Skerstupp, B. & Urban, H. (1994): Min. Assoc. Can., Ann. Meet., Waterloo, 1994, Progr. Abstr., **19**, A104

Stöcker, M., Jens, K.-J., Riis, T. & Grepstad, J.K. (1988): Characterization of Ni-exchanged montmorillonites by x-ray photoelectron spectroscopy.- J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **84**, 1863-1870

Wood, S.A., Mountain, B.W. & Pan, P. (1992): The aqueous geochemistry of platinum, palladium and gold: recent experimental constraints and a re-evaluation of theoretical predictions.- Can. Mineral., **30**, 955-982

Zereini, F. & Urban, H. (1994): Platingruppenelemente (PGE) in Schlamm- und Abwasserproben aus Absetzbecken der Autobahnen A8 und A66.- In: Matschullat, J. & Müller, G. (Eds.): Geowissenschaften und Umwelt.- Springer, Berlin, S. 171-175

Eine kritische Betrachtung der Silber-Thioharnstoff-Methode (AgTu) zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität und Vorstellung eines neuen methodischen Ansatzes

R. Dohrmann u. W. Echle

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

Die Kationenaustauschkapazität (KAK) wird wegen ihrer hohen analytischen Aussagekraft im Bereich der Tonmineralogie häufig verwendet. Ihr Anwendungsspektrum reicht von der semiquantitativen Bestimmung des (Ton-) Mineralbestandes bis zur Abschätzung des Rückhaltepotentials einer technischen Barriere gegenüber Schadstoffen aus einem Deponiekörper. Die zahlreichen Methoden, die in den vergangenen Jahrzehnten v.a. im Bereich der Bodenkunde entwickelt wurden, sind jedoch sehr zeitaufwendig und bei ungünstiger mineralogischer Zusammensetzung auch stark fehleranfällig. Die von CHHABRA et al. (1975) entwickelte Schnellmethode (AgTu (b)) zur Bestimmung des S- und T-Werts in nur einem Schritt birgt ähnliche Schwachpunkte. Aufgrund umfangreicher eigener Analysen ist es gelungen, mit Hilfe eines neuen methodischen Ansatzes diese Fehlerquellen weitgehend zu eleminieren.

Materialien

Zur Prüfung der KAK-Bestimmungsmethode wurden folgende Materialien verwendet: Reuverton, Bohnerz, Mergel, Posidonienschiefer (ECHLE et al. 1994), Milos-Bentonit (DECHER et al. 1994), reiner Dolomit (Algerien), Fasergips (Polen) und Calcit (Fa. Merck). Die Proben sollten ein möglichst breites Spektrum häufig vorkommender Sedimente mit bei der Bestimmung der KAK (T-Wert) sowie der austauschfähigen Kationen (S-Wert) störenden Beimengungen abdecken.

Methoden

Die semiquantitative Bestimmung des Mineralbestands der Tonfraktion erfolgte z.T. nach schonender Aufbereitung mit 0,01N Ammoniaklösung, z.T. nach TRIBUTH und LAGALY (1986). Der Karbonatgehalt wurde nach DOHRMANN (1993) mit Hilfe einer Karbonataufschlußanlage zur Bestimmung stabiler Isotopenverhältnisse, der C_{org}-Gehalt mit dem LECO CR12-Kohlenstoffanalysator an zuvor entkarbonatisierten Proben bestimmt.

Die KAK (S- und T-Wert) wurde mit der von CHHABRA et al. (1975) vorgeschlagenen Silber-Thioharnstoff-Methode (AgTu (b): 0,01M $AgNO_3$, 0,1M Thioharnstoff, 0,1M Ammoniumacetat) bestimmt. Zur Kontrolle wurden die ermittelten Werte mit der an MEHLICH (1948) angelehnten und als Schüttelmethode modifizierten (DOHRMANN et al. 1994) DIN-Methode (19684 Teil 8; 1977) verglichen. Alle Messungen wurden mindestens als Doppeltbestimmungen durchgeführt und sind hier als Mittelwerte dargestellt. Bei Routineanalysen ist von einem Fehlerbereich von ±1-3% auszugehen.

