

Literatur

- Barshad, I., 1949: The nature of lattice expansion and its relation to hydration in montmorillonite and vermiculite. *Amer. Min.*, **34**, 675-684.
- De la Calle, C., Suquet, H., 1988: Vermiculite. In "Hydrous phyllosilicates" (S.W. Bailey Ed.) Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy*, **19**, 455-496.
- Hendricks, S.B., Nelson, R.A., Alexander, L.T., 1940: Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite, saturated with various cations. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1457-1464.
- Hofmann, U., Endell, K., Wilm, D., 1933: Struktur und Quellung von Montmorillonit. *Z. Krist.*, **86**, 340-348.
- Koster van Groos, A.F., Guggenheim, S., 1986: Dehydration of K-exchanged montmorillonite at elevated temperatures and pressures. *Clays Clay Minerals*, **34**, 281-286.
- Mackenzie, R.C., 1958: Density of water sorbed on montmorillonite. *Nature*, **181**, 334.
- Mering, J., 1946: The hydration of montmorillonite. *Trans. Faraday Soc.*, **42B**, 205-219.
- Newman, A.C.D., 1987: The interaction of water with clay mineral surfaces. In "Chemistry of clays and clay minerals" (A.C.D. Newman Ed.), Mineralogical Society, Monograph No. 6.
- van Olphen, H., 1954: Interlayer forces in bentonite. *Clays Clay Min., Natl. Acad. Sci.-Natl. Res. Council Publ.*, **327**, 418-438.
- Reynolds, R.C.jr., 1985: Newmod, a computer program for the calculation of one-dimensional diffraction-patterns of mixed-layered clays. R.C.Reynolds, 8 Brook Drive, Hanover, N.H.
- Walker, G.F., 1949: Water layers in vermiculite. *Nature*, **163**, 726.
- Walker, G.F., 1956: Diffusion of interlayer water in vermiculite. *Nature*, **177**, 239-240.
- Walker, G.F., 1956: The mechanism of dehydration of Mg-vermiculite. *Clays Clay Min., Natl. Acad. Sci.-Natl. Res. Council Publ.*, **456**, 101-115.

Strukturelle Änderungen von Mg-Vermiculiten bei ihrer thermischen Dehydratation

J. Beyer und H. Graf v. Reichenbach

Institut für Bodenkunde und Sonderforschungsbereich 173 der Universität Hannover,
Herrenhäuser Str. 2, D-30419 Hannover

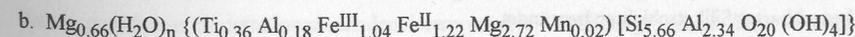
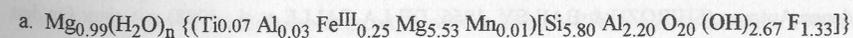
Einführung

Die makroskopischen Eigenschaften von Vermiculiten werden außer durch die Kationenbelegung ihrer Zwischenschichten auch durch die Art und Verteilung von oktaedrisch koordinierten Kationen innerhalb der Silikatschicht beeinflusst. In Abhängigkeit vom Chemismus des Ausgangsminerals ist ein unterschiedlicher Verlauf der thermischen Dehydratation zu beobachten. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, an Mg²⁺-belegten Varianten den Einfluß unterschiedlicher Kationenbesetzung der Oktaeder auf die Dehydratation und die bei dieser auftretenden Hydratationszustände zu untersuchen.

Material und experimentelle Methoden

Als Ausgangsmaterial für diese Arbeit diente Phlogopit aus Andiolava (Madagaskar) sowie biotitischer Glimmer aus Moen (Norwegen), bezogen von der Fa. Krantz, Rheinisches Mineralien Kontor-KG (Bonn). Es wurden Pulverpräparate der Mg²⁺-belegten Varianten dieser Glimmer in der Korngrößenfraktion 5-20 µm untersucht.

Die Strukturformeln des (a) phlogopitischen und des (b) biotitischen Mg-Vermiculits lauten wie folgt:



Die röntgenographische Charakterisierung der Hydratationszustände der Mg-Vermiculite wurde mit dem STOE Pulverdiffraktometersystem STADI P in Bragg-Brentano- und Debye-Scherrer-Geometrie durchgeführt.

