Mischkristalle von Klinoptilolith-Heulandit und Harmotom-Phillipsit aus dem Basalt von Weitendorf, Steiermark

Von Thomas Armbruster, Marc Wenger und Thomas Kohler

Zusammenfassung

In den Zeolith führenden Hohlräumen des Basalts von Weitendorf (Steiermark) kommt ein komplex zusammengesetzter Klinoptilolith-Heulandit-Mischkristall der Zusammensetzung: $(Mg_{0.9}Ca_{1.4}Sr_{0.1}Ba_{0.3}K_{1.2}Na_{0.4})Al_{7.0}Si_{29.0}O_{72}.21H_2O$ [Raumgruppe C2/m, a=17.661(2), b=17.904(4), c=7.404(3), $\beta=116.37(3)$] gemeinsam mit einem K-reichen Harmotom $(Ba_{1.5}K_{1.0}Na_{0.1})Si_{12.1}Al_{3.8}O_{32}.x$ H_2O [Raumgruppe $P2_1/m,$ a=9.810(5), b=14.157(2), c=8.653(2), $\beta=124.51(4)$] und einem Ferrierit vor. Mit Ausnahme von dem bereits genauer untersuchten Ferrierit wird eine Neubearbeitung der seit langem von diesem Fundort bekannten Zeolithe vorgelegt.

Summary

In cavities of the zeolite-bearing basalt from Weitendorf (Styria, Austria) a clinoptilolite-heulandite solid solution of complex composition: $(Mg_{0.9}Ca_{1.4}Sr_{0.1}Ba_{0.3}K_{1.2}Na_{0.4})$ $Al_{7.0}Si_{29.0}$ $O_{72}.21H_2O$ [space group C2/m, a = 17.661(2), b = 17.904(4), c = 7.404(3), ß = 116.37(3)] occurs together with a K-rich harmotome $(Ba_{1.5}K_{1.0}Na_{0.1})Si_{12.1}Al_{3.8}O_{32}$.x H_2O [space group $P2_1$ /m, a = 9.810(5), b = 14.157(2), c = 8.653(2), ß = 124.51(4)] and ferrierite. Except ferrierit which has already been examined, new investigations of the zeolites known for a long time from this locality are presented.

Einleitung

Klinoptilolith und Heulandit sind monokline Zeolithmineralien mit großen sich kreuzenden röhrenartigen Hohlräumen. Diese Kanäle werden vorwiegend durch Na, K, Ca und H_2O besetzt. Der Ladungsausgleich für unterschiedliche Ionenkonzentrationen in den Röhren wird durch variable $Al \rightarrow Si$ -Substitution erreicht. Chemische Kriterien werden zur Unterscheidung von Klinoptilolith $(Na,K)_6(Al_6Si_{30}O_{72}).20H_2O$ und Heulandit $(Na,K)Ca_4(Al_9Si_{27}O_{72}).24H_2O$ herangezogen. Eine dieser Definitionen (Boles, 1972) besagt, daß im Klinoptilolith Si/Al > 4.0 sein muß, eine weitere Definition (Mason & Sand, 1960) fordert für Klinoptilolith (Na+K) > Ca. Die meisten Mineralien dieser Gruppe sind aber komplexe Mischkristalle, die nicht unbedingt beide Definitionen erfüllen.

Das große Interesse am Klinoptilolith-Heulandit in den letzten Jahren ist auf mehrere Faktoren zurückzuführen. Klinoptilolith ist einer der häufigsten und wegen seiner ausgezeichneten Kationenaustauscheigenschaften ökonomisch wichtigsten natürlichen Zeolithe (MUMPTON, 1988). Klinoptilolith wird einerseits für die Beseitigung von radioaktivem Cs und Sr aus radioaktiven Abfällen in der Atomindustrie verwendet, andererseits kann Ammonium aus landwirtschaftlichen Abwässern extrahiert werden. Weitere Anwendungen bestehen im Futterzusatz in der Viehzucht, der Absorption von organischen Schwefelverbindungen aus dem Erdöl und der Sauerstoffanreicherung in der Luft. Alle kommerziell interessanten Klinoptilolithvorkommen resultieren aus oberflächennahen vulkanogenen Sedimentgesteinen. Diese Materialien sind aber meistens mineralogisch als auch chemisch äußerst uneinheitlich und feinkristallin und daher für genaue strukturelle und chemisch-physikalische Untersuchungen unbrauchbar. Im Gegensatz dazu bilden Mineralien der Klinoptilolith-Heulanditgruppe in basaltischen Hohlräumen teilweise große Kristalle (Millimeter-Zentimeter-Bereich), die auch chemisch relativ homogen sind. Daher werden solche Proben bevorzugt für detaillierte kristallchemische Untersuchungen herangezogen (z. B. GALLI et al., 1983; ARMBRUSTER & GUNTER, 1991).

