

**Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V.
- DTTG 2004 -**



Band 10

**Beiträge zur Jahrestagung
Karlsruhe
19. bis 21. September 2004**

**Rolf Nüesch
Katja Emmerich
(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

Copyright © Deutsche Ton- und Tonmineralgruppe e.V.

Zu beziehen bei: Prof. Dr. J.-F. Wagner, Universität Trier, Fachbereich VI / Geologie,
D-54286 Trier

Druck: AZ Druck und Datentechnik GmbH, Heisinger Straße 14, D-87437
Kempten (Allgäu)

Umschlagfoto: © Monika Müller-Gmelin

ISSN 1432-7007

Vorwort

Die Jahrestagung 2004 der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V. findet in Karlsruhe vom 19. - 21. September zusammen mit der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft (DMG) statt. Die gemeinsame Tagung bietet beiden Gesellschaften die Möglichkeit der gegenseitigen Annäherung und Einblicke in die jeweiligen Fachgebiete zu gewinnen.

Einige der Teilnehmer sind bereits Mitglieder beider Gesellschaften. Wir hoffen, dass es nach der gemeinsamen Tagung noch mehr werden. Wir freuen uns außerdem über die Teilnahme von Mitgliedern der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, die mit der DTTG ihre Mitgliedschaft gegenseitig anerkannt hat.

Die gemeinsame Tagung bietet aber auch ein interessantes Programm, welches die bisherigen Möglichkeiten der DTTG erweitert und u.a. den Plenarvortrag "Feats of Clay" von Dennis Eberl (USGS Boulder, USA) ermöglicht. In den Symposien „Angewandte Mineralogie“, „Mineralogische Aspekte bei der Endlagerung“, „Nanomineralogie“ und „Mineralneubildungen in Böden und Sedimenten“ sind neben Beiträgen der DTTG-Mitglieder tonrelevante Arbeiten von DMG-Mitgliedern zu hören und zu sehen, die wir sehr begrüßen. Dies findet auch Ausdruck im vorliegenden 10. Band der Reihe "Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V.". Der Band beinhaltet neben den Beiträgen der DTTG-Mitglieder auch Kurzbeiträge von DMG-Mitgliedern und Abstracts, die ansonsten nur in den Berichten der DMG, Beihefte zum European Journal of Mineralogy, veröffentlicht worden wären. An dieser Stelle möchten wir der E. Schweizerbart'schen Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, sowie allen Autoren für Ihre Zustimmung danken, diese Beiträge auch in den Berichten der DTTG abdrucken zu dürfen.

Ein ganz besonderer Dank geht an Frau Angelika Gerdes und Frau Doreen Rapp, die uns tatkräftig bei der Erstellung der Berichte der DTTG 2004 unterstützt haben.

Die gemeinsame Tagung ist ein sichtbares Zeichen der angestrebten Öffnung der DTTG und der Adaptierung der sich verändernden Verhältnisse in der Mineralogie und damit auch rund um die Tone und Tonminerale, wie schon an der Jahrestagung in Limburg festgestellt wurde. Dies wird ermöglicht durch das Potenzial und das persönliche Engagement der an Tonen und Tonmineralen interessierten Gruppen und Mitarbeitern des Forschungszentrums Karlsruhe und des Instituts für Mineralogie und Geochemie der Universität Karlsruhe, welche die Veranstaltung ausrichten.

Wir wünschen allen Teilnehmern eine interessante und anregende Tagung und einen angenehmen Aufenthalt in Karlsruhe.

Karlsruhe, August 2004

Rolf Nüesch (Vorsitzender der DTTG) und Katja Emmerich

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	III
Nachruf auf Professor Dr. Karl Jasmund	1
<i>Kirill Aldushin, Guntram Jordan, Wolfgang W. Schmahl and Werner Rammensee</i> Swelling and dissolution of vermiculite studied in situ by hydrothermal AFM	7
<i>Arif Arifudin, Jochen Kolb and F. Michael Meyer</i> Chemical composition of biotite from the Batu Hijau copper-gold porphyry deposit, Indonesia; A hydrothermal fluid evaluation	8
<i>Darja Benne, Chloé Sooambar, Lubos Janko, Maurizio Prato, Dimitris Gournis und Petra Rudolf</i> Photoemissionsspektroskopische Untersuchungen an Fulleropyrrolidin-Tonen	9
<i>Muriel Bouby, Silvia Mihai, Torsten Schäfer, Eduardo Bolea and Horst Geckeis</i> Actinide interaction with clay colloids studied by AsymFFFF-ICP-MS	10
<i>Olaf Brockamp, Andreas Schlegel und Michael Zuther</i> Kristallchemie authigener Illite und Fluideinschlussinventar aus hydrothermal überprägten Beckensedimenten im Schwarzwald	11
<i>Edgar Dachs, Christian Bertoldi and Peter Appel</i> Heat capacity and entropy of chlinochlore and chamosite	13
<i>Stefan Dultz und Harald Behrens</i> Feldspatverwitterung in Böden aus Granit und Granitsaproliten: Charakterisierung der Poren und Mineralneubildungen	14
<i>Dennis Eberl</i> Feats of Clay: Applications of Three New Techniques in Clay Mineralogy	32
<i>Håkon Fischer, Peter G. Weidler and Andreas U. Gehring</i> Cu(II) associated with muscovite: An EPR study	38
<i>Michele Francis, Martin Fey and Freddie Ellis</i> Sepiolite formation in soils of the Namaqualand coastal plain, South Africa	39
<i>Frank Friedrich, Stefan Heissler, Werner Faubel, Rolf Nüesch und Peter G. Weidler</i> Raman Spektroskopie an Muskoviten	40
<i>Hartmut Gliemann, Thomas Koch, Jan Hörbach, Thomas Schimmel, Yu Mei, Alexander Wittemann, Geeta Sharma and Matthias Ballauff</i> Engineering the Interaction of Latex Spheres with Charged Surfaces I: AFM Investigation of Spherical Polyelectrolyte Brushes on Muscovite	41
<i>Doreen Rapp, Peter G. Weidler, Rolf Nüesch, Hartmut Gliemann, Thomas Schimmel, Yu Mei, Alexander Wittemann, Geeta Sharma and Matthias Ballauff</i> Engineering the Adsorption of Latex Spheres on Charged Surfaces II: Switching the Surface Charge by Adsorption of Layered Double Hydroxides on Muscovite	42
<i>Ali Gürel, Refik Kayali, Burhan Davarcioglu and Emin Çifçi</i> The Geology and Origin of Chlorite, Smectite, Illite and Palygorskite in the Messinian Alluvial Fan Deposits of Ulukisla Basin (Central Turkey)	43
<i>Markus Hauser-Fuhlberg, Rolf Nüesch und Marian Janek</i> Nanokomposite auf Kaolinitbasis	44

<i>Markus Hauser-Fuhlberg, Rolf Nüesch und Guido Link</i> Meta-Kaolinit aus Kaolinit mittels Anwendung von (Millimeter-) Mikrowellen	45
<i>Yan-Qin Ji, Leon Black, Peter G. Weidler and Marian Janek</i> Preparation of mesoporous nanostructured materials based on swellable layered clays	46
<i>Jörn Kasbohm, Roland Pusch und Karl-Heinz Henning</i> Short term experiments with different bentonites in saline solutions	47
<i>Stephan Kaufhold und Dirk Penner</i> Bewertung der Anwendbarkeit der SER-Methode zur Qualitätskontrolle von Westerwälder Tonen	48
<i>Martina Klinkenberg, Stephan Kaufhold, Reiner Dohrmann und Helge Stanjek</i> Identifizierung von Wyoming-Bentoniten durch FTIR	52
<i>Oleg Kovalev, Hermann Gies and Michael Fechtelkord</i> Ca-exchanged form of layered silicate RUB-18. Exchange process, thermal behaviour, NMR spectroscopy and structure	53
<i>Christian Marchel und Helge Stanjek</i> Origin and characteristics of a Molasse Bentonite at Bischofszell, Switzerland	54
<i>Lorenz P. Meier</i> Processing of nanoparticles for ceramics: A general discussion on tape casting as a case study	55
<i>Artur Meleshyn und Claus Bunnenberg</i> Zwischenschichtstruktur des HDPy ⁺ -belegten MX-80 Montmorillonits in Abhängigkeit vom Belegungsgrad: Monte Carlo Untersuchung	63
<i>Patrick H.J. Mercier and Denis G. Rancourt</i> Recent advances in layer silicate crystal chemistry	64
<i>Volker Metz, Hadas Ranaan, Heike Pieper, Dirk Bosbach and Jiwchar Ganor</i> Reactive surface area of dissolving smectite: Comparing BET- with AFM-derived proxies	65
<i>Rolf Nüesch und Dennis D. Eberl</i> Nano minerals induced aluminum corrosion	68
<i>Hossein Paidar, Jamal Tarrah und Keiwan Forghani</i> Untersuchung der Kaoline als Rohstoff in der Feuerfestindustrie	69
<i>Dirk Penner</i> Rheometrische Titration von Standard-Tondispersionen	74
<i>Heike Pieper, Thomas Fanghänel, Dirk Bosbach and Petra J. Panak</i> Incorporation of trivalent Actinides into the TOT-structure of clay minerals	79
<i>Ueli Schärli, Michael Plötze und Günter Kahr</i> Thermische Messungen an Bentonit	80
<i>Thomas Rabung, Marie Claire Pierret, Andreas Bauer, Horst Geckeis, Michael H. Bradbury and Bart Baeyens</i> Reactions of Eu(III)/Cm(III) at clay mineral surfaces - TRLFS studies and surface complexation modeling	85

<i>Denis G. Rancourt</i>	
Adventures in mineral physics: From environmental nanoparticles to meteoritic anti-Invar via layer silicate surprises	86
<i>Katherina Barbara Rüping, Reiner Dohrmann, Reinhold Jahn und Markus Kleber</i>	
Texturmessungen an Tonmineralen - Voraussetzung zur Fehlerminimierung bei der Quantifizierung in Texturpräparaten	87
<i>Torsten Seiffarth und Christian Kaps</i>	
Vergleichende Untersuchungen zum thermischen Verhalten von Na ⁺ - und NH ₄ ⁺ -belegten Bentoniten	88
<i>Gerd Steinle-Neumann, Przemek Dera and Robert Hyde</i>	
Layer shift phase transition in kaolins under pressure	90
<i>Jamal Tarrah, Hossein Paidar und Keiwan Forghani</i>	
Untersuchung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften von harzgebundenen Dolomiterzeugnissen mit unterschiedlichen Additivmaterialien	91
<i>Hoang Minh Thao, Le Thi Lai and Jörn Kasbohm</i>	
UV-protection creams: first results for substitution of non-natural additives by clay minerals	100
<i>Noel Thomas</i>	
Kristallchemische Ansätze zur Deutung der Röntgenbeugungsmuster von Tonen und Kaolinen	101
<i>Felicitas Wolters, Gerhard Lagaly and Katja Emmerich</i>	
Characterization and classification of smectites	102
<i>Annette Zeisig, Sonja Schöneich, Stephan Kaufhold, Reiner Dohrmann und Reinhold Jahn</i>	
Allophanreicher Ton - ein 'special clay' aus Ecuador	103
Autorenverzeichnis	104

Nachruf auf Professor Dr. Karl Jasmund



Prof. Dr. Karl Jasmund

Der Nestor der Tonmineralogie in Deutschland, Karl Jasmund, verstarb am 4. November 2003 in Köln im Alter von 90 Jahren. Er war der letzte deutsche Tonmineraloge nach Carl Wilhelm Correns (1893 - 1980), Ulrich Hofmann (1903 - 1986) und Walter Noll (1907 - 1987), der noch die Entwicklung von den Tonkolloiden zur modernen Erforschung der Tonminerale miterlebt und durch seine Forschung mitgestaltet hat.

Karl Jasmund wurde am 19. Januar 1913 in Hagenow in Mecklenburg geboren. Sein Vater, ein Kaufmann, ermöglichte ihm nach dem Besuch der Oberrealschule in Wismar trotz finanzieller Schwierigkeiten ab 1931 das Studium der Naturwissenschaften, für die sich Karl Jasmund schon früh begeisterte. Er studierte an der Universität Rostock und legte 1937 das Staatsexamen für das höhere Lehramt in den Fächern Chemie, Physik und Mathematik ab. Danach folgte das Studium der Mineralogie an den Universitäten Rostock, Wien, Marburg und Hamburg.

Karl Jasmund führte seine Doktorarbeit bei dem international anerkannten Sedimentologen, Mineralogen und Tonmineralogen Carl Wilhelm Correns an der Universität Rostock durch. Er bearbeitete ein Thema aus der Tonmineralogie über eine Kaolinlagerstätte bei Rönne auf Bornholm, mit der er 1939 promovierte. Die Tonminerale sollten Karl Jasmund seitdem ein Leben lang begleiten.

Karl Jasmund gehörte zur ersten Doktorandengeneration von Carl Wilhelm Correns in Rostock zusammen mit Helmut G. F. Winkler, Otto-Ernst Radczewski und Georg Nagelschmidt. Alle vier waren international bekannte und anerkannte Wissenschaftler. Correns folgte 1938 einem Ruf als Direktor des für ihn neu geschaffenen Sedimentpetrographischen Instituts in Göttingen und nahm seinen Doktoranden Karl Jasmund mit. 1942 wurde Correns auch Direktor des Mineralogischen Instituts.

Mit Kriegsbeginn wurde Karl Jasmund eingezogen und nahm bis 1943 an den Feldzügen in Frankreich und Russland, zuletzt als Leutnant der Reserve der Feldartillerie, teil. Sein Regimentskommandeur und Freund Major Gustav Angenheister hat nach 1950 in Göttingen Geologie und Geophysik studiert und war der spätere Ordinarius für Geophysik an der Ludwig-Maximilians-Universität München. Vor der Endkatastrophe wurde Karl Jasmund durch Carl Correns vom Einsatz an der Ostfront für kriegswichtige Forschungen reklamiert und nach Göttingen zurückgeholt. Ende 1943 wurde er als unabhkömmlich (u. k.) eingestuft und arbeitete bis Kriegsende als Assistent am Göttinger Institut. An diesem Institut wurden Untersuchungen für die Erdölindustrie durchgeführt, piezoelektrische Minerale und Glimmer synthetisiert, und an der Entwicklung von feuerfesten Baustoffen für Düsentriebwerke gearbeitet.

Nach Kriegsende, er war weiterhin Assistent, wurde Karl Jasmund immer mehr mit Unterrichts- und Verwaltungsaufgaben betraut. Er legte eine Habilitationsschrift über ein Thema der physikalisch-chemischen Mineralogie vor und erhielt 1952 die *venia legendi* für Mineralogie und Petrographie an der Universität Göttingen. In den Folgejahren hielt er nicht nur in Göttingen, sondern auch in Hannoversch-Münden Vorlesungen ab.

Im Jahre 1956 nahm Karl Jasmund den Ruf auf die Professur an das Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Köln an. Das Institut befand sich zu jener Zeit im ehemaligen Batterieturm (Mitte 19. Jh.) der Kölner Stadtbefestigung. Ein kreisförmig gebogener Allzweckraum, in dem Vorlesungen, Übungen und Seminare abgehalten wurden, in dem mikroskopiert, geforscht und diskutiert wurde, bot das Forum für das geistige Leben. Die dicken Mauern der Stadtbefestigung, deren Stärke die Quadratmeterzahl der Räume zusätzlich verkleinerte, förderten die Raumnot und konnte auf Veranlassung von Karl Jasmund durch den Ausbau des Dachgeschosses etwas gemildert werden. Jedoch war der Verkehr zwischen Erd- und Dachgeschoss, der über einer der Quarzstruktur entlehnten Wendeltreppe erfolgte, sehr lebhaft und nicht ungefährlich.

Karl Jasmund setzte mit großer Energie und Zielstrebigkeit einen Institutsneubau durch. Während der Zeit von 1965 bis 1967 stand er der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät als Dekan vor. Nach jahrelangen Vorarbeiten konnte das Mineralogische Institut 1967 in den Neubau einziehen. Damit erhielt Köln eines der modernsten und bestausgestatteten Mineralogischen Institute der Bundesrepublik, zur Pflege aller Zweige dieser Wissenschaft. Erstmals wurde auch eine Abteilung für Kristallographie eingerichtet. Ein besonderes Anliegen von Karl Jasmund war, eine mineralogische Sammlung zu schaffen, die der Öffentlichkeit zugänglich sein sollte. Köln, das bis 1798 ein Mineralienkabinett besaß, bekam wieder ein Mineralogisches Museum, das viele Besucher anzog. Dazu gehörte ein sehr schöner Garten, der nach den Plänen von Karl Jasmund mit besonderen Gesteinsplatten gestaltet wurde. Beim alljährlichen Sommerfest erfreuten sich die Mitarbeiter des Mineralogischen Instituts über die schöne Gartenanlage, die mit einem Springbrunnen ausgestattet war.

Die wissenschaftlichen Interessen und Leistungen von Karl Jasmund wurden durch den akademischen Lehrer Carl Correns gelegt und gefördert, so dass die Dissertation sich auf dem Gebiet der Mineralogie und Petrographie der Tonminerale (Kaolinite) bewegte, wobei die Röntgenographie dieser kolloidalen Materialien eine besondere Rolle spielte. Die früher als vorwiegend amorph angesehene Tonsubstanz konnten durch röntgenographische Untersuchungen als ein mehr oder weniger komplexes Gemisch definierter Phyllosilicate identifiziert werden, ein Verfahren, welches zu Beginn von Jasmunds Doktorarbeit noch in den Kinderschuhen steckte. Karl Jasmund erkannte, dass ein weiterer Fortschritt in der Tonmineralogie durch den Ausbau der Methoden und ihre Adaptierung die speziellen Probleme der Tone und Tonminerale verbessern könnte.

Karl Jasmund entwickelte eine Texturkamera für die Röntgenanalyse von Tonmineralen die es erlaubte, die texturbedingten (001)-Reflexe der blättchenförmigen (plättchenförmigen) Tonminerale in nur wenigen Minuten zu identifizieren. Diese Kamera wird heute als

Jasmund-Kamera bezeichnet und erlaubte damals den Tonmineralogen einen großen Umsatz bei der Untersuchung von Tonmineralen gegenüber den käuflichen Debye-Scherrer-Kameras.

Die vielfältigen neuen Erkenntnisse auf dem Gebiet der Tonminerale wurden 1951 in einer Monographie über die silicatischen Tonminerale niedergelegt, welche 1955 bereits in zweiter Auflage erschien. Zu einer weiteren Auflage kam es nicht, da Karl Jasmund befürchtete, dadurch von den Aufgaben, die ihm das Institut und das Umsorgen der Schüler und Mitarbeiter stellten, zu sehr abgehalten zu werden. Jedoch konnten Karl Jasmund als Pensionär und Gerhard Lagaly als Herausgeber mit eigenen Beiträgen, 1993 ein modernes Buch über Tonminerale und Tone herausbringen.

Weitere Forschungstätigkeit entwickelte Karl Jasmund in der Frage der Mineralbildung im unter- und überkritischen Bereich wässriger Lösungen. Bereits in seiner Habilitationsschrift hatte er sich mit der Löslichkeit von Kaliumchlorid in überkritisch erhitztem Wasser beschäftigt. Spätere Untersuchungen bezogen sich auf das thermodynamische Verhalten von Quarz- und Kieselsäuremodifikationen unter ähnlichen Bedingungen.

Weiterhin beschäftigte sich Karl Jasmund mit dem großen und weitverzweigten Arbeitsgebieten der physikalisch-chemischen Untersuchung der Phasenbeziehung und Phasengleichgewichte in silicatischen Systemen bei hohen Drucken und Temperaturen (Hochdruckpetrologie). Das experimentell sehr aufwendige Gebiet wurde vorwiegend in den USA betrieben; Karl Jasmund war Vorreiter in Deutschland. Sein Mitarbeiter Hans-Adolf Seck ging in die USA zu O. F. Tuttle und P. J. Wyllie (Pennsylvania State University), um die neuesten Methoden kennen zu lernen und dort erste Forschungsarbeiten durchzuführen. Im Kölner Institut wurde ein Hochdrucksynthese-Labor mit den nötigen Schutzvorrichtungen eingerichtet. Früchte des Bemühens waren Arbeiten über Amphibole, Granate und Feldspäte. Dieses Gebiet wurde von Karl Jasmund den Schülern überlassen, die akademisch weiterarbeiteten und an der Hochschule einen Platz fanden.

Die Berufung nach Köln eröffnete aber auch für Karl Jasmund neue Wege. Er sah es als selbstverständlich an, sich auch regionalen Aufgaben im weiteren und engeren Raum um Köln zu widmen. Dazu boten sich besonders der magmatische Komplex des Siebengebirges, die Vulkanit-Provinz des Westerwaldes und die vulkanische Eifel an. Wurden anfangs noch Sedimente und der Mineralbestand pyroklastischer Gesteine untersucht, so trat nach und nach die Phasenanalyse magmatischer und metamorpher Paragenesen an die Stelle der Sedimentuntersuchung. Die Ergebnisse führten zu neuen Erkenntnissen in der Genese der magmetischen Gesteine. In Kalkstein-Einschlüssen aus der Tephrit-Lava des Ettringer Bellerberges bei Mayen (Eifel) wurde ein neues Mineral entdeckt, das Ca-Aluminat Mayenit ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$). Brownmillerit ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$), als Nebenbestand in feuerfesten basischen Produkten (z. B. gebrannten Dolomit) bekannt, wurde von Karl Jasmund auch in natürlichen Gesteinen entdeckt (Prof. Köster, pers. Mitteilung). Im Jahre 1969 fand Dr. G. Hentschel ein weiteres neues Mineral, dem er den Namen Jasmundite (Hentschel et al., 1983) ($\text{Ca}_{11}(\text{SiO}_4)_4\text{O}_2\text{S}$) gab.

Wo auch immer reizvolle Objekte und Fragestellungen auftraten, die mit dem damaligen beschränkten Instrumentarium des Instituts untersucht werden konnten, wurden Studien gestartet. Besonders wurden dabei geochemische Arbeiten durchgeführt, wie z. B. die Untersuchung der basaltischen Gesteine in der Umgegend von Daun (Eifel). Geochemische Forschung in ihren verschiedensten Versionen zieht sich wie ein roter Faden durch die Arbeiten des Institutes. So wurden auch experimentelle Beiträge wie z. B. zur Boranreicherung in Illiten oder zur Verteilung der Bleiionen in Kali-Feldspäten geliefert.

Hentschel, G., Dent Glasser, L.S., and Lee, C.K. (1983) Jasmundite, $\text{Ca}_{22}(\text{SiO}_4)_8\text{O}_4\text{S}_2$, a new mineral. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, **8**, 337-342.

Aber das Gebiet der Tonmineralogie trat bei Karl Jasmund immer wieder hervor. Es genügte ihm nicht, nur im alten, gewissermaßen klassisch gewordenen Rahmen zu forschen. Er war bestrebt, methodisch neue Wege zu gehen und die Probleme durch Einsatz modernster physikalisch-chemischer und kolloid-chemischer Methoden zu durchleuchten. Die kolloidalen Eigenschaften der Tonminerale interessierten Karl Jasmund ein Leben lang. Er holte Friedemann Freund von Göttingen nach Köln, der grundlegende Arbeiten und wichtige Fragen der Dehydroxylierung von Hydroxyden und Hydroxosilicaten in neue Blickpunkte rückte.

Zu seinen weiteren interessanten Arbeiten gehörten auch die Steinverwitterungen des Kölner Doms, ein Gebiet mit dem sich u. a. auch schon der Kolloidwissenschaftler Raphael Eduard Liesegang in den 19(10)er Jahren beschäftigt hat.

Nach der Emeritierung 1980 war Karl Jasmund weiterhin tätig. Er widmete sich verstärkt den Allophanen, jenem Gebiet der Tonkolloide, das ihn immer wieder fesselte und er gerne noch aufklären wollte. Mit Geduld verbrachte er viel Zeit am Raster-Elektronenmikroskop, welches er ausgezeichnet beherrschte. Leider sind ein Großteil der Ergebnisse nicht mehr publiziert worden.

Die Zusammenarbeit mit anderen Kollegen im In- und Ausland, aber auch die Erhaltung und Koordinierung der deutschen Tonmineralforschung führte zu der von der DFG unterstützten Arbeitsgemeinschaft Tonminerale, deren Vorsitz und Koordination Karl Jasmund bereitwillig von 1969 bis 1973 übernahm. Aus dieser Arbeitsgemeinschaft heraus wurde 1972 in Kiel die Deutsche Ton- und Tonmineralgruppe e.V. (DTTG) gegründet. Diese Vereinigung vergibt seit 1989 den Karl-Jasmund-Preis, der geschaffen wurde, um das Interesse jüngerer Mitarbeiter an der tonmineralogischen Forschung zu fördern.

Im Jahre 1981 wurde Karl Jasmund zum Ehrenmitglied der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft ernannt. Anlässlich seines 70. Geburtstages wurde er durch die Universität Köln Ende Januar 1983 mit einem Festkolloquium geehrt, wobei Karl Jasmund von der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft die Abraham-Gottlob-Werner-Medaille für hervorragende wissenschaftliche Leistungen erhielt. Karl Jasmund zeichnete Zielstrebigkeit und Entschlossenheit im Verfolgen der Ziele aus. Er hat nie einen Plan aufgegeben, höchstens den Weg einmal anders genommen oder den Zeitplan geändert. Hier kam wohl der Norddeutsche durch, der mit Ernst seine Aufgaben anpackt und zu Ende führt.

Im November 1999 konnten Karl Jasmund und seine Ehefrau noch das Fest der Diamanten Hochzeit begehen. Nach seinem 87. Geburtstag im Jahr 2000 wurde plötzlich sein arbeitsreiches Leben, das immer noch von seiner Wissenschaft geprägt war, verändert. Die Folgen mehrerer Operationen hinterließen Spuren, die nicht mehr ein normales Leben in der vertrauten Umgebung ermöglichten. Seit Juli 2000 verbrachte Karl Jasmund seinen Lebensabend in einem Pflegeheim, umsorgt von seiner Tochter Gunhild. Seine Frau war wenige Monate vor ihm verstorben.

Karl Jasmund bleibt uns allen, die ihn kannten, als bescheidener und liebenswerter Mensch in Erinnerung.

Klaus Beneke
Gerhard Lagaly
Institut für Anorganische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität Kiel
Olshausenstr. 40
D-24098 Kiel

Publikationsliste von Karl Jasmund (soweit ermittelt)

- Jasmund, K. (1940) Über den Mineralbestand einiger Kaoline unter besonderer Berücksichtigung der kolloiden Größenordnung. *Chemie der Erde*, **12**, 508-535.
- Correns, C.W., Mosebach, R., Schneiderhöhn, P., Winkler, H., Koritnig, S., and Jasmund, K. (1948) Sedimentation minerals (in German). *FIAT Review of German Science, Geophysics, Part I*, 179-234.
- Correns, C.W., Mosebach, R., Schneiderhöhn, P., Winkler, H., Koritnig, S., and Jasmund, K. (1948) Sedimentation minerals (in German). *Petrography*, 179-234.
- Jasmund, K. (1948) Separation and determination of colloidal particle sizes with a continuous centrifuge (in German). *Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrologie*, **1**, 341-380.
- Jasmund, K. (1950) Die silikatischen Tonminerale. *Angewandte Chemie*, **62**, 181-182.
- Jasmund, K. (1950) Photographs of oriented platy minerals of submicroscopic size in a Debye-Scherrer camera (in German). *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 63-72.
- Jasmund, K. (1951) Die silikatischen Tonminerale. Verlag Chemie, Weinheim, 142.
- Jasmund, K. (1951) Über den röntgenographischen Nachweis der Tonminerale. *Angewandte Chemie*, **63**, 49.
- Kraume, E. and Jasmund, K. (1951) Tuffaceous layers of the Rammels mountains in Goslar. *Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrologie*, **2**, 443-454.
- Jasmund, K. (1953) Solubility of potassium chloride in the gas phase of super-critical water (in German). *Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrologie*, **3**, 380-405.
- Jasmund, K. (1955) Die silikatischen Tonminerale. Verlag Chemie, Weinheim, 192.
- Jasmund, K. (1955) Special problems dealing with the separation of colloidal fractions of varying grain size in clays and an appropriate method of granulometric analysis. *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar*, **77**, 349-370.
- Jasmund, K. (1956) Eine Texturkamera zur schnellen Bestimmung von blättchenförmigen Tonmineralen. *Naturwissenschaften*, **43**, 275.
- Jasmund, K. (1956) X-ray study of clays with a Guinier camera. *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar*, **78**, 156-170.
- Jasmund, K. (1958) Thermodynamic behavior of quartz and other forms of silica in pure water at elevated temperatures and pressures with conclusion on their mechanism of solution. A discussion. *The Journal of Geology*, **66**, 595-596.
- Jasmund, K. and Riedel, D. (1961) The clayey cementing material of the main Bunt sandstone of the northern Eifel. *Bulletin of the Geological Institutions of the University of Uppsala*, **40**, 247-257.
- Jasmund, K. and Hentschel, G. (1964) Seltene Mineralparagenesen in den Kalksteineinschlüssen der Lava des Ettringer Bellerberges bei Mayen (Eifel). *Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrologie*, **10**, 296-314.
- Jasmund, K. and Seek, H.A. (1964) Geochemical research on ejecta ("gleesites") of the Laacher Lake region (in German). *Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrologie*, **10**, 275-295.
- Jasmund, K. and Schreiber, T. (1965) Geochemical and petrographic investigations of basaltic rocks of Eifel from the environment of Daun (in German). *Chemie der Erde*, **24**, 27-66.
- Jasmund, K. und Lange, H. (1966) Adsorption und Selektivität an Na-, K-, Ca-Kaoliniten und K-, Ca-Montmorilloniten mit radioaktiv markiertem Rubidium, Cäsium und Kobalt. *Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen*, **1605**, 3-53.
- Jasmund, K., Riedel, D., und Keddeinis, K. (1969) Neubildung von leistenförmigem Illit und von Dickit bei der Zersetzung des Muskovits in Sandstein. *International Clay Conference*, Tokyo, 493-500.
- Jasmund, K. und Sylla, H.M. (1970) Synthese von Eisenchrysotil. *Naturwissenschaften*, **57**, 494-495.
- Jasmund, K. und Sylla, H.M. (1971) Synthesis of magnesium and nickel antigorite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **34**, 84-86.
- Jasmund, K. and Seck, H.A. (1972) Partition of elements in coexisting feldspars as determined by experiment and in trachytic rocks. *International Geological Congress 24th session*, 78-84.
- Jasmund, K. and Schäfer, R. (1972) Experimental determination of the pressure-temperature stability range in tremolite-tschermakite solid solutions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **34**, 101-115.

- Jasmund, K. and Sylla, H.M. (1972) Synthesis of magnesium and nickel antigorite. Correction. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **34**, 346.
- Jasmund, K. and Lindner, B. (1973) Experiments on the fixation of boron by clay minerals. *Proceedings of the International Clay Conference (1972)*, Madrid, 399-413.
- Jasmund, K. (1976) Tonmineralogie: Bericht über ein von 1968 bis 1973 gefördertes Schwerpunktprogramm. Forschungsbericht / Deutsche Forschungsgemeinschaft, Harald Boldt Verlag KG, Boppard, 147.
- Jasmund, K., Sylla, H.M., and Freund, F. (1976) Solid solution in synthetic serpentine phases. *Proceedings of the International Clay Conference (1975)*, New Mexico, 267-274.
- Otsuka, R., Shinoda, S., and Jasmund, K. (1976) Scanning electron microscopic studies of new formations on the surface of olivine after hydrothermal treatment. *Memoirs of the School of Science and Engineering*, **40**, 79 - 105.
- Jasmund, K. (1991) Von den Tonkolloiden zu den Tonmineralen. *Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V.*, **1**, Tagung der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe (1989), Gießen, 11-20.
- Jasmund, K. (1993) Bildung und Umbildung von Tonmineralen in *Tonminerale und Tone*. Jasmund, K. und Lagaly, G. (Hrsg.), Steinkopff Verlag, Darmstadt, 168-192.
- Jasmund, K. und Lagaly, G. (1993) *Tonminerale und Tone*. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 490.

Sepiolite formation in soils of the Namaqualand coastal plain, South Africa

Allready published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Michele Francis, Martin Fey and Freddie Ellis

Department of Soil Science, Faculty of Agricultural and Forestry Sciences, University of Stellenbosch

The Namaqualand coastal plain on the west coast of South Africa has a unique combination of aridity (winter rainfall ≈ 150 mm), maritime influence (frequent salt-laden fogs), and unspoilt Succulent Karoo flora of such exceptional species richness and endemism that it is considered one of the world's biodiversity hotspots. This study found that sepiolite ($\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) forms a significant part of the clay fraction of hardpans and calcareous aridisols in the area. This fits the sepiolite-palygorskite spatial distribution found by Singer et al. (1995). The genesis and distribution of palygorskite and sepiolite is likely to be related to Mg, Al and Si contents (Jones and Galan, 1988), with the dominance of sepiolite over palygorskite in coastal areas favoured by the high Mg levels associated with marine aerosols (Singer et al., 1995). The occurrence of sepiolite in soils, especially as a dominant mineral, is generally reported to be rare (Singer, 2002). By contrast it is common in arid-region lake sediments (Singer, 2002), precipitated during evaporative concentration. In the Namaqualand soils there is evidence for extensive lateral water movement, suggesting that the permeable upper solum constitutes a shallow ephemeral aquifer, and could be considered a pedogenic analogue of the arid lake environments in which sepiolite typically forms. Macroscopically, Namaqualand soils contain many of the minerals associated with evaporites (calcite, gypsum, halite). The chemical evolution of the soil solution and clay mineral genesis may therefore be considered in the same terms as the geochemical evolution of closed-basin brines, using a model such as the Hardie-Eugster model. Soilsolution composition was studied by analysing equilibrated saturated-paste extracts for pH, Mg, Si and other major ions. PHREEQC software was used to calculate ion activities and mineral saturation-indices, providing confirmation of a probable quartz-sepiolite equilibrium controlling the levels of soluble Si and Mg.

Jones, B.F. and Galan, E. (1988) Sepiolite and palygorskite in *Hydrous Phyllosilicates. Reviews in Mineralogy*. Bailey, S.W. (ed.), Mineralogical Society of America, Washington DC, 631 - 674.

Singer, A. (2002) Palygorskite and sepiolite in *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. Soil Science Society of America Book Series, Madison, Wisconsin, USA, 555 - 583.

Singer, A., Kirsten, W., and Böhmann, C. (1995) Fibrous clay minerals in the soils of Namaqualand, South Africa: characteristics and formation. *Geoderma*, **66**, 43 - 70.

Raman Spektroskopie an Muskoviten

Bereits erschienen in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Frank Friedrich¹, Stefan Heissler², Werner Faubel², Rolf Nüesch¹ und Peter G. Weidler¹

1) *Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe*

2) *Institut für Instrumentelle Analytik, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe*

Als komplementäre Methode zur Infrarot Spektroskopie liefert die Raman Spektroskopie (Raman and Krishnan, 1928) zusätzliche Informationen über die Struktur chemischer (besonders organischer) Verbindungen. Der Einsatz von FT-Raman Spektrometern ermöglichte in den letzten Jahren zunehmend auch die Untersuchung von Mineralen und anorganischen Werkstoffen (Hendra et al., 1991). Allerdings können die Spektren dieser Substanzen, aufgrund der geringen Intensität der Raman Banden häufig von Störeinflüssen verfälscht und überlagert werden, so dass eine Auswertung unmöglich gemacht wird.

Unsere Untersuchungen an Muskovit Pulvern und Einkristallen zeigen im Gegensatz zu McKeown et al. (1999) einen starken Einfluss von Fluoreszenz und thermischem Untergrund auf die Spektren (Varetti and Baran, 1994). Dieser ist sehr von der Probenpräparation abhängig. Den größten Einfluss auf die Qualität der Spektren hat dabei die Korngröße der Kristalle. Während an großen Einkristallen sehr klare Spektren ohne störenden Untergrund erzielt werden konnten, ergaben Pulvermessungen reine Fluoreszenzspektren ohne auswertbare Banden. Dabei kommt es offensichtlich zu starken Wechselwirkungen zwischen dem Probenmaterial und den Probenhaltern, so dass sowohl von einem Einfluss der chemische Zusammensetzung als auch der Oberflächenbeschaffenheit der Probenhalter ausgegangen werden kann. Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) Messungen der Muskovite auf Aluminium und Gold Spiegeln sowie auf Aluminiumplatten unterschiedlicher Rauigkeiten zeigen die Intensitätsveränderungen dieser Effekte deutlich.

Mit der Untersuchung und Interpretation dieser Störeinflüsse werden daher Möglichkeiten zur Optimierung der Raman Methode aufgezeigt, und zur Aufnahme auswertbarer Raman Spektren speziell für Glimmer Minerale.

Hendra, P., Jones, C., and Warnes, G. (1991) Fourier Transform Raman Spectroscopy: Instrumentation and chemical applications. Horwood, New York, 311.

McKeown, D.A., Bell, M.I., and Etz, E.S. (1999) Vibrational analysis of the dioctahedral mica muscovite-2M₁. *American Mineralogist*, **84**, 1041.

Raman, C.V. and Krishnan, K.S. (1928) A new type of secondary radiation. *Nature*, **121**, 501.

Varetti, E.L. and Baran, E.J. (1994) Raman or fluorescence spectra? About the use of FT-Raman techniques on inorganic compounds. *Applied Spectroscopy*, **48**, 1028.

Engineering the Interaction of Latex Spheres with Charged Surfaces I: AFM Investigation of Spherical Polyelectrolyte Brushes on Muscovite

Allready published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Hartmut Gliemann¹, Thomas Koch¹, Jan Hörbach², Thomas Schimmel^{1,2}, Yu Mei², Alexander Wittemann³, Geeta Sharma³ and Matthias Ballauff³

1) *Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, D-76021 Karlsruhe, Germany*

2) *Institut für Angewandte Physik, Universität Karlsruhe, D-76128 Karlsruhe, Germany*

3) *Institut für Physikalische Chemie I, Universität Bayreuth, D-95447 Bayreuth, Germany*

Polymer nanoparticles are of increasing interest as basis for technical products like coatings or paints as well as for biological and medical purposes. As all these applications are based on the adsorption of the particles on organic or inorganic surfaces it is necessary to investigate and to control the particle-surface interaction. This may be achieved not only directly e.g. by tailoring the functionality of the particles and / or the substrate but also indirectly by choosing optimal adsorption conditions (e.g. ionic strength of the dispersion). In this presentation we show how the adsorption behaviour of spherical core-shell polymer particles - so-called spherical polyelectrolyte brushes (SPB) - on a negatively charged mica surface can be controlled by changing the charge of the particle shell material. Investigations were carried out with an Atomic Force Microscope (AFM) operated in the intermittent contact mode (Mei et al., 2003). Two types of SPB were synthesized for this study by photoemulsion polymerization using the grafting-from technique (Mei et al., 2003): 1) Negatively charged SPB consisting of a poly(styrene) core (core diameter: 140 nm) onto which linear polyelectrolyte chains of poly(styrene sulfonic acid) are affixed and 2) positively charged SPB consisting of cationic polyelectrolyte chains of (poly((2-acryloyl)ethyl)trimethylammonium chloride) grafted from a poly(styrene) core with a core diameter of 90 nm. AFM topography images of anionic SPB dried on freshly cleaved mica show regular, twodimensional and densely packed particle arrays. Using the SPB with the opposite charge (cationic SPB) and keeping all other experimental parameters constant a two-dimensional network-like particle arrangement is observed on the mica surface. In the case of the cationic SPB a corona around the particles is visible in AFM phase images which may be an indication to the positively charged brush material spread on the negatively charged mica surface (Mei et al., 2003). As an indirect influence in the adsorption behaviour of the latices the ionic strength of the dispersion was changed. In-situ AFM investigation of adsorbed cationic SPB show that particle desorption takes place when the ion concentration of the suspension is increased.

Mei, Y., Wittemann, A., Sharma, G., Ballauff, M., Gliemann, H., Koch, T., Hörbach, J., and Schimmel, T. (2003) Engineering the Interaction of Latex Spheres with Charged Surfaces: AFM Investigations of Spherical Polyelectrolyte Brushes on Mica. *Macromolecules*, **36**, 3452-3456.

Engineering the Adsorption of Latex Spheres on Charged Surfaces II: Switching the Surface Charge by Adsorption of Layered Double Hydroxides on Muscovite

Allready published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Doreen Rapp¹, Peter G. Weidler¹, Rolf Nüesch¹, Hartmut Gliemann², Thomas Schimmel², Yu Mei³, Alexander Wittemann³, Geeta Sharma³ and Matthias Ballauff³

1) ITC-WGT, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, D-76021 Karlsruhe, Germany

2) Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, D-76021 Karlsruhe, Germany

3) Polymer-Institut, Universität Karlsruhe, D-76128 Karlsruhe, Germany

Layered Double Hydroxides (LDH) are widely used in various fields of technology and medicine. LDH are rare in nature but easy to synthesize in the laboratory thus increasing the interest in this group of minerals. To describe the chemical composition the general formula $[M_{1-x}^{z+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{b+}[A_{b/n}^{n-}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$, where M=metal, A=interlayer anion and $b=x$ or $2x-1$ for $z=2$ or 1 , respectively, is used. Because of their positive layer charge LDH can be used to modify negatively charged surfaces or to adsorb negatively charged particles (e.g. polymer particles).

Polymer nanoparticles are of increasing interest as basis for technical products like coatings or paints as well as for biological and medical purposes. As all these applications are based on the adsorption of the particles on organic or inorganic surfaces it is necessary to investigate and to control the particle-surface interaction. This may be achieved by tailoring the functionality of the particles and / or by chemical modification of the substrate.

Aim of this work was the investigation of the adsorption behavior of anionic spherical core-shell polymer particles - so-called anionic spherical polyelectrolyte brushes (SPB) - on different charged inorganic surfaces. The polymer particles consist of a polystyrene core on which negatively charged polyelectrolyte chains are grafted on the particle surface. As negatively charged substrate we used freshly cleaved muscovite. AFM investigations of anionic SPB adsorbed on muscovite showed the formation of a densely packed particle layer with a twodimensional long-range order. By the adsorption of LDH on muscovite the surface charge of the substrate was switched from negative to positive. AFM investigations showed strong interactions between LDH particles and the muscovite surface. So it is possible by gradual increasing the force exerted on the surface by the AFM tip to cut the LDH particles without removing them from the surface. On this modified surface anionic SPB adsorb as single particles. This adsorption behavior is comparable to that of cationic SPB on freshly cleaved muscovite studied by Mei et al. (2003), where the counter ion release force is supposed to be responsible for the strong interaction between the SPB and the surface.