Die Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie erfolgten mit der BÜHLER-Hochtemperaturheizkammer HDK 1.2. Bei diesen Messungen wurden Diffraktogramme von orientierten Proben sowohl mit einem Szintillationszähler als auch einem linearen ortsempfindlichen Detektor in einem Temperaturbereich von 12-1000°C aufgenommen. Die Heizrate zwischen den isothermen Messungen betrug 5°C/min. Für die Beugungsaufnahmen mit Szintillationszählung wurden die Proben vor Messbeginn 30min getempert. Diese Aufnahmen dauerten jeweils 6 h für den Winkelbereich von 2-75° 2Theta in Intervallen von 0.02°. Die Messungen mit dem linearen ortsempfindlichen Detektor wurden ohne Temperphase bei einer Meßzeit von 1min für den Winkelbereich von 5-15° 2Theta und einer Auflösung von 0.02° 2Theta durchgeführt. Da eine ausreichende Fokussierung nur in einem Winkelbereich von 1.5° 2Theta gegeben ist, waren somit in einer Minute 6 Teilbereichsmessungen vorzunehmen. Für die Dauer der jeweiligen Teilbereichsmessungen wurde die Temperatur konstant gehalten.

Die Röntgenintensitäten in Debye-Scherrer-Geometrie wurden mit einem gebogenen ortsempfindlichen Detektor in dem Winkelbereich von 0-120° 2Theta in jeweils 4 sich überschneidenden Teilbereichsmessungen bei einer Dauer von 5min pro Messung aufgenommen. In jeder Teilbereichsmessung wurde ein Intervall von 35° 2Theta mit einer Auflösung von 0.02° 2Theta erfaßt.

Als Strahlungsquelle für die genannten Aufnahmetechniken diente eine Co-LFF-Röhre (40 KV, 30 mA).

Ergebnisse und Interpretation

In Abbildung 1 werden Debye-Scherrer-Aufnahmen der bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchte von $\approx 50\%$ stabilen Hydratationszustände des (a) phlogopitischen und des (b) biotitischen Mg-Vermiculits dargestellt. Die Anzahl und Lagen der Interferenzen (Abb.1) sind nahezu identisch. Die für Abbildung 1(a) angegebene Indizierung kann somit auch für den phlogopitbürtigen Vermiculit Andiolava gelten. Aus einer kompletten Indizierung kann für beide Minerale eine monokline Symmetrie in der Raumgruppe C 2/c mit einem Winkel $\beta \approx 97^\circ$ abgeleitet werden. Die vollständige Auslöschung der Reflexe hkl mit $k \neq 3n$ wird von verschiedenen Autoren (SHIROZU & BAILEY, 1966; DE LA CALLE et al., 1988) mit einer für den 14.3 Å Hydratationszustand von Mg-Vermiculiten charakteristischen $\pm b/3$ -Verschiebung benachbarter Silikatschichten begründet.

