

- Schellhorn, M., 1993: Experimentelle Untersuchungen der mineralogischen Veränderungen von Tonmineralien nach Kontakt mit Deponiesickerwässern in Hinblick auf das Langzeitverhalten von Deponiebasisabdichtungen, Dissertation TU Clausthal, 1-111.
- Stockmeyer, M.R., Kruse, K., 1991: Adsorption of zinc and nickel ions and phenol and diethylketone by bentonites of different organophilicities. *Clay Minerals*, **26**, 431-434.
- Wagner, J.-F., 1988: Mineralveränderungen bei der Migration von Schwermetallösungen durch Tongesteine. *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe*, **4**, 47-62.
- Wagner, J.-F., 1992: Verlagerung und Festlegung von Schwermetallen in tonigen Deponieabdichtungen - Ein Vergleich von Labor und Geländestudien. *Habilitationsschrift*, TH Karlsruhe.

Charakterisierung von Allophan und Imogolit in Tonen

T. Höding *) und M. Störr **)

- *) Landesamt für Geowissenschaften und Rohstoffe Brandenburg, Stahnsdorfer Damm 77,
D-14532 Kleinmachnow
- **) D-17406 Ostklüne / Usedom

1. Einleitung

Imogolite, wie auch Allophane und verwandte nichtkristalline und parakristalline Aluminosilikate, sind häufige Bestandteile von Böden, die ihren Ursprung in vulkanischen Aschen haben. Ihr Vorhandensein kann sich merklich auf die Verwendbarkeit dieser Böden bzw. der Tonrohstoffe auswirken, die in solchen Gebieten gewonnen werden. Sie bewirken bei landwirtschaftlicher Bodennutzung eine Ertragsminderung, bei der Nutzung für die Baumaterialgewinnung üben sie einen meist negativen Einfluß auf die technologischen Parameter z.B. der Ziegel aus (SUDO & SHIMODA, 1978). Deshalb sollte vor einer wirtschaftlichen Verwendung eine Aussage über den Gehalt an derartigen Komponenten getroffen werden.

Der Nachweis besonders von Imogolit ist auch bedeutsam zur Aufklärung von Genese und Verwitterungsprozessen der jeweiligen Sedimente.

Der analytische Nachweis von Imogolit gestaltet sich jedoch sehr schwierig, schon beginnend bei der Gewinnung der Tonfraktion $< 2 \mu\text{m}$ mit der Zerstörung der organischen Bestandteile und der Trennung kristalliner und amorpher anorganischer Komponenten. Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie erbringen meist keine eindeutigen Ergebnisse. Zwar zeigen die Diffraktogramme imogolitreicher Proben zwei breite diffuse Maxima bei ca. 17-18 Å und 8 Å (VIOLANTE & WILSON, 1983), doch treten diese Merkmale bei Vorhandensein größerer Anteile von kristallinen Bestandteilen und damit nur geringen Imogolitanteilen nicht mehr deutlich hervor. Eindeutig sind Imogolite aufgrund ihrer charakteristischen Morphologie elektronenmikroskopisch nachweisbar (WADA, 1987).

Eine weitere Nachweismöglichkeit ist durch die Anwendung der Infrarotspektroskopie gegeben. Diese Methode macht über den qualitativen Nachweis hinaus auch semiquantitative Aussagen sowie Einschätzungen des Si-Al-Ordnungszustandes der amorphen bzw. parakristallinen Bestandteile einer Probe möglich (HÖDING, 1991).

Im folgenden werden IR-Untersuchungen ausgewählter Allophan- und Imogolitproben beschrieben.

2. Monomineralische amorphe Substanzen

Für die Aufnahmen an den verschiedenen Allophanen, an Imogolit und an einem Hisingerit standen ein IR-Spektrometer M 80 (Carl Zeiss Jena) für den Bereich 1200-400 cm^{-1} (Probenpräparation durch KBr-Preßtechnik) und für den Bereich 400 - ca. 180 cm^{-1} ein IR-Spektrometer Perkin Elmer 180 (Probenpräparation durch Polyethylen-Preßtechnik) zur Verfügung. Die Identität des Hisingerits wurde durch eine röntgendiffraktometrische Untersuchung bestätigt.

Die polykondensierten Si(Al)-Anteile der Proben verursachen im Infrarotspektrum eine Si-O-Valenzschwingung mit einem Peak zwischen 998 und 972 cm^{-1} (Abb. 1).