Ergebnisse

In Tab. 1 ist die mineralogische Zusammensetzung der Gesamtproben und deren Tonfraktionen (<2µm) sowie der Karbonat- und C_{org}-Gehalt der untersuchten Proben aufgeführt. Bei folgenden Materialien ist aufgrund der mineralogischen Zusammensetzung eine fehlerfreie Bestimmung der S- und T-Werte zu erwarten: Reuverton, Bohnerz und Milos-Bentonit. Bei dem karbonat- und/oder gipshaltigen Material (Posidonienschiefer, Mergel, Fasergips, Calcit und Dolomit) ist bei beiden verwendeten Methoden eine starke Verfälschung vor allem der S-, im Falle der modifizierten Mehlich-Methode auch der T-Werte zu erwarten (DOHRMANN et al. 1994).

Tab. 1: Semiquantitativer Mineralbestand und C_{org}-Gehalt (nach [1]ECHLE et al. 1994, [2]DECHER et al. 1994) sowie Karbonatgehalt der untersuchten Proben.

Probe	Mineralbestand		Karbonat	C_{org}
	Gesamtprobe	Tonfraktion	Gew.-%	Gew.-%
[1]Posidonienschiefer	**C**, **Q**, Py, Sm, I, K	**C, Sm, I, K**, Q, Ch	39,8	8,0
[1]Mergel	**C**, **Q**, S/I, K, ML, F, Gt	**K**, **I/S**, Ch, ML, Gt, Q	38,1	0,3
[1]Reuverton	**Q**, **S/I**, Sm, K, Ch, ML, Sd	**I/S**, Sm, Ch, K, Q, ML	0,0	n.b.
[1]Bohnerz	**K**, Gt, Q, S/I, Ch	**K**, Gt, I/S, Ch, Q, ML	0,0	0,1
[2]Bentonit, Milos	**Sm** (ca. 95%), F, Q, Gl	**Sm**	0,0	0,0
Fasergips, Polen	**G** (>99%)	-	0,0	n.b.
Calcit, Merck	**C** (100%)	-	100	n.b.
Dolomit, Algerien	**D** (>99%)	-	>99%	n.b.

Abkürzungen: n.b.: nicht bestimmt, I: Illite, Sm: Smektite, K: Kaolinite, S/I: Serizit/Illit, ML: Mixed Layers, Ch: Chlorite, F: Feldspäte, Q: Quarz, G: Gips, C: Calcit, D: Dolomit, Sd: Siderit, Py: Pyrit, Gt: Goethit, Gl: Glimmer.

Zur relativen Häufigkeit: **Mineral X: >20%**, Mineral Y: 5-20%, Mineral Z: <5%.

Die bei verschiedenen Einwaagen mit der modifizierten Mehlich-Methode ermittelten S-Werte sind in Abb. 1 gegeneinander aufgetragen. Gleiches ist auch für die T- oder Einzelelement-Werte möglich. Alle unverfälschten Werte liegen auf der **x=y- Geraden**, alle durch partielle Karbonat- bzw. Sulfatauflösung verfälschten gelangen ins **Karbonat- und Sulfatfeld**. Es können keine Wertepaare in das Feld unterhalb der Geraden fallen **(nicht realisierter Bereich)**, da das relative Lösungsvermögen der Austauschlösungen bei 0,5g Einwaage größer ist als bei 2g.

