

DIE NICHT- UND MIKROKRISTALLINEN SiO₂-MINERALE -
STRUKTUR, GEFOGE UND EIGENSCHAFTEN

von

O.W. Flörke, H. Graetsch, Bochum und G. Miede, Frankfurt

Vortrag von O.W. Flörke vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft
am 26. November 1984

Unser Interesse gilt der Kristallstruktur, dem Gefüge und den Eigenschaften, wobei der Gefügebegriff im heutigen Sinne sowohl das Korn- und Porengefüge als auch das Strukturfehlergefüge umfaßt. Wir wollen mit diesen Untersuchungen zur verbesserten Charakterisierung der Minerale und zu Erkenntnissen über ihre Genese beitragen. Die Eigenschaftsmessungen müssen gefüge-aufgelöst erfolgen, wenn die erreichbaren Meßgenauigkeiten geeigneter Methoden nicht durch Pauschalwerte wertlos gemacht werden sollen. Am Beispiel von Achaten wird das erläutert. Achaten sind polykristalline Kieselgesteine von hoher chemischer Reinheit mit 1-2 Gew% Wasser und maximal 0,5 Gew% nicht-flüchtiger Verunreinigung (vor allem Na, K, Ca und Al), an deren Aufbau mehrere SiO₂-Phasen beteiligt sind.

Experimentelles

Bei experimentell schwierig zugänglichen Mineralen ist es erforderlich, einen möglichst breiten Methoden-Fächer anzuwenden. Wir arbeiten derzeit mit folgenden Methoden:

- Gefüge-aufgelöste Probenpräparation.
- Dichte-Bestimmung unter möglichst weitgehender Öffnung der geschlossenen Mikroporosität, unter Vermeidung zu starker Zerkleinerung.
- Bestimmung der offenen Oberfläche nach BET.
- Chemische Spurenelementanalyse mit AAS und AES.
- Massenspektrometrische Analyse der Flüchtigen bis 450 oder 1000⁰ C.
- Bestimmung des H₂O-Gehaltes, coulometrisch, mit Thermoanalyse.
- Bestimmung der Wasser-Spezies H₂O (SiOH) und H₂O (molekular) mit Infrarot-Spektroskopie, dabei Versuch einer möglichst zuverlässigen und differenzierten Interpretation. Auf die hiermit verknüpfte Problematik ist J. ZEMANN für Einkristalle in seinem Vortrag in Freiburg, 1984, eingegangen, für mikrokristalline Polykristalle sind die Schwierigkeiten noch größer.
- Röntgen-Phasen-Analyse und Analyse des Stapelfehlorderungsgrades bei Opal-C und -CT.
- Röntgen-Kristallitgrößen-Bestimmung und -Textur-Bestimmung.
- Lichtmikroskopie und Bestimmung der Brechungsindizes, gefüge- und textur-aufgelöst mit Immersionsmethoden unter Einsatz des Spindelzisches.
- Transmissions-Elektronenmikroskopie und Raster-Elektronenmikroskopie.

Unser Interesse gilt vor allem den aus wässriger Mutterphase gebildeten Mineralen - die schlecht charakterisierten und wenig erforschten nichtkristallinen Geyselite haben wir dabei bisher ausgespart.

Die uns interessierenden Minerale sind in drei genetische Gruppen zusammenzufassen:

- (1) aus flüssiger wässriger Lösung abgeschieden mit horizontalen Lagen, die der Schwerkraft folgen - horizontal-gebändert "h": Opal-AG, gemeiner Opal-CT/-C -h granularer Mikroquarz MQ-h und sphärolitischer Chalzedon CH-h.

