

- Lagaly, G., Weiss, A., 1969: Determination of layer charge in mica-type layer silicates. Proc. Intern. Clay Conf. Tokyo, 1, 61-68.
- Lagaly, G., Weiss, A., 1971: Neue Methoden zur Charakterisierung und Identifizierung quellungsfähiger Dreischichttonminerale. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 130, 9-24.
- Lagaly, G., 1979: The "layer charge" of regular interstratified 2:1 clay minerals. Clays Clay Miner., 27, 1-10.
- Laird, D.A., Scott, A.D., Fenton, T.E., 1989: Interpretation of alkylammonium characterization of soil clays. Soil Sci. Soc. Am. J., 51, 1659-1663.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960: Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays Clay Miner., 7, 317-327.
- Rampazzo, N., Blum, W.E.H., 1992: Changes in chemistry and mineralogy of forest soils by acid rain. Water, Air and Soil Pollution, 61, 209-220.
- Rühlicke, G., Niederbudde, E.A., 1985: Determination of layer charge density of expandable 2:1 clay minerals in soils and loess sediments using the alkylammonium method. Clay Miner., 20, 291-300.
- Stanjek, H., Niederbudde, E.A., Häusler, W., 1992: Improved evaluation of layer charge of n-alkylammonium-treated fine soil clays by Lorentz- and polarization- correction and curve-fitting. Clay Miner., 27, 3-19.
- Weiss, A., Becker, H.O., Lagaly, G., 1969: Determination of charge density sequence in regular interstratified mica-type layersilicates by means of their n-alkylammonium derivatives. Proc. Int. Clay Conf. Tokyo, 2, 67-73.

Charakterisierung von Illit-Einkristallen durch konvergente Elektronenbeugung (TEM)

M.H. Zöller

Fachgebiet Mineralogie der Universität Bremen, Klagenfurter Straße, D-28359 Bremen

Zusammenfassung

Obwohl sich Elektronenbeugung am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zu Untersuchungen an Tonmineral-Einkristallen eignet, wird diese Möglichkeit bisher kaum genutzt. Diese Arbeit stellt exemplarisch für die häufigen Illitpolytypen 1M und 2M₁ ein Verfahren zur Strukturuntersuchung durch konvergente Elektronenbeugung (CBED) vor. Für die Bestimmung der Strukturamplituden $|\Phi_{hkl}|$ gilt die kinematische Näherung ($I_{hkl} \sim |\Phi_{hkl}|^2$). Die Stabilität der Tonminerale unter konvergentem Licht ist gewährleistet. Der Vergleich gemessener und berechneter Strukturamplituden von (hk0)-Reflexen für 2M₁-Muscovit zeigt außerdem, daß die ermittelten Amplituden ausreichend genau sind, um durch die Fourieranalyse eine zwei-dimensionale Potentialdichteverteilung der \vec{ab} -Ebene im direkten Raum zu erhalten.

1. Einleitung

Einkristalldatensätze von Illiten sind bisher nicht vorhanden, da diese Minerale ausschließlich in der Tonfraktion vorliegen. Vorstellungen über ihre Kristallstruktur ergeben sich nur in Analogie zu Glimmermineralen und gemittelten Daten von Röntgenpulveraufnahmen (XRD). Zusätzliche Interpretationsschwierigkeiten verursachen Reflexüberlagerungen durch verunreinigende Mineralphasen und Abbrucheffekte aufgrund finiter Dimensionen von Netzebenen klein-kristalliner Tonminerale (u.a. MEIER-SALIMI et al., 1992).

Eine geeignete Methode zur Auflösung geringer Kristallitgrößen ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Die Ergebnisse aus Hellfeldaufnahmen bis hin zur hochauflösenden Netzebenenabbildung (HR) und Elektronenbeugung (ED) werden zu einem Gesamtbild des Untersuchungsobjektes zusammengefügt. Für strukturelle und kristallchemische Aussagen eignet sich jedoch nur die Elektronenbeugung (ED). Elektronenbeugungsaufnahmen zeigen einen zwei-dimensionalen Schnitt durch das reziproke Gitter des Kristalls, das die gesamte strukturelle Information der Elementarzelle enthält. Schlüssel zur Kristallstruktur ist die Bestimmung der Strukturamplituden aus den Intensitäten der reziproken Gitterpunkte I_{hkl} .

In dieser Arbeit wird eine Methode vorgestellt, die Messungen an Tonmineral-Einkristallen durch Fokussierung des Elektronenstrahls (konvergente ED, CBED) ermöglicht (vgl. Abb. 1).

