

VERWENDUNG, VORKOMMEN UND EXPERIMENTE ZUR BILDUNG VON ZEOLITHEN

von

Ulrike Wirsching +)

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft

am 20. Mai 1985

Einleitung

1756 macht Cronstedt auf ein neues Mineral aufmerksam und gibt ihm den Namen Zeolith. Bereits 1958 entdeckt H. Eichhorn die Eigenschaft des Kationenaustausches. 1945 zeigt R.M. Barrer die Verwendung dehydrierter Zeolithe als Molekularsieve auf. Durch diese Eigenschaften zeichnet sich eine Vielzahl von Verwendungsmöglichkeiten der Zeolithe ab.

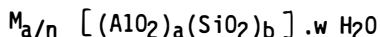
Das große "aber" ist jedoch, daß seit ihrer Entdeckung Zeolithe vor allem als Hohlraumfüllungen vulkanischer Gesteine beschrieben werden. Vereinzelt Hinweise, daß Zeolithe auch in Sedimenten vorkommen (z.B. Murray, Renard, 1891), werden nicht wichtig genommen. Aus diesem Grund sind in den vierziger Jahren keine abbauwürdigen Zeolithvorkommen bekannt, und dieser "Mangel" führt zur Zeolithsynthese. Derzeit kennt man bereits über 150 synthetische Zeolithe, von denen aber nur Zeolith A, X, Y, L, Omega, Zeolon, ZSM-5, F und W von kommerzieller Bedeutung sind.

Ab 1950 wird jedoch die Suche nach abbauwürdigen Zeolithvorkommen sedimentärer Entstehung intensiviert, wodurch viele derartige Vorkommen gefunden werden. Heute schätzt man allein die in Amerika vorhandenen abbauwürdigen Zeolithgesteine auf 10 Trillionen Tonnen. Es sind etwa 40 verschiedene natürliche Zeolithe zur Zeit bekannt, von denen aber nur einige im Hinblick auf Verwendung von Interesse sind: Klinoptilolith, Mordenit, Erionit, Chabasit und Phillipsit.

Definition der Zeolithe

Zeolithe sind wasserhaltige Alumosilikate mit Gerüststruktur, die als Gegenkationen vor allem Na^+ , K^+ bzw. Ca^{2+} enthalten.

Die allgemeine Strukturformel der Zeolithe lautet:



dabei sind M: Gegenkationen, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , seltener Li^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} ;

n: die Wertigkeit der Gegenkationen;

$b/a \geq 1$; in natürlichen Zeolithen erreicht dieses Verhältnis maximal den Wert von 5.

Somit sind die Zeolithe in chemischer Hinsicht charakterisiert durch:

Gehalt an Gegenkationen, $\text{M}/(\text{M} + \text{Al} + \text{Si})$,

Alkali/Erdalkali-Verhältnis,

Alkali/Alkali-Verhältnis,

Silizium/Aluminium-Verhältnis,

Wassergehalt, $\text{H}_2\text{O}/(\text{Al} + \text{Si})$.

+) Anschrift des Verfassers:

Doz. Dr. Ulrike Wirsching

Technische Universität Graz, Institut für Technische Geologie, Petrographie
und Mineralogie

Rechbauerstraße 12, A-8010 Graz

Diese chemischen Kennwerte der Zeolithe deuten auf eine große Variationsbreite des Chemismus hin und geben darüberhinaus Hinweise, welche Faktoren bei ihrer Bildung - in der Natur oder im Experiment - von Bedeutung sind.

Die Gerüststruktur der Zeolithe ist dadurch gekennzeichnet und ausgezeichnet, daß sie nicht nur Hohlräume sondern vor allem Kanäle aufweist, die die H_2O -Moleküle und die Gegenkationen enthalten.

Aus dieser Struktur resultieren die interessanten und technisch wichtigen Eigenschaften:

- Reversible Dehydratation,
- Ionenaustausch,
- große spezifische Oberfläche.

Die 4. wichtige Eigenschaft, die Adsorptionsfähigkeit dehydrierter Zeolithe und damit die Verwendung der Zeolithe als Molekularsiebe wird bestimmt durch (1) den Durchmesser der Kanäle, (2) die Art und die Lage der Gegenkationen, (3) die negative Ladung des Si-Al-Gerüsts, die wiederum vom Si/Al-Verhältnis des Gerüsts abhängt. Diese Parameter bestimmen die Adsorption im Hinblick auf die Größe und im Hinblick auf die Polarität bzw. Polarisierbarkeit des zu adsorbierenden Moleküls. Es gibt somit eine Trennung durch Siebeffekt und eine Trennung durch Selektivität.

Bei den Alumosilikaten mit Gerüststruktur sind die Zeolithe die größte Mineralgruppe. Man kennt bisher über 35 verschiedene Gerüste. Eine Möglichkeit der Einteilung erfolgt anhand sog. sekundärer Bildungseinheiten, wobei die primären Bildungseinheiten die SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder sind (Meier, 1968).

Verwendung von Zeolithen

Aus der Vielzahl der Verwendungsmöglichkeiten der natürlichen und künstlichen Zeolithe sollen hier nur einige Beispiele angegeben werden, geordnet nach den Eigenschaften, auf denen sie beruhen (vgl. Breck, 1974; Mumpton, 1983; Munson, Sheppard, 1974; Pond, Mumpton, 1984; Townsend, 1980).

Ionenaustausch

- Entfernung von Ammoniumionen aus Abwässern:
Klinoptilolith,
Zeolith F und W;
- Entfernung von Schwermetallionen aus Abwässern:
Klinoptilolith, Chabasit,
Zeolith Na-A;
- Entfernung von radioaktivem Cs^{137} und Sr^{90} :
Klinoptilolith, Mordenit,
in Chabasit und Phillipsit umgewandelte Tuffe,
Zeolith Linde AW-500;
Von den natürlichen Zeolithen zeigt vor allem Klinoptilolith eine große selektive Aufnahme dieser Ionen;
- Als Weichmacher in Waschmitteln:
Faujasit,
Zeolith A (Entfernung von Ca^{2+}),
Zeolith X (Entfernung von Mg^{2+});
In diesem Fall werden vor allem die künstlichen Zeolithe eingesetzt.
Sie ersetzen zu einem hohen Anteil das bisher verwendete Natriumtripolyphosphat, das ein wichtiger Verursacher der Eutrophierung der Gewässer ist. Dieser Einsatz der Zeolithe in Waschmitteln ist ein gutes Beispiel dafür, daß noch andere Faktoren bei der Verwendung eine Rolle spielen. Im Fall der Waschmittel wird nicht nur gefordert, daß die Zeolithe Calcium bzw. Magnesium aufnehmen, sondern daß sie auch eine rein weiße Farbe aufweisen und vor allem als Kristalle mit abgestumpften Ecken und Kanten vorliegen, so daß keine Beschädigung des Gewebes verursacht werden kann.