Mei, Y., Wittemann, A., Sharma, G., Ballauff, M., Gliemann, H., Koch, T., Hörbach, J., and Schimmel, T. (2003) Engineering the Interaction of Latex Spheres with Charged Surfaces: AFM Investigations of Spherical Polyelectrolyte Brushes on Mica. *Macromolecules*, **36**, 3452-3456.

The Geology and Origin of Chlorite, Smectite, Illite and Palygorskite in the Messinian Alluvial Fan Deposits of Ulukisla Basin (Central Turkey)

Allready published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Ali Gürel¹, Refik Kayali², Burhan Davarcioglu² and Emin Çifçi²

1) *Department of Geology Engineering, Nigde University, 51200 Nigde, Turkey*

2) *Department of Physics, Nigde University, 51200 Nigde, Turkey*

Messinian alluvial fan sediments, the so-called Kizilbayir Formation of northern Ulukisla (Central Turkey) consist of conglomerate, sandstone, claystone, and dolomite (Oktay, 1982). Dolomite is white or beige-cream colored and fine grained. Conglomerate, sandstone and claystone are typical with red colors. Red claystones cropping out at the lower part of the sequence is alternated with sandstone and lenses of conglomerate. Dolomite is observed only at the top of the profile.

The alluvial fan sediments are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and inductively coupled plasma (ICP).

The most significant results are as follows: (1) Feldspar, quartz, calcite, and dolomite minerals are dominant in the study area. They are accompanied by chlorite, smectite, illite and palygorskite; (2) SEM studies indicated that calcite and dolomite are hexagonal and rhombic crystal types. The minerals show meniscus type cement which characterizes a vadose zone. Cement is mainly calcite and occurs as fine- and coarse-grained calcite; (3) Chlorite, smectite, and illite are products of alteration of the underlying Güney Formation and then transported by the local streams into the Kizilbayir Formation, thus these are considered as reworked materials; (4) Authigenic palygorskite is as a result of the calcretion of carbonate units in alkaline conditions, high Si and Mg activity and low Al (Karatas and Kadir, 1998); (5) Paragenesis and textural features of the minerals of the alluvial fan sediments determined in the study area indicate that precipitation should have been occurred due to climate fluctuations ranging from arid, semi arid to wet conditions. Key words: Ulukýsla basin-Central Turkey, Messinian, Kizilbayir Formation, alluvial fan sediments, clay minerals Acknowledgement. This project is fully funded by Tubitak (The Scientific and Technical Research Council of Turkey; Project No: YDABAG 101Y067).

Karatas, Z. and Kadir, S. (1998) Mineralogical and genetic relationship between carbonate and sepiolite-palygorskite formation in the Neogen lacustrine Konya basin, Turkey. *Carbonate and Evaporites*, **13**, 198 - 206.

Oktay, F.Y. (1982) Ulukýsla ve çevresinin stratigrafisi ve jeolojik evrimi (Stratigraphy and Geological Evolution of Ulukýsla and its surrounding area). *Bulletin of the Geological Society of Turkey*, **25**, 15 - 24.

Nanokomposite auf Kaolinitbasis

Bereits erschienen in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Markus Hauser-Fuhlberg, Rolf Nüesch und Marian Janek

ITC-WGT, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe

Um das Einsatzgebiet für Kaoline zu erweitern, werden neuartige Tonmineral-Polymer-Nanokomposite auf der Basis von Kaoliniten entwickelt. Für die Entwicklung von Schichtsilicat-Polymer-Nanokompositen mit Tonmineralen der Smectit-Familie müssen diese neben einer Aktivierung (Kationenaustausch) mit einem Compatibilisier modifiziert werden. Dies dient dem Ausgleich der Schichtladung sowie zur Hydrophobierung. In den gebräuchlichsten Verfahren kommen hier tertiäre Amine zum Einsatz (Ross and Kaizerman, 2000). Kaolinit, ein Zweischichttonmineral, das keine Oberflächenladungen besitzt, wird schon seit Jahrzehnten als Füllstoff in der Kunststoffindustrie eingesetzt. Für einen erweiterten Einsatz wird die Oberfläche der Oktaederschicht des Kaolinitis derart modifiziert, dass die basalen Hydroxylgruppen Ankerplätze für Polymere bieten. Die Polymere sollen durch kovalente Bindungen an die Oberfläche der Schichtpakete gekoppelt werden. Diese Koppelung mit den Matrixpolymeren bietet vielfältige Verbesserungen von Produkteigenschaften der Kunststoffe. Die Weiterentwicklung der Beschichtungstechnologie hat die Erhöhung der Bindungsstärke zwischen der Mineraloberfläche und dem Matrixpolymer zum Ziel. Für die Modifizierung der Oktaederschichtflächen zu den Zwischenschichten werden im Kaolinit primär polare Moleküle mit ausgeprägter Neigung zur Wasserstoffbrückenbildung eingelagert. Die Einlagerung von Alkali-Acetaten bewirkt im Kaolinit eine Erhöhung des Basis-Schichtabstands und dient somit als "Türöffner". Diese Öffnung der Zwischenschichten erlaubt im nächsten Behandlungsschritt die Einlagerung von wasserstoffbrückenbildenden Monomeren. Durch eine zusätzliche Einlagerung von sogenannten Initiator-molekülen können im Zwischenschichttraum definierte Polymerisationsreaktionen durchgeführt werden. Die eingelagerten Moleküle erlaubt die Gestaltung sowohl von Kaolinit-Polymer- als auch von Polymer-Polymer-Verbindungen.

Ross, M. and Kaizerman, J. (2000) Smectite clay / organic chemical / polymer compositions useful as nanocomposites. *EP 1055706*.

Meta-Kaolinit aus Kaolinit mittels Anwendung von (Millimeter-) Mikrowellen

Bereits erschienen in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Markus Hauser-Fuhlberg¹, Rolf Nüesch¹ und Guido Link²

1) ITC-WGT, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe

2) Institut für Hochfrequenz- und Mikrowellentechnik, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe

e-mail: Markus.Hauser@itc-wgt.fzk.de

In geeigneter Weise vorbehandelte Kaoline oder Kaolinit Tonminerale werden mit Mikrowellen hoher Leistung bestrahlt, um erwünschte Reaktionen zu beschleunigen. Durch die Anwendung der Mikrowellen erreicht man eine instantane, volumetrische Erwärmung des Materials. Dies liefert insbesondere bei Pulvermaterialien, die sich in der Regel durch eine schlechte Wärmeleitfähigkeit auszeichnen, verfahrenstechnische Vorteile. Durch die Möglichkeit einer schnelleren Prozessführung kann nicht nur Zeit sondern auch Energie eingespart werden. Darüber hinaus wirkt sich das selektive Heizen von stärker Mikrowellen absorbierenden, funktionellen Gruppen positiv auf das Ergebnis aus. So führt eine gezielte, selektive Energieabsorption in den Zwischenschichten zu einer beschleunigten Dehydroxilierung von Kaoliniten. Je nach Absorptionseigenschaften bzw. der Menge des zu behandelnden Materials ist eine geeignete Mikrowellenfrequenz zu wählen. Mit zunehmenden dielektrischen Verlusten, d.h. mit abnehmender Eindringtiefe der Mikrowellen bzw. mit größer werdenden Volumina ist eine größere Wellenlänge, d.h. eine niedrigere Mikrowellenfrequenz für den Prozess günstiger. Die Mikrowellenfrequenz sollte aber in einem der Frequenzbänder liegen die für industrielle Anwendungen freigegeben sind (ISM Frequenzen).

Konventionelle Heizung funktioniert über Wärmestrahlung. Die Eindringtiefe in Pulver ist nur sehr gering, d.h. die Wärme gelangt von der Oberfläche in das Materialvolumen über einen Wärmeleitungsprozess, der für Pulvermaterialien sehr zeitintensiv ist. Aus diesem Grund werden unter anderem für konventionelle Heizverfahren Prozesse im Drehrohrofen bzw. im Wirbelschichtreaktor vorgeschlagen.

Bei bekannten Heizverfahren müssen Temperaturen zwischen 850 °C bis 950 °C gefahren werden, um die vollständige Umsetzung von Kaolinit zu Meta-Kaolinit zu gewährleisten. Die Umsetzung in der Mikrowelle erfolgt bei 600 °C, da die notwendige Dehydroxilierungstemperatur direkt an den zu entfernenden OH-Gruppen des Kaolinit durch deren gezielte Anregung entsteht.

Preparation of mesoporous nanostructured materials based on swellable layered clays

Allready published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Yan-Qin Ji¹, Leon Black², Peter G. Weidler³ and Marian Janek³

1) Radiochemistry Department, China Institute of Atomic Energy, P.O. Box 275(88), 102413 Beijing, China

2) Materials Research Institute, Sheffield Hallam University, Howard Street, Sheffield S11WB, UK

3) Institute for Technical Chemistry, Water- and Geotechnology, Karlsruhe, Research Centre GmbH, P.O. Box 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany

e-mail: Marian.Janek@itc-wgt.fzk.de

A new type of adsorbent material has been formed using the technique known in colloid chemistry as heterocoagulation. Swellable platy particles of the layered clay mineral montmorillonite were used together with almost spherical synthetic hematite particles. The progress of heterocoagulation, as monitored by turbidimetric titrations, showed that aggregation of the particles was dependent on their concentration in the dispersion, over the pH range 2.5 - 7.5. Heterocoagulation occurred upon addition of a critical amount of either component to the other. Hematite to montmorillonite addition led to heterocoagulates with montmorillonite to hematite mass ratios of approximately $\approx 1 : 5$, whilst the converse led to heterocoagulates much richer in hematite. Essentially, these mass ratios determined the end limits of the experimental requirements for the preparation of a series of solid heterocoagulates.

Using scanning electron microscopy, isolated hematite particles or small hematite aggregates were observed on montmorillonite surfaces at montmorillonite mass ratios 8 : 1 and 4 : 1. At a mass ratio of 1 : 1, exfoliated montmorillonite layers, covering the hematite particles as semitransparent blankets, were seen. A series of the solid powders prepared by heterocoagulation represent mesoporous nano-structured materials containing fundamental 1 nm thick montmorillonite layers.

The nitrogen adsorption/desorption isotherms revealed the sorption properties to be gradually dependent upon mass ratios. Pore volume distributions revealed that mesopores with diameters of about 10 - 20 nm were produced in the heterocoagulates with mass ratios 4 : 1, 1 : 1, 1 : 8. The sample prepared with a 4 : 1 mass ratio showed the greatest BET surface area, which decreased slightly upon calcination. The X-ray diffraction measurements indicated that heterocoagulation effectively diminished the stacking of the layers to about 85 % at a 4 : 1 ratio, hence a sufficient quantity of the fundamental 1 nm thick layers of montmorillonite was achieved in this sample.

Short term experiments with different bentonites in saline solutions

Already published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Jörn Kasbohm¹, Roland Pusch² und Karl-Heinz Henning¹

1) University of Greifswald, Greifswald/Germany

2) Geodevelopment AB, Lund/Sweden

Compacted bentonites are candidate materials for sealing elements of technical barriers in repositories for radioactive and chemical wastes.

In Herbert et al. (2004, *Applied Clay Science*, in press) pyrophyllitization/kaolinitization was characterized as the main thermodynamic pathway of alteration in high saline solutions (low pH) for MX-80 bentonite. These results were valid mainly for "closed" reaction systems. This work also suggested that beidellitization, vermiculitization and illitization might occur in "dynamic" systems.

To test these predictions, short term experiments (20 days) were carried out with different bentonites. These experiments were conducted with powder samples in 1 n NaCl-solution (solid-liquid ratio = 1:4), at ambient temperature, and arranged in an overhead-shaker equipment (= "dynamic"). Experiments with compacted MX80-bentonite (dry density 1200 - 1300 kg/m³) in percolating 10 % and 20 % NaCl-solutions for 30 days (110 °C) were also conducted.

After 30 days smectite was still the main compound in the run products of compacted MX-80 bentonite and retained full expandability under ethylene-glycol solvation (16.9 Å). Montmorillonite was formed by Al-enrichment in the octahedral layers (as shown by TEM-EDX). This process decreased the layer charge. Otherwise, remarkable amounts of beidellite were identified by TEM. Saline solutions increased the rate of changes for the mineralogical and technical parameters (hydraulic conductivity, swelling pressure) compared to distilled water.

,Closed' System (up to 600 days): pyrophyllitization (MX-80 bentonite); **,Dynamic' System (in 20 days):** unchanged (Belle Fourche), beidellitization (compacted MX-80), vermiculitization (nontronite/ Garfield), illitization (Chambers > Pioche > Otay).

It is possible to describe different rates of hydrolytic reactions for different montmorillonites in "dynamic" systems. Different rates should also be expected for different bentonites in a compacted design.

Bewertung der Anwendbarkeit der SER-Methode zur Qualitätskontrolle von Westerwälder Tonen

Stephan Kaufhold¹ und Dirk Penner²

1) BGR Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Stilleweg 2, 30655 Hannover

2) FGK Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe-Glas/Keramik-GmbH, Heinrich-Meister-Str. 2, 56203 Höhr-Grenzhausen

1 Einleitung und Zielsetzung

Die SER-Methode (SER = spezifischer elektrischer Widerstand) wurde 1998 zur in-situ Qualitätskontrolle (in der Grube) von bayerischen Bentoniten entwickelt (Kaufhold et al., 2000). Durch die Kombination von spezifischem elektrischem Widerstand, Wassergehalt und Temperatur kann die Kationenaustauschkapazität (KAK) berechnet werden. Die KAK wird in einer guten Näherung in den Wertstoffgehalt (Smectitgehalt) umgerechnet. Das Ziel dieser Studie ist die Bewertung der Anwendbarkeit der SER-Methode für Westerwälder Tone. Diese Tone werden hauptsächlich in der keramischen Industrie verwendet. Das übliche Qualitätsmerkmal ist der Al_2O_3 -Gehalt, der stark mit dem Kaolinit-Gehalt korreliert. In vier Westerwälder Tonruben wurden 25 Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes und der Temperatur durchgeführt (Abb. 1) sowie Proben zur Bestimmung des Wassergehaltes genommen.

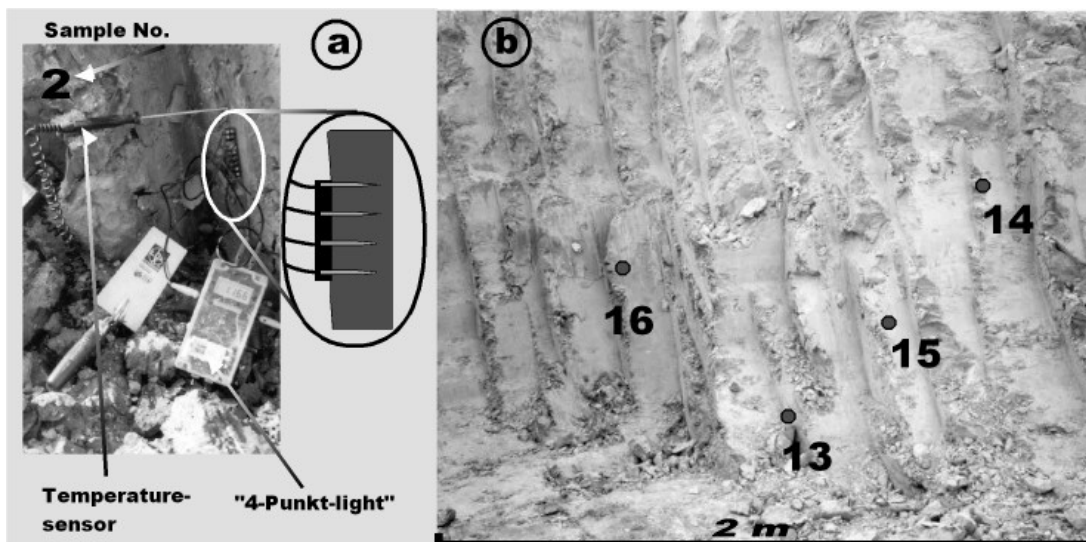


Abbildung 1: Messanordnung und typische Probenlokation bei der SER-Methode.

Diese Proben wurden bezüglich der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung sowie keramischen Kennwerten untersucht. Die quantitative mineralogische Zusammensetzung wurde mittels Rietveldtechnik (AutoQuan®, Bergmann und Kleeberg, 1998) mit und ohne Korrektur anhand der chemischen Zusammensetzung ermittelt ("AQ+XRF" bzw. "AQ"). Zur Bewertung der Anwendbarkeit der SER-Methode erfolgt ein Vergleich der in-situ messbaren Parameter mit unterschiedlichen keramischen Kennwerten bzw. dem Hauptqualitätsmerkmal Al_2O_3 -Gehalt.

2 Ergebnisse und Diskussion

Analog zu den bayerischen Bentoniten lässt sich der spezifische elektrische Widerstand der Westerwälder Tone durch die KAK und den Wassergehalt beschreiben. Im Vergleich zu den Bentoniten besitzen die Westerwälder Tone tendenziell einen geringeren spezifischen elektrischen Widerstand bezogen auf ihren Wassergehalt (schwarze Pfeile in Abb. 2).

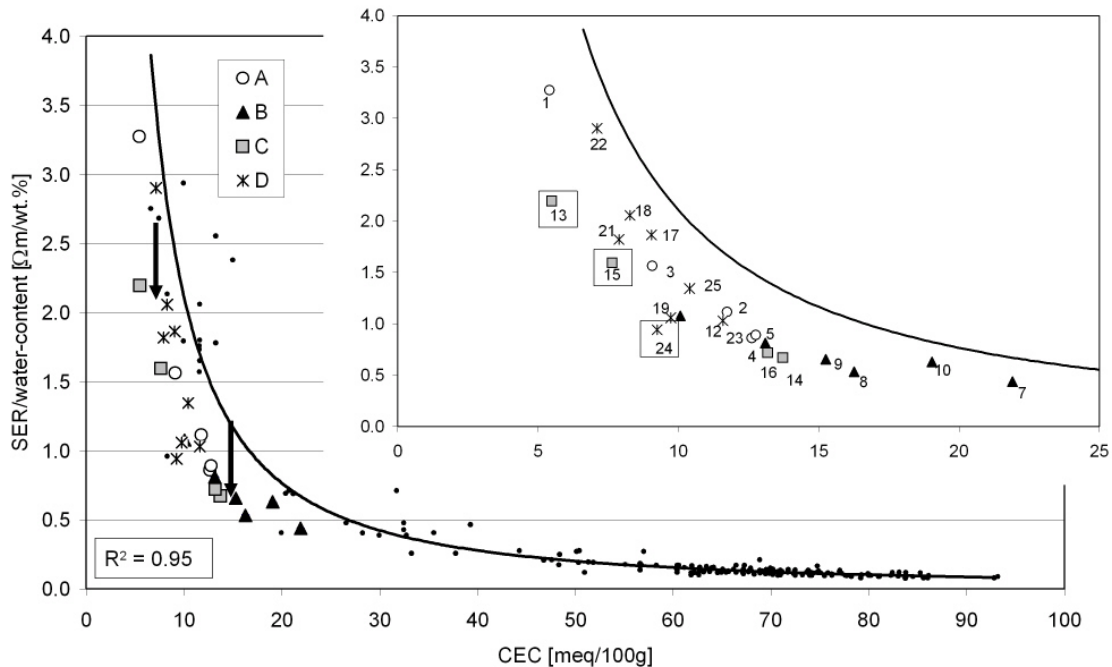


Abbildung 2: Korrelation der KAK mit SER und Wassergehalt (kleine schwarze Punkte: bayerische Bentonite; größere Symbole A, B, C, D: Westerwälder Tone).

Diese Beobachtung kann wahrscheinlich auf den Beitrag der dominierenden Tonminerale Illit und Kaolinit zur elektrischen Leitfähigkeit zurückgeführt werden, wobei diese Tonminerale eine wesentlich geringere KAK besitzen. Die KAK von keramischen Tönen stellt in der Regel kein berücksichtigtes Qualitätsmerkmal dar, obwohl bekannt ist, dass quellfähige Tonminerale (Smectite oder smectitische Schichten in Illit/Smectit Wechsellagerungsmineralen) einen signifikanten Einfluss auf keramische Eigenschaften wie Viskosität, Plastizität, Anmachwasserbedarf und Trockenschwindung besitzen (Krumb, 1998; Lorenz und Gwosz, 2003).

Im Rahmen dieser Studie konnte allerdings keine gute Korrelation von KAK mit den untersuchten keramisch bedeutsamen Eigenschaften festgestellt werden. Vielmehr hat sich gezeigt, dass sich diese Eigenschaften besser anhand der chemischen Zusammensetzung als anhand der mittels Rietveldtechnik bestimmten mineralogischen Zusammensetzung korrelieren lassen (Abb. 3). Dies lässt sich im Wesentlichen durch das Fehlen von geeigneten Strukturmodellen erklären. Insbesondere die Entwicklung eines Modelles für turbostratische Fehlordnung von Kaolinit und eines Fehlordnungsmodelles für Illit/Smectit Wechsellagerungsminerale ist für die mineralogische Quantifizierung von Westerwälder Tönen notwendig. Wahrscheinlich aufgrund der Anwesenheit von Goethit in der Tonfraktion (< 2 µm) von vier Proben wurde eine bessere Korrelation der untersuchten keramischen Eigenschaften mit der Summe von Al₂O₃ und Fe₂O₃ als ausschließlich mit dem Al₂O₃ Gehalt festgestellt.

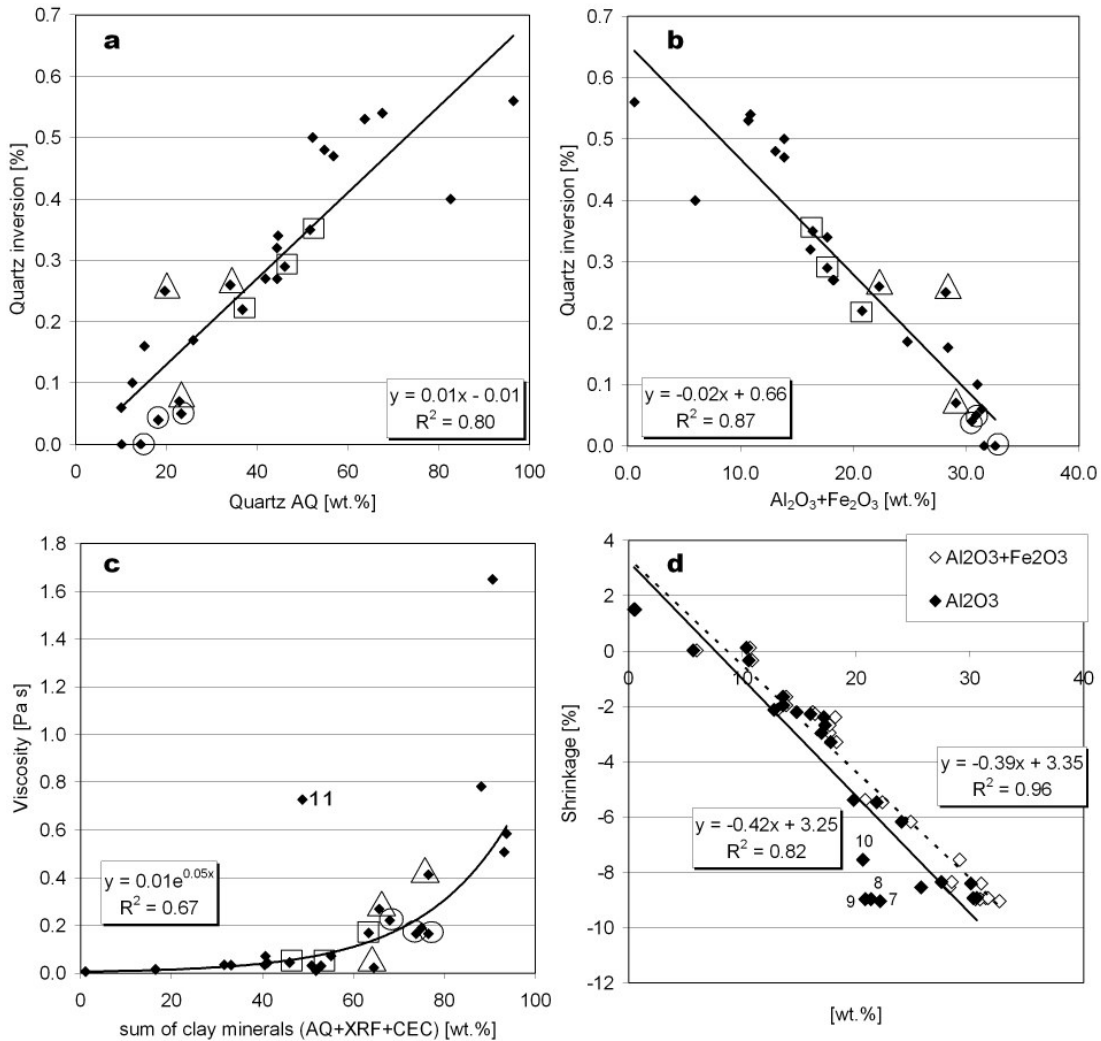


Abbildung 3: Korrelation von Quarzsprung (Dilatometrie) mit Quarzgehalt (XRD AQ) bzw. der Summe von Al_2O_3 und Fe_2O_3 (XRF) (a, b), von der Viskosität mit der Summe der Tonminerale (c) und von Schwindung (Dilatometrie) mit Al_2O_3 bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (XRF)(d).

3 Zusammenfassung

Die SER Methode ist zur in-situ Abschätzung der KAK der Westerwälder Tone geeignet. Die KAK stellt allerdings kein bedeutsames Qualitätsmerkmal für die keramische Industrie dar. Die Rietveldtechnik ist zur exakten Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung aufgrund ungeeigneter Strukturmodelle bisher noch nicht geeignet. Der Vergleich der XRF- mit XRD-Analytik zeigt, dass Kaolinit aufgrund starker Fehlordnung unterbestimmt wird. Keramisch wichtige Parameter wie Quarzsprung, Schwindung und Viskosität können besser anhand der chemischen Zusammensetzung (insbesondere anhand der Summe von Al_2O_3 und Fe_2O_3) als anhand KAK oder anhand der mittels Rietveldtechnik bestimmten mineralogischen Zusammensetzung erklärt werden. Die SER Methode ist daher zur Qualitätskontrolle von Westerwälder Tönen für die keramische Industrie nur eingeschränkt nutzbar. Für Anwendungen als Katzenstreu und Deponieabdichtung stellt die KAK aber ein wesentliches Qualitätsmerkmal dar, das mittels SER-Methode bereits in-situ abgeschätzt werden kann.

Danksagung

Die Autoren danken den Firmen WBB und Theodor-Stephan KG für die Unterstützung bei der Geländearbeit. Dank gilt außerdem R. Dohrmann und R. Kleeberg für die wissenschaftliche Unterstützung.

Literatur

- Bergmann, J. and Kleeberg, R. (1998) Rietveld analysis of disordered layer silicates. *5th European Conference on Powder Diffraction (EPDIC 5)*, Parma, Italy, 1997, Material Science Forum, 278-281 part 1, 300-305.
- Kaufhold, S., Decher, A., und Dohrmann, R. (2000) Verfahren zur Bestimmung des Tongehaltes in einem tonmineralhaltigen Material. Deutsches Patent DE 0019839531.
- Krumb, J.H. (1998) Bedingungen, Prozesse und Stoffbilanz der Kaolinisierung - das Beispiel der Lagerstätte Sachsens. *Dissertation*, Technische Universität, Berlin, 223.
- Lorenz, W. und Gwosdz, W. (2003) Handbuch zur geologisch-technischen Bewertung von mineralischen Baurohstoffen. *Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte Reihe H, SH 16*, 498.

Identifizierung von Wyoming-Bentoniten durch FTIR

Bereits erschienen in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Martina Klinkenberg¹, Stephan Kaufhold¹, Reiner Dohrmann¹ und Helge Stanjek²

1) BGR Hannover, Alfred Bentz-Haus, Stilleweg 2, D-30655 Hannover, Deutschland

2) IML RWTH Aachen, Bergbaugebäude, Wüllnerstr. 2, D-52062 Aachen, Deutschland

e-mail: m.klinkenberg@bgr.de

Wyoming-Bentonite besitzen für spezielle industrielle Anwendungen herausragende Eigenschaften und sind daher von besonderem wirtschaftlichem Interesse. Bentonite werden auch bevorzugt in geotechnischen Barriersystemen zur Endlagerung radioaktiver Abfälle eingesetzt. Aus diesem Grund wurde eine schnelle analytische Methode entwickelt, um Wyoming-Bentonite von Bentoniten aus anderen Lagerstätten zu unterscheiden. Zu diesem Zweck wurde die IR-Spektroskopie mit der ATR-Methode angewandt, die schnelle und gut reproduzierbare Messungen der OH-bending-Banden von Smectiten gestattet.

Insgesamt wurden 60 Proben und Standards mit bekannter Herkunft aus weltweit 19 verschiedenen Regionen analysiert. Bei diesen Proben handelte es sich um CMS source clays, Industrieprodukte und Rohbentonite. Zusätzlich wurden 41 Industrieprodukte mit unbekannter Herkunft untersucht, um ihre Herkunft zu bestimmen.

Da die Begleitmineralogie, z.B. Karbonate und Glimmer, einen störenden Einfluss auf die Bandenintensitäten und die Bandenposition haben kann, war es notwendig, eine geeignete und schnelle Methode zur Entfernung der störenden Minerale und zur Anreicherung der Smectite zu entwickeln. Nach der Probenaufbereitung erfolgten die IR-Messung und die Durchführung einer Fitroutine mit der die OH-bending-Banden von AlAlOH, AlFeOH und AlMgOH angepasst wurden. Aus den Bandenintensitäten wurde das Intensitätsverhältnis Mg^{**} berechnet und gegen die Bandenposition von AlMgOH aufgetragen. Dies lieferte die aussagekräftigsten Ergebnisse. Es ergab sich für die bekannten Wyoming Bentonite das so genannte "Wyoming-ATR-Feld", dessen Ausdehnung durch die Standardabweichung 3 Sigma der Messpunkte im Diagramm limitiert wird. Die Bandenposition von Wyoming-Bentoniten ist durchschnittlich 10 Wellenzahlen höher, als die der anderen Lagerstätten. Eine Ausnahme stellen die marokkanischen Bentonite dar, die die gleiche Bandenposition besitzen, jedoch ein niedrigeres Intensitätsverhältnis Mg^{**} aufweisen. Wenn eine Probe in dieses "Wyoming-ATR-Feld" fällt, handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um einen Wyoming-Bentonit. Bei den 41 unbekanntem Industrieprodukten konnten 6 Proben als Wyoming-Bentonit identifiziert werden. Zur Bestätigung des Ergebnisses wurde zusätzlich das Verhältnis der austauschbaren Kationen verwendet. Der Quotient $(Na/(Na+Ca+Mg))$ ist ebenfalls typisch für Wyoming-Bentonite (Na-dominierte Kationenpopulation).

Ca-exchanged form of layered silicate RUB-18. Exchange process, thermal behaviour, NMR spectroscopy and structure

Allready published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Oleg Kovalev, Hermann Gies and Michael Fechtelkord

*Institut für GMG, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstr. 150, 44780 Bochum
oleg.kovalev@rub.de*

The processes of cation exchanges are very common in the nature and by technical applications of layered silicates (Laperche et al., 1990). Ca-exchanged form of layered silicate RUB-18 was synthesised at room temperature from Na-RUB-18 layered silicate (Borowski et al., 2002) by treatment with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution. During the treatment pH of solution was changed from 14 to 11.5 - 12 in according to level of cation exchange. Exchange process was carried out per step by step addition of fresh $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution into system. The control of the exchange level and crystallinity of synthesis products were controlled via powder X-ray diffraction. Temperature behaviour of the Ca-form of RUB-18 was investigated with DTA, TGA analyse (measured by BÄHR STH 503, temperature range: 293 K - 803 K, heat rate 5 K/min). One phase transition by 393 K was observed and connected with the process of dehydration of the compound. The whole dehydrated phase of Ca-RUB-18 has low crystallinity as Ca-RUB-18.

^1H NMR MAS spectroscopy (Spectrometer: Bruker ASX-400, spinning rate- 12 kHz, dwell time- 4 μs , puls length- 2 μs , D1- 10 s) show one signal broader as in Na-form at 5.5 ppm indicate the local disorder of water molecules. Absence of the signal at 16.0 ppm could be explained through deprotonation of silanol groups (Si-O-H). ^{29}Si NMR MAS spectroscopy experiment (spinning rate: 3.5 kHz, dwell time- 25 μs , puls length- 5 μs , D1- 60 s) shows 4 signals: two signals in the range of Q_3 : Q_{31} (-101.2 ppm), Q_{32} (-103.8 ppm), Q_{31} : Q_{32} = 5.4 : 1 and two signals in the range of Q_4 : Q_{41} (107.6 ppm), Q_{42} (111.4 ppm), Q_{41} : Q_{42} = 1.9 : 1, Relation Q_3 : Q_4 is 1 : 0.9. These results could be interpreted as changing of the Si-coordination through cation exchange with Ca. High- resolution neutron powder diffractometry HRPT (PSI, Villigen, Swiss) was used for investigation of crystal structure (λ = 1.886 Å, 2θ range: 10 - 130° 2θ , step width: 0.1° 2θ). The symmetry of the structure was determined as P4_12_12 . Unit cell parameters was refined with least square routine: $a_0 = b_0 = 7.438(7)$ Å, $c_0 = 39.082(9)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. The location of Ca-cation was carried out via Fourier synthesis maps analysis. Position of Ca is situated nearer to silica layer as in Na-RUB-18 so that oxygen atoms of silica layer takes part in coordination of Ca with bonds length 2.75 Å and 2.77 Å. The positions of deuterium was determined only partial because of low grade of probe deuteration.

Borowski, M., Marler, B., and Gies, H. (2002) The crystal structure determination of the crystalline layered silicic acid H-RUB-18. *Zeitschrift für Kristallographie*, **217**, 233 - 241.

Laperche, V., Lambert, J.F., Prost, R., and Fripiat, J.J. (1990) High-Resolution Solid-state NMR of Exchangeable Cations in the Interlayer Surface of a Swelling Mica: ^{23}Na , ^{111}Cd , and ^{133}Cs Vermiculites. *Journal of Physical Chemistry*, **94**, 8821-8831.

Origin and characteristics of a Molasse Bentonite at Bischofszell, Switzerland

Allready published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Christian Marchel und Helge Stanjek

Institut für Mineralogie und Lagerstättenkunde / Tonmineralogie und Petrographie, RWTH-Aachen, Wüllnerstraße 2, 52062 Aachen

Short-scale gradients of Mineralogy and Composition of single phases in a bentonite sequence near Bischofszell, Switzerland, point out the evolution of smectites at conditions close to the surface.

The bentonite horizon crops out in the Upper Freshwater Molasse (UFM). The parent material is volcanic ash, determined by sedimentary architecture, granulometric measurements and analysis of containing mineral phases. This horizon represents an initial stage in the anew uplifting of the Alpine massiv in the late Samartian, early Pannonian (near 11.5 Ma). This bentonite horizon is overlain by fluviatil sediments, trough-cross-bedding (st-unit) and interlamination of silt and very fine-grained sand (fl-unit), indicating crevasse channel and crevasse splay elements of the overbank environment. The bentonite horizon as well as the fl-unit showing a palaeosol overprinting.

The main phases in the bentonite sequence are smectite, illite, illite/smectite mixed layer mineral, calcite, quartz, kaolinite and chlorite. The smectite content various between $\approx 30 - 40$ mass%. The mass of material in the fraction $< 0.2 \mu\text{m}$ as well as the large variability in phyllosilicates display the high grade of weathering and formation of new phases. Illite content in contrast to smectite and the high layer charge (0.38) indicate an inheritance due to formation from illite. The Fe^{3+} content in the octahedral layer (≈ 1.0 per half unit cell) however suggests a formation via solution or primary formation of protocrystalline phase, showing several reactions concerned in formation of smectite.

Processing of nanoparticles for ceramics: A general discussion on tape casting as a case study

Lorenz P. Meier

Riedtlistrasse 67, CH-8006 Zürich, Switzerland
lorenz@meier.name

1 Introduction

The nanoparticle domain of ceramics promises unique properties e.g. electrical conductivity or mechanical toughness (Kosacki et al., 2000). For these reason nanosized ceramic powders are already commercially available. But the limiting step for their daily application is to process nanoparticles and hence, nanopowders are still rarely used. Compared to wet processed micrometer sized particles, the most important fact is that nanoparticles processing is just possible with lower solids loaded suspensions due to physico-chemical reasons (Verveey and Overbeek, 1948; Shanefield, 1995). However, knowing the limiting factors involved when processing nanoparticles allows to define suited application areas, where problems are minor or can be circumvented and thereby access the nanoparticle regime with working procedures.

Tape casting as an example for wet processing is a simple and economic shaping method to achieve thin flat ceramic sheets after sintering, i.e. as a ceramic electrolyte for solid oxide fuel cells SOFC or high dielectric constant medium in super capacitors (Moreno, 1992; Shanefield 1995; Moreno and Cordoba 1995; Moreno and Cordoba, 1997; Mistler, 1998; Mistler and Tiname, 2000). A suspension is prepared consisting of solvent, dispersant and ceramic particles, a polymer and a softener with a glass transition point below room temperature is added. It is mixed and finally cast onto a foil as a thin layer of usually < 1 mm thickness where the solvents slowly evaporate. The combination of solvent and dispersing agent is important (Meier, in print). After evaporation of the solvent, the final polymer-ceramic-composite is flexible, crackfree and is directly sintered which requires a minimal value of green density of < 40 vol% ceramics. The evaporation of the solvent and with it a shrinkage of the flexible polymer matrix causes a rearrangement of the particles due to their solid nature. In contrary to standard drying of ceramic wet bodies, the cast suspension of the tape casting procedure must keep the lateral dimensions, else the foils will curl up if the tape is not flexible enough, it means cracks. Therefore, shrinking ist required to take place in one direction. This is unusual for particulate systems. To reach < 40 vol% solids loading the shrinkage has to be much higher for suspensions for a low solids loading and that is why higher solids loaded suspensions for tape casting are favoured. In sum, the composition of a working procedure of the simple processing method is generally difficult to derive and tape casting procedures involving particles < 100 nm are rarely realised (Reddy et al., 2002). This article refers to a serie of experiments on tape casting performed with nanopowders as a case study for nanoparticles processing. Basic investigations on nanopowders have been performed due to the expected problems for a working tape casting procedure. A ceramic ceria gadolinia CGO „solid solution“ sheet (the Gd^{3+} in the crystal lattice is bound not on fixed lattice positions) for SOFC (Gödickemeier et al., 1995; Kosacki et al., 2000; Steele, 2001; Steele and Heinzl, 2001; Suzuki et al., 2001) was prepared by tape casting processing using a powder in the range of 37 nm average particle size and narrow size distribution (Meier et al., in print). Here, problems of nanoparticles processing are discussed and general concepts are derived, which were also valid used for the preparation of porous frameworks (Joerger et al., in print; Joerger et al., submitted).

2 Discussion

2.1 Dispersing nanoparticles and colloidal stability

Ceramic nanoparticles are more difficult to disperse in solvents. Following theoretical considerations including attractive and repulsive forces, the particles have to be stabilised by an adlayer in the range of nanometers, which works electrostatically or sterically (Verwey, 1948; Kruyt 1952; Everett 1992; Lagaly et al., 1997). The adlayer with a certain thickness δ represents a lost volume which becomes more and more dominant for smaller particles as shown in figure 1. It limits the solid content of a suspension with nanoparticles to a maximum volume loading.

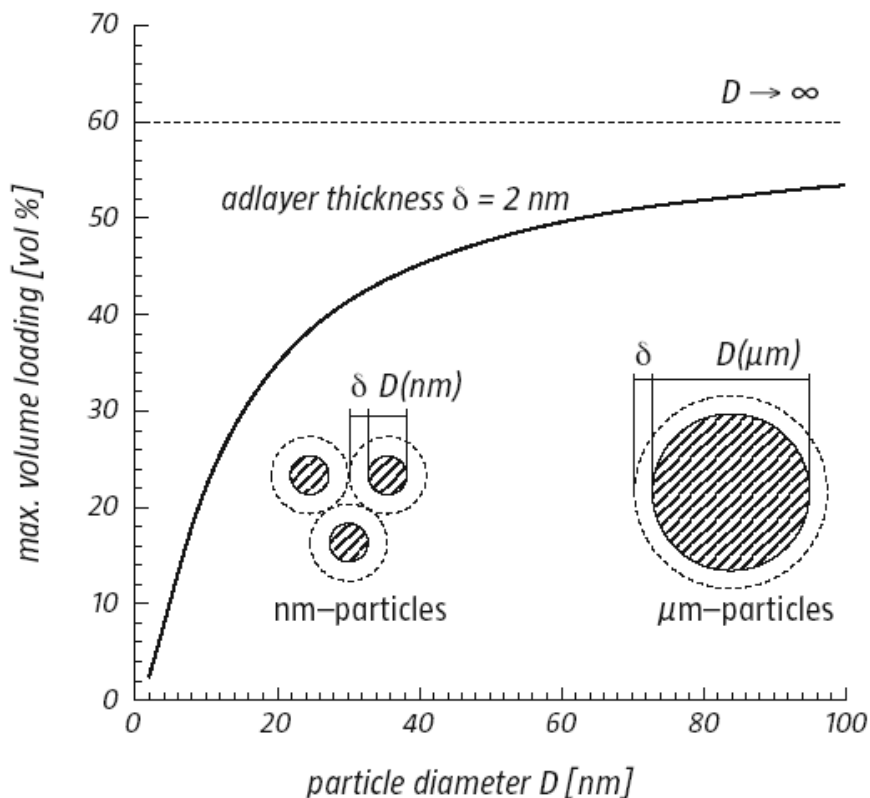


Figure 1: The maximum volume loading of a flowable suspension is around 60 vol%, which is possible for $D \rightarrow \infty$ or μm -particles. For the much smaller nm-particles, the adlayer volume becomes more and more dominant. For a stabilising adlayer thickness δ of just 2 nm with a particle size of 37 nm, the volume loss is considerable and the maximum volume loading is already limited to < 45 vol% (Meier et al., in print).

