹, und Franz Ottner¹

1) Institut für Angewandte Geologie, Universität für Bodenkultur, Peter-Jordan-Straße 70, A-1190 Wien, Österreich

e-mail: karin.wriessnig@boku.ac.at

2) Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb, Pierottijeva 6, HR-10000 Zagreb, Kroatien

Istrien in Kroatien und die Wachau und Wien in Österreich sind bekannte Weinbaugebiete. Der Begriff „Terroir“ umschreibt den „Charakter“ des Weinbaugebiets, also den Einfluss von Topografie, Geologie, Bodeneigenschaften, Klima, Weinbau und Kellertechnik auf die Weinqualität. Bekannte Rotweine aus Istrien sind Teran, Merlot und Borgonia. In der Wachau und im Wiener Raum dominieren Weißweinsorten wie Riesling und Grüner Veltliner.

Sowohl in Kroatien als auch in Österreich wurden Bodenproben aus Weingärten auf unterschiedlichem Ausgangsmaterial – Löss und Flysch – untersucht. Der Weingarten in Kozlović liegt auf Flysch, in Zakinji (Istrien) ist das Ausgangsmaterial Terra rossa, die aus Löss und dem unlöslichen Rückstand von Kalk entstanden ist. Die österreichischen Standorte liegen in der Wachau auf Löss und am Nussberg (Wien) auf Flysch. Das Jahresmittel der Temperatur ist in Istrien höher als in Österreich. Ausgangsgestein und Klima beeinflussen Verwitterung, Bodeneigenschaften und damit Nährstoffverfügbarkeit, Wasserspeicherung und Pflanzenwachstum.

Gesamt- und Tonmineralbestand wurden mit Röntgendiffraktometrie bestimmt. Für die Korngrößenanalyse wurde eine Kombination von Siebung und Sedimentationsanalyse (Sedigraph) verwendet. Die Porosität wurde aus Lagerungs- und Feststoffdichte berechnet. Die bodenchemischen Analysen umfassten pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Gehalte an Stickstoff, Gesamt- und organischem Kohlenstoff und austauschbare Kationen im 0,1 M BaCl₂-Extrakt.

Die Hauptgemengeteile der untersuchten Böden auf den Flyschstandorten sowohl in Österreich als auch in Kroatien sind Quarz und Kalzit, Dolomit wurde nur in den Proben vom Nussberg gefunden. Die Terra rossa aus Istrien ist karbonatfrei, die Böden aus der Wachau enthalten große Mengen an Kalzit und auch Dolomit.

In der Tonfraktion auf den Flyschstandorten sind Illit, Kaolinit und geringe Mengen von Smektit enthalten. In der Terra rossa dominieren schlecht kristallisierter Kaolinit, Illit und Hämatit. In Böden aus der Wachau dominiert Illit, primärer Chlorit und gut kristallisierter Kaolinit kommen in größeren Mengen vor.

Die Bedeutung von Geologie, Landschaft und Bodeneigenschaften für die Weinqualität wird bereits lange diskutiert. Unsere Untersuchungen sollen dazu beitragen, den Einfluss des Ausgangsgesteins und der Verwitterungsprodukte auf die untersuchten „Terroirs“ in Istrien und Österreich besser zu verstehen.

Autorenverzeichnis

A

Aerts, M.	27
Ajidahun, E.J.	3

B

Behrens, H.	7
Bering, D.	27
Bertmer, M.	5
Bonatotzky, T.	4, 40

D

Dehn, H.	34
Dietel, J.	5
Dohrmann, R.	6
Dultz, S.	7, 28
Dupont, C.	7
Durn, G.	40

E

Emmerich, K.	5
--------------	---

F

Ferreiro Mählmann, R.	10
Fiederling-Kapteinat, H.-G.	12

G

Gilg, H.A.	13, 37
Gísladóttir, G.	4
Grathoff, G.H.	5
Gunnæs, A.E.	27

H

Hoang-Minh, T.	17
----------------	----

I

Imeokparia, E.G.	3
------------------	---

K

Kasbohm, J.	17
Kaufhold, S.	1, 6
Kleeberg, R.	18
Köster, M.H.	26
Krakow, L.	19

L

Lasser, C.	25
Lehrberger, G.	21
Lüders, V.	37

M

Mayrhofer, M.	24, 40
Mileusnić, M.	40

N

Nguyen-Thanh, L.	17
------------------	----

O

Ohr, C.	7
Ottner, F.	4, 24, 25, 31, 39, 40

P

Pieler, T.	24
Plötze, M.	7
Pusch, R.	17

R

Rammlmair, D.	3
Redl, U.	25
Rieger, P.	26
Roaldset, E.	27

S

Schampera, B.	28
Schanz, T.	34
Schiffel, V.	31
Solc, R.	28
Störr, M.	32

T

Thuro, K.	21
Tijani, M.N.	36
Tintner, J.	31
Tomasić, E.	40
Tramm, F.	7
Tunega, D.	28

V

Viefhaus, H.	34
--------------	----

W

Wagner, J.-F.	36
Warr, L.N.	5
Wemmer, K.	37
Will, P.	37
Wintersteiger, C.	39
Wriessnig, K.	24, 39, 40

ISSN 1432-7007