

## Modellberechnungen zur Quantifizierung von Illit-Polytypen und die Anwendung auf Röntgenpulverdaten

M. Meier-Salimi

Fachgebiet Mineralogie der Universität Bremen, Klagenfurter Straße, D-28334 Bremen

### Zusammenfassung

Für Mehrstoffsysteme mit der Hauptkomponente Illit wurde ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Polytypen  $1M$  und  $2M_1$  direkt aus dem Röntgenpulverdiagramm entwickelt. Diese Methode erlaubt eine Erfassung der Polytypieverteilung auf Basis der Intensitätsverteilungen charakteristischer Röntgenreflexe; sie hat eine analytisch-physikalische Grundlage (Berechnung theoretischer Röntgenpulverdiagramme). Das Modell wurde durch Kristallstrukturverfeinerungen nach Rietveld (RIETVELD, 1969) an Referenzproben bestätigt. Mit dem erarbeiteten Verfahren zur Quantifizierung der Illit-Polytypen  $1M$  und  $2M_1$  besteht die Möglichkeit, über eine Bestimmung der Polytypieverteilung und unter Zuhilfenahme weiterer Kriterien (Kristallitdicke, Wechsellagerungsanteile) die Genese toniger Ablagerungen besser zu verstehen.

### 1. Einleitung

In Böden und Sedimenten zählen Illite zu den häufigen Tonmineralen. Sie treten meist in unterschiedlichen Polytypen ( $2M_1$ ,  $1M$ ,  $1M_d$ ) auf, die qualitativ anhand charakteristischer Reflexe aus Röntgenpulverdaten bestimmt werden (BRINDLEY, 1980). Eine quantitative Erfassung ist allerdings bislang mit Schwierigkeiten verbunden.

VELDE & HOWATT (1963) bestimmten aus Röntgendiagrammen aufgrund der Intensitätsquotienten der Reflexe bei  $3.74 \text{ \AA}$  und  $2.58 \text{ \AA}$  semiquantitativ das Verhältnis der Illit-Polytypen  $1M_d$  und  $2M_1$ . Die Abschätzung konnte, da sich in den beschriebenen Reflexen die Beugungsmaxima mehrerer Netzebenen beider Polytypen addierten, nur ungenau sein und führte darüberhinaus zu einer deutlichen Unterrepräsentierung des Polytyps  $2M_1$ . MOORE und REYNOLDS (1989) beschreiben die Bestimmung der Polytypieanteile  $1M$  und  $1M_d$  auf Basis der Intensitätsquotienten der Reflexe (112) und (133). Auch diese Abschätzung gibt lediglich an, welcher Polytyp in der Probe dominiert und versagt bei Anwesenheit des  $2M_1$ -Polytyps.

Mit dieser Arbeit soll erstmals ein analytisch begründetes Verfahren zur Quantifizierung der Illit-Polytypen  $1M$  und  $2M_1$  aus Röntgenpulverdaten vorgestellt werden.

$c_0$ -Gitterkonstante des Polytyps  $2M_1$  liegt der c-Achsen-Abschnitt der Netzebenen  $(11\bar{4})$  und  $(114)$  bei  $\frac{1}{4}$ .

Es liegt daher nahe, aus dem Verhältnis dieser Beugungsmaxima in einer Mischung der Polytypen  $1M$  und  $2M_1$  deren Anteile abzuleiten. Unter der Voraussetzung ähnlicher Besetzungsverhältnisse lassen sich die integralen Intensitäten ( $I$ ) der  $1M$ -Netzebenen  $(11\bar{2})$  und  $(112)$  ins Verhältnis zu den Intensitäten der  $2M_1$ -Netzebenen  $(11\bar{4})$  und  $(114)$  setzen. Unter Berücksichtigung der Proportionalitätskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  ergeben sich zur Bestimmung der Anteile der Polytypen  $1M$  und  $2M_1$  folgende allgemeine Beziehungen:

$$\frac{[2M_1]}{[1M]} = \frac{K_1 \cdot I(11\bar{4})}{I(11\bar{2})} ; K_1 = 1.76 \quad (1)$$

$$\frac{[2M_1]}{[1M]} = \frac{K_2 \cdot I(114)}{I(112)} ; K_2 = 1.94 \quad (2)$$

Da sich der Illit aus  $1M$ - und  $2M_1$ -Polytyp zusammensetzt ( $[1M] + [2M_1] = 100\%$ ), kann nach Umstellen der Gleichungen der Anteil des  $2M_1$ -Polytyps bestimmt werden:

$$[2M_1] = \frac{K_1 \cdot I(11\bar{4})}{K_1 \cdot I(11\bar{4}) + I(11\bar{2})} ; K_1 = 1.76 \quad (3)$$

$$[2M_1] = \frac{K_2 \cdot I(114)}{K_2 \cdot I(114) + I(112)} ; K_2 = 1.94 \quad (4)$$