2.2 Aqueous processing

Wet processing of ceramic powders is usually carried out in water. It is often observed that metal oxide surfaces are slightly hydrated by their hydroxides. During sintering, these are transferred back to the initial oxides. For standard sized powders the amount of formed hydroxides can be neglected. But nanoparticles have very high surfaces of $> 100 \text{ m}^2/\text{ml}$ ceramic powder at $< 50 \text{ nm}$. The amount of formed hydrates correlates directly with the accessible surface.

Although aqueous processing of nanoparticles is possible for oxides with low hydroxide formation tendency, it can enforce crack formation during sintering due to hydroxide formation for less stable metal oxides. For such materials organic solvent based processing is recommended.

2.3 Processing of instable suspensions

To circumvent the expected problems with nanoparticles processing, it has been suggested to use instable suspensions with higher volume loading for tape casting. This approach turned out to be not successful and was further investigated after having a working procedure. A working suspension (suspension A) was split, one portion was directly cast and the other one was concentrated until the initially viscous suspension was pasty (suspension B). The transition from one stage to the other arised within a small range of solid loading of 20 vol% (suspension A) to 22 vol% and is assigned to the formation of agglomerates in suspension B. The green tape from suspension A was crackfree and flexible (tape A). The small change of the volume loading not only had a strong effect on the rheology of the suspension, tape B originating from a paste-like suspension B was brittle and cracked (Fig. 2).

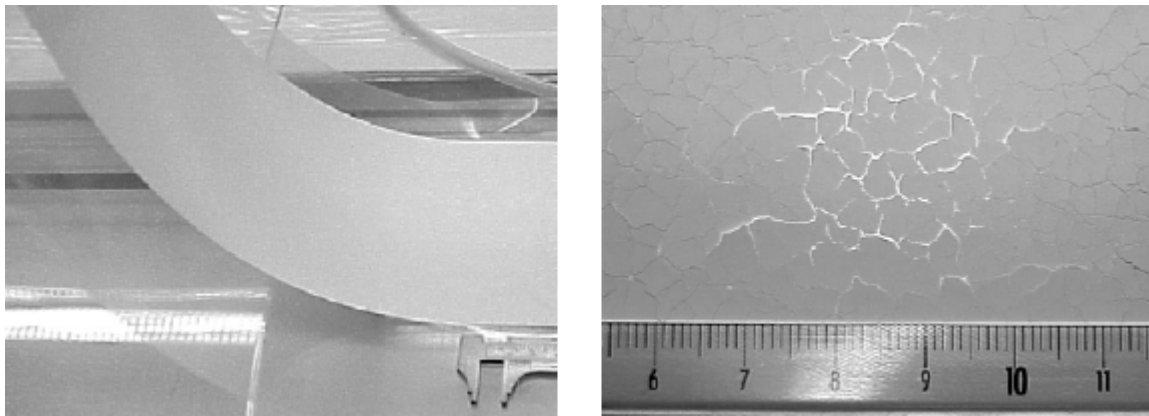


Figure 2: Dried tape after tape casting procedure: the composition (solids, dispersant, polymer softener) of the two cast suspension was essentially the same except for the solvent content, which was varied. Thus the difference must be due to the arrangement of the particles. Tape A is flexible due to the flexibility of the polymer (left). Aggregated particles dominate the properties of tape B and it tends to be brittle (right). Solids loading and rheological behaviour during casting: 20 vol% (tape A, viscous) 22 vol% (tape B, pasty), (Meier et al., in print).

During drying a rearrangement of the particle takes place introducing tensions due to the particle contacts. The rheological behaviour of a suspension which allows rearrangement of particles must be viscous and not elastic or thixotropic. The viscous behaviour of suspensions A allows the heal any structural flaws and is connected to a non-agglomerated suspension. The paste-like consistency of higher loaded suspensions B is assigned to particle agglomerates. Hence, the densification during drying is easier for a non-agglomerated suspension.

As shown in figure 3, viscous suspensions A result in a smooth tape surfaces with little defects whereas suspensions B give rough surfaces with holes. The tape colour of the two tapes were different. Tape A was yellowish from the CGO colour whereas tape B was clearly brighter as explained by stronger scattering in the presence of inhomogenities.

For polymer composite materials, the particles have to be homogeneously distributed within the matrix and processing must occur in a colloidally stable state. Thus, tape casting suspensions can be processed successfully below a certain threshold value of the volume

loading, where the rheology of the suspension changes markedly from viscous-flowable at lower contents to pasty at higher values above which drying tapes do develop defects or cracks. The particulate nature of such attractive networks will dominate over the flexible polymer properties above the glass transition point and the composite tends to become brittle. The option of using instable suspensions can clearly be discarded.

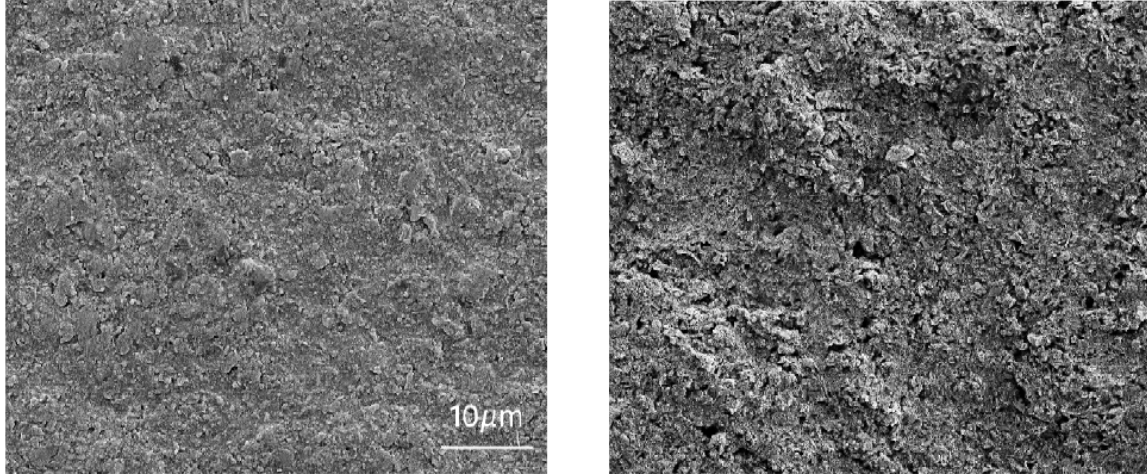


Figure 3: Two green tape surfaces in the SEM after drying as a result of different colloidal states: tape A (left) and tape B. Tape A was crackfree and after sintering dense towards perfusion. For tape B big defects are observed. It is noteworthy, that tape B was visibly brighter than tape A as a result of the internal inhomogeneities.

2.4 Distribution problems with polymers and adsorbing molecules in nanoparticle suspensions

After preparation of the initial suspensions with particles, solvent and dispersant tape casting involves the distribution of a polymer or other molecules in a suspension. Severe mixing problems have been encountered which were assigned to the nature of nanoparticles. Particles in suspensions are not permeable and actually represent a sieve of a pore size in the range of the particle size. The own size of the polymer compared to the pore diameter is also important. Hence, the smaller the particles the smaller the pores which has a strong influence on a good distribution of bigger sized polymers (Fig. 4). Even excessive mixing can be ineffective with nanoparticles (Blair et al., 1996; Dardis and McCloskey, 1998; Koponen et al., 1998).

Surface adsorbing molecules interact with the surface. When adding small amounts of such molecules, the high nanoparticle surface can lead to local concentration inhomogeneities and once coagulated, a good redistribution becomes difficult.

These observed serious problems can be successfully avoided by addition a surplus of solvent before addition of polymers and further additives. The suspension is mixed well in the dilute stage and the surplus is carefully removed to have a solids content below the threshold value where agglomeration takes place.

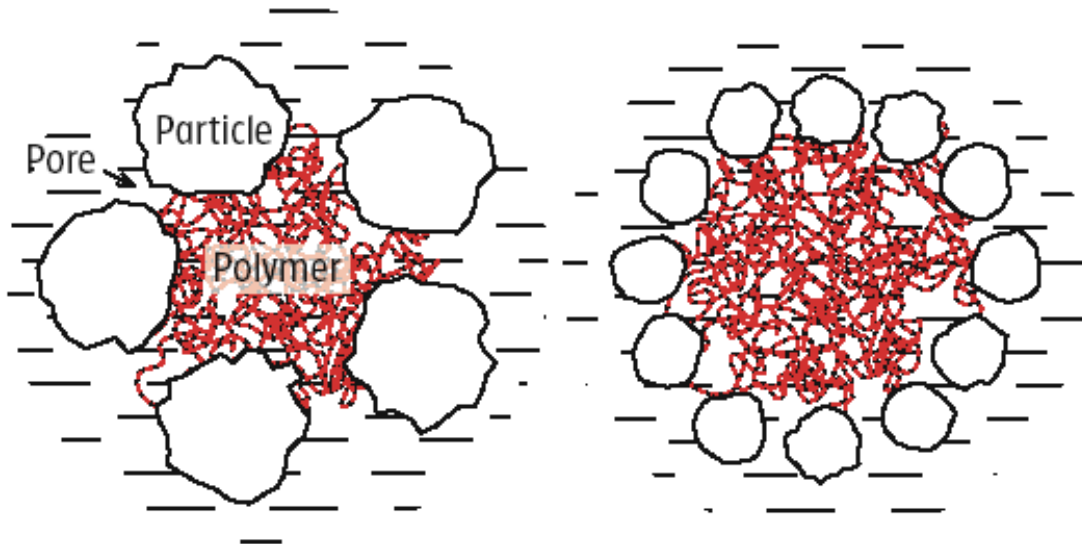


Figure 4: Size dependent distribution of a polymer molecule is encapsulated by particles: smaller particles form smaller pores. For the polymer molecule, it is more difficult to distribute in nanoparticles suspensions.

2.5 Green density and burnout problems during sintering

Due to the high surface the sintering activity of nanoparticles is increased, which allows faster sintering at lower temperatures and might lead to a more homogeneous microstructure with smaller grains. Still being aware of the complex topic, classic sintering is not a very sophisticated process from a physical point of view and the major mechanism bases on pore diminishing by grain growth as the driving force. The amount of grain growth is related to the green density and the microstructure. If the green density is not sufficient the final sintered grains in the densely sintered green body are severely enlarged. The success of using nanopowders is questioned without an elaborate processing to reach a sufficient green density.

Another problem arises when burning out organic residues. The organic gases cause an internal gas pressure within the porous microstructure and can destroy the green body. The diffusion rate through pores in a network of the same path length for degassing scales with $1/r^2$, where r is the pore radius. Nanoporous frameworks require a prolonged burn out phase proportional to the pressure increase for nanoparticles with their much smaller pores (compare chap. 2.4). For the case of thin tape casting sheets the problem exists but the additional sintering time is not crucial.

2.6 Particle size distribution of the used powders

Due to bigger possible packing densities in the green body, it is often recommended to use powders with a broad particle size distribution. As mentioned above a certain grain growth during sintering is inevitable and so is Ostwald ripening, which means that the biggest grains grow and the small ones disappear. A prime issue of using nanoparticles is a small grain distribution in the final sintered body. For this reason it is in general not recommended for nanoparticles to use a very broad particle distribution since the biggest particles do preset in fact the effective initial particle size. Furthermore, the particles with broad size distribution tend to coagulate faster at dilute concentration.

3 Examples of nanoparticles for applications

The green body of the tape A for SOFC has been sintered at 980 °C for 1 h and was dense towards perfusion. The very small remaining pores are expected to close completely at slightly higher temperatures (Fig. 5).

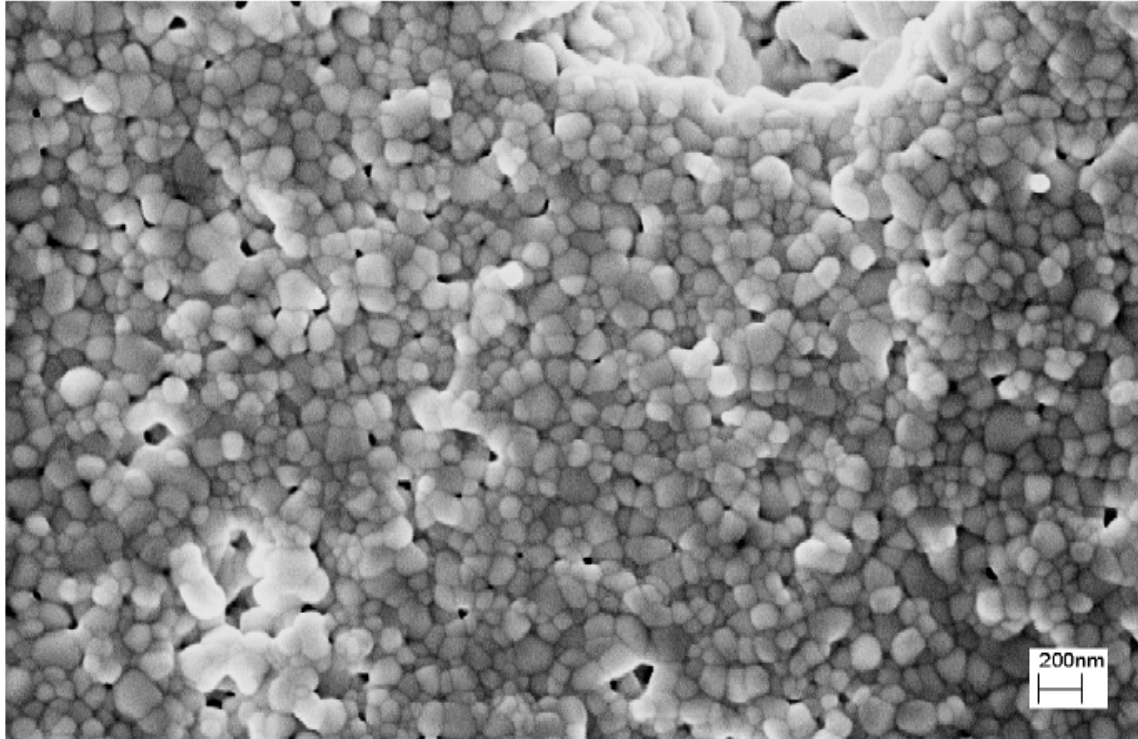


Figure 5: The CGO sample sintered at 980 °C for 1 h is dense towards perfusion with an average grain size of around 200 nm (Meier et al., in print).

A further example is a porous framework. The mechanically weakest part on a porous framework are the struts and there the contact surfaces of the single crystallites. The bigger the contact surfaces the better the mechanical stability, which is realised when several crystallites do form a strut. The smaller dimensions of nanoparticles can improve the mechanical stability decisively. Figure 6 shows a highly porous structure using CGO with a porosity of 70 vol% as requested for solid oxide fuel cells. Due to the low solid content, the sintered body is expected to be very brittle and for micrometer sized particles this is observed due to very loose contacts between the grains. Using nanoparticles, a coral like structure with two components holes/ceramics is obtained which is mechanically quite stable. Furthermore, this framework allows to tailor the compositions for further optimisation, i.e. for interpenetrating networks with 3 components holes/ceramics metals for SOFC (Joerger et al., in print; Joerger et al., submitted).

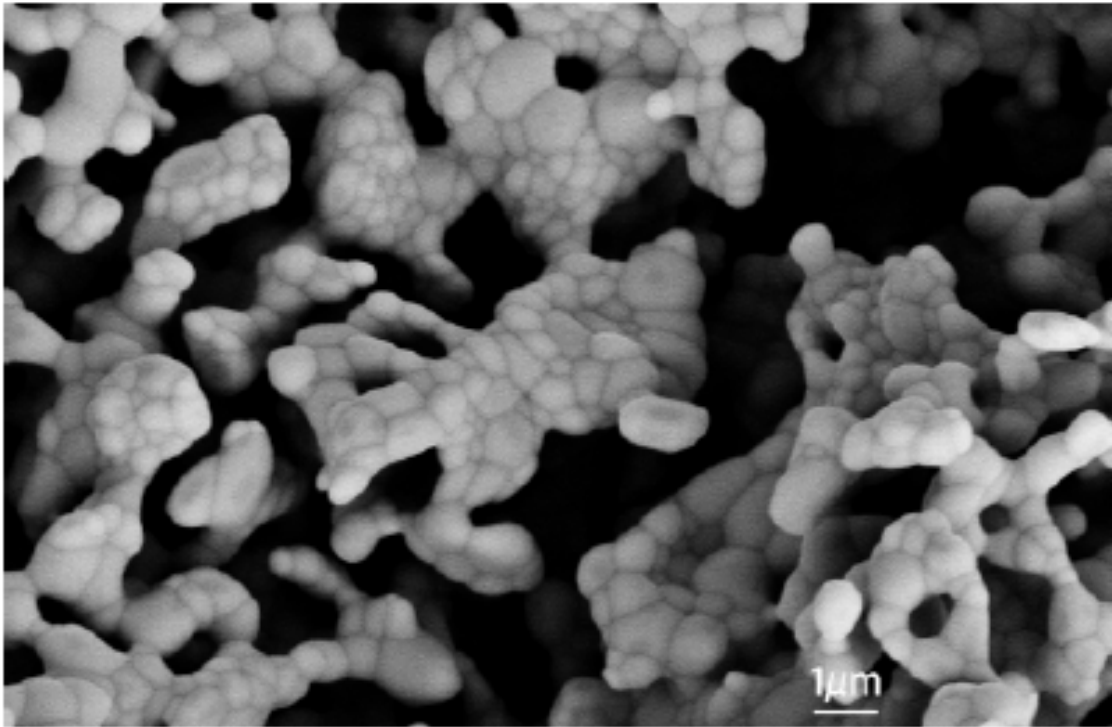


Figure 6: Due to the use of nanopowders, the struts of this porous framework are built by more than one crystallite. Therefore, the mechanical stability of this highly porous framework (70 vol% porosity) with this pore size is still relatively high.

4 Conclusions

Although promising, using nanoparticles is not generally recommended for all applications and requires changes of the processing methods. Nanoparticles might never be suited for standard applications like ceramic cups or plates. But considering the limiting factors, they can be used with success for special purposes such as porous ceramic frameworks, thin layers, composites, i.e. in solid oxide fuel cells or super capacitors.

Literature

- Blair, S.C., Berge, P.A., and Berryman, J.G. (1996) Using two-point correlation functions to characterize microgeometry and estimate permeabilities of sandstones and porous glass. *Journal of Geophysical Research*, **101**, 20359-20375.
- Dardis, O. and McCloskey, J. (1998) Permeability porosity relationships from numerical simulations of fluid flow. *Geophysical research letters*, **25**, 1471-1474.
- Everett, D.H. (1992) Grundzüge der Kolloidwissenschaft. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 248.
- Gödickemeier, M., Sasaki, K., and Gauckler, L.J. (1995) Current-Voltage Characteristics of Fuel Cells with Ceria-Based Electrolytes in *Solid Oxide Fuel Cells IV*. Dokiya, M., Yamamoto, O., Tagawa, H., and S.C., S. (eds.), The Electrochemical Society, Proceedings Series, Pennington, NJ, 1072-1081.
- Joerger, M.B., Meier, L.P., Frey, T., and Gauckler, L.J. Highly Porous Cerium Gadolinium Oxide Frameworks by Slurry Casting. *Journal of European Ceramic Society (in print)*.
- Joerger, M.B., Vogler, B., Meier, L.P., and Gauckler, L.J. Copper-Ceria SOFC Anodes via Oxide Powder Mixing. *Solid States Ionics (submitted)*.
- Koponen, A., Kataja, M., Timonen, J., and Kandhai, D. (1998) Simulations of single-fluid flow in porous media. *International Journal of Modern Physics C*, **9**, 1505-1521.

- Kosacki, I., Suzuki, T., Petrovsky, V., and Anderson, H.U. (2000) Electrical conductivity of nano-crystalline ceria and zirconia thin films. *Solid State Ionics*, **136-137**, 225-1233.
- Kruyt, H.R. (1952) Colloid Science, Irreversible Systems. Kruyt, H.R. (edt.), Elsevier, Amsterdam, New York.
- Lagaly, G., Schulz, O., and Zimehl, R. (1997) Dispersionen und Emulsionen. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 560.
- Meier, L.P., Urech, L., and Gauckler, L.J. Tape casting of nano-crystalline Ceria Gadolinia powder. *Journal of the European Ceramic Society* (in print).
- Mistler, R.E. (1998) Tape casting: Past, present, potential. *American Ceramic Society Bulletin*, **77**, 82-86.
- Mistler, R.E. and Twiname, E.R. (2000) Tape Casting: Theory and Practice. American Ceramic Society, 298.
- Moreno, R. (1992) The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology: 1. Solvents and Dispersants. *American Ceramic Society Bulletin*, **71**, 1521-1531.
- Moreno, R. (1992) The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology: 2. Binders and Plasticizers. *American Ceramic Society Bulletin*, **71**, 1647-1657.
- Moreno, R. and Cordoba, G. (1995) Oil Dispersion of Alumina for Tape Casting. *American Ceramic Society Bulletin*, **74**, 69-74.
- Moreno, R. and Cordoba, G. (1997) Oil-related deflocculants for tape casting slips. *Journal of the European Ceramic Society*, **17**, 351-357.
- Reddy, S.B., Singh, P.P., Raghu, N., and Kumar, V. (2002) Effect of type of solvent and dispersant on nano-PZT powder dispersion for tape casting slurry. *Journal of Materials Science*, **37**, 929-934.
- Shanefield, D.J. (1995) Organic additives and ceramic processing: with applications in powder metallurgy, ink, and paint. Kluwer Academic Publishers, Boston.
- Steele, B.C.H. (2000) Appraisal of $Ce_{(1-y)}Gd_{(y)}O_{(2-y/2)}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C. *Solid State Ionics*, **129**, 95-110.
- Steele, B.C.H. and Heinzl, A. (2001) Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, **414**, 345-352.
- Suzuki, T., Kosacki, I., and Anderson, H.U. (2001) Electrical Conductivity and Lattice Defects in nano-crystalline Cerium Oxide Thin Films. *Journal of the American Ceramic Society*, **84**, 2007-2014.
- Verwey, E.J.W. and Overbeek, J.T.G. (1948) Theory of the stability of lyophobic colloids. Elsevier Pub. Co, New York.

Zwischenschichtstruktur des HDPy⁺-belegten MX-80 Montmorillonits in Abhängigkeit vom Belegungsgrad: Monte Carlo Untersuchung

Allready published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Artur Meleshyn und Claus Bunnenberg

Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie, Universität, Hannover, Herrenhäuser Str. 2, 30419 Hannover

Bentonit MX-80 wird als Füllmaterial bzw. Bestandteil technischer Barrieren in Endlagern für radioaktive Abfälle vorgeschlagen, weil er neben anderen günstigen Eigenschaften ein hohes Rückhaltevermögen für Kationen aufweist. Die wünschenswerte Sorption auch für Anionen fehlt dem naturbelassenen Tonmineral, kann aber durch Austausch der anorganischen Zwischenschicht-Kationen durch bestimmte organische Kationen erreicht werden (Bors et al., 1998). Montmorillonit kann organische Kationen in Mengen über der KAK aufnehmen, enthält dann aber noch mindestens 1/4 der ursprünglichen Menge an anorganischen Kationen (Greenland and Quirk, 1960) sowie Wasser (Greenland and Quirk, 1960; Lee and Kim, 2003; Dultz et al. 2004) im Schichtzwischenraum.

Die entscheidenden Mechanismen dieser Aufnahme und die sich dabei ergebenden Zwischenschichtstrukturen sind noch nicht vollständig bekannt. Ihre umfassende Kenntnis ist jedoch wichtig für die gezielte Optimierung der Sorptionseigenschaften des organophilen Montmorillonit und seiner Eignung zum Einsatz unter Endlagerbedingungen. Zur Erlangung bisher fehlender Detailkenntnisse über die Zwischenschichtstruktur des organophilen Montmorillonits haben wir eine Reihe von Monte Carlo Simulationen des MX-80 Montmorillonits mit zunehmendem HDPy⁺- bzw. HDPyCl-Gehalt und entsprechend abnehmenden Na- und Wassergehalten durchgeführt. In diesen Simulationen wurde das HDPy-Kation als flexible Struktur modelliert, die aus beweglich aneinander gekoppelten, in sich starren Gliedern (Pyridinium-Ring, CH₂ bzw. CH₃ Gruppen) besteht. Die Schichten des Montmorillonits können sich in allen Richtungen bewegen, um den Schichtzwischenraum verschiedenen Mengen an HDPy⁺, Na und Wasser anzupassen.

Schichtabstände und Positionen einzelner Moleküle bzw. Kationen und Anionen wurden im thermodynamischen Gleichgewichtszustand ermittelt. Potentielle Energien der Wechselwirkungen zwischen den Mineralschichten, Wasser, Na- und HDPy-Kationen sowie Cl-Anionen wurden berechnet, um Informationen über die Stabilität von Zuständen und Strukturen zu erhalten.

Bors, J., Dultz, S., and Gorny, A. (1998) Sorption of iodide, cesium and strontium on organophilic bentonite. *Radiochimica acta*, **82**, 269-274.

Dultz, S., Riebe, B., and Bunnenberg, C. (2004) Temperature effects on iodine adsorption on organo-clay minerals. II. Structural effects. *Applied Clay Science (in press)*.

Greenland, D.J. and Quirk, J.P. (1960) Adsorption of 1-n-alkyl pyridinium bromides by montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **9**, 484.

Lee, S.Y. and Kim, S.J. (2003) Dehydration behaviour of HDTMAexchanged smectite. *Clay Minerals*, **38**, 225-232.

Recent advances in layer silicate crystal chemistry

Allready published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Patrick H.J. Mercier and Denis G. Rancourt

University of Ottawa, Department of Physics, Ottawa, Ontario, Canada K1N 6N5

From a study of all published structural refinements of micas (≈ 300 refinements) and of lattice parameter refinements of many synthetic solid solution series (75 samples) and using novel crystal chemical models, we show that [1]: (i) synthetic powders have geometric homooctahedral structures (i.e., ideal octahedral site chemical disorder) whereas single crystals have geometric mesooctahedral structures (i.e., measurable degrees of M1/M2 chemical order), (ii) pseudo-hexagonal symmetry gives rise to the space-group unconstrained relation $b=3^{1/2}a$ in all except the rarest of samples (such as a norrishite sample; $Vl[Mn_2Li]$) irrespective of the degree of chemical order, (iii) there is a well defined tetrahedral rotation upper limit (9.5° for $AlSi_3$) that appears to be an intra-sheet bond bending limit, (iv) layer silicate samples that have geometric meso-octahedral structures must have corrugated tetrahedral sheets composed of irregular tetrahedra, and (v) the inter-layer cation-oxygen bond length is a continuous function of its effective coordination number, as measured by the tetrahedral rotation angle. The crystal chemical models are a sequence of models that incorporate more and more realistic features as they are shown to be required, from the usual distortions (octahedral flattening, tetrahedral rotation, octahedral counter rotation) to such additional features as: tetrahedral basal flattening and apical bond adjustment, and geometric mesooctahedral sheets (having unequal M1 and M2/M3 site bond lengths). These models can be used to generate all the lattice parameters and all the atomic positions, for any stacking polytype constructed of identical T-O-T layers, from minimal sets of bond lengths and flattening parameters.

Mercier, P.H.J. (2003) Crystal chemistry of natural and synthetic trioctahedral micas: Exploring the limits of geometric crystal chemical models. PhD thesis, University of Ottawa, Ottawa.

Reactive surface area of dissolving smectite: Comparing BET- with AFM-derived proxies

Volker Metz¹, Hadas Ranaan², Heike Pieper¹, Dirk Bosbach¹ and Jiwchar Ganor²

1) Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe, 76021 Karlsruhe, Germany

2) Department of Geological and Environmental Sciences, Ben-Gurion University of the Negev, 84105 Beer Sheva, Israel

e-mail: volker@ine.fzk.de

1 Introduction

Smectite bearing rocks and backfilling materials are envisioned as barriers to the migration of solutions emanating from radioactive waste repositories. A major concern is the smectite dissolution rate, which directly affects the protective properties of the barrier and its retention of radionuclides in particular. Reactive surface area is one of the key parameters in any attempt to predict dissolution of minerals, formation of secondary phases and development of porosity in a host rock or backfilling material. However, defining this parameter is a complicated task especially for clay minerals, as there is a distinctive difference in reactivity between their basal and edge surfaces. The common practice in experimental kinetics is to normalize the dissolution / precipitation rate to the total surface area or the external surface area. The dissolution of smectite is considered to be controlled by the chemical attack on the edge surface, and hence the rate should be normalized to its edge surface area. Alternatively, it may be normalized to the external surface area if it is proportional to the edge surface area. In the present communication we compare edge surface area (measured by atomic force microscopy) with the external surface area (measured by the N₂-BET method) of smectite samples.

2 Materials and Methods

Smectite samples SAz-1, STx-1 and SWy-1 are international standard samples of the Clay Mineral Society Source Clay Repository that were obtained from the Yale Peabody Museum. Details about the origin of these standard clay samples were published by Van Olphen and Fripiat (1979) and Moll (2001). The smectite samples were used in flow-through dissolution experiments in solutions with a low electrolyte concentration at pH 2 - 3. Experimental details are described in Metz (2001). BET- and AFM-analyses were performed on both raw samples and samples which underwent the dissolution experiments.

BET surface areas of samples SAz-1, STx-1 and SWy-1 were estimated using 5 points of N₂ adsorption isotherms. Nitrogen adsorption isotherms were measured employing a Micromeritics Gemini II-2375 surface area analyzer. A Micromeritics Flow Prep 060 degassing unit was utilized to outgas the sample powders at 80 - 370 °C for at least 24 hours in a N₂ gas flow (15 mL/min) before measurement of the adsorption isotherms.

Both, a raw sample of SAz-1 and samples of SAz-1 recovered from the dissolution experiments were analyzed by AFM. A Veeco Instruments DIMENSION 3100 AFM with Nanoscope IV controller operating in tapping mode was used for imaging the smectite particles under ambient conditions in air (after drying). High aspect ratio Si single-crystal AFM tips were used. The nominal oscillation resonance frequency of the cantilever was 283 kHz.

The maximum scan rate was 5 Hz. The smectite particle morphology and dimensions were quantitatively evaluated using the Image WSxM 2.0 software (NANOTEC).

3 Results and Discussion

Since the studied smectite samples are very microporous and exchange reactions between interlayer cations and protons affect the gas adsorption, the BET-surface area is not an accurate estimate of their external surface area. The influence of microporosity is reflected by the dependence of the measured BET surface area on the degassing procedure (tab. 1). It is demonstrated that outgassing the smectite powder at 135 °C in a 15 mL/min N₂ gas flow for at least 24 h minimizes contribution from micropores to less than 11 % of the BET surface area (Metz et al., submitted).

Table 1: Variation of BET surface area and C(BET) constant of with outgassing temperature.

sample	80°		135°		350°	
	BET area C(BET)		BET area C(BET)		BET area C(BET)	
	(m ² /g)	constant	(m ² /g)	constant	(m ² /g)	constant
SAz-1 raw	22.5 ± 0.2	168 ± 10	34 ± 2	158 ± 43	70.4 ± 0.1	738 ± 76
STx-1 raw	n.a.	n.a.	54.9 ± 0.4	68 ± 1	62.8	165
SWy-1 raw	n.a.	n.a.	15.6 ± 0.4	137 ± 35	21.2	201

Following the dissolution experiments, the BET surface area increased from 34 ± 2 m²/g in raw SAz-1 to 127 ± 13 m²/g in SAz-1 sample recovered from dissolution experiments. Porosity of SAz-1 samples increased significantly during the experiments, as indicated by high C(BET) values (355 ± 92) of recovered samples compared to raw SAz-1 (C(BET) = 158 ± 43). BET-surface areas of recovered STx-1 samples are in the range of 50 ± 5 to 86 ± 9 m²/g, compared to the value of raw STx-1 (54.9 ± 0.4 m²/g). BET-surface area values and C(BET) values of recovered SWy-1 samples are within error the same as the values of raw SWy-1 S(BET) = 15.6 ± 0.6 m²/g and C(BET) = 137 ± 35.

This increase in BET surface area of samples SAz-1 and STx-1 is explained by decrease in the average size of the smectite aggregates and by an increase in microporosity due to the depletion in the major interlayer cation, i.e. Ca²⁺. As the BET surface area of the raw smectite sample includes considerably less microporosity compared to the BET surface area of the smectite recovered from dissolution experiments, the former is a better approximation of the external surface area of the dried sample powder.

AFM measurements (fig. 1) show that there is no correlation between the specific total surface area of sample SAz-1 and its specific edge surface area (Metz et al., submitted). This observation is explained by the platy morphology of the smectite particle in which the specific total surface area depends linearly on the height reciprocal, whereas the specific edge surface area is independent of the particles height and depends linearly on the sum of the reciprocals of the length of the axes. Therefore, there is no reason to expect a correlation between the total and the edge surface area. Our results show that the edge surface area (4.9 ± 0.7 m²/g) of the smectite particles cannot be predicted based on its total surface area (136 ± 20 m²/g). Therefore, the BET surface area cannot serve as a proxy for the

reactive surface area. We suggest using AFM measurements of the specific edge surface area as an alternative proxy for the reactive surface area of smectite.

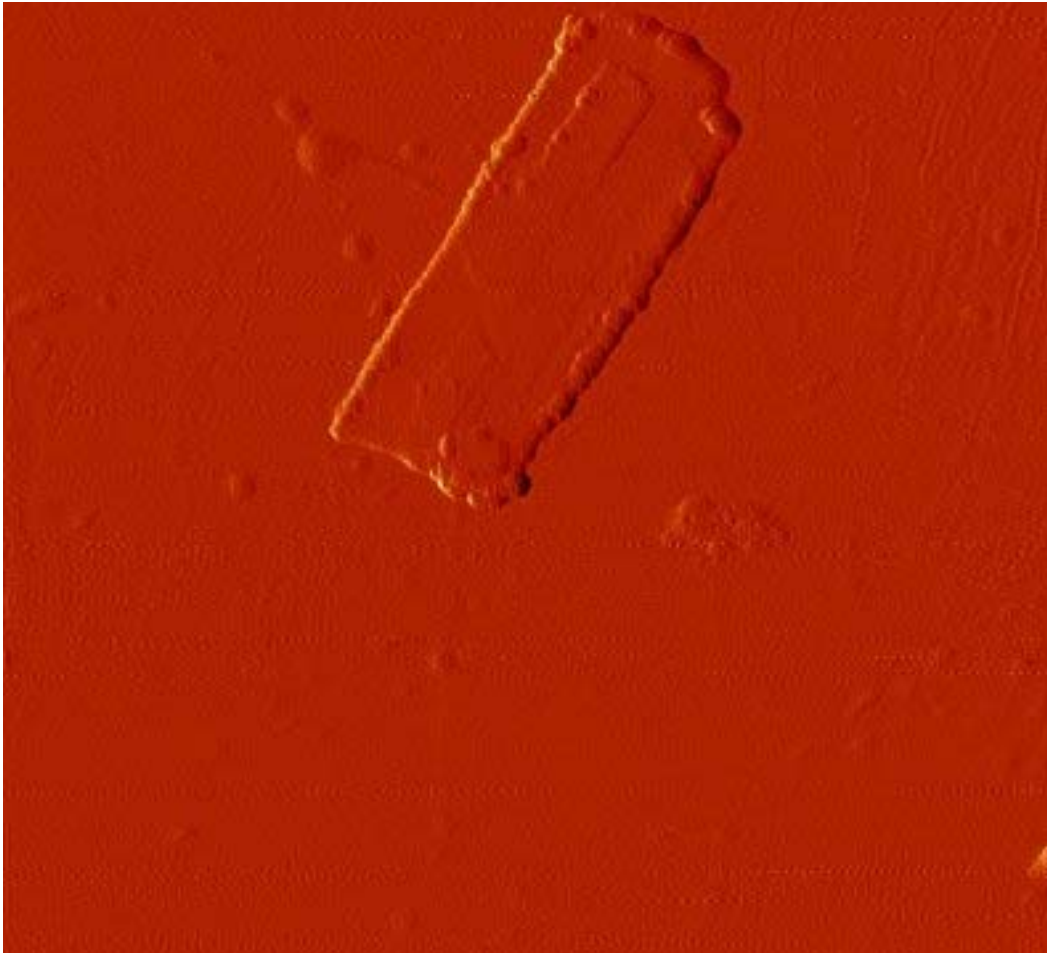


Figure 1: AFM image showing a smectite particle of sample SAz-1. The average values of height and major axis are 11.2 ± 1.3 nm, and 719 ± 19 nm, respectively.

References

- Metz, V. (2001) Dissolution kinetics of smectite and kaolinite. *PhD*, Ben-Gurion University of the Negev.
- Metz, V., Raanan, H., Pieper, H., Bosbach, D., and Ganor, J. (2004) Towards the establishment of a reliable proxy for the reactive surface area of smectite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (submitted).
- Moll, W.F. (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays: Geological origin. *Clays and Clay Minerals*, **49**, 374 -380.
- Van Olphen, H. and Fripiat, J.J. (1979) Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals. Pergamon Press, Oxford, Frankfurt, 346.

Nano minerals induced aluminum corrosion

Allready published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Rolf Nüesch¹ und Dennis D. Eberl²

1) ITC-WGT, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, P.O. Box 3640, D-76021 Karlsruhe

2) U.S. Geological Survey, 3215 Marine St., Boulder, CO, USA 80303

The literature contains little or no reference to nano minerals as a cause for aluminum corrosion (Nüesch and Eberl, 1995). Our experiments have shown that a dilute suspension of nano minerals catalyzes the hydrolytic dissolution of Al alloy metal by water at a nearly neutral pH. A suspension of 1 mg clay per mL water was applied to an Al alloy plate. After an incubation period of several hours, the system reacted to form hydrogen gas, aluminum hydroxide (bayerite), and an electrical potential of 1.3 V between the suspension and the Al alloy plate. After the experiment the Al alloy plate was covered with white bayerite spots surrounding the corrosion pits. The reaction is surprisingly not affected by the type of aluminum alloy used. It is promoted by different types of clay minerals, including smectite, mixed layer illite/smectite, talc, kaolinite, and fine grained quartz, but not by Al-hydroxides. The reaction occurs also when e.g. clays are suspended in distilled water, in tap water, or even in 1 M NaCl solutions. Similar experiments without clay minerals produces no noticeable reaction with the Al alloy metal. In thick clay suspension (slurry), an Al alloy plate show no corrosion features. Hydrolysis of Al-powder is enhanced by clay minerals at temperatures between 5 and 50 °C. At temperatures greater than 60 °C, Al-powder reacts spontaneously with water, without the presence of clay minerals. A hydrolysis reaction catalized by clay minerals is proposed, in which clay minerals are in close contact with the Al alloy surface. The clay mineral surface properties promote proton reaction with the protective aluminum(hydr)oxide layer. Additionally, clay minerals prevent the normally occurring self-healing process of the oxide layer, and promote the on-going hydrolytic reaction of water with aluminum. Certain nano minerals serve as a semi-permeable membrane, allowing water to diffuse to the nano mineral metal interface where hydrolysis of the Al alloy metal takes place.

Nüesch, R. and Eberl, D.D. (1995) Hydrolytic reaction of water with aluminium catalyzed by clay minerals. *Geol. Carpathica - Series Clays*, 4.2. Bratislava, 79-123.

Untersuchung der Kaoline als Rohstoff in der Feuerfestindustrie

Hossein Paidar, Jamal Tarrah und Keiwan Forghani

*Azar Refractories Co., Research Center, 1.ST. KM. on E.S.P (Esfahan Still Plant) Highway
Box: 81785/137, Esfahan-IRAN
jtarrah@yahoo.de*

Kurzfassung

Kaolin ist ein interessanter tonmineralhaltiger Rohstoff für die Feuerfestindustrie. Die Feuerfestigkeit wird im wesentlichen durch den Gehalt des Kaolinits im Kaolin bestimmt.

In dieser Arbeit wurde die Qualität einiger Kaolinlagerstätten im Iran untersucht. Kaoline mit einem hohen Prozentanteil an Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O und K_2O wurden für die Feuerfestindustrie als ungeeignet eingestuft, weil der hohe Prozentanteil von diesen Oxiden im Rohstoff das Schmelzverhalten des Materials reduziert.

Rohstoffe, deren Schmelzpunkt über $1580\text{ }^\circ\text{C}$ liegen und die bei dieser Temperatur nicht deformiert werden, werden als feuerfest bezeichnet. Die o.g. Charakteristika sind nicht die einzigen Eigenschaften der feuerfesten Materialien. Ihre Beständigkeit in Reaktion mit anderen Materialien ist ebenso wichtig. Manche Kaoline, die über einen hohen Gehalt an oxidischen Flussmitteln verfügen, sind nicht zum Gebrauch in der Feuerfestindustrie geeignet.

Es wurde festgestellt, dass Kaoline, die einen hohen Gehalt an SiO_2 besitzen, zur Bildung von Cristobalit führen. Die Umwandlung von Quarz in Cristobalit kann Risse in Feuerfestprodukten entstehen lassen, die durch die thermische Ausdehnung verursacht werden.

Abstract

Kaolin is one of the most important raw materials used in refractories. The main property of this material is refractoriness, which is related to the content and chemical composition of kaolin.

In this research, the quality of kaolin from some Iranian mines was investigated. Kaolins with a high percentage of oxides such as Fe_2O_3 , TiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO and MgO have been evaluated as improper materials for the refractory industry, because high percentages of these oxides reduce the softening range of kaolin.

The materials have their melting points above $1580\text{ }^\circ\text{C}$, do not deform at this temperature and thus are defined as refractories. The mentioned characteristic is not the sole property of refractoriness. Durability of refractories against reaction with other materials is also an important factor. Some types of kaolin, which have high percentages of flux oxides are not suitable for use in the refractory industry, but other kinds of kaolin with acceptable percentages of these oxides are appropriate for the manufacture of refractory bricks.

