

# Experimentelle Bildung von Alunit-Jarosit durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralien und Gesteine

HELMUT HÖLLER

Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Graz

Eingegangen am 30. März 1967

## Inhalt

Abstract . . . . .	309
I. Einleitung . . . . .	309
II. Ausgangssubstanzen . . . . .	310
III. Versuchsanordnung . . . . .	311
IV. Ergebnisse . . . . .	312
1. Versuche mit 0,5 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Ausgangskonzentration . . . . .	312
2. Versuche mit 0,01 bis 2,0 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Ausgangskonzentration . . . . .	316
3. Beschreibung der Mineralneubildungen . . . . .	320
V. Zur Alunitisierung der trachyandesitischen Gesteine im Gleichenberger Vulkangebiet	325
VI. Schlußfolgerungen . . . . .	327
Zusammenfassung . . . . .	327
Literatur . . . . .	328

*Abstract.* The formation of alunite from natural leucite, nepheline, sodalite, potassium-feldspar, oligoclase and sericite as well as from basaltic-glass, trachyandesite, nepheline-basanite and nephelinite was experimentally investigated at different H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-concentrations in the temperature range from 90° to 180° C. Depending on the starting material, alunite, natroalunite, jarosite or mixed crystals of the alunite solid solution series were formed. The SiO<sub>2</sub> set free in these reactions, forms a gel amorphous to X-rays, while all other components which do not enter into the alunite minerals, yield sulfates.

The formation of alunite occurs only within a distinct range of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-concentrations, the lower limit being independent of the temperature and of the starting material; this limit corresponds to a normality of the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-solution of  $\geq 0,1-0,2$ . The upper limit of the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-concentration is depending on the temperature; at 90° C this limiting concentration lies at  $\leq 0,7$ , at 180° C it is  $\leq 1,3$ ; for the formation of natroalunite, the upper limit lies at somewhat lower concentrations ( $\approx 0,2$ ). If the concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> exceeds the upper limit, the minerals and rocks react to X-ray amorphous, gel-like products, at concentrations below the lower limit, the starting material remains unchanged. In the experiments with rocks as starting material, jarosite is generally formed at lower temperatures, at higher temperatures alunite is predominant. At intermediate temperatures higher acid concentrations yield jarosite and lower concentrations alunite. In the temperature range of 90° to 180° C, the reactions of most starting materials are completed in a few weeks. Nevertheless, the reaction rate at equal grain size is dependent on the starting material: sodalite showed the highest reaction rate, while sluggish reactions were observed for the feldspars. The rate of reaction decreases from sodalite, leucite, nepheline, sericite, oligoclase to potassium feldspar. The experimental data agree closely to results obtained for the natural formation of alunite.

## I. Einleitung

Die experimentellen Bildungsbedingungen von Alunit  $KAl_3[(OH)_6|(SO_4)_2]$  und Jarosit  $KFe_3[(OH)_6|(SO_4)_2]$  sind bisher fast nur an künstlichen Substanzen

untersucht worden. Es handelte sich dabei um Versuche mit K-, Na-, Fe- und Al-Sulfaten, die mit Schwefelsäure von Normalitäten  $<0,2$  und Temperaturen bis  $150^{\circ}\text{C}$  Mineralien der Alunit-Reihe ergaben, vgl. z. B. BROPHY, SCOTT und SNELL-GROVE (1962), PARKER (1962).

Nur in wenigen Fällen wurden Mineralien als Ausgangssubstanzen benutzt. So bei den Versuchen von LEONARD (1927), der Feldspäte mit Schwefelsäure, aber auch noch zusätzlich mit Alkalisulfaten und Aluminiumsulfat bis auf Temperaturen von  $200^{\circ}\text{C}$  erhitzte, wobei neben der Alunitbildung aus den beigegebenen Sulfaten auch eine Zersetzung der Feldspäte zu Alunit aufgetreten sein soll.

Alunitbildung aus Mineralien durch die Einwirkung von Schwefelsäure allein beschrieb ALTHAUS (1966): Aus Kaolinit bildete sich bei Temperaturen  $>230^{\circ}\text{C}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen  $>1n$  ein Hydronium-Alunit.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Bildung von Alunit aus verschiedenen Mineralien und Gesteinen unter dem Einfluß von Schwefelsäure der Normalitäten von 0,01 bis 2,0 im Temperaturbereich von  $90^{\circ}\text{C}$  bis  $180^{\circ}\text{C}$ .

## II. Ausgangssubstanzen

Alunit und Jarosit entstehen in der Natur bei der Zersetzung von Mineralien und Gesteinen durch schwefelsaure Lösungen.

Alunit tritt am häufigsten in den durch Sulfataren umgewandelten vulkanischen Gesteinen auf — und zwar in der Regel auf Kosten der Feldspäte und Feldspatvertreter. Aber nicht nur in den Vulkaniten — es sind vorwiegend trachytische und andesitische Gesteine — findet man Alunit, sondern ebenso in Phylliten und Glimmerschiefern, wobei hier auch die Glimmer als Ausgangsmaterial in Frage kommen. Eine solche Umwandlung von Glimmermineralien beobachtete z. B. MÜLLER (1960) in Sandsteinen, in denen neben Feldspat der Muskovit und Illit durch Zersetzung von solfatarischen Lösungen zu Alunit wurde. Im wesentlichen sind es aber die Feldspäte und Feldspatvertreter auf deren Kosten sich Alunitmineralien bilden. In der Literatur ist ferner die Umwandlung vulkanischer Glassubstanz in Alunitmineralien erwähnt.