Die Geometrie des konvergent gebeugten Strahls erlaubt eine einfache photodensitometrische Intensitätsbestimmung der reziproken Gitterpunkte.

Am Beispiel der Illit-Polytypen (1M, 2M₁) werden die Rahmenbedingungen der neuen Methode erläutert.

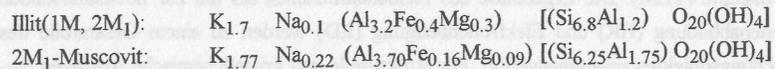
2. Experimentelles

Untersuchungen zur Polytypie erfordern Aufnahmen von hk0-Reflexen; daher muß die \vec{ab} -Ebene senkrecht zum Elektronenstrahl orientiert sein. Die \vec{ab} -Fläche ist Hauptspaltfläche der Tonminerale und gleichzeitig Stapelenebene. Wegen der Morphologie der Tonminerale ist diese Fläche auch natürliche Ablagerungsebene und daher präparativ einfach zu orientieren. Zwei Methoden eignen sich zur Herstellung elektronendurchstrahlbarer Präparate:

- Einbetten der Probe in Harz bei langsamer Sedimentation (ohne Zentrifugieren) der Tonminerale. Mit dem Ultramikrotom werden Dünnschnitte von 20-30 nm hergestellt (vgl. VALI und KÖSTER, 1986; MARCKS et al., 1989).
- Da die Stapeldicke natürlicher Tonminerale meist unter 10 nm liegt, ist auch eine weniger aufwendige Präparation ausreichend. Die Probe wird dafür in Wasser oder Aceton suspendiert und mit dem Probenträger aufgenommen.

Die Beugungsaufnahmen wurden am Philips EM420 bei 120 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt. Beugung unter konvergentem Licht erfordert die Fokussierung des Elektronenstrahls auf die Probe (Abb. 1).

Als Probenmaterial dienten ein Illit (1M/2M₁) aus der Flußspatgrube Käfersteige, Nord-schwarzwald und ein 2M₁-Muscovit (Mineralsammlung, Universität Bremen). Chemische Analysen der Illiteinkristalle erfolgten durch EDX am TEM. Der Muscovitchemismus wurde nach Säureaufschluß mittels AAS bestimmt. Folgende Mittelwerte ergeben sich für die Mineralformeln:



3. Methodik

3.1 Theorie und Voraussetzungen

Für die Intensität reziproker Gitterpunkte von Realkristallen gilt unter kinematischen Beugungsbedingungen folgender Zusammenhang:

$$I_{hkl} \sim |\Phi_{hkl}|^m \quad (1)$$

$$\Phi_{hkl} = \sum \varphi_{el} e^{i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (2)$$

I_{hkl} = Intensität

Φ_{hkl} = Strukturamplitude

φ_{el} = Atomformfaktor für Elektronenbeugung

x, y, z = Relative Atompositionen in der Elementarzelle

h, k, l = Miller'sche Indizes der reflektierenden Netzebene

m = 2, für ideal imperfekte Kristalle (Realkristalle, kinematische Beugung)

Verfahrensziel ist, die beobachteten Beugungsintensitäten zu messen und daraus den Betrag der Strukturamplitude $|\Phi_{hkl}|$ zu ermitteln. Anschließend werden die beobachteten Strukturamplituden mit denen eines Modells verglichen; im Idealfall stimmen beobachtete und berechnete Intensitäten überein. Ein Maß für die Vergleichbarkeit von tatsächlicher Struktur und Modell ist der R-Wert ('residual'). Prinzipiell kann mit dieser Information in Analogie zur Einkristalldiffraktometrie eine Strukturanalyse bzw. Strukturverfeinerung erfolgen.

Bei der Beugung mit konvergentem Licht ("convergent beam electron diffraction" = CBED) wird der Elektronenstrahl gebündelt und auf den Kristall fokussiert (Abb. 1). Der Strahlengang erzeugt in der abgebildeten hinteren Brennebene der Diffraktionslinse zwei-dimensionale Beugungsscheibchen (vergrößerte Abbildung der Kondensorblende), die einer visuellen oder photodensitometrischen Erfassung leichter zugänglich sind als 0-dimensionale Punkte bei Beugung mit parallelem Licht (SAD).