Bei Imogolit liegt diese Bande bei einer niedrigeren Frequenz als bei den meisten Allophanen (lediglich Allophan Gräfenthal zeigt hier ebenfalls eine Bande bei 972 cm^{-1}); die genaue Lage des Peaks beinhaltet nach FARMER et al. (1979) eine Information über den Ordnungsgrad der Probe. Daneben haben jedoch auch folgende Faktoren Einfluß auf diese Struktur im Spektrum:

- Erhöht sich das Si : Al - Verhältnis, findet eine Verschiebung der Absorption zu höheren Frequenzen statt (WADA, 1978).
- WADA (1978) wies bei Alterung von Sedimenten eine Bandenverschiebung zu niedrigeren Frequenzen nach.
- Ein schwer zu definierender Einfluß dürfte ferner Fe-Gehalten in der Mineralstruktur zukommen. Der aus diesem Grunde in die Untersuchungen einbezogene Hisingerit läßt hier eine Bandenaufspaltung erkennen, die aus Kopplungswchselwirkungen resultiert.

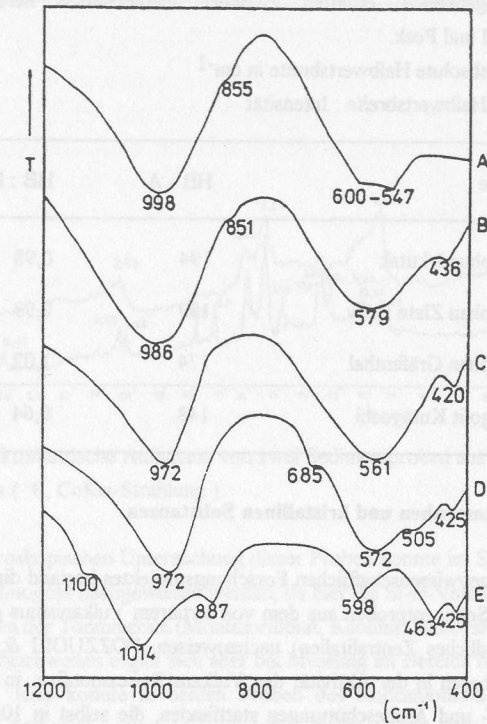


Abb. 1: IR-Spektren von Allophan, Imogolit und Hisingerit im Bereich 1200-400 cm^{-1} .

- A - Allophan Irkutsk, Rußland
- B - Allophan Zlate Hory, Tschechische Republik
- C - Allophan Gräfenthal, BR Deutschland
- D - Imogolit Kurayoshi, Japan
- E - Hisingerit Bodenmais, BR Deutschland

Als Hinweis auf den strukturellen Ordnungsgrad Si : Al können auch die Halbwertsbreiten der Si-O-Valenzschwingungen herangezogen werden (Tab. 1). Hier ist sowohl eine Abstufung zwischen den drei Allophanen als auch ein deutlicher Unterschied zu dem für Imogolit ermittelten Wert zu erkennen. Die verringerten Werte für die Halbwertsbreiten belegen das zunehmende Vorhandensein parakristalliner Strukturanteile.

Tab. 1: Vergleich der Halbwertsbreiten von Allophan und Imogolit im Si-O- Valenzschwingungsbereich, ermittelt zwischen mathematisch berechnetem Spektruntergrund und Peak.

HB - A = absolute Halbwertsbreite in cm^{-1}

HB : I = Halbwertsbreite : Intensität

Probe	HB - A	HB : I
Allophan Irkutsk	194	0,98
Allophan Zlate Hory	189	0,93
Allophan Gräfenthal	174	1,02
Imogolit Kurayoshi	148	0,64

3. Gemische aus amorphen und kristallinen Substanzen

Im Rahmen eines geowissenschaftlichen Forschungsprojektes bestand die Aufgabe, eventuelle Imogolitanteile in Sedimentproben aus dem von tertiärem Vulkanismus geprägten Gebiet von Roccamonfina (südliches Zentralitalien) nachzuweisen. POZZUOLI & VIOLANTE (1981) unterscheiden 5 Phasen in der Aktivität des Vulkans Roccamonfina, in deren Folge mehrere Lavaergüsse, Tuff- und Ascheschüttungen stattfanden, die selbst in 10 km Entfernung vom Krater noch Mächtigkeiten von über 100 m erreichen. Heute gilt der Vulkan als erloschen. Für die Genese der bei Roccamonfina anstehenden Bodentypen sind in erster Linie erosive Prozesse, gekoppelt mit verschiedenen klimatischen Einflüssen, verantwortlich.