- Zur Bodenverbesserung:
In diesem Fall werden hauptsächlich natürliche Zeolithe bzw. Gesteine mit hohem Zeolithgehalt eingesetzt, allein oder zusammen mit chemischen Düngemitteln. Sie bewirken eine allmähliche Abgabe von Ammonium und Kalium sowie von Spurenelementen an den Boden.

Adsorption

- Trocknung von Gasen:
Zeolith A, X, Alpha;
- Gewinnung von Sonnenenergie:
Zeolithe (Klinoptilolith, Chabasit) sind zusammen mit Wasserdampf ein ideales Festkörper-Gasadsorptionskühlsystem, da sie nahezu nicht-lineare Adsorptionsisotherme aufweisen, d.h. die Aufnahme bzw. Abgabe von Wasserdampf ist fast unabhängig vom H₂O-Dampfdruck;
- Reinigung von Gasen:
Ca-Chabasit: CO₂, H₂S aus der Luft;
Erionit, Zeolith L, Omega, A CO₂;
Zeolith A : CO, CO₂;
Mordenit, Chabasit, Erionit : Stickoxide;
Klinoptilolith, Mordenit : SO₂;
Welcher Zeolith im einzelnen verwendet werden kann, hängt von den Temperaturbedingungen ab, unter denen die Adsorption zu erfolgen hat und von der Aggressivität des Gases. Allgemein gilt, daß ein Zeolith umso beständiger ist, je höher sein Si/Al-Verhältnis.
- Trennung von Sauerstoff und Stickstoff der Luft:
Klinoptilolith, Mordenit, Chabasit;
- Selektive Adsorption von Kohlenwasserstoffen.

Spezifische Oberfläche

Zeolithe sind gute Katalysatoren bzw. Katalysatorträger. Eine wichtige Rolle spielen sie bei der Katalyse von Kohlenwasserstoff-Reaktionen. Diese Anwendung stellt inzwischen einen eigenen Forschungs- und Anwendungsbereich innerhalb der Zeolithforschung dar. Weiters werden sie bei der Katalyse anorganischer Reaktionen eingesetzt.

Weitere Verwendungsmöglichkeiten

- Zeolithisierte Tuffe als Bausteine;
Diese Verwendung hat bereits eine jahrtausendalte Geschichte;
- Zeolithisierte Tuffe (Chabasit und Phillipsit bzw. Klinoptilolith) werden als hydraulische Zuschlagstoffe für Zement verwendet (z.B. Rheinländischer Traß);
- Zeolithisierte Tuffe können wie Perlit gebläht und als Leichtzuschlag eingesetzt werden;
- Als Füller in Papier;
In der Viehzucht als Zusatz zu Futter bzw. Medikamenten.

Zukünftige Anwendungsgebiete

- Hydrophobe Adsorber:
Die Adsorption von polaren Molekülen hängt von der Ladung des Gerüsts und damit vom Si/Al-Verhältnis ab. Je größer dieses Verhältnis ist, umso geringer ist die Selektivität für polare Moleküle, wie H₂O.
Al-arme bis -freie Zeolithe können auf zwei Wegen hergestellt werden:
(1) Dealuminisierung von synthetischem Mordenit durch Säurebehandlung.
Das SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis steigt von 10 auf 100, die H₂O-Adsorption sinkt dadurch von 12 % auf nahezu 0 Gew.-%, d.h. der Zeolith ist hydrophob.
(2) Synthese von "Zeolithen", die nur aus SiO₂ bestehen, die jedoch wie Zeolithe Kanalsysteme haben, worin bis zu 0,6 nm große Moleküle adsorbiert werden können.

- Gasaufbewahrung:
 - CH₄, Ar, Kr in Cancrinit und Sodalith;
 - H₂ in Cs-A;
 - He in Na-Li-Cs-A.
- Träger aggressiver Chemikalien.

Vorkommen von Zeolithen

Die Zeolithe sind auch von der Art ihres Auftretens her gesehen eine sehr interessante Mineralgruppe, da sie unter sehr verschiedenen Bedingungen entstehen können. Dementsprechend schwierig ist eine Einteilung der Zeolithvorkommen.

Nach Iijima (1980) können die Zeolithvorkommen aufgrund ihrer Entstehung folgendermaßen gegliedert werden:

- A) Zeolithvorkommen, die sich bei erhöhten Temperaturen bilden.
 - 1) Primärmagmatische Bildung,
 - 2) Kontaktmetamorphe Bildung,
 - 3) Hydrothermale Bildung,
 - 4) Diagenetische bis metamorphe Bildung.
- B) Zeolithvorkommen, die sich an oder nahe der Oberfläche bilden.
 - 5) Durch zirkulierende Grundwässer,
 - 6) Durch Verwitterung,
 - 7) Durch Umwandlungsreaktionen in Alkali-reichen Seen.
- C) Zeolithvorkommen, die bei niedrigen Temperaturen entstehen.
 - 8) Im marinen Milieu.
- D) Zeolithe, die in Impakt-Kratern auftreten.

Aus dieser Gliederung geht hervor, daß man die meisten Arten der Zeolithentstehung (bis auf A 1, 2 und D) auf die Reaktion eines Ausgangsmaterials mit einer Lösung bei allerdings sehr unterschiedlichen Temperaturen zurückführen kann. Auch Kluffüllungen gehen letztlich auf eine derartige Reaktion zurück.

Es ergibt sich somit die Frage, welches die wichtigsten Ausgangssubstanzen für eine Zeolithbildung durch Umwandlung sind. Aufgrund der Nautbeobachtung sind es:

- Gesteinsgläser: Rhyolithglas, Phonolithglas, Basaltglas;
- Feldspäte;
- Feldspatvertreter: Nephelin, Leuzit;
- Tonminerale (vor allem schlecht kristallisierte);
- Gele.

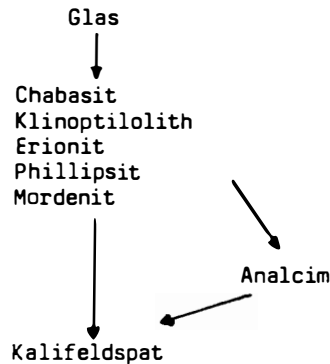
Nach Hay (1978) werden die Zeolithvorkommen, die durch Umwandlung eines abgelagerten Ausgangsmaterials gebildet werden, aufgrund des Milieus oder des hydrologischen Systems, in dem sie entstanden sind, gegliedert:

- 1) Zeolithbildung in Alkali-reichen Seen.
 - Diese Zeolithvorkommen sind durch eine laterale zonare Verteilung charakterisiert:



- Zone A: Alkali-reiche Zeolithe ohne Analcim,
- Zone B: Analcim,
- Zone C: Feldspat.

