

LADISLAV ŠTEVULA, MIROSLAV HARMAN, JÁN PETROVIČ, MÁRIA KUBRANOVÁ*

DER EINFLUSS VON HYDROTHERMALEN BEDINGUNGEN AUF DIE PHASENZUSAMMENSETZUNG UND DIE MORPHOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN DES ALLOPHANS

(Abb. 1–9)

Kurzfassung: Es wurde der Einfluss von hydrothermalen Bedingungen auf die Phasenzusammensetzung und die morphologischen Eigenschaften des Allophans Pezinok (Lokalität Kolársky vrch) studiert. Anhand von RTG-Phaseanalyse, des Transmissions- und Rasterelektronenmikroskops, sowie der differentialthermischen Analyse wurde ermittelt, dass es zu einer hydrothermalen Umwandlung des Allophans zu Böhmit und einer Kaolinitphase kommt.

Резюме: Авторы изучали влияние гидротермальных условий на фазовый состав и морфологические свойства аллофана (Пезинок, Коларски врх). Рентгенометрическим фазовым анализом, электронной микроскопией и дифференциальным термическим анализом было обнаружено, что аллофан влиянием гидротермальных растворов распадается в бемит и каолинитовую фазу.

Einleitung

Die Phasenveränderungen von Tonmineralen bei hydrothermalen Bedingungen, die Phasenzusammensetzung und die morphologischen Eigenschaften der Reaktionsprodukte, werden durch die Parameter des hydrothermalen Prozesses (Temperatur, Druck, Einwirkungsdauer) und den Charakter des Ausgangsminerals (Kristallstruktur, chemische Zusammensetzung, Lokalität) beeinflusst (N. V. Koto v — V. I. Lebedev — Ju. P. Tarlakov 1970, E. G. Kukovskij 1969, L. Šte v u l a — J. Petrovič — M. Kubranová — J. Čorba in Druck).

Die Allophane unterscheiden sich markant von den übrigen Tonmineralen. Sie sind meist röntgenamorph, haben eventuell eine niedrige Anordnungsstufe der Kristallstruktur (J. K o n t a 1957, R. E. Grim 1968, F. V. Čuchrov et al. 1964, R. Š á l y — A. Mihálik 1971 u. a.).

Unter hydrothermalen Bedingungen im Autoklav, kann es zur Zersetzung und Kristallisation des Allophans, gegebenenfalls der seinen Gelen ähnlichen Bestandteile kommen (P. Cloos — A. Herbillon — J. Echeverria 1968).

*Experimenteller Teil**Die Probenzubereitung*

Aus Gesteinsproben, welche der Oxydationszone der Antimonitlagerstätte Pezinok (Böding) — Kolársky vrch entstammen, wurden manuell lockere, teilweise verfestigte gelbliche Anhäufungen sekundärer Minerale aussepariert. Durch Disaggregation der Proben mittels Ultraschallgenerator wurde bei 24 kHz und der Dauer von 4 min. eine wässrige Suspension mit einer feinkörnigen Fraktion der Teilchengröße

* Dipl.-Ing. L. Šte v u l a, CSc., Dipl.-Ing. J. Petrovič, CSc., Dipl.-Ing. M. Kubranová, Institut für Anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, 809 34 Bratislava, Dúbravská cesta. RNDr. M. Harman, CSc., Geologisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, 886 25, Bratislava, ul. Obrancov mieru 49.

10 μm zubereitet, welche zentrifugiert und danach bei 35 °C getrocknet wurde. Der Allophan wurde sonach in einen Platintiegel übertragen, in welchem er mit der zehnfachen Menge redestillierten Wassers vermischt wurde. Im zugedeckten Tiegel wurde die Allophanprobe im Autoklav bei Temperaturen von 100 °C und 200 °C für die Dauer von 7 Tagen belassen (Druck 1,0 und 15,3 atm).

Laut chemischer Analyse (Tab. 1) beträgt das Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ 1,307 und entspricht mit diesem ermittelten Verhältnis auch den Allophanen anderer Lokalitäten (K. Wada 1967, B. D. Mitchell — V. C. Farmer 1962).