Obersicht über die derzeit bekannten nicht- und mikrokristallinen SiO₂-Minerale

| Mineralnamen | Struktur | Gefüge | Genese |
|-------------------------------|---|--|----------------------------|
| FULGURIT | durchgehend vernetztes ungeordnetes SiO ₄ -Netzwerk | Glas | Blitzschlag |
| IMPAKT-Glas | | " | Meteoriten-Impakt |
| OPAL-AN/HYALITH | | " | fluide wässr. Lösung |
| OPAL-AG | regellose Aggregate von SiO ₄ , nicht durchgehend vernetzt | Kügelchen | flüssige wässrige Lösung |
| edel | | monodispers kub. d. Kp. mit Stapelfehlern | |
| unedel | | heterodispers keine d. Kp. | |
| GEYSERIT/ KIESELSINTER | " " | | " " |
| OPAL-CT/-C-h GEMEINER OPAL | ungeordnete Cristobalit-Tridymit-Stapelfolgen | blättrig-lepidosphärisch oder unregelmäßig | " " |
| OPAL-C/-CT-w LUSSATIT | Cristobalit stapelfehlgeordnet | parallel- oder radialstrahlig fasrig | fluide wässr. Lösung |
| MOGANIT | | blättrig-lepidosphärisch | |
| QUARZIN | Quarz | " " | |
| CHALZEDON | Quarz | parallel-od. radialstrahlig "fasrig" | fluide wässr. Lösung? Gel? |
| MIKROQUARZ | Quarz | granular unregelmäßig | flüssige wässr. Lösung |

- (2) aus flüid oder gasförmiger wässriger Lösung abgeschieden, mit Lagen, die der Schwerkraft nicht gehorchen und den jeweiligen Wänden folgen - wandgebändert "w": Opal-AN, Opal-C/-CT-w (Lussatit).
- (3) Minerale mit noch unklarer Genese: Quarzin QN und Moganit MO paraboloidisch-fasriger Chalzedon CH-w.

Alle hier aufgeführten SiO₂-Minerale zeichnen sich durch einen Gehalt an Nichtflüchtigen unter 0,5 Gew% und durch charakteristische Wassergehalte aus.

Charakterisierung

Die Charakterisierung gliedert sich in die drei genannten genetischen Gruppen (wobei Chalzedon CH-h aus Vergleichsgründen neben Chalzedon CH-w diskutiert wird) nach Gefüge, Kristallitgröße, Textur und Wassergehalt. Auf andere gemessene Eigenschaften wird hier nicht eingegangen. Das Verhältnis der Gewichtsmenge an Silanolgruppenwasser: H₂O (SiOH) zur Menge an molekularem Wasser: H₂O (mol) ist durch den Buchstaben C repräsentiert.

Genetische Gruppe (1) (mit Chalzedon CH-w aus Gruppe (3))

- Opal-AG Gefüge: SiO₂-n H₂O-Kügelchen gleichen Durchmessers von der Größenordnung der Wellenlängen des sichtbaren Lichtes, in der Regel kubisch dichtest gepackt, zur Minimierung der freien Grenzflächenenergie, jedoch mit hexagonalen Stapelfehlern; an der gitterartigen Packung BRAGG-Beugung des Lichtes - Edelopal. Kügelchen ungleichen Durchmessers bilden ungeordnete Agglomerate, RAYLEIGH-Streuung des Lichts in trüben Medien - unedler (oder Potch-1)) Opal.

Das Edelopal-Gefüge wird bereits industriell erzeugt, allerdings wird die Bindung der Kügelchen untereinander - anders als in der Natur - mit organischen Kieselsäureestern erzeugt.

Wassergehalt: Die Kügelchen der Packung bestehen aus kleineren Primärpartikeln, in diesem primären Gefüge ist molekulares Wasser sowie Silanolgruppenwasser relativ fest gebunden, die Lücken der sekundären Kugelpackung enthalten locker gebundenes und ohne Gefügezerstörung gegen D₂O austauschbares molekulares Wasser. Das Verhältnis C von Menge an Silanolgruppenwasser H₂O(SiOH) zu molekularem Wasser H₂O(mol) ist 0,1.

| | H ₂ O(tot) | H ₂ O(SiOH) | H ₂ O(mol) | C |
|------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----|
| Gew% | 5 - 8 | 0,8 | 4 - 7 | 0,1 |

n = 1,45 - 1,46
nichtflüchtige Vereunreinigungen ca. 0,1 Gew%.