Eine Untersuchung der Tonfraktion von Böden aus dem Gebiet Roccamonfina nahmen VIOLANTE & WILSON (1981) vor, danach dominieren hier 10 Å - Halloysite, Illite und 14 Å - Minerale, deren Anteil mit der Tiefe abnimmt. Quarz kommt in den höhergelegenen Bodenhorizonten vor, jedoch nicht in den Ausgangsgesteinen (JACKSON et al., 1971). Allophanähnliche Minerale sind in allen Horizonten anzutreffen, dagegen tritt Imogolit nur gelegentlich auf bzw. konnte nicht immer sicher nachgewiesen werden.

Bei der zunächst erfolgten röntgenographischen Untersuchung der Sedimentproben aus dem Gebiet Roccamonfina konnten keine Anhaltspunkte für Gehalte an amorphen Mineralen, insbesondere Imogolit, gefunden werden. Hauptkomponenten aller Proben sind vielmehr verschiedenste Dreischichttonminerale (zum Teil quellfähig) oder Halloysit (Abb. 2).

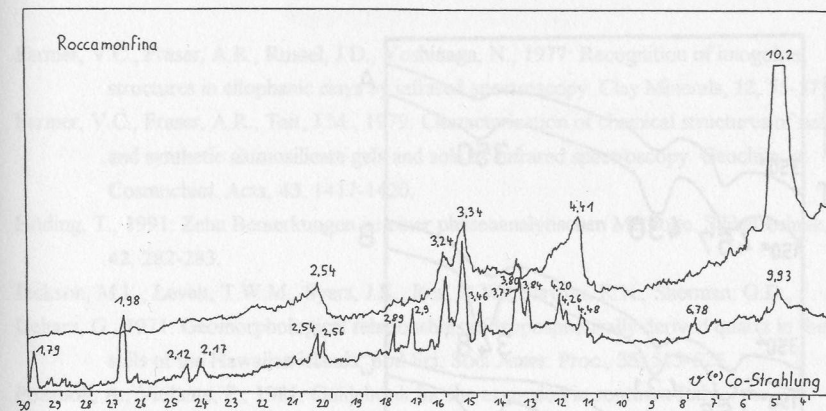


Abb. 2: Röntgendiffraktometrische Aufnahme von zwei Sedimentproben aus dem Gebiet Roccamonfina (2θ , $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung)

Bei der infrarotspektroskopischen Untersuchung dieser Proben konnte im Schwingungsbereich $1000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ kein Imogolit nachgewiesen werden, da hier die Si-O-Valenzschwingungen aus den Tetraederschichten der Tonminerale (Montmorillonit, Kaolinit, Halloysit) dominieren.

Die Möglichkeit des Nachweises ergibt sich aber bei Messung im Bereich des Fernen Infrarots unterhalb 400 cm^{-1} . Hier konnte in beiden Proben des Roccamonfina-Gebietes Imogolit anhand der Bande bei 348 cm^{-1} nachgewiesen werden. Zur Kontrolle dafür, daß diese Banden tatsächlich von Imogolit herrühren, und nicht etwa aus Schwingungen von Zweischichtsilikaten resultieren, wurden die Preßlinge auf 350°C erhitzt, wodurch die Imogolitanteile zerstört wurden. Eine erneute Messung nach dieser thermischen Behandlung zeigte die deutliche Intensitätsminderung der Bande bei 348 cm^{-1} . Die jetzt noch verbleibende Struktur im Spektrum kann dem Halloysit zugeschrieben werden.

FARMER et al. (1977) weisen darauf hin, daß diese temperaturempfindliche Bande als von "Imogolit-Strukturen" herrührend betrachtet werden sollte, die in weniger ausgeprägter Form durchaus auch in Spektren von Allophanen auftreten könnte, falls diese geringe parakristalline Anteile enthalten sollten.