Tabelle 1

Die chemische Zusammensetzung der Ausgangsprobe des Allophans nach Abrauchen des SiO_2 mit Flussäure

Feuchtigkeit	16,68 %	CaO	1,10 %
Glühverlust	14,77 %	MgO	—
Unlös. Rückstd.*	1,51 %	Na_2O	0,05 %
SiO_2	26,70 %	K_2O	0,02 %
Al_2O_3	34,65 %	Sb_2O_4	1,80 %
Fe_2O_3	2,75 %		

Verwendete Geräte

RTG-Diffraktograph der Fa. Philips, Elektronenmikroskop Tesla BS-242, Elektronenmikroskop JSM-U3 der Fa. JEOL, Stereoscan Cambridge, DTA-Apparatur eigener Konstruktion (Erhitzungsrate 50 °C/min.) und Derivatograph MOM System F. Paulik—J. Paulik—L. Erdey (Erhitzungsrate 10 °C/min.).

Ergebnisse und Diskussion

Im Beugungsbild des ursprünglichen Allophans (Abb. 1, Kurve 1) existiert keine markante, intensive Linie. Augenscheinlich sind lediglich zwei diffuse Streifen im Gebiet 2—5 Ω und 11—15 Ω , welche für kopräzipitierte quarzig-tonige Gele, gegebenenfalls Gläser charakteristisch sind (K. Iimura 1969, L. Stevula et al. 1975).

Das Beugungsbild des Allophans nach dem hydrothermalen Prozess bei 100 °C (Abb. 1, Kurve 2) unterscheidet sich beim Vergleich grundsätzlich nicht von jenem des ursprünglichen Allophans. Auf dem leicht gesteigerten Untergrund des Beugungsbildes existiert bei geringen Ω — Winkeln keinerlei markantere Linie. Im Gebiet zwischen 11—15 Ω ist jedoch der diffuse Streifen grundsätzlich ausdrucksvoller.

Im Verlaufe des hydrothermalen Prozesses bei 200 °C kommt es zur Phasenveränderung des Allophans zu Böhmit und einer kaolinitischen Phase. Im Beugungsbild (Abb. 1, Kurve 3) sind die intensiven Linien des Böhmits und die verhältnismässig diffusen Linien der Kaolinitphase zu sehen. Ausser diesen Phasen sind Quarz Cristobalit und Feldspat, gegebenenfalls Minerale, welche unter den hydrothermalen Bedingungen im Autoklav auskristallisierten, zugegen. Einige weitere Linien gehören offensichtlich akzessorischen Mineralen (Antimonit) an.

Von der Probensuspension wurden nach der Applikation des Einstufen-Abdruckverfahrens und des selektiven Lösens in einem Gemisch von 10 %-igen Lösungen K_2CO_3 und NaOH (M. Harman 1969) Bilder unter dem Elektronenmikroskop angefertigt. In Abb. 2 und 3 ist zu sehen, dass das Präparat überwiegend aus sphärischen, in