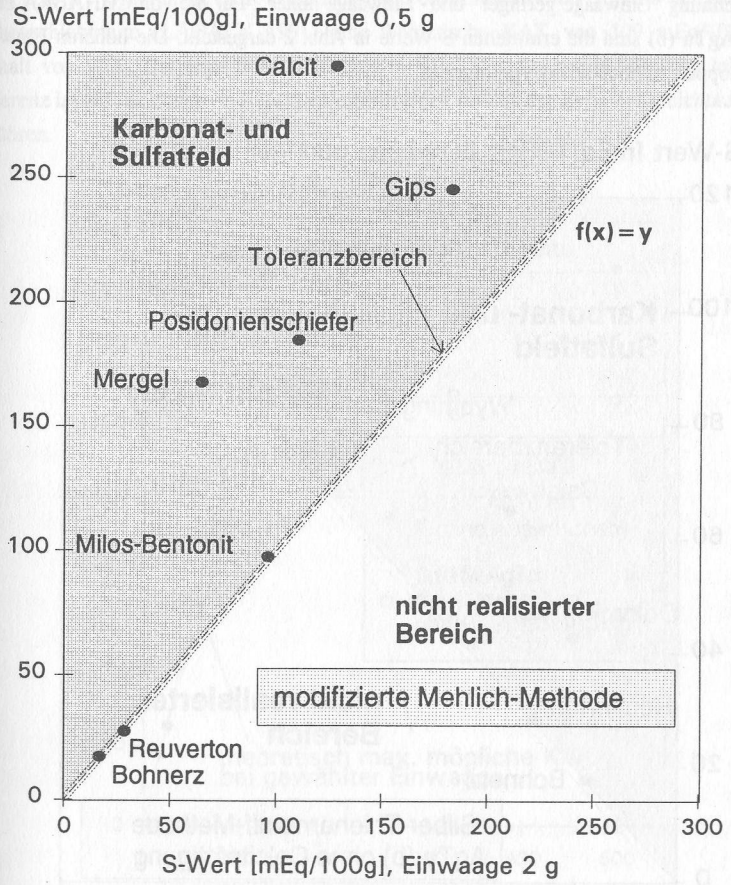

Abb. 1: Summen der mit der modifizierten Mehlich-Methode ermittelten austauschfähigen Kationen (S-Werte) bei verschiedenen Einwaagen (Karbonat- und Sulfatfeld nach DOHRMANN et al. 1994).

Der Selektivitätskoeffizient für Silber-Thioharnstoff (AgTu) gegenüber allen in Tonen natürlich vorkommenden Kationen ist sehr hoch. Daher wird nur ein relativ geringer Überschuß an AgTu (0,01M $AgNO_3$) für die homoionische Belegung in einem Schüttelschritt benötigt. Hieraus ergibt sich bei einer Einwaage von 2g und einer Flüssigkeitsmenge von 50 ml eine theoretisch maximal mögliche KAK von 25 mEq/100g. Quellfähige Tonminerale besitzen z.T. T-Werte bis 130 mEq/100g (z.B. Smektite). Bei solchen Proben ist die Einwaage entsprechend zu erniedrigen. Für die Darstellung der Ergebnisse im Karbonat- und Sulfatfeld-Diagramm (Abb. 1) ergibt sich daraus das Problem, daß hoch- und niedrig-austauschende Proben nicht direkt miteinander verglichen werden können, es sei denn, man erlaubt die Achsenbezeichnung "Einwaage geringer" und "Einwaage höher". Für die von CHHABRA et al. (1975) vorgestellte AgTu (b) sind die ermittelten S-Werte in Abb. 2 dargestellt. Die höheren Einwaagen sind mindestens doppelt so hoch wie die geringeren.