Die Bildung der lateralen zonaren Verteilung wird auf einen chemischen Gradienten zurückgeführt (Iijima, 1980), wobei folgende schematische Reaktionsabfolge angenommen wird (Surdam, Sheppard, 1978):

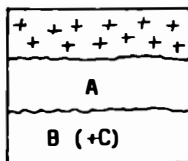


Darüberhinaus beobachtet man einen Zusammenhang zwischen dem Alter der Ablagerungen in den Seen und der Art der auftretenden Zeolithe. Es ist festzustellen, daß die Summe aus Klinoptilolith + Phillipsit + Erionit + Chabasit mit zunehmendem Alter des Vorkommens abnimmt, während der Gehalt an Analcim zunimmt (Hay, 1966).

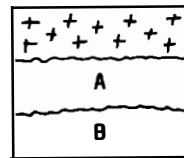
Beispiele für derart entstandene Vorkommen sind Lake Magadi, Kenya; Lake Tecopa, Kalifornien; Big Sandy Formation, Arizona; Bowie, Arizona.

- 2) Zeolithbildung in Alkali-reichen Böden.
In diesem Fall ist eine vertikale zonare Verteilung zu beobachten, wobei über dem frischen Ausgangsmaterial eine Zone liegt, die Alkali-reiche Zeolithe, aber keinen Analcim enthält. Als Beispiel sei Olduvai Gorge, Tanzania, angeführt.
- 3) Zeolithbildung in Tiefsee-Sedimenten.
Diese Vorkommen zeigen keine zonare Verteilung. Es treten vor allem Zeolithe der Zone A auf, wobei am häufigsten Phillipsit oder Klinoptilolith beobachtet werden.
- 4) Zeolithbildung in einem offenen hydrologischen System.
Zeolithvorkommen dieser Entstehungsart sind durch eine vertikale zonare Verteilung charakterisiert, die einem chemischen Gradienten der einwirkenden Lösung zugeschrieben wird. In Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial werden verschiedene Mineralabfolgen beobachtet.

a) SiO₂-reich



b) SiO₂-arm



Die Zeolithvorkommen in Italien zwischen Rom und Neapel sowie die im Laacher Vulkangebiet werden der Einwirkung zirkulierender Grundwässer zugeordnet.

- 5) Zeolithbildung durch hydrothermale Umwandlung.
Diese Zeolithvorkommen zeigen eine vertikale zonare Verteilung, die von einem Temperaturgradienten abhängt, wobei mit zunehmender Tiefe, d.h. mit zunehmender Temperatur immer H₂O-ärmere Zeolithe auftreten.

Ein Beispiel einer hydrothermalen Umwandlung eines SiO_2 -reichen Ausgangsmaterials in Zeolithe mit zonarer Abfolge ist Wairakei, Neuseeland. Dort findet man mit zunehmender Tiefe, also mit zunehmender Temperatur, Montmorillonit / Mordenit / Wairakit / Albit / Adular (Coombs, et al., 1959).

Ein Beispiel für eine hydrothermale Umwandlung eines SiO_2 -armen Ausgangsmaterials ist in Island gegeben (Kristmannsdottir, Tomasson, 1978). Es werden fünf Zonen unterschieden, die durch verschiedene Zeolithe charakterisiert sind. Dabei zeigt sich, daß es ausgesprochene Niedrigtemperatur-Zeolithe gibt, wie z.B. Chabasit und Levyn, solche, die für hohe Temperaturen charakteristisch sind, wie z.B. Wairakit, und viele, die sich über einen mehr oder weniger breiten Temperaturbereich bei mittleren Temperaturen bilden. Darüberhinaus ist auch zu erkennen, daß es Zeolithe gibt, die nahezu Temperatur-unabhängig sind, wie Analcim.

Die chemisch sehr unterschiedlichen Zeolithe, die in einem durch hydrothermale Lösungen entstandenen Vorkommen auftreten, lassen aber vermuten, daß neben einem Temperaturgradienten auch ein chemischer Gradient eine Rolle spielen sollte.

Weitere hydrothermal entstandene Vorkommen sind im Yellowstone Nationalpark, Wyoming; Onikobe, Japan.

6) Zeolithbildung durch Diagenese.

Es wird eine vertikale zonare Verteilung beobachtet, wobei an der Oberfläche unverändertes Ausgangsmaterial vorliegt, mit zunehmender Tiefe eine Zone mit Alkali-reichen Zeolithen (aber ohne Analcim) folgt, dann eine Zone, die durch Analcim charakterisiert ist, und schließlich eine Feldspat-haltige Zone.

Vergleicht man diese verschiedenen Entstehungsarten der Zeolithe, so ist festzustellen, daß es zwischen einigen Entstehungsarten Übergänge geben kann, wodurch eine eindeutige Zuordnung nicht immer möglich ist.

Unter diesen Zeolithvorkommen, die durch Umwandlung entstanden sind, sind auch die technisch wichtigen, abbauwürdigen Vorkommen. Die meisten sind entweder in Alkali-reichen Seen, im offenen hydrologischen System oder durch hydrothermale Umwandlung entstanden.

Experimente zur Bildung von Zeolithen

Aus den bisher beschriebenen Naturbeobachtungen ist abzuleiten, daß

- die mineralogische und chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials,
- die Temperatur und
- das Alter des Vorkommens

einen Einfluß darauf haben, welcher Zeolith gebildet wird, bzw. welcher Zeolith heute anzufinden ist. Der letzte Faktor deutet darauf hin, daß einige Zeolithe als metastabile Übergangsphasen auftreten können, die sich dann im Laufe der Zeit in stabilere Phasen umwandeln.

Wenn man außerdem berücksichtigt,

- daß aus einem Ausgangsmaterial verschiedene Zeolithe entstehen können,
- daß ein bestimmter Zeolith sich aus sehr unterschiedlichen Ausgangssubstanzen bilden kann,
- daß Umwandlungsprodukt und Ausgangsmaterial einen unterschiedlichen Chemismus aufweisen können,

dann folgt daraus, daß nicht nur die Zusammensetzung der einwirkenden Lösung ein weiterer Faktor sein muß, sondern daß vor allem auch die Umwandlung in einem offenen System, wodurch ein Stofftransport und damit ein Stoffaustausch ermöglicht wird, ein wesentlicher Faktor ist.