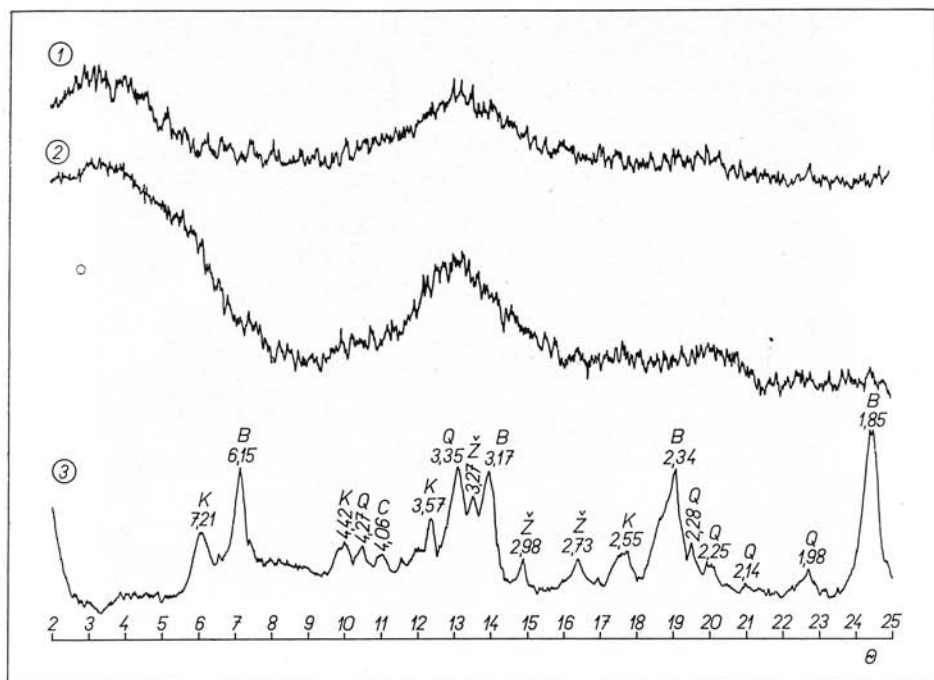


Abb. 1. Beugungsbilder des ursprünglichen Allophans (Kurve 1), nach dem hydrothermalen Prozess bei 100 °C (Kurve 2) und 200 °C (Kurve 3).

geringem Masse auch aus unregelmässig begrenzten Teilchen Allophans der Grösse 2–4 μm mit Entwicklungen kleiner halbkugelförmiger Auswüchse an der Kornoberfläche besteht. Auswüchse von der Grösse bis zu 0,4 μm sind typisch nicht nur für Allophan aus dieser Lokalität, aber auch aus anderen Lokalitäten (H. Eswaran 1972, K. H. Tan — H. F. Perkins — R. A. McCreery 1975). Ausserdem können im Präparat kleine Mengen sekundärer Minerale wahrgenommen werden, welche im ursprünglichen Zustand abgebildet sind. Ihrer Morphologie gemäss kann auf die Gegenwart zumal von Tonmineralen (Kaolinit), eventuell anderer Silikate geurteilt werden.

Im mit dem Raster-Elektronenmikroskop angefertigten Bild (Abb. 4) sind Aggregate globularer Formen Allophans von der Grösse bis 10 μm mit typisch entwickelten halbkugelförmigen Auswüchsen an der Kornoberfläche zu sehen. Auch in der weiteren Aufnahme (Abb. 5) gewahrt man aus Anhäufungen einzelner kleiner Teilchen von der Grösse ca. 2 μm gebildete Allophankörner von der Grösse bis zu 20 μm . Die Aufnahme gewährt ein Bild vom Charakter des ursprünglichen Gesteins, weil ausser den Allophankörnern auch primäre und sekundäre Minerale der Oxydationszone in Form von unregelmässigen, scharfkantigen Bruchstücken mit idiomorpher Begrenzung (Quarz, Tone) beobachtet werden können.

Aus der Aufnahme mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop (Abb. 6) resultiert, dass sich das Aussehen der Allophankörner nach sieben Tagen hydrothermalen Prozesses bei 100 °C nicht grundsätzlich verändert hat, was auch dem Beugungsbild