Die interessante Paragenese des Klinoptilolith-Heulandits von Weitendorf zusammen mit Ferrierit (ZIRKL, 1973; PASSAGLIA, 1978), einem Mg-reichen Zeolith der vereinfachten Zusammensetzung (K,Ca,Na)Mg₂(Al₆Si₃₀O₇₂).21H₂O, und einem Harmotom-Phillipsit-Mischkristall mit den ungefähren Endgliedern Ba₂Ca_{0.5}(Al₅Si₁₁O₃₂).12H₂O und K₂Ca_{1.5}Na_{0.4}(Al₆Si₁₀O₃₂).12H₂O (RINALDI et al., 1974) erweckte unser Interesse. Die Paragenese läßt für Klinoptilolith-Heulandit eine spezifische chemische Zusammensetzung (Mg- und Ba-reich) erwarten.

Derartige Klinoptilolith-Heulandit-Mischkristalle von Weitendorf wurden bereits von Sigmund (1922) auf Grund ihrer Kristallform und wegen des qualitativen Nachweises von "Kieselsäure" und Alkalien als Heulandit beschrieben, von Sigmund (1923), Machatschki (1926) sowie Heritsch (1937) kristallographisch ausführlich untersucht und später von Zirkl (1973) eher zum Klinoptilolith gestellt. Im Falle der Harmotom-Phillipsit-Mischkristalle liegen ebenfalls frühe Bestimmungen vor: Kalkharmotom = Phillipsit durch Sigmund (1924) bzw. Harmotom durch Machatschki (1926) und Heritsch (1936).

Probenbeschreibung

Bei einem Besuch des Basaltbruchs von Weitendorf (ALKER, 1972) zusammen mit Herrn Dr. W. Postl vom Landesmuseum Joanneum Graz im Frühsommer 1990 wurden mehrere Hohlraumauskleidungen aus dem shoshonitischen Vulkanit (HERITSCH, 1967) gesammelt. Weitere Proben wurden freundlicherweise vom Joanneum Graz zur Verfügung gestellt. Die Zeolithrasen (HÖLLER, 1965), deren Einzelkristalle selten die Größe von 1 mm überschreiten, sind in allen Fällen auf blaugrüne-grüne Überzüge aus Mineralien der Montmorillonit-Saponit-Gruppe aufgewachsen (z. B. Saponit nach HÖLLER, 1962). Auf demselben Handstück konnten mehrfach Klinoptilolith-Heulandit, Ferrierit und Harmotom-Phillipsit nachgewiesen werden. Vereinzelt sind auch Kalzitkristalle in die Rasen miteingewachsen. Ferrierit bildet im Basalt von Weitendorf immer die charakteristischen "Gamsbartaggregate", die bereits von ZIRKL (1973) beschrieben wurden (Abb. 1 und 2). Harmotom-Phillipsit kristallisiert in verschiedenen Zwillingstypen, wie sie z. B. von HENTSCHEL (1989) diskutiert werden. Die größte Formenvielfalt wird für Klinoptilolith-Heulandit beobachtet, wobei besonders häufig eine Stapelbildung von gegeneinander leicht verdrehten plattigen Individualkristallen zu bemerken ist (Abb. 3 und 4).

Abb. 1-6:

Rasterelektronenmikroskopische Fotografien der Zeolithe aus dem Basalt von Weitendorf, freundlicherweise von F. Zweili (Geologisches Institut der Universität Bern) aufgenommen.