Weitere wichtige Beobachtungen in der Natur sind:

- die zonare Verteilung der Zeolithe sowohl in vertikaler als auch horizontaler Richtung und
- das Auftreten unterschiedlicher Umwandlungsstadien innerhalb eines Umwandlungsgebietes.

Diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß nicht nur ein Temperaturgradient, sondern auch ein chemischer Gradient die Zeolithbildung beeinflußt, d.h. daß an verschiedenen Stellen die einwirkende Lösung eine unterschiedliche Zusammensetzung hat.

Als Ursache für einen chemischen Gradienten kann man sich mehrere Möglichkeiten überlegen: Einerseits die Veränderung der Lösung durch Eindampfen bei einer Umwandlung in Alkali-reichen Seen, andererseits durch die Umwandlung in einem offenen System, wo die Möglichkeit von Stofftransport, also sowohl von Stoffzufuhr als auch Stoffabfuhr, gegeben ist. Der chemische Gradient bildet sich in diesem Fall dadurch aus, daß die Lösung, die durch das Gestein wandert, sich ständig durch die Reaktion mit dem Gestein und durch die verschiedenen Mineralneubildungen verändert.

Bezieht man die anfangs genannten chemischen Kennwerte der Zeolithe in die Überlegungen mit ein, so ergeben sich theoretisch folgende Zusammenhänge zwischen Art und Zusammensetzung des gebildeten Zeolithes einerseits und den Faktoren, die die Zeolithbildung beeinflussen, andererseits:

CHEMISCHE KENNWERTE DER ZEOLITHE	FAKTOREN BEI DER ZEOLITHBILDUNG
Gehalt an Alkalien und Erdalkalien $M/(M + Al + Si)$	Chemismus und Konzentration der einwirkenden Lösung
Alkali/Erdalkali-Verhältnis	Chemismus der Ausgangssubstanz
Alkali/Alkali-Verhältnis	Chemismus und Konzentration der einwirkenden Lösung
Si/Al-Verhältnis	Chemismus der Ausgangssubstanz
Wassergehalt ($H_2O/(Al + Si)$)	Temperatur

Die Auswirkungen der Reaktionszeit sowie der Einfluß des offenen Systems auf die Art des gebildeten Zeolithes sind rein theoretisch weniger leicht vorauszusagen.

Ziel der Experimente

Das Ziel der experimentellen Untersuchungen ist es, festzustellen, wie sich die einzelnen Faktoren auf die Zeolithbildung auswirken.

Will man die Ergebnisse der Experimente auf die Natur übertragen, so müssen die Versuchsbedingungen möglichst naturnahe sein:

Als Ausgangsmaterialien sind natürliche Substanzen zu verwenden (Gesteinsgläser, Feldspäte, Feldspatvertreter).

Die Versuchstemperaturen liegen zwischen 50° und 250° C.

Die Lösungen sollten wenigstens im Hinblick auf die Konzentration an Alkalien und Erdalkalien natürlichen Lösungen entsprechen. Bei hydrothermalen Lösungen sind 1500 ppm Na^+ , was einer etwa 0,06 n Natriumlösung entspricht, keine Seltenheit. Die Lösungen in alkalischen salinen Seen sind dagegen wesentlich höher konzentriert, die Natriumkonzentration reicht bis zu 100.000 ppm. Man muß jedoch beachten, daß die in den Experimenten verwendeten Alkalihydroxid- bzw. Alkalichlorid-Lösungen sehr einfache Lösungen im Vergleich zu natürlichen Lösungen sind.

Eine Reaktion im geschlossenen System entspricht der Reaktion in einer geschlossenen Bombe über eine bestimmte Zeitspanne.

Eine Umwandlung im offenen System kann dadurch simuliert werden, daß nach einer bestimmten Reaktionszeit die Lösung abfiltriert und durch neue Lösung ersetzt wird.

Um die Auswirkungen eines chemischen Gradienten zu untersuchen, wurden mehrere Bomben sozusagen in Serie geschaltet, d.h. die Reaktionslösung der Bombe I wurde als einwirkende Lösung in der Bombe II verwendet usw. Auf diese Weise kann festgestellt werden, ob und wie eine sich durch die Reaktion mit dem Gestein verändernde Lösung die Zeolithbildung beeinflusst.

Im folgenden soll anhand von Experimenten, die die Zeolithbildung unter dem Einfluß temperierter Lösungen simulieren, der Einfluß der verschiedenen Faktoren gezeigt werden. Die einwirkenden Lösungen waren niedrig konzentriert, so daß sie mit zirkulierenden Grundwässern bzw. mit hydrothermalen Lösungen vergleichbar sind (vgl. Höller, Wirsching, 1978; Höller et al., 1974; Wirsching, 1975, 1976, 1979, 1981).

Ergebnisse der Experimente im geschlossenen System

Die Zeolithbildung bei der experimentellen Umwandlung von Nephelin, Basaltglas, Phonolithglas und Rhyolithglas unter dem Einfluß verschiedener Lösungen bei unterschiedlichen Temperaturen im geschlossenen System ist in Tabelle 1-3 dargestellt.

Es zeigen sich bei einer Umwandlung im geschlossenen System folgende Ergebnisse:

1. Die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials beeinflusst die Geschwindigkeit der Zeolithbildung: je höher der SiO_2 -Gehalt, umso längere Reaktionszeiten sind für die Zeolithbildung bei gegebenen Bedingungen notwendig (vgl. Tab. 2 und Tab. 3). Dies gilt jedoch nur für schwach konzentrierte einwirkende Lösungen.
2. Das Ausgangsmaterial beeinflusst, welcher Zeolith im Hinblick auf das Si/Al-Verhältnis gebildet wird:
Thomsonit (Si/Al etwa 1) bildet sich nur aus Nephelin,
Mordenit (Si/Al etwa 5) bildet sich nur aus Rhyolithglas,
Chabasit (Si/Al 1,6 - 3, gelegentlich darüber) und Phillipsit (Si/Al 1,3 - 2,2 und darüber) sind am häufigsten als Umwandlungsprodukt von Basaltglas und Phonolithglas zu beobachten.
3. Das Ausgangsmaterial kann auch einen Einfluß darauf haben, welcher Zeolith im Hinblick auf die Gegenkationen gebildet wird. Dies gilt vor allem dann, wenn es sich um z.B. Na-reiche Substanzen wie Nephelin aber auch Basalt- oder Phonolithglas handelt. In diesem Fall reicht der Na-Gehalt des Ausgangsmaterials aus, um selbst unter der Einwirkung Na-freier Lösungen die Bildung von nur oder überwiegend Analcim zu verursachen.
4. Bei Alkali- bzw. Erdalkali-reichen Ausgangssubstanzen ist daher auch das Mengenverhältnis Ausgangssubstanz/Lösung als Faktor zu berücksichtigen.
5. Die einwirkenden Lösungen beeinflussen die Zeolithbildung im Hinblick auf den Alkali- bzw. Erdalkaligehalt. Dieser Einfluß ist aber im geschlossenen System bei der Einwirkung schwach konzentrierter Lösungen nicht sehr groß, wie die Bildung von Chabasit und Phillipsit aus Basaltglas und Phonolithglas bei der Reaktion mit verschiedenen Lösungen zeigt. Man muß jedoch auch bedenken, daß gerade diese Zeilithe in ihren Gegenkationen sehr variabel sind.
6. Aus Punkt 2-5 folgt, daß die Konzentration der Gegenkationen im reagierenden System bestimmt, welcher Zeolith im Hinblick auf die Gegenkationen gebildet wird, unabhängig davon, woher diese kommen, ob aus der Ausgangssubstanz oder der einwirkenden Lösung.