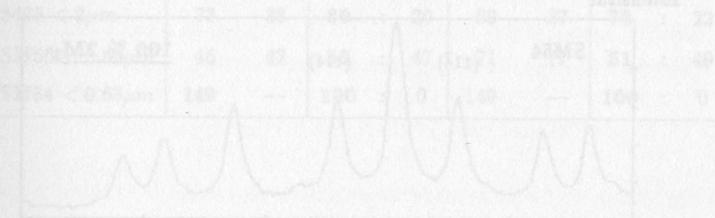
Es besteht also ein linearer Zusammenhang zwischen dem Anteil des Illit-Polytypen  $2M_1$  am Gesamt-Illitgehalt und den beschriebenen Reflexintensitäten. Durch Bestimmung der Flächen dieser Reflexe aus dem Röntgenpulverdiagramm und Einsetzen in die Gleichungen (3) und (4) ist dieser Anteil zu berechnen. Der Anteil des Polytypen  $1M$  stellt die Differenz zu  $100\%$  dar.

### 3. Überprüfung des Quantifizierungsmodells

Das Modell sollte mit den Referenzproben 5255, 5268 und 5495 aus Lodève (Südfrankreich), SM56 aus Silver Hill sowie den Serizit SM54 (Plüss Staufer AG) überprüft werden. Dazu wurden von den Proben die Fraktion  $< 0.63 \mu\text{m}$  und z.T.  $< 0.2 \mu\text{m}$  und  $< 2 \mu\text{m}$  abgetrennt und gefriergetrocknet. Anschließend wurden Röntgenpulveraufnahmen der gefriergetrockneten

Präparate an einem Siemens D-500 Diffraktometer nach Bragg-Bretano-Geometrie unter folgenden Bedingungen aufgenommen: Meßbereich von  $2^\circ$  bis  $74^\circ 2\theta$ ; Graphit-Monochromator; Cu-K $\alpha$ -Strahlung (40 kV, 30 mA); halbautomatischer Divergenzschlitz (entsprechend  $1^\circ$ ); Zählzeit von 18 Sekunden pro  $0.02^\circ 2\theta$ .

Zur Erfassung der integralen Intensitäten ( $I$ ) der Reflexe  $(112)$  und  $(11\bar{2})$  für den Polytyp  $1M$  und die Reflexe  $(114)$  und  $(11\bar{4})$  für den Polytyp  $2M_1$  aus dem Röntgenpulverdiagramm dient das Programm "PROFIL" (ZUTHER, 1992). Vor der Bearbeitung der Diffraktogramme wird der in diesem Bereich lineare Untergrund subtrahiert. Im folgenden werden die integralen Intensitäten der beschriebenen Beugungsmaxima durch Entfaltung des Beugungsbildes bestimmt. Dabei ist zu beachten, daß nur die Fläche der zu untersuchenden Reflexe ermittelt wird, benachbarte Illit-Reflexe müssen bei der Betrachtung ausgegrenzt werden. Desweiteren sollten die Halbwertsbreiten aller Beugungsmaxima des Illits einer Probe im untersuchten Winkelbereich von  $22^\circ$  bis  $34^\circ$  nahezu identisch sein. Die Halbwertsbreiten der Reflexe variieren in unterschiedlichen Proben von  $0.4^\circ 2\theta$  bis  $0.9^\circ 2\theta$ , so daß die Bestimmung dieses Parameters von entscheidender Bedeutung für die Erfassung der integralen Intensität der Reflexe ist. Eine Auswahl von Beugungsbildern wird in Fig. 3 dargestellt.