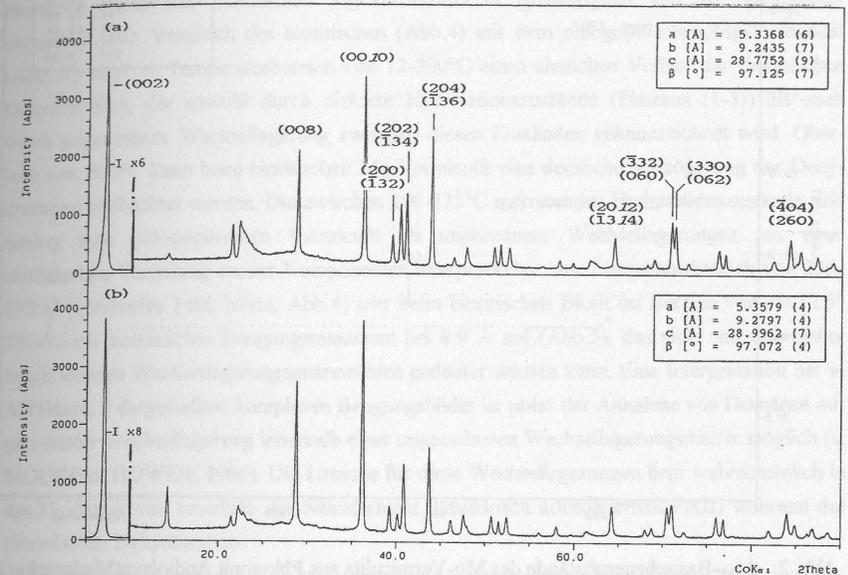


Abb. 1: Indizierte Pulveraufnahmen der 14.3 Å Hydratationszustände des (a) Mg-Vermiculits aus Phlogopit Andiolava (Madagaskar) und des (b) Mg-Vermiculits aus Biotit Moen (Norwegen); Intensitätsskalierung bezogen auf den Bereich 2Theta 10-90°. Die Gitterkonstanten der Minerale werden in der jeweiligen Darstellung rechts oben angegeben; Ziffern in Klammern sind Standardabweichungen bezogen auf die letzte Dezimale.

In Abbildung 2 werden d_{001} -Basisebenenabstände einer in Bragg-Brentano-Geometrie gemessenen Probe des phlogopitischen Mg-Vermiculites in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Beugungsaufnahmen über einen Winkelbereich von 2°-75° 2Theta weisen für die in Abbildung 2 gekennzeichneten Plateaus (1-5) diskrete Hydratationszustände auf, denen jeweils integrale Serien von 00l-Reflexen zugeordnet werden können. Zwischen den einzelnen Plateaus auftretende Hydratationsverhältnisse sind als ungeordnete Wechsellagerung zwischen benachbarten geordneten Hydratationszuständen interpretierbar. Abbildung 3 zeigt diese Wechsellagerung beim Übergang vom 10.1 Å-Hydratationszustand des phlogopitischen Mg-Vermiculits in den dehydratisierten 9.3 Å-Zustand. Entsprechend einer Wechsellagerung zweier statistisch verteilter Komponenten treten im Verlauf dieses Überganges im dargestellten 2 Theta-Bereich nur die Beugungsmaxima der diskreten Hydratationszustände sowie Maxima zwischen 10.0 Å und 9.3 Å auf.

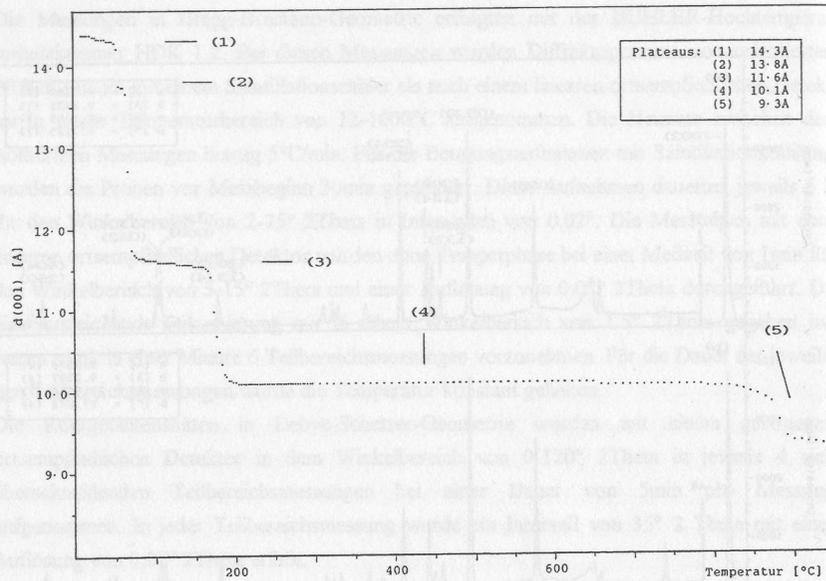


Abb. 2: d_{001} -Basisebenenabstände des Mg-Vermiculits aus Phlogopit Andiolava (Madagaskar) im Temperaturbereich von 12-950°C.