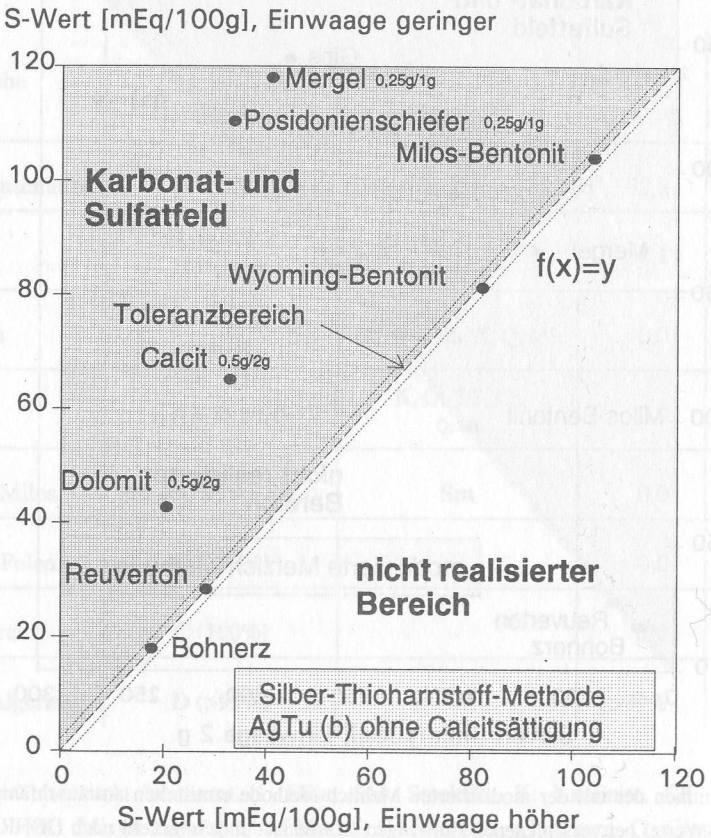

Abb. 2: Summen der mit der Silber-Thioharnstoff-Methode (AgTu (b)) ohne Calcitsättigung ermittelten austauschfähigen Kationen (S-Werte) bei verschiedenen Einwaagen (Karbonat- und Sulfatfeld nach DOHRMANN et al. 1994).

Die mit AgTu (b) nach CHHABRA et al. (1975) ermittelten T-Werte sind bei allen verwendeten Proben mit Ausnahme des Calcits zu hoch. Der T-Wert steigt dabei mit Verringerung der Einwaage bis zu einem stabilen Wert (Plateau). Dieser Zusammenhang ist exemplarisch für den Milos-Bentonit dargestellt (Abb. 3). Bei allen Tonproben ist dasselbe Verhalten zu beobachten. Mit dem in dieser Arbeit vorgestellten neuen methodischen Ansatz der AgTu (mit Auswaschen) wurden für alle Tonproben korrekte, mit den berechneten Werten übereinstimmende T-Werte ermittelt. Die mittlere Schichtladung der Smektite des Milos-Bentonits von 0,34 Ladungen pro halbe Elementarzelle wurde mit der Alkylammoniummethode bestimmt (DECHER et al. 1994). Daraus ergibt sich bei einem mittleren Molgewicht von 371 g/mol (DECHER et al. 1994) und der Annahme von ca. 80% der Austauschplätze im Zwischenschichtraum (LAGALY 1991) eine theoretische KAK von 109 mEq/100g für einen Smektitgehalt von 95%. Der experimentell ermittelte Wert von 104 mEq/100g liegt leicht darunter. Diese Differenz ist auf die etwas vereinfachte Annahme des Anteils der Zwischenschichtaustauschplätze zurückzuführen.

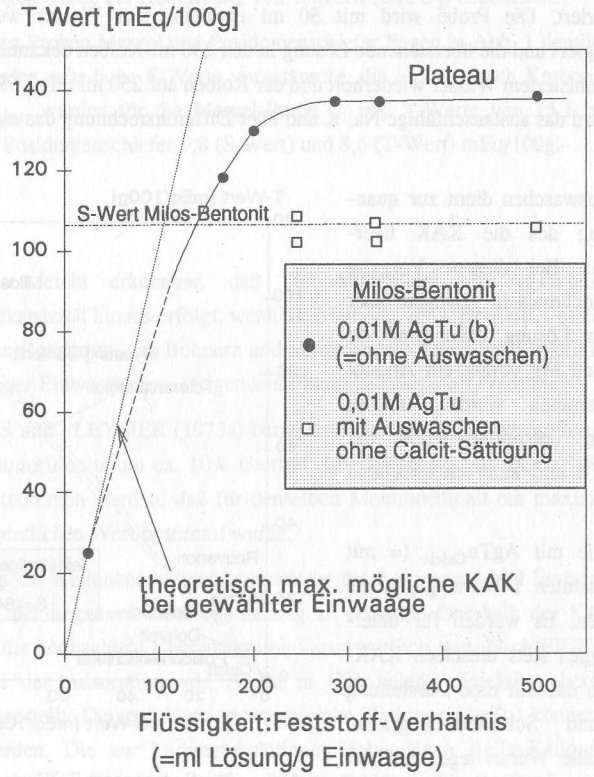

Abb. 3: T-Werte des Milos-Bentonits in Abhängigkeit des Flüssigkeit:Feststoff-Verhältnisses. Die Werte wurden mit der ● AgTu (b) (=ohne Auswaschen) nach CHHABRA et al. (1975) sowie mit der □ modifizierten AgTu-Methode mit zweimaligem Auswaschen ermittelt.

