

MINERALOGIE DER SULFATE

von

J. Zemann, Wien

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft

am 7. Mai 1984

Sulfatminerale enthalten als charakteristischen elektronegativen Bestandteil die Sulfatgruppe. Es ist folglich angebracht, zunächst allgemein die Sulfatgruppe und ihr Auftreten in der Natur zu behandeln. Sie hat die Formel $(SO_4)^{2-}$; der Schwefel ist in ihr positiv sechswertig. Ihre Gestalt ist die eines (schwach verzerrten) Tetraeders, in welchem die Sauerstoffatome an den Ecken und der Schwefel im Zentrum sitzen. Der durchschnittliche Abstand S-O mißt 1,47 Å ($1\text{Å} = 10^{-7}\text{ mm} = 0,0000001\text{ mm}$). In Mineralien treten die Sulfatgruppen immer getrennt voneinander auf: ein wesentlicher Unterschied gegenüber den silikatischen Mineralien, wo eine Verknüpfung der SiO_4 -Tetraeder über Ecken sehr verbreitet ist. Ist an einen der Sauerstoffatome der Sulfatgruppe ein Wasserstoffatom gebunden, liegt also eine $(SO_3OH)^-$ -Gruppe vor, so spricht man von einem sauren Sulfat. In der Natur gibt es dafür nur vereinzelte Beispiele, z.B. das Fumarolenmineral Mercallit, $K(SO_3OH)$.

Sulfatgruppen können sich rein anorganisch bilden. Offensichtliche Beispiele dafür sind verschiedene Sulfatminerale in vulkanischen Exhalationen oder Baryt in magmatischen Karbonatiten. Im Bereich der Biosphäre spielen jedoch auch Bakterien für die Bildung von Sulfaten aus Sulfiden, aber ebenso für den Abbau von Sulfaten zu Schwefelwasserstoff und elementarem Schwefel eine große Rolle. Ein Beispiel für die letztere Art bilden Schwefellagerstätten, die aus Gips entstanden sind, z.B. jene in Polen. Hier ist anzumerken, daß es besonders im biogenen Schwefelkreislauf zu meßbaren Verschiebungen des Isotopenverhältnisses gegenüber dem Durchschnitt kommt: dieser beträgt 94,94 % ^{32}S , 0,77 % ^{33}S , 4,27 % ^{34}S und 0,02 % ^{36}S . Schwefelisotopenmessungen spielen bei der Klärung genetischer Fragen von Sulfaten, z.B. in Gipslagerstätten, bisweilen eine wichtige Rolle.

Die Mineralogie der Sulfate kann hier nur punktuell behandelt werden. Die Besprechung muß sich auf die Calciumsulfate, Baryt und Cölestin, einige Magnesiumsulfate, Alunit und einige wenige Beispiele der Sulfate der Oxidationszone von Erzlagerstätten beschränken.

Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, monoklin) und Anhydrit ($CaSO_4$, rhombisch) sind typische Mineralien des Beginns der Bildung ozeanischer Salzlagerstätten. Sie kommen aber auch anderswo vor: der Gips z.B. schwebend gebildet in oxidierten mergeligen Tonen, die Eisensulfide führen, der Anhydrit z.B. auch als Gangart auf Erzgängen.

Die Literaturangaben über die Grenze zwischen Gips und Anhydrit als stabile Bodenkörper reiner wässriger $CaSO_4$ -Lösungen schwanken von 38 bis 580 °C. Die Schwierigkeit der Bestimmung liegt in der Trägheit der Kinetik unterhalb ~ 700 °C. Im ganzen Bereich von 0 °C bis zum Umwandlungspunkt enthält die Lösung (mit Gips als Bodenkörper) ca. 0,2 g $CaSO_4$ pro 100 g H_2O . Darüber sinkt (mit Anhydrit als Bodenkörper) der $CaSO_4$ -Gehalt der Lösung auf ca. 0,07 g $CaSO_4$ pro 100 g H_2O bei 100 °C. In stärker NaCl-haltigen Lösungen ist die Löslichkeit beträchtlich höher und die Grenze Gips-Anhydrit verschiebt sich zu tieferen Temperaturen.

Die Morphologie der Gipskristalle ist meist recht einfach; dennoch herrscht in der Literatur eine erstaunliche Vielfalt an Aufstellungen. In der Formentwicklung tritt die Richtung einer Gittergeraden mit einem Identitätsabstand von 6,27 Å deutlich hervor: sie wird morphologisch wohl stets als c-Achse gewählt.