It was also investigated that in some kinds of kaolin, the percentage of SiO_2 is more than acceptable for the refractory industry. The presence of high percentages of quartz will lead to the formation of cristobalite at high temperatures. This transformation from quartz to cristobalite causes the formation of cracks due to thermal expansion.

1 Einleitung

Rohstoffe bestehen aus verschiedenen Mineralien mit unterschiedlichen physikalischen, chemischen und thermodynamischen Eigenschaften. Deshalb spielt die Kenntnis über die Mineralien von Rohstoffen und deren Eigenschaften bei der Durchführung der Forschungstätigkeiten eine wesentliche Rolle. Dies kann für die Industrie zur Herstellung der Produkte mit guter Qualität von Bedeutung sein.

Die Bestimmung der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung sowie der physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Härte, Feuchtigkeitsaufnahme, Feuerfestigkeit, Agglomeration, Körnung und Beständigkeit während der Ablagerung gehören zu den wichtigsten Schwerpunkten in der Forschung über Rohstoffe in der Feuerfestindustrie.

Feuerfeste Stoffe sind Materialien, die unter 1580 °C nicht weich und deformiert werden. Dieses Charakteristikum ist nicht die einzige Eigenschaft der feuerfesten Materialien. Ebenso wird die Unveränderbarkeit in der Zusammensetzung und Reaktionsträgheit als Eigenschaft solcher Materialien betrachtet.

Ein wichtiges Material, das als Rohstoff in der Feuerfestindustrie Anwendung findet, ist Kaolin. Die wichtigste Eigenschaft von Kaolin ist dessen Feuerfestigkeit. Die chemische Zusammensetzung von Kaolin hinsichtlich seiner Feuerfestigkeit spielt eine große Rolle. Deshalb wurden in der vorliegenden Studie einige der Kaolinlagerstätten im Iran geochemisch analysiert. Durch diese Analysen sollen die charakteristischen Eigenschaften dieser Kaoline als Rohstoff in der Feuerfestindustrie untersucht werden.

2 Material und Methoden

Für die vorliegende Arbeit wurden 18 Kaolinproben aus verschiedenen Lagerstätten im Iran entnommen. Diese Proben wurden auf wichtige Oxidbestandteile mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) untersucht (Tab. 1).

3 Ergebnisse und Diskussion

Der reine Kaolinit hat folgende chemische Zusammensetzung:

SiO₂: 46,5 %; Al₂O₃: 39,5 %; H₂O: 14,0 %

Unter Berücksichtigung vom Chemismus des reinen Kaolinit, aus dem die Kaoline zu etwa 50 bis 95 % bestehen, wird die Anwendbarkeit der analysierten Kaoline in der Feuerfestindustrie behandelt. Es ist zu bemerken, dass zur genauen Bewertung von Rohstoffen über die chemische Analyse hinaus auch die mineralogische Zusammensetzung betrachtet werden soll.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Kaoline (Gew.%).

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Glühverlust
Tabas	44.65	34.22	1.68	5.09	0.10	0.65	0.15	0.39	13.06
Aba	50.67	25.00	12.20	1.21	0.34	0.35	0.55	2.01	7.40
Miri	78.51	14.70	0.12	0.32	0.18	0.14	0.09	0.65	5.19
Fals	80.22	12.17	0.20	0.37	0.13	0.83	0.17	3.62	2.19
Zavieh	66.97	17.05	2.10	0.50	0.63	1.25	1.09	4.90	5.14
Kushk	67.76	16.62	2.92	0.50	1.19	1.65	0.32	3.27	6.32
Mashad	67.03	22.33	0.16	0.32	0.14	0.31	0.09	0.21	9.23
Zonuz 1	71.65	15.28	0.72	0.12	3.09	0.28	0.01	0.46	8.20
Zonuz 2	56.59	28.69	0.88	0.25	0.68	0.41	0.09	0.34	11.78
Chek	46.76	34.67	0.96	0.15	0.54	0.67	0.08	0.94	15.02
Zonus 9	62.05	24.50	0.92	0.86	0.34	0.50	0.16	0.09	10.32
S2	62.92	24.36	0.56	0.04	0.49	0.35	0.21	0.39	10.47
Sab	61.54	20.60	1.12	1.40	1.21	0.42	0.35	6.23	6.07
Spv	59.88	26.74	0.39	2.04	0.23	0.67	0.77	2.26	6.39
Sep	61.61	25.96	0.41	0.62	0.42	0.26	0.31	1.27	8.83
Sps	61.04	29.83	0.62	0.43	0.37	0.24	0.35	0.91	6.48
Sp1	61.57	30.23	0.23	0.18	0.22	0.14	0.32	0.89	6.43
Sp2	62.05	20.50	0.58	0.20	0.28	0.19	0.37	0.83	6.37

Wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, ist die Probe von Tabas gegenüber dem reinen Kaolinit mit 46,5 % SiO₂ und 39,5 % Al₂O₃ an diesen beiden Oxiden etwas verarmt. Außerdem enthält diese Probe einen TiO₂-Gehalt von 5,09 %, der als Rutil, Anatas und Brookit vorkommen und zur Verschlechterung der Qualität in Feuerfeststeinen führen kann. Anatas (tetragonal) wandelt sich bei 915 °C in Rutil (tetragonal) um und Rutil geht bei 1300 °C in Brookit (orthorhombisch) über. Diese Umwandlungen sind einer Volumenzunahme ausgesetzt. Deshalb kann das Vorkommen vom TiO₂ in Rohstoffen zur Rissbildung beim Brennprozess führen. Geringe Mengen von Verunreinigungen können als schmelzförderndes Mittel den Gleichgewichtszustand in Zweistoffsystem SiO₂ - Al₂O₃ ändern. Die Bildungstemperatur der ersten Schmelzphase in diesem System reduziert sich in Anwesenheit von TiO₂ auf 1480 °C (Pask, 1990). Der TiO₂-Gehalt im Produkt ist abhängig von dem angewandten Rohstoffmaterial. Normalerweise beträgt der TiO₂-Gehalt weniger als 2,5 %.

Kaolin aus Aba mit 12,2 % Fe₂O₃ kommt nicht als Rohstoff in der Feuerfestindustrie in Frage, weil das Vorhandensein dieses Oxides über den zulässigen Gehalt zur Reduzierung des Schmelzpunkts führt. Vorausgesetzt, dass ein Teil dieses Oxides in Form von Hämatit im Ausgangsmaterial vorkommt, kann unter der Berücksichtigung des Schmelzpunktes von Hämatit bei 1565 °C Fayalit mit dem niedrigeren Schmelzpunkt (1205 °C) gebildet werden, falls genügend Quarz im Material vorhanden ist.

Aus mineralogischer Sicht kann das Vorhandensein von Fe_2O_3 und TiO_2 als Hinweis für das Auftreten des Minerals Illmenit (FeTiO_3) betrachtet werden, welches auch zur Expansion des Feuerfestprodukts führen würde. Im Bezug auf Fe_2O_3 und TiO_2 muss berücksichtigt werden, dass die Fe- und Ti-Ionen beim Sinterungsprozess unter Bildung des Minerals Mullit in das Kristall-Gitter von Mullit eindringen. Deshalb kann nur ein Teil dieser oxidischen Verbindungen als Flussmittel funktionieren.

Der Kaolin aus der Lagerstätte Miri weist mit einem SiO_2 -Gehalt von 78,51 % einen relativ geringen Al_2O_3 -Gehalt (14,7 %) auf und ist deshalb für die Feuerfestindustrie nicht geeignet. Auf Grund des Gehalts anderer Oxide unter 1 % und des Glühverlustes von 5,19 % kann dieser Rohstoff als eine Art Kaolin mit einer starker Quarz-Verunreinigung bezeichnet werden. Das Vorhandensein von überschüssigem Quarz im Rohstoff kann bei höheren Temperaturen zur Bildung von Cristobalit in Feuerfestprodukten führen und demzufolge Ausdehnung und Risse verursachen.

In der Probe Fals weisen die SiO_2 - und Al_2O_3 -Gehalte (80,22 und 12,17 %) sowie der Glühverlust-Anteil (2,19 %) im Vergleich mit Analysen des Kaolinits grosse Differenzen auf. Diese Probe kann mit 3,62 % K_2O Feldspat- und Quarz-Verunreinigungen (z. B. in Form von Sand) enthalten und ist wie die zuvor genannte Probe ohne eine Vorbehandlung für die Feuerfestindustrie nicht geeignet.

Die Proben aus den Lagerstätten Zavieh und Kushk sind mit 66,97 % und 67,76 % SiO_2 , 17,05 % und 16,62 % Al_2O_3 , 5,14 und 6,32 % Glühverlust, 4,90 % und 3,27 % K_2O sowie 1,09 % und 0,32 % Na_2O als Kaolin mit Flussmittel-Verunreinigungen anzusehen.

Das Vorhandensein von einigen Oxiden in chemischen Analysen der Rohstoffe verursachen die Reduzierung der Schmelzpunkte und die Zunahme der Schmelzphase im Produkt (Chester, 1983). Oxide wie z. B. Na_2O und K_2O können den Schmelzpunkt um einige Prozente senken. Kleine Mengen an K_2O reichen aus, um bei der Bildung der Schmelzphase den Schmelzpunkt zu reduzieren. Unter Berücksichtigung der MgO- und CaO-Gehalte (1,25 % und 1,65 % in der Probe von Zavieh sowie 0,63 und 1,19 % in der Probe von Kushk) und im Bezug auf der Tatsache, dass der MgO- und CaO-Gehalt in Schamotte-Steinen weniger als 1 % sein muss, reduziert sich bei der Bildung der Schmelze im System SiO_2 - Al_2O_3 die Temperatur von 1590 °C in Anwesenheit von MgO auf 1450 °C und in Anwesenheit von CaO auf 1345 °C (Pask, 1990).

Die Rohstoffe aus Mashad und Zonuz 1 mit SiO_2 -Gehalten von 67,03 % und 71,65 %, Al_2O_3 -Gehalten von 22,33 % und 15,28 % und Glühverlusten von 9,23 % und 8,2 % sind als Kaoline mit Quarz-Verunreinigung zu betrachten. 3,09 % CaO im Kaolin aus Zonus 1 deutet auf Plagioklas in diesem Rohstoff hin. Das Vorhandensein von CaO in Kaolin im Überschuss verursacht eine Reduzierung des Schmelzpunktes des Kaolins.

Kaoline aus Zonus 2 und Check erfüllen mit SiO_2 -Gehalten von 56,59 % und 46,76 %, Al_2O_3 -Gehalten von 28,69 % und 34,67 % und Glühverlusten von 11,78 % und 15,02 % die Voraussetzungen für die Verwendung in der Feuerfestindustrie. Auch die anderen Oxid-Gehalte liegen bei diesen Proben im akzeptablen Bereich.

Die Proben Zonuz 9 und S2 weisen 62,05 % und 62,92 % SiO_2 sowie 24,5 % und 24,36 % Al_2O_3 auf. Die Kaoline, die in der Feuerfestindustrie angewandt werden, müssen im Vergleich mit anderen Ton-Rohstoffen in anderen Industriezweigen eine bessere Qualität besitzen. Aus produktionstechnischen Gründen sollte der Al_2O_3 -Gehalt nicht weniger als 26 % und deren Feuerfestigkeit nicht unter 1690 °C sein. Darum werden die o.g. Kaoline aus der Sicht der Feuerfestindustrie nicht als geeignet angesehen.

Der Kaolin aus Sab mit 6,23 % K_2O , 1,21 % CaO und 20,6 % Al_2O_3 ist aus o.g. Gründen als Rohstoff für Schamotte-Steine nicht geeignet.

Die Kaoline SPv und Sep können mit 2,26 % und 1,27 % K_2O Feldspat-Verunreinigung beinhalten. Allerdings unter Berücksichtigung der chemischen Analyse sind sie für die Produktion von Schamotte-Stein als positiv einzuschätzen.

Die Kaoline SPs, Sp1 und Sp2, deren SiO_2 -, Al_2O_3 - und Glühverlust-Gehalte untereinander im gleichen Bereich liegen und deren andere Oxidgehalte als geeignet betrachtet werden (weniger als 1 %), sind als Rohstoff für die Feuerfestindustrie anwendbar.

4 Schlussfolgerungen

Die chemischen Analysen der untersuchten Materialien zeigen unterschiedliche Gehalte an Oxiden (Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O and K_2O) auf. Diese Oxide werden als Flussmittel (Flux) in der Feuerfestindustrie angesehen. Falls der Prozentanteil der o.g. Oxide den bestimmten Grenzwert übersteigen würde, kann dies die Senkung des Schmelzpunktes der Rohstoffe verursachen. Demnach sind die Proben Zonuz 2, Chek, SPv, SPs, Sep, Sp1 und Sp2 für die Feuerfestindustrie geeignet.

Die Proben Tabas, Aba, Miri, Fals, Zavieh, Kushk, Mashad, Zonus 1, Zonus 9, S.2 und Sab sind wegen der Überschreitung der Grenzwerte in der Feuerfestindustrie nicht anwendbar.

Viele dieser in der Feuerfestindustrie nicht anwendbaren Kaoline können in der Ziegel-, Kachel- und Porzellanindustrie gebraucht werden.

Kaoline, die in der Feuerfestindustrie angewandt werden, sollen in ihrem Al_2O_3 -Anteil nicht weniger als 28 % und ihr Fe_2O_3 -Anteil nicht mehr als 2 % sein. Die Feuerfestigkeit solcher Kaoline soll über 1690 °C sein. Die besten Kaoline für die Feuerfestindustrie haben einen Al_2O_3 -Anteil von 39 % und einen Fe_2O_3 -Anteil von 1,2 bis 1,3 % sowie eine Feuerfestigkeit von 1750 °C.

Literatur

- Chester, J.H. (1973) Refractories, production and properties. The Iron and Steel Institute, London, 553.
- Pask, J.A. (1990) Critical review of phase equilibria in the Al_2O_3 - SiO_2 system. *Ceramic Transactions*, **6**, 1-13.
- Shröcke, H. and Weiner, K.L. (1991) Mineralogie. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 952.

Rheometrische Titration von Standard-Tondispersionen

Dirk Penner

*FGK Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe Glas/Keramik GmbH,
56203 Höhr-Grenzhausen, Germany
e-mail: dpenner@fgk-keramik.de*

1 Einleitung

Das rheologische Verhalten von Tonen und Tonmineralen hängt vom Typ und den Eigenschaften des untersuchten Systems ab und wird durch mineralogische Zusammensetzung, Schichtladung, Größe, Morphologie und chemische Umgebung um die Tonpartikel herum bestimmt. Ton/Wasser-Gemische befinden sich, abhängig von der Konzentration und dem effektiven Volumen der Teilchen inklusive der Ladungshüllen, entweder in dispersem oder koagulierte Zustand. Man kann zwischen Dispersionen, Suspensionen, Gelen und plastischen Massen unterscheiden. Die Grenzen zwischen diesen Zuständen können zum Teil durch Manipulation der chemischen Umgebung z.B. durch Änderung des pH-Wertes, der Ionenkonzentration oder des Lösungsmittels verschoben werden.

Die dynamische Änderung rheologischer Messgrößen ist in vielen industriellen Anwendungen, beispielsweise keramischen Produktionen, von Bedeutung. Randbedingungen wie Scherung durch Rühren oder Pumpen, Temperaturänderungen und insbesondere natürlich die Rohstoffzusammensetzung und Additivmengen spiegeln sich häufig direkt in Änderungen der rheologischen Eigenschaften wider und beeinflussen die Eigenschaften des späteren Produktes. Üblicherweise werden die Prozesse im Labor mit Untersuchung einzelner Stichproben kontrolliert und simuliert, die natürlich nicht exakt die dynamischen Änderungen abbilden.

Mit Hilfe einer in ein herkömmliches Rotationsrheometer integrierten Titrationseinheit können direkt Abhängigkeiten zwischen rheologischen Parametern wie der Viskosität und chemischen Additiven hergestellt werden. Die Aufnahme einer Verflüssigungskurve einer feinkeramischen Suspension zum Gießen von Hohlware in Gipsformen beispielsweise kann in etwa einer Stunde vollautomatisch gemessen werden. So können in kurzer Zeit sehr viel mehr Dispergierhilfsmittel als Verflüssiger in verschiedenen Kombinationen und Konzentrationen erprobt werden. Ein weiteres Beispiel ist die Abhängigkeit der Viskosität vom pH-Wert. Mit Hilfe einer rheometrischen pH-Titration kann der isoelektrische Punkt von Dispersionen abgeschätzt werden, wenn kein Zetapotential-Messgerät zur Verfügung steht.

2 Methode

In das Probengefäß eines modern Rotationsviskosimeters (Physica MCR 300), ausgerüstet mit Zylinder-Geometrie, wurde eine Dosierschleife eingebaut, durch die mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe die Probedispersion kontinuierlich umgepumpt wird. In die Dosierschleife mündet die Zuführung eines PC-gesteuerten Microdispensers (Hamilton Microlab 500 C) mit 1000 µl-Spritze. Abbildung 1 zeigt den Aufbau des Experiments.

Die Messbedingungen wurden wie folgt eingestellt: Konstante Scherrate von 50 s^{-1} , 10 s pro Datenpunkt und Inkremente von 50 µl Elektrolytlösung wurden nach jeweils 200 s zudosiert (gestrichelte vertikale Linien in Abb. 2, 5 und 6). Das gesamte Injektionsvolumen betrug 500 µl entsprechend 36 min Gesamtdauer einer Titration.

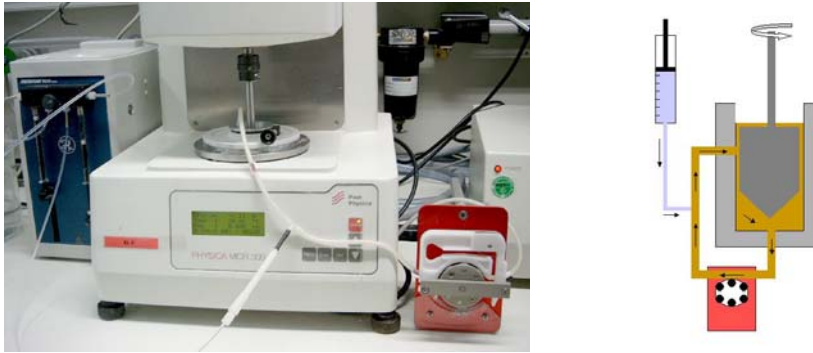


Abbildung 1: Aufbau des Experimentes mit Titrator, Pumpe und Rheometer.

Für die hier vorgestellten Experimente wurden jeweils 30 ml Tonsuspension in die Apparatur eingefüllt. Es wurden die Standardtone (The Source Clays Repository) der Clay Mineral Society (CMS) SWy-2 (Na-reicher Montmorillonit), Wyoming, und KGa-1b (low-defect Kaolin), Georgia, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Suspensionen von 4 Massen-% (SWy-2) und 30 Massen-% (KGa 1b) mit deionisiertem Wasser wurden durch 24 h Schütteln und anschließende Ultraschallbehandlung homogenisiert.

3 Ergebnisse

Abbildung 2 zeigt, wie die Zudosierung von verschiedenen Phosphatsalzen die Viskosität der Kaolinsuspension beeinflussen. In Abbildung 2 ist das Titrationssignal, d.h die gemessene Viskosität über der Zeit, dargestellt. Daraus ergibt sich ein Gleichgewichtsviskositätswert (Viskosität 200 s nach Dosierungsschritt), der gegen die Elektrolytkonzentration aufgetragen ist (Abb. 3). Zum Vergleich sind Ergebnisse von Batch-Experimenten aus Penner und Lagaly, 2001 in Abbildung 4 gezeigt.

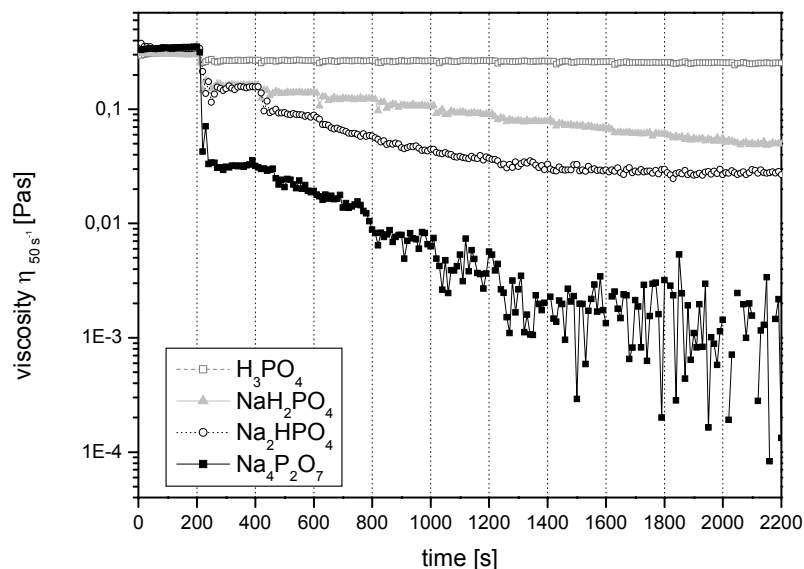


Abbildung 2: Titrationskurven einer Kaolinsuspension (30 Massen-%, KGa 1b) mit Phosphatlösungen.

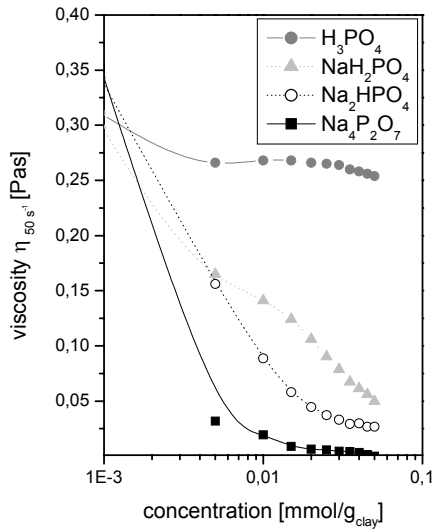


Abbildung 3: Gleichgewichtsviskosität in Abhängigkeit der Salzkonzentration aus Titrationsdaten.

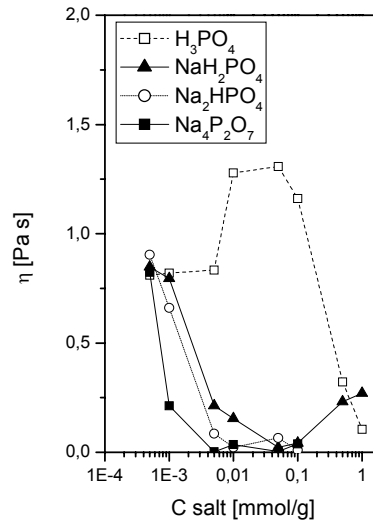


Abbildung 4: Gleichgewichtsviskosität in Abhängigkeit der Salzkonzentration aus Batchexperimenten.

Offensichtlich sind die Ergebnisse der Titrationsexperimente in gutem Einklang mit den älteren Daten, ausgenommen die Titration mit Phosphorsäure. Im Falle der Titration mit reinen Säuren muss allerdings der Angriff der Protonen auf das Tonmineralgitter beachtet werden. Dieser sogenannte Autotransformationsprozess benötigt deutlich längere Gleichgewichtszeiten als 200 s, so dass hier von unterschiedlichen Verhältnissen ausgegangen werden muss.

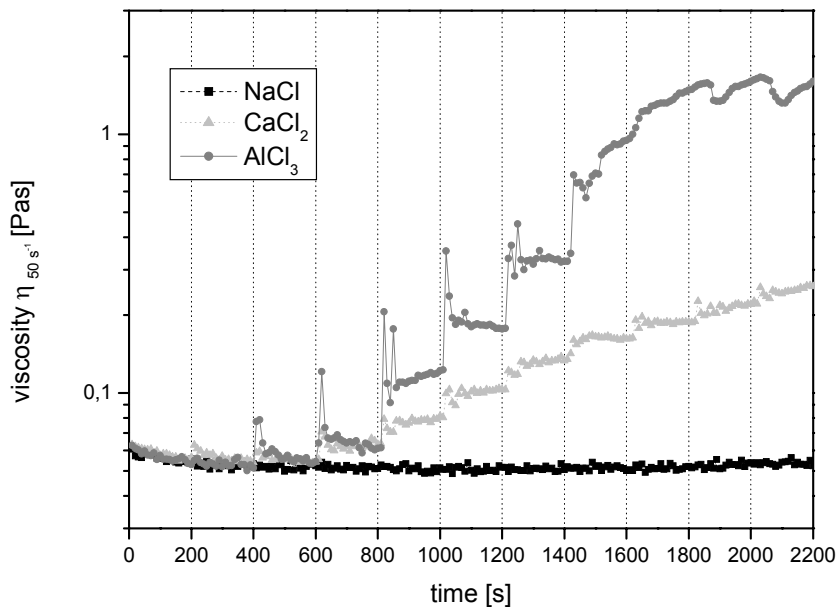


Abbildung 5: Titrationskurven einer Montmorillonitdispersion (4 Massen-%, SWy 2) mit Salzlösungen verschiedener Kationen in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen (0,1 mol/l).

Die Ergebnisse von Titrationsexperimenten mit Dispersionen von Na-reichem Montmorillonit (SWy-2) und Natrium-, Calcium- und Aluminiumchloridlösungen zeigen, ebenfalls in guter Übereinstimmung mit älteren Experimenten (Penner und Lagaly, 2000), den Einfluss der Kationenladung auf die Koagulation der Montmorillonitdispersionen.

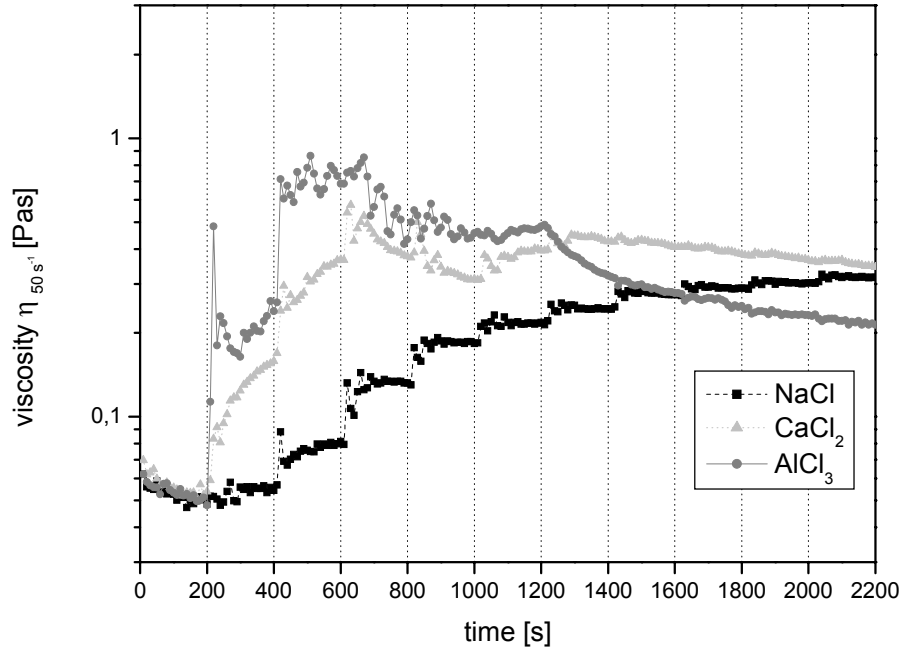


Abbildung 6: Titrationskurven einer Montmorillonitdispersion (4 Massen-%, SWy 2) mit Salzlösungen verschiedener Kationen in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen (1 mol/l).

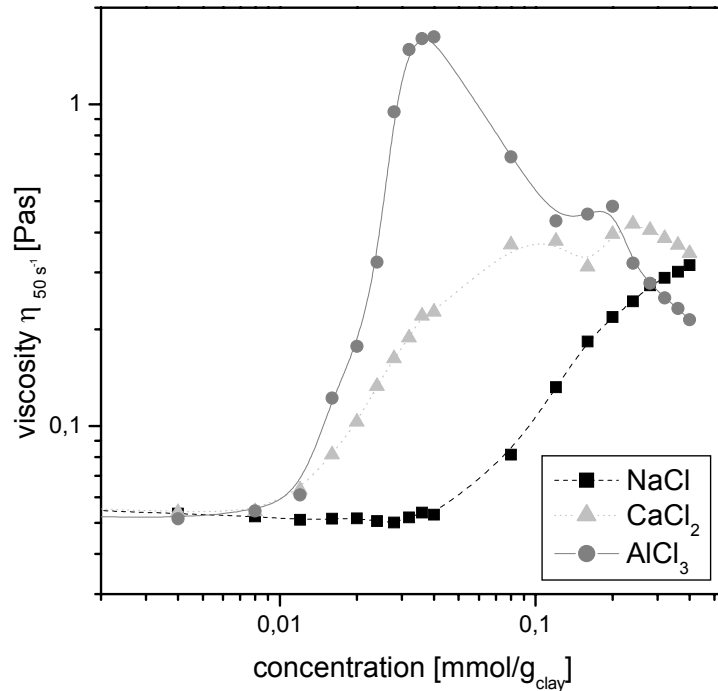


Abbildung 7: Gleichgewichtsviskosität in Abhängigkeit der Salzkonzentration aus Titrationsdaten.

Die Koagulation nach Überschreiten der kritischen Salzkonzentration wird durch den steilen Anstieg der Viskositätswerte angezeigt. Je höher die Ladung des Kations ist, umso niedriger ist die Koagulationskonzentration. Ein weiter Konzentrationsbereich kann durch Einsatz verschiedener konzentrierter Titrationslösungen untersucht werden (Abb. 5 - 7). Die mechanische Festigkeit der gebildeten Strukturen, die u.a. verantwortlich für die Viskositätswerte ist, hängt von der chemischen Natur und Konzentration des Kations ab.

4 Zusammenfassung

Die Technik der rheometrischen Titration kombiniert das Prinzip der Titration mit rheologischen Messmethoden. Verschiedenste Kombinationen von Experimenten sind denkbar. Der vorliegende Beitrag soll mit Hilfe weniger Beispiele zeigen, wie nützlich die Technik zur Untersuchung kolloidchemischer Vorgänge in Tondispersionen sein kann.

Die gemessenen Daten sind sehr gut vergleichbar mit älteren Daten, die aus Batchexperimenten in herkömmlicher Weise gewonnen wurden. Da mit der neuen Technik sehr viel Zeit gespart werden kann, können mehr Experimente durchgeführt werden und zusätzlich Zeitabhängigkeiten untersucht werden, die dynamische Prozesse widerspiegeln.

An Hand der gewählten Beispiele wird a) die Untersuchung der Verflüssigung von Kaolin mit verschiedenen Phosphaten und b) die Koagulation von Natrium-Montmorillonit mit einfach, zweifach und dreifach geladenen Kationen gezeigt. Der dispergierende Effekt der Phosphationen steht in Konkurrenz zum koagulierenden Effekt der Gegenionen (Penner und Lagaly, 2001). Kolloidale Natrium-Montmorillonitdispersionen können mit Natrium-, Calcium- und Aluminiumionen gemäß der Regel von Schulze und Hardy ($C_{\text{krit}} \approx 1/z^6$) entsprechend den Gesetzmäßigkeiten der klassischen Kolloidchemie koaguliert werden. Abweichungen von diesem Verhalten werden beobachtet, wenn organische Kationen zu Montmorillonitdispersionen hinzugegeben werden (Penner und Lagaly, 2000).

Literatur

- Penner, D. and Lagaly, G. (2000) Influence of organic and inorganic salts on the coagulation of montmorillonite dispersions. *Clays and Clay Minerals*, **48**, 246-255.
- Penner, D. and Lagaly, G. (2001) Influence of anions on the rheological properties of clay mineral dispersions. *Applied Clay Science*, **19**, 131-142.

Incorporation of trivalent Actinides into the TOT-structure of clay minerals

Allready published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Heike Pieper, Thomas Fanghänel, Dirk Bosbach and Petra J. Panak

Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgung, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe

Various secondary phases form upon alteration/dissolution of HLW (high level nuclear waste) borosilicate glass. They represent a significant retention potential for radionuclides including trivalent actinides. The trioctahedral smectite Hectorite $\text{Na}_{0.7}[\text{Li}_{0.7}\text{Mg}_{5.3}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ forms within the alteration layer of corroded HLW glass (Zwicky et al., 1989).

Yet, it is not known whether they become incorporated into the crystal lattice of sheet silicates and form a solid solution. With respect to the long-term safety of a nuclear waste repository, the release of incorporated actinides requires the dissolution of the host mineral in contrast to instantaneous reversible adsorption processes.

We have modified a new method developed by Carrado et al. 1997 to synthesise an Eu- and a Cm-containing hectorite utilizing Cm(III) and chemically homologous Eu(III) coprecipitated with $\text{Mg}(\text{OH})_2$ as a precursor (Carrado et al., 1997). Considering the ionic radius of the cations Mg and Li (0.72 Å / 0.76 Å) occupying octahedral lattice sites in the TOT-structure of hectorite and the ionic radius of Cm(III) and Eu(III) (0.97 Å / 0.95 Å) it seems to be unreasonable to assume a simple cation substitution. However, control of every individual reaction step during our synthesis combined with spectroscopic techniques clearly shows, that unhydrated 6-fold oxygen coordinated Cm(III)/Eu(III) species are associated with hectorite, as obtained from fluorescence spectra and fluorescence lifetimes (TRLFS) and EXAFS measurements at the Eu L3 edge. The spectroscopic data are clearly compatible with the assumption of trace amounts of Cm/Eu on a clay mineral octahedral lattice site.

Carrado, K.A., Zajac, G.W., Song, K., and Brenner, J.R. (1997) Crystal Growth of Organohectorite Clay as Revealed by Atomic Force Microscopy. *Langmuir*, **13**, 2895 - 2902.

Zwicky, H.U., Grambow, B, et al. (1989) Corrosion behaviour of british Magnox waste glass in pure water. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **127**, 129 - 136.

Thermische Messungen an Bentonit

Ueli Schärli¹, Michael Plötze² und Günter Kahr²

1) Ing.-büro Schärli Geologie + Geophysik, Giblenstrasse, CH-8049 Zürich

2) ETH Zürich, Institut für Geotechnik, ClayLab, CH-8093 Zürich

1 Einführung

Die Hauptparameter, welche die thermischen Eigenschaften beschreiben, sind die thermische Leitfähigkeit λ (W/m*K), die spezifische Wärmekapazität c (J/kg*K) und die thermische Diffusivität κ (m²/s) (Haehnel et al., 1988). Die thermischen Eigenschaften von Gesteinen/Tonen werden von mehreren Faktoren bestimmt (z.B. Kahr und Müller von Moos, 1982; Pribnow et al., 1994, 2000; Waples und Tirsgaard, 2002; Vosteen und Schellschmidt, 2003):

- Mineralogische Zusammensetzung
- Textur und Gefüge (Schichtung/Schieferung)
- Porosität, Porenverteilung, Porenfüllung
- Wassergehalt
- Dichte
- Temperatur.

Für thermische Modellierungen sind repräsentative Werte der thermischen Leitfähigkeit und Wärmekapazität erforderlich. Entsprechende Arbeiten wurden z.B. im TRANSALP-Projekt an verschiedenen Gesteinen der Ostalpen durchgeführt (z.B. Vosteen und Schellschmidt, 2003). Ein weiteres wichtiges Gebiet für thermische Messungen sind die Untersuchungen gekoppelter Stoffflüsse und thermo-hydraulische Modellierungen für Materialien in der Endlagerung radioaktiver Abfälle (z.B. Borgesson et al., 1994; Pintado et al., 2002). Im Rahmen eines EC co-finanzierten Projektes (EURATOM HE FIKW-CT-2001-00132) wurden an hochverdichteten Bentoniten die thermischen Eigenschaften bestimmt.

2 Methoden

2.1 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit λ wurde nach der instationären Methode mit einer Linienquelle in Form eines dünnen 10 cm langen Heizdrahtes gemessen, welcher an der Unterseite einer weichen Asbestplatte von 4 x 10 cm liegt. In der Mitte des Heizdrahtes befindet sich ein Thermoelement, welches die Temperatur an der Grenzfläche zwischen Messsonde und Probe registriert. Die Messsonde wird während der Messung auf eine eben geschliffene Fläche der Probe gedrückt und während 20 s beheizt (q). Der Wärmeimpuls dringt unter Abschwächung mehrere Millimeter ins Material ein. Der Temperaturanstieg wird mit dem Thermistor registriert und die Wärmeleitfähigkeit unter Beachtung der entsprechenden Randbedingungen berechnet (Gl. 1).

$$\gamma = \frac{q}{4\pi} \cdot \frac{\ln(t_2/t_1)}{T_2 - T_1} \quad (1)$$

Thermische Messungen

λ :	Wärmeleitfähigkeit der Probe
q :	spezifische Heizleistung (W/m)
t_1, t_2 :	Messzeiten nach 10 bez. 20 s
T_1, T_2 :	Temperaturen zwischen Heizdraht und Gesteinsoberfläche nach t_1 bez. t_2

Zur Untersuchung möglicher Anisotropien aufgrund geregelter Einlagerung der Minerale infolge des Kompaktierungsprozesse wurde die Wärmeleitfähigkeit an sechs verschiedenen Stellen auf der Probenoberfläche rz in verschiedenen Richtungen gemessen. Dabei lag die Linienquelle senkrecht sowie parallel zur r -Achse der Messfläche rz . Da die Wärme radial vom Heizdraht weg fließt, wird die Wärmeleitfähigkeit in der Ebene senkrecht zur Linienquelle gemessen, d.h. in der ry -Ebene sowie in der yz -Ebene. Falls die Messwerte in der ry -Ebene signifikant höher sind als die in der zy -Ebene gemessenen, wird von einer Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit gesprochen. Außerdem wurden Messungen bei unterschiedlichen Wassergehalten und Temperaturen zur Untersuchung ihres Einflusses durchgeführt.

2.2 Spezifische Wärmekapazität

Die Messung der spezifischen Wärmekapazität c beruht auf dem Prinzip der Mischung von zwei Stoffen mit unterschiedlichen Temperaturen (hier Bentonit mit 0 °C und Wasser mit 20 °C). Unter der Annahme, dass die interne Energie der beiden Stoffe vor und nach deren Vermischung konstant bleibt und die Wärmekapazität einer der beiden Stoffe bekannt ist, kann die Wärmekapazität des anderen Stoffes berechnet werden (Gl. 2, 3) (Schärli und Rybach, 2001).

$$C_{gem} = \frac{[m_w \cdot C_w \cdot (T_w - T_m)]}{m_c \cdot (T_m - T_c)} \quad (2)$$

$$C_{wahr} = f \cdot C_{gem} \quad (3)$$

f :	Kalibrierfaktor ($f = 1,155$)
C_{gem} :	scheinbare spezifische Wärmekapazität
C_{wahr} :	spezifische Wärmekapazität der Probe
C_w :	spezifische Wärmekapazität von Wasser (Raumtemperatur)
m_w :	Gewicht der Kalorimeterflüssigkeit (Wasser)
m_c :	Gewicht des Gesteinsmaterials (trocken)
T_w :	Temperatur des Kalorimeters vor der Vermischung
T_m :	Gleichgewichtstemperatur nach der Vermischung

Die Bentonitprobe (ca. 25 g) wird in einem wasserdicht verschlossenen Reagenzglas auf 0,1 °C abgekühlt und danach mit ca. 75 g Wasser bei Raumtemperatur im Kalorimetergefäß vermischt und der Temperaturverlauf registriert (Abb.1). Im Allgemeinen erfolgt ein

rascher Temperaturabfall um 1 bis 2 K. Nach 30 bis 60 s ist das Temperaturminimum T_m erreicht.

Proben mit hohem Tonanteil verfälschen die Messung der spezifischen Wärmekapazität nach dieser Beschreibung, da der trockene Ton im Wasser hydratisiert und während der Messung Wärme freisetzt. Der Temperaturabfall, welcher beim Mischen von auf $0,1\text{ °C}$ abgekühltem Bentonit mit raumtemperiertem Wasser entsteht, wird von einem sichtbaren Temperaturanstieg ΔT_{Hyd} überlagert, so dass die Mischtemperatur T_m im Kalorimeter nach kurzem Abfall sogar ansteigt. Um diesen Effekt quantitativ erfassen zu können, wurden die gleichen Mengen Bentonit und Wasser, wie bei den c -Bestimmungen mit gleichen Temperaturen (22 °C) im Kalorimeter vermischt, die Temperatur ΔT_{Hyd} registriert und anschließend von T_m der c -Messung mit $0,1\text{ °C}$ subtrahiert.

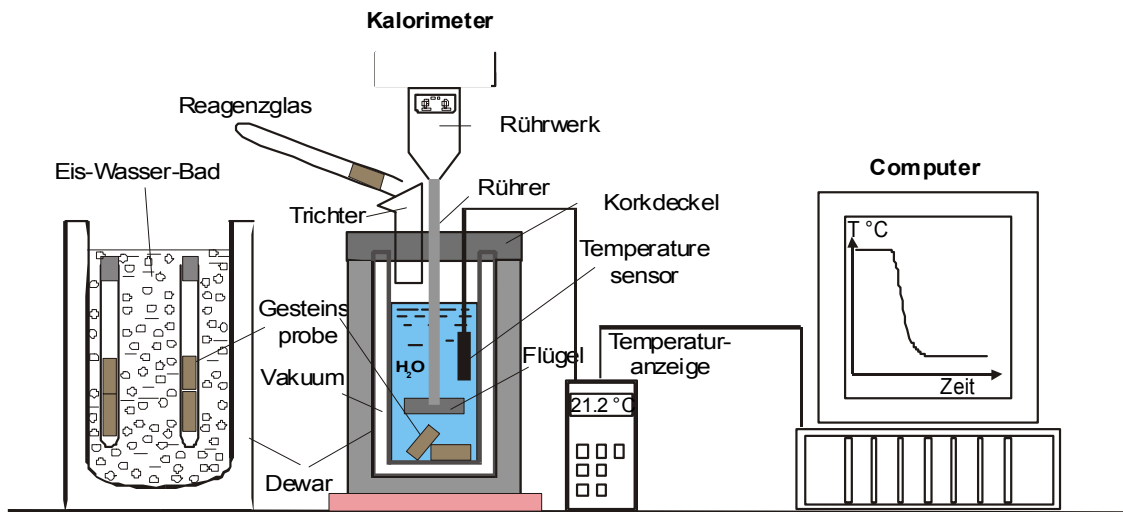


Abbildung 1: Kalorimeter zur Messung der spezifischen Wärmekapazität.