## 2. Modellberechnungen

Zunächst wurden theoretische Beugungsbilder der einzelnen Polytypen berechnet, um die Abhängigkeiten zwischen Besetzungszuständen auf Oktaeder-, Tetraeder- und Zwischenschichtpositionen sowie dem Beugungsbild zu erfassen. Die Berechnungen basierten auf Strukturvorschlägen von BIRLE & TETTENHORST (1968) für den 2M<sub>1</sub>- und SOBOLEVA & ZVYAGIN (1969) für den 1M-Polytyp. Das Ergebnis ist wie folgt:

### •Tetraeder:

Variable Tetraederbesetzungen bei konstanter Oktaeder- und Zwischenschichtbesetzung wirken sich nicht auf das Röntgendiagramm aus; Al<sup>3+</sup> und Si<sup>4+</sup> haben identische Elektronenzahlen und folglich nahezu gleiches Streuvermögen.

### •Oktaeder:

Unterschiedliche Oktaederbesetzungen (Fe<sup>2+/3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>) zeigen dagegen aufgrund unterschiedlicher Elektronenzahlen der einzusetzenden Elemente Auswirkungen auf die Beugungsbilder beider Polytypen. Reflexkoinzidenzen und Wechselwirkungen behindern allerdings die Ermittlung systematischer Abhängigkeiten.

### •Zwischenschicht:

Für die Zwischenschicht ergibt sich eine systematische Abhängigkeit zwischen Besetzungsverteilung und Beugungsbild. Diese Korrelation tritt bei beiden Polytypen 1M und 2M<sub>1</sub> gleichermaßen auf. Die integralen Intensitäten nahezu sämtlicher Reflexe beider Polytypen steigen mit zunehmender Zwischenschichtbesetzung relativ zum jeweils stärksten Reflex bei d = 4.5 Å. Bei diesem Beugungswinkel befinden sich die Netzebenen (020), (111) und (110) beider Polytypen in Reflexionsstellung. Für den 1M-Polytyp trägt der (110)-Reflex weniger als 1 % der Intensität bei, für den 2M<sub>1</sub>-Polytyp der (020)-Reflex. Diese Netzebenen werden im weiteren vernachlässigt.

In den theoretischen Röntgendiagrammen beider Polytypen treten bestimmte Reflexe auf, die nicht oder nur unwesentlich mit Reflexen des anderen Polytyps koinzidieren. Diese Reflexe sind für den 1M-Polytyp (11 $\bar{2}$ ) und (112) (Fig. 1) und für den 2M<sub>1</sub>-Polytyp (11 $\bar{4}$ ) und (114) (Fig. 2); sie wurden schon von BRINDLEY (1980) als charakteristische Reflexe der Polytypen beschrieben.

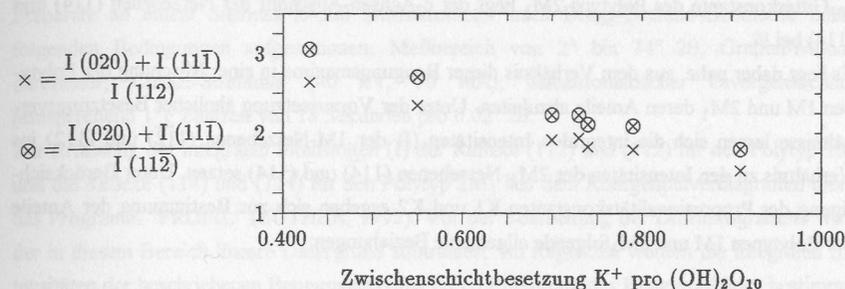


Fig. 1: Abhängigkeit der Quotienten der berechneten Reflexintensitäten  $\frac{I(020)+I(11\bar{1})}{I(112)}$  und  $\frac{I(020)+I(11\bar{1})}{I(11\bar{2})}$  des Polytyps 1M von der Zwischenschichtbesetzung