Die wichtigsten Formen sind das Flächenpaar $\{010\}$ - parallel dazu spaltet der Gips vollkommen -, ein Prisma $\{hk0\}$ und ein weiteres, dazu schräges Prisma. Zwillinge nach (100) sind weit verbreitet (Schwalbenschwanz-Zwillinge), Zwillinge nach einer anderen $(h0l)$ -Fläche (Montmartre-Zwillinge) sind viel seltener.

Der Gips zeigt eine Reihe interessanter Eigenschaften: Die Kristalle sind plastisch verformbar (Translation), die Wärmeleitfähigkeit ist deutlich richtungsabhängig, und der optische Achsenwinkel sinkt (für gelbes Na-Licht) von 58° bei Raumtemperatur auf 0° bei ca. 91°C .

Die Struktur des Gipses ist durch $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Schichten parallel zu (010) charakterisiert. In diesen sind die Ca^{2+} -Ionen von sechs Sauerstoffatomen der Sulfatgruppen und weiter von zwei Wassermolekülen umgeben. Innerhalb dieser Schichten heben sich durch Kantenverknüpfungen zwischen den Koordinationspolyedern um Ca^{2+} und den Sulfatgruppen Ketten deutlich hervor (Abb. 1a); diese haben die schon erwähnte Identitätsperiode von $6,27 \text{ \AA}$. Alle S-O- und Ca-O-Bindungen sowie die Hälfte der Wasserstoffbrückenbindungen liegen innerhalb der $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ -Schichten; damit ist die vollkommene Spaltbarkeit parallel (010) strukturell leicht deutbar.

Der Anhydrit wurde zuerst Ende des 18. Jahrhunderts als Muriazit von Hall in Tirol beschrieben, aber zunächst für ein wasserhaltiges Calciumchlorid gehalten. Er ist deutlich härter als der Gips (Härte nach Mohs 3,5 gegenüber 2 für Gips) und hat eine beträchtlich höhere Dichte ($3,0 \text{ g/ccm}$ gegenüber $2,3 \text{ g/ccm}$ für Gips). Die Morphologie ist wieder meist recht einfach, die Spaltbarkeit ist nach zwei Endflächen vollkommen.

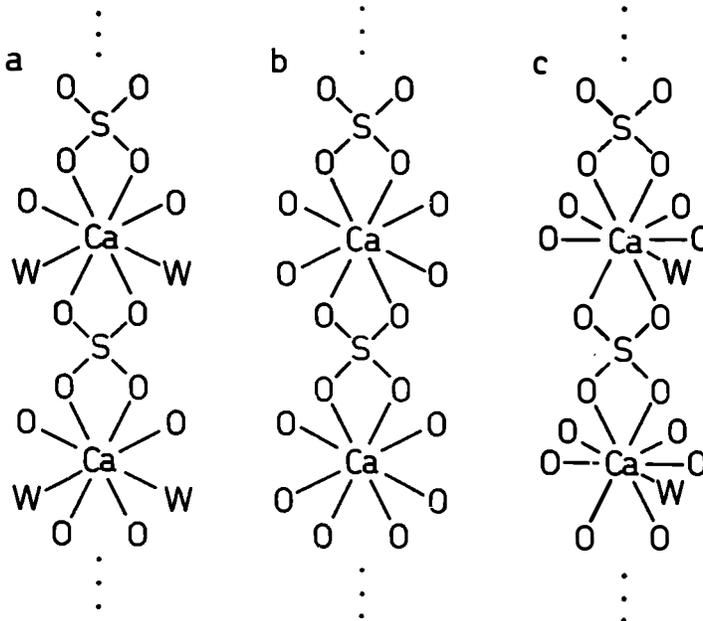


Abb. 1. Schematische Darstellung der Calciumsulfatketten in a) Gips, b) Anhydrit und c) Bassanit.

Die Struktur des Anhydrites enthält ähnliche Calciumsulfat-Ketten wie der Gips (Abb. 1b). Diese sind in einer Ebene analog verknüpft wie die entsprechenden Zirkonsilikat-Ketten im Zirkon, senkrecht dazu aber anders (Abb. 2).