Tab. 1. Zeolithneubildung bei der experimentellen hydrothermalen Umwandlung von **Nephelin** im geschlossenen System (Reaktionszeit 80 Tage).

Temp.	0,01 n H ₂ SO ₄	H ₂ O	0,01 n NaOH	0,01 n KOH	0,01 n CaCl ₂
150°C	A(Gl)	A	A		A,Th
200°C	A(Gl)	A,Gl	A	A	A,Th
250°C	A,Gl	A,Gl	A	A	A,Gl

A Analcim Na₁₆[(AlO₂)₁₆(SiO₂)₃₂] · 16 H₂O

Th Thomsonit Na₄Ca₈[(AlO₂)₂₀(SiO₂)₂₀] · 24 H₂O

Gl Glimmermineral

keine Mineralneubildung

Mengenmäßig Überwiegende Minerale sind fett gedruckt.

Tab. 2. Zeolithneubildung bei der experimentellen hydrothermalen Umwandlung von **Basaltglas** und **Phonolithglas** im geschlossenen System.

Temp.	Zeit (Tage)	Basaltglas			Phonolithglas			
		H ₂ O	0,01 n NaOH	0,01 n KOH	0,01 n CaCl ₂	H ₂ O	0,01 n NaOH	0,01 n KOH
50°C	8							
	20							
	80			Ch				
100°C	8							
	20			-			-	
	80		(Ch)	Ch			Ch,Ph	
150°C	8			Ch				
	20		Ph,A	Ch			-	
	80	Ch(Ph)A	(Ph)A	(Ch)A	Ph,A		Ph,A	Ch
200°C	3	Ch,Ph,A						
	8	A	A	A			Ph,A	Ch
	20	A	A	A		Ch,Ph,A	Ph,A	Ch,Ph,A
	80	A	A	A	A(Gl)		A(Fsp,Q?)	A(Fsp,Q)
250°C	8	A	A	A			A(Fsp)	
	20	A	A	A			A(Fsp,Q)	
	80	A	A	A	A(Gl)		A(Fsp,Q?)	A(Fsp,Q)

A Analcim Na₁₆[(AlO₂)₁₆(SiO₂)₃₂] · 16 H₂O

Fsp Alkalifeldspat

Ch Chabasit (Ca,Na₂,K₂)[(AlO₂)₄(SiO₂)₈] · 13 H₂O

Q Quarz

Ph Phillipsit (Ca,K₂,Na₂)₅[(AlO₂)₁₀(SiO₂)₂₂] · 20 H₂O

Gl Glimmermineral

keine Mineralneubildung

Mengenmäßig Überwiegende Minerale sind fett gedruckt.

Spuren eines Minerals stehen in ().

Tab. 3. Zeolithneubildung bei der experimentellen hydrothermalen Umwandlung von **Rhyolithglas** im geschlossenen System (Reaktionszeit 80 Tage).

Temp.	0,01 n NaOH	0,01 n CaCl ₂
100°C		
150°C	Ph, M, Fsp, Q	
200°C	?	
250°C	M, A, Fsp, Q	Fsp, Q

A	Analcim Na ₁₆ [(AlO ₂) ₁₆ (SiO ₂) ₃₂]. 16 H ₂ O
M	Mordenit Na ₈ [(AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₄₀]. 24 H ₂ O
Ph	Phillipsit (Ca, K ₂ , Na ₂) ₅ [(AlO ₂) ₁₀ (SiO ₂) ₂₂]. 20 H ₂ O
Fsp	Alkalifeldspat Q: Quarz
	keine Mineralneubildung
?	nicht identifizierbare Neubildung

Mengenmäßig überwiegende Minerale sind fett gedruckt.

- Die Temperatur bestimmt den Zeolith im Hinblick auf den H₂O-Gehalt: H₂O-reiche Zeolithe, wie z.B. Thomsonit und Chabasit bilden sich bei niedrigen Temperaturen. H₂O-arme Zeolithe, wie Analcim, sind die bevorzugten Neubildungen bei hohen Temperaturen. Phillipsit und Mordenit sind vor allem für einen mittleren Temperaturbereich charakteristisch.
- Die Reaktionszeit spielt vor allem bei niedrigen bis mittleren Temperaturen eine Rolle, wobei nach kurzen Zeiten H₂O-reiche Zeolithe (vor allem Chabasit) als Übergangsphasen bei relativ hohen Temperaturen gebildet werden, die sich dann bei längeren Reaktionszeiten in H₂O-ärmere Zeolithe umwandeln. Wie schnell diese Umwandlung vor sich geht, hängt von der Temperatur und der Konzentration der Lösung ab: je höher Temperatur und Konzentration sind, umso schneller erfolgt die Umwandlung.
- Das Lösungsverhalten der Ausgangssubstanz ist ein weiterer Faktor. Die Bildung von Phillipsit aus Rhyolithglas bei mittleren Temperaturen neben Mordenit, Feldspat und Quarz kann als Hinweis gelten, daß vor allem bei SiO₂-reichen Ausgangssubstanzen auch das Lösungsverhalten (inkongruente Auflösung) einen Einfluß auf die Art der gebildeten Zeolithe haben kann.
- Analcim erweist sich in Obereinstimmung mit der Naturbeobachtung als ein Zeolith, der nahezu unabhängig vom Ausgangsmaterial (Si/Al) ist und ebenso unabhängig von der Temperatur. Voraussetzung für seine Bildung ist lediglich eine gewisse Mindestkonzentration an Natrium, d.h. eine gewisse Höhe des Na⁺/H⁺-Verhältnisses und des Na⁺/Gegenkationen-Verhältnisses im reagierenden System.