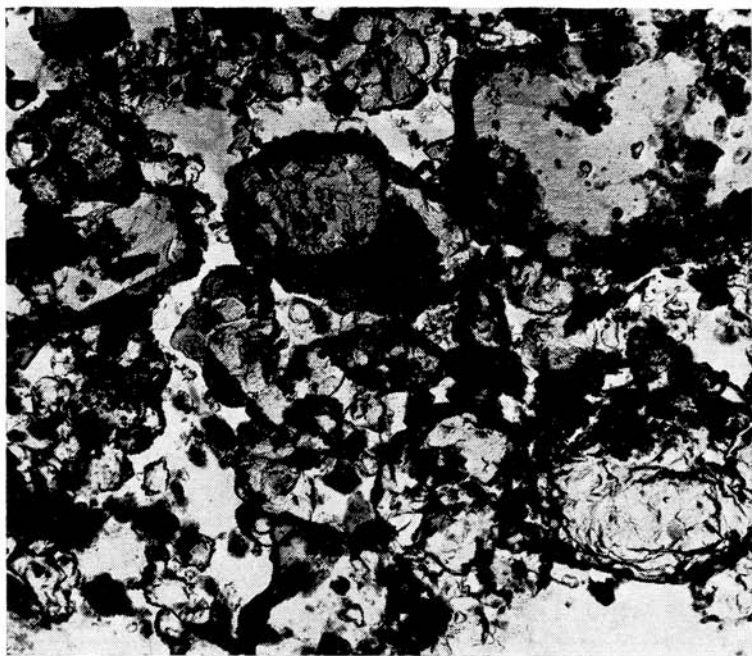


Abb. 2. Allophan (selektive Lösung, Abdruck, Elektronenmikroskop Tesla), 7000 \times vergrößert.

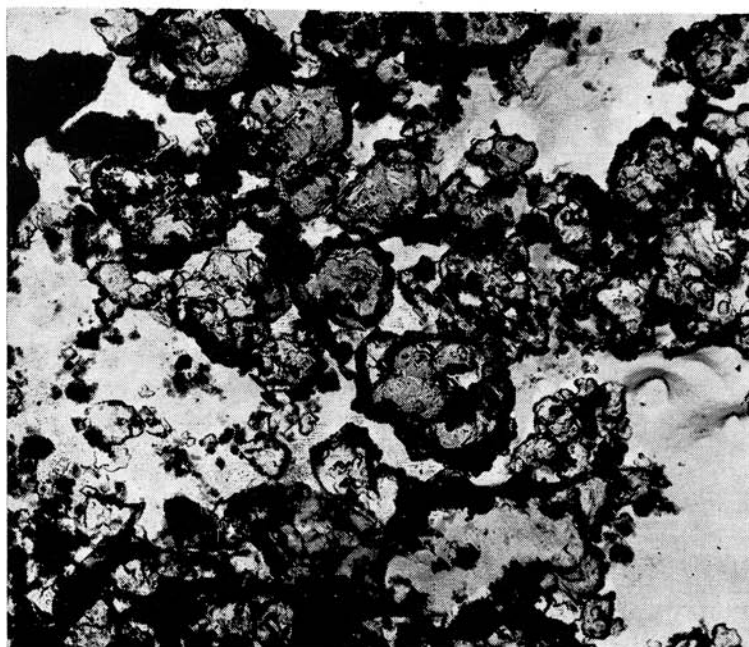


Abb. 3. Allophan (selektive Lösung, Abdruck, Elektronenmikroskop Tesla), 7000 \times vergrößert.

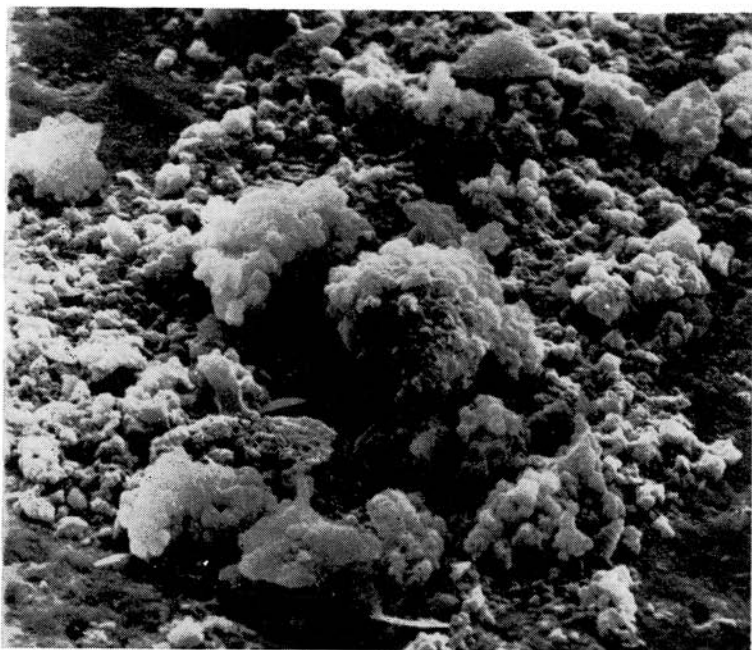


Abb. 4. Allophan (Elektronenmikroskop der Fa. JEOL), 5600 \times vergrößert.