- Opal-CT/-C-h = gemeiner Opal

Gefüge: submikrokristalline dendritische und sehr stark stapelfehlgeordnete Cristobalit-Tridymit-Kristallite, Kristallitgröße ca. 50 nm; oft lepidosphärische Aggregate mit hoher offener und geschlossener Porosität.

Opal-CT kann unterhalb 150° C hydrothermal synthetisiert werden. Wassergehalt: das komplexe Gefüge gestattet wenig präzise Aussagen über die Verteilung der Wasserspezies.

1) Potch lt. COLLINS Dictionary of the english language: australischer Slang-Ausdruck für schlechte mindere Qualität.

| | H ₂ O(tot) | H ₂ O(SiOH) | H ₂ O(mol) | C |
|------|-----------------------|------------------------|-----------------------|----------|
| Gew% | 5 - 10 und mehr | 0,3 | 5 - 10 und mehr | ca. 0,05 |

n = 1,43 - 1,45

relativ hoher Gehalt an nichtflüchtigen Verunreinigungen
ca. 0,1 - 0,5 Gew%.

-Mikroquarz MQ-h:

Gefüge: regellos, granular und wenig porös mit Großwinkelkorn Grenzen; Kristallitgröße ca. > 100 nm. Dieses Gefüge ist bei ca. 150° C hydrothermal zu synthetisieren.

Wassergehalt: etwa 0,5 Gew% sind gegen D₂O austauschbar, d.h. sitzt auf offenen Poren und zugänglichen Korn Grenzen, etwa 1 Gew% ist in geschlossenen Poren und auf unzugänglichen Korn Grenzen eingebaut.

| | H ₂ O(tot) | H ₂ O(SiOH) | H ₂ O(mol) | C |
|------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----|
| Gew% | 0,1 - 1,5 | 0,3 | 1 | 0,3 |

n = 1,539 - 1,542

Dichte = 2,58 - 2,62

Der Gehalt an nichtflüchtigen Verunreinigungen ist mit 0,2 - 0,5 Gew% relativ hoch.

- Chalzedon CH-w

Gefüge: parallelfasrig-paraboloidisch mit negativem Charakter der Elongation; F = {11,0}; Runzelbänderung, d.h. systematische Drehung der c-Achse um die Faserachse; submikroskopisch polysynthetisches Zwillingengefüge aus R- und L- {1011} Lamellen, die Pseudofasern senkrecht zur c-Achse erzeugen; die Zwillingsgrenzen haben nahezu Periodizität mit Distanzen von ca. 50 nm, in Elektronen- und Röntgenbeugungsbild werden durch die Zwillingebereiche zusätzlich diffuse Interferenzen erzeugt bei $h\pm 1/2$, $k, l\pm 1/2$; Kristallitgröße 60 - 100 nm.

n = 1,533 - 1,543

Dichte = 2,51 - 2,63

- Chalzedon CH-h

Gefüge: sphärolitisch, von einzelnen Keimzentren ausgehende Umkristallisation von Hyalith oder Opal-CT zu Quarz; Kristallitgröße 100 - 200 nm.

n = 1,54

Wassergehalt von CH-w und CH-h: der genetisch bedingte Gefügeunterschied läßt hier Unterschiede erwarten. Im CH-w ist signifikant mehr Wasser eingebaut als im CH-h und mehr Wasser als Silanolgruppenwasser.

| | H ₂ O(tot) | H ₂ O(SiOH) | H ₂ O(mol) | C |
|------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----|
| CH-w: Gew% | 1 - 2 | 0,4 - 0,9 | 0,6 - 0,9 | 1 |
| CH-h: | 0,5 - 1 | 0,4 | 0,5 | 0,8 |

Der Gehalt an nichtflüchtigen Verunreinigungen liegt in beiden Fällen bei 0,03 - 0,2 Gew%.