Ergebnisse der Experimente im offenen System

Der Einfluß des offenen Systems auf die Zeolithbildung geht aus Tabelle 4 und Tabelle 5 hervor. Tab. 4 zeigt den Einfluß, den das offene System an einer be-

Tab. 4. Zeolithneubildung bei der experimentellen hydrothermalen Umwandlung von **Nephelin**, **Basaltglas** und **Rhyolithglas** unter der Einwirkung von 0,01 n CaCl₂-Lösung im offenen System.

Temp.	Zeit (Tage)	Nephelin	Basaltglas	Rhyolithglas
100 ⁰ C	20	-		
	40	(G)		
	60	(G)		
	80	G		
	100	G		
	120	G		
	140	G		
	160	G		
	180	G	(Le)	
	200	G	Le	
150 ⁰ C	20	A,Th	A,Ph	
	40	A,Th	A,Ph	
	60	A,Th	A,Ph	
	80	A,Th	A,Ph	
	100	A,Th "Ne"	Ph	
	120	Th	Ph	
	140	Th	Ph	
	160	Th	Ph	
	180	Th	Ph	(Mo)
	200	Th	Ph	(Mo)
200 ⁰ C	8	A,Th	(Ph)A	
	16	A,Th	A	-
	24	A,Th	A	(Mo)
	32	A,Th	A	(Mo)
	40	A,Th "Ne"	A/W	(Mo)
	48	A,Th	A/W,Sc	(Mo)
	56	(A)Th	A/W,Sc	(Mo)
	64	(A)Th	A/W,Sc	(Mo,Ep)
	72	(A)Th(Gl)	W,Sc	(Mo,Ep)
	80	Th(Gl)	W,Sc	Mo,Ep
	88	Th(Gl)	W,Sc	Mo,Ep
	96	Th(Gl)	W,Sc	Mo,Ep
	104	Th(Gl)	W,Sc	Mo,Ep
	112	Th(Gl)	W,Sc	Mo,Ep
	120	Th(Gl)	W(Sc)	Mo,Ep
128	Th(Gl)	W		
250 ⁰ C	8	A,Th	A	
	16	A,Th,Gl	A	-
	24	A,Th,Gl	A/W	(H)
	32	A,Th,Gl "Ne"	A/W	H
	40	A,Th,Gl	W	H
	48	A/W,Th,X,Gl	W	H
	56	A/W X,Gl	W(An)	H
	64	W X,Gl	W(An)	H,W
	72	X,Gl	W(An)	H,W,Mo
	80	X,Gl	W(An)	H,W,Mo
	88	X,Gl	W,An	H,W,Mo
96	X,Gl	W,An	W,Mo	

Legende zu Tab. 4.

A	Analcim	$\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$
Ep	Epistilbit	$\text{Ca}_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{18}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$
G	Gismondin	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_8] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$
H	Heulandit	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
Le	Levyn	$\text{Ca}_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$
P	Phillipsit	$(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2)_5[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22}] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$
Sc	Skolezit	$\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
Th	Thomsonit	$\text{Na}_4\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_{20}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
W	Wairakit	$\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$
An	Anorthit	
X	hexagonaler Anorthit	
Gl	Glimmermineral	
Mo	Montmorillonit	
	keine Mineralneubildung	

Mengenmäßig überwiegende Minerale sind fett gedruckt.

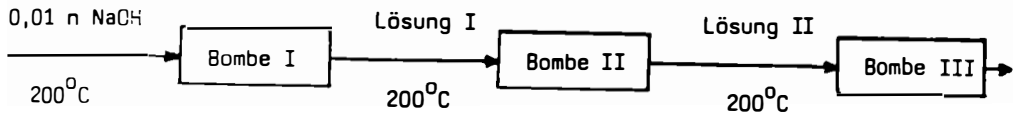
Spuren eines Minerals stehen in ().

stimmten Stelle im Gestein (repräsentiert durch den Inhalt einer Bombe) hat, wo es eine Stoffzufuhr und eine Stoffabfuhr verursacht. In Tab. 5 ist gezeigt, wie sich das offene System innerhalb eines größeren Bereiches auswirkt, wo es nicht nur Stoffzufuhr und -abfuhr verursacht, sondern auch die Ausbildung eines chemischen Gradienten ermöglicht, da die weiter wandernden Reaktionslösungen eine andere chemische Zusammensetzung haben als die ursprünglich einwirkende Lösung.

a) Ergebnisse der experimentellen Umwandlung in einem offenen System mit Stoffzufuhr und -abfuhr.

1. Eine Umwandlung im offenen System beschleunigt die Umwandlung in Zeolithe.
2. Eine vollständige Umwandlung des Ausgangsmaterials ist in einem offenen System leichter möglich als im geschlossenen System.
3. Durch die Lösungszufuhr und -abfuhr können auch schwach konzentrierte Alkali- bzw. Erdalkali-haltige Lösungen die Art des gebildeten Zeolithes im Hinblick auf die Gegenkationen bestimmen, während sie im geschlossenen System kaum Einfluß haben. Das heißt, aus einem Ausgangsmaterial mit Natriumvormacht kann z.B. ein reiner Ca-Zeolith entstehen.
4. Durch die Lösungszufuhr und -abfuhr können im Laufe der Reaktion verschiedene Zeolithe mit unterschiedlichem Alkali/Erdalkali- bzw. Alkali/Alkali-Verhältnis gebildet werden.
5. Die Lösungszufuhr und -abfuhr verhindert bei der Einwirkung Alkali- bzw. Erdalkali-freier Lösungen die Bildung von Zeolithen von dem Zeitpunkt an, an dem die Alkalien bzw. Erdalkalien des Ausgangsmaterials abtransportiert sind (Wirsching, 1979).
6. Die Lösungszufuhr und -abfuhr führt bei der Einwirkung alkalischer bis neutraler Alkali- bzw. Erdalkali-haltiger Lösungen nicht nur zur Bildung von Zeolithen mit unterschiedlichem Alkali- bzw. Erdalkaligehalt, sondern

Tab. 5. Zeolithneubildung bei der experimentellen hydrothermalen Umwandlung von Rhyolithglas im offenen System mit Lösungstransport.



Zeit
(Tage)

4			
8	Ph		
12	Ph(A)		
16	Ph,M(A)		
20	Ph,M,A(Fsp)		
24	M,A,Fsp		(M,Fsp)
28	M,A,Fsp		M,Fsp
32	(M)A,Fsp	M,Fsp	M,Fsp
36	(M)A,Fsp	M(A)Fsp	M,Fsp
40	A,Fsp	M,A,Fsp	M,Fsp
44	A,Fsp	M,A,Fsp	M,Fsp
48	A,Fsp	M,A,Fsp	

A	Analcim $\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$
M	Mordenit $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$
Ph	Phillipsit $(\text{Ca},\text{Na}_2,\text{K}_2)_5[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22}] \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$
Fsp	Alkalifeldspat

keine Mineralneubildung

Mengenmäßig überwiegende Minerale sind fett gedruckt.