Jarosit kommt ebenfalls in zersetzten Vulkaniten vor, aber auch in zersetzten Metamorphiten und in Sedimenten. Er ist jedoch verbreiteter in Erzlagerstätten als Zersetzungsprodukt in der Oxydationszone. Für seine Entstehung sind außer K- bzw. Na-Al-Silikaten Fe-haltige Mineralien notwendig. So bildet sich Jarosit häufig durch Zersetzung von Fe-führenden Sulfiden und in Zusammenhang mit der Umwandlung von Alkalisilikaten. Ein Beispiel dafür ist das Auftreten von Jarositmineralien als Umwandlungsprodukt von Pyrit und Feldspat, ZIRKL (1962).

In Sandsteinen konnten z. B. BRIGGS (1951) und MITCHELL (1962) die Bildung von Jarosit aus Glaukonit durch die Einwirkung von sulfathaltigen Lösungen feststellen.

Dieser Überblick über die natürlichen Vorkommen zeigt also, daß verschiedene Mineralien und Gesteine für die Bildung von Alunit in Frage kommen. Deshalb wurden für die folgende experimentelle Alunitisierung verschiedene Mineralien und Gesteine ausgewählt, und zwar Leucit, Nephelin, Sodalith, Alkalifeldspat, Plagioklas und Sericit sowie Basaltglas, Trachyandesit, Nephelinbasanit und Nephelinit.

Der *Leucit* stammt aus Hohlräumen eines Basaltes vom Capo di Bove im Albaner-Gebirge, WEISBACH (1880). Es sind klare gelblichweiße Kristalle mit einem sehr geringen  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt von 0,41 %.

Der *Nephelin*, aus dem Fundort Miask im Ilmengebirge am Ural, weist nach den hier durchgeführten flammenphotometrischen Bestimmungen einen  $\text{K}_2\text{O}$ -Gehalt von 5,51 % und einen  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt von 14,46 % auf.

Der *Sodalith* kommt in der Nähe von Bancroft, Canada vor und führt an Alkalien nur  $\text{Na}_2\text{O}$ , WALKER und PARSONS (1925).

Die Feldspäte stammen aus dem Kristallengebiet der Koralpe, Steiermark: der *Alkalifeldspat* aus dem Stainzer Plattengneis bei Gams, HERITSCH (1963a), wo er bis zu Dezimeter große Augen bildet. Nach einer Untersuchung von HERITSCH (1965) beträgt der Or-Gehalt 80 %.

Der *Plagioklas* wurde einem der Feldspatgänge des Eklogitamphibolitsteinbruches Mauthner-  
eck, HERITSCH (1963a), entnommen und besitzt einen An-Gehalt von 20 %, HERITSCH (1965).

Als Glimmermineral für die Alunitbildung diente ein *Sericit* aus dem Bergbau Kammern, Steiermark, der Talkumwerke Naintsch.

Bei den Gesteinsproben handelt es sich um Eruptiva aus dem oststeirischen Vulkangebiet:

Vom *Basaltglas*, das aus dem Basaltsteinbruch vom Steinberg bei Feldbach stammt, liegen Untersuchungen von SCHOKLITSCH (1935) vor. Danach sind es schwarzbraune Glasknollen fast ohne Einschlüsse. Für die hier durchgeführten Experimente wurden die Originalstücke verwendet, Inv. Nr. 2578 des hiesigen Institutes, Analyse Nr. 1 von SCHOKLITSCH (1935).

Der *Trachyandesit*, aus der Klause bei Gleichenberg, besteht aus einer feinkörnigen Grundmasse von Labradorit, Sanidin, Pyroxen, Magnetit und Hämatit sowie Einsprenglingen von Labradorit, Biotit und monoklinem Pyroxen. Das hier verwendete Gestein entspricht dem von MARCHET (1931) beschriebenen und analysierten olivführenden Biotit-Augit-Trachyandesit, Analyse Nr. 1 vom selben Fundpunkt.

Der *Nephelinbasanit* vom Fundort Klösch hat Einsprenglinge von monoklinem Pyroxen und Olivin und eine Grundmasse vom monoklinem Pyroxen, Labradorit, Nephelin, Analcim und Sanidin; Analyse bei SCHOKLITSCH (1932).

Der *Nephelinit* des Hochstraden hat Einsprenglinge von Olivin und monoklinem Pyroxen und eine Grundmasse aus monoklinem Pyroxen, Sodalith-Nosean, Nephelin und Analcim; Analyse findet sich bei SCHOKLITSCH (1932).

Ausführliche Literaturzusammenstellung über diese Vorkommen ist von HERITSCH (1963b) gegeben worden.