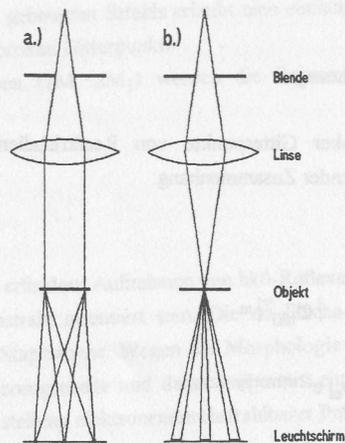


Abb. 1: Strahlengang bei Beugung mit a) parallelem Licht (SAD) und b) konvergentem Licht (CBED) aus COWLEY, 1978 (B = Blende, L = Linse, O = Objekt, S = Schirm).

Vor der Bestimmung der Intensitäten sind jedoch folgende Fragen zu diskutieren:

(a) Unter welchen Bedingungen gilt für Elektronenbeugung an Tonmineralen die kinematische Näherung (Gl. 1), und wie stark machen sich dynamische Beugungseffekte und Umweganregungen bemerkbar? Welche Korrekturen sind nötig, wenn dynamische Beugungseffekte überwiegen?

(b) Ist der Kristall über den Belichtungszeitraum im konvergenten Strahl stabil?

Zu (a) *Kinematische Näherung und Berücksichtigung dynamischer Beugungseffekte.*

Im Vergleich zu Röntgenstrahlen ist die Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahlen und Materie wesentlich stärker. Die Intensitäten von Primärstrahl und gebeugten Strahlen liegen in einer vergleichbaren Größenordnung, so daß bei einer langen Wegstrecke der Elektronen im Kristall die Wahrscheinlichkeit dynamischer Wechselwirkungen steigt. Mehrfachstreuung und Umweganregung führen zu einer Intensitätsverteilung, die nicht mehr durch einen rein kinematischen Ansatz erklärt werden kann, da der Exponent m in Gl. 2 einen nicht bestimmbar Wert zwischen 2 und 1 annimmt. In diesem Fall müssen Näherungen, wie die

Phasengitterapproximation (COWLEY, 1975) oder komplizierte n -Strahl-Berechnungen (COWLEY, 1969) durchgeführt werden, um die Intensitätsverteilung zu korrigieren. Mit zunehmender Kristallitdicke verstärken sich dynamische Beugungseffekte. Als Obergrenze für die kinematische Näherung kann die halbe Extinktionslänge angesehen werden. Die Extinktionslänge eines Reflexes (hkl) entspricht der Wegstrecke im beugenden Medium, nach deren Durchlauf die Amplitude der Sekundärwelle (hkl) Null ist (VAINSHTEIN, 1964). Untersuchungen der HR-Aufnahmen von Illit-Netzebenen zeigen, daß natürliche Illite nur geringe Kristallitdicken in Stapelrichtung besitzen; die Werte liegen zwischen 3 und 20 nm mit einem Maximum von 7 nm (Abb. 2). Vergleichbare Angaben für Illitkristallite werden auch von anderen Autoren genannt (u.a. NADEAU et al., 1984; VALI et al., 1991). Theoretische Extinktionslängen liegen für die stärksten Illitreflexe bei Werten über 60 nm. Illitstapeldicken liegen deutlich niedriger, so daß die beobachteten Intensitäten durch die kinematische Näherung beschrieben werden.

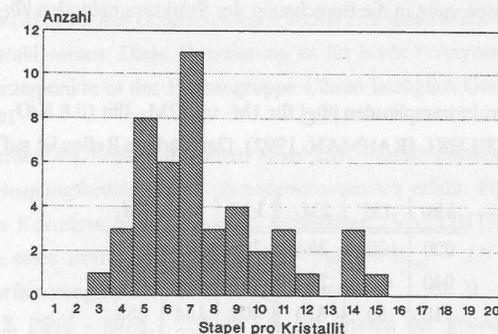


Abb. 2: Verteilung der Stapelmächtigkeit am Beispiel der Illitprobe 5193 (Baden-Baden).

Zu (b) *Kristallstabilität im Bestrahlungszeitraum*

Bei konvergenter Beugung wird der Elektronenstrahl auf die Probe fokussiert (Abb. 1), so daß eine hohe Strahlenbelastung zum Zerfall des Kristallgitters führen kann. Jedoch zeigen die Messungen, daß Tonminerale wegen ihres hohen Schmelzpunktes lange stabil sind. Im Vergleich zu EDX-Messungen an Tonmineralen ist CBED sogar weit weniger belastend, da sich die Meßzeit bei konvergenter Beugung (< 5 sec) um den Faktor 10 bis 20 verkürzt. Zur Prüfung der Kristallstabilität werden nach zunehmenden Bestrahlungszeiten Intensitätsverhältnisse eines Reflexpaares gemessen; ändern sich diese Verhältnisse, ist die Berechnung der Strukturamplituden aus den beobachteten Intensitäten unzulässig.