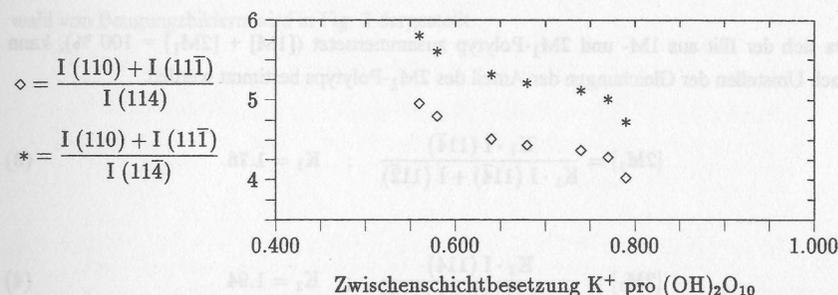


Fig. 2: Abhängigkeit der Quotienten der berechneten Reflexintensitäten  $\frac{I(110)+I(11\bar{1})}{I(114)}$  und  $\frac{I(110)+I(11\bar{1})}{I(11\bar{4})}$  des Polytyps 2M<sub>1</sub> von der Zwischenschichtbesetzung

Die Abhängigkeit der Intensitätsquotienten dieser Beugungsmaxima von der Zwischenschichtbesetzung bei beiden Polytypen folgt einer vergleichbaren Steigung und ermöglicht dadurch eine direkte Gegenüberstellung. Die Steigungen sind jedoch relativ niedrig, so daß geringfügige Veränderungen in den Zwischenschichtbesetzungen bei den jeweiligen Illit-Polytypen kaum Auswirkungen auf die Intensitätsquotienten haben. Daher wird bei späteren Berechnungen eine identische Zwischenschichtbesetzung für beide Polytypen eingesetzt.

Eine wesentliche Gemeinsamkeit der Reflexe (11 $\bar{2}$ ) und (11 $\bar{4}$ ) bzw. (112) und (114) ist, daß sie vergleichbare Schnitte durch den jeweiligen Polytyp darstellen. Die Netzebenen (11 $\bar{2}$ ) und (112) des 1M-Polytyps schneiden a und b im gleichen Verhältnis und c in  $\frac{1}{2}$ . Bei verdoppelter

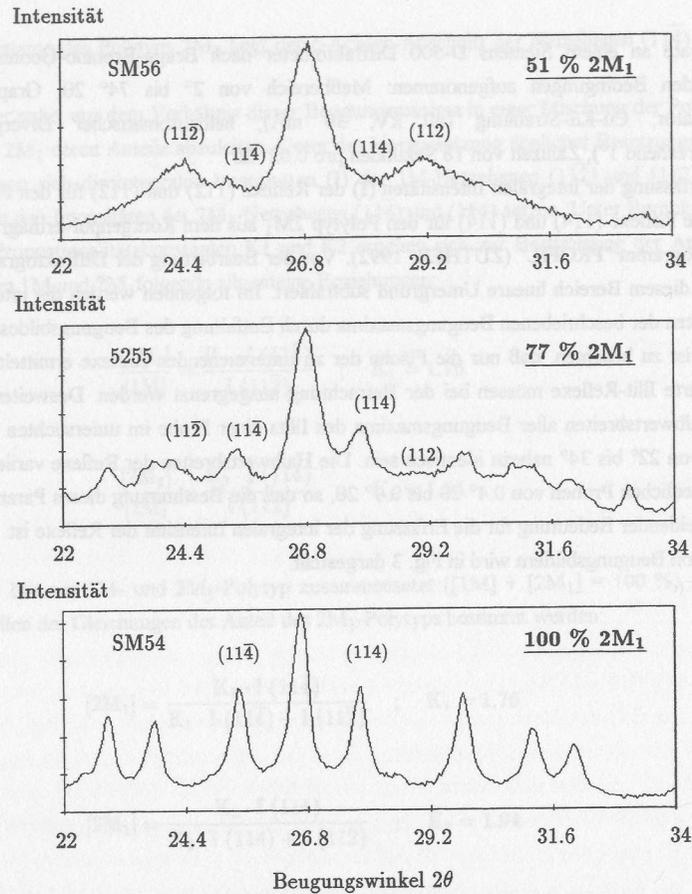


Fig. 3: Beugungsbilder der Referenz-Illite SM54, SM56 und 5255 in der Fraktion  $< 0.63 \mu\text{m}$  mit unterschiedlichen Anteilen des Polytyps  $2M_1$  und unterschiedlichen Halbwertsbreiten.

Die integralen Intensitäten der Reflexe (112),  $(11\bar{2})$ , (114) und  $(1\bar{1}\bar{4})$  werden zur Bestimmung der Polytypanteile von 1M- und  $2M_1$ -Illit herangezogen (Tab. 1). Um etwaige Fehler bei der Intensitätszuordnung einzuschränken, bietet es sich an, den Mittelwert aus beiden Gleichungen zu errechnen.