### III. Versuchsanordnung

Für diese Versuche wurden die verschiedenen Mineralien und Gesteine fein gemahlen, wobei darauf geachtet wurde, daß in allen Ausgangssubstanzen annähernd die gleiche Korngröße vorliegt. Nur dann konnten Reaktionszeiten in verschiedenen Versuchsreihen verglichen werden, die außer von den Druck-Temperatur- und Konzentrationsbedingungen von der Oberfläche der Substanz und damit von der Korngröße abhängen. Für jeden Versuch wurden dann 0,5 g des Mineral- und Gesteinspulvers zusammen mit 25 ml Schwefelsäure unterschiedlicher Konzentration in Pyrex-Glasbomben von 50 ml Inhalt eingeschmolzen. Im Verlauf der Reaktionen änderten sich bei dieser Versuchsanordnung die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen; alle diesbezüglichen Angaben beziehen sich daher nur auf die Ausgangskonzentrationen bzw. die Konzentrationen am Ende der Versuche. Der Druck in den Bomben entsprach dem Dampfdruck der Lösung bei den einzelnen Temperaturen.

Die Glasbomben wurden in Trockenschränken auf die gewünschten Temperaturen gebracht. Die Versuchszeit war sehr unterschiedlich; sie lag zwischen einigen Stunden und mehreren Monaten.

Diese Versuchsanordnung wurde im Sedimentpetrographischen Institut der Universität Göttingen entwickelt, vgl. HEYDEMANN (1964). Ein solches Verfahren

eignet sich besonders für Serienuntersuchungen, wie sie gerade hier notwendig sind. Vor allem bei Langzeitversuchen kann man, ohne den Versuchsverlauf zu stören, Veränderungen an den Proben beobachten.

Nach Beendigung der Versuche wurden die Glasbomben auf Zimmertemperatur abgekühlt; dies dauerte ungefähr 20 Minuten. Von den Lösungen wurde anschließend der pH-Wert bestimmt. Nach Filtration, Auswaschung und Trocknung der Reaktionsprodukte wurden diese röntgenographisch und auch optisch untersucht.

#### IV. Ergebnisse

##### 1. Versuche mit 0,5n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ausgangskonzentration

Um einen Überblick über den Reaktionsablauf und die Reaktionszeiten zu bekommen, wurden als erstes Versuche mit einer Schwefelsäureausgangskonzentration von 0,5n bei einer Temperatur von 180°C durchgeführt.

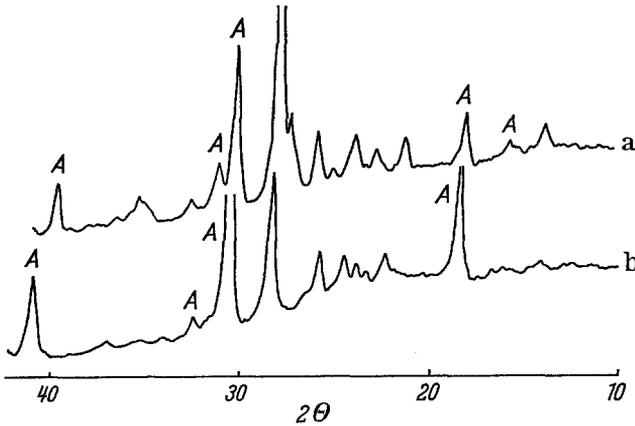
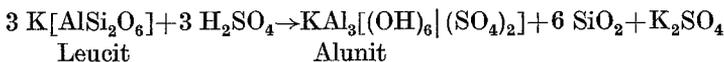


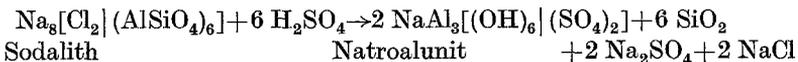
Abb. 1a u. b. Diffraktometeraufnahmen, Cu K $\alpha$ -Strahlung, von a beginnender Alunitbildung aus Kalifeldspat und b beginnender Natroalunitbildung aus Oligoklas mit der Ausgangskonzentration von 0,5n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 180°C nach 22 Tagen. Neben den Feldspatlinien treten Alunitlinien bzw. Natroalunitlinien (A) auf

Unter diesen Bedingungen setzte eine merkliche Reaktion bei Leucit, Nephelin und Sodalith schon nach wenigen Stunden ein. Nach 12 Stunden z. B. konnte in den einzelnen Reaktionsprodukten bereits eine beträchtliche Neubildung von Alunit bzw. Natroalunit festgestellt werden. Nach 3 bis 5 Tagen waren dann die Ausgangssubstanzen vollständig zersetzt. Als kristalline Substanzen lagen dann nur noch die Alunite vor. Das bei dieser Reaktion freiwerdende SiO<sub>2</sub> kristallisierte innerhalb dieser Versuchsserie nicht, sondern blieb als Gel erhalten.