3.2 Anwendung der Methode zur Untersuchung von 1M-, 2M₁-Illiten und 2M₁-Muscovit

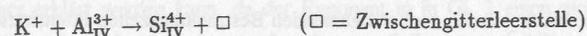
Strukturelle Unterschiede, wie die Polytypie, zeigen sich direkt im Beugungsbild des Kristalls. Die Ursache liegt in der Neupositionierung der Gitteratome relativ zur streuenden Netzebene. Dadurch kommt es zu einer Phasenverschiebung der gestreuten Sekundärwelle, die sich in der Intensität und somit in der Strukturamplitude der reziproken Gitterpunkte auswirkt.

Vor der experimentellen Anwendung wurden theoretische Strukturamplituden $|\Phi_C|$ für 1M- und 2M₁-Strukturen mit dem Programm FCELHKL (RAHMAN, 1992) ermittelt unter Berücksichtigung der Atomformfaktoren für Elektronenbeugung von DOYLE und TURNER (1968). Die Berechnung der Strukturamplituden $|\Phi_C|$ geht von einer kinematischen Beugung der Elektronen im Kristallfeld aus. Da die untersuchten Kristallplättchen im Mittel 5-10 nm Dicke nicht überschreiten, geht in die Berechnung der Strukturamplituden $|\Phi_C|$ nur die kinematische Näherung ein.

Tab. 1: Berechnete Strukturamplituden $|\Phi_C|$ für 1M- und 2M₁-Illit (0.8 K/O₁₀(OH)₂) mit dem Programm FCELHKL (RAHMAN, 1992). Der stärkste Reflex ist auf 1000 normiert.

hk0	1M	2M ₁	hk0	1M	2M ₁
020	1000	334	330	281	152
040	484	234	350	75	21
110	50	810	400	134	852
130	584	350	420	280	286
150	120	306	440	54	343
200	810	1000	510	59	65
220	359	404	530	324	58
240	11	472	550	106	103
310	89	95			

Den Strukturmodellen für die beiden Illit-Polytypen liegen Einkristalldaten für 1M-Muscovite (SIDORENKO et al., 1975) und 2M₁-Muscovite (RICHARDSON & RICHARDSON, 1982) zugrunde, wobei die vereinfachte Austauschreaktion



bis zu 0.8 K/O₁₀(OH)₂ beim Übergang von Muscovit zu Illit angenommen wurde. Diese Annahme ist aufgrund der strukturellen Verwandtschaft der beiden Schichtsilikate in erster Näherung gerechtfertigt.

Die berechneten Strukturamplituden zeigen auffallende Unterschiede der (hk0)-Reflexe für den 1M- und 2M₁-Polytyp, so daß eine eindeutige Unterscheidung der beiden Polytypen in der gewählten Orientierung möglich ist. Für eine Klassifizierung ist das Verhältnis der unmittelbar am Zentralstrahl liegenden reziproken Gitterpunkte $|\Phi_{110}|/|\Phi_{020}|$ ausreichend:

- $|\Phi_{100}|/|\Phi_{020}| > 1 \rightarrow 2M_1\text{-Polytyp}$
- $|\Phi_{110}|/|\Phi_{020}| < 1 \rightarrow 1M\text{-Polytyp}$

Diese Aussage wird durch das Experiment bestätigt. Die TEM-Beugungsaufnahmen zeigen, daß eine Differenzierung von 1M- und 2M₁-Strukturen mit ausreichender Genauigkeit bereits visuell möglich ist (Abb. 3). Die Untersuchungen setzen eine exakte Orientierung der Kristallite zum Elektronenstrahl voraus. Diese Orientierung ist für beide Polytypen gewährleistet, wenn die reziproken Gitterpunkte in der Ebenengruppe C2mm bezüglich Geometrie und Intensität vorliegen.