Beschreibung der modifizierten AgTu-Methode

In Abb. 2 und 3 sind die bei Verwendung der alten Methode AgTu (b) erzielten verfälschten Ergebnisse sowohl bez. der S- als auch der T-Werte erkennbar. Zur Beseitigung der zu diesen Verfälschungen führenden Fehlerquellen wurde ein neuer methodischer Ansatz für die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität mit Silber-Thioharnstoff entwickelt (calcitgesättigt): **$AgTu_{Calcit}$**.

15,2g Thioharnstoff (0,1M/2l Lösung) werden in einem weithalsigen Becherglas in 1l entionisiertem Wasser aufgelöst. In 500 ml gelöstes Silbernitrat (0,01M/2l) wird ohne Gefäßberührung sehr vorsichtig unter ständigem Rühren zugegeben, danach 200 ml 1M Ammoniumacetat-Lösung. Anschließend wird auf 2l aufgefüllt. Diese AgTu-Lösung wird mit 1g feingemahlenem Merck-Calcit durch 2 Std. Schütteln gesättigt ($AgTu_{Calcit}$) und filtriert. Je nach KAK werden 0,2 - 2g luftgetrocknete Probe mit 50 ml $AgTu_{Calcit}$ 2 Std. geschüttelt. Nach anschließendem Zentrifugieren werden mit einer Pipette 100 µl der überstehenden Lösung zur Ca- und Mg-Bestimmung entnommen und mit 0,5 M HNO_3 (ICP-Messung) verdünnt. Die restliche überstehende Flüssigkeit wird in einen mit 10-20 ml 0,5 M HNO_3 bestückten 250 ml-Kolben filtriert. Die Probe wird mit 50 ml entionisiertem Wasser weitere 10 Minuten geschüttelt, zentrifugiert und die überstehende Lösung in den 250 ml-Kolben dekantiert. Dieser Vorgang wird mit 25 ml entionisiertem Wasser wiederholt und der Kolben auf 250 ml mit 0,5M HNO_3 aufgefüllt. In dieser Lösung wird das austauschfähige Na, K und über Differenzrechnung das eingetauschte Ag (T-Wert) bestimmt.

Das zweimalige Auswaschen dient zur quantitativen Entfernung des die KAK überschreitenden AgTu. Bei diesem Vorgang gehen Karbonate nochmals in geringem aber meßbarem Anteil in Lösung, daher muß zur Messung von Ca und Mg vorher ein Aliquot von 100µl entnommen werden. Dieses Flüssigkeitsvolumen entspricht 0,2% der Gesamtmenge AgTu und kann entsprechend korrigiert werden.

In Abb. 4 sind die mit $AgTu_{Calcit}$ (= mit Auswaschen) bestimmten T-Werte gegen die S-Werte aufgetragen. Es wurden für unterschiedliche Einwaagen stets dieselben KAK-Werte gefunden, so daß auf eine Darstellung im Karbonat- und Sulfatfeld-Diagramm verzichtet wurde (alle Werte liegen auf der f(x)=y-Geraden). Verfälschte Werte wurden lediglich für Dolomit (leicht überhöht) und Gips (stark überhöht) bestimmt.

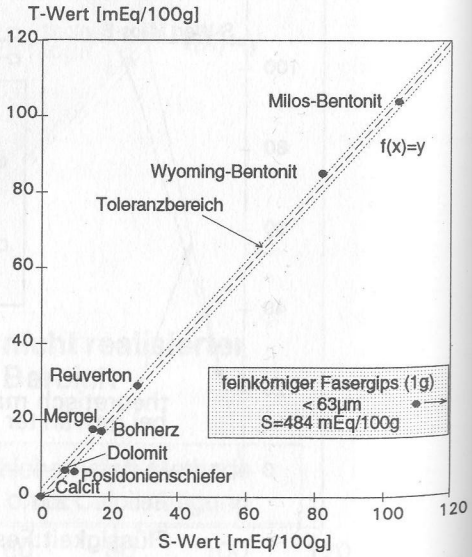

Abb. 4: S- gegen T-Werte mit der durch Calcitsättigung und Auswaschen modifizierten Silber-Thioharnstoff-Methode $AgTu_{Calcit}$.

Zusammenfassung und Diskussion

S-Werte

Mit der modifizierten Mehlich- und der AgTu (b)-Methode werden für die (Ca-Mg)-Karbonat- und Sulfat-freien Materialien Bohnerz, Reuverton und Milos-Bentonit bei unterschiedlichen Einwaagen identische S-Werte gefunden, die jeweils auf der x=y-Geraden liegen (Abb. 1 und 2).