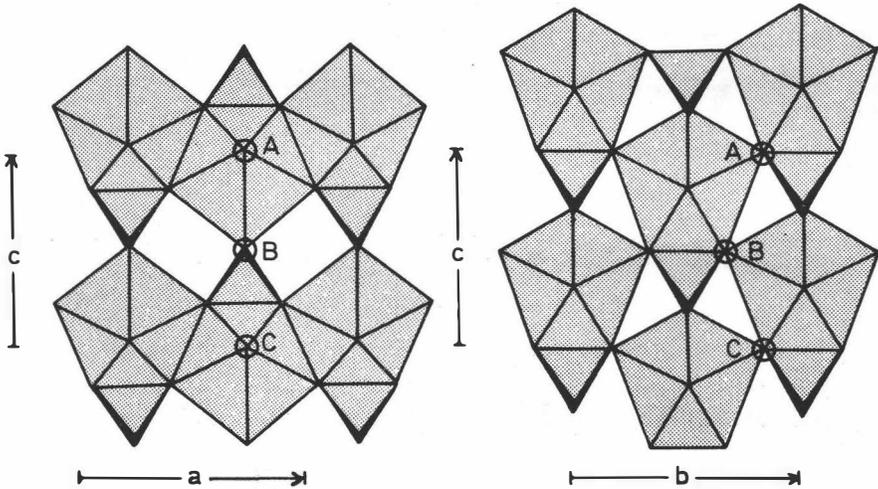


Abb. 2. Verknüpfung der Calciumsulfatketten im Anhydrit in zwei senkrecht aufeinander stehenden Ebenen (nach F.C. Hawthorne u. R.B. Ferguson, 1975). Es sind nur die Sulfattetraeder bzw. die Koordinationspolyeder um Ca^{2+} dargestellt. Die beiden hervorgehobenen Schichten sind z.B. über die Atome A, B und C miteinander verknüpft.
 $a = 7,00 \text{ \AA}$, $b = 7,00 \text{ \AA}$, $c = 6,24 \text{ \AA}$.

Obwohl der Anhydrit entsprechend seiner Symmetrie optisch zweiachsig ist, ähneln die optischen Eigenschaften denen eines positiv einachsigen Kristalls mit $n_e - n_o = + 0,04$; die Richtung der "optischen Achse" fällt mit der Richtung der Calciumsulfat-Ketten zusammen.

Gips und Anhydrit sind wichtige mineralische Rohstoffe, die in größten Mengen abgebaut werden. Die Weltproduktion liegt über 50 Mill. Jahrestonnen; Österreich produzierte im Jahre 1980 über 800.000 Tonnen.

Im Zusammenhang mit Gips und Anhydrit darf auch der Bassanit (\sim Calciumsulfat-Halbhydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$) nicht vergessen werden. Obwohl in der Natur selten, spielt er - durch "Brennen" von Gips künstlich hergestellt - in der Technik eine große Rolle. Er enthält recht ähnliche Calciumsulfatketten wie Gips und Anhydrit, wobei das Calcium aber durch ein zusätzliches Wassermolekül teilweise eine 9-Koordination hat (Abb. 1c). Diese Ketten sind zu einer (pseudo)-trigonalen Struktur mit Kanälen parallel zur Hauptachse verbunden. Das Wasser ist relativ locker gebunden.

Im Zuge der Entschwefelung der Abgase kalorischer Kraftwerke fallen immer größere Mengen an Gips- bzw. Calciumhalbhydratschlämmen an. Ihre technische Nutzung kann eine gewisse Verschiebung im Bedarf an natürlichem Gips herbeiführen.

Baryt, $BaSO_4$, und Cölestin, $SrSO_4$, sind zwar geochemisch nicht die wesentlichen Barium- bzw. Strontiumträger der Erdkruste - das sind der Kalifeldspat für Barium und der Plagioklas für Strontium -, sie sind aber die verbreitetsten und technisch wichtigsten Mineralien mit diesen beiden Elementen als Hauptbestandteilen.

Baryt und Cölestin sind isotyp. Sie sind wie der Anhydrit rhombisch, sind aber sonst mit diesem nicht näher verwandt; das ersieht man am einfachsten aus der völlig verschiedenen Spaltbarkeit.

Der häufigere Baryt ist sehr unterschiedlicher Entstehung. Diese reicht von magmatischer Bildung in Karbonatiten über Gänge bis zur sedimentären Bildung. Damit im Zusammenhang ist auch die morphologische Entwicklung recht abwechslungsreich (Abb. 3). Sie ist, wie auch bei vielen anderen Mineralien, noch keineswegs ausreichend phänomenologisch und experimentell erforscht. Besonders auffällig ist der Baryt durch seine hohe Dichte von 4,5 g/ccm, von der sowohl der heutige internationale Name wie der deutsche Name Schwerspat herrührt. Auf der hohen Dichte beruht auch seine mengenmäßig umfangreichste Verwendung, nämlich die als Zusatz zu Spülwässern bei Bohrungen.