Spuren eines Minerals stehen in ().

sie hat auch einen Einfluß auf das Si/Al-Verhältnis des gebildeten Zeolithes. Mit zunehmender Zahl der Lösungswechsel kommt es zu einem Abtransport von Silizium, wodurch im Laufe der Reaktion Zeolithe mit abnehmendem Si/Al-Verhältnis gebildet werden (vgl. Tab. 4, Rhyolithglas).

- Bei einer Umwandlung im offenen System kann man durch den Einfluß von Zufuhr und Abfuhr nicht unbedingt von der Art des gebildeten Zeolithes auf das Ausgangsmaterial rückschließen. Dies gilt vor allem für Silizium-reiche Ausgangssubstanzen.
- Die Zeit zwischen den Lösungswechseln ist ein weiterer Faktor, da die Veränderung des Chemismus im reagierenden System durch Zufuhr und Abfuhr davon abhängt, wie schnell die Lösung ausgetauscht wird. Auf die Natur übertragen bedeutet das den Einfluß der Durchströmungsgeschwindigkeit und damit den Einfluß der Wegsamkeit.
- Die Temperatur ist bei einer Umwandlung im offenen System von gleich grosser Bedeutung wie im geschlossenen System:
Dies geht sehr deutlich aus der Abfolge Gismondin / Thomsonit / Wairakit

bei der Umwandlung von Nephelin mit steigender Temperatur hervor. Es zeigt sich außerdem, daß Wairakit ein Zeolith ist, der nur bei hohen Temperaturen entsteht, während sich Gismondin und Levyn nur bei niedrigen Temperaturen bilden.

10. Die Reaktionszeit ist im offenen System von sehr großer Bedeutung, da am Anfang der Reaktion ganz andere Zeolithe entstehen als nach langen Reaktionszeiten. Der Einfluß ist besonders stark bei Silizium-reichen Ausgangssubstanzen.
 11. Das Lösungsverhalten der Ausgangssubstanz ist vor allem bei Silizium-reichen Ausgangssubstanzen unter der Einwirkung alkalischer Lösungen ein wichtiger Faktor, da vorübergehend SiO_2 -ärmere Zeolithe entstehen können als man aufgrund des Si/Al-Verhältnisses des Ausgangsmaterials erwartet (z.B. Bildung von Phillipsit aus Rhyolithglas, Tab. 5, Reaktion in Bombe I). Ursache dafür ist die Beobachtung von Mariner und Surdam (1970), wonach unter der Einwirkung von alkalischen Lösungen auf Rhyolithglas das Si/Al-Verhältnis, das in Lösung geht, kleiner ist als das der Ausgangssubstanz. Dies führt zur bevorzugten und schnelleren Bildung von Phillipsit im Vergleich zu Mordenit am Anfang der Umwandlung von Rhyolithglas.
- b) Ergebnisse der experimentellen Umwandlung im offenen System mit Lösungstransport (Tab. 5).
12. Ein chemischer Gradient, der durch ein offenes System verursacht wird, bewirkt unterschiedliche Umwandlungsstadien in aufeinanderfolgenden Bomben (d.h. in benachbarten Gesteinsbereichen) nach einer bestimmten Reaktionszeit. Ursache dafür ist, daß das chemische Gefälle zwischen Reaktionslösung und Rhyolithglas geringer ist als zwischen NaOH-Lösung und Glas, was zu einer langsameren Umwandlung führt.
 13. Der chemische Gradient beeinflusst die Art des gebildeten Zeolithes im Hinblick auf Art und Gehalt der Gegenkationen, aber auch im Hinblick auf das Si/Al-Verhältnis.
Vergleicht man die Mineralneubildungen in drei aufeinanderfolgenden Bomben, so läßt sich aus der unterschiedlichen Bildung von Analcim und Mordenit ein unterschiedlicher Natriumgehalt in den Lösungen ableiten: In der Bombe I wird das zugeführte Natrium zur Umwandlung von Mordenit (Na-ärmer) in Analcim (Na-reicher) verwendet. Erst wenn in der Bombe I nur mehr Analcim vorliegt, beginnt die Bildung von Analcim in der Bombe II.
Der Beginn der Neubildung mit Mordenit und Alkalifeldspat in Bombe II und III läßt sich dahingehend deuten, daß durch die Reaktion mit dem Rhyolithglas die Lösung Silizium aufnimmt, was zusammen mit dem im Vergleich zur 0,01 n NaOH-Lösung kleineren Na-Gehalt der Reaktionslösungen (niedrigerer pH-Wert) die Bildung von Mordenit fördert. Gefördert wird die Mordenitbildung zusätzlich dadurch, daß die Reaktionslösungen mit den niedrigeren pH-Werten ein anderes Lösungsverhalten des Glases verursachen, wobei nach Mariner und Surdam (1970) mehr Silizium in Lösung gehen müßte als mit 0,01 n NaOH.
 14. Ein chemischer Gradient führt zu einer zonaren Abfolge von Zeolithen.

Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Der Einfluß der verschiedenen Faktoren auf die Zeolithbildung unter dem Einfluß temperierter Lösungen (mit relativ niedrigen Konzentrationen) kann anhand der Experimente folgendermaßen zusammengefaßt werden.

A) Umwandlung im geschlossenen System.

- Das Si/Al-Verhältnis des gebildeten Zeolithes wird beeinflusst durch:
- Si/Al-Verhältnis der Ausgangssubstanz,

- Lösungsverhalten der Ausgangssubstanz, das selbst abhängt von der Alkalinität der einwirkenden Lösung, der Reaktionszeit.

Der Alkali- bzw. Erdalkali-Gehalt des gebildeten Zeolithes hängt ab von:

- Alkali- bzw. Erdalkaligehalt im reagierenden System, der selbst abhängt von Alkali- bzw. Erdalkaligehalt der Ausgangssubstanz, Alkali- bzw. Erdalkaligehalt der einwirkenden Lösung, Mengenverhältnis Festsubstanz/Lösung.

Der H₂O-Gehalt des gebildeten Zeolithes wird bestimmt durch:

- Temperatur,
- Reaktionszeit (Bildung von H₂O-reichen Zeolithen als Obergangsphasen bei relativ hohen Temperaturen).