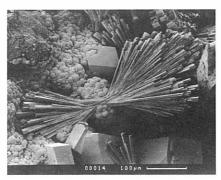




Abb. 1 Abb. 2

Abb. 1 und 2:

"Gamsbartähnliche" Garben von Ferrierit auf einem warzigen Untergrund, bestehend aus Tonmineralien; außerdem Klinoptilolith-Heulandit-Mischkristalle; stark angeätzter skalenoedrischer Kalzit ist in Abb. 1 am rechten Rand und am unteren Rand der Abb. 2 zu erkennen.



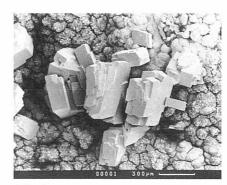
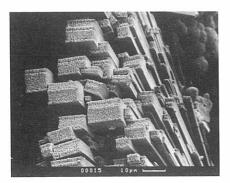


Abb. 3 Abb. 4

Abb. 3 und 4:

Stapelbildungen von leicht gegeneinander verdrehten Klinoptilolith-Heulandit-Mischkristallen auf warzigem Untergrund, bestehend aus Tonmineralien.



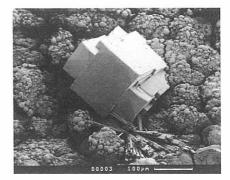


Abb. 5 Abb. 6

Abb. 5: Ausgefranste Endflächen der Ferrieritnadeln.

Abb. 6:

Klinoptilolith-Heulandit-Durchdringungszwilling neben Ferrieritgarben, auf Tonmineralien aufgewachsen.

Chemische Zusammensetzung

Über die Chemie des Ferrierits von Weitendorf haben bereits ZIRKL (1973) und PASSAGLIA (1978) berichtet. Diese Ergebnisse sind noch einmal in Tabelle 1 wiedergegeben. Zusätzlich wurden Elektronen-Mikrosondenanalysen am Klinoptilolith-Heulandit und am Harmotom-Phillipsit durchgeführt. Wie Tabelle 1 zeigt, handelt es sich beim Harmotom-Phillipsit um einen Mischkristall auf der Harmotomseite. Auffallend ist der geringe Ca-Gehalt in den Weitendorfer Proben, der sonst in den meisten Harmotom-reichen Kristallen deutlich höher ist (GOTTARDI & GALLI, 1985).

Der Klinoptilolith-Heulandit zeigt eine Zusammensetzung, die mit dem gleichzeitigen Auftreten zusammen mit Harmotom und Ferrierit zu verstehen ist. Einerseits zeigen die Klinoptilolithe-Heulandite Ba-Konzentrationen, andererseits auch erhebliche Mg-Anteile. Verwendet man die in der Einleitung zitierten Definitionen im engsten Sinne, so handelt es sich um einen Klinoptilolith. Solche Definitionen sind aber für komplex zusammengesetzte Klinoptilolithe-Heulandite mit Skepsis zu betrachten, da z. B. Mg und Ba in den strukturellen Käfigen nicht berücksichtigt werden. Zweiwertige Kationen in den Zeolithröhren sind aber charakteristisch für Heulandit. Um diesem Widerspruch aus dem Weg zu gehen, halten wir an der allgemeinen Bezeichnung Klinoptilolith-Heulandit-Mischkristall fest.

Der Wassergehalt der natürlichen Zeolithmineralien kann nicht aus dem Defizit von Mikrosonden-Analysensummen abgeschätzt werden. Solche Analysen werden im Hochvakuum durchgeführt, wobei bereits ein Teil des Wassers abgesaugt wird. Kristallstrukturuntersuchungen (ARMBRUSTER & WENGER, 1991) ergaben für einen vollständig hydratisierten Klinoptilolith-Heulandit von Weitendorf etwa 21 H₂O-Moleküle pro Formeleinheit.