Tab.1: Bestimmung der Polytypanteile an 1M- und  $2M_1$ -Illit von Referenzproben aus Intensitätsquotienten von Röntgenpulveraufnahmen (I (111) - integrale Intensität des Reflexes (111)).

Probe	Polytypanteile aus Intensitätsquotienten					
	$(1\bar{1}\bar{4})$	$(11\bar{2})$	$2M_1 : 1M$	(114)	(112)	$2M_1 : 1M$
5255 $< 0.2 \mu\text{m}$	110	80	71 : 29	136	83	76 : 24
5255 $< 0.63 \mu\text{m}$	145	96	73 : 27	197	105	78 : 22
5255 $< 2 \mu\text{m}$	115	80	71 : 29	120	86	73 : 27
5268 $< 0.2 \mu\text{m}$	169	127	70 : 30	119	61	79 : 21
5268 $< 0.63 \mu\text{m}$	136	80	75 : 25	161	103	75 : 25
5268 $< 2 \mu\text{m}$	104	39	82 : 18	125	50	83 : 17
5495 $< 0.2 \mu\text{m}$	70	45	73 : 27	76	51	74 : 26
5495 $< 0.63 \mu\text{m}$	88	55	74 : 26	103	73	73 : 27
5495 $< 2 \mu\text{m}$	73	33	80 : 20	69	37	78 : 22
SM56 $< 0.63 \mu\text{m}$	46	42	53 : 47	71	77	51 : 49
SM54 $< 0.63 \mu\text{m}$	149	—	100 : 0	149	—	100 : 0

#### 4. Bestimmung der Polytypanteile 1M und $2M_1$ aus Daten der Strukturverfeinerungen und Vergleich mit Ergebnissen des theoretischen Quantifizierungsmodells

Aus Ergebnissen von Kristallstrukturverfeinerungen nach Rietveld an Röntgenpulverproben (RIETVELD, 1969) sollen die Polytypanteile in zehn monomineralischen Illit-Proben bestimmt und mit Resultaten aus Tab. 1 verglichen werden. Das Computerprogramm WYRIET (SCHNEIDER, 1989) ermöglicht die simultane Verfeinerung mehrere Phasen in einer Probe, so daß aus den Ergebnissen die quantitative Verteilung dieser Phasen bestimmt werden kann.

Dazu wird in das Strukturmodell für den  $2M_1$ -Polytyp der Strukturvorschlag von BIRLE und TETTENHORST (1968) für  $2M_1$ -Muskovit eingesetzt; für den 1M-Polytyp der Strukturvorschlag von SOBOLEVA & ZVYAGIN (1969) für dioktaedrischen 1M-Muskovit. Die Besetzungen der Atomlagen ergeben sich aus der chemischen Analyse und werden gemittelt für beide Polytypen eingesetzt. Die Atomlagenbesetzungen der untersuchten Proben sind in Tab. 2 dargestellt.

Tab. 2: Gemittelte Illit-Strukturformeln der Referenzproben, normiert auf O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>.

Probe	Tetraeder		Oktaeder			Zwischenschicht			
	Si <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	<sup>1</sup> K <sub>eq</sub> <sup>+</sup>
5255 < 0.2 μm	3.775	0.225	1.335	0.160	0.440	0.030	0.035	0.770	0.823
5255 < 0.63 μm	3.715	0.285	1.370	0.130	0.425	0.060	0.065	0.760	0.862
5255 < 2 μm	3.710	0.290	1.360	0.150	0.400	0.070	0.095	0.740	0.871
5268 < 0.2 μm	3.595	0.405	1.655	0.025	0.260	0.035	0.025	0.750	0.802
5268 < 0.63 μm	3.590	0.510	1.660	0.025	0.260	0.055	0.045	0.735	0.820
5268 < 2 μm	3.535	0.465	1.620	0.025	0.250	0.055	0.090	0.775	0.887
5495 < 0.2 μm	3.695	0.305	1.365	0.220	0.380	0.045	0.015	0.690	0.746
5495 < 0.63 μm	3.660	0.340	1.385	0.205	0.370	0.055	0.015	0.715	0.782
5495 < 2 μm	3.655	0.345	1.435	0.175	0.345	0.050	0.055	0.695	0.781
SM54 < 0.63 μm	3.095	0.905	1.785	0.155	0.085	0.005	0.085	0.830	0.886
SM56 < 0.63 μm	3.520	0.480	1.600	0.125	0.024	0.020	0.015	0.785	0.815