Die Alunitbildung aus Leucit ergibt einen Na-armen Alunit (der Ausgangsleucit enthält nur 0,41 % Na<sub>2</sub>O) nach folgender Reaktionsgleichung:



während aus dem Sodalith ein Natroalunit nach der analogen Reaktion entsteht:

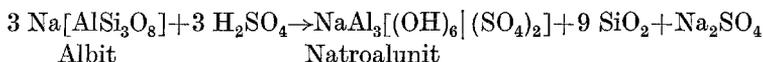
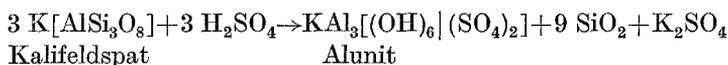


Aus dem Nephelin  $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$  bildet sich ein K-Na-führender Alunitmischkristall.

Die Feldspäte sind unter diesen Bedingungen viel widerstandsfähiger als die Feldspatvertreter. In den Experimenten mit den Feldspäten begann eine merkliche Alunitbildung erst nach 10 Tagen Versuchszeit; die vollständige Reaktion erfolgte erst nach 2 bis 3 Monaten.

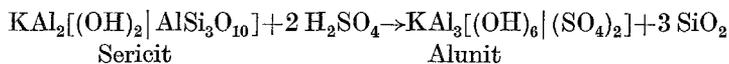
In Abb. 1 sind die Röntgenaufnahmen der Reaktionsprodukte mit Kalifeldspat und Oligoklas als Ausgangssubstanz nach einer Versuchszeit von 22 Tagen wiedergegeben: Vom Oligoklas (b) ist im Gegensatz zum Kalifeldspat (a) viel mehr abgebaut worden; dementsprechend hat sich auch mehr Alunit gebildet. Bei der Verwitterung wird das gleiche Verhalten dieser beiden Mineralien beobachtet, vgl. GOLDICH (1938), CORRENS (1963), WEDEPOHL (1967).

Auf Grund des Chemismus bildet sich aus dem Kalifeldspat ein Alunit, aus dem Albitanteil des Plagioklases wird dagegen ein Natroalunit nach folgenden schematischen Reaktionen:



Bei Reaktionen aus natürlichen Feldspäten können je nach Ausgangsmaterial beide Reaktionen nebeneinander ablaufen. Es werden Mischkristalle zwischen Alunit und Natroalunit gebildet. Die Anorthitkomponente des Oligoklases wird ebenfalls zersetzt: Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dient zur Natroalunitbildung, das  $\text{SiO}_2$  bildet wie alles  $\text{SiO}_2$  in diesen Versuchen ein Gel und das  $\text{CaO}$  blieb in Abhängigkeit von der Konzentration als Sulfat in Lösung oder kristallisiert als Gips bzw. Anhydrit. Aus den Röntgenaufnahmen dieser Versuche konnte allerdings weder Gips noch Anhydrit nachgewiesen werden.

Ähnlich lange Versuchszeiten waren auch bei den Versuchen mit Sericit notwendig. Nach 10 bis 20 Tagen Versuchszeit konnte in den Röntgenaufnahmen der Reaktionsprodukte Alunit nachgewiesen werden. Eine vollständige Zersetzung des Sericites war erst nach 2 Monaten erreicht. Der neugebildete Alunit entstand nach der Reaktion:



Das Verhalten von Gesteinen unter dem Einfluß einer 0,5n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung und  $180^\circ\text{C}$  ist im folgenden dargestellt.

Das Basaltglas zersetzt sich am schnellsten. Schon nach einigen Stunden kommt es zur Bildung von Alunitmineralien. Dieser Umwandlungsprozeß wird in Abb. 2 an Hand von Röntgenaufnahmen veranschaulicht: Das unterste Diagramm (a) in Abb. 2 zeigt die röntgenamorphe Ausgangssubstanz, die sich nach ungefähr 6 Stunden bei  $180^\circ\text{C}$  mit 0,5n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  weitgehend in Alunit (b) umwandelt.

Der Trachyandesit zersetzt sich ebenfalls schon nach kurzer Zeit. Untersucht man nach 4 Tagen das Reaktionsprodukt, so zeigt sich bereits eine starke Abnahme

des Feldspatanteiles. Dieses Ergebnis ist in Röntgenaufnahmen sehr gut zu verfolgen. In Abb. 2 ist zum Vergleich das Röntgendiagramm der Ausgangssubstanz (c) dem des Reaktionsproduktes (d) nach 4 Tagen gegenübergestellt. Nach ungefähr 1 Monat ist dann der Trachyandesit vollständig zersetzt, und es liegt ein feinkörniges Gemenge vor, das aus Alunitmineralien und  $\text{SiO}_2$ -Gel besteht. Weitere Phasen wurden röntgenographisch nicht beobachtet.