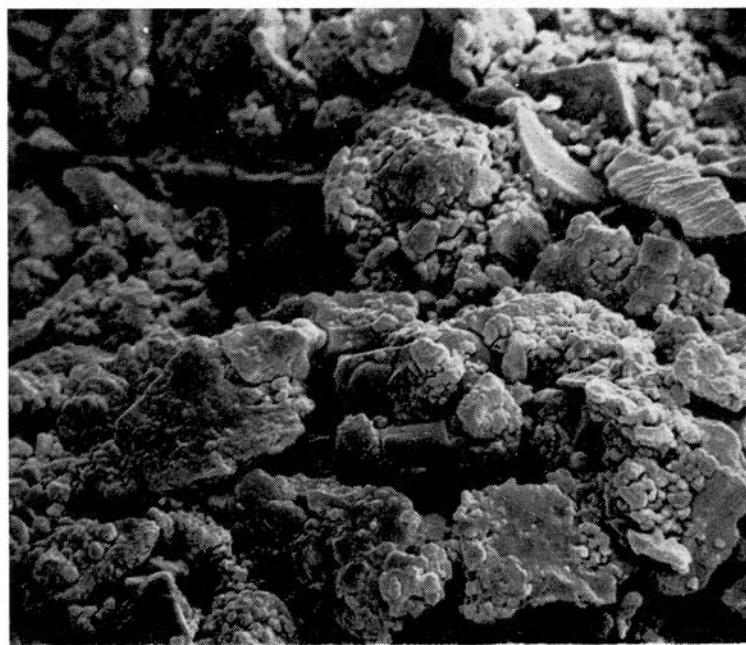


Abb. 5. Allophan (Stereoscan Cambridge) 9900 \times vergrößert.

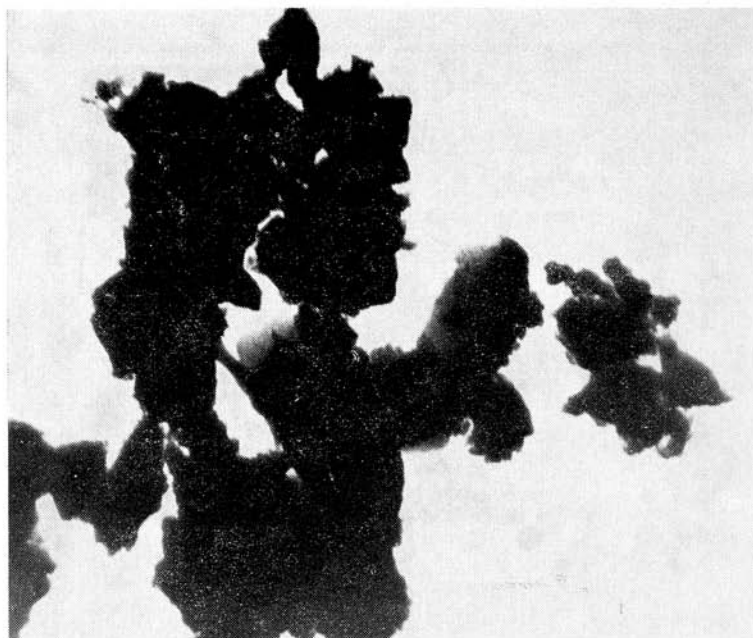


Abb. 6. Allophan nach dem hydrothermalen Prozess bei 100 °C (Suspension, Elektronenmikroskop Tesla), 10 800 \times vergrößert.

