

## Mikroskopische Untersuchungen zur Mineralneubildung in Eisen-Kieselsäure-Konkretionen

E. KALK

*Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde der Christian-Albrechts-Universität  
Kiel, D.B.R.*

### EINLEITUNG

Bei der Bestimmung des Mineralbestandes einer Kalkmarsch vom Sönke-Nissen Koog in Nordfriesland und einer Kleimarsch von Lieth in Dithmarschen wurden zahlreiche unregelmäßig ausgebildete Eisenhydroxid-Konkretionen gefunden, die Ähnlichkeit mit eisenhydroxidverkrusteten Biotiten [5] aufwiesen. Sie zeigten jedoch eine heterogene mineralogische Zusammensetzung und enthielten als charakteristischen Bestandteil randlich herausragende Organismenschalenbruchstücke aus optisch amorpher Kieselsäure (Opal). Im folgenden werden die Ergebnisse einiger Untersuchungen mitgeteilt, die zur Bestimmung des Mineralbestandes der Konkretionen und zur Aufklärung ihrer Entstehung durchgeführt wurden.

### MATERIAL UND METHODEN

Die Konkretionen wurden aus der Korngrößenfraktion 630-200  $\mu$  gewonnen, in der sie besonders stark angereichert sind. In Tabelle 1 sind die Anteile dieser Fraktion an der Gesamtprobe und der Gehalt der Fraktion an Konkretionen zusammengestellt.

In Tabelle 2 sind noch einige ergänzende und zur besseren Charakterisierung dienende Ergebnisse von chemischen Untersuchungen Brümmers [1] und Grunwaldts [3], die an den Gesamtproben der Profile SNK und Lieth durchgeführt wurden, zusammengestellt.

Die Gewinnung erfolgte durch Auslese unter dem Stereomikroskop. Die Präparate für die mikroskopische Untersuchung wurden durch Zerdrücken der Konkretionen zwischen zwei Objektträgern und Übertragen einer ausreichenden Substanzmenge auf einen dritten Objektträger hergestellt. Zur Brechzahlbestimmung nach dem Phasenkontrastverfahren und zur polarisationsmikroskopischen Untersuchung erfolgte anschließend die Einbettung in Immersionsflüssigkeiten unterschiedlicher Brechzahl.

Tabelle 1. Anteile der Fraktion 630-200  $\mu$  an der Gesamtprobe und Anteile der Konkretionen in der Fraktion 630-200  $\mu$  in Gewichts-%

Horizont	Profil I		Profil II	
	630-200 $\mu$ (in % d. Gesamtprobe)	Konkretionen (in % d. Fraktion 630-200 $\mu$ )	630-200 $\mu$ (in % d. Gesamtprobe)	Konkretionen (in % d. Fraktion 630-200 $\mu$ )
A <sub>h</sub>	0,34	83	3,3	7
G <sub>o1</sub>	0,12	72	0,20	34
G <sub>o2</sub>	0,19	19	1,20	46
G <sub>r</sub>	n.b.	n.b.	0,60	12

Tabelle 2. pH-Werte und Gehalte an Karbonaten, oxalatlöslichem Eisen und 0,05 n NaOH löslichem Aluminium in den Profilen SNK und Lieth

	Horizont	Profil I	Profil II
Oxalatlösliches Eisen in % der Gesamtprobe	A <sub>h</sub>	3,5	5,2
	G <sub>o1</sub>	1,7	5,6
	G <sub>o2</sub>	2,4	10,2
	G <sub>r</sub>	n.b.	2,0
0,05 n NaOH lösliches Aluminium in % der Gesamtprobe	A <sub>h</sub>	0,3	1,2
	G <sub>o1</sub>	0,3	1,2
	G <sub>o2</sub>	0,3	0,4
	G <sub>r</sub>	n.b.	0,6
pH (KCl)	A <sub>h</sub>	7,1	4,4
	G <sub>o1</sub>	7,3	4,5
	G <sub>o2</sub>	7,3	4,9
	G <sub>r</sub>	n.b.	5,3
CaCO <sub>3</sub> in % der Gesamtprobe	A <sub>h</sub>	3,6	0
	G <sub>o1</sub>	4,6	0
	G <sub>o2</sub>	5,1	0
	G <sub>r</sub>	n.b.	0

Um eine genauere Bestimmung des Mineralbestandes auch in den eisenhydroxidverkrusteten Konkretionen zu ermöglichen, wurden einige dieser Proben mit verdünnter Salzsäure behandelt.

Für ergänzende röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchungen wurden Proben jeweils gleichgefärbter Konkretionen (weiß, ocker, braun) mit einem Ultraschallgerät dispergiert. Aus den auf diese Weise erhaltenen Suspensionen wurden Präparate für die röntgenographische Untersuchung mit der Guinierkamera (Co K — Strahlung) und für die elektronenmikroskopische Untersuchung nach dem Stereoscanverfahren hergestellt <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Für die Durchführung dieser Untersuchungen danke ich Dr. Lange und Dr. Samtleben vom Geologischen Institut der Universität Kiel.