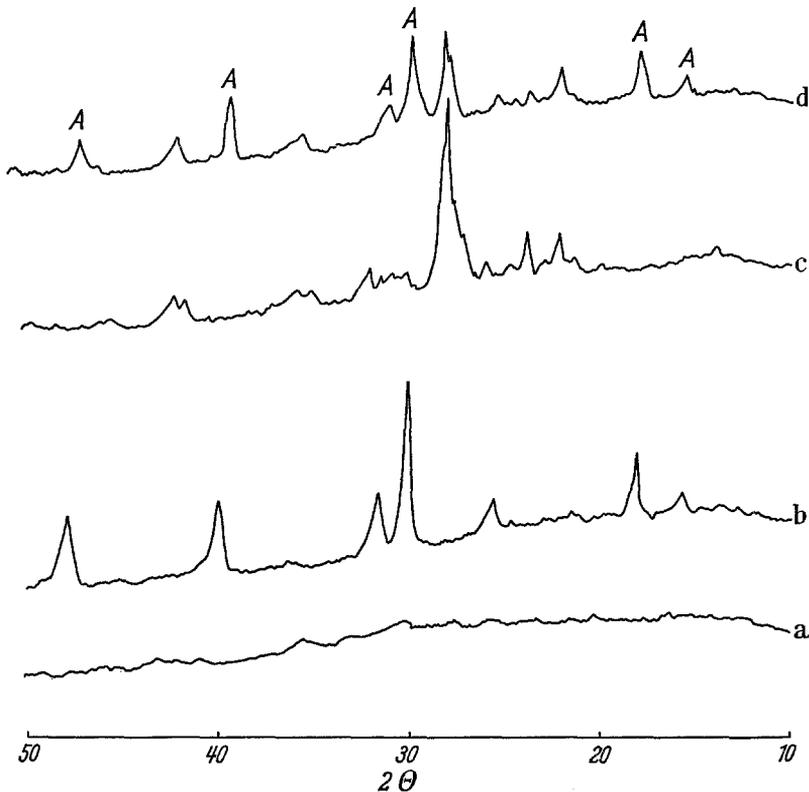


Abb. 2a—d. Diffraktometeraufnahmen, Cu  $K\alpha$ -Strahlung, von Alunitbildungen aus Basaltglas, Steinberg, Oststeiermark und Trachyandesit Gleichenberg: a Basaltglas Ausgangssubstanz; b nach 6 Stunden mit 0,5n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Ausgangskonzentration bei  $180^\circ\text{C}$ ; alle neuauftretenden Linien stammen von Alunit; c Trachyandesit Ausgangssubstanz; d nach 4 Tagen mit 0,5n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Ausgangskonzentration bei  $180^\circ\text{C}$ ; die neuauftretenden mit A gezeichneten Linien stammen vom Alunit

Dieselbe rasche Umwandlung unter denselben Bedingungen zeigten auch der Nephelinbasanit und der Nephelinit. Hier sind es vor allem die Nepheline, auf deren Kosten die Alunitbildung beginnt. Nach ungefähr 1 bis 2 Monaten Versuchszeit blieb vom ursprünglichen Mineralbestand nur ein geringer Rest übrig; dafür hatten sich Mineralien der Alunit-Reihe neugebildet. Das auch in diesen Versuchen auftretende  $\text{SiO}_2$ -Gel blieb selbst nach Versuchszeiten von 2 Monaten röntgenamorph.

Aus den einzelnen Gesteinen entstanden allerdings keine reinen K-Na-Alunite mehr, sondern Mischkristalle von der allgemeinen Zusammensetzung (K, Na)

$(\text{Al, Fe})_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ . Das  $\text{Fe}^{3+}$  entsteht bei der Zersetzung der mafischen Gemengteile. Überwiegt der  $\text{Fe}^{3+}$ -Anteil, so wird das Mineral als Jarosit bezeichnet, bei Überwiegen des Al-Anteiles als Alunit. BROPHY, SCOTT und SNELGROVE (1962) konnten in ihren Experimenten zeigen, daß es zwischen Alunit und Jarosit eine vollständige Mischkristallreihe gibt, wobei der Anteil der Jarositkomponente von der Säurekonzentration abhängig ist. Dabei ist zu erwarten, daß nicht nur die einwirkende Schwefelsäurekonzentration eine Rolle spielt, sondern auch die Temperatur.

In Abhängigkeit von dem Gehalt und von der Zusammensetzung der Mafite entsteht also bei der Alunitisierung von Gesteinen entweder ein Alunit oder ein Jarosit. Die anderen Gesteinskomponenten bilden bis auf das  $\text{SiO}_2$ , das auch bei diesen Versuchen als Gel auftritt, Sulfate. In den Röntgenaufnahmen konnten Gips (bei niedrigen Reaktionstemperaturen) und Anhydrit (bei höheren Reaktionstemperaturen) nachgewiesen werden.

Die bisher geschilderten Versuche verliefen bei  $180^\circ\text{C}$ . In weiteren Versuchen wurde die Einwirkung einer  $0,5\text{n H}_2\text{SO}_4$  Ausgangskonzentration auf die verschiedenen Substanzen bei  $90^\circ\text{C}$  und  $130^\circ\text{C}$  untersucht. Aus den Mineralien bildeten sich die gleichen Reaktionsprodukte wie bei  $180^\circ\text{C}$ , d. h. Alunit bzw. Natroalunit. Die Reaktionszeiten jedoch nahmen mit fallender Temperatur beträchtlich zu, was zu erwarten war. So konnte mit den Feldspäten als Ausgangssubstanz bei einer Versuchstemperatur von z. B.  $90^\circ\text{C}$  der Beginn der Alunitbildung erst nach 8 bis 10 Monaten beobachtet werden. Bei dieser Temperatur würde eine vollständige Reaktion wohl erst nach Jahren erfolgen.