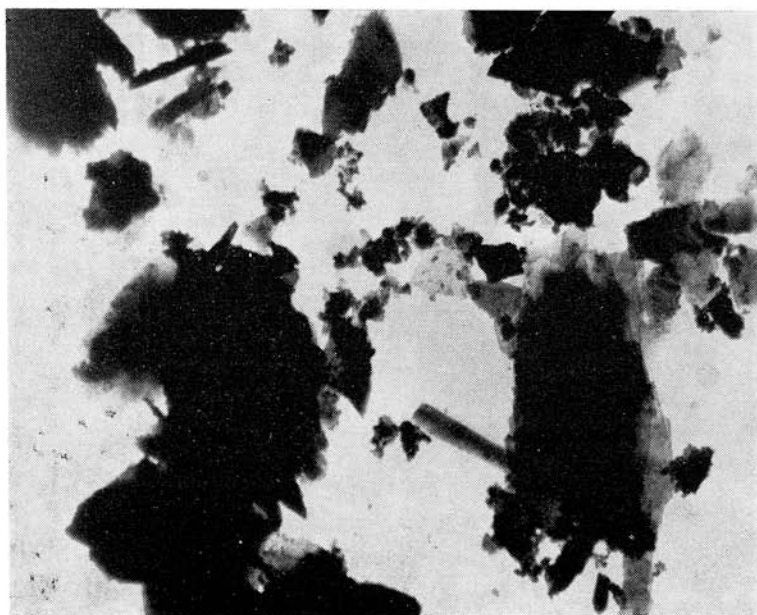


Abb. 7. Allophan nach dem hydrothermalen Prozess bei 200 °C (Suspension, Elektronenmikroskop Tesla), 10 800 \times vergrößert.

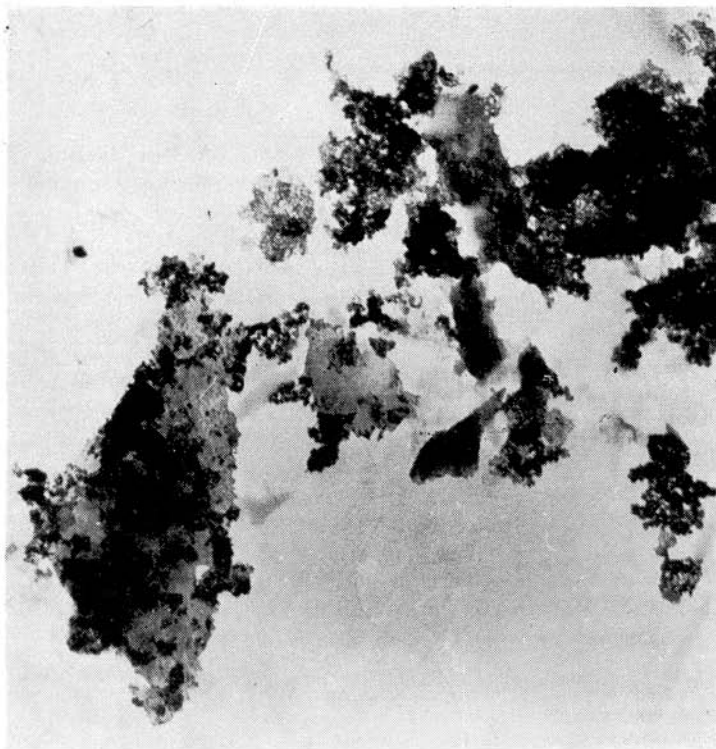


Abb. 8. Allophan nach dem hydrothermalen Prozess bei 200 °C (Suspension, Elektronenmikroskop Tesla), 10 800 X vergrößert.

entspricht. Die Ränder der Körner sind jedoch vielleicht etwas gegliederter und durchscheinender.