<sup>1</sup> - K<sup>+</sup>-Äquivalente: (40 · K<sup>+</sup> + 24 · Na<sup>+</sup> + 42 · Ca<sup>2+</sup>)/40

Aus den Ergebnissen der Strukturverfeinerungen können nach BISH & HOWARD (1988) die Anteile der Illit-Polytypen 1M und 2M<sub>1</sub> in den Proben bestimmt werden. Unter Berücksichtigung von Skalenfaktor (SKF), Chemismus (M<sub>Formel</sub>) und Zellvolumen (V<sub>Zelle</sub>) der Polytypen 1M und 2M<sub>1</sub> wurden die relativen Anteile der Polytypen am Illit der Proben bestimmt. Für die untersuchten Proben ergeben sich dabei Verhältnisse der Polytypen 2M<sub>1</sub> zu 1M zwischen 51 : 49 und 100 : 0 (Tab. 3).

Tab. 3: Bestimmung der Polytypanteile 1M und 2M<sub>1</sub> der Referenzproben aus Ergebnissen der Strukturverfeinerungen.

(SKF - Skalenfaktor; V<sub>Zelle</sub> - Zellvolumen; M<sub>Formel</sub> - Masse der asymmetrischen Einheit)

Probe	Polytyp	SKF [-10 <sup>-6</sup> ]	V <sub>Zelle</sub> [Å <sup>3</sup> ]	M <sub>Formel</sub>	Polytypanteil [%]
5255 < 0.2 μm	1M	1.6	463.2	784.6	29
	2M <sub>1</sub>	1.0	935.9	1569.1	71
5255 < 0.63 μm	1M	1.7	461.8	786.2	23
	2M <sub>1</sub>	1.4	936.0	1572.3	77
5255 < 2 μm	1M	1.3	462.1	786.5	26
	2M <sub>1</sub>	0.9	935.0	1573.0	74
5268 < 0.2 μm	1M	1.8	466.4	785.4	26
	2M <sub>1</sub>	1.2	935.8	1570.9	74
5268 < 0.63 μm	1M	2.0	466.8	783.9	23
	2M <sub>1</sub>	1.6	936.0	1567.7	77
5268 < 2 μm	1M	1.2	465.3	786.2	19
	2M <sub>1</sub>	1.3	934.2	1572.5	81
5495 < 0.2 μm	1M	1.7	466.3	785.2	28
	2M <sub>1</sub>	1.1	933.2	1570.4	72
5495 < 0.63 μm	1M	2.0	465.5	785.8	25
	2M <sub>1</sub>	1.5	934.8	1571.6	75
5495 < 2 μm	1M	1.7	464.8	786.4	23
	2M <sub>1</sub>	1.4	934.2	1572.8	77
SM56 < 0.63 μm	1M	2.8	446.3	793.7	49
	2M <sub>1</sub>	0.7	931.7	1587.4	51

Eine Gegenüberstellung (Fig. 4) der Werte aus beiden Gleichungen (3) und (4) des Quantifizierungsmodells mit Ergebnissen der Kristallstrukturverfeinerungen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung des theoretischen Modells mit den experimentellen Daten.

Anteil des Polytyps  $2M_1$  am Illit [%]  
aus Ergebnissen der Strukturverfeinerungen