Im Vergleich dazu sind die Feldspatvertreter sehr wenig stabil. Bei der Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  wurde bei den Feldspatvertretern die Alunitbildung schon nach 5 Tagen beobachtet. Eine vollständige Reaktion war nach 1 Monat erreicht.

Der Trachyandesit zeigte bei der Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  schon nach ungefähr 20 Tagen eine Reaktion. In diesen Versuchen bildete sich ein Jarositmineral. Auch bei der Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  wurde eine Jarositbildung festgestellt, während über  $100^\circ\text{C}$  von Anfang an ein Alunitmineral auftritt.

Versucht man von einigen Substanzen den Beginn der Nachweisbarkeit der Mineralneubildung im Temperaturbereich von  $90^\circ\text{C}$  bis  $180^\circ\text{C}$  unter dem Einfluß einer  $0,5\text{n H}_2\text{SO}_4$  Ausgangskonzentration übersichtlich darzustellen, so kann dies in ähnlicher Weise geschehen, wie es von HEYDEMANN (1964) für die Umwandlung von amorpher Kieselsäure zu Quarz in einem Diagramm gezeigt wurde. Abb. 3 bringt dieses Diagramm für die Substanzen Sodalith (S), Kalifeldspat (K), Oligoklas (O), Basaltglas (B) und Trachyandesit (T). Die Zeit auf der Abszisse ist im logarithmischen Maßstab aufgetragen. Wie aus den Kurven zu ersehen ist, weisen das Basaltglas und der Sodalith im Verhältnis zu den Feldspäten ausgesprochen kurze Reaktionszeiten auf. Bemerkenswert ist ferner, daß der Trachyandesit, der im wesentlichen aus Plagioklas (allerdings Labradorit) und K-Feldspat besteht, schneller reagiert als der benutzte Oligoklas und K-Feldspat. Die Ursache hierfür kann in der feinkörnigen Grundmasse zu suchen sein, die den Trachyandesit offenbar reaktionsfreudiger macht.

Bei einer Änderung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Bedingungen und einer Änderung der Einwaagen verschieben sich die Umwandlungszeiten.

Das Ergebnis der Versuche mit einer 0,5n  $H_2SO_4$ -Lösung und verschiedenen Mineralien und Gesteinen (bei 25 ml Lösung und einer Substanzeinwaage von 0,5 g) ist folgendes:

1. Bei Temperaturen zwischen  $90^\circ C$  und  $180^\circ C$  bilden sich aus Leucit, Nephelin, Sodalith, Alkalifeldspat, Plagioklas und Sericit sowie aus Basaltglas, Trachyandesit, Nephelinbasanit und Nephelinit Alunit, Natroalunit oder Mischkristalle zwischen diesen beiden und Jarosit. Bei höherer Temperatur findet innerhalb relativ kurzer Zeit ein vollständiger Reaktionsumsatz statt. Das bei diesen Reaktionen freiwerdende  $SiO_2$  bildet ein Gel, alle anderen nicht in den Alunitmineralien gebundenen Komponenten bilden Sulfate.

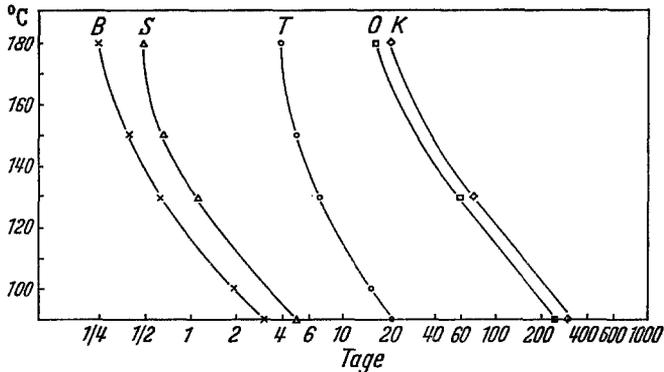


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der beginnenden Alunitbildung aus Basaltglas (*B*), Sodalith (*S*), Trachyandesit (*T*), Oligoklas (*O*) und Kalifeldspat (*K*) mit Ausgangskonzentration 0,5n  $H_2SO_4$

2. Die „Reaktionsfreudigkeit“ der verschiedenen Minerale und Gesteine bei gleichem Körnungsgrad ist unterschiedlich. Bei den Mineralien wurde folgende Reihe beobachtet: Sodalith-Leucit-Nephelin-Sericit-Oligoklas-Alkalifeldspat. Für die Gesteine gilt folgende Reihe: Basaltglas-Nephelinit-Nephelinbasanit-Trachyandesit.

Am schnellsten reagierten bei den Mineralien also die Feldspatvertreter, bei den Gesteinen des Basaltglas. Besonders reaktionsträge sind die Feldspäte.

In weiteren Versuchen wird nun der Einfluß von verschiedenen  $H_2SO_4$ -Konzentrationen auf die einzelnen Mineralien und Gesteine untersucht.