Tabelle 1 Chemische Zusammensetzung und Gitterkonstanten der Zeolithe aus dem Basalt von Weiten-

Oxid	Klinoptilolith- Heulandit	Harmotom- Phillipsit	Ferrierit
SiO ₂	60.48	55.36	62.62
Al_2O_3	12.53	14.66	9.94
Fe_2O_3			0.58
MgO	1.19	0.0	2.61
CaO	2.65	0.0	5.78
SrO	0.30	0.0	0.18
BaO	1.62	17.99	Spuren
Na ₂ O	0.43	0.23	0.13
K ₂ O	2.02	3.69	1.13
Total	81.22	91.93	82.97
Klinoptilolith-He Harmotom-Philli	neln auf Sauerstoff normiert: ulandit: $(Mg_{0.9}Ca_{1.4}Sr_{0.1}Ba_{0.3}K_{1})$ posit: $(Ba_{1.5}K_{1.0}Na_{0.1})Si_{1.2.1}Al_{3.8}O_{3}$ $(Ca_{0.4}Mg_{1.9})Fe^{3+}_{0.2}Al_{5.7}Si_{30.2}O_{72}$	₂ .x H ₂ O 21.2 H ₂ O	H_2O
2000		einigungen korrigiert.	
Gitterkonstanten		einigungen Korrigiert.	
Gitterkonstanten a			
	[Å]	9.810(5) 14.157(2)	19.187(5) 14.161(5)

a	17.661(2)	9.810(5)	19.187(5)
b	17.904(4)	14.157(2)	14.161(5)
c	7.404(3)	8.653(2)	7.498(4)
ß	116.37 (3)	124.51 (4)	90

Röntgenographie

Einkristalluntersuchungen wurden am Harmotom-Phillipsit und Klinoptilolith-Heulandit mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Einkristalldiffraktometer (MoKα-Strahlung) durchgeführt. Die verfeinerten Gitterkonstanten sind ebenfalls in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Bemerkungen

Gitterkonstantenbestimmung und chemische Zusammensetzung für Harmotom-Phillipsit und Klinoptilolith-Heulandit wurden an ausgewählten Einkristallen (bzw. Zwillingen) durchgeführt. Auswahlkriterium war der Umstand, daß alle drei oben beschriebenen Zeolithe auf dem gleichen Handstück auftreten mußten. Für (K,Ca)-reiche Varietäten des Harmotoms (wie z. B. für das Vorkommen bei Weitendorf) ist auch der Name Wellsit gebräuchlich.

Auf Grund der komplexen Zusammensetzung der Mineralien der Klinoptilolith-Heulandit-Gruppe ist eine Unterscheidung mit Hilfe von Röntgenpulverdaten nicht möglich. Das Röntgenstreuverhalten und die strukturelle Verzerrung werden durch verschiedene Parameter beeinflußt: (a) das Si/Al-Verhältnis, (b) die Art und Konzentration der Kationen in den strukturellen Hohlräumen, (c) die Wasserkonzentration in den Kanalsystemen. Diese Parameter können, müssen aber nicht miteinander korrelieren. Zeolithminerale dieser Gruppe passen ihren Wassergehalt der Luftfeuchtigkeit der Umgebung an (ARMBRUSTER & GUNTER, 1991), was eine genaue Zuordnung zusätzlich erschwert.