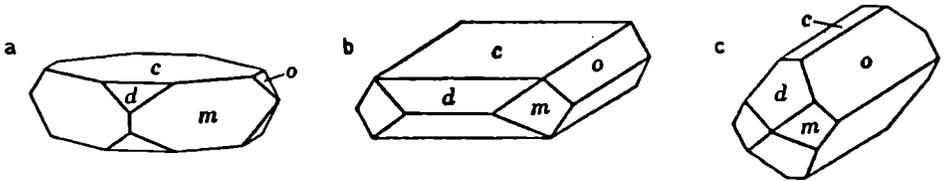


Abb. 3. Drei morphologische Entwicklungen des Baryts (Nach "Dana's System of Mineralogy".) Die Formen c und m geben zugleich die Richtungen der sehr guten Spaltbarkeiten.

Der Cölestin ist deutlich stärker als der Baryt an (salinare) Sedimente gebunden.

Die Kristallstrukturen von Baryt und Cölestin sind durch eine 12-Koordination um Ba^{2+} bzw. Sr^{2+} charakterisiert, wobei natürlich die Ba-O-Abstände etwas größer als die Sr-O-Abstände sind (Mittelwert der 12 Ba-O-Abstände 2,95 Å, der 12 Sr-O-Abstände 2,83 Å).

Von den Magnesiumsulfaten sollen hier der Kieserit, der Epsomit und ein erst vor kurzem entdecktes Mineral aus untermeerischen Exhalationen behandelt werden.

Der monokline Kieserit, $MgSO_4 \cdot H_2O$, ist ein keineswegs seltenes, aber unscheinbares Mineral der ozeanischen Salzlagertstätten, namentlich des sogenannten Hartsalzes, wo er gesteinsbildend zusammen mit Kalisalzen vorkommt. Er ist für ein Salzmineral relativ hart (Mohs'sche Härte 3,5) und besitzt eine ziemlich hohe positive Doppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha = 0,06$. Sein atomarer Aufbau ist eng mit jenem des Titanits verwandt, und zwar so, daß die dortige Ca-Position unbesetzt ist: $CaTiO(SiO_4) \rightarrow Mg(H_2O)(SO_4)$. Schöne Kristalle von Kieserit sind selten; bekannt dafür ist Hallstatt.

Der Epsomit, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, kommt vor allem als Ausblühung auf Erzlagertstätten vor. Er ist das typische mineralogische Beispiel für die Kristallklasse rhombisch disphenoidisch. Seine Bestandteile sind in den Bitterwässern gelöst; damit im Zusammenhang geht sein Name auf den englischen Badeort Epsom zurück. - Die Struktur des Epsomites ist dadurch charakterisiert, daß sechs Wasser-

moleküle des Mg^{2+} oktaedrisch umgeben, während das siebente nur Sauerstoffatome als Nachbarn hat. Will man das betonen, so schreibt man die Formel $[Mg(H_2O)_6](SO_4) \cdot H_2O$.

Ein unscheinbares, aber höchst interessantes Magnesiumsulfat kommt zusammen mit Anhydrit als untermeerische hydrothermale Bildung in den sogenannten "Black Smokers" vor, die auch Sulfide enthalten. Es fällt auch künstlich aus dem Meerwasser aus, wenn man dieses auf die entsprechenden Temperatur-Druck-Bedingungen bringt. Es hat die chemische Zusammensetzung $3MgSO_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot H_2O$; durch seine Ausscheidung wird das Meerwasser also sauer und damit chemisch aggressiv. Die Kristallstruktur konnte aufgeklärt werden. Die tetragonale Elementarzelle enthält von obiger Einheit vier Drittel. Die Atomanordnung enthält Stäbe von Koordinationsoktaedern um die Magnesiumionen, die über Flächen verknüpft sind. Allerdings ist die Mg-Position nur zu zwei Dritteln besetzt; dennoch müssen die Mg^{2+} -Ionen z.T. über Flächen verbundene Oktaeder besetzen. Die Hydroxylgruppen und Wassermoleküle nehmen gemeinsam eine Punktlage ein.