2.3 Material

Die Proben wurden radial aus einem zylinderförmigen Bentonitblock herausgesägt. Die quaderförmigen Proben weisen eine Grundfläche von ca. $10 \times 10\text{ cm}$ auf. Die Dicke der Proben variiert zwischen 1 und 3 cm. Für die Messung der Wärmeleitfähigkeit wurde eine Grundfläche der Probe mit einem Schmirgelband eben geschliffen. Die Messungen erfolgten an ofentrockenen ($w = 0\%$, $\rho = 2,22 - 2,36\text{ g/cm}^3$) und an lufttrockenen Proben ($w = 12,2 - 12,9\%$, $\rho = 2,12 - 2,25\text{ g/cm}^3$) sowie an Proben, welche bei 85 % relativer Luftfeuchte gelagert wurden ($w = 19,6 - 21,0\%$, $\rho = 1,83 - 1,89\text{ g/cm}^3$). Die Ofentrocknung wurde über drei Tage bei 105 °C durchgeführt. Die angegebenen (geotechnischen) Wassergehalte beziehen sich auf das Trockengewicht. Die Rohdichten wurden mittels Hg-Tauchwägung bestimmt. Für die Messung der spezifischen Wärmekapazität wurden ca. 150 g des gleichen Materials als Granulat 1 - 4 mm eingesetzt.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten der Bentonite liegen zwischen $0,95$ und $1,3\text{ W/m}^*\text{K}$. An den feuchten Proben wurden parallel zur Schichtung Wärmeleitfähigkeiten von $1,2$ bis $1,3\text{ W/m}^*\text{K}$ gemessen. Die Werte parallel zur einaxialen Verdichtungsrichtung (senkrecht zur Schichtung) liegen nur geringfügig darunter (um $1,2\text{ W/m}^*\text{K}$). Die Wärmeleitfähigkeiten der lufttrockenen Proben zeigen erwartungsgemäß etwas tiefere Werte ($1,1 - 1,2\text{ W/m}^*\text{K}$ parallel und $1,0 - 1,2\text{ W/m}^*\text{K}$ senkrecht zur Schichtung).

Die Messergebnisse für die Untersuchung der Temperatur- und Wassergehaltsabhängigkeit sind in Abbildung 2 dargestellt.

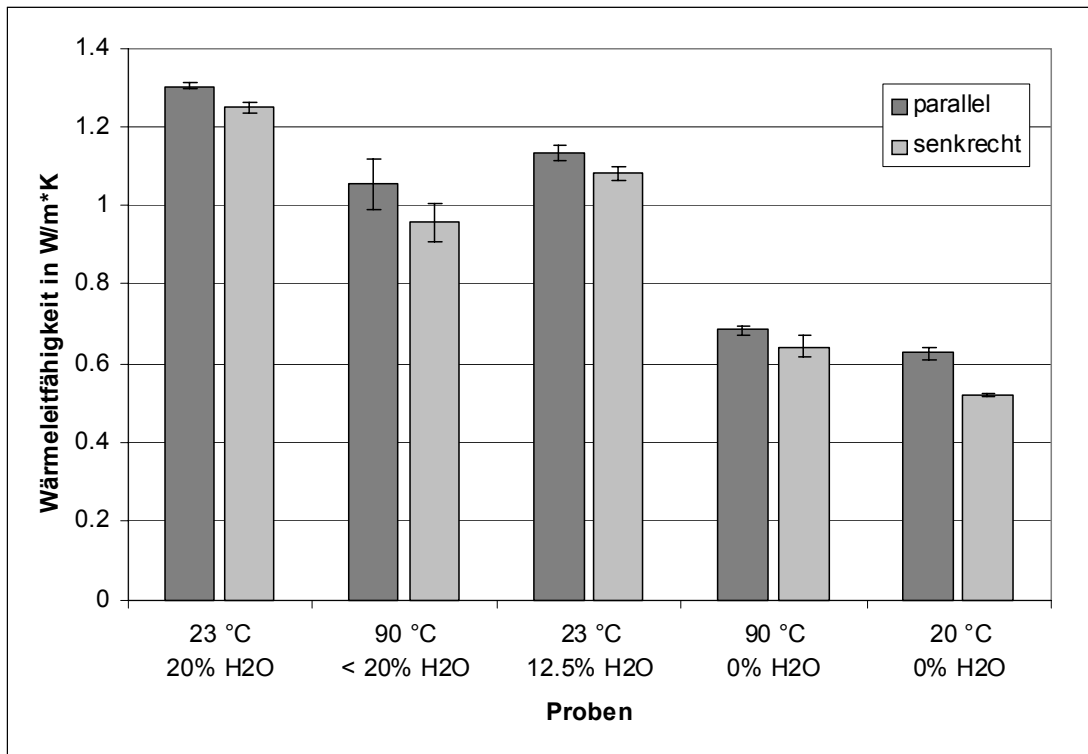


Abbildung 2: Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen Temperaturen und Wassergehalten.

In Abbildung 2 wird der grössere Einfluss des Wassergehaltes auf die gemessenen Werte der Wärmekapazität gegenüber dem der Temperatur deutlich. Der bei 90 °C registrierte Wert für die feuchte Probe liegt zwar ca. 20 % tiefer als der bei Raumtemperatur ermittelte, was auch dem abnehmendem Trend der Wärmeleitfähigkeit bei steigender Temperatur entspricht, allerdings kann ein unbekannter Anteil der Feuchtigkeit der in Aluminiumfolie eingehüllten Bentonit-Probe nach der 2-stündigen Aufheizphase teilweise entwichen sein und auf der Probenoberfläche können sich feine Trockenrisse gebildet haben. Beide Faktoren führen ebenfalls zu einer Verminderung der Wärmeleitfähigkeit. Die Wärmeleitfähigkeitsmesswerte, welche nach dreitägiger Austrocknung bei 105 °C bei 90 °C gemessen wurden, liegen markant tiefer (ca. 0,7 W/m*K). Die Messwerte nach Abkühlung auf 20 °C liegen sogar bei ca. 0,6 W/m*K. Letzterer Wert ist wahrscheinlich durch die erwähnte Rissbildung während der thermischen Behandlung im Ofen beeinflusst.

Die spezifische Wärmekapazität der lufttrockenen Proben und der feuchten Proben liegen im gleichen Bereich zwischen 1,12 und 1,30 J/g*K. Die ofentrockenen Proben weisen dagegen eine deutlich niedrigere spezifische Wärmekapazität auf (0,6 - 0,7 J/g*K). Der Hydratationseffekt ΔT_{Hyd} liegt bei den ofentrockenen Proben bei $\approx 2,5$ K und bei den lufttrockenen und feuchten Proben erwartungsgemäss deutlich niedriger bei $\approx 0,2 - 0,4$ K.

4 Zusammenfassung

Mit der instationären Heizdrahtmethode wurde die thermische Leitfähigkeit von hochverdichteten Bentonitproben mit verschiedenen Wassergehalten bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Die Wärmeleitfähigkeit liegt zwischen 0,6 und 1,3 W/m*K und damit

deutlich z.B. unter der von Quarz (7,7 W/m*K). Die Messwerte zeigen eine starke Abhängigkeit vom Wassergehalt der Proben. Im Bereich 20 - 90 °C kann kein deutlicher Einfluss der Temperatur auf die Messwerte registriert werden. Eine schwache Anisotropie mit geringfügig höheren Werten parallel zur Schichtung wurde festgestellt. Die spezifische Wärmekapazität von trockenen Bentoniten liegt deutlich unter der von feuchten (0,6 vs. 1,2 J/g*K).

5 Danksagung

Die Arbeiten wurden im Rahmen eines EC co-finanzierten Projektes (EURATOM HE FIKW-CT-2001-00132) durchgeführt. Projektpartner sind I. Göbel, H.-J. Alheid (BGR, D), N. Jockwer (GRS, D), J.C. Mayor (ENRESA, E), J. L. Garcia-Sineriz (AITEMIN, E), E. Alonso, J. J. Munoz (CIMNE, E), H. P. Weber (NAGRA, CH), M. Plötze (ETHZ, CH), G. Klubertanz (COLENCO, CH).

Literatur

- Borgesson, L., Fredrikson, A., and Johannesson, L.E. (1994) Heat conductivity of buffer materials. *SKB Technical Report*, **94-29**, 94-29.
- Haenel, R., Rybach, L., and Stegena, L. (1988) Handbook of Terrestrial Heat-Flow Density Determination. Haenel, R., Rybach, L., and Stegena, L. (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 486.
- Kahr, G. und Müller von Moos, M. (1982) Wärmeleitfähigkeit von Bentonit MX-80 und von Montigel nach der Heizdrahtmethode. *Nagra NTB*, **82-06**.
- Pintado, X., Ledesma, A., and Lloret, A. (2002) Backanalysis of thermohydraulic bentonite properties from laboratory tests. *Engineering Geology*, **64**, 91-115.
- Pribnow, D.F.C. (1984) Ein Vergleich von Bestimmungsmethoden der Wärmeleitfähigkeit unter Berücksichtigung von Gesteinsgefügen und Anisotropien. VDI-Verlag, Düsseldorf, 111.
- Pribnow, D.F.C., Davis, E.E., and Fisher, A.T. (2000) Borehole heat flow along the eastern flank of the Juan de Fuca Ridge, including effects of anisotropy and temperature dependence of sediment thermal conductivity. *Journal of Geophysical Research*, **105**, 13449-13456.
- Schärli, U. and Rybach, L. (2001) Determination of specific heat capacity on rock fragments. *Geothermics*, **30**, 93.
- Vosteen, H.D. and Schellschmidt, R. (2003) Influence of temperature on thermal conductivity, thermal capacity and thermal diffusivity for different types of rock. *Physics and Chemistry of the Earth*, **28**, 499-509.
- Waples, D.W. and Tirsgaard, H. (2002) Changes in matrix thermal conductivity of clays and claystones as a function of compaction. *Petroleum Geoscience*, **8**, 365-370.

Swelling and dissolution of vermiculite studied in situ by hydrothermal AFM

Allready published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Kirill Aldushin¹, Guntram Jordan¹, Wolfgang W. Schmahl¹ and Werner Rammensee²

1) *Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik, Ruhr-Uni-Bochum, 44801 Bochum, Germany*

2) *Institut für Mineralogie und Geochemie, Universität zu Köln, 50674 Köln, Germany*

Studying phyllosilicate surfaces at nano-scale attracts particular attention because the mechanisms of reactions in aqueous solutions significantly differ from those of other rock-forming minerals but still are largely unknown (Aldushin, 2004 a, b). Here, we present new results about the alteration of vermiculite in aqueous solutions at different pH.

In situ AFM measurements show that under acidic conditions (pH 1 - 5.6) alteration of vermiculite involves several processes: a) uniform crystalline swelling; b) formation of dendritic bulges and isometric hillocks (height up to 50 nm); c) dissolution via etch pit formation; d) decomposition of bulges (channel formation); e) depolymerization of silicate layers. While the first swelling step is likely due to additional hydration of the interlayer, the formation of bulges may be explained by osmotic swelling and delamination of vermiculite sheets, accompanied by an uptake of a large amount of water in the interlayer region. We also observed several intersecting generations of bulges, indicating that the alteration is not limited to the surface, but also affects deeper interlayers. The delamination significantly facilitates the dissolution by increasing the reactive surface area. Although the rates of the three latter alterations (c, d and e) are slow at ambient conditions, they can be readily observed at elevated temperatures (T = 50 - 70 °C). Preliminary examinations of other phyllosilicate surfaces allow to suggest that the behaviour of vermiculite in acidic solutions is similar to that of chlorite and biotite, but differs from phlogopite. The results stress the reactivity of basal surfaces of phyllosilicates and provide new details about the mechanisms and kinetics of swelling as a response of sheet silicates to aqueous solutions.

Aldushin, K., Jordan, G., Fechtelkord, M., Schmahl, W.W., Becker, H.W., and Rammensee, W. (2004). *Clays and Clay Minerals* (accepted).

Aldushin, K., Jordan, G., Rammensee, W., Schmahl, W.W., and Becker, H.-W. (2004) Apophyllite (001) surface alteration in aqueous solutions studied by HAFM. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 217 - 226.

Chemical composition of biotite from the Batu Hijau copper-gold porphyry deposit, Indonesia; A hydrothermal fluid evaluation

Allready published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Arif Arifudin, Jochen Kolb and F. Michael Meyer

Institute for Mineralogy and Economic Geology, RWTH, Aachen, Wuellnerstr. 2, D-52052 Aachen

The Batu Hijau deposit is located in southern Sumbawa Island, Indonesia. The wall rock units consist of volcanoclastic rocks as well as andesite porphyry and quartz diorite intrusions. These rock units are intruded by multiple phases of tonalite porphyries, which are related to the Cu and Au mineralisation. The biotite chemistry from the central biotite, proximal chlorite-sericite and distal actinolite alteration zones was analysed to evaluate the fluid chemistry associated with those zones using fugacity ratios. The ratios were calculated from the equations of (Munoz, 1992), which are based on the revised coefficients for F-Cl-OH exchanges between biotite and fluid (Zhu and Sverjensky, 1991). The magmatic biotite in the tonalites shows lower Mg, Ti, Al and Fe and higher Si and F relative to the hydrothermal biotite. Biotite hosted by the quartz diorite indicates an increase in Al and F and a decrease in Si, Ti, Mn and Na from the Bt to Chl-Ser zones. Biotite in the volcanoclastic rocks increases in Ti and Mn, and decreases in Al and F from the Chl-Ser to Act zones. The X_{Mg} is relative low compared to the "typical" porphyry Cu deposit. The relationship between the X_{Mg} and halogen contents is generally consistent with "Fe-F and Mg-Cl avoidance rules". Biotite halogen chemistry increases systematically in $\log (X_{Cl}/X_{OH})$ values and decreases in $\log (X_F/X_{OH})$ and $\log (X_{Cl}/X_F)$ values from the Bt to Chl-Ser and Act zones. The f ratios for fluids related to the Bt zone have slightly lower $\log (f_{H_2O})/(f_{HCl})$ and $\log (f_{H_2O})/(f_{HF})$ values and slightly higher $\log (f_{HF})/(f_{HCl})$ values than those for fluids related to the Chl-Ser zone. In contrast, those for the Act zone show significantly higher $\log (f_{H_2O})/(f_{HCl})$, more negative $\log (f_{HF})/(f_{HCl})$ and higher $\log (f_{H_2O})/(f_{HF})$ values. The narrow variation of the f ratios in the Bt and Chl-Ser zones implies that the fluid composition was fairly constant at a broadly similar temperature, it may also reflect the overlapping of two alteration stages, *i.e.* the early Bt zone is overlapped by the transitional Chl-Ser zone. The strong variation of the f ratios in the Act zone relative to the two zones may indicate that the fluid composition was modified during the Act zone formation. The Bt and Chl-Ser zones were dominated by magmatic water, whereas the Act zone was likely formed by mixing of the magmatic with meteoric waters.

Munoz, J.L. (1992). *Annual Meeting of the Geological Society of America, Abstracts with Programs*, Cincinnati, OH, A221.

Zhu, C. and Sverjensky, D.A. (1991) Partitioning of F-Cl-OH between minerals and hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1837 - 1858.

Photoemissionsspektroskopische Untersuchungen an Fulleropyrrolidin-Tonen

Bereits erschienen in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Darja Benne¹, Chloé Sooambar², Lubos Janko³; Maurizio Prato², Dimitris Gournis³ und Petra Rudolf¹

1) *Materials Science Centre, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands*

2) *Department of Pharmaceutical Science, University of Trieste, Piazzale Europa 1, 34127 Trieste, Italy*

3) *Department of Materials Science and Engineering, University of Ioannina, 45110 Ioannina, Greece*

Nano- und Nanokompositwerkstoffe sind und werden in Zukunft ein boomender Markt sein. Insbesondere die individuell einstellbaren Werkstoffeigenschaften bieten dem Anwender eine Fülle von neuen Möglichkeiten. Nanokomposite sind z.B. mineralisch verstärkte Polymere. Generell ist es üblich Ton aufgrund seiner hydrophilen Eigenschaften mit organischen Molekülen zu manipulieren, um diesen anschließend in Polymere einbringen zu können. Aufgrund dieser Verfahrensweise bietet es sich an z.B. Fulleropyrrolidin-Derivate zu interkalieren, die aufgrund ihrer herausragenden elektro- bzw. elektrophotoaktiven Eigenschaften besondere Möglichkeiten (d. h. bessere mechanische Eigenschaften, Barrierefunktion kombiniert mit optischen Eigenschaften) für das Endprodukt versprechen. Eine mögliche Anwendung können diese Nanokomposite z.B. in der Lebensmittelverpackungsindustrie und in der Automobilindustrie finden.

Im Rahmen unseres Projektes wurden Montmorillonit und Laponit mit verschiedenen Fulleropyrrolidin-Derivaten manipuliert. Wichtig für diesen Prozess ist, dass sich eine Ammoniumgruppe in der Funktionalisierung des Fulleropyrrolidin-Derivates befindet. Die resultierenden Organo-Tone wurden mittels Photoemissionsspektroskopie charakterisiert, da diese Untersuchungsmethode Information über die chemische Umgebung und die Quantität eines Elementes einer Oberfläche liefert. Ziel dieser Untersuchungen war es, die Veränderungen der einzelnen Tonelemente, die durch den Einbau der Fulleropyrrolidin-Derivate hervorgerufen wurden, zu ermitteln.

Die Photoemissionsspektren der Fulleropyrrolidin-Tone zeigen alle Stickstoff-Photoelektronenlinien, die auf die Fulleropyrrolidin-Derivate zurückzuführen sind. Die Sauerstoff-Photoelektronenlinien der Organo-Tone weisen eine zusätzliche Komponente auf, die durch den Sauerstoff der Fulleropyrrolidin-Derivate hervorgerufen wird. Des Weiteren konnte eine Verringerung der Natriumkonzentration des Tones nachgewiesen werden, die durch den Einbau der Fulleropyrrolidin-Derivate entstanden ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden: Wir haben mittels Photoemissionsspektroskopie gezeigt, dass uns die Interkalation von verschiedenen Fulleropyrrolidin-Derivaten in Montmorillonit und Laponit gelungen ist und somit die Grundvoraussetzung für die Dispersion dieser Organo-Tone in Polymere geschaffen.

Actinide interaction with clay colloids studied by AsymFFFF-ICP-MS

Allready published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Muriel Bouby¹, Silvia Mihai², Torsten Schäfer¹, Eduardo Bolea³ and Horst Geckeis¹

1) Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgung, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe

2) Politechnica University in Bucharest, 060032 Bukarest, Romania

3) Department of Analytical Chemistry, University of Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

Compacted bentonite may act as a colloid source in a nuclear repository in granitic hostrock. In order to investigate the role of such colloids for the aquatic speciation and mobility of relevant radionuclides, the asymmetric flow-field flow fractionation combined with ICPMS (AsymFFFF) has been applied to study the interaction of Eu(III), Th(IV), U(VI) and Cs(I) with clay colloids. The metal ions are taken as representatives of the relevant actinide ions in nuclear waste in their different oxidation states. Cs is considered to simulate the behavior of the relevant long-lived fission product Cs-135. Metal ion concentration are spiked at concentrations of around 10^{-8} mol/L together with 20 mg/L colloids to a granitic groundwater solution under anaerobic conditions (groundwater from the Grimsel Test Site, Switzerland: pH \approx 9.6, ionic strength: 10^{-3} mol/L). Contact time of the metal ions with bentonite colloids is varied up to several months. Humic acid (10 mg/L) is added in order to study the influence of the competing ligand. Using a programmed cross-flow mode we are able to differentiate ionic, humic and clay colloid bound metal ions by AsymFFFF-ICP-MS. Cs(I) and U(VI) do not show considerable interaction with clay colloids, while Eu(III) and Th(IV) are clearly sorbed. In the presence of humic acid Eu(III), U(VI) and partly as well Th(IV) are mainly attached to the organic ligand under given conditions. Variations in the colloid size distribution suggest a coagulation of mainly the smaller colloid size fractions within the first weeks. The larger colloids with diameters around 150 nm remain stable over months. Results show that the Eu(III) and Th(IV) distribution between the different clay colloid size fractions varies with contact time over weeks. Increasing the ageing time of the Eu(III)/Th(IV)-clay dispersion effects a decrease in the metal ion desorption rates after addition of humic acid. Both findings indicate the existence of long-term dynamics in the actinide interaction within the colloidal system.

Kristallchemie authigener Illite und Fluideinschlussinventar aus hydrothermal überprägten Beckensedimenten im Schwarzwald

Olaf Brockamp, Andreas Schlegel und Michael Zuther

*Fachgebiet Mineralogie, Fachbereich 5 - Geowissenschaften, Universität Bremen,
Postfach 330 440, 28334 Bremen, Germany
e-mail: zuther@min.uni-bremen.de*

1 Einleitung

Im Schwarzwald sind fünf NE-SW streichende intramontane Sedimentbecken des Permo-karbons nachgewiesen: Die sogenannte Baden-Badener Senke im Nordschwarzwald, die Offenburg-Teinacher Senke sowie die Breisgau und Schramberger Senke im Mittleren Schwarzwald und die Hochrhein Senke im Südschwarzwald (Geyer und Gwinner, 1991). Zum Aufbau der klastischen Beckenfüllung aus Erosionsmaterial des Schwarzwaldkristallins tragen Arkosen, Sand- und Tonsteine sowie untergeordnet rhyolithische Vulkanite bei. Im Oberjura wurde die Abfolge hydrothermal überprägt, wobei sich Bereiche intensiver Alteration an Störungszonen innerhalb der Becken konzentrieren (Zuther and Brockamp, 1988; Reinl and Brockamp, 1999; Schlegel et al., 2002; Brockamp et al. 2003). Bei der Fluid-Gesteinswechselwirkung haben authigene Illite vorzugsweise Feldspäte vollständig verdrängt bzw. Porenräume weitgehend zementiert. Von der Baden-Badener Senke im Norden zur Hochrhein Senke im Süden lassen sich charakteristische Gradienten in der Illit-zusammensetzung und im Fluideinschlussinventar der Beckensedimente nachweisen.

2 Ergebnisse

Der Al_2O_3 -Gehalt des illitischen Materials verringert sich von durchschnittlich 33,4 Gew.-% im Nordschwarzwald systematisch auf 28,1 Gew.-% im Südschwarzwald und der K_2O -Gehalt von 9,7 auf 8,3 Gew.-%. Dagegen erhöhen sich entsprechend die SiO_2 - und MgO -Gehalte von im Mittel 50,2 auf 55,0 Gew.-% bzw. 0,9 auf 2,5 Gew.-%.

Während im Nordschwarzwald muskovitisch zusammengesetzte Illite vorkommen, treten nach Süden hin zunehmend Illit/Smectit-Wechsellagerungsminerale (I/S) auf. So nehmen in lufttrockenen Texturpräparaten der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ die Halbwertsbreiten des ersten Illit-Basispeaks im Mittel von $0,49^\circ$ in der Baden-Badener Senke auf $1,25^\circ 2\theta$ in der Hochrhein Senke zu.

Postsedimentäre Fluideinschlüsse in Quarzdetritus und Quarzanwachssäumen sind hochsalinar (17 - 30 Gew.-% NaCl_{aq}) mit Homogenisierungstemperaturen (T_h) von 40 - 170 °C und niedrigsalinar (0 - 9 Gew.-% NaCl_{aq}) mit T_h 110 - 240 °C.

Die mittleren T_h hochsalinärer Einschlüsse gehen von 123 °C im Nordschwarzwald über 102 °C im Mittleren Schwarzwald auf 73 °C im Südschwarzwald deutlich zurück. Dagegen sinken die mittleren T_h niedrigsalinärer Einschlüsse von Norden nach Süden nur wenig von 184 auf 169 °C.

3 Schlussfolgerungen

Das Auftreten und die Zunahme von I/S von Norden nach Süden korreliert zwar mit der Temperaturabnahme hochsalinärer Hydrothermen. Eine entsprechende genetische Bezie-

hung ist aber aus chemischer Sicht unwahrscheinlich, da für die Illitisierung von Feldspäten salzarme Lösungen erforderlich sind (Möller, 1986). Diese zeigen aber nach den Fluideinschlussuntersuchungen keinen signifikanten Temperaturgradienten. Daher wird für die Zunahme von I/S und Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung des illitischen Materials eine von Norden nach Süden abnehmende Fluid-Gesteinsrelation mit unvollständigen Reaktionen bei der Um- und Neubildung von Illiten postuliert. Außerdem können geringere Reaktionszeiten die Bildung von I/S verursacht haben. Illite in der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ der untersuchten Beckensedimente haben zudem einheitliche K-Ar Alter von 140 - 165 Ma. Daher können zeitlich getrennte hydrothermale Ereignisse mit abweichenden Temperaturen und/oder Lösungszusammensetzungen ausgeschlossen werden.

Literatur

- Brockamp, O., Clauer, N., and Zuther, M. (2003) Authigenic sericite record of a fossil geothermal system: the Offenburg trough, central Black Forest, Germany. *International Journal of Earth Science*, **92**, 843 - 851.
- Geyer, O.F. und Gwinner, M.P. (1991) Geologie von Baden-Württemberg. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 482.
- Möller, P. (1986) Anorganische Chemie - Eine Einführung. Springer Verlag, Berlin, 326.
- Reinl, C. and Brockamp, O. (1999) Hydrothermal alteration of sedimentary cover rocks in the Offenburger trough, Black Forest, Germany. *Terra Nostra*, **99**, 248 - 249.
- Schlegel, A., Brockamp, O., Zuther, M., und Clauer, N. (2002) Fossile Geothermalgebiete - Kennzeichen hydrothermal alterierter Sedimente der intramontanen Breisgau-Schramberger Senke im Mittleren Schwarzwald. *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **14**, 144.
- Zuther, M. and Brockamp, O. (1988) The fossile geothermal system of the Baden-Baden trough (Northern Black Forest, F. R. Germany). *Chemical Geology*, **71**, 337 - 353.

Heat capacity and entropy of clinocllore and chamosite

Allready published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Edgar Dachs¹, Christian Bertoldi¹ and Peter Appel²

1) Universität Salzburg, Abteilung für Mineralogie

2) Universität Kiel, Institut für Geowissenschaften

Low-temperature heat capacities of four natural chlorites were measured in the temperature range 5 - 300 K with the heat capacity option of the Physical Properties Measurement System (PPMS), produced by Quantum Design®. This device operates based on the principles of heatpulse calorimetry and allows heat capacity measurements on milligram-sized samples (Dachs and Bertoldi, 2004).

The four measured chlorites have been characterised by Lougear et al. (2000) and high-temperature heat capacities of two of them derived using the DSC-technique by Bertoldi et al. (2001). The chemical compositions in terms of X_{Fe} are: 0.89, 0.63, 0.50 and 0.12. The Mg-richest chlorite is close to the end-member clinocllore composition (Si = 2.95 apfu). With increasing Fe-content the chlorites become richer in Al due to the Tschermak's substitution (Si = 2.65 apfu in the Fe-richest chlorite).

By linearly extrapolating the measured low- and high-T heat capacities of the four chlorite solidsolutions to $X_{\text{Fe}} = 0$ and 1 at constant temperatures, we derived heat capacity values of the clinocllore and chamosite end-members (chamosite c_p 's were corrected for their extent of Tschermak's substitution).

The high-T data were fitted to the c_p -polynomial $c_p = k_0 + k_1 T^{0.5} + k_2 T^2 + k_3 T^3$, yielding for pure clinocllore $\text{Mg}_5\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$: $c_p = 1223.7 - 11.773 10^3 T^{0.5} - 2.4667 10^6 T^2 + 3.9050 10^8 T^3$ [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] and for end-member chamosite $\text{Fe}_5\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$: $c_p = 1212.7 - 10.307 10^3 T^{0.5} - 7.0788 10^6 T^2 + 8.0680 10^8 T^3$ [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]. Both polynomials are valid from 298.15 to 1000 K and yield 2 - 3 % higher heat capacities at 300 K than those according to Holland and Powell (1998), which are based on a summation technique to estimate c_p .

Numerically integrating the extrapolated low-T c_p -data gives as standard entropy $S^\circ = 426.8 \pm 0.4 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ for clinocllore and $S^\circ = 555.3 \pm 0.5 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ for chamosite. These data contain no configurational entropy contribution and are somewhat lower than recent estimates used in THERMOCALC 3.2. ($430.5 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ for ordered clinocllore, $565 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ for chamosite).

Bertoldi, C., Benisek, A., Cemijc, L., and Dachs, E. (2001) The heat capacity of two natural chlorite group minerals derived from differential scanning calorimetry. *Physics and Chemistry of Minerals*, **28**, 332 - 226.

Dachs, E. and Bertoldi, C. (2004) Tenth International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. *Lithos*, **73**, 21.

Holland, T.J.B. and Powell, R. (1998) An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Journal of Metamorphic Geology*, **16**, 309 - 343.

Lougear, A., Grodzicki, M., Bertoldi, C., Trautwein, A.X., Steiner, K., and Amthauer, G. (2000) Mössbauer and molecular orbital study of chlorites. *Physics and Chemistry of Minerals*, **27**, 258 - 269.

Feldspatverwitterung in Böden aus Granit und Granitsaproliten: Charakterisierung der Poren und Mineralneubildungen

Stefan Dultz¹ und Harald Behrens²

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

2) Institut für Mineralogie, Universität Hannover, Callinstr. 3, 30167 Hannover

e-mail:dultz@ifbk.uni-hannover.de

Abstract

Mikroporöse Feldspäte, deren Poren Relikte spätmagmatischer und hydrothermaler Prozesse darstellen, sind im Boden weiterer chemischer Verwitterung ausgesetzt. Hierbei findet ein Stoffaustausch zwischen den Feldspäten und deren Umgebung statt. Neben der Charakterisierung der Porensysteme ist die Kenntnis der Umkristallisate in den Poren, die den Fliessquerschnitt verengen können, von Bedeutung, um den Stofftransport untersuchen und bewerten zu können. Im Mittelpunkt dieses Beitrags steht neben der Charakterisierung der Porensysteme die Bestimmung von Umkristallisaten in Feldspäten und die Bewertung hinsichtlich ihres Einflusses auf den Stofftransport und somit auf die Geschwindigkeit der chemischen Verwitterung.

Für die Untersuchungen wurden Feldspäte von vier Böden aus Granit und Granitsaproliten ausgewählt. Die Bestimmung des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung erfolgte über Hg-Porosimetrie. Zur weiteren Kennzeichnung des Porenvolumens der von außen zugänglichen interkonnektiven Poren wurden die Feldspäte wassergesättigt und der Wassergehalt über Karl-Fischer Titration (KFT) bestimmt. Umkristallisate wurden nach deren Anreicherung über die Röntgenbeugungsanalyse, IR-Spektroskopie und thermoanalytische Verfahren (TG/DTA, KFT) bestimmt. Der Transport im Innern von mikroporösen Feldspäten wurde an Dickschliffen ortsaufgelöst am IR-Mikroskop untersucht.

Mit Hg-Porosimetrie wurden in Feldspäten relativ hohe Porenvolumina zwischen 7,8 und 22,3 Vol.% bestimmt. Die Porengrößenverteilung ist überwiegend eingipflig mit Maxima bei Porenradien im Bereich von 20 bis 540 nm. Als Umkristallisate in Feldspäten konnte röntgenographisch Sericit, zum Teil auch Kaolinit, IR-spektroskopisch und thermoanalytisch in einigen Proben zusätzlich Gibbsit nachgewiesen werden. Insgesamt liegt deren Anteil nicht über 2 Gew.%. Diffusionsexperimente mit ortsaufgelöster IR-Spektroskopie unter in situ Bedingungen zeigen, dass die Diffusionskoeffizienten für Protonen von $2,83 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten für flüssiges Wasser vergleichbar sind, trotz hoher Anteile relativ geringer Porenradien in den Proben.

1 Einleitung

In Ökosystemen üben die im Boden vorhanden Silicate Steuerfunktionen in Hinblick auf Pufferungsvorgänge und Nährelementfreisetzung aus. Sowohl in schluffigen und sandigen Sedimenten als auch in magmatischen Gesteinen sind Feldspäte häufig die verbreitetsten Silicate. Die verschiedenen kinetischen und thermodynamischen Aspekte bei der chemischen Verwitterung sind wohlbekannt (z.B. Sigg und Stumm, 1994; White und Brantley, 1995; Furrer und Sticher, 1999). Da chemische Verwitterung fast ausschließlich an der Mineraloberfläche abläuft ist diese um so intensiver, je feinkörniger und poröser die Minerale sind. Bei frischen Mineralen wird die Auflösungs geschwindigkeit, zumindest anfänglich, durch Oberflächendefekte bestimmt. Dies dürfte bei gealterten, seit langer Zeit der Verwitterung im Boden ausgesetzten Mineralen weniger der Fall sein. Die Auflösung von

Feldspäten erfolgt meist nicht homogen über die Oberfläche verteilt, sondern im exponierten Kontaktbereich von Entmischungen, Umkristallisaten, Zwillingkristallen oder entlang von Versetzungen. Als Folge davon bilden sich mehr oder weniger regelmäßige Lösungshohlformen (etch pits) aus (Furrer und Sticher, 1999). Durch den Wechsel von Feuchte und Austrocknung im Boden können sich auf verwitternden Mineralen Ausfällungen von Verwitterungsprodukten bilden, welche die weitere Verwitterung durch die Verlängerung der Diffusionswege und die Belegung von Oberflächen beeinträchtigen können. Die Bildung von Lösungshohlformen und Mikroporen im Verwitterungsverlauf kann dabei zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche führen und dadurch der Verringerung der Verwitterungsrate entgegenwirken. Untersuchungen von Augusto et al., 2000, geben Hinweise auf die Zunahme der Porosität von Plagioklasen bei der biochemischen Verwitterung.

Die Ursache dafür, dass gerade Feldspäte der $> 63 \mu\text{m}$ Fraktionen intensiv von Zerkleinerung erfaßt sind (St-Arnaud und Sudom, 1981) kann möglicherweise in Zusammenhang mit der Verteilung von Lösungshohlräumen in Feldspäten gesehen werden. Der Zerfall von Feldspäten entlang dieser Strukturen würde eine Überführung in erheblich feinere Kornfraktionen bewirken. Zunahmen an Feldspäten sind vor allem in den 2 - 63 μm Fraktionen festzustellen (Dultz, 2002).

Die meisten Feldspäte magmatischer Gesteine sind bereits vor dem Eintritt der Verwitterung trübe. Zahlreiche Studien geben Hinweise, dass die Trübung durch Mikroporen, Umkristallisate, Bruchflächen und winzige mit Flüssigkeit gefüllte Bläschen hervorgerufen werden (Hochella und Banfield, 1995), die für die Untersuchung mit optischer Mikroskopie häufig zu klein sind. Die Entstehung dieser submikroskopischen Einschlüsse wird der spätmagmatischen Phase oder anschließenden hydrothermalen Überprägungen zugeordnet. Von Wordon et al., 1990, untersuchte perthitische Alkalifeldspäte weisen ein Porenvolumen von 4-5 Vol.% auf. Die Entstehung der Poren wurde auf die Vergrößerung der mikroperthitischen Entmischung und auf die Entstehung zusätzlicher Korngrenzen durch die Reaktion mit einer wässrigen Lösung zurückgeführt. Daraus resultiert in den Feldspäten eine komplexe Mosaikstruktur aus Poren, deren Durchmesser z.T. nur im Nanometerbereich liegen. Mit fortschreitender Verwitterung können diese Porensysteme den gesamten Kristall durchsetzen. Porosität ist nicht allein auf Feldspäte beschränkt sondern ein verbreitetes Phänomen bei Silicaten. Poren mit Durchmessern von 2 - 50 nm wurden von Brantly und Mellott, 2000, in grob gemahlene frische Proben aus Diopsid, Hornblende, allen Plagioklasen bis auf Albit und für angewitterte Proben aus allen Plagioklasen und Kaliumfeldspäten festgestellt.

Um Korrelationen zwischen Transportmechanismen und Materialeigenschaften herstellen zu können, wurde zunächst unter Einsatz verschiedener Verfahren eine Charakterisierung der Porenräume vorgenommen und die Art der Umkristallisate bestimmt.

2 Probenauswahl und Präparation

Für die Untersuchungen wurden sechs Proben von vier Böden aus Granit bzw. Granitsaproliten ausgewählt (Tab. 1). Im Harz wurden zwei podsolige Braunerden aus Granitsaprolit am Oderteich bzw. bei Drei Annen Hohne beprobt. Bereits gut untersuchte Proben aus dem Schwarzwald kamen aus Sammlungsbeständen und zwar der Ahe1- und Cv - Horizont des Podsol Bärhalde (Univ. Hohenheim) und der St.Blasier Granitsaprolit (Univ. Hannover).

Tabelle 1: Probenaufstellung und mineralogische Kennzeichnung.

Lokalität	Bodentyp/ Ausgangsgestein	Horizont/ Tiefe (cm)	mineralogische Zusammensetzung des Granits (%)*	Sericitisierung	Bezeichnung
Harz Oderteich	Podsolige Braunerde/ Granitsaprolit	Bv30-60	Quarz 33.2, Orthoklas 42.2, Plagioklas (An 13) 19.3, Mafite 5.3	beide Feldspäte schwach	Oder Bv
		Cv100-140			Oder Cv
Drei Annen Hohne	Podsolige Braunerde/ Granitsaprolit	Cv90-150	Quarz 37.2, Orthoklas 36.5, Plagioklas (An 19%) 18.6, Mafite 7.7	beide Feldspäte stark	DAH Cv
Schwarzwald Bärhalde	Podsol/ Granit	Aeh15-30	Quarz 34.4, Orthoklas 33.1, Plagioklas (An 5- 20%) 24.5, Biotit 3.7, Muscovit 4.1, Apatit < 0.2, übrige < 0.2	beide Feldspäte stark	Bär Aeh1
		Cv130-140		Orthoklas weniger stark als Plagioklas	Bär Cv
Höchenschwand/ St. Blasier Granit	Granitsaprolit	> 200	Quarz, Orthoklas, Plagioklas	Kfsp. schwach, Plag. stark	St. Blasier

*) aus, Müller und Strauß, 1987; Stahr et al., 1993

Die petrographische Zusammensetzung der Granite ist bzgl. der Hauptgemengteile ähnlich. Orthoklas und Quarz dominieren vor Plagioklas. Beide Feldspäte sind sericitisiert. Insbesondere die Plagioklase, die allesamt relativ Ab-reich sind, sind von einem dichten "Sericitschuppenetz" durchzogen. Mikroskopisch sind vereinzelt Bruchflächen in Feldspäten festzustellen. Orthoklas ist unterschiedlich stark in Mikroklin umgewandelt und zeigt stets perthitische Entmischungen. Alle Feldspäte erscheinen durch das Vorliegen von Poren und Umkristallisaten trübe. Makroskopisch sind die Feldspäte nicht eindeutig zu unterscheiden.

Um das Feinmaterial zu entfernen wurden die Proben nass gesiebt und die Feldspäte einzeln aussortiert. Eventuell anhaftende Begleitminerale wurden mechanisch entfernt. Einheitlich wurden für die Versuche Feldspäte mit einem Durchmesser von 1 - 2 mm ausgewählt, da diese Größe für die Diffusionsversuche am IR-Mikroskop optimal ist. Da eine Unterscheidung der Feldspäte in Orthoklas und Plagioklas makroskopisch oft nicht möglich ist, wurden in einigen Versuchen (Hg-Porosimetrie, KFT, TG/DTA) undifferenzierte Feldspatproben eingesetzt und diese erst nach dem Versuch mit Hilfe der Mikrosonde /

REM mit EDX-System zur Identifizierung vorgesehen. Für die Porenkennzeichnungen mit der Mikrosonde und dem REM sowie für die Diffusionsversuche am IR-Mikroskop konnten die Feldspatspezies während oder vor der Messung mittels Mikroskopie oder chemischer Analyse identifiziert werden. Für die Bestimmung der Umkristallisate wurden diese angereichert, indem Feldspatproben in der Scheibenschwingmühle aufgemahlen und die Tonfraktion nach dem Verfahren von Atterberg gewonnen wurde. Die Fe-Oxide wurden nach der Dithionit-Citrat-Bicarbonat-Methode entfernt.

3 Untersuchungsmethoden

Für die *Bestimmung des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung* wurde Hg-Porosimetrie eingesetzt. Jeweils ca. 3 g Feldspatprobe wurde zuerst mit der Makroporeneinheit Pascal 140 (CE-Instruments) bis 0,002 atm evakuiert. Nach Zugabe von Hg wurde mit der Mikroporeneinheit Porosimeter 4000 der Druck von 0,02 - 4000 bar variiert und das Volumen gemessen. Für die Auswertung wird der äquivalente Porenradius r aus dem gemessenen Druck p der Oberflächenspannung σ (4800 N/m) und dem Kontaktwinkel Θ (130°) für Hg nach der Washburn-Gleichung (1) berechnet:

$$r = -2 \cdot \sigma \cdot \cos\Theta / p \quad (1)$$

Für die Maxima in der Porenverteilungskurve wurde jeweils der Porenanteil innerhalb der Halbwertsbreite berechnet. Die aus dem Porenvolumen und der Porengrößenverteilung berechnete *spezifische Oberfläche* wurde mit der über N_2 -Tieftemperaturadsorption bestimmten (Quantasorb) verglichen.

Zur weiteren Kennzeichnung des Volumens der von außen zugänglichen Poren wurden die Feldspäte mit Wasser gefüllt. Zuerst wurde die Luft unter Vakuumbedingungen aus den Poren gezogen und dann H_2O mit einer Spritze in den Probenraum gegeben. Nach Belüften wird das Wasser durch den Außendruck in die Poren gepresst. Die Feldspäte wurden auf Zellulosevlies von außen getrocknet und dann innerhalb von Sekunden in die Apparatur zur Bestimmung des Wassergehaltes (KFT, Mitsubishi Titrator CA-05) überführt. Argon wurde als Transportgas zur Überführung des thermisch freigesetzten H_2O in die Titrationszelle verwendet. Verschiedene Heizprogramme wurden ausprobiert, um H_2O , das in Porenräumen vorliegt oder in Mineralen gebunden ist, quantitativ zu unterscheiden. Das bis $200^\circ C$ freigesetzte Wasser wurde den von außen zugänglichen Poren zugeordnet. Die anschließende Wasserabgabe bis $1300^\circ C$ ist auf die Dehydroxilierungsreaktionen von Umkristallisaten und das Aufbrechen von Flüssigkeitseinschlüssen (wassergefüllte Totporen) zurückzuführen.