Literatur

- ALKER, A., 1972: Der Basalt von Weitendorf. In: R. Metz: Zur Mineralogie und Geologie der Steiermark. 22. Sonderheft der Zeitschrift "Der Aufschluss", Vereinigung der Freunde der Mineralogie und Geologie (VFMG), 76–79.
- Armbruster, Th., und Gunter, M. E., 1991: Stepwise dehydration of a heulandite-clinoptilolite from Succor Creek, Oregon, U.S.A.: A single-crystal X-ray study at 100 K. Amer. Mineral., 76, 1872–1883.
- Armbruster, Th., und Wenger, M., 1991: Stufenweise Entwässerung des Klinoptiloliths-Heulandits von Weitendorf (Steiermark): Strukturuntersuchungen bei 100 K. Ber. Deutsch. Mineral. Ges., 1, 11.
- Boles, J. R., 1972: Composition, optical properties, cell dimensions, and the thermal stability of some heulandite group zeolites. Amer. Mineral., 57, 1452–1493.
- Galli, E., Gottardi, G., Mayer, H., Preisinger, A., und Passaglia, E., 1983: The structure of a potassium-exchanged heulandite at 293, 373 and 593 K. Acta Crystallogr., B 39, 189–197.
- GOTTARDI, G., und GALLI, E., 1985: Natural Zeolites. Springer Verlag, Berlin, 409 Seiten.
- HENTSCHEL, G., 1989: Zur Vielgestaltigkeit des Phillipsits. Aufschluß, 40, 153-164.
- Heritsch, H., 1936: Kristallographische Notizen über Aragonit und Harmotom von Weitendorf. Zbl. Min. Geol. Paläont., Abt. A, 33–38.
- Heritsch, H., 1937: Beitrag zur Kristallographie einiger ostalpiner Minerale. Zbl. Min. Geol. Paläont., Abt. A, 257–262.
- HERITSCH, H., 1967: Eine chemische Analyse des Basalts (Shoshonites) von Weitendorf, südlich von Graz, Steiermark. Anz. Österr. Akad. Wiss. math.-nat. Kl., 104, 223–226.
- Höller, H., 1962: Untersuchungen an den Hohlraumauskleidungen des Weitendorfer Basalts. Anz. Österr. Akad. Wiss. math.-nat. Kl., 99, 145–148.
- HÖLLER, H., 1965: Über Zeolithbildung in zersetzten vulkanischen Gesteinen und Tuffen der Steiermark. Anz. Österr. Akad. Wiss. math.-nat. Kl., 102, 320–323.
- MACHATSCHKI, F., 1926: Ein Harmotomvorkommen in Steiermark. Zbl. Min. Geol. Paläont., Abt. A, 115–119.
- MASON, B., und SAND, L. B., 1960: Clinoptilolite from Patagonia: The relationship between clinoptilolite and heulandite. Amer. Mineral., 45, 341–350.
- Mumpton, F. A., 1988: Development of uses for natural zeolites: a critical commentary. In: D. Kallo and H. S. Sherry (Ed.) Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, 333–365, Akademiai Kiado, Budapest.
- PASSAGLIA, E., 1978: New data on Ferrierite from Weitendorf near Wildon, Styria, Austria. Mitt. Abt. Miner. Landesmuseum Joanneum, 46, 3–4.
- RINALDI, R., PLUTH, J. J., and SMITH, J. V., 1974: Zeolites of the phillipsite family. Refinement of the crystal structures of phillipsite and harmotome. Acta. Crystallogr., B 30, 2426–2433.
- SIGMUND, A., 1922: Halbopal, Natrolith und Heulandit im Basalt von Weitendorf (Steiermark). Zbl. Min. Geol. Paläont., Abt. A, 289–292.
- SIGMUND, A., 1923: Neuer Beitrag zur Kenntnis des Basalts von Weitendorf (Steiermark) und der Minerale in seinen Hohlräumen. Mitt. naturwiss. Ver. Steiermark, 59, 75–87.
- SIGMUND, A., 1924: Neue Mineralfunde in der Steiermark. Mitt. naturwiss. Ver. Steiermark, 60, 7–11.
 SMYTH, J. R., SPAID, A. T., and BISH, D. L., 1990: Crystal structures of a natural and a Cs-exchanged clinoptilolite. Amer. Mineral., 75, 522–528.
- ZIRKL, E. J., 1973: Ferrierit im Basalt von Weitendorf, Steiermark. N. Jb. Miner. Mh., 524-528.

Anschrift der Verfasser:

Prof. Dr. Thomas Armbruster, Marc Wenger und Thomas Kohler Laboratorium für chemische und mineralogische Kristallographie Universität Bern Freiestraße 3 CH-3012 Bern, Schweiz

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Mitteilungen der Abteilung für Mineralogie am Landesmuseum Joanneum

Jahr/Year: 1991

Band/Volume: 59

Autor(en)/Author(s): Armbruster Thomas, Wenger Marc, Kohler Thomas

Artikel/Article: Mischkristalle von Klinoptilolith-Heulandit und Harmotom-Phillipsit aus dem Basalt von Weitendorf, Steiermark 13-18