Die Wertepaare der monomineralischen Proben Calcit, Gips und Dolomit sollten den Nullpunkt besetzen, da diese Minerale keine Kationenaustauschkapazität besitzen. Sie liegen jedoch deutlich im Karbonat- und Sulfatfeld. Die z.T. starke partielle Auflösung dieser auch im alkalischen pH-Bereich bei Fremdionenanwesenheit leichtlöslichen Mineralphasen ist abhängig von der Ionenart und -stärke der Austauschlösungen sowie der Temperatur, der Schütteldauer, dem pH-Wert und dem Flüssigkeit:Feststoff-Verhältnis. Calcit löst sich bei Verwendung der modifizierten Mehlich-Methode bei sonst gleichen Versuchsbedingungen erheblich stärker auf als mit AgTu (b). Anhand von REM- und RBA-Untersuchungen wurde die Neubildung von Witherit ($BaCO_3$) beobachtet.

Die karbonatreichen Proben Mergel und Posidonienschiefer liegen in Abb. 1 deutlich im Karbonat- und Sulfatfeld. Es werden sehr hohe S-Werte vorgetäuscht, die jedoch durch Karbonatlösung zu erklären sind. Mit $AgTu_{Calcit}$ wurden für die Mergel-Probe S- und T-Werte von 15,1 bzw. 17,6 mEq/100g bestimmt, für den Posidonienschiefer 9,8 (S-Wert) und 8,6 (T-Wert) mEq/100g.

T-Werte

Aus Abb. 3 ist leicht erkennbar, daß die Adsorption des AgTu-Komplexes über die Kationenaustauschkapazität hinaus erfolgt, wenn die Methode von CHHABRA et al. (1975) angewendet wird. Auch für den Reuverton, das Bohnerz und einige andere hier nicht aufgeführte Proben steigt der T-Wert mit sinkender Einwaage bzw. steigendem Flüssigkeit:Feststoff-Verhältnis.

Bereits CREMERS und PLEYSIER (1973a) berichteten von einer Überadsorption, die den T-Wert des verwendeten Montmorillonits um ca. 10% übertraf. In CREMERS und PLEYSIER (1973b) kann aus der Abbildung entnommen werden, daß für denselben Montmorillonit ein maximaler T-Wert von ca. 30% über dem eigentlichen Wert bestimmt wurde.

Bis zum Erreichen der Kationenaustauschkapazität ist die Anlagerung und Einlagerung von AgTu mit einer Absättigung der negativen Überschußladung zu erklären. Oberhalb der KAK muß ein anderer Mechanismus für die beobachtete Überadsorption verantwortlich sein. Nach EIGEN und SCHWUGER (1993) wurde bei der Adsorption von Anilin in Cu^{2+}-belegte Smektite oberhalb der KAK eine Physisorption festgestellt. Derart adsorbierte organische Kationen (AgTu) können mit Wasser wieder ausgewaschen werden. Die zur Ladungsabsättigung gebundenen AgTu-Kationen werden bei dem Auswaschvorgang nicht meßbar entfernt. Ein mögliche Erklärung für die Physisorption ist eine teilweise Hydrophobierung der Smektite durch die zunehmende Belegung mit dem metallorganischen Komplex. Das hydrophobierte Tonmineral kann vermutlich weitere Thioharnstoffmoleküle über Wasserstoffbrücken mit relativ schwacher Bindung anlagern.

Versuche mit einer Verringerung des Salzgehaltes und damit Verbreiterung der Sternschicht sollten klären, ob das Ausmaß der Überadsorption von der Ionenstärke der Lösung abhängig ist. Es wurden hierzu zwei AgTu-Varianten A und B (Tab. 2) mit dem Milos-Bentonit bei gleicher Einwaage und Schütteldauer jedoch mit 75 ml Lösung geschüttelt. Pro mol Smektit war somit eine geringere AgTu-Menge vorhanden (maximale KAK bei 0,3g 125 statt 167 mEq/100g bei der AgTu (b)).

Tab. 2: Konzentrationen der verschiedenen AgTu-Lösungen und die mit der jeweiligen Methode ermittelten T-Werte für den Milos-Bentonit.