Der C_{org} -Gehalt der Feldspäte wurde mit einem Gerät der Firma LECO (CNS-2000) bestimmt.

Um die *Interkonnektivität des Porensystems* zu beschreiben wurden in einem Autoklaven mit regulierbarem Ofen einzelne Feldspatkörner mit Wood'schem Metall (50 % Bi, 25 % Pb, 12,5 % Zn und 12,5 % Cd) überlagert. Der Autoklav wurde dann evakuiert und langsam aufgeheizt. Oberhalb des Schmelzpunktes des Wood'schen Metalls ($78^\circ C$) wurde ein Argondruck von 520 bar im Autoklaven aufgebaut, so dass das flüssige Metall in die zugänglichen Poren hineingepresst wurde. Nach Erkalten wurden Anschnitte dieser Proben hergestellt und mit dem ESEM (Fei, Quanta 200) und der Mikrosonde (CAMECA SX-100) untersucht.

Zur *Bestimmung der Umkristallisate* in den Proben wurden von den Tonfraktionen nach Entfernung der Eisenoxide (DCB) Übersichtsaufnahmen mit einem Röntgendiffraktometer (Siemens, D500, $C\alpha$ -Strahlung) in einem Bereich von 2° bis $50^\circ(2\theta)$ aufgenommen. Von

der so behandelten Tonfraktion wurden ebenfalls KBr-Presslinge hergestellt und IR-spektroskopisch (Bruker IFS 66V) im Wellenzahlenbereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ untersucht. Dithionit-lösliches Fe und NaOH lösliches Al wurden zur Kennzeichnung der sekundär gebildeten Oxide bestimmt. Weiterhin wurden an Feldspäten (Einwaage jeweils 160 mg) thermoanalytische Untersuchungen - Thermogravimetrie (TG) und Thermokalorimetrie (DTA) mit einer simultanen Thermoanalysenapparatur (Netzsch STA 429) in einem Temperaturbereich von $20 - 750 \text{ °C}$ bei einer Heizrate von 5 K min^{-1} vorgenommen.

Um den *Transport im Innern von mikroporösen Feldspäten* ortsaufgelöst am IR-Mikroskop zu untersuchen, wurden Dickschliffe ($160 - 200 \text{ }\mu\text{m}$) aus Feldspäten angefertigt. Für die Herstellung dieser Schliffe wurden die Proben in Polyester eingefasst. Auf Grund seiner hohen Viskosität konnte ein Eindringen in die Poren weitgehend vermieden werden. Zum Teil wurden die Basisflächen der Dickschliffe mit Silan hydrophobiert. In $\text{H}_2\text{O-D}_2\text{O}$ Austauschexperimenten wurden Feldspatplatten auf einem Heizkühltisch (Linkam THM600. PR600) in einer abgeschlossenen Kammer mit wassergesättigter Luft umspült. Änderungen in den Intensitäten der OH und OD Streckschwingungsbanden konnten mit dem *IR Scope II* Mikroskop, das an ein FTIR-Spektrometer Bruker IFS88 angekoppelt ist, verfolgt werden. Gemessen wurde im Mittleren Infrarot (MIR, Wellenzahlen von $6000 - 500 \text{ cm}^{-1}$) und mit 30 Scans pro Spektrum. Um den Austausch zwischen Feldspat und Flüssigkeiten *in situ* zu untersuchen, wurde eine Messzelle entwickelt (Abb. 1).

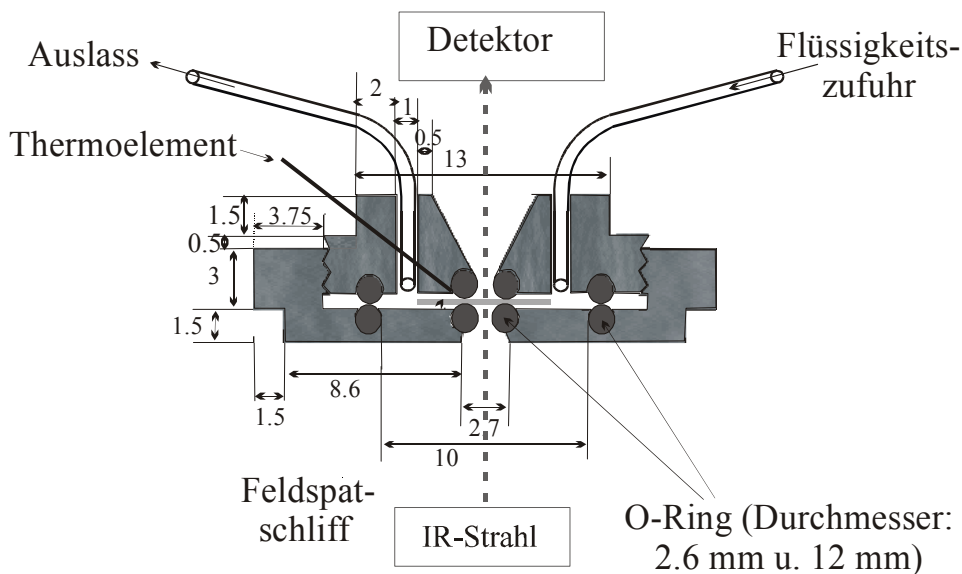


Abbildung 1: Schemazeichnung der Messzelle aus Plexiglas zur Bestimmung der Diffusion verschiedener Stoffe aus der wässrigen Phase (Längenangaben in mm).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Bestimmung des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung

Die Menge an Hg, die in die Feldspäte eingepresst werden kann, gibt quantitativ das Volumen der von außen zugänglichen Poren an. Die bestimmten Porenvolumina für die Feldspatproben liegen zwischen 7,8 (DAH Cv) und 22,3 Vol.% (Bär Aeh1) (Tab. 2). Diese Werte sind als Minimalangaben zu verstehen, da alle untersuchten Feldspatproben durch Quarz verunreinigt sind. Das Volumen von Flüssigkeitseinschlüssen, die mit der IR-Spektroskopie identifiziert wurden (s. u.) und das mögliche Vorhandensein mit Gas gefüllter Tot-

Feldspatverwitterung

poren ist dabei noch nicht berücksichtigt. Für den Podsol aus Bärhalde-Granit wiesen Gudmundsson und Stahr (1981) Verluste an Alkali und Erdalkalielelementen auch in Feldspatkristallen nach, die polarisationsmikroskopisch unverwittert erscheinen. Offensichtlich ist bereits in solchen Kristallen eine deutliche Porosität vorhanden.

Tabelle 2: Mit Hilfe der Hg-Porosimetrie bestimmte Porenvolumina, Maxima in der Porengrößenverteilung und spezifische Oberflächen (berechnet und gemessen) von sechs Feldspatproben. Der Fehler bei der N₂ - Tieftemperaturadsorption liegt bei ca. 0,04 m² g⁻¹.

Probe	Hg-Porosimetrie					N ₂ -Sorp./ BET
	Porenvolumen (Vol.%)	Maxima in der Porengrößenverteilung (nm)	Porenradien im Bereich der Halbwertsbreite der Maxima (nm)	Porenvolumen der Maxima bei Halbwertsbreite (absolut (Vol.%) / % des Porenvolumens)	spezifische Oberfläche (m ² g ⁻¹)	spezifische Oberfläche (m ² g ⁻¹)
<i>Oder Bv</i>	19.3	250	80-490	6.4 / 33.2	2.84	0.783
<i>Oder Cv</i>	19.0	320	170-530	5.6 / 29.5	1.81	0.726
<i>DAH Cv</i>	7.8	80	40-200	2.4 / 30.8	1.19	0.391
<i>Bär Aeh1</i>	22.3	390	140-1220	16.6 / 74.4	3.29	0.831
<i>Bär Cv</i>	11.6	160	80-530	6.9 / 59.5	1.61	0.425
<i>St. Blasier</i>	12.3	20 // 540	10-40 // 210-960	0.5 / 4.1 // 11.6 / 94.3	1.56	0.413

Aus den Porengrößenverteilungen, die aus dem Druckgleichgewicht für die Radien der beim Einpressen mit Hg gefüllten Poren erhalten wurden, werden verschiedene Maxima erhalten (Abb. 2). Für die Feldspäte vom *St. Blasier*-Granitsaprolit ist die Verteilung zweigipflig mit Maxima bei 20 und 540 nm. Bei den anderen Feldspatproben mit zum Teil recht breiter eingipfliger Verteilung liegen die Maxima zwischen 80 (*DAH Cv*) und 390 nm (*Bär Aeh1*). Die Veränderungen durch Bodenentwicklung führt für die Feldspäte des Podsoles Bärhalde zu einer Vergrößerung des Porenvolumens von 11,6 (*Cv*-Horizont) auf 22,3 Vol.% in dem durch die Verwitterung stärker beanspruchten *Aeh1*-Horizont. Auch ist eine Verschiebung des Maximums zu größeren Porenradien von 160 (*Cv*) auf 390 nm (*Aeh1*) zu erkennen. Solche Veränderungen sind für die podsolierte Braunerde Oderteich (*Bv*-, *Cv*-Horizont) nicht festzustellen. Dies ist möglicherweise auf Unterschiede in der Entwicklungsgeschichte zurückzuführen. Die Porengrößenverteilung in den Feldspäten ist jeweils recht heterogen. Das Porenvolumen der Maxima bei Halbwertsbreite weist recht unterschiedliche Anteile auf (Tab. 2).

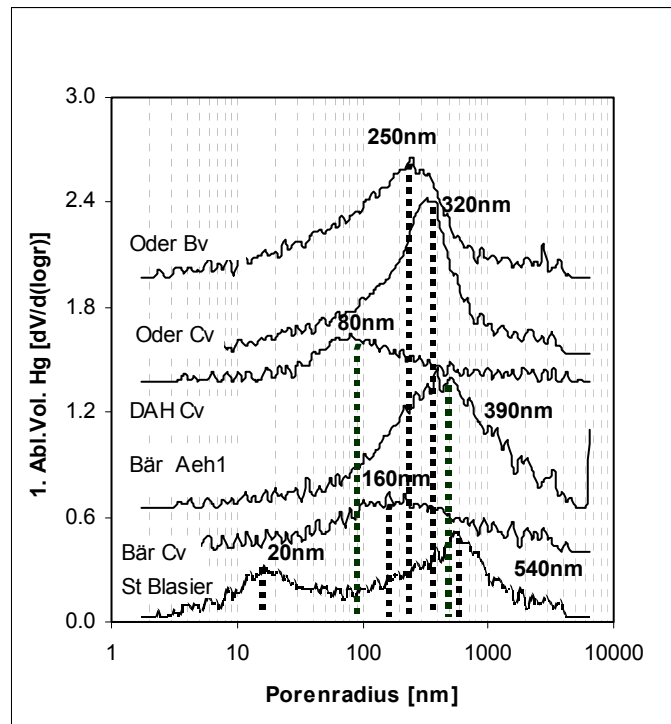


Abbildung 2: Hg-porosimetrisch bestimmte Porengrößenverteilungen und deren Maxima von sechs Feldspatproben.

Während an den äußeren Oberflächen der Feldspäte rasterelektronenmikroskopisch festgestellte Poren größtenteils Radien $> 1 \mu\text{m}$ aufweisen (ohne Abb.), erscheint deren Anteil an der Hg-porosimetrisch bestimmten Porengrößenverteilung gering. Diese Diskrepanz kann durch eine Aufweitung von Poren an den äußeren Oberflächen durch Verwitterung und/oder durch den sogenannte Flaschenhals(bottleneck)-Effekt bei der Hg-Porosimetrie erklärt werden. Ein Flaschenhalseffekt kann z.B. durch Zuwachsen von Poren mit Sekundärmineralen verursacht werden. Bei der Bestimmung der Porenradienverteilung über Hg-Porosimetrie führt dies zu einer Überbewertung des Anteils kleiner Radien.

Da die Hg-Freisetzung bei fallendem Druck nicht einwandfrei bestimmt werden konnte, kann der Anteil sogenannter bottleneck-Poren nur grob abgeschätzt werden. Dieser liegt bei ca. 50 % und ist damit relativ hoch. Deutlich höhere berechnete (Hg-Porosimetrie) als gemessene (N_2 -Tiefemperaturadsorption) spezifische Oberflächen (Tab. 2) weisen ebenfalls auf einen ausgeprägten bottleneck-Effekt hin. Die Differenz ergibt sich, da bei der Berechnung zu geringe Porenradien zugrunde gelegt werden.

Im Vergleich mit den über Hg-Porosimetrie bestimmten Porenvolumina weist das H_2O -Volumen der wassergefüllten Feldspatproben, das im Temperaturbereich von 20 - 200 °C mit Hilfe der KFT bestimmt wurde, zum Teil deutliche Abweichungen auf (Abb. 3). Bei der Bewertung der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass bei der KFT Einzelkörner (Einwaage 40 - 50 mg) und bei der Hg-Porosimetrie eine relativ große Probemenge (Einwaage ca. 3 g) eingesetzt wurden. Innerhalb einer Probe kann eine beträchtliche Variabilität durch unterschiedliche Anteile an Orthoklas und Plagioklas, unterschiedliche Verwitterungsgrade dieser Minerale und Verunreinigung durch Quarz vorliegen. Abweichungen von KFT-Wiederholungsmessungen bei Feldspäten der Herkunft St.Blasier (Tab. 3) können vermutlich darauf zurückgeführt werden. Höhere Werte bei der Hg-Porosimetrie könnten möglicherweise auch ein Hinweis auf das Vorhandensein leerer Totporen sein, die durch den Druck einbrechen und mit Hg verfüllt werden.

Feldspatverwitterung

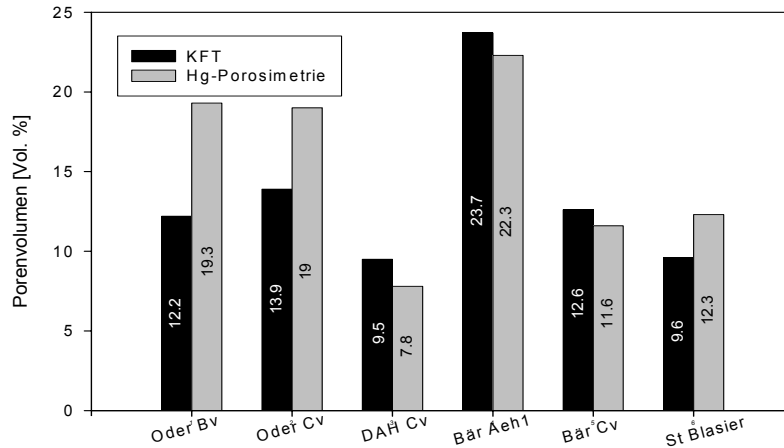


Abbildung 3: Methodenvergleich zur Bestimmung des von außen zugänglichen Porenvolumens. Vergleich der Methoden: KFT (n = 3) und Hg-Pososimetrie.

Tabelle 3: Vergleich von KFT und TG Ergebnissen. Untersuchungen an unbehandelten und wassergefüllten Feldspäten. Heizraten bei Separation von KFT-Beiträgen 20 K min⁻¹ bis 1000 °C, dann 100 K min⁻¹ bis 1300 °C, bei der Gesamt-H₂O Messung mit KFT 50 K min⁻¹ bis 100 °C, dann 100 K min⁻¹ bis 1300 °C, bei der TG 5 K min⁻¹. Der Fehler bei der KFT-Gesamtmessung liegt bei etwa 0,1 Gew.% für die unbehandelten Proben (ebenso bei der TG) und ca. 0,2 Gew.% bei den H₂O-gefüllten Proben. Bei der KFT-Separation wird der Fehler auf ca. 0,03 Gew.% geschätzt.

Probe	KFT H ₂ O (Gew.%) Separation nach Beiträgen			KFT H ₂ O total (Gew.%)		TG (unbeh.) Gewichts- verlust (Gew.%)
	ca. 200- 330 °C (Gibbsit)	ca. 330- 600 °C (Kaolinit)	Unter- grund > 200 °C, > 600 °C	H ₂ O- gefüllt	unbehandelt	20 - 750 °C
Oder Bv	0.51	0.32	1.13	7.3	2.7 - 4.3	3.18
Oder Cv	0.37	0.39	1.16	8.1	3.5 - 3.8	2.35
DAH Cv	0.25	0.53	1.10	5.9	1.2	1.26
BärAeh1	0.01	0.46	0.79	13.1	1.4 - 1.6	1.32
Bär Cv	0.03	0.72	1.20	7.5	2.3 - 2.7	2.48
St. Blasier	0.01	0.27	0.51	4.8	1.5 - 5.2	1.38

Im Temperaturbereich bis 200 °C kann die Wasserfreisetzung nahezu ausschließlich auf mit Wasser gefüllte, von außen zugängliche Poren zurückgeführt werden. Aus der Titrationskurve geht hervor, dass bereits bis 100 °C das freie Wasser in hohem Masse freigesetzt wird (Abb. 4). Ein neuerlicher Anstieg der Titrationsrate ist erst > 200 °C (Reaktionsratenmaximum bei ca. 250 °C) durch Dehydroxilierung der OH-Gruppen von Gibbsit festzustellen. In Heizexperimenten am IR-Mikroskop wurden auch bei Temperaturen von 500 °C noch freies H₂O in den Feldspäten in Form der typischen, breiten Absorp-

tionsbande mit einem Maximum um 3450 cm^{-1} gefunden. Das Wasser kann bei diesen Bedingungen nur in Flüssigkeitseinschlüssen lokalisiert sein. Die Flüssigkeitseinschlüsse weisen nach den Titrationskurven keine diskrete Temperatur für die Wasserfreisetzung auf. Der Zerfall hängt offenbar stark von der spezifischen Porenumgebung ab. Die Wasserfreisetzung aus Totporen ist dabei im Temperaturbereich bis 700 °C , wo Sericit vollständig dehydroxiliert ist, nicht von der Wasserfreisetzung aus Sericit zu trennen.

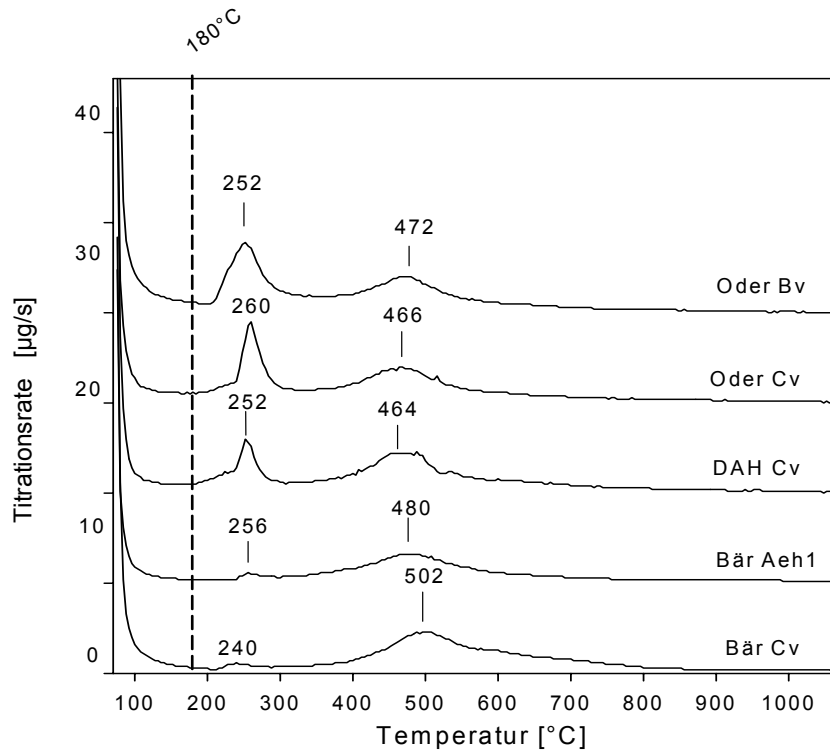


Abbildung 4: Titrationskurven H_2O -gefüllter Feldspatproben beim Aufheizen mit einer Rate von 20 K min^{-1} . Wassergehaltsbestimmung über Karl-Fischer-Titration. Titrationsratenmaxima bei $\approx 250\text{ °C}$ sind auf Gibbsit und bei $\approx 470\text{ °C}$ auf Kaolinit zurückzuführen. Bei größeren Heizraten (bis 100 K min^{-1} ließen sich die Beiträge von Gibbsit und Kaolinit nicht isolieren). Die Kurven sind mit einem Offset von 4,0 dargestellt.

Bei der KFT wird der Untergrund in der Titrationskurve ab 200 °C als Beitrag durch Flüssigkeitseinschlüsse angesehen, da Sericit nach den IR Spektren untergeordnet vorliegt.

Im Vergleich zu den Massenverlusten bei TG-Messungen bis 750 °C liegen H_2O -Abgaben aus KFT-Analysen unbehandelter Feldspäte bis 1300 °C zum Teil merklich höher (Tab. 3). Die Differenz kann dem ab 750 °C freigesetzten Wasser aus Totporen zugeordnet werden. Während in Abbildung 4 lediglich das von außen zugängliche Porenvolumen der Feldspäte dargestellt ist, wird das Gesamtporenvolumen durch die Totporen noch weiter erhöht und Werte von 10,8 bis 25,3 Vol.% ergeben sich (Tab. 4).

Feldspatverwitterung

Tabelle 4: Volumenanteile von Gibbsit, Kaolinit, offenen Poren und Flüssigkeitseinschlüssen in den Proben. Die Daten basieren auf KFT-Messungen in Tab. 3.

Probe	Gibbsit (Vol.%)	Kaolinit (Vol.%)	offene Poren (Vol.%)	Flüssigkeitseinschlüsse (Vol.%)
Oder Bv	1.4	2.0	12.2	2.6
Oder Cv	1.0	2.4	13.9	2.6
DAH	0.7	3.4	9.5	2.6
Bär Aeh1	0.02	2.6	23.7	1.6
Bär Cv	0.08	4.5	12.6	2.7
St.Blasier	0.01	1.8	9.6	1.2

Um die Porenmorphologie weiter zu charakterisieren, wurde eine Visualisierung durch Einpressen von Wood'schem Metall vorgenommen. Im Verlaufe des Versuches kam es zu einer deutlich sichtbaren Entmischung des Metalls. Mit der Mikrosonde wurde eine Phase bestehend aus Bi und Sn in einer Matrix, die mit Cd angereichert ist, gefunden (Abb. 5a). Dies wird auf die langsame Abkühlung bei Versuchsende zurückgeführt. Die Poren erscheinen gruppiert und durchsetzten die Feldspäte ungleichmäßig (Abb. 5b).

Zum Teil ist die Verbindung zwischen den Poren zu erkennen. Zwischen Orthoklas und Plagioklas sind nur geringe Unterschiede in der Ausprägung der Poren festzustellen. Bei schwächerer Vergrößerung scheinen die Porenverläufe eine Richtungsabhängigkeit aufzuweisen, die sich vermutlich an den Entmischungslamellen und/oder Hauptspaltrichtungen orientieren. Im Anschnitt erscheinen auch Poren die nicht mit Wood'schem Metall gefüllt sind. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um Totporen.

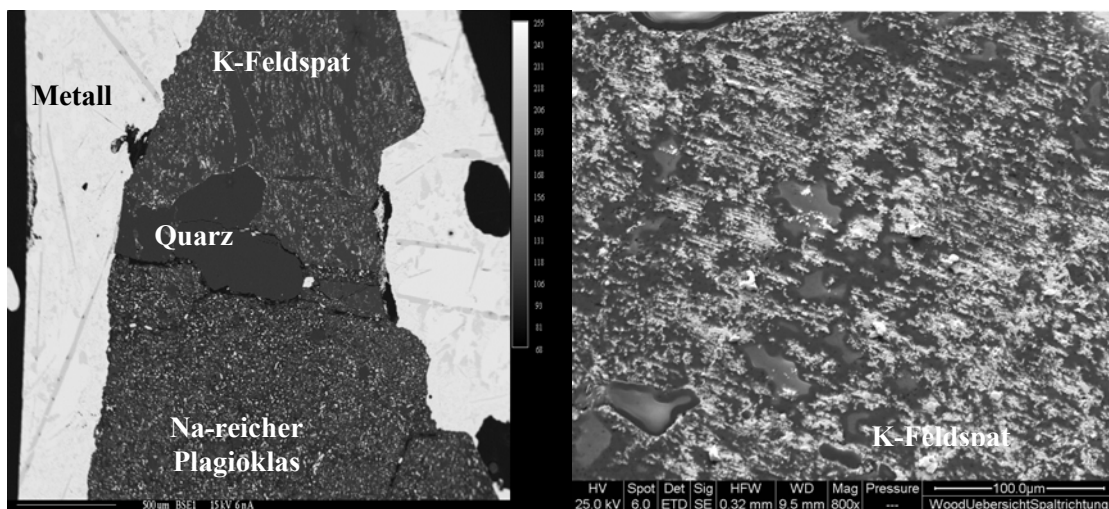


Abbildung 5a,b: Rückstreuelektronenbilder einer Oder Cv Probe mit eingepresstem Wood'schem Metall.

- a) Aufnahme von K-Feldspat und Plagioklas an der Mikrosonde.
- b) Kontrastbild eines K-Feldspats mit dem ESEM.

4.2 Bestimmung der Umkristallisate

In den Röntgenbeugungsdiagrammen der Tonfraktion erscheinen neben den typischen Interferenzen für Orthoklas bei 0,425, 0,330, 0,325, 0,253 und 0,215 nm und Na-reichen Plagioklas bei 0,37, 0,32 und 0,253 nm auch deutliche Interferenzen von Quarz (diskreter Peak bei 0,425 nm) (Abb. 6). Auch aus polarisationsmikroskopischen Untersuchungen ging hervor, dass die eingesetzten Feldspäte häufig mit Quarz verwachsen sind. Interferenzen bei 1,0 nm in allen sechs Proben deuten auf Sericit. Interferenzen von Gibbsit (stärkster Peak bei 0,48 nm) sind in den Proben *St. Blasier* und *Oder Cv* vorhanden. Die Gehalte liegen an der röntgenographischen Nachweisgrenze.

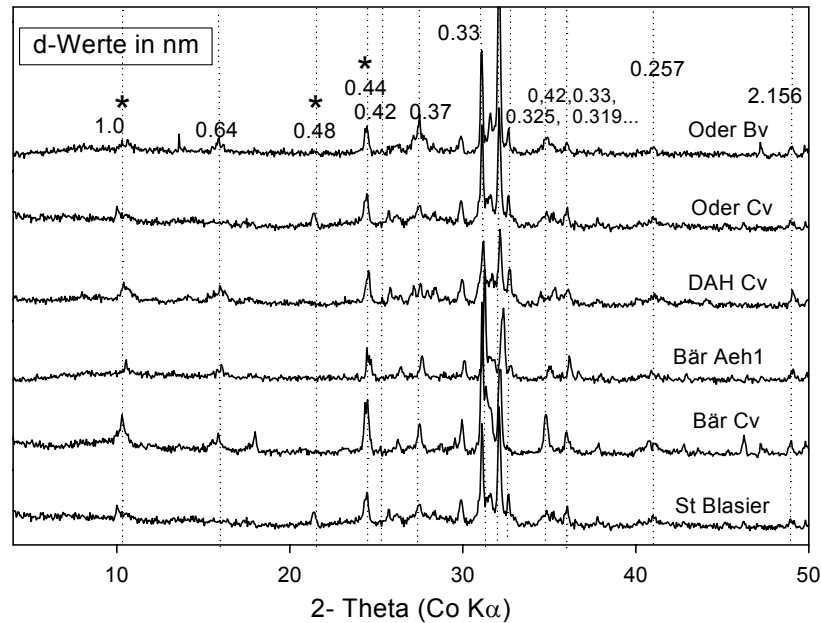


Abbildung 6: Röntgenbeugungsdiagramme der Tonfraktion von den aufgemahlten Feldspatproben. Mg-Belegung, Übersichtsaufnahmen im Winkelbereich von 5-50°(2θ), Co $k\alpha$ -Strahlung. Mit (*) markierte Peaks weisen auf Sericit bzw. Gibbsit. Die Diagramme sind mit einem Offset von 50 dargestellt.

Die IR-spektroskopische Untersuchung der Tonfraktionen ergibt für alle Proben Hinweise auf das Vorhandensein von Kaolinit, dessen Nachweisgrenze bei ca. 0,5 % liegt (Abb. 7). Bei den Dickschliffen ließ sich mittels IR-Spektroskopie nur für die Probe *St. Blasier* im Bereich der OH-Streckschwingungen eindeutig Kaolinit an Hand der diskreten Absorptionsbanden bei 3695 und 3620 cm^{-1} nachweisen. In der Tonfraktion von Probe *Oder Bv* sind verschiedene Absorptionsbanden von Gibbsit vorhanden, deren Anzahl (bis fünf möglich) und Lage stark von der Kristallinität abhängt (Elderfield und Hem, 1973). Das Auftreten der Absorptionsbande bei 3390 cm^{-1} weist dabei auf Gibbsit geringer Kristallinität. Diskrete Banden für die OH-Streckschwingung von Sericit (3638 - 3631 cm^{-1}) wurden bei keiner der Proben gefunden.

Feldspatverwitterung

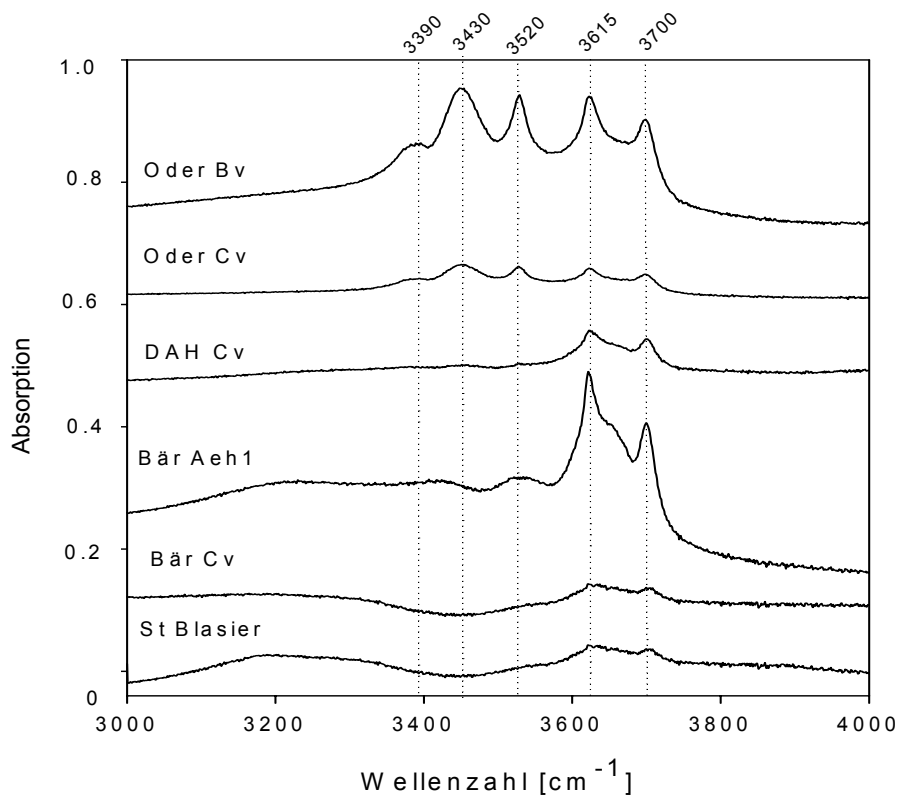


Abbildung 7: OH-Streckschwingungen in den Tonfraktionen der Feldspatproben. Die Spektren sind mit einem Offset von 0,13 dargestellt.

Die Bestimmung sekundär gebildeter Oxide über die Dithionit- bzw. NaOH-Extraktion in den Tonfraktionen der grob gemörserten Feldspatproben ergibt für Fe_d relativ geringe Werte von 0,34 bis 0,85 g kg⁻¹ (Tab. 5). Die Werte für Al_{NaOH} weisen zwischen den Proben starke Unterschiede auf. Der sehr geringe Wert bei der Probe Bär Aeh1 (0,09 g kg⁻¹) ist auf die Instabilität von Al-Oxiden im stark sauren Bereich zurückzuführen. In Probe Bär Aeh1 dürften gegenüber der Probe Bär Cv (2,04 g kg⁻¹) kaum Al-Oxide in den Poren vorliegen.

Tabelle 5: Dithionit-lösliches Fe (Fe_d) und NaOH-lösliches Al (Al_{NaOH}) der Tonfraktion von grob gemörserten Feldspatproben sowie organischer Kohlenstoff (C_{org}) grob gemörselter Feldspäte. Der Fehler für Fe_d liegt bei ca. 0,6 und für C_{org} bei ca. 0,2 kg^{-1} .

Probe	Fe_d Tonfraktion ($g\ kg^{-1}$)	Al_{NaOH} Tonfraktion ($g\ kg^{-1}$)	C_{org} gemörsert Feldspäte ($g\ kg^{-1}$)
<i>Oder Bv</i>	0.85	3.06	1.2
<i>Oder Cv</i>	0.77	5.36	0.4
<i>DAH Cv</i>	0.34	4.08	0.2
<i>Bär Aeh1</i>	0.51	0.09	1.9
<i>Bär Cv</i>	0.51	2.04	2.2
<i>St. Blasier</i>	0.79	4.91	0.4

In den Feldspäten sind deutliche Gehalte an organischer Substanz vorhanden (Tab. 5). Die C_{org} -Gehalte reichen von 0,2 (DAH Cv) bis 2,2 $g\ kg^{-1}$ (Bär Cv). Offensichtlich sind Porenräume für gelöste organische Substanz (DOM) zugänglich und es ist anzunehmen, dass diese bei den IR-spektroskopischen Untersuchungen an Dickschliffen zu den CH-Absorptionsbanden beiträgt. Im Boden beeinflusst möglicherweise auch gelöste organische Substanz Verwitterungsreaktionen in Mikroporen. In gneisigen Geschiebegersteinen Südschwedens wurde ein organischer C-Gehalt von bis zu 2,8 $kg\ m^{-3}$ bestimmt (Corti et al., 1998). Für Kationen kann der Transport durch Komplexbildung beeinflusst werden. Nach Theng (1979) können Transportwege ins Innere von Aggregaten durch die Größe der organischen Moleküle verstopft werden. Während kleine Polymere von Polyvinylalkohol in feine Poren von Tonaggregaten hineindiffundieren, setzen größere Polymere die Poren an der äußeren Aggregatoberfläche zu und erschweren so den Austausch mit der Umgebung.

Auf eine erhebliche Verunreinigung der Proben mit Quarz lässt die aus der TG/DTA Untersuchung an grob gemörserten Feldspäten hervorgehende endotherme Reaktion bei 573 °C (α/β -Umwandlung) schließen (Abb. 8). Entwässerungsreaktionen von Sericit sind nicht sicher festzustellen. In einigen DTA-Kurven sind lediglich kleine endotherme Peaks bei 660 °C vorhanden. Möglicherweise ist dies auf den relativ geringen Wasserverlust von Sericit (4,5 Gew.%) und die Abhängigkeit der Temperatur für die Dehydroxilierung von der Korngröße zurückzuführen. Aus den auf Wasserabgabe beruhenden Masseverlusten bei 250 und 470 °C wurden unter Annahme einer idealen Strukturformel die Gehalte an Gibbsit (H_2O -Gehalt: 39,2 Gew.%) und Kaolinit (H_2O -Gehalt: 13,95 Gew.%) berechnet (Tab. 6). Zur Quantifizierung von Gibbsit und Kaolinit erweist sich auch die Bestimmung der Wasserfreisetzung von den jeweiligen Dehydroxilierungsreaktionen über KFT geeignet. Dabei ergibt sich für beide Verfahren eine recht gute Übereinstimmung (Tab. 6). Größte Unterschiede zwischen den Proben bestehen bei den Gibbsitgehalten (0,03 - 1,5 Gew.%), aber auch für Kaolinit variieren die Gehalte erheblich (1,0 - 5,4 %).

Feldspatverwitterung

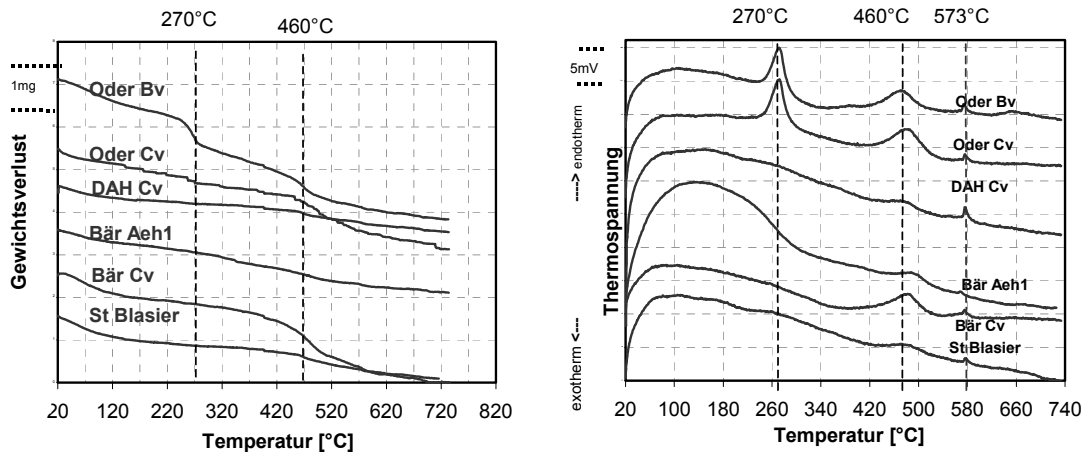


Abbildung 8: Thermogravimetrische (TG) und Differenzthermoanalytische (DTA) Untersuchung der grob gemörserten Feldspatproben (Heizrate: 5 K min⁻¹).

Tabelle 6: Vergleich der aus der KFT und TG ermittelten Gewichtsanteile von Gibbsit und Kaolinit in den Feldspäten. .

Feldspäte	KFT		TG	
	Gibbsit (Gew. %)	Kaolinit (Gew. %)	Gibbsit (Gew. %)	Kaolinit (Gew. %)
<i>Oder Bv</i>	1.5	2.3	1.6	2.5
<i>Oder Cv</i>	1.1	2.8	1.0	3.2
<i>DAH</i>	0.7	3.8	0	1.4
<i>Bär Aeh1</i>	0.03	3.3	0	1.0
<i>Bär Cv</i>	0.09	5.2	0	5.4
<i>St Blasier</i>	0.03	1.9	0	1.7

4.3 Untersuchungen zur Diffusion

4.3.1 Austausch mit einer Gasphase

Es wurden mehrere H/D Isotopenaustauschversuche mit *Oder Cv*-Feldspäten bei Raumtemperatur (23 °C) durchgeführt und IR-spektroskopisch die zeitliche Entwicklung der OH- und OD- Streckschwingungsbande bei 3430 cm⁻¹ und 2500 cm⁻¹ verfolgt. Der Austausch erfolgte in allen Versuchen mit teilgefüllten Porenräumen (< 25 Vol.% Befüllung). Da sich die OH-Banden nur wenig änderten wurde offensichtlich nur ein kleinerer Teil der Protonen durch Deuteronen ausgetauscht. Dieses kann durch Flüssigkeitseinschlüsse auf dem Weg des IR-Strahls durch die Probe erklärt werden. Wegen der Überlagerung dieses zusätzlichen H₂O-Beitrages waren die OH-Banden zu intensiv (Absorbanz > 2) für eine zuverlässige Quantifizierung und nur die OD-Bande konnte ausgewertet werden. Zur Basislinienkorrektur wurde jeweils das Spektrum der OD-freien Probe an der gleichen Messposition abgezogen. Ein Beispiel für die zeitliche Entwicklung der OD-Bande während des Hin- und Rücktausches mit D₂O bzw. H₂O gesättigter Luft ist in Abbildung 9 darge-

stellt. Der zeitliche Verlauf in dieser und in einer Wiederholungsmessung bestätigt, dass sich der Gesamtwassergehalt in den offenen Poren während des Versuches nicht merklich ändert.

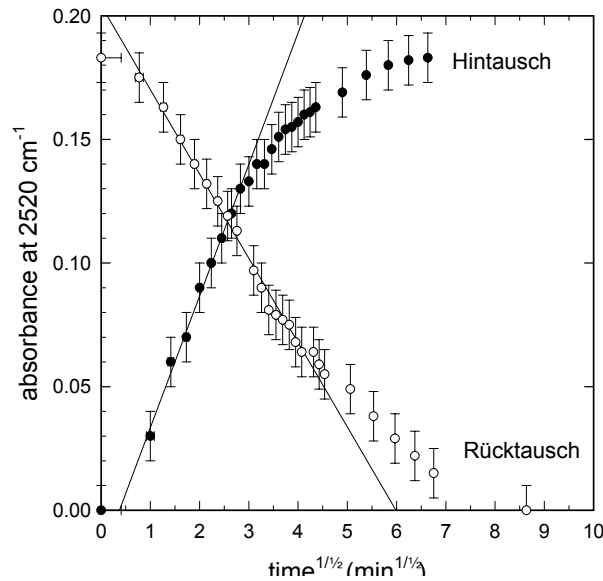


Abbildung 9: D-H-Austausch und anschließender D-H-Rücktausch bei 23 °C zwischen einem *Oder Cv*-Orthoklas (Plattendicke $160 \pm 5 \mu\text{m}$) und einer wassergesättigten Gasphase.

Bis zu einem Umsatz $A_{OD}/A_{OD,max}$ von 0,6 gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen $A_{OD}/A_{OD,max}$ und $t^{0,5}$. Aus der Steigung in dem Plot kann der Diffusionskoeffizient $D_{D/H}$ ermittelt werden.