## ERGEBNISSE

Die Färbung der nicht aufbereiteten Konkretionen im Auflicht variiert von farblos über eine streifig bis fleckige Teilfärbung bis zu homogenem Ocker und Braun. Im Durchlicht sind die Farbunterschiede geringer und von der Lichtdurchlässigkeit abhängig. Doch läßt sich die mineralogische Zusammensetzung schon bei schwacher bis mäßiger Verkrustung nicht mehr genau feststellen. Erst nach mechanischer Aufbereitung der Konkretionen war die Untersuchung der miteinander verwachsenen Organismenschalen und Minerale möglich. Alle Konkretionen enthalten unterschiedliche Anteile an mehr oder weniger stark zerbrochenen Schalenresten aus optisch amorpher Kieselsäure (Opal) sowie unterschiedliche Anteile an Quarz, Feldspäten, Karbonaten, Phyllosilikaten,  $\text{TiO}_2$ -Verbindungen und anderen nicht näher bestimmten Schwermineralen.

Der in den Konkretionen enthaltene Quarz hat sich mit großer Wahrscheinlichkeit wenigstens zum Teil aus Bio-Opal neu gebildet [4].

In den ungefärbten Konkretionen ließen sich eine montmorillonitische und eine illitische Phyllosilikatkomponente nachweisen, die auf Grund ihrer unterschiedlichen Licht- und Doppelbrechungswerte (Montmorillonit:  $n = 1,53$ ,  $\Delta = 0,02$ ; Illit:  $n = 1,59$ ,  $\Delta =$  mäßig bis schwach) relativ leicht zu unterscheiden sind. Der montmorillonitische Anteil zeigte bei gekreuzten Polarisatoren eine mosaikartige Zusammensetzung und löschte entsprechend heterogen aus. Die Schalenbruchstücke zeigen hier bis auf eine mechanische Zerkleinerung keine deutliche Veränderung. Oft lassen sich die in den "Netzmaschen" selbst liegenden Hohlräume noch lichtmikroskopisch erkennen.

Häufig wurde jedoch eine beginnende Hohlräumeauskleidung mit hellgrün gefärbter, oberhalb des Kieselsäuregerüsts licht- sowie auch bereits doppelbrechender mineralischer Substanz beobachtet. Auch unter dem Elektronenmikroskop deutete sich eine Verkleinerung der durch die Maschen gebildeten Hohlräume an. Mit zunehmender Eisenhydroxidverkrustung der Konkretionen treten alle Übergänge von geringfügig verkrusteten, hellgelbgrün gefärbten, bis zu stark verkrusteten, intensiv braungelb bis orangebraun gefärbten Schalenbruchstücken auf, die in der Regel keine Doppelbrechung erkennen lassen. Ein Teil der stärker verkrusteten Schalenbruchstücke zeigte jedoch bei eingeschobener Quarzplatte (Hilfsobjekt Rot I) und Tischdrehung abwechselnd steigende und fallende Interferenzfarben. Außer diesen doppelbrechenden Schalenbruchstücken mit noch deutlich erkennbaren Strukturen trat eine in ihrer Farbe den Eisenverbindungen ähnliche oberhalb von Methylenjodid ( $n = 1,80$ ) licht- und ziemlich hoch doppelbrechende ( $\Delta = 0,03$ ) Mineralkomponente auf. Sie wechselt in ihrer Farbe vielleicht infolge der unterschiedlichen Dicke von mehr grün nach orangebraun und kann teils faserig, teils jedoch auch tafelig bis blättchenförmig ausgebildet sein. Aus der

Struktur dieser Minerale läßt sich ihre Entstehung aus Organismenschalenresten nicht sicher nachweisen, doch deutet die symmetrische Anordnung der an der Oberfläche der Konkretionen anstehenden Partien auf eine solche Entstehung hin.

Nach Behandlung der eisenhydroxidverkrusteten Konkretionen mit verdünnter Salzsäure ließ sich in der Mineralzusammensetzung kaum mehr ein Unterschied zu den ungefärbten Konkretionen feststellen.

Durch die röntgenographische Untersuchung konnten nur Quarze und Feldspäte nachgewiesen werden. In den Röntgendiagrammen waren keine Interferenzen von Phyllosilikaten oder Eisenmineralen nachweisbar.

### DISKUSSION

In früheren Untersuchungen wurde von Fölster und Kalk [2] festgestellt, daß Mineralumwandlungsprozesse bevorzugt in Konkretionen ablaufen können, da hier die Wassersättigung der kleinen Kapillarräume ständig aufrecht erhalten bleibt und damit die Voraussetzung für einen stetigen Ablauf von Umsetzungen über eine Lösungsphase schafft.