Anschließend wurden die Reflexintensitäten eines 2M₁-Muscoviteinkristalls unter Annahme kinematischer Beugungsbedingungen photodensitometrisch erfaßt. Für eine ausschließlich d-Wert-abhängige Korrektur der gemessenen Intensitäten (VAINSHTEIN, 1964) und unter Berücksichtigung eines isotropen Debye-Waller - Faktors $B_{iso} = 2.0$ wurde für 52 Reflexe, ohne Verfeinerungszyklus der Modellparameter, ein R - Wert von 17.9% ermittelt ($R = \sum ||\Phi_O| - |\Phi_C|| / \sum |\Phi_O|$). Da die Phasen der gebeugten Wellen aus der Modellrechnung bekannt sind, kann über eine Fourieranalyse der (hk0)-Reflexe ein zweidimensionales Abbild der Struktur errechnet werden.

Obwohl im Vergleich zur Röntgen-Strukturanalyse nur eine geringe Anzahl von Reflexen gemessen werden kann, stimmen Modellamplituden $|\Phi_C|$ und ermittelte Strukturamplituden $|\Phi_O|$ gut überein. Offensichtlich sind die größten methodisch bedingten Fehler nicht dynamische Beugungseffekte, sondern vielmehr Ungenauigkeiten bei der Intensitätsmessung und die Tatsache, daß der untersuchte Kristall leicht gewellt ist.

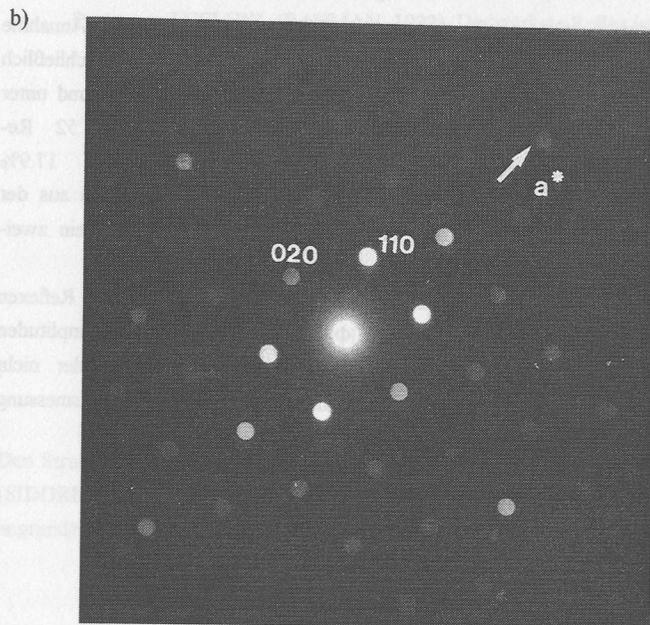
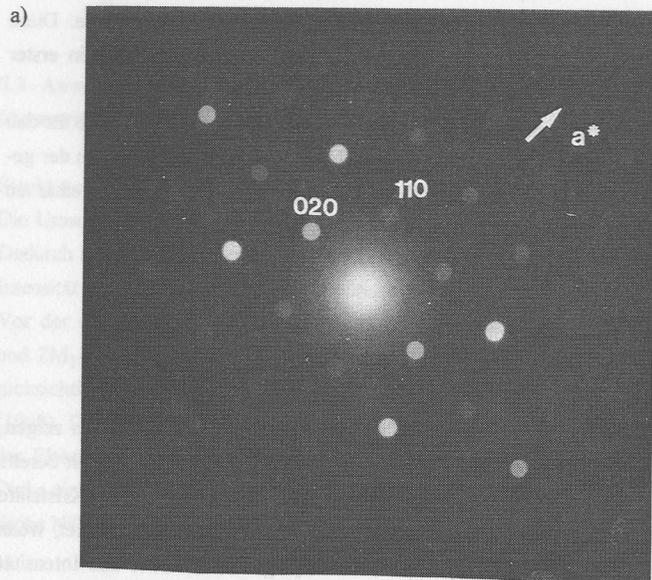


Abb. 3: Elektronenbeugungsaufnahme von a.) 1M-Illit und b.) 2M₁-Muscovit.

4. Diskussion

Die beschriebenen Arbeiten mit CBED am TEM sind ein entscheidender Schritt, um den Ordnungszuständen und Strukturvariationen von Illit-Kristalliten näher zu kommen. Die Methode verspricht eine Klärung wesentlicher Probleme, die mit anderen Verfahren (XRD, IR) selbst unter Idealbedingungen (monomineralisches System) nur näherungsweise gelöst werden können. Polytypieunterscheidung mit HR-Aufnahme (AMOURIC et al., 1981) oder SAED (durch systematische Raumgruppenauslöschung der Reflexklasse $h0l$ für $h = 2n + 1$) sind nur unter präparativ ausgesprochen schwierigen Bedingungen möglich.