Methode	AgTu (b)	$AgTu_{Calcit}$	Variante A	Variante B
$AgNO_3$	0,01M	0,01M	0,005M	0,005M
Thioharnstoff	0,1M	0,1M	0,05M	0,05M
Ammonium-acetat	0,1M	0,1M	0,05M	0,1M
Lösungsmenge	50 ml	50 ml	75 ml	75 ml
Auswaschen	ohne	2 mal	ohne	ohne
T-Wert bei 0,1g Einwaage [mEq/100g]	135	104	124	147

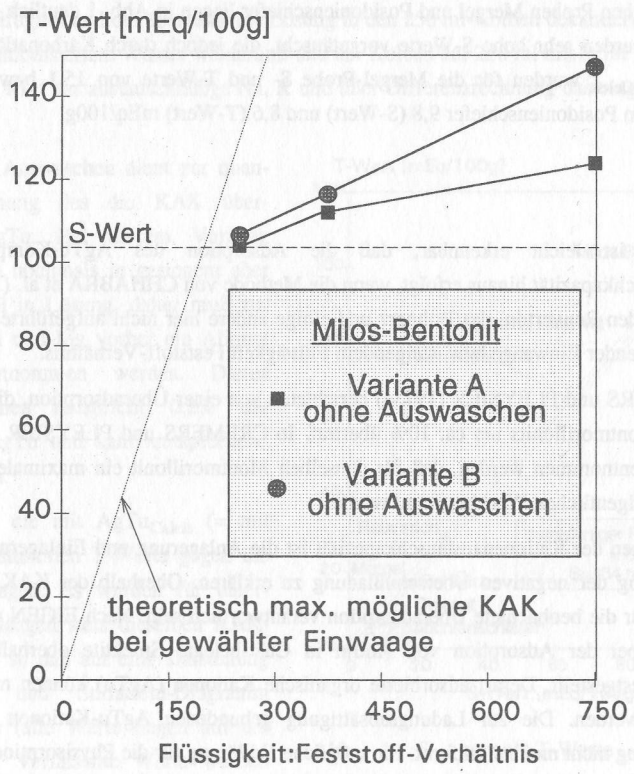

Abb. 5: T-Werte des Milos-Bentonits mit 0,005M AgTu (ohne Auswaschen) in Abhängigkeit des Flüssigkeit:Feststoff-Verhältnisses und der Puffermenge.

Für 0,3g/0,2g/0,1g Einwaage wurden mit der Variante A T-Werte von 104/112/124 mEq/100g ermittelt. Mit der Variante B für 0,3g/0,2g/0,1g Einwaage 105/116/147 mEq/100g. Der scheinbar korrekte Wert bei einer Einwaage von 0,3g ist auf die sinkende Selektivität des AgTu-Komplexes und die zu geringe Menge AgTu zur Ausbildung der durch Physisorption maximal möglichen Überadsorptionsschicht bei nahezu vollständiger Belegung der Smektite zurückzuführen, da die höchste theoretische KAK bei diesem Flüssigkeit:Feststoff-Verhältnis nur 125 mEq/100g beträgt.

Die Breite der Sternschicht ist entscheidend für den in nur einem Schritt ohne Auswaschen bei verschiedenen Flüssigkeit/Feststoff-Verhältnissen ermittelten Maximalwert (Plateau). Das ergibt sich aus dem Vergleich der ansteigenden Werte der Varianten A und B (Abb. 5). Bei hohem Elektrolytgehalt (0,1M Puffer) ist die Konzentration in der schmaleren Sternschicht höher und es wird mehr AgTu adsorbiert als bei geringerem Elektrolytgehalt und somit breiterer Sternschicht. Wegen der geringen Dichte der Datenpunkte kann für beide Varianten A und B noch nicht geklärt werden, ob das Plateau schon erreicht wurde.

Durch zweimaliges Auswaschen des nach Zentrifugieren und Dekantieren im Schüttelgefäß verbliebenen Materials wird das die KAK überschreitende AgTu wieder desorbiert. In Abb. 3 ist am Beispiel des Milos-Bentonits das Ergebnis dieser modifizierten Methode dargestellt. Die Werte schwanken im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig vom Flüssigkeit:Feststoff-Verhältnis um den korrekten T-Wert, der identisch mit dem S-Wert ist.