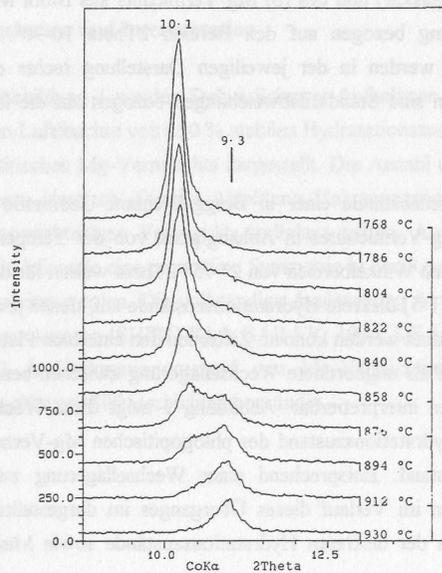


Abb. 3: Einfluß der thermischen Dehydratation des phlogopitischen Mg-Vermiculits Andiolava (Madagaskar) im Temperaturbereich von 786-930°C auf die Röntgenbeugung im Bereich 2Theta 9-12.5° (d-Werte in [Å]).

In Abbildung 4 werden d_{001} -Basisebenenabstände einer in Bragg-Brentano-Geometrie gemessenen Probe des biotitischen Mg-Vermiculits in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Ein Vergleich des biotitischen (Abb.4) mit dem phlogopitischen Mg-Vermiculit (Abb. 2) zeigt im Temperaturbereich von 12-200°C einen ähnlichen Verlauf der thermischen Dehydratation, der sowohl durch diskrete Hydratationszustände (Plateaus (1-3)) als auch durch ungeordnete Wechsellagerung zwischen diesen Zuständen gekennzeichnet wird. Oberhalb von 200°C kann beim biotitischen Mg-Vermiculit eine deutliche Verzögerung der Dehydratation beobachtet werden. Die zwischen 200-335°C auftretenden Hydratationszustände sind analog zum phlogopitischen Vermiculit als ungeordnete Wechsellagerungen mit einer statistischen Verteilung zweier Komponenten interpretierbar. Im Temperaturbereich von 235-675°C (gerahmtes Feld, Mitte, Abb.4) tritt beim biotitischen Biotit im Bereich von 10-12.5° 2Theta ein zusätzliches Beugungsmaximum bei 8.9 Å auf (Abb.5), das nicht mit den bisher beschriebenen Wechsellagerungsphänomenen gedeutet werden kann. Eine Interpretation der in Abbildung 5 dargestellten komplexen Beugungsbilder ist unter der Annahme von Domänen mit geordneter Wechsellagerung innerhalb einer ungeordneten Wechsellagerungsmatrix möglich (s. MOORE u. HOWER, 1986). Die Ursache für diese Wechsellagerungen liegt wahrscheinlich in der Oxidation von innerhalb der Silicatschicht oktaedrisch koordiniertem Fe(II) während der thermischen Dehydratation.

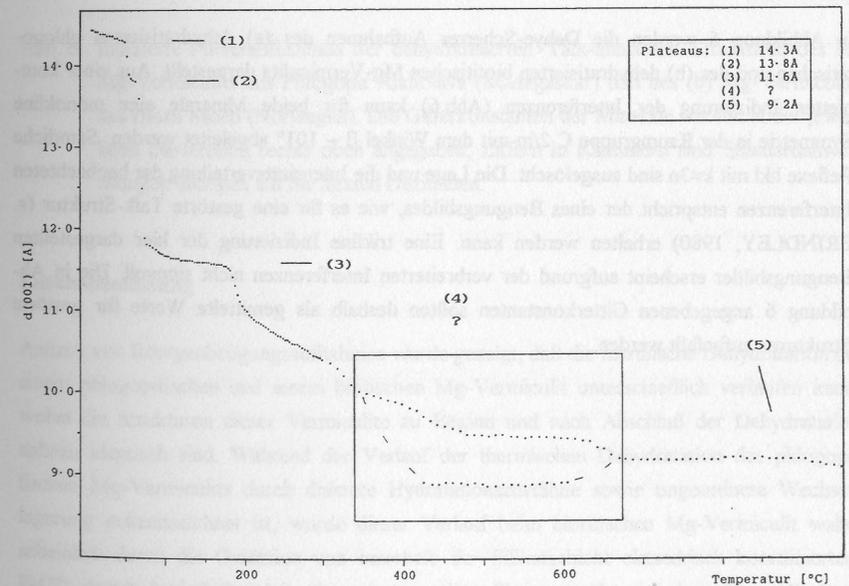


Abb. 4: d_{001} -Basisebenenabstände des Mg-Vermiculits aus Biotit Moen (Norwegen) im Temperaturbereich von 12-950°C.