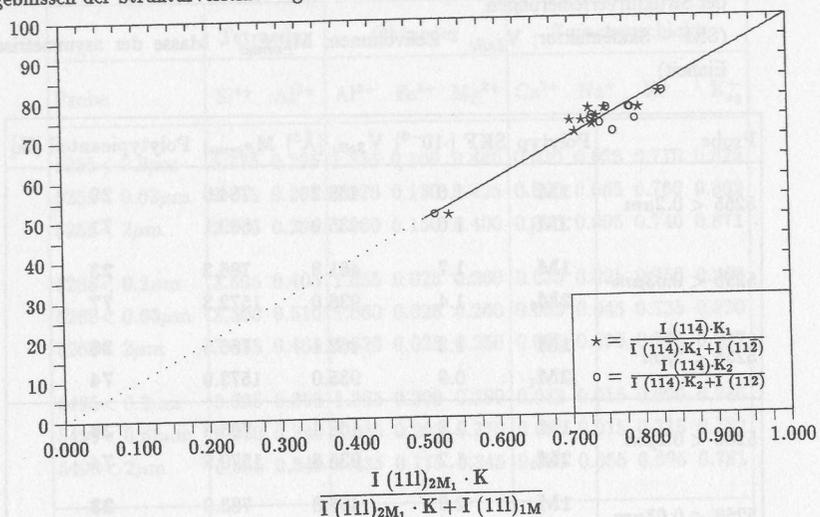


Fig. 4: Gegenüberstellung der aus Ergebnissen der Strukturverfeinerungen und aus dem theoretischen Modell bestimmten Anteile des Polytyps  $2M_1$ .

Illit-Referenzproben mit  $2M_1$ -Gehalten von weniger als 50 % lagen nicht vor, so daß eine experimentelle Anwendung des Verfahrens für derartige Polytypieverteilungen nicht vorgenommen werden konnte. Eine Bearbeitung von Illit-Proben in diesem Bereich sollte allerdings ebenso möglich sein.

In Mehrkomponentensystemen verdienen die Streubeiträge begleitender Mineralphasen Beachtung, vor allem die Röntgenreflexe der Minerale Albit, Chlorit, Kalifeldspat und Kaolinit.

Die stärksten Beugungsmaxima von Albit treten bei 3.19 Å und 3.67 Å, von Chlorit bei 3.54 Å, von Kaolinit bei 3.57 Å und von Kalifeldspat bei 3.24 Å, 3.64 Å und 3.71 Å auf. Diese Reflexe liegen in direkter Nachbarschaft zu den untersuchten Illit-Reflexen des Polytyps  $1M$  bei  $d(11\bar{2}) = 3.67$  Å und  $d(112) = 3.07$  Å und des  $2M_1$ -Polytyps bei  $d(11\bar{4}) = 3.50$  Å und  $d(114) = 3.20$  Å. Aus diesem Grund müssen die beschriebenen Koinzidenzen (Tab. 3) der Beugungsbilder von Illit und begleitender Mineralphasen bei der Anwendung des Verfahrens zur Bestimmung der Illit-Polytypen beachtet werden.

Tab. 4: Koinzidenzen von Illit-Reflexen mit Beugungsmaxima begleitender Mineralphasen.

Illit-Reflexe d-Wert (hkl)	Minerale
3.50 (11 $\bar{4}$ )	Chlorit, Kaolinit/Berthierin
3.20 (114)	Albit, Kalifeldspat
3.67 (11 $\bar{2}$ )	Albit, Kalifeldspat
3.07 (112)	

Bei Illit-Gehalten über 60 % in der Probe konnten die Anteile der Illit-Polytypen unter Berücksichtigung der oben genannten Reflexüberlagerungen mit Hilfe der Gleichungen (3) und (4) uneingeschränkt berechnet werden. Bei Illit-Gehalten von weniger als 60 % und gleichzeitiger Anwesenheit von Kaolinit ist eine Erfassung der Polytypanteile nur mit Gleichung (4) gesichert. Durch die starke Koinzidenz des Kaolinit-Reflexes bei 3.57 Å mit dem Illit-Reflex (114) ist eine exakte Bestimmung der integralen Intensität dieses Reflexes mit großen Fehlern behaftet; daher gelangt die Gleichung (3) in diesem Fall nicht zur Anwendung. Bei Illit-Gehalten von weniger als 60 % und hohen Anteilen an Kalifeldspat (> 10 %) oder dem gleichzeitigen Auftreten von Chlorit (> 5%), Albit (> 5%) und Kaolinit (> 5%) ist eine Erfassung der Polytypanteile auf Grund zu großer Reflexüberlagerungen auch mit Gleichung (3) nicht möglich.

Für Proben mit Illit-Anteilen > 60 % besitzt das beschriebene Quantifizierungsmodell uneingeschränkt Gültigkeit. Der Fehler der Polytypbestimmung liegt dabei im Bereich von weniger als 6 % absolut, so daß durch dieses Verfahren die Polytypanteile von  $1M$ - und  $2M_1$ -Illit aus Röntgenpulverdiagrammen exakt bestimmt werden können.