Aufgrund der experimentellen Ergebnisse ergibt sich folgende Reihenfolge der Wirksamkeit der einzelnen Faktoren:

Ausgangsmaterial, Temperatur, pH-Wert im reagierenden System und Reaktionszeit sind etwa von gleich großer Bedeutung, während der Chemismus der relativ niedrig konzentrierten einwirkenden Lösungen von geringerer Bedeutung ist. Dies gilt vor allem für Ausgangssubstanzen, deren Alkali- und Erdalkaligehalt selbst für eine Zeolithbildung ausreicht.

B) Umwandlung im offenen System.

Bei einer Umwandlung im offenen System sind zusätzlich folgende Faktoren wirksam.

Das Si/Al-Verhältnis des gebildeten Zeolithes wird zusätzlich beeinflusst durch:

- Stofftransport im offenen System,
- Umwandlungsstadium,
- chemischer Gradient in der einwirkenden Lösung.

Der Alkali- bzw. Erdalkaligehalt des gebildeten Zeolithes hängt zusätzlich ab von:

- Stoffzufuhr und -abfuhr im offenen System,
- Umwandlungsstadium,
- chemischer Gradient in der einwirkenden Lösung.

Vergleicht man die Wirksamkeit der Faktoren im geschlossenen und offenen System, so ist der Einfluß der Temperatur in beiden Systemen von gleich großer Bedeutung. Die Wirksamkeit der Reaktionszeit wird im offenen System größer, da große Unterschiede zwischen der Zeolithbildung zu Beginn und am Ende der Umwandlung sein können, vor allem bei SiO₂-reichen Ausgangssubstanzen. Ebenso nimmt der Einfluß der einwirkenden Lösung im offenen System durch die Möglichkeit von Stoffzufuhr und -abfuhr zu. Der Einfluß des Ausgangsmaterials wird durch das offene System stark verringert. Durch den Stofftransport kann der gebildete Zeolith sowohl im Alkali- bzw. Erdalkaligehalt als auch im Si/Al-Verhältnis vollständig verschieden vom Ausgangsmaterial sein.

Vorteile einer experimentellen Untersuchung

Die Vorteile einer experimentellen Untersuchung liegen darin, daß

- der Einfluß der einzelnen Faktoren bei Konstanzhaltung aller anderen untersucht werden kann;
- durch Kombination der Ergebnisse eine Reihenfolge der Wirksamkeit der einzelnen Faktoren auf die Art des gebildeten Zeolithes abgeleitet werden kann;
- die Bildung von Obergangsphasen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit verfolgt werden kann, die selbst wieder von Faktoren wie Lösungszusammensetzung und Temperatur beeinflusst wird;

- der Einfluß der Faktoren auf die Morphologie der gebildeten Zeolithe beobachtet werden kann;
- die experimentellen Ergebnisse auf eine Herstellung von Zeolithen aus natürlichen und künstlichen Si-Al-haltigen Substanzen angewendet werden können (Höller, Wirsching, 1985).

Literatur

- BRECK, D.W. (1974): Zeolite molecular sieves. John Wiley & Sons, New York.
- COOMBS, D.S., ELLIS, A.J., FYVE, W.S & TAYLOR, A.M. (1959): The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses. *Geochim. Cosmochim. Acta* 17, 53-107.
- HAY, R.L. (1966): Zeolites and zeolite reactions in sedimentary rocks. Spec. Paper, No 85, Geological Society of America, New York.
- HAY, R.L. (1978): Geological occurrence of zeolites. In: L.B. SAND, F.A. MUMPTON, eds.: Natural zeolites. Pergamon Press, Oxford, 135-143.
- HÖLLER, H. & WIRSCHING, U. (1978): Experiments on the formation of zeolites by hydrothermal alteration of volcanic glasses. In: L.B. SAND, F.A. Mumpton, eds.: Natural zeolites. Pergamon Press, Oxford, 329-336.
- HÖLLER, H. & WIRSCHING, U. (1985): Zeolite formation from fly ash. *Fortschr. Miner.* 63, 1, 21-43.
- HÖLLER, H., WIRSCHING, U. & FAKHURI, M. (1974): Experimente zur Zeolithbildung durch hydrothermale Umwandlung. *Contr. Mineral. and Petro.* 46, 49-60.
- IIJIMA, A. (1980): Geology of natural zeolites and zeolitic rocks. In: L.V. REES, ed.: Proceedings of the fifth international conference on zeolites. Heyden, London, 103-118.
- KRISTMANNSDOTTIR, H. & TOMASSON, J. (1978): Zeolite zones in geothermal areas in Iceland. In: L.B. SAND and F.A. MUMPTON eds.: Natural zeolites. Pergamon Press, Oxford, 277-284.
- MARINER, R.H. & SURDAM, R.C. (1970): Alkalinity and formation of zeolites in saline, alkaline lakes. *Science* 170, 977-980.
- MEIER, W.M. (1968): Zeolites structure. In: Molecular Sieves. Society of Chemical Industry, London, 10-27.
- MUMPTON, F.A. (1983): Commercial utilization of natural zeolites. In: St.J. LEFOND, ed.: Industrial Minerals and Rocks, 5th edition. Society of Mining Engineers, New York, 1418-1426.
- MUNSON, R.A. & SHEPPARD, R.A. (1974): Natural zeolites: Their properties, occurrences, and uses. *Minerals Sci. Eng.* 6, 19-34.
- MURRAY, J. & RENARD, A.F. (1891): Report on deep-sea deposits. Report on the scientific results of the voyage of H.M.S. Challenger during the years 1873-1876. London.
- POND, W.G. & F.A. MUMPTON, eds. (1984): Zeo-Agriculture. Westview Press, Boulder, Colorado.
- SURDAM, R.C. & SHEPPARD, R.A. (1978): Zeolites in saline, alkaline-lake deposits. In: L.B. SAND, F.A. MUMPTON, eds.: Natural zeolites. Pergamon Press, Oxford, 145-174.

- TOWNSEND, R.P. ed. (1980): Properties and applications of zeolites. Special Publication No 33. The Chemical Society, London.
- WIRSCHING, U. (1975): Experimente zum Einfluß des Gesteinsglas-Chemismus auf die Zeolithbildung durch hydrothermale Umwandlung. Contrib. Mineral. Petrol. 49, 117-124.
- WIRSCHING, U. (1976): Experiments on hydrothermal alteration processes of rhyolitic glass in closed and "open" system. N.Jb.Mineral.Mh. 1976, 5, 203-213.
- WIRSCHING, U. (1979): Experiments on the formation of hydrothermal alteration products of nepheline. N.Jb.Mineral.Abh. 134, 2, 193-207.
- WIRSCHING, U. (1981): Experiments on the hydrothermal formation of calcium zeolites. Clays and Clay Minerals 29, 3, 171-183.