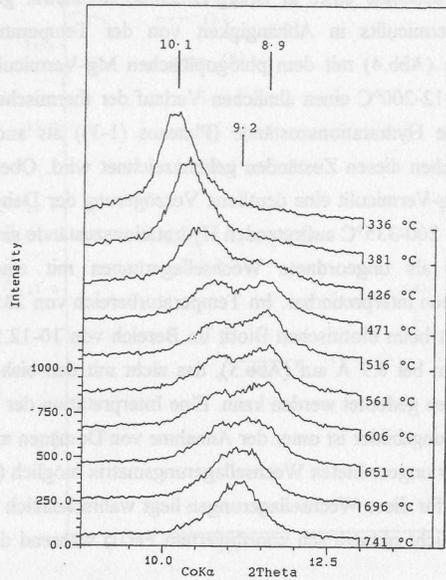


Abb. 5: Einfluß der thermischen Dehydratation des biotitischen Mg-Vermiculits Moen (Norwegen) im Temperaturbereich von 336-741°C auf die Röntgenbeugung im Bereich 2Theta 9-12.5° (d -Werte in [Å]).

In Abbildung 6 werden die Debye-Scherrer Aufnahmen des (a) dehydratisierten phlogopitischen und des (b) dehydratisierten biotitischen Mg-Vermiculits dargestellt. Aus einer kompletten Indizierung der Interferenzen (Abb.6) kann für beide Minerale eine monokline Symmetrie in der Raumgruppe $C 2/m$ mit dem Winkel $\beta \sim 101^\circ$ abgeleitet werden. Sämtliche Reflexe hkl mit $k \neq 3n$ sind ausgelöscht. Die Lage und die Intensitätsverteilung der beobachteten Interferenzen entspricht der eines Beugungsbildes, wie es für eine gestörte Talk-Struktur (s. BRINDLEY, 1980) erhalten werden kann. Eine trikline Indizierung der hier dargestellten Beugungsbilder erscheint aufgrund der verbreiterten Interferenzen nicht sinnvoll. Die in Abbildung 6 angegebenen Gitterkonstanten sollten deshalb als gemittelte Werte für gestörte Strukturen aufgefaßt werden.

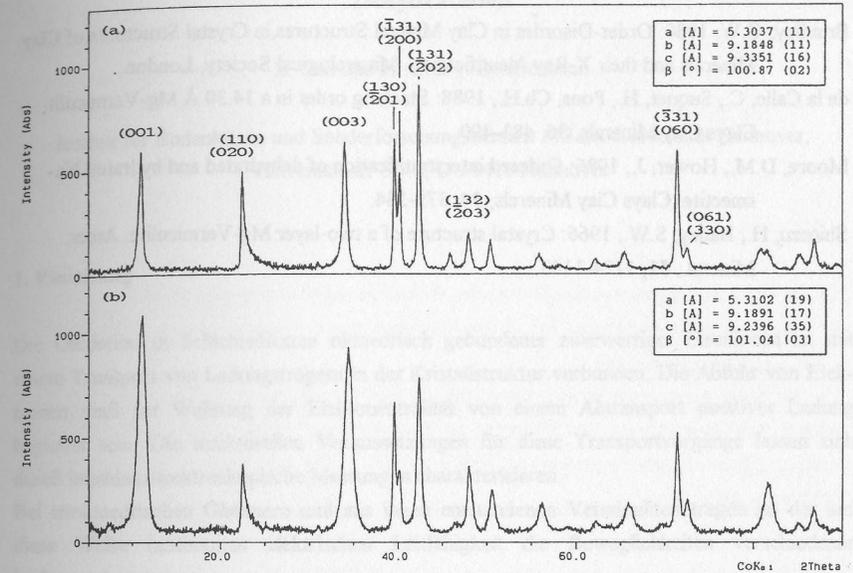


Abb. 6: Indizierte Pulveraufnahmen der dehydratisierten 'Talk-ähnlichen' Strukturen des (a) Mg-Vermiculits aus Phlogopit Andiolava (Madagaskar) und des (b) Mg-Vermiculits aus Biotit Moen (Norwegen). Die Gitterkonstanten der Minerale werden in der jeweiligen Darstellung rechts oben angegeben; Ziffern in Klammern sind Standardabweichungen bezogen auf die letzten Dezimalen.