Markant trat der Einfluss der Temperatur des hydrothermalen Prozesses im Autoklav auf den Habitus der Reaktionsprodukte des Allophans bei 200 °C der Dauer von 7 Tagen in Erscheinung. Es kommt zum Zerfall, bzw. zur Umwandlung des Allophans zu Böhmit und der Kaolinitphase. In der Aufnahme mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop (Abb. 7) sind Schüppchen, welche offensichtlich der Kaolinitphase angehören zu sehen. Die aus verhältnismässig kleinen, abgerundeten aber markanten Gebilden bestehenden Zusammenballungen gehören Böhmit an. Die länglichen Plättchen und Stäbchen können näher nicht identifizierten Mineralen aus der ursprünglichen Probe angehören. In Abb. 8 ist klar die Porosität der unregelmässigen Teilchen des Reaktionsproduktes, deren mosaikartige Mikrostruktur und gelartiges Aussehen zu sehen.

Die Phasenveränderungen des Allophans unter hydrothermalen Bedingungen im Autoklav wurden auch mittels differentialthermischer Analyse verfolgt (Abb. 9).

Die DTA-Kurve des ursprünglichen Allophans (1) ist durch einen mächtigen einfachen verhältnismässig symmetrischen endothermen Ausschlag in einem breiten Temperaturintervall (mit dem Maximum bei 180 °C), innerhalb welches laufend aus dem Allophan Molekularwasser frei wird, charakterisiert. Ausdrucksvoll ist der exotherme

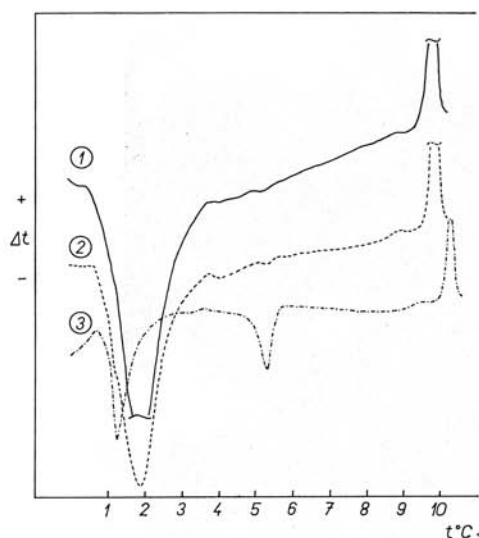


Abb. 9. DTA-Kurven des Allophans. Ursprünglicher Allophan (Kurve 1), nach dem hydrothermalen Prozess bei 100 °C (Kurve 2) und 200 °C (Kurve 3).

Ausschlag mit dem Maximum bei 1015 °C, welcher, ähnlich wie im Falle des Kaolinitis offensichtlich die Kristallisation des Mullits indiziert.

Die DTA-Kurve des Reaktionsproduktes von Allophan nach dem hydrothermalen Prozess bei 100 °C und 7 Tagen Dauer unterscheidet sich von der vorhergehenden nicht grundsätzlich (2).

Die DTA-Kurve des Reaktionsproduktes von Allophan nach der hydrothermalen Bearbeitung bei 200 °C und 7 Tagen Dauer hat ausser einem endothermen Ausschlag mit dem Maximum bei 125 °C einen weiteren endothermen Ausschlag mit dem Maximum bei einer Temperatur von 525 °C, welcher den Zerfall des Böhmit und der Kaolinitphase kennzeichnet. Der exotherme Ausschlag bei 1015 °C hängt offenkundig wieder mit der Kristallisation des Mullits zusammen (3).

Schluss

Aus den Ergebnissen des Einflusses hydrothermalen Bedingungen auf Allophan der Lokalität Pezinok resultiert, dass sich die Phasenzusammensetzung und die Morphologie des Ausgangsminerals markant verändert. Diese Tatsache zeugt davon, dass die Phasenveränderungen und die morphologischen Eigenschaften der Reaktionsprodukte des Autoklavierens Kriterien bei der Beurteilung der Stabilität des Allophans auch bei natürlichen Bedingungen sein könnten.

Die Entstehung des Böhmit kann mit jener Voraussetzung erklärt werden, dass ein Teil des Aluminium(III)-oxids aus dem Allophan frei wird, dass gegebenenfalls sich in der Probe noch ungebundenes Gel Aluminium(III)-oxids befindet, welches unter den hydrothermalen Bedingungen kristallisiert.