Im vorliegenden Fall wird der Nachweis solcher Umsetzungen durch die Eigenfarbe der als Kittsubstanzen vorhandenen Eisenhydroxide erschwert. Immerhin weisen die folgenden Beobachtungen auf eine von den Schalenbruchstücken ausgehende Mineralneubildung hin: Die Strukturen der Schalenbruchstücke erscheinen nach Säurebehandlung stärker verkrusteter Konkretionen weniger ausgeprägt als in nicht verkrusteten Konkretionen. Dies kann als eine Folge des Zusammenwachsens der Skeletthohlräume durch Mineralneubildungen gedeutet werden.

Während die Eisenhydroxidkrusten unter dem Mikroskop amorph erscheinen, treten kompakte Aggregate auf, die undulös auslöschen und eine Doppelbrechung zeigen. Die symmetrische Anordnung nur wenig über die Oberfläche der Konkretionen herausragender Partien solcher Teilchen läßt vermuten, daß ihr Gerüst aus umgewandelten Kieselsäureskeletten besteht.

Die wahrscheinlich die Endstufe der Umwandlung bildenden Teilchen mit hoher Doppelbrechung sind sowohl von kristallinen Eisenmineralen, deren Entstehung aus den Eisenhydroxidkrusten in Betracht zu ziehen wäre, als auch von Karbonaten sicher zu unterscheiden. Goethit oder Lepidokrokit besitzen eine viel höhere Lichtbrechung. Karbonate treten nur in Profil 1 auf und zeigen hier einen völlig abweichenden Habitus. Gegen die Entstehung der Neubildungen aus leicht verwitterbaren Silikaten, wie z. B. Olivin spricht, daß diese in den noch ungefärbten Konkretionen nicht nachgewiesen werden können, und daß ihre Umwandlung nicht an das Vorliegen von Konkretionen gebunden ist.

Die hier dargestellten Befunde lassen weder eine genauere minera-

logische Bestimmung der Neubildungsprodukte zu, noch ermöglichen sie nähere Angaben über den Bildungsmechanismus.

Die Vermutung, daß es sich um eine Umwandlung der Kieselsäureskelette unter Beteiligung von Fe-, Al- und Mg-Ionen aus der Lösungsphase zu einem Reaktionsprodukt handelt, das in seinen optischen Eigenschaften Ähnlichkeit mit dem Mineral Iddingsit aufweist, ließe sich durch Bestimmung der Elementverteilung innerhalb der Minerale mit einer Elektronenmikrosonde weiter prüfen.

#### LITERATUR

1. Brümmer G.; 1968. Untersuchungen zur Genese der Marschen. Dissertation Kiel.
2. Fölster H., Kalk E.; 1967. Mineralogische Untersuchungen an tiefgründigen Verwitterungsdecken mit Hinweisen auf das unterschiedliche Verhalten von Feldspäten und Phyllosilikaten bei tiefgründiger und oberflächennaher Verwitterung. *Chemie d. Erde* 26, 3, 189-218.
3. Grundwaldt S.; 1969. Dissertation in Vorbereitung, Kiel.
4. Kalk E., Meyer B.; 1960. Progressive Bio-Opal Quarz-Umwandlung bei der Terra Fusca-Entstehung aus Kalkgestein. *Zeiss-Mitt.* 2, 3, 103-112.
5. Meyer B., Kalk E.; 1964. Verwitterungs-Mikromorphologie der Mineral-Spezies in Mitteleuropäischen Holozän-Böden aus Pleistozänen und Holozänen Lockersedimenten. *Soil Micromorphology*, Elsevier Publishing Company 109-129, Amsterdam.

### Microscopic demonstration of mineral formation in Fe-Si-concretions

#### Summary

Examining sand fractions (630-200 and 200-63  $\mu$ ) of calcareous and argillaceous marsh soils from the West coast of Schleswig-Holstein under the microscope numerous particles have been observed, which at first were considered to be biotites incrustated by iron hydroxide. However, in a further investigation they proved to be concretions of heterogeneous composition cemented by iron hydroxide. The  $A_h$  horizon of the calcareous soil contained up to 83% of the particles in the medium sand fraction and 63% in the fine sand fraction, whereas the  $G_0$  horizon of the argillaceous soil contained 53 and 56% respectively.

As compared to the occurrence of other minerals (quartz, feldspar, layer silicates, titanium oxides) microfossils consisting of optically amorphous silicic acid with well preserved framework structures were found to be the highly prevailing component.

Concretions accumulated in calcareous marsh soils consisted partly of still unincrustated carbonates. These as well as carbonate-free concretions of the argillaceous marsh soil exhibited yellow to brown colours of varying intensity in both transmitted and reflected light.

The mineralogical composition of isolated and mechanically prepared particles was determined. From optical investigations, electronmicrographs and X-ray diffraction it was concluded, that formation of minerals occurs in the contact zone between siliceous skeleton and iron oxide crust. Possibly the mineral formed is a hydrous Mg-Fe-Al-silicate.