Zusammenfassung

Anhand von Röntgenbeugungsaufnahmen wurde gezeigt, daß die thermische Dehydratation bei einem phlogopitischen und einem biotischen Mg-Vermiculit unterschiedlich verlaufen kann, wobei die Strukturen dieser Vermiculite zu Beginn und nach Abschluß der Dehydratation nahezu identisch sind. Während der Verlauf der thermischen Dehydratation des phlogopitischen Mg-Vermiculits durch diskrete Hydratationszustände sowie ungeordnete Wechsellagerung gekennzeichnet ist, wurde dieser Verlauf beim biotitischen Mg-Vermiculit wahrscheinlich durch die Oxidation von innerhalb der Silikatschicht oktaedrisch koordiniertem Fe(II) derart beeinflusst, daß über einen weiten Temperaturbereich komplexe Wechsellagerungsstrukturen entstanden, die mit einem Modell einer ungeordneten statistischen Verteilung von zwei Komponenten nicht erklärbar sind.

Literatur

- Brindley, G.W., 1980: Order-Disorder in Clay Mineral Structures, in Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification. Mineralogical Society, London.
- de la Calle, C., Suquet, H., Pons, Ch.H., 1988: Stacking order in a 14.30 Å Mg-Vermiculite. Clays Clay Minerals, **36**, 481-490.
- Moore, D.M., Hower, J., 1986: Ordered interstratification of dehydrated and hydrated Na-smectite. Clays Clay Minerals, **34**, 379-384.
- Shirozu, H., Bailey, S.W., 1966: Crystal structure of a two-layer Mg-Vermiculite. Amer. Mineral., **51**, 1124-1143.

Die elektrische Leitfähigkeit von Schichtsilikaten bei ihrer thermischen Dehydratation

S. Gall und H. Graf v. Reichenbach

Institut für Bodenkunde und Sonderforschungsbereich 173 der Universität Hannover,
Herrenhäuser Str.2, D-30419 Hannover

1. Einleitung

Die Oxidation in Schichtsilikaten oktaedrisch gebundener zweiwertiger Eisenionen ist mit einem Transport von Ladungsträgern in der Kristallstruktur verbunden. Die Abfuhr von Elektronen muß zur Wahrung der Elektoneutralität von einem Abtransport positiver Ladung begleitet sein. Die strukturellen Voraussetzungen für diese Transportvorgänge lassen sich durch impedanzspektroskopische Messungen charakterisieren.

Bei trioktaedrischen Glimmern und aus ihnen entstandenen Vermiculiten tragen zu der auf diese Weise bestimmten elektrischen Leitfähigkeit die Beweglichkeiten verschiedener Ladungsträger bei:

- Elektronische Leitfähigkeitsanteile werden in ihrer Höhe durch das Elektronendonator/-akzeptor-Verhältnis von Ionen auf oktaedrisch koordinierten Plätzen in der Silikatschicht oder auch in der Zwischenschicht bestimmt.
- Kationische Anteile ergeben sich aus dem Transport von Zwischenschichtkationen.
- Protonische Leitfähigkeit kann eine Beziehung zum Grad der Deprotonierung struktureller Hydroxylgruppen oder zum Dissoziationsgrad des Zwischenschichtwassers aufweisen.

Bei Schichtsilikaten ist Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit zu erwarten. FRIPIAT et al. (1965), CRINE et al. (1976) und ZHU et al. (1989) führten Messungen mit senkrecht zur Schichtebene ausgerichteten elektrischen Feld ($\vec{E} \parallel (001)$) durch. Die oben genannten, mit der Oxidation in Verbindung stehenden Transportvorgänge verlaufen jedoch überwiegend parallel zur Schichtebene ($\vec{E} \perp (001)$). Mit dieser Orientierung des elektrischen Feldes sind bislang nur wenige Untersuchungen durchgeführt worden (JONES et al., 1991), die zudem nur den Temperaturbereich bis etwa 200°C umfassen.

Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen sollen eine bessere Grundlage für das Verständnis der bei der Oxidation von Schichtsilikaten ablaufenden Transportvorgänge schaffen, indem