Schlußfolgerung

Anhand umfangreicher eigener Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß die von CHHABRA et al. (1975) vorgestellte Silber-Thioharnstoff-Methode zur Bestimmung der Kationenaustauschkapazität in nur einem Schritt verfälschte T-Werte und bei ungünstiger mineralogischer Zusammenstzung verfälschte S-Werte liefert. Mit Hilfe des neuen methodischen Ansatzes ($AgTu_{Calcit}$) ist es möglich, die S- Werte calcitführender und gipsfreier Proben bei einem relativ geringen Zeitaufwand fehlerfrei zu bestimmen. Zur korrekten Bestimmung der T-Werte muß die Probe zweimal ausgewaschen werden, um die KAK überschreitendes AgTu zu desorbieren. Der Einfluß anderer in Sedimenten weitverbreiteter leichtlöslicher Mineralphasen sowie der organischen und amorphen Substanzen auf die Bestimmung der KAK mit dieser modifizierten AgTu-Methode muß noch in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

Literatur

CHHABRA, R., PLEYSIER, J., CREMERS, A. 1975: The measurement of the cation exchange capacity and exchangeable cations in soils: a new method. Proc. Int. Clay Conf. 1975, 439-449.

CREMERS, A., PLEYSIER, J. 1973 (a): Adsorption of the silver-thiourea complex in montmorillonite clay. Nature Phys. Sci. 243: 86-87.

CREMERS, A., PLEYSIER, J. 1973 (b): Coordination of silver in silver-thiourea montmorillonite. Nature Phys. Sci. 244: 93.

DECHER, A., FRIEDRICH, G., BECKER, C. 1994: Ladungsverteilung und chemische Zusammensetzung von Smektiten aus wenig alterierten tuffen und Bentoniten der Lagerstätte Aspro Chorio in Milos/Griechenland. Ber. DMG, Beihefte zum European J. Mineralogy, 6:49.

DOHRMANN, R., 1993: Karbonatlösung in synthetisch hergestellten Opalinuston-Karbonat-Mischkörpern: Durchströmung mit Deponie-Rohsickerwasser und Untersuchung mit stabilen Isotopen (C und O)Diplomarbeit im Fachbereich Mineralogie, Uni Tübingen.

DOHRMANN, R., ECHLE, W., PLÜGER, W. 1994: Zum Einfluß von Karbonat- und Sulfatphasen auf die Bestimmung der Kationenaustauschkapazität. Ein Vergleich der Mehlich- mit der Silber-Thioharnstoff-Methode (AgTu). Ber. DMG, Beihefte zum European J. Mineralogy, 6:52.

DIN 19684, 1977: Bestimmung der Austauschkapazität des Bodens und der austauschbaren Kationen. Teil 8, Chemische Laboruntersuchungen.

ECHLE, W., GORANTONAKI, A., DÜLLMANN, H., OBERNOSTERER, I. 1994. Redoxabhängige mineralogische und chemische Stoffumsätze in tonigen Deponieabdichtungen und ihre bodenmechanischen Auswirkungen. Abschlußbericht BMFT (BAM)-Verbundvorhaben Deponieabdichtungssysteme, Förderkennzeichen 1440569 A5-15.

EIGEN, H., SCHWUGER, M.J. 1993: Wechselwirkung von Anilinderivaten mit homoionischen Montmorilloniten. Berichte der DTTG 1993, H. Graf von Reichenbach (Hrsg), 139-146.

LAGALY, G. 1991: Erkennung und Identifizierung von Tonmineralen mit organischen Stoffen. Berichte der DTTG 1991, Tributh, H. u. Lagaly, G. (Hrsg), 86-130.

MEHLICH, A. 1948: Determination of cation- and anion- exchange properties of soils. Soil Sci., 66: 429-445.

TRIBUTH, H., LAGALY, G. 1986: Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen. I. Aufbereitung der Proben im Labor. GIT-Verlag Darmstadt, Fachz. Labor, 30: 524-529.

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

A. Decher[1], A. Bechtel[2], W. Echle[1], G. Friedrich[1] und S. Hoernes[2]

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

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

Zusammenfassung

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

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

1 Einleitung

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

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