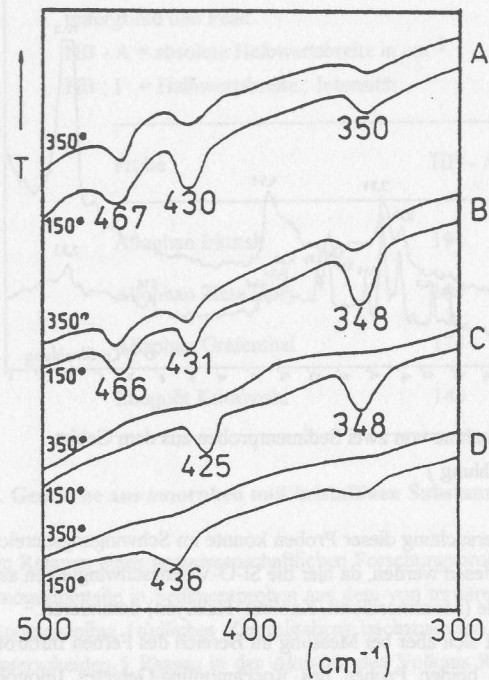


Abb. 3: Nachweis von Imogolitstrukturen.
 A - Roccamonfina 1
 B - Roccamonfina 2
 C - Imogolit Kurayoshi
 D - Allophan Irkutsk

4. Zusammenfassung

Infrarotspektroskopische Untersuchungen ermöglichen die qualitative Identifizierung amorpher Mineralphasen. Der Nachweis von Imogolit und seine Abgrenzung gegenüber Allophan gelingt in monomineralischen Proben anhand der Si-O-Valenzschwingungen zwischen ca. 1000 und 970 cm^{-1} , sowie durch eine für Imogolitstrukturen typische Bande bei 348 cm^{-1} . Mit Hilfe dieser Bande kann Imogolit auch im Gemisch mit kristallinen Substanzen in Sedimenten nachgewiesen werden.

Die Untersuchung der Proben mit 0,1 M NaOH-Lösung (pH=13) und 1 M NaCl-Lösung (pH=7) zwecks Austausch aller im natürlichen Zustand adsorbierten Kationen (insbesondere Alkalimetalle) gegen Natriumionen.

Zur Erleichterung der weiteren Interpretation der Resultate der Messung mittels Natriumchlorid wurde eine Methode von FARMER & FRASER (1977) in dieser Form anwendbar auf Sedimente.

Zur Kontrolle der Qualität der untersuchten Probe durch Salzen, insbesondere im Falle Imogolite und Zeolithen wurde durchgeführt. Durch Erhitzen und Waschen dieser Probe wird der Kationenaustausch und somit die Fraktionierung der Kationenaustauscher erreicht.

5. Literatur

- Farmer, V.C., Fraser, A.R., Russel, J.D., Yoshinaga, N., 1977: Recognition of imogolite structures in allophanic clays by infrared spectroscopy. *Clay Minerals*, **12**, 55-57.
- Farmer, V.C., Fraser, A.R., Tait, J.M., 1979: Characterization of chemical structures of natural and synthetic aluminosilicate gels and sols by infrared spectroscopy. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **43**, 1417-1420.
- Höding, T., 1991: Zehn Bemerkungen zu einer phasenanalytischen Methode. *Silikattechnik*, **42**, 282-283.
- Jackson, M.L., Levelt, T.W.M., Syers, J.K., Rex, R.W., Clayton, R.N., Sherman, G.D., Uehara, G., 1971: Geomorphological relationships of tropospherically derived quartz in the soils of the Hawaiian islands. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **35**, 515-525.
- Pozzuoli, A., Violante, P., 1981: Guidebook for the excursion in southern Italy. 7th International Clay Conference, Naples.
- Sudo, T., Shimoda, S. (Eds.), 1978: Clays and clay minerals of Japan. *Developm. in Sedimentol.*, **26**, Tokyo, 326 pp.
- Violante, P., Wilson, M.J., 1981: Nature and origin of clay minerals in some Italian Andosols. 7th International Clay Conference, Naples.
- Violante, P., Wilson, M.J., 1983: Mineralogy of some Italian andosols with special reference to the origin of the clay fraction. *Geoderma*, **29**, 157-174.
- Wada, K., 1978: Allophane and imogolite. In: Sudo, T., Shimoda, S. (Eds.), 147-187.
- Wada, S.-I., 1987: Imogolite synthesis at 25°C. *Clays and clay min.*, **35**, 379-384.