Von den aluminiumreichen Sulfaten ist der Alunit, $KA_3(OH)_6(SO_4)_2$, ein typisches Mineral der Sulfataneinwirkung auf silikatische Gesteine (Alunitisierung). Er ist meist unscheinbar; Gesteine, die reich an Alunit sind, haben aber eine gewisse technische Bedeutung. Die Struktur ist durch $[Al_3(OH)_6(SO_4)_2]^{-1}$ -Schichten charakterisiert; diese werden durch die K^+ -Ionen zusammengehalten.

Abschließend sollen einige Eisensulfate der Oxidationszone erwähnt werden. Der gelbe bis braune Jarosit, $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$, ist das Fe^{3+} -Analogon zum Alunit. Er ist keineswegs besonders selten; da er aber sehr zur Ausbildung von Krusten und kleinster Kriställchen neigt, kann er leicht übersehen werden.

Ein recht häufiges Oxidationsmineral von Eisensulfiden ist der trikline Copiapit, $MgFe_4(OH)_2(SO_4)_6 \cdot 20H_2O$, der als gelbe Blättchen auftritt. Er enthält sehr kompliziert gebaute $[Fe_4(OH)_2(SO_4)_6(H_2O)_8]^{2-}$ -Ketten, die durch $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ Oktaeder und Wassermoleküle miteinander verknüpft werden.

Von seinem Aufbau her ist der ebenfalls in Blättchen vorkommende rhombische Rhomboklas bemerkenswert. Man hielt ihn früher meist für ein wasserhaltiges saures Eisensulfat. Die Strukturbestimmung hat jedoch ergeben, daß er normale $(SO_4)^{2-}$ -Tetraeder enthält, aber nicht nur Wassermoleküle, sondern auch $(H_5O_2)^+$ -Gruppen. Seine Formel lautet $(H_5O_2)Fe^{3+}(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Aus der beträchtlichen Zahl von sekundären Sulfaten sollen nur noch zwei Vertreter mit einem wesentlichen Eisengehalt erwähnt werden, die wegen ihrer optischen Eigenschaften und wegen ihres atomaren Aufbaus interessant sind: die monoklinen Mineralien Yavapait, $KFe^{3+}(SO_4)_2$, und Krausit, $KFe^{3+}(SO_4)_2 \cdot H_2O$.

Die optischen Eigenschaften des Yavanpait's ähneln denen eines optisch einachsigen negativen Kristalls mit $n_e - n_o = -0,10$, wobei die "optische Achse" ungefähr senkrecht auf (100) steht. Der Krausit ist hingegen optisch positiv mit $n_\gamma - n_\alpha = 0,14$; er hat also eine Doppelbrechung, welche von jener des Kalkspates nicht mehr allzu weit entfernt ist. Der größte Brechungsquotient liegt parallel [010], der kleinste ungefähr winkelhabierend zwischen [100] und [001].

In beiden Fällen existiert ein klarer Zusammenhang zwischen Optik und Struktur. Der Yavapait enthält sehr dicht gepackte $[Fe(SO_4)_2]^{-}$ -Schichten senkrecht zur (pseudo)optischen Achse. Der Krausit hingegen enthält $[Fe(SO_4)_2H_2O]^{-}$ -Bänder, die in Richtung des größten Brechungsquotienten verlaufen; der kleinste Brechungsquotient liegt ungefähr senkrecht zur Bandebene.

Die sekundären Sulfatminerale sind nicht nur für den Sammler ein reizvolles Gebiet, sondern ebenso für den wissenschaftlichen Mineralogen. Von den zahlreichen Problemen konnten hier nur Einzelbeispiele gegeben werden.

Literatur

Auf ein Verzeichnis der benützten Originalarbeiten muß aus Platzmangel leider verzichtet werden. Es sei nur auf folgende zusammenfassende Werke verwiesen:

"Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", 8. Aufl., Calcium, Teil 8-Lieferung 3. Weinheim: Verlag Chemie, 1961.

"Handbook of Geochemistry" II-2 (Ed.: K.H. Wedepohl) Sulfur-16. Berlin-Heidelberg-New York: Springer, 1972-1978.

"Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie". 16. Aufl., bearbeitet v. P. Ramdohr u. H. Strunz. Stuttgart: Enke, 1978.

"Rock-forming Minerals" Vol. 5. Non-Silicates. By W.A. Deer, R.A. Howie and J. Zussman. London: Longmans, Green and Co., 1962.

"The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana" 7. Ed. Vol. II. By Ch. Palache, H. Berman and C. Frondel. New York: J. Wiley and Sons, 1951.