Bei Laborbedingungen war es somit möglich den Vorgang der Rekristallisation und der Umwandlung des Allophans zu illustrieren und festzustellen, unter welchen Bedingungen es zu einer solchen Umwandlung in der Natur kommen kann.

Für die Anfertigung der Aufnahmen am Stereoscan Cambridge danken die Verfasser Doz. Dr. Dipl.-Ing. Z. Š a u m a n und dessen Kollektiv vom Forschungsinstitut VÚSH in Brno.

Übersetzt von E. WALZEL

SCHRIFTTUM

- CLOOS, P. — HERBILLON, A. — ECHEVERRIA, J., 1968: Allophane-like synthetic silico-aluminas. Phosphate adsorption and availability. Internat. Congress of Soil Science (Adelaide) 9 th, Transactions, 2, S. 733—743.

- ČURCHOV, F. V. et al., 1964: V voprosu ob allofanach. *Izv. AN SSSR (Moskau)*, Nr. 4, S. 3–19.
- ESVARAN, H., 1972: Morphology of allophane, imogolite and halloysite. *Clay Minerals (Oxford—Edinburgh)*, 9, Nr. 3, S. 281–285.
- GRIM, R. E., 1968: *Clay Mineralogy*. 2. Auflage. New York. McGraw-Hill Book Company, 596 S.
- HARMAN, M., 1969: Die selektive Löslichkeit als neue Methode zur Identifizierung des Allophans unter dem Elektronenmikroskop. *Geol. zborn. Slov. akad. vied (Bratislava)*, 20, Nr. 1, S. 153–162.
- IIMURA, K., 1969: The chemical bonding of atoms in allophane. The „structural formula“ of allophane. *Proc. Internat. Clay Conference (Tokio)*, S. 161–172.
- KONTA, J., 1957: Jílové minerály Československa. *Nakl. ČSAV, Prag*, 319 S.
- KOTOV, N. V. — LEBEDEV, V. I. — TARLAKOV, JU. P., 1970: Smešannoslojnyje fazy kak produkty razrušeniya kaolinita i metagalluazita pri nagrevanii v gidrotermal'nykh uslovijach pod davlenijem. *Doklady AN SSSR (Moskau)*, 191, Nr. 4, S. 901–904.
- KUKOVSKIJ, E. G., 1969: Alternation processes in clay minerals. *Clay Minerals (Oxford—Edinburgh)*, 8, S. 234–237.
- MITCHELL, B. D. — FARMER, V. C. 1962: Amorphous clay minerals in some Scottish soil profiles. *Clay Minerals Bull. (London)*, 5 Nr. 28, S. 128–144.
- SÁLY, R. — MIHÁLIK, A., 1971: Výskyt alofánu a možnosti jeho určenia v niektorých pôdach stredného Slovenska. *Mineralia slovaca (Košice)*, 3, Nr. 10, S. 135–144.
- ŠTEVULA, L. — PETROVIČ, J. — KUBRANOVÁ, M., 1975: Sústava $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ za hydrotermálnych podmienok. I. Kremičito-hlinité sféroidy ako východiskové materiály. *Silikáty (Prag)*, 19, Nr. 2, S. 123–128.
- ŠTEVULA, L. — PETROVIČ, J. — KUBRANOVÁ, M. — ČORBA, J., 1976: Hydrotermálne premeny metahalozitu. *Mineralia slovaca (Košice)*, (in Druck).
- TAN, K. H. — PERKINS, H. F. — Mc CREERY, R. A., 1975: Amorphous and crystalline clays in volcanic ash soil of Indonesia and Costa Rica. *Soil Science (Baltimore)*, 119, Nr. 6, S. 431–440.
- WADA, K., 1967: A structural scheme of soil allophane. *Amer. Mineral. (Washington)*, 52, S. 690–708.

Zur Veröffentlichung empfohlen von I. HORVÁTH