## 2. Versuche mit 0,01n bis 2,0n $H_2SO_4$ Ausgangskonzentration

Im folgenden werden Versuche geschildert, in denen bei konstant gehaltener Temperatur die  $H_2SO_4$ -Konzentrationen variiert wurden. Verfolgt man bei einer Temperatur von  $180^\circ C$  den Einfluß von  $H_2SO_4$ -Lösungen unterschiedlicher Konzentration (im Bereich von 0,01n bis 2,0n) auf Leucit, so bildet sich Alunit nur bei  $H_2SO_4$ -Ausgangskonzentrationen, die zwischen ca. 0,15n bis 1,4n liegen, vgl. Tabelle 1. Bei  $H_2SO_4$ -Konzentrationen  $<0,15n$  konnte — auch bei längeren Versuchszeiten — keine Alunitbildung beobachtet werden; ebensowenig bei  $H_2SO_4$ -Konzentrationen  $>1,4n$ . Im Gegensatz zu den Versuchen mit niedrigen  $H_2SO_4$ -Konzentrationen jedoch, in denen Leucit unverändert blieb, wurde in den Experimenten mit hohen  $H_2SO_4$ -Konzentrationen ( $>1,4n$ ) der Leucit zu einer

röntgenamorphen gelartigen Masse aufgelöst; auch in diesen Versuchen bildete sich also kein Alunit.

Bei niedrigeren Versuchstemperaturen, die Versuche bei 130°C und 90°C (Tabelle 1), wird der Konzentrationsbereich, in dem sich Alunit bildet, kleiner. Bemerkenswert ist, daß sich nicht die Grenze zu geringeren Konzentrationen, sondern nur die zu höheren Konzentrationen verschiebt. In den Versuchen bei 130°C liegt der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentrationsbereich zwischen ca. 0,15n und 1,1n, bei 90°C zwischen ca. 0,15n und 0,9n. Erhitzt man also eine Probe, die mit einer 1,0n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ausgangskonzentration bei 90°C völlig aufgelöst war auf 180°C, so bildet sich innerhalb weniger Tage Alunit, entsprechend den in Tabelle 1 ausgewiesenen Punkten.

Bei allen anderen Normalitäten kommt es entweder zu keiner Veränderung der Ausgangssubstanz, oder es tritt wiederum nur Auflösung ohne Mineralneubildung auf.

Entsprechende Versuche mit anderen Mineralien wie Sodalith, Nephelin und den Feldspäten ergaben ebenfalls eine Abhängigkeit der Alunit- bzw. Natroalunitbildung von der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration. Die Konzentrationsbereiche dieser Versuche unterscheiden sich jedoch nur etwas von denen, wie sie in den Leucitversuchen beobachtet wurden. So liegt z. B. bei 180°C die obere Grenzkonzentration der Natroalunitbildung mit Sodalith bei 1,1n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, während sich dieselbe Grenze mit Leucit als Ausgangssubstanz bei 1,4n befindet.

Mit Nephelin wurde eine Versuchsserie bei 180°C mit 0,08n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis 1,3n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ausgangskonzentration durchgeführt, wobei eine Steigerung der Säurekonzentration von 0,08, 0,09, 0,1, 0,2n usw. bis 1,3n in diesen kleinen Intervallen erfolgte. Dies hatte den Zweck, den Einfluß der Säurekonzentration auf das K-Na-Verhältnis der neugebildeten Alunit-Natroalunit-Mischkristalle zu untersuchen. Das Ergebnis war, daß Alunitbildung bei 180°C bei einer Ausgangskonzentration von 0,2n bis 1,2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stattfand, aber das K-Na-Verhältnis im neugebildeten Alunit mit 70% K konstant blieb. Die Bestimmung des K-bzw. Na-Anteiles im Alunit erfolgte aus den Gitterkonstanten, PARKER (1962).

Die Alunitisierung der Feldspäte ergab beim Kalifeldspat und Oligoklas ähnliche Verhältnisse wie beim Leucit und Sodalith. So bildete sich Alunit aus dem Kalifeldspat bei einer Temperatur von 180°C noch bei einer Ausgangskonzentration von 1,2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, während ebenfalls bei 180°C aus dem Oligoklas Natroalunit nur bis 1,1n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht. Allgemein kann man sagen, daß bei der Zersetzung der erwähnten Mineralien der Konzentrationsbereich der Natroalunitbildung etwas kleiner wird als der der Alunitbildung. Insbesondere tritt bei der Reaktion zu Natroalunit eine geringe Verschiebung der oberen Konzentrationsgrenze zu

Tabelle 1. *Einwirkung von 25 ml 0,01—2,0n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 0,5 g Leucit bei Temperaturen von 90°C, 130°C und 180°C und den dazugehörigen Dampfdrücken der Lösung*

Ausgangs- konzentration	90°C	130°C	180°C
0,01 n	×	×	×
0,05 n	×	×	×
0,1 n	×	×	×
0,2 n	A	A	A
0,4 n	A	A	A
0,5 n	A	A	A
0,8 n	A	A	A
1,0 n	0	A	A
1,2 n	0	0	A
1,3 n	0	0	A
1,5 n	0	0	0
2,0 n	0	0	0

Erläuterung: × = keine Veränderung der Ausgangssubstanz, A = Alunit, 0 = Auflösung der Ausgangssubstanz.

kleineren Werten auf, während die untere Grenze unabhängig von der Zusammensetzung der Alunite zu sein scheint. Eine Abhängigkeit von der Art des Ausgangsminerals dagegen wurde nicht beobachtet; deren Einfluß macht sich nur bei der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar, vgl. Abb. 3.