Neue Literaturdaten zeigen zudem die Konfusion bei der Ansprache der verschiedenen Tonmineralpolytypen. BAXTER GRUBB et al. (1991) stellen beispielsweise im Gegensatz zum 1M_d-Polytyp die Existenz des 1M-Illits in Frage, dessen Nachweis hier eindeutig gelungen ist. Eine sichere Unterscheidung der Polytypen ist nach MEUNIER & VELDE (1989) für eine genetische Interpretation ausgesprochen wichtig. Das Verfahren wird in Kombination mit EDX-Messungen auch weiterführende Aussagen über Chemismus und Phasenbeziehung der 1M- und 2M₁-Illite ermöglichen. Zudem ist die Methode uneingeschränkt auf alle Tonminerale übertragbar.

5. Danksagung

Die Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Projekt: AZ Br 934/31) gefördert. Mein besonderer Dank gilt Dr. H. Rahman (Universität Hannover) für die Überlassung seines Programms FCELHKL und seine Unterstützung bei der Einarbeitung. Bei der Erarbeitung der Ergebnisse und der Durchsicht dieses Manuskriptes leisteten Prof. Dr. O. Brockamp, Dr. M. Zuther, Dipl.-Min. H.-J. Engelhardt und Dipl.-Min. M. Meier-Salimi wertvolle Hilfen.

6. Literatur

- Amouric, M., Mercuriot, G., Baronnet, A., 1981: On Computed and Observed HRTEM Images of Perfect Mica Polytypes. *Bull. Minéral.*, **104**, 298-313.
- Baxter Grubb, S.M., Peacor, D.R., Jiang, W.-T., 1991: Transmission Electron Microscope Observations of Illite Polytypism. *Clays Clay Minerals*, **39**, 540-550.
- Cowley, J.M., 1969: The Determination of Structure Factors From Dynamical Effects in Electron Diffraction. *Acta Cryst.* **A25**, 129-134.
- Cowley, J.M., 1975: *Diffraction Physics*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam.

- Cowley, J.M., 1978: Electron Diffraction. In: Adv. in Electronics and Electron Physics. Academic Press, New York, L. Marton, ed., 1-53.
- Doyle, P.A., Turner, P.S., 1968: Relativistic Hartree-Fock X-Ray and Electron Scattering Factors. *Acta Crystallogr.* **A24**, 390-397.
- Marcks, Ch., Wachsmuth, H., Graf v. Reichenbach, H., 1989: Preparation of Vermiculites for HRTEM. *Clay Minerals*, **24**, 23-32.
- Meier-Salimi, M., Zöller, M.H., Zuther, M., 1992: Streubeitrag eingeschränkter Fernordnung zum Beugungsdiagramm von Illiten. *Europ. J. Mineral.*, **4**, Beih., 190.
- Meunier, A., Velde, B., 1989: Solid Solution in I/S Mixed-Layer Minerals and Illite. *Amer. Mineral.*, **74**, 1106-1112.
- Nadeau, P.H., Wilson, M.J., McHardy, W.J., Tait, J.M., 1984: Interstratified Clays as Fundamental Particles. *Science*, **225**, 923-925.
- Rahman, H., 1992: FCELHKL. Universität Hannover, Germany, unveröffentlicht.
- Richardson, S.M., Richardson, J.W., Jr., 1982: Crystal Structure of a Pink Muscovite from Archer's Post, Kenya: Implications for Reverse Pleochroism in Dioctahedral Micas. *Amer. Mineral.*, **67**, 69-75.
- Sidorenko, O.V., Zvyagin, B.B., Soboleva, S.V., 1975: Crystal Structure Refinement for 1M Dioctahedral Mica. *Sov. Phys. Crystallogr.*, **20**, 332-335.
- Vainshtein, B.K., 1964: Structure analysis by electron diffraction. Pergamon Press, Macmillan, New York.
- Vali, H., Hesse, R., Kohler, E.E., 1991: Combined freeze-etch replicas and HRTEM images as tools to study fundamental particles and the multiphase nature of 2:1 layer silicates. *Amer. Mineral.*, **76**, 1973-1984.
- Vali, H., Köster, H.M., 1986: Expanding behaviour, structural disorder, regular and random irregular interstratification of 2:1 layer-silicates studied by high-resolution images of transmission electron microscopy. *Clay Minerals*, **21**, 827-859.