Genetische Gruppe (2)

- Opal-AN = Hyalith

Gefüge: dicht glasartig mit muscheligen Bruch, botryodale Oberflächen, stellenweise große geschlossene Poren als Zeichen lebhafter Gasabgabe ($H_2O : CO : F = 150 : 5 : 1$) kurz vor dem Einfrieren der hochviskosen unterkühlten Mutterphase; auffällige Spannungsdoppelbrechung, die beim trockenen Tempern erhalten bleibt; Hyalith kann leicht hydrothermal synthetisiert werden.

Wassergehalt: (wasserklare Gefügepartien ohne mikroskopisch erkennbare Porosität) in der Hyalithstruktur ist $H_2O(SiOH)$ als Trennstellen-OH im Netzwerk gebunden sowie molekulares Wasser in Lücken des Netzwerkes fest eingelagert:

| | $H_2O(tot)$ | $H_2O(SiOH)$ | $H_2O(mol)$ | C |
|------|-------------|--------------|-------------|-----------|
| Gew% | 3 - 5 | 0,5 - 1,5 | 2 - 3 | 0,3 - 0,5 |

$n = 1,45 - 1,46$ (Kieselglas: 1,458); n steigt mit steigendem H_2O -Gehalt.

Dichte = 2,07 - 2,20 (Kieselglas: 2,20)

Nichtflüchtige Verunreinigungen ca. 0,05 - 0,1 Gew%.

- Opal-C/CT-w = Lussatit

Gefüge: parallelfasrig bis sphärolithisch mit positivem Charakter der Elongation; $F = \langle 110 \rangle_{f.c.}$; stark stapelfehlgeordneter Cristobalit C_{D5} ; Kristallitgröße 50 - 80 nm; Opal-C-w kann hydrothermal synthetisiert werden.

Wassergehalt: Das dendritisch-fasrige Gefüge enthält viel geschlossene Mikroporosität, viel Kleinwinkelkorngrenzen und hohe Versetzungskonzentrationen, in denen viel Silanolgruppenwasser gebunden ist:

| | $H_2O(tot)$ | $H_2O(SiOH)$ | $H_2O(mol)$ | C |
|------|-------------|--------------|-------------|-----|
| Gew% | 1 - 2 | 0,3 | 1,5 | 0,2 |

$n = 1,45 - 1,46$

nichtflüchtige Verunreinigungen ca. 0,1 Gew%

Genetische Gruppe (3) (ohne Chalzedon CH-w, s. bei Gruppe (1))

- Quarzin Gefüge: lepidosphärisch, positiver Charakter der Elongation fasriger Elemente im Dünnschliff; "F" = $\langle 00.1 \rangle$, Submikrogefüge noch unbekannt.

Wassergehalt:

| | $H_2O(tot)$ | $H_2O(SiOH)$ | $H_2O(mol)$ | C |
|------|-------------|--------------|-------------|---|
| Gew% | 0,2 - 0,6 | 0,2 - 0,3 | 0,3 | 1 |

mehr nichtflüchtige Verunreinigungen als Chalzedon.

- Moganit Gefüge: lepidospärisch, positiver Charakter der Elongation leistenförmiger Querschnitte im Schliff; im Transmissionselektronenmikroskop parallel-fasrig, Faserdicke 0,1 - 1 μm . Enthält ca. 0,5 Gew% CO_2 sowie geringe Mengen CO und F.

Wassergehalt:

| | $\text{H}_2\text{O}(\text{tot})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{SiOH})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{mol})$ | C |
|------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----|
| Gew% | 2 - 2,5 | 1,2 - 1,5 | 0,7 - 0,9 | 1,7 |

$n = 1,52$

Dichte = 2,55

Nichtflüchtige Verunreinigungen ca. 0,1 Gew%.