Aus den benutzten Gesteinen bildeten sich bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen entweder Alunitminerale oder Jarositminerale. Eine Versuchsserie mit dem Basaltglas kann dies veranschaulichen, siehe Tabelle 2. Bei der Versuchstemperatur von 180°C entstand mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ausgangskonzentrationen

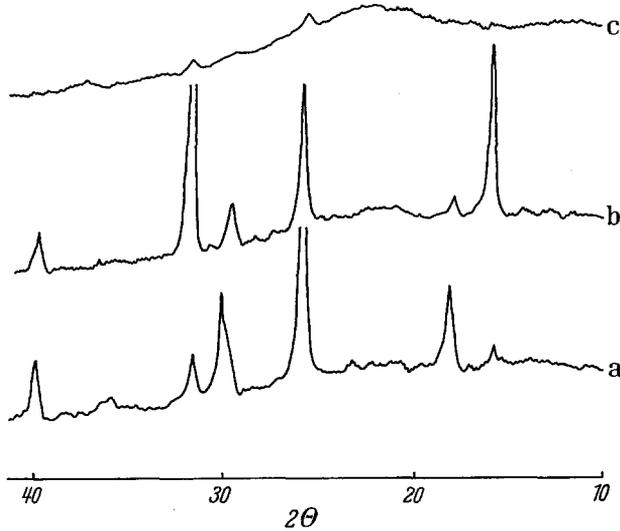


Abb. 4a—c. Diffraktometeraufnahmen, Cu K $\alpha$ -Strahlung, von experimentellen Umwandlungsprodukten aus Basaltglas, Steinberg, Oststeiermark mit a 1,2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ausgangskonzentration, 180°C nach 12 Tagen: Alunit; b 1,3n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ausgangskonzentration, 180°C nach 12 Tagen: Jarosit; c 1,4n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ausgangskonzentration, 180°C nach 12 Tagen: Fast keine Mineralbildung

von 0,2n bis 1,2n immer nur Alunit. Mit 1,3n bildete sich dann Jarosit und schon mit 1,4n trat keine Mineralbildung mehr auf.

An Hand von Röntgenaufnahmen kann diese Bildung veranschaulicht werden. Abb. 4: Das unterste Diagramm a zeigt das Reaktionsprodukt des mit 1,2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 180°C behandelten Basaltglases nach 12 Tagen. Die Linien im Röntgendiagramm entsprechen einem alunitreichen Mischkristall, wie er typisch ist für die Reaktionsprodukte der Versuche mit 0,2n bis 1,1n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 180°C, Tabelle 2. Das Röntgendiagramm b in Abb. 4 ist bereits Jarosit, der durch die Einwirkung einer 1,3n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 180°C aus Basaltglas entstanden ist. Mit 1,4n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erfolgte bei derselben Temperatur nur noch eine ganz schwache Jarositbildung c. Die Versuche bei 130°C und 90°C (Tabelle 2) zeigten in Analogie zu den bereits besprochenen Leucitversuchen, daß der Konzentrationsbereich der Alunitbildung mit abnehmender Temperatur kleiner wird. Im Gegensatz hierzu wird der Bereich der Jarositbildung größer. So wurde z. B. in den Versuchen bei 90°C Alunit nur bei Zugabe einer 0,1n und 0,2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beobachtet, während Jarosit bei 0,4, 0,5, 0,6 und 0,7n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zugabe beobachtet wurde. Die Extrapolation der Ergebnisse

aus Tabelle 2 ergibt weiter, daß unterhalb ca. 90°C kein Alunit und dafür nur Jarosit, oberhalb 180°C jedoch kein Jarosit, sondern nur noch Alunit auftritt. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von BROPHY, SCOTT und SNELLGROVE (1962): "Reduction of acidity reduces the preference of Fe<sup>3+</sup> over Al<sup>3+</sup>".

Allgemein gilt aber auch für die Versuche mit dem Basaltglas, daß der Konzentrationsbereich der Alunitisierung mit fallender Temperatur kleiner wird. Die so gewonnenen Konzentrationsbereiche stimmen mit denen für die Leucitversuche gut überein. Die Extrapolation zu geringeren Temperaturen ergibt z. B. bei 20°C einen — wenn auch kleinen —

Konzentrationsbereich zwischen 0,1 n und 0,2 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In diesem Bereich sollte auch bei 20°C eine Alunitisierung stattfinden, obwohl die Reaktionszeiten lang sein werden. Die Bestätigung hierfür lieferte ein Versuch bei 20°C mit Basaltglas als Ausgangssubstanz und ungefähr 6 Monaten Versuchsdauer; röntgenographisch konnte in diesem Reaktionsprodukt Jarosit nachgewiesen werden.

Einige Versuche mit anderen Gesteinen als Ausgangssubstanz bestätigen die Ergebnisse der Basaltglasversuche.

Betrachtet man die