Lösung des 2. Fickschen Gesetzes (2):

$$\frac{A_{OD}}{A_{OD,max}} = \left(\frac{16D}{\pi \cdot d}\right)^{0,5} \cdot t^{0,5} \quad (2)$$

mit d = Probendicke und t = Zeit

Für den D-H Hintausch ergab sich ein Wert $D_{D/H} = 7,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Der Rücktausch erfolgte langsamer ($D_{H/D} = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). An einem benachbarten Messpunkt ließen sich die Ergebnisse gut reproduzieren (Hintausch: $D_{D/H} = 9,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, Rücktausch: $D_{H/D} = 3,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Der Fehler der Diffusionskoeffizienten wird mit etwa 30 % abgeschätzt. Hauptsächlich ist dieser durch die Messung der Intensität der OH-Bande und die Festlegung des Zeitnullpunktes bedingt.

Die hier ermittelten Diffusionskoeffizienten sind um 3 Größenordnungen kleiner als Tracerdiffusionskoeffizienten für Protonen in flüssigem Wasser ($9,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 25 °C, Lerman, 1980). Dies kann auf eine starke Adhäsion von Wasser an Porenwänden und in Sekundärphasen zurückgeführt werden. Insbesondere könnten durch Verwitterung gebildete oxidische Überzüge/Gelschichten (Teng et al., 2001) hierbei eine Rolle spielen. Bei der Probe *St Blasier* konnte die Bildung von solchen Phasen direkt über die OH-Kombinationsschwingung bei 4500 cm^{-1} nachgewiesen werden. Bei der Beladung mit Wasser nahm

diese Bande, die auf an Al oder Si gebundene OH-Gruppen zurückgeführt werden kann (Behrens et al., 1996) sehr stark zu.

4.3.2 Austausch mit Flüssigkeiten

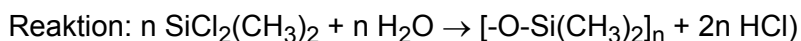
Um den Austausch zwischen Feldspat und Flüssigkeiten zu untersuchen, wurde eine miniaturisierte Messzelle entwickelt (Abb. 1). Konische Bohrungen oben und unten in der Zelle ermöglichen einen freien Zutritt des IR-Strahls zur Probe, so dass die Transmission nicht durch zusätzliche Deckplatten herabgesetzt wird. Mit einem Thermoelement kann die Temperatur ca. 2 mm entfernt von der Probe gemessen werden. Die Abdichtung erfolgt durch O-Ringe. Die Oberfläche der Proben wird versiegelt, so dass ein Stoffaustausch nur von einer Seite der Probenplatten erfolgen kann. Auf Grund des kleinen Zellvolumens (ca. 5 mm³) kann die umgebende Flüssigkeit innerhalb von Sekunden geändert werden. Die zeitabhängige Änderung von Bandenintensitäten kann dann mit dem IR-Mikroskop verfolgt werden.

Als das Hauptproblem bei dem Austausch zwischen dem Feldspat und der Flüssigkeit erwies sich die Versiegelung der Oberflächen der Platten, so dass ein Zutritt der auszutauschenden Spezies nur von der Seite erfolgen kann. Drei verschiedene Ansätze zur Lösung dieses Problems wurden verfolgt:

1) Mit Aufschmelzen eines Glaslotes sollte eine dünne Glasschicht aufgebracht werden. Als wesentliche Nachteile dieser Methode erwiesen sich die relativ hohen Schmelztemperaturen (Bleiborosilicat 10045, Fa. Ferro GmbH, Tg 402 °C, Erweichungstemperatur 425 °C) und die ungleichmäßige Benetzung der Oberfläche durch das Glaslot.

2) Ein zweiter Ansatz bestand darin, die Feldspatplättchen in einem schwer löslichen Salz (300 - 400 mg Salz pro Pressling) einzupressen. Auf Grund seiner guten Plastizität bot sich hierfür AgCl an. Der kritische Punkt jedoch ist eine kontinuierliche Zunahme der Intensität der OH Banden, durch Adsorption von Wasser im Salz. Aus diesem Grund erschien dieses Material nicht für einen Einsatz mit flüssigen Austauschmedien geeignet.

3) Weiterhin wurde zur Versiegelung der nach außen offenen Oberflächen des Feldspats Dichlordimethyl-Silan (Silan) eingesetzt. Silan erwies sich nach Vorversuchen als geeignet, weil im IR-Spektrum lediglich eine durch die Methylengruppe hervorgerufene Absorptionsbande bei 2980 cm⁻¹ auftritt. Die Proben wurden kurz in Dichlormethyl-Silan eingetaucht und anschließend zur Hydrolyse und Polymerisation über Nacht an Luft gelagert.



Nach einer einmaligen Behandlung ist die Schicht hydrophob genug, um einen Durchtritt von flüssigem H₂O zu verhindern. Bei einem Austauschexperiment mit D₂O-haltigem Gas wurde jedoch ein sehr schnelles Einsetzen des D-H Austausch beobachtet (Abb. 10), der nur durch eine Durchlässigkeit der Schicht für Moleküle aus der Gasphase erklärt werden kann.

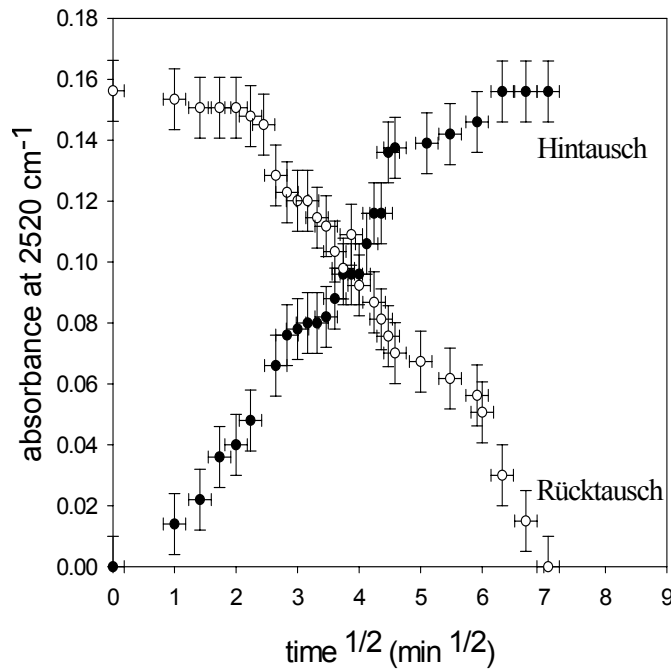


Abbildung 10: D₂O-Aufnahme von einem mit Silan beschichteten Dickschliff der Probe Oder Cv.

Zur Zeit wird geprüft, inwieweit durch mehrmaliges Beschichten mit Silan eine bessere Versiegelung gegenüber der Gasphase erzielt werden kann. Auch wenn dies nicht gelingt, so sollte diese Gasdurchlässigkeit kein Problem für die Untersuchung des Austausches von Ionen und Makromolekülen darstellen, da diese nur über die Flüssigkeit transportiert werden können.

5 Ausblick

Im weiteren sollen der Transport im Inneren von mikroporösen Feldspäten und dessen Einfluss auf die Verwitterungskinetik experimentell untersucht werden. Es steht die Charakterisierung der Diffusion unter gleichgewichtsnahen Bedingungen im Vordergrund. Dabei sind verschiedene Prozesse von Interesse, die i.b. mit ortsaufgelöster IR-Spektroskopie unter in situ Bedingungen analysiert werden sollen: Hydratation und Dehydratation als Folge variabler Wasserdampfdrücke; Selbstdiffusion von Wasser; Diffusion von Alkoholen unterschiedlicher Kettenlängen bis hin zu Polyvinylalkoholen; Diffusion von Kationen und organischen Säuren wie Zitronensäure und Fulvosäuren bzw. deren Anionen. Die Studien ermöglichen Rückschlüsse über die Einflüsse von Teilchengröße und -ladung sowie Komplexierungsreaktionen auf den Transport in den Porensystemen.

Danksagung

Die noch laufenden Untersuchungen werden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Die Autoren danken Dr. G. Kahr vom Institut für Grundbau und Bodenmechanik/Tonmineralogisches Labor der ETH Zürich für die Untersuchungen mit der Hg-Porosimetrie.

Literatur

- Augusto, L., Turpault, M.P., and Ranger, J. (2000) Impact of forest tree species on feldspar weathering rates. *Geoderma*, **96**, 215-237.
- Behrens, H., Romano, C., Nowak, M., Holtz, F., and Dingwell, D.B. (1996) Near-infrared spectroscopic determination of water species in glasses of the system MAiSi_3O_8 (M = Li, Na, K): an interlaboratory study. *Chemical Geology*, **128**, 41-64.
- Brantley, S.L. and Mellott, N.P. (2000) Surface area and porosity of primary silicate minerals. *American Mineralogist*, **85**, 1767 - 1783.
- Corti, G., Ugolini, F.C., and Agnelli, A. (1998) Classing the soil skeleton (greater than two millimeters): Proposed approach and procedure. *Soil Science Society of America Journal*, **62**, 1620-1629.
- Dultz, S. (2002) Effects of parent material and weathering on feldspar content in different particle size fractions from forest soils in NW Germany. *Geoderma*, **106**, 63-81.
- Elderfield, H. and Hem, J.D. (1973) The development of crystalline structure in aluminum hydroxide polymorphs on ageing. *Mineralogical Magazine*, **39**, 89-96.
- Furrer, G. und Sticher, H. (1999) Chemische Verwitterungsprozesse in *Handbuch der Bodenkunde*. Blume, H.P. et al. (ed.), ecomed, Landsberg, 16.
- Gudmundsson, T. and Stahr, K. (1981) Mineralogical and geochemical alterations of the 'Podzol Bärhalde'. *Catena*, **8**, 49-69.
- Hochella, M.F. and Banfield, J.F. (1995) Chemical weathering of silicates in nature: a microscopic perspective with theoretical considerations in *Chemical weathering rates of silicate minerals*. White, A.F. and Brantley, S.L. (eds.), Mineralogical Society of America, 353-406.
- Lerman, A. (1980) Geochemical processes. John Wiley & Sons, New York, 481.
- Müller, G. and Strauß, K.W. (1987) Gesteine des Harzes. Verlag Ellen Pilger, 297.
- Sigg, L. and Stumm, W. (1994) Aquatische Chemie. Teubner Verlag, Stuttgart, Leipzig, 498.
- Stahr, K., Feger, K.H., Zarei, M., and Papenfuß, K.H. (1993) Estimation of actual weathering rates in small catchments on Bärhalde granite, Black Forest, SW Germany. *10th International Clay Conference*, Adelaide, 494-498.
- St-Arnaud, R.J. and Sudom, M.D. (1981) Mineral distribution and weathering in Chernozemic and Luvisolic soils from Central Saskatchewan. *Canadian Journal of Soil Science*, **61**, 79-89.
- Teng, H.H., Fenter, P., Cheng, L.W., and Sturchio, N.C. (2001) Resolving orthoclase dissolution processes with atomic force microscopy and X-ray reflectivity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 3459-3474.
- Theng, B.K.G. (1979) Formation and properties of clay polymer complexes in *Developments in Soil Science*. Elsevier, Amsterdam, 362.
- White, A.F. and Brantley, S.L. (1995) Chemical weathering rates of silicate minerals. *Reviews in Mineralogy*. White, A.F. and Brantley, S.L. (eds.), Mineralogical Society of America, 583.
- Worden, R.H., Waker, F.D.L., Parsons, I., and Brown, W.L. (1990) Development of microporosity, diffusion channels and deuteric coarsening in perthitic alkali feldspars. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **104**, 507-515.

Feats of Clay: Applications of Three New Techniques in Clay Mineralogy

Dennis Eberl

U.S. Geological Survey, Suite E-127, 3215 Marine St., Boulder, CO 80303 USA

This talk describes three relatively new techniques for studying clays and other minerals, and presents the results of their application to several geologic systems: (1) quantitative X-ray diffraction (XRD) mineral analyses (RockJock computer program) are used to determine mineral sedimentation patterns in the Yukon River system; (2) illite crystallite thickness measurements by XRD (MudMaster computer program) are used to describe patterns for hydrothermal illite formation with depth in the San Juan Mountains, Colorado; and (3) crystal thickness distributions for illites in these San Juan rocks are simulated from crystal growth mechanisms (Galoper computer program) and used to trace reaction paths for illite formation. These programs, with instruction manuals, are available on line at: <ftp://brrcrftp.cr.usgs.gov/pub/ddeberl/>.

Quantitative mineralogy is measured from XRD patterns of random powders by solving the equation 1:

$$\text{Weight}\%_{\text{mineral}} = \frac{I_{\text{mineral}} \cdot (\%_{\text{standard}})}{(MIF) \cdot I_{\text{standard}}} \quad (1)$$

where I refers to the integrated XRD intensity, and MIF is the mineral intensity factor measured previously for pure minerals versus a zincite internal standard (Srodon et al. 2001). The problem of measuring I in complex mixtures is solved by fitting XRD patterns from pure standards that are multiplied by factors, and then summed to form a calculated pattern. The degree of fit between the calculated and measured patterns then is minimized by varying the factors automatically in the RockJock program using the Solver option in Microsoft Excel. The accuracy of the method has been checked using artificial mixtures, such as those made available in the Reynolds Cup quantitative mineral analysis competition (McCarty, 2002), and by other methods.

Bed and suspended sediments were collected from the Yukon River system (Fig. 1) and their mineralogies were determined by the quantitative method described above (Eberl, 2004). The Yukon is the fourth largest river in North America, and has a total length of over 3000 km. It was found that the quantitative mineralogies of river bed sediments collected from major tributaries and from the main stem above their confluences could be used as end members to "unmix" the mineralogies of sediments collected from below the confluences to determine the proportion of sediment from each source (Fig. 2). By this method up to three sediment sources can be determined quantitatively in a mixed sediment, thereby identifying sediment provenance. Quantitative mineralogical studies also reveal that the mineralogies of suspended sediments in the Yukon River change seasonally. For example, quartz content varies by as much as 20 % through the summer, with minima in mid summer (Fig. 3). These minima are related to a relative increase in the volume of sediments coming from the quartz-poor White River tributary.

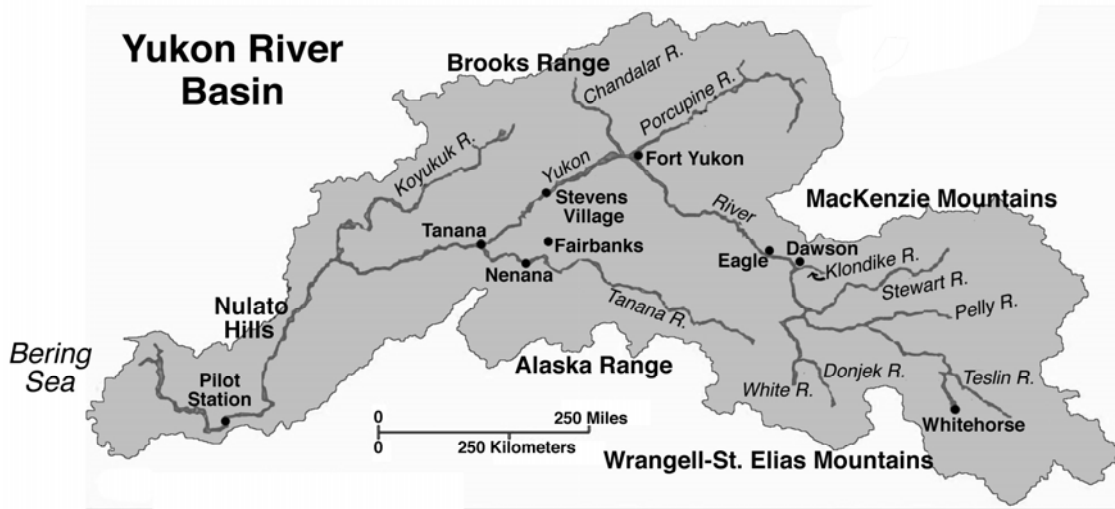


Figure 1: Yukon River system.

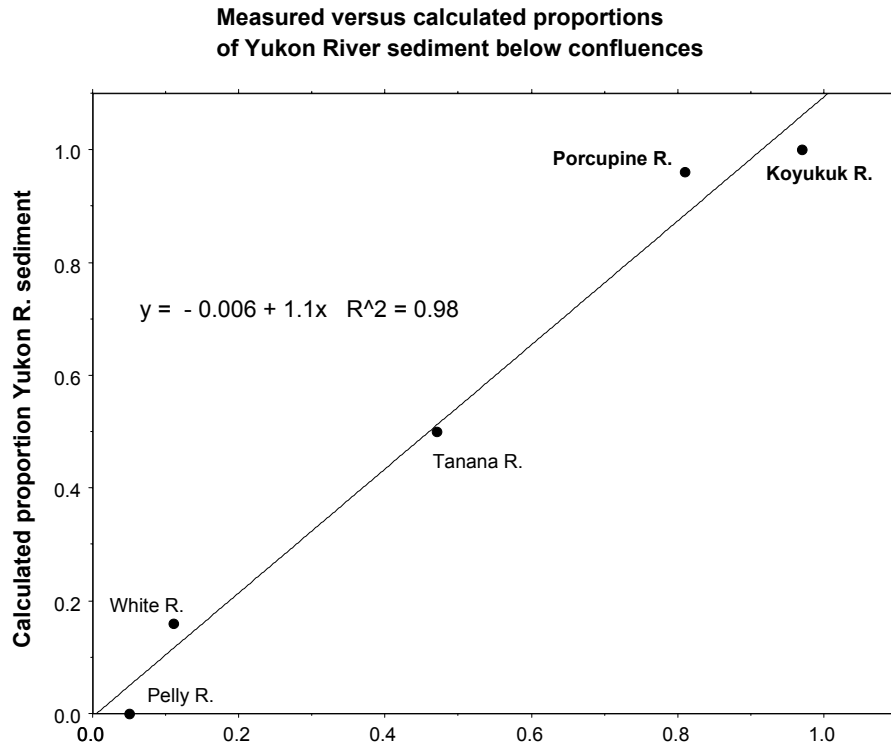


Figure 2: Proportions of Yukon River sediment, calculated by unmixing the quantitative mineralogy of bed sediments below tributary confluences, versus proportions for the same sediment systems measured directly by weighing suspended sediment.

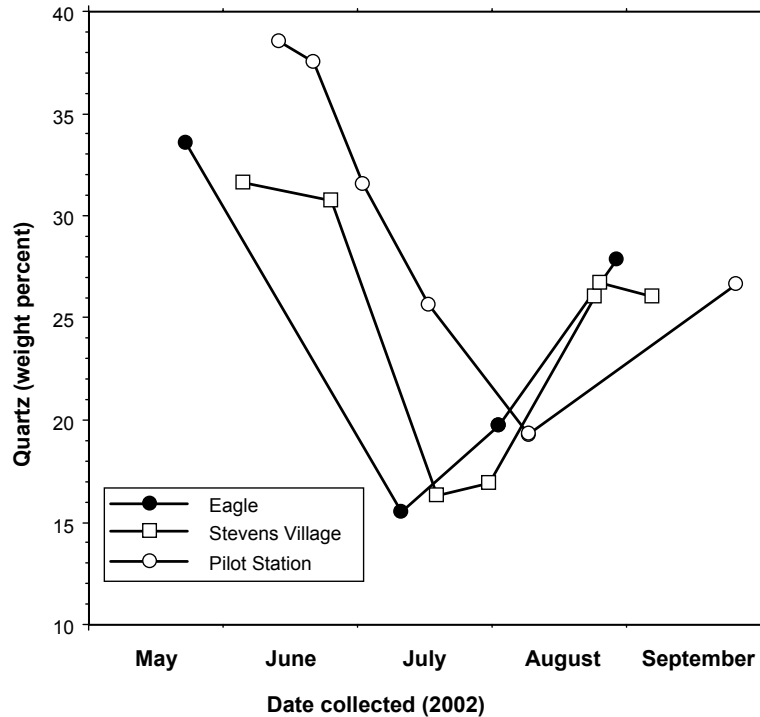


Figure 3: Change in weight percent quartz in suspended sediment collected at three stations on in the Yukon River during the year of 2002.

The second technique to be discussed is the measurement of illite crystallite thickness distributions by Fourier analysis of 001 XRD peaks using the Bertaut-Warren-Averbach (BWA) method (MudMaster program; Drits et al., 1998b). This method is much more accurate and useful for determining illite alteration patterns than are the popular Kubler index and the Scherrer equation (Drits et al., 1998a), because the latter measurements are a function of the shape of the crystallite size distribution, as well as of mean crystallite thickness, whereas the BWA method gives both the mean thickness and the crystallite size distribution. Special sample preparation techniques, which include intercalation of the illite with a polymer (PVP-10), are used to remove swelling from illite crystals prior to XRD analysis (Eberl et al. 1998).

The BWA method was used to study hydrothermal illites from a borehole at Red Mountain, San Juan Mountains, Colorado (Bove et al., 2002). Maximum illite crystallite thicknesses were found to correspond to maximum Mo content (Fig. 4) in the borehole. The most common shapes for illite crystallite thickness distributions (CTDs) were asymptotic and lognormal, shapes which were found for illites occurring in wall rock and in veins, respectively (Fig. 5). The shapes of the CTDs could be modeled with the Galoper computer program. This calculation simulates CTDs based on crystal growth mechanisms, and reaction pathways for illite formation can be followed the aid of an α - β^2 diagram. The asymptotic crystallite shapes correspond to illite formation by simultaneous nucleation and growth, whereas the lognormal shapes primarily formed by growth without simultaneous nucleation.

Feats of Clay

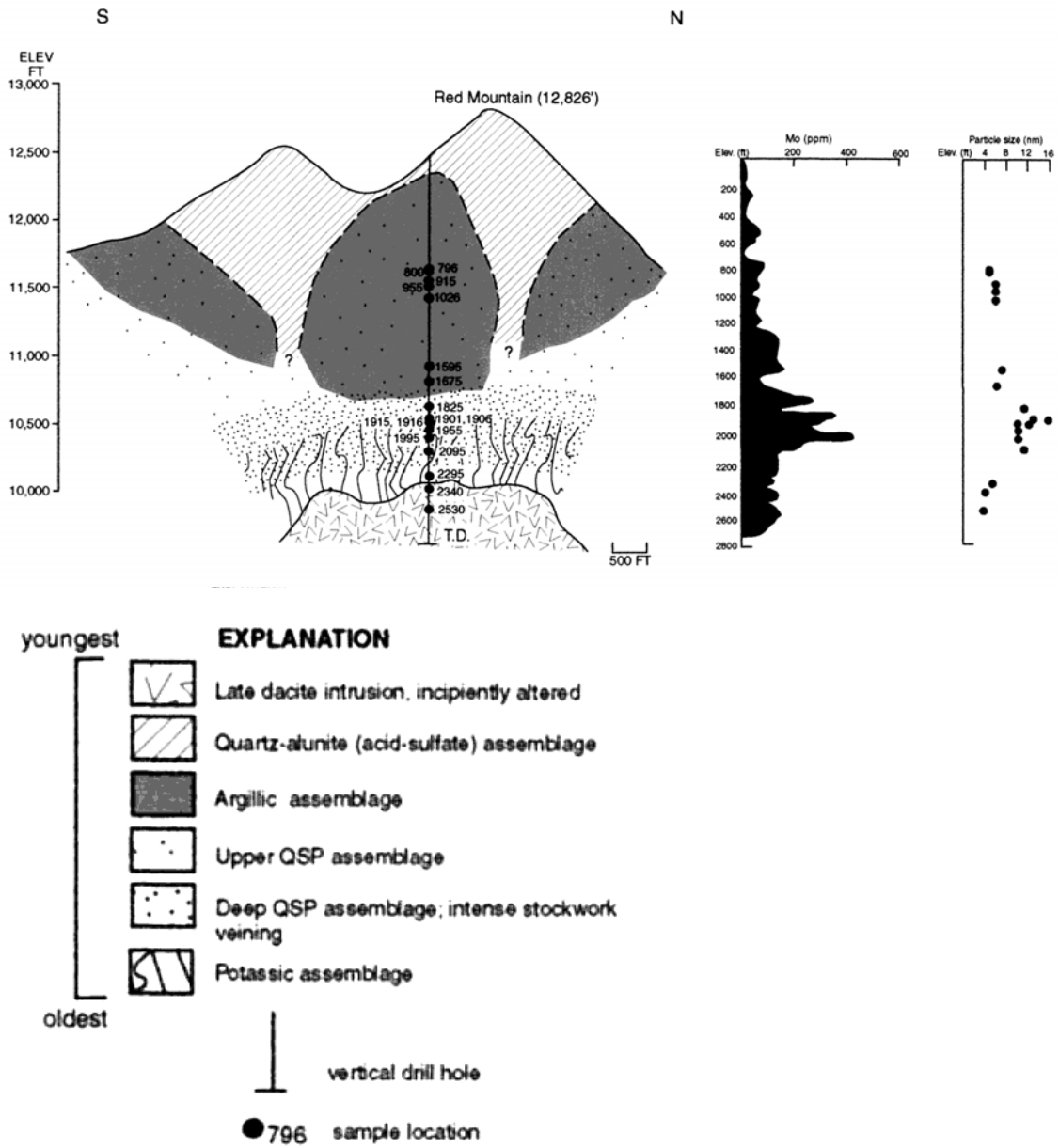


Figure 4: Cross section of borehole through hydrothermally altered area in San Juan Mountains, Colorado, with Mo concentration and illite thickness values found for the borehole samples (from Bove et al., 2002).

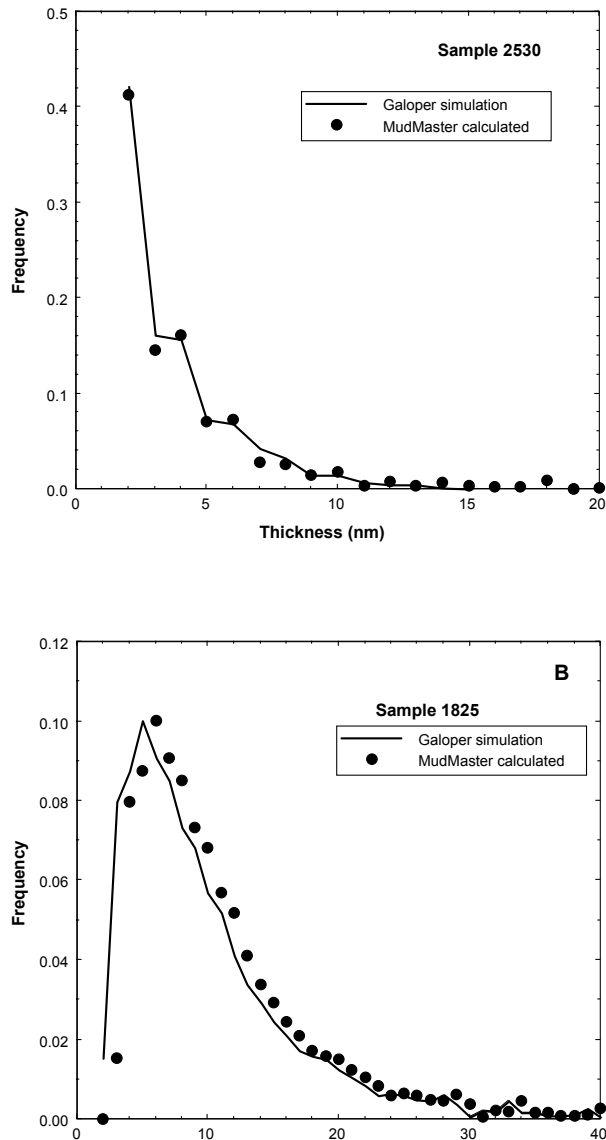


Figure 5: Asymptotic (top) and lognormal illite crystallite thickness distributions for samples from the San Juan Mountains, Colorado.

Scientific discoveries often follow from the application of new types of instruments and more precise techniques. Applications of quantitative mineral analysis by XRD, clay crystallite thickness measurement by the BWA method, and simulation of crystal growth mechanisms using the Galoper approach may lead to deeper insights into the workings of geological systems.

References

- Bove, D.J., Eberl, D.D., McCarty, D.K., and Meeker, G.P. (2002) Characterization and modeling of illite crystal particles and growth mechanisms in a zoned hydrothermal deposit, Lake City, Colorado. *American Mineralogist*, **87**, 1546-1556.
- Drits, V., Eberl, D.D., and Srodon, J. (1998 b) XRD measurement of mean thickness, thickness distribution and strain for illite and illite/smectite crystallites by the Bertaut-Warren-Averbach technique. *Clays and Clay Minerals*, **46**, 38-50.

Feats of Clay

- Drits, V., Srodon, J., and Eberl, D.D. (1998 a) XRD measurement of mean illite crystallite thickness of illite and illite/smectite: reappraisal of the Kubler index and the Scherrer equation. *Clays and Clay Minerals*, **45**, 461-475.
- Eberl, D.D. (2004) Quantitative mineralogy of the Yukon River system: changes with reach and season, and determining sediment provenance. *American Mineralogist* (*in press*).
- Eberl, D.D., Nüesch, R., Sucha, V., and Tsipursky, S. (1998) Measurement of fundamental illite particle thicknesses by X-ray diffraction using PVP-10 intercalation. *Clays and Clay Minerals*, **46**, 89-97.
- McCarty, D.K. (2002) Quantitative mineral analysis of clay-bearing mixtures: the "Reynolds Cup" contest. *International Union of Crystallography Newsletter*, www.jucr.org/iucr-top/comm/cpd/Newsletter, **27**, 12-15.
- Srodon, J., Drits, V.A., McCarty, D.K., Hsieh, J.C.C., and Eberl, D.D. (2001) Quantitative mineral analysis by powder X-ray diffraction from random preparations. *Clays and Clay Minerals*, **49**, 514-528.

Cu(II) associated with muscovite: An EPR study

Allready published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Håkon Fischer¹, Peter G. Weidler² and Andreas U. Gehring¹

1) Institut für Geophysik, ETH Hönggerberg, 8092 Zürich, Switzerland

2) ITC-WGT, Forschungszentrum Karlsruhe, D-76021 Karlsruhe

Continuous wave (cw) electron paramagnetic spectroscopy (EPR) has been used to describe the coordination chemistry of Cu^{2+} associated with inorganic and organic phases. Copper(II) can be structure-bound, adsorbed or form clusters. EPR spectroscopy is a powerful method to distinguish between the different chemical forms.

Muscovite is a major mineral in different geological environments and finds many industrial applications due to its structural properties (e.g. chemically inert and smooth surface). In contrast to clays, muscovite does not expand and its interlayer cations are not exchangeable under ambient conditions.

Muscovite was modified with a Cu-nitrate solution under hydrothermal conditions after the method by Friedrich et al. (2003). These conditions were created by an autoclave where the muscovite was left reacting with the solution during different amount of time (24, 48, 96, 192 and 240 hours). This procedure led to a delamination of the muscovite and to a Cu-loading. The EPR spectra of the five modified muscovite exhibited a signal at $g = 4.3$, which can be attributed to structure-bound Fe^{3+} in distorted octahedral sites of the muscovite. In addition a broad signal occurred at $g = 2.11$. The linewidth varied for the five samples between 195 and 228 G. But this variation did not depend on the reaction time since the linewidth of the sample that reacted for 24 hours was the same as the one that reacted for 240 hours. The broadening can be explained by dipole-dipole interaction between the Cu^{2+} species. The relative intensity of the Cu^{2+} signal was determined by the comparison with the Fe^{3+} signal at $g = 4.3$ using the ratio of the signal heights. The ratio varied between 0.85 for the sample treated 24 hours and 5.2 for the sample treated 240 hours. Hence, the intensity ratio is related to the reaction time.

The preliminary EPR results provide evidence that Cu^{2+} associated with muscovite forms coatings or clusters at the inner or outer surface of the sheet silicate.

Further EPR experiments in conjunction with other magnetic analyses will give a more specific insight into the coordination chemistry of Cu^{2+} species and Cu^{2+} clusters/coatings.

Friedrich, F., Weidler, P.G., and Nüesch, R. (2003) Chemical delamination of muscovite by nitrates of di- or trivalent metal cations in autoclaves. *Euroclay 2003*, Modena, Italy.

Reactions of Eu(III)/Cm(III) at clay mineral surfaces - TRLFS studies and surface complexation modeling

Allready published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Thomas Rabung¹, Marie Claire Pierret², Andreas Bauer¹, Horst Geckeis¹, Michael H. Bradbury³ and Bart Baeyens³

1) Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgung, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany

2) Centre de geochemie de la surface (CGS), F-67084 Strasbourg, France

3) Labor für Entsorgung, Paul-Scherrer-Institut, CH-5232 Villigen, Switzerland

Sorption of Cm(III) and Eu(III) onto Ca-montmorillonite and Na-illite has been studied under anaerobic conditions by batch sorption experiments and the timeresolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS). Analysis of spectra obtained for Cm(III) and Eu(III) indicates the existence of outer-sphere complexes at pH < 5 at the Na-illite surface. Outer-sphere surface complexes do not form, in the case of Ca-montmorillonite due to the presence of Ca²⁺ ions blocking the clay ion-exchange sites. TRLFS spectra indicate the formation of Eu(III)/Cm(III)-inner-sphere complexes at pH > 5 at both clay surfaces. 5 H₂O molecules remain in the first metal ion coordination sphere as deduced from fluorescence lifetime analysis. Further pH increase yields successive hydrolysis of the sorbed metal ion. At pH 12, TRLFS results suggest Cm(III) surface coprecipitation at the Ca-montmorillonite surface presumably with Ca(OH)₂ or Calcium silicate hydrate (CSH). The pH dependent Eu(III) sorption data obtained in batch experiments are congruent with spectroscopic data and are taken together with sorption isotherm data, and potentiometric titration data of the solids for the parameterisation of a 2-site protolysis no electrostatics complexation and cation exchange model (2SPNE/CE). The surface species SOEu²⁺ and SOEu(OH)_x^{(2-x)+} postulated on the basis of literature aquatic metal ion speciation data are in accordance with spectroscopic findings. The Cm(III) species distribution as a function of pH as deduced from peak deconvolution of TRLFS spectra and modelling are compared. Taking into account the uncertainties of aquatic metal ion speciation data, we found the spectroscopically derived surface speciation being congruent with modelling results over a wide pH range.

Adventures in mineral physics: From environmental nanoparticles to meteoritic anti-Invar via layer silicate surprises

Allready published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Denis G. Rancourt

University of Ottawa, Department of Physics, Ottawa, Ontario, Canada K1N 6N5

I describe some of our main results in three areas of Earth, planetary, and environmental materials science: (i) layer silicate crystal chemistry, (ii) Fe-Ni alloys, both synthetic (e.g., Invar) and meteoritic, and (iii) Fe oxide and oxyhydroxide nanoparticles. Recently, we have shown that the main reactive authigenic Fe oxyhydroxide phase in lake and marine sediments is nanogoethite rather than the expected ferrihydrite (van der Zee et al., 2003). We have also shown that nonmetabolizing bacteria are redox active sorbant that do not alter hydrous ferric oxide precipitation by templated mediated nucleation as generally believed. With Fe-Ni alloys, the discovery of classical Invar lead to Guillaume's 1920 Nobel Prize and to a century long search for an explanation of Invar's low thermal expansion coefficient. We solved this problem (review: Rancourt, 2002) and made the first observations of the low-moment (i.e., non-magnetic) Fe-rich anti-Invar phases in Fe-Ni, related to a new meteoritic Fe-Ni mineral called antitaenite. Antitaenite represents the first example in nature of two minerals (taenite and antitaenite) that can have the same composition, have the same crystal structure, but have different electronic structures (and correspondingly different magnetic properties and lattice parameters) (Rancourt et al., 1999). Most recently, in the area of the crystal chemistry of T-O-T layer silicates, we have: resolved the hydrogen loss and vacancy mechanisms of the oxidation of annite (Rancourt et al., 2001), demonstrated important consequences of previously unrecognized crystal chemical constraints, conclusively observed an upper tetrahedral rotation limit, and established the mechanism for and necessity of tetrahedral sheet corrugation (Mercier, 2003).

Mercier, P.H.J. (2003) Crystal chemistry of natural and synthetic trioctahedral micas: Exploring the limits of geometric crystal chemical models. University of Ottawa, Ottawa.

Rancourt, D., Mercier, P.H.J., Cherniak, D., Desgreniers, S., Kodama, H., Robert, J.L., and Muradet, E. (2001) Mechanisms and crystal chemistry of oxydation in annite. *Clays and Clay Minerals*, **49**, 455-491.

Rancourt, D.G. (2002) Invar behaviour in Fe-Ni alloys is predominantly a local moment effect arising from the magnetic exchange interactions between high momnets. *Phase Transitions*, **75**, 201-209.

Rancourt, D.G., Lagarec, K., Densmore, A., Dunlap, R.A., Goldstein, J.I., Reisener, R.J., and Scorzelli, R.B. (1999) Experimental proof of the distinct electronic structure of a new meteoritic Fe-Ni alloy phase. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **191**, L255-L260.

van der Zee, C., Robert, D.R., Rancourt, D.G., and Slomp, C.P. (2003) Nanogoethite is the dominant reactive oxyhydroxide phase in lake and marine sediments. *Geology*, **31**, 993 - 996.

Texturmessungen an Tonmineralen - Voraussetzung zur Fehlerminimierung bei der Quantifizierung in Texturpräparaten

Bereits erschienen in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Katherina Barbara Rüping^{1,2}, Reiner Dohrmann³, Reinhold Jahn² und Markus Kleber²

1) BGR Hannover, Alfred Bentz-Haus, Stilleweg 2, D-30655 Hannover, Deutschland

2) Institut für Bodenkunde und Pflanzenernährung, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, D-06099 Halle/Saale

3) BGR/NLFB Hannover, Alfred Bentz-Haus, Stilleweg 2, D-30655 Hannover, Deutschland

Die Analyse von Tonmineralen basiert auf der Röntgendiffraktometrie (XRD). Zusätzlich werden Daten aus anderen analytischen Untersuchungen (z.B. KAK, RFA, IR usw.) herangezogen. Unsicherheiten in der Röntgendiffraktometrie und das Fehlen einer Standardanleitung für XRD Quantifizierung behindern eine reproduzierbare quantitative Analyse von Bodentonen. Die Vorzugsorientierung (Textur) der Tonminerale ist ein wichtiger Faktor, der die XRD Intensitäten kontrolliert. Dies wird in der Regel bei Modellierungen (z.B. Newmod) nicht beachtet und als einheitlich vorausgesetzt. Eigene Analysen zeigen, dass die Texturen der Minerale phasenspezifische Eigenschaften sind und in jedem Messpräparat variieren. Bei den Tonmineralen ist die Textur abhängig von der nicht immer einheitlichen Kristallform und -größe und der gegenseitigen dreidimensionalen Anordnung aller weiteren Phasen einer Probe. Der σ^* Parameter beschreibt die Art der Orientierung und ist die Standardabweichung von dem Neigungswinkel der 001 Ebene der Kristalle, deren Position parallel zur Oberfläche der Probe ist. Nach Reynolds (1989) kann der σ^* Parameter blättchenförmiger Tonminerale zwischen 4 % und 25 % variieren und ist abhängig von der Probenpräparation und der Kristallmorphologie. In dieser Studie wird der Effekt der Vorzugsorientierung der verschiedenen Tonminerale auf die XRD Quantifizierung dargestellt. Kaolinite weisen einen relativ weiten Bereich von σ^* Werten auf. Tests mit einem Kaolinit Standard ergaben unterschiedliche σ^* Werte für Texturpräparate eines reinen Kaolinit und eines Illit/Kaolinit Gemisches. Die Änderungen in der Vorzugsorientierung verursachen große Unterschiede in den XRD Intensitäten. Somit ist eine Verwendung der Flächenverhältnissfaktoren, wie auch bei Kahle et al. (2002) kritisiert, nicht möglich.

Kahle, M., Kleber, M. and Jahn, R. (2002) Review of XRD-based quantitative analyses of clay minerals in soils: The suitability of mineral intensity factors. *Geoderma*, **109**, 191-205.

Reynolds, R.C. (1989) Quantitative mineral analysis of clays. *CMS workshop lectures*, **1**, 171.

Vergleichende Untersuchungen zum thermischen Verhalten von Na⁺- und NH₄⁺-belegten Bentoniten

Torsten Seiffarth und Christian Kaps

Bauhaus-Universität Weimar, Professur Bauchemie, Coudraystraße 13C, D-99423 Weimar

Üblicherweise wird beobachtet, dass bei der thermischen Umwandlung von NH₄⁺-belegten Tonen Ammoniak freigesetzt wird (Chaminade, 1962). Nach der erfolgten Deammonisierung (NH₄⁺ → NH₃ + H⁺) sollten protoneninitiierte Änderungen an der Tonmineralstruktur auftreten. An NH₄⁺-belegten Vermiculiten konnte ein Zusammenhang zwischen der thermischen NH₄⁺-Zersetzung und dem Abbau der strukturellen OH-Gruppen festgestellt werden (Jiménez de Haro et al., 2003).

Ziel der hier präsentierten Untersuchungen ist es, den Einfluss der NH₄⁺-Belegung auf das Dehydroxylierungs- und Rekristallisationsverhalten an Bentoniten herauszuarbeiten.

Es wurden eigene Untersuchungen mittels Massenspektrometrie (MS), Thermogravimetrie (TG) und Differential Scanning Calorimetrie (DSC) durchgeführt.

Als Probenmaterial wurden ein Na⁺-reicher Bentonit (Volclay/Wyoming) und ein NH₄⁺-belegter Bentonit verwendet. Der NH₄⁺-belegte Bentonit wurde aus ersterem durch Kontakt mit 1 M Ammoniumacetat-Lösung hergestellt.

In Abbildung 1 sind die DSC-Kurven an dem Na⁺- und dem NH₄⁺-belegten Bentonit in Abhängigkeit von der Temperatur in Luftatmosphäre dargestellt.