## 5. Danksagung

Die Untersuchungen wurden durch ein Stipendium der Universität Bremen gefördert. Bei der Erarbeitung der Ergebnisse und der Durchsicht dieses Manuskriptes leisteten Prof. Dr. O. Brockamp, Dr. M. Zuther und Dipl.-Min. M. Zöller wertvolle Hilfen.

## 6. Literatur

Birle, J.D., Tettenhorst, R., 1968: Refined muscovite structure. *Mineral. Mag.*, **36**, 881-886.

- Bish, D.L., Howard, S.A., 1988: Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *J. Appl. Cryst.*, **21**, 86-91.
- Brindley, G.W., Brown, G., 1980: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. ed. Mineralogical Society, London.
- Busing, W.R., Martin, K.O., Levy, H.A., Brown, G.M., Ellison, R.D., Hamilton, W.C., Ibers, J.A., Johnson, C.K., Thiessen, W.E., 1974: ORXFLS4 Crystallographic structure-factor-least-square-program. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge Tennessee 37830.
- Moore, D.M., Reynolds Jr., R.C., 1989: X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, New York.
- Rietveld, H.M., 1969: A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, **34**, 65.
- Schneider, J., 1989: WYRIET. IUCr Int. Workshop on the Rietveld Method, Petten.
- Soboleva, S.V., Zvyagin, B.B., 1968: Crystal structure of dioctahedral Al-mica 1M. *Sov. Phys. Crystallogr.*, **13**, 605.
- Velde, B., Hower, J., 1963: Petrological significance of Illite polymorphism in Paleozoic sedimentary rocks. *Amer. Min.*, **48**, 1239-1254.
- Zuther, M., 1992: PROFIL-D500 : Programme zur Bearbeitung von Röntgendiagrammen. Fachgebiet Mineralogie der Universität Bremen (unveröffentlicht).

## Untersuchungen zur Verwitterung kaolinhaltiger Sandsteine

M.R. Mönig und K. Jasmund

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität zu Köln  
Zülpicher Str. 49, D-50674 Köln

### Kurzfassung

Bestimmte polare chemische Verbindungen, die auch als natürliche organische Stoffwechselprodukte entstehen, sind in der Lage, kaolinhaltige Naturbausteine zu zerstören. Derartige chemische Verbindungen wie Harnstoff sind dadurch gekennzeichnet, daß sie mit Kaolinit unter Bildung von Einlagerungsverbindungen reagieren. Es konnte nachgewiesen werden, daß solche chemischen Verbindungen, die zu einer innerkristallinen Quellung des im Gestein zugänglichen Kaolinites führen, wiederum ursächlich für die beobachtete Zerstörung sind. Nach statistischer Auswertung kann der Verlauf der Zerstörung der Sandsteine durch die Quellmittel näher charakterisiert und das Verhalten der unterschiedlichen Gesteine bezüglich dieser Zerstörung verglichen werden.

### Einleitung

Schon lange ist bekannt, daß bestimmte Tonminerale mit gewissen polaren chemischen Verbindungen Einlagerungskomplexe bilden. Damit verbunden ist eine Aufquellung der Tonminerale. Inwieweit eine derartige Reaktion auch im Gesteinsverband stattfindet und so zu einer Zerstörung von Bausteinen führen kann, blieb bislang bei Untersuchungen zur Baustoffverwitterung unberücksichtigt.

Tatsächlich stellte sich bereits bei ersten experimentellen Untersuchungen heraus, daß montmorillonit- aber auch kaolinhaltige Gesteine durch die Einwirkung entsprechender Verbindungen zerstört werden können. Im Verlauf der Reaktion setzt bei den betroffenen Gesteinskörpern eine unterschiedlich stark ausgeprägte Deformation ein; die Oberflächen der Probenkörper beginnen sich aufzuwölben - offenbar Folge eines zunehmenden inneren Drucks. Am Ende dieser Reaktion steht dann der völlige Zerfall des Gesteins (Abbildung 1). Gleichzeitig läßt sich röntgenographisch nachweisen, daß die Tonminerale im Gestein mit dem Quellmittel reagieren.