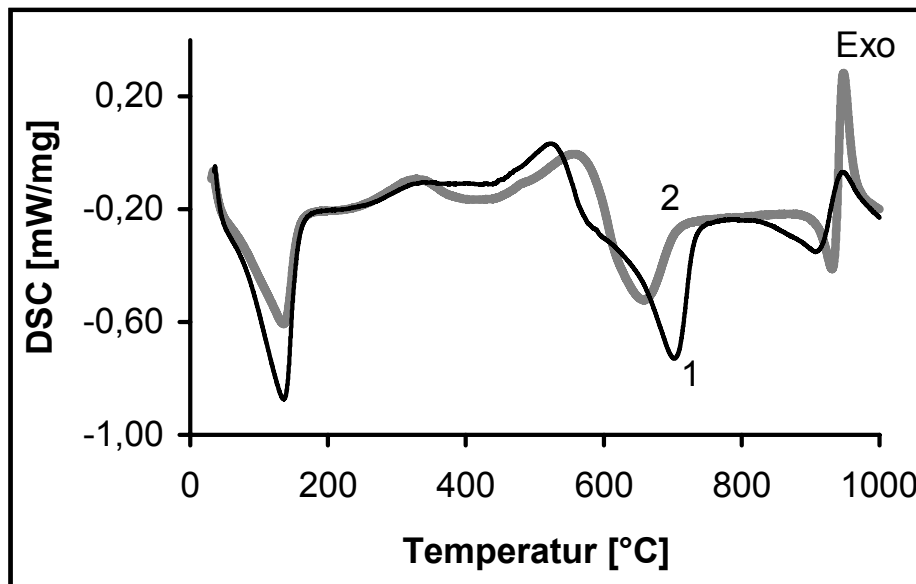


Abbildung 1: DSC-Messung bei der thermischen Behandlung von Bentonit (Volclay/Wyoming): (1) Na⁺-Belegung und (2) NH₄⁺-Belegung (10 K/min, 1000 °C, Luft, Einwaage: 60 mg, Pt-Tiegel)

NH₄⁺-belegte Bentonite

Die Untersuchungen zeigen, dass die Dehydroxylierung an dem NH₄⁺-belegten Bentonit bei niedrigerer Temperatur abläuft und eine Intensivierung der Rekristallisation/Phasen-neubildung bei 880 bis 950 °C auftritt. Das unterschiedliche Dehydroxylierungsverhalten an den beiden Bentonitformen konnte durch simultane massenspektrometrische Messung der freiwerdenden Reaktionsgase (Detektion von H₂O) bei 600 bis 700 °C bestätigt werden. Zudem ergeben sich Hinweise für die Freisetzung von Ammoniak bei 380 °C bei der thermischen Behandlung des NH₄⁺-belegten Bentonites.

Die Ergebnisse indizieren, dass nach der Deammonisierung und Dehydroxylierung ein vorzugsweise amorpher Aufbau der ursprünglichen Tonmineralstruktur vorliegt, welcher zu einer intensiven Rekristallisation/Phasen-neubildung führt.

Ähnliches wird auch bei der Behandlung von Bentoniten mit Säuren beobachtet (Kaufhold et al., 2002).

Insgesamt weisen die vergleichenden Untersuchungen auf den merklichen Einfluss der Deammonisierung (einschließlich Protonenangriff auf die Tonmineralstruktur) auf den anschließenden Prozess der Dehydroxylierung hin. Der amorphe "Zwischenzustand" lässt eine gesteigerte Reaktivität der NH₄⁺-belegten wärmebehandelten Bentonite erwarten.

Die Autoren bedanken sich bei Frau Dr. K. Emmerich und Herrn Prof. Dr. R. Nüesch für die Bereitstellung der Messapparatur (STA) und die Unterstützung bei der Versuchsdurchführung.

Literatur

- Chaminade, R. (1962) Science du sol - Désorption par la chaleur de l'ion ammonium fixé par les argiles. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences*, **254**, 902 - 904.
- Jiménez de Haro, M.C., Poyato, J., Pérez Maqueda, L.A., Lerf, A., and Pérez-Rodríguez, J.L. (2003) Effect of the tetrahedral and octahedral charge on the thermal behaviour of NH₄⁺-vermiculites. *10th Conference of the European Clay Groups Association, Euroclay 2003*, Modena, 141 - 142.
- Kaufhold, S., Dohrmann, R., Decher, A., and Meyer, F.M. (2002) Ein neuer Aspekt bei der sauren Aktivierung von Bentonit? *Jahrestagung der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V.*, Wien, 85 - 86.

Layer shift phase transition in kaolins under pressure

Allready published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Gerd Steinle-Neumann¹, Przemek Dera² and Robert Hyde²

1) Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth

2) Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Washington, DC 20015, USA

In contrast to our previous understanding of dehydration and decomposition of hydrous layered silicates recent experiments on a simple clay polytype, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ dickite, show a single crystal - single crystal phase transition. This phase transition is characterized by a shift of the layers with respect to one another, and could provide evidence for a general type of phase transition in the layered structure of hydrated silicate frameworks. As not many clay minerals crystallize in big enough crystals for single crystal X-ray diffraction we use ab-initio solid state physics methods to investigate the possibility of such a phase transition under compression. We have performed computations with an ultra-soft pseudopotential planewave method (VASP) to study the energetics and structure of dickite and the other two kaolin polytypes, kaolinite and nacrite, as well as their observed or - in analogy - constructed high pressure phases over a considerable compression range. We perform static computations at constant volume, relaxing the shape of the cell and positions of the atoms. With these calculations we predict the layer shift phase transition to be of general character in the kaolin polytypes, indicating that this may indeed be a phase transition that is of general character in layered hydrous minerals. We analyze in detail the energetics of the kaolin polytypes and their structural response to compression.

Untersuchung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften von harzgebundenen Dolomiterzeugnissen mit unterschiedlichen Additivmaterialien

Jamal Tarrah, Hossein Paidar und Keiwan Forghani

Azar Refractories Co., Research Center, 1.ST. KM. on E.S.P (Esfahan Still Plant) Highway, Box: 81785/137, Esfahan-IRAN
e-mail: jtarrah@yahoo.de

Kurzfassung

Der Einfluss von Additiven auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der dolomitischen Feuerfeststeine wurde untersucht. Als Additivmaterialien wurden die Stoffe Periklas (Sintermagnesit), Chromit und Spinell verwendet. Die mit diesen Additiven (9 %) gebrannten Sinterdolomitproben wurden physikalisch (Rohdichte, Porosität, Kaltdruckfestigkeit sowie Schwindung und Ausdehnung) und mineralogisch (XRD) untersucht. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass unter den verwendeten Materialien Spinell das geeignete Additiv ist, und zwar hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften wie auch aus umweltrelevanten Gründen. Anschließend wurde in einer Versuchsreihe der optimale Anteil des Spinells bestimmt und festgestellt, dass dieser bei 6 % liegt. Im Vergleich mit der additivfreien Probe wurden folgende Ergebnisse erreicht:

1. Abnahme der Rohdichte um 2 %
2. Abnahme der Porosität um 15 %
3. Zunahme der Kaltdruckfestigkeit um etwa 40 %.

Der Grund der Abnahme der Rohdichte mit einer gleichzeitigen Abnahme der Porosität liegt wahrscheinlich in der Bildung einer Calciumaluminat-Verbindung, die durch Bestandteile von Spinell und CaO-Komponenten von Sinterdolomit zustande kommt.

1 Einleitung

Nach der Entdeckung von Dolomit durch Dolomieu 1799 und der Entwicklung der Eisen- und Stahlindustrie im 19. Jahrhundert erkannte man den Wert dieses Rohstoffs für die Erzeugung von Feuerfestprodukten. Schon 1878 stellte Thomas Sydeny die Einsatzmöglichkeit von Sinterdolomit als Feuerfestmaterial vor. Nach der Verwendung von Dolomitsteinen durch die Firma Steely (1885) begann 1930 die allgemeine Verwendung als feuerfester Baustoff (Chester, 1973).

Im Iran ist Dolomit ein strategisch wichtiger Rohstoff, der landesweit reichlich vorkommt. Die daraus hergestellten Erzeugnisse werden als harz- und pechgebundene Materialien in vielen Industriezweigen, wie beispielsweise bei der Stahlherstellung als Auskleidungsmaterial in den Nachbehandlungspfannen, angewendet. Durch die Kombination Sinterdolomit + Graphit sowie durch die Verwendung von Bindungen durch Kohlenstoffgerüste auf Pech- bzw. Kunststoffgrundlage versucht man seit Jahren den Verschleiß dieser Steine insbesondere gegen den Schlackenanzug zu reduzieren (Schulle, 1990). Versuche, die Qualität dieser Steine durch den Zusatz von geeigneten Additivmaterialien zu erhöhen, wurden bis jetzt nur eingeschränkt durchgeführt. Der Frage, ob mit oxidischen Additiven die Qualität

dieser Steine zu verbessern ist, soll in diesem Beitrag anhand einiger physikalischen Eigenschaften, wie Festigkeit, Rohdichte und Porosität nachgegangen werden.

2 Material und Methoden

2.1 Rohstoff- und Additivmaterial

Der verwendete Rohstoff war Sinterdolomit. Als Additivmittel dienten die folgenden Verbindungen:

Sintermagnesit (M): MgO - gesintert

Chromit (C): mit der allgemeinen Formel $(\text{MgFe})^{2+}\text{O}(\text{Cr,Fe,Al})_2^{3+}\text{O}_3$

Spinell (S): Al_2MgO_4

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, beinhalten Sinterdolomit und Additive verschiedene Verunreinigungen in unterschiedlichen Mengen. Es könnten auch Beimengungen anwesend sein, die ohne XRD allerdings nicht zu bestimmen sind.

Tabelle 1: Chemische Analyse des Sinterdolomits, der Additive (%) und Angaben zu physikalischen Parametern.

Chemische Zusammensetzung	Sinterdolomit	Sintermagnesit (M)	Chromit (C)	Spinell (S)
MgO	40,32	96,52	14,03	34,44
CaO	58,31	1,64	0,14	0,51
Al ₂ O ₃	0,14	0,17	13,55	63,79
Cr ₂ O ₃	-	-	53,67	-
Fe ₂ O ₃	0,52	0,97	16,03	0,78
TiO ₂	-	-	0,10	0,05
SiO ₂	0,54	0,58	1,77	0,17
Na ₂ O	< 0,01	< 0,01	-	0,02
K ₂ O	< 0,01	< 0,01	-	< 0,01
Glühverlust	0,05	-	-	-
Physikalische Parameter	Sinterdolomit	Sintermagnesit (M)	Chromit (C)	Spinell (S)
Korngrösse (mm)	0 - 5	< 0,08	< 0,08	< 0,08
Rohdichte (g/cm ³)	3,2	3,3	4,6	3,8
Schmelzpunkt (°C)	2300 - 2450	2800	1900	2100

2.2 Herstellung der Proben

Die Proben wurden entsprechend der Angaben in den Tabellen 2 und 3 mit folgenden Arbeitsschritten hergestellt:

1. Additiv- und feinkörniges Dolomitmaterial (< 0,08 mm und 0 - 1 mm) wurden im Verhältnis 1:1 gut miteinander vermischt.
2. Nach den Mengenverhältnissen in der Tabelle 2 wurde eine gute Mischung aus dem gröberen Dolomitmaterial der 3 Kornklassen < 5 mm durch den Zusatz von 3,5 % Harzmaterial ca. 3 Minuten bei einer Temperatur von 80 °C gerührt und homogenisiert.
3. Nach der Vereinigung des Materials aus 1 und 2 zu einem Mischgut wurde dieses noch mal bei der Temperatur von 80 °C homogenisiert.
4. Das hergestellte Gemisch wurde sofort nach Herstellung mit einer hydraulischen Presse mit einem Pressdruck von 1500 kg/cm² zu zylinderförmigen Proben (Höhe und Durchmesser: 50 mm) gepresst.
5. Nach dem Tempern der Zylinderproben bei 220 °C wurden sie in einem Gasofen ca. 5 h bei 1600 °C gebrannt.
6. Da das Additiv Spinell den stärksten Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften aufwies, wurden zusätzlich 3 weitere Proben mit unterschiedlichen Spinellgehalten bei einer leichten Abwandlung der Körnung (entsprechend der Angaben der Tabelle 3) hergestellt.

Tabelle 2: Zusammensetzung der Probemischungen mit 3 verschiedenen Additiven M, C und S (%).

	Basisprobe (B)	Probe + M	Probe + C	Probe + S
Sinterdolomit:				
3 - 5 (mm)	35	35	35	35
1 - 3 (mm)	46	46	46	46
0 - 1 (mm)	10	10	10	10
< 0,08 (mm)	9	-	-	-
Sintermagnesit (M)	-	9	-	-
Chromit (C)	-	-	9	-
Spinell (S)	-	-	-	9
Harz (wasserfrei)	3,5	3,5	3,5	3,5

Tabelle 3: Zusammensetzung der Probemischungen mit unterschiedlichen Gehalten (%) an Spinell (S).

	Basisprobe (B)	Probe + S	Probe + S	Probe + S
Sinterdolomit:				
3 - 5 (mm)	25	25	25	25
1 - 3 (mm)	37,5	37,5	37,5	37,5
0 - 1 (mm)	37,5	34,5	31,5	28,5
Spinell (S)	-	3	6	9
Harz (wasserfrei)	3,5	3,5	3,5	3,5

Von allen Proben in der Tabellen 2 und 3 wurden die physikalischen Parameter (Rohdichte, Porosität und Kaltdruckfestigkeit (KDF) sowie die Schwindung und Ausdehnung) ermittelt (Tab. 4). Die 3 Proben aus der Tabelle 2 wurden auch chemisch mittels XRF (Tab. 5) und phasenanalytisch anhand XRD untersucht (Abb. 1). Zur besseren Erkennbarkeit des Einflusses des Chromits und Spinells bei der eventuellen Phasenbildung wurden für diese beiden Additive außerdem 2 Proben mit 50 % des jeweiligen Additivs mit Sinterdolomit hergestellt und Röntgendiagramme angefertigt (Abb. 2).

3 Ergebnisse

Im Verlauf der Untersuchungen stellte sich heraus, dass die Körnung des verwendeten Rohstoffs Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften ausübt. Bei einem fast gleichbleibenden Wert der Rohdichte ist für die Probe aus dem feinkörnigeren Dolomitmaterial (Tab. 3) eine Zunahme der Porosität um ca. 6 % und der KDF um 23 % zu verzeichnen (Tab. 4). Der Wert für die lineare Ausdehnung verringert sich gegenüber der Mischung mit dem grobkörnigeren Dolomitmaterial aus der Tabelle 2 um etwa 5 %.

3.1 Der Einfluss von Additiven auf die physikalischen Eigenschaften

3.1.1 Der Effekt vom Sintermagnesit

Der Einfluss vom Sintermagnesit auf die physikalischen Eigenschaften ist, wie erwartet, der geringste unter den drei Additivstoffen (Tab. 4 und Abb. 1). Im Vergleich mit der additivfreien Probe ist die Änderung des Wertes für die Rohdichte vernachlässigbar. Die Porosität nimmt um ca. 9 % zu. Die KDF und die lineare Ausdehnung zeigen dagegen eine 15-prozentige Abnahme.

3.1.2 Der Effekt vom Chromit

Bei der Zuführung von Chromit ergibt sich für die Rohdichte eine Abnahme von 3 %, wobei die Porosität um 9 % und die KDF um 41 % zunehmen. Die lineare Ausdehnung geht in den positiven Bereich über. Dieses Phänomen ist mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auf die Bildung von neuen Mineralphasen zurückzuführen. Aus dem entsprechenden Röntgendiagramm (Abb. 1) ist ein solcher Phasenübergang aber nicht erkennbar. Hierauf wird später noch mal eingegangen.

Dolomitische Feuerfeststeine

Tabelle 4: Physikalische Parameter.

Physikalische Parameter	Basisprobe (B)	Probe + M	Probe + C	Probe + S
Rohdichte (g/cm ³)	2,86	2,85	2,77	2,73
Porosität (%)	11	12	12	9
KDF (kg/cm ²)	660	560	930	890
Lin. Längenänderung (%)	- 2,1	- 1,8	+ 0,8	+ 0,7
Physikalische Parameter	Basisprobe (B)	Probe + S (3 %)	Probe + S (6 %)	Probe + S (9 %)
Rohdichte (g/cm ³)	2,89	2,85	2,82	2,82
Porosität (%)	11,8	11,9	10	7,3
KDF (kg/cm ²)	813	1008	1140	1330
Lin. Längenänderung (%)	- 2	- 1,6	- 1,2	- 1,2

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung (%).

Chemische Zusammensetzung	Basisprobe (B)	Probe + M	Probe + C	Probe + S
MgO	40,32	48,52	37,15	40,2
CaO	58,31	49,59	55,09	51,55
Al ₂ O ₃	0,14	0,36	1,15	7,1
Cr ₂ O ₃	-	-	4,32	-
Fe ₂ O ₃	0,52	0,46	1,42	0,45
TiO ₂	-	< 0,01	-	-
SiO ₂	0,54	0,67	0,75	0,53
Na ₂ O	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
K ₂ O	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Glühverlust	-	< 0,01	-	-

3.1.3 Der Effekt vom Spinell

Obgleich beim Zusetzen vom Spinell ähnlich wie beim Chromit die Rohdichte abnimmt (etwa 5 %), ist aber bei diesem Zusatz eine wesentliche Verringerung der Porosität (18 %) und beachtliche Zunahme der KDF (35 %) zu erkennen. Analog zu dem Chromit weist die lineare Längenänderung einen positiven Wert auf.

Um bei den Änderungen durch Spinell das Optimum herauszufinden, wurden, beginnend mit 3 % Additiv, zwei weitere Proben in 3 % - Schritten hergestellt. Die Ergebnisse in der

Tabelle 4 zeigen ungefähr gleichbleibende Werte für die Rohdichte. Weiterhin hat die Zuführung von 3 % Spinell kaum einen Einfluss auf die Porosität. Steigt der Spinell-Anteil von 3 auf 6 % und dann auf 9 % an, reduziert sich die Porosität um etwa 19 % bzw. 38 %. Die Änderung bei der KDF nimmt mit einem prozentual stärkeren Ausmaß in der selben Richtung zu (Tab. 4). Die lineare Längenänderung verringert sich bei der Probe mit 3 % Spinell um 20 % und bei den Proben mit 6 und 9 % Spinell um das Doppelte (40 %).

Bei der Probe mit 9 % Spinell ist die sehr starke Abnahme der Porosität verbunden mit der beachtlichen Zunahme der KDF (Tab. 4) wahrscheinlich auf die Bildung von Schmelzphasen, die z. T. die Porenräume auffüllen, zurückzuführen. Die röntgenographisch ausgewiesene Bildung von C_3A mit einem Schmelzpunkt von 1540 °C ist bei der angewandten Brenntemperatur von 1600 °C dafür ein Hinweis. Der optimale Spinellzusatz könnte bei etwa 6 % liegen. Bei diesem Zusatz treten deutliche Verbesserungen der Porosität und der KDF ein, ohne dass eine zu intensive negative Beeinflussung der Heißeigenschaften zu befürchten ist, was in späteren Versuchen überprüft werden soll.

3.2 Röntgenographische Untersuchung

In Abbildung 1 sind die Röntgendiagramme für die Sinterdolomitproben mit 3 verschiedenen Additivmaterialien dargestellt. Die mit dem Sintermagnesit gemischte Probe besteht aus den Phasen MgO und CaO. Der Peak für Portlandit ($Ca(OH)_2$) ist schwach ausgebildet. Ein ähnliches Bild zeigt das entsprechende Diagramm der chromitführenden Probe, allerdings mit einem etwas stärkeren Peak für Portlandit. Die spinellhaltige Probe weist außer diesen Mineralen eine calciumreiche Aluminatphase (C_3A) aus, wahrscheinlich gebildet durch die Al_2O_3 -Bestandteile von Spinell und CaO-Komponenten des Sinterdolomits.

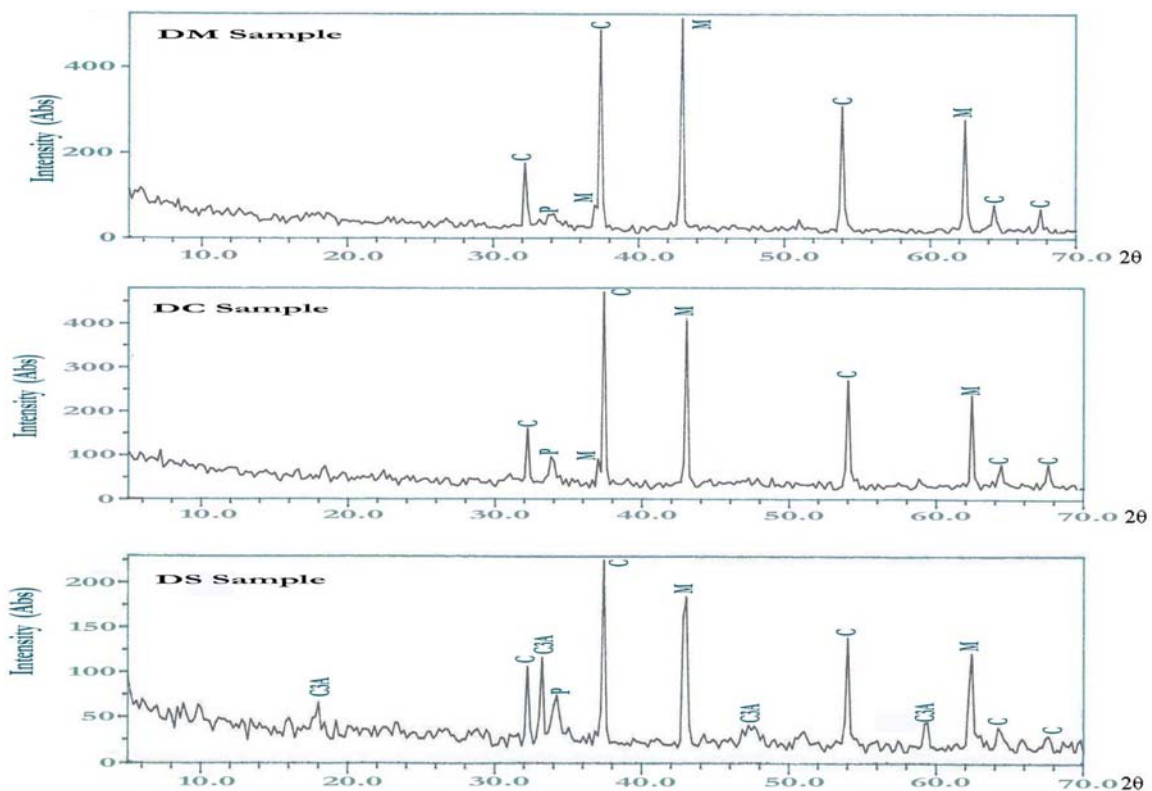


Abbildung 1: Röntgendiagramme der Sinterdolomitproben mit 9 % Additiv (DM: 9 % MgO; DC: 9 % Chromit; DS: 9 % Spinell).

Dolomitische Feuerfeststeine

C:	Kalk CaO
M:	Periklas MgO
P:	Portlandit Ca(OH) ₂
C ₃ A:	Tri-Calciumaluminatphase Ca ₃ Al ₂ O ₆
MC:	Magnesiumchromit (Mg,Fe)(Cr,Al) ₂ O ₄
Ce:	Calciumeisenoxid CaFe ₃ O ₅
CA ₆ :	Calciumaluminatphase CaAl ₁₂ O ₁₉
C ₁₂ A ₇ :	Calciumaluminatphase Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃
SP:	Spinell Al ₂ MgO ₄

Um den Einfluss des Chromits und Spinells bei der eventuellen Phasenbildung besser erkennbar zu machen, wurden für diese beiden Additive 2 Proben mit 50 % des jeweiligen Additivs mit Sinterdolomit hergestellt und Röntgendiagramme angefertigt (Abb. 2). Die identifizierten Phasen wurden anhand der relativen Peakverhältnisse semiquantitativ ausgewertet und in der Tabelle 6 zusammengetragen.

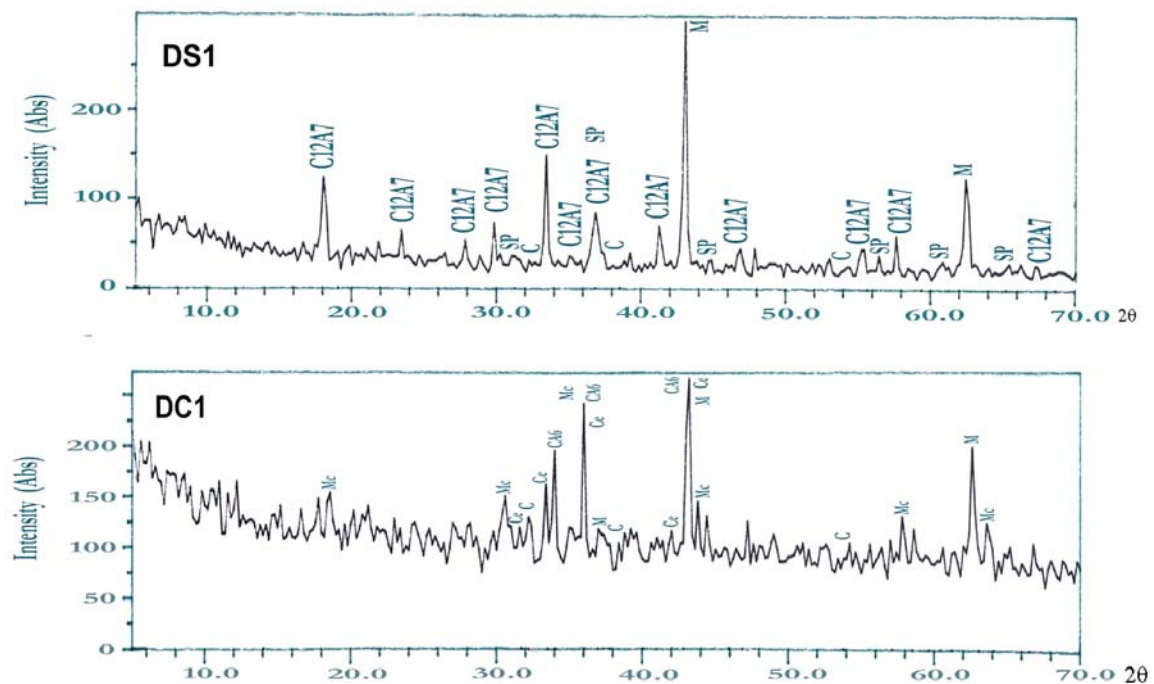


Abbildung 2: Röntgendiagramme der Sinterdolomitproben mit 50 % Chromit (DC 1) und 50 % Spinell (DS 1).

Tabelle 6: Die identifizierten Mineralphasen mit 50 % Chromit und 50 % Spinell.

Mineralphasen	chromhaltige Probe	spinellhaltige Probe
CaO	+	-
MgO	+++++	+++++
CaFe ₃ O ₅	++	-
(Mg,Fe)(Cr,Al) ₂ O ₄	++	-
CaAl ₁₂ O ₁₉	-	+++++
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₁₄	-	++
Al ₂ MgO ₄	-	+

Der Reaktionsablauf wird hier am Beispiel der chromithaltigen Probe dargestellt:

Im Chromit sind nach der chemischen Analyse (Tab. 1) ausser dem Cr₂O₃ wesentliche Mengen an MgO, Al₂O₃ und Fe₂O₃ vorhanden. Für die Reaktionstendenz der Oxide aus dreiwertigen Kationen mit Komponenten des Sinterdolomits kann man sich die folgende Reihenfolge vorstellen:



- Eisenverbindungen reagieren mit den CaO-Komponenten unter der Bildung einer Calciumeisenoxid-Phase: CaFe₃O₅.
- Aus der Reaktion der Cr₂O₃-Bestandteile des Chromits mit MgO-Komponenten entstehen Mineralphasen des Typs Picochromit bzw. bleiben Reste des Chromits umgebildet als Magnesiumchromit übrig: (Mg,Fe)(Cr,Al)₂O₄.
- Aus dem Al₂O₃ des Chromits mit CaO resultieren Ca-Aluminatphasen wie z. B.: CaAl₁₂O₁₉.
- Der Rest an CaO bleibt als Kalk übrig.

Die Bildung der in der Tabelle 6 zusammengestellten Mineralphasen sowie von Phasen ähnlicher Art ist mit Einschränkungen auch bei Additivgehalten unter 10 % denkbar. Die Einschränkungen sollen besonders für die Ca-Aluminatphasen gelten, weil bei dem veränderten CaO/Additiv-Verhältnis hier besonders eine Verschiebung der Bildungen stattfindet, wie auch der Vergleich der Ergebnisse in der Abbildung 1 und 2 zeigt.

4 Schlussfolgerungen

Die im Kapitel 3 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass mit einem Zusatz von ca. 6 % Spinell-Anteil eine merkliche Verbesserung physikalischer Eigenschaften wie Porosität und KDF erreicht werden kann, wobei trotz eingetretener erhöhter Schmelzphasenbildung (C₃A) keine erhebliche Beeinträchtigung der Heißeigenschaften zu befürchten ist.

Die Zusätze von MgO bzw. Chromit führen zu keinen technisch interessanten Eigenschaftsänderungen bzw. könnten beim Chromitzusatz auch zu umwelttechnisch in jedem Falle unerwünschten Chromatbildungen führen.

Literatur

- Chester, J.H. (1973) Refractories, production and properties. The Iron and Steel Institute, London, 553.
- Schulle, W. (1990) Feuerfeste Werkstoffe. Grundstoffverlag, Leipzig, 494.

UV-protection creams: first results for substitution of non-natural additives by clay minerals

Already published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Hoang Minh Thao¹, Le Thi Lai² and Jörn Kasbohm¹

1) Institute of Geography and Geology, University of Greifswald, Germany

2) Institute of Geological Sciences, VAST, Hanoi/Vietnam

We used clay minerals to substitute for common compounds in UV-protection skin creams, e.g. TiO₂. Clay minerals are relatively inert in comparison to photocatalytic TiO₂ (Dunford et al., 1997). Experiments from Elsner (2003; unpublished report) have demonstrated, that UV rays kill *E.coli* bacteria colonies on skin covered by TiO₂-bearing sun creams.

Previous work with clay minerals has mostly focused on Na-montmorillonite (Vicente et al., 1989; del Hoyo et al., 2001). Our investigations have been carried out with kaolins (from Saxonia/Germany), bentonites (Wyoming, Chambers, Nontronite Garfield), and clays (from Saxonia/Germany) to recognize advantageous factors. Clay samples were identified by XRD, TEM, XRF and their UV-absorption abilities were studied by UV-spectrophotometry from 250 - 400 nm (passing a 3 µm thick cream layer). The transmission data of 20 % clay-cream samples are shown for 3 wavelengths: 280 nm (beginning of UV B area), 300 nm (responsible wavelength for sunburning), and 400 nm (end of UV A area).

Wolfka (kaolin) 22.76 - 16.57 - 25.54

Teistungen 9.54 - 5.84 - 15.99

Teistungen-dithionite 8.95 - 7.48 - 20.41

Thierfeld 4.06 - 2.06 - 8.53

Thierfeld-dithionite 10.77 - 13.42 - 25.29

Na-Wyoming 13.97 - 21.46 - 37.49

Garfield (nontronite) 5.48 - 3.72 - 23.41

Clays Teistungen and Thierfeld show the best results for decreasing the intensity of UV radiation. This property seems to be connected with the amount of Fe in these clays. Both clays are red colored and thus are not commonly suitable for pharmaceutical purposes. Fe-rich smectite (nontronite from Garfield) offers similar protection against UV radiation as demonstrated for Thierfeld and Teistungen. The absorption of Garfield nontronite greatly exceeds that of the commonly used Na-Wyoming bentonites.

del Hoyo, C., Vicente, M.A., and Rives, V. (2001) Preparation of drug-montmorillonite UV-radiation protection compounds by gas-solid adsorption. *Clay Minerals*, **36**, 541 - 546.

Dunford, R., Salinaro, A., Cai, L., Serpone, N., Horikoshi, S., Hidaka, H., and Knowland, J. (1997) Chemical oxidation and DNA damage catalysed by inorganic sunscreen ingredients. *FEBS Letters*, **418**, 87 - 90.

Vicente, M.A., Sanchez-Camazano, M., Martin, M.J., Arco, M.D., Martin, C., Rives, V., and Vincente-Hernandez, J. (1989) Adsorption and Desorption of N-Methyl 8-Hydroxy Quinoline Methyl Sulfate on Smectite and the Potential Use of the Clay-Organic Product as an Ultraviolet Radiation Collector. *Clays and Clay Minerals*, **37**, 157 - 163.

Kristallchemische Ansätze zur Deutung der Röntgenbeugungsmuster von Tonen und Kaolinen

Bereits erschienen in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Noel Thomas

WBB Minerals Technical Development, Am Sportplatz 1, 56412 Ruppach-Goldhausen, Germany

Der notwendige Zeitaufwand, um eine genaue mineralogische Bewertung eines einzelnen Tons oder Kaolins durchzuführen, kann nicht immer in einer Industriegesellschaft gerechtfertigt werden. Deshalb ist es erstrebenswert, gute Annäherungen zur Mineralogie zu verwenden, die mineralogische Unterschiede zwischen Tonen hervorheben. Diese korrelieren sehr oft mit Änderungen in den keramischen Eigenschaften unterschiedlicher Tone und Kaoline.

Die Rolle von kristallchemischen Modellen wird in diesem Zusammenhang besprochen, die an der Grenzfläche zwischen Ergebnissen von Röntgenbeugung und Röntgenfluoreszenz angewendet werden. Die Konstruktion von dreidimensionalen Modellen der Kristallstrukturen von Tonmineralen wird ebenfalls diskutiert, im Hinblick auf ihren möglichen Beitrag zum Verständnis der entsprechenden Beugungsmuster.

Characterization and classification of smectites

Allready published in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

Felicitas Wolters¹, Gerhard Lagaly² and Katja Emmerich^{1,3}

1) *Institut für Mineralogie und Geochemie, Universität Karlsruhe, D-76128 Karlsruhe, Germany*

2) *Institut für Anorganische Chemie, Universität Kiel, D-24098 Kiel, Germany*

3) *ITC-WGT, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, D-76021 Karlsruhe, Germany*

The structure of montmorillonite and other smectites is well known since nearly seven decades. Several authors (Grim and Kulbicki, 1961; Schultz, 1969; Brigatti, 1983) proposed classification systems. The used classification systems propose "trivial" names like Wyoming, Cheto etc. which include a wide range of smectites. Quite a few smectites do not fit into the groups of these classification systems. Therefore we propose to use systematic names (layer charge, octahedral structure, tetrahedral charge, Fe-content, mineral) like "high charged cis-vacant beidellitic - montmorillonite" taking into account rules of IMA and AIPEA. They can be combined with trivial names like "Cheto-type montmorillonite" taking into account common classification systems to characterize montmorillonites definitely. As data sets from literature are not providing all required information, a series of 32 samples is under investigation. Layer charge determination by the alkylammonium method showed that all investigated samples are low charged smectites. Measured layer charges are between 0.25 and 0.38 eq/half unit cell. The differences between calculated and measured layer charge can not be due to the charge of the edges alone as they are more than 20 %. Some samples could be assigned to high charged smectites regarding only the calculated charge which will be discussed. The fraction < 0.2 μm of the samples are mostly free of silica and only some samples contained small amounts of cristobalite. The content of cristobalite was determined by the external standard XRD method. Now the RFA data of samples containing cristobalite could be corrected to determine the stoichimetric compositions of all < 0.2 μm fractions. The results indicate a relation between the amount of Fe, the location of charge and the dehydroxylation temperature. The dehydroxylation temperature bear information of the structure of the octahedral sheet, as far as cis - and trans vacant varieties occur. A relation is existing as samples with iron content < 0.3/half unit cell are cis-vacant and those containing > 0.3/half unit cell are trans-vacant, mostly with additional cis-vacant parts.

Brigatti, M.F. (1983) Relationship between composition and structure in Fe-rich smectites. *Clay Minerals*, **18**, 177 - 186.

Grim, R.E. and Kulbicki, G. (1961) Montmorillonite: High Temperature Reactions and Classification. *The American Mineralogist*, **46**, 1329 - 1369.

Schultz, L.G. (1969) Lithium and potassium absorption, dehydroxylation temperature and structural water content of aluminous smectites. *Clays and Clay Minerals*, **17**, 115 - 149.

Allophanreicher Ton - ein 'special clay' aus Ecuador

Bereits erschienen in: *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, **16** (2004), 1, DMG 2004 Tagung, Karlsruhe 19.-22. September 2004.

**Annette Zeisig¹, Sonja Schöneich¹, Stephan Kaufhold¹, Reiner Dohrmann²
und Reinhold Jahn³**

1) BGR Hannover, Alfred Bentz-Haus, Stilleweg 2, D-30655 Hannover, Deutschland

2) BGR/NLFB Hannover, Alfred Bentz-Haus, Stilleweg 2, D-30655 Hannover, Deutschland

3) Institut für Bodenkunde und Pflanzenernährung, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, D-06099 Halle/Saale

In der "Costa" im westlichen Ecuador treten oberflächennah in einem Gebiet von mehreren 100 km² allophanreiche Tone auf. Die 5 - 8 m mächtigen Tone besitzen durchschnittlich einen Allophangehalt zwischen 60 und 80 Gew.-%. Ein derartig ausgedehntes und allophanreiches Vorkommen ist außergewöhnlich.

Ziel des Forschungsprojektes ist die Bewertung des Anwendungspotentials des Allophan-Rohstoffs (special clay) aus Ecuador mit mineralogischen und kolloidchemischen Methoden. Weiterhin wird die Möglichkeit der Modifizierung der Eigenschaften z. B. durch Trocknung und Mahlung untersucht und beurteilt.

Der allophanreiche Ton besitzt wirtschaftlich interessante Eigenschaften, wie z. B. geringe Partikelgröße (Allophan: 30 - 50 Å), hohe spezifische Oberfläche (mittels N₂-BET-Methode ohne spezielle Vorbehandlung: 300-350 m²/g), definierte Mikroporosität (mit eng begrenzter Mikroporenverteilung) und ein hohes Adsorptionsvermögen für organische Substanzen, Phosphat und Arsenat. Generell handelt es sich um einen natürlichen Rohstoff, dessen Eigenschaften teilweise synthetischen Zeolithen entsprechen.

Eine potentielle Anwendung ist die Schadstoffadsorption aus der Gas- und Flüssigphase. Bisherige Tests ergaben eine Adsorptionsselektivität für Dioxine/Furane. Eigene Untersuchungen zeigen, dass das Flockungsverhalten über den pH-Wert gesteuert werden kann, da es sich um ein Tonmineral mit geringer permanenter Ladung handelt. Das Material eignet sich als Anionenadsorber und Adsorber für organisches Material. Daraus resultiert eine mögliche Anwendung in der Abwassertechnik. Weitere denkbare Anwendungen sind Wärmespeicher bzw. Trocknungsmittel (zeolithähnliche Wasseraufnahmekapazität) und Kultursubstrat (verzögerte Phosphat-Abgabe).

Die physikalischen Eigenschaften verändern sich irreversibel mit der Trocknung. Dies wurde insbesondere anhand der Verringerung der spezifischen Oberfläche bestätigt.

Autorenverzeichnis

A			
Aldushin, K.	7		
Appel, P.	13		
Arifudin, A.	8		
B			
Baeyens, B.	85		
Ballauff, M.	41, 42		
Bauer, A.	85		
Behrens, H.	14		
Beneke, K.	4		
Benne, D.	9		
Bertoldi, Ch.	13		
Black, L.	46		
Bolea, E.	10		
Bosbach, D.	65, 79		
Bouby, M.	10		
Bradbury, M.H.	85		
Brockamp, O.	11		
Bunnenberg, C.	63		
C			
Çifçi, E.	43		
D			
Dachs, E.	13		
Davarcioglu, B.	43		
Dera, P.	90		
Dohrmann, R.	52, 87, 103		
Dultz, St.	14		
E			
Eberl, D.	32, 68		
Ellis, F.	39		
Emmerich, K.	102		
F			
Fanghänel, Th.	79		
Faubel, W.	40		
Fechteltord, M.	53		
Fey, M.	39		
Fischer, H.	38		
Forghani, K.	69, 91		
Francis, M.	39		
Friedrich, F.	40		
G			
Ganor, J.	65		
Geckeis, H.	10, 85		
Gehring, A.U.	38		
Gies, H.	53		
Gliemann, H.	41, 42		
Gournis, D.	9		
Gürel, A.	43		
H			
Hauser-Fuhlberg, M.	44, 45		
Heissler, S.	40		
Henning, K.H.	47		
Hörbach, J.	41		
Hyde, R.	90		
J			
Jahn, R.	87, 103		
Janek, M.	44, 46		
Janko, L.	9		
Ji, Y.Q.	46		
Jordan, G.	7		
K			
Kahr, G.	80		
Kaps, Ch.	88		
Kasbohm, J.	47, 100		
Kaufhold, St.	48, 52, 103		
Kayali, R.	43		
Kleber, M.	87		
Klinkenberg, M.	52		
Koch, Th.	41		
Kolb, J.	8		
Kovalev, O.	53		
L			
Lagaly, G.	4, 102		
Lai, L.T.	100		
Link, G.	45		
M			
Marchel, Ch.	54		
Mei, Y.	41, 42		
Meier, L.P.	55		
Meleshyn, A.	63		
Mercier, P.H.J.	64		
Metz, V.	65		
Meyer, F.M.	8		
Mihai, S.	10		
N			
Nüesch, R.	40, 42, 44, 45, 68		
P			
Paidar, H.	69, 91		
Panak, P.J.	79		
Penner, D.	48, 74		
Pieper, H.	65, 79		
Pierret, M.C.	85		
Plötze, M.	80		
Prato, M.	9		

Pusch, R. 47

R

Rabung, Th. 85

Rammensee, W. 7

Ranaan, H. 65

Rancourt, D.G. 64, 86

Rapp, D. 42

Rudolf, P. 9

Rüping, K.B. 87

S

Schäfer, T. 10

Schärli, U. 80

Schimmel, Th. 41, 42

Schlegel, A. 11

Schmahl, W.W. 7

Schöneich, S. 103

Seiffarth, T. 88

Sharma, G. 41, 42

Sooambar, C. 9

Stanjek, H. 52, 54

Steinle-Neumann, G. 90

T

Tarrah, J. 69, 91

Thao, H.M. 100

Thomas, N. 101

W

Weidler, P.G. 38, 40, 42, 46

Wittemann, A. 41, 42

Wolters, F. 102

Z

Zeisig, A. 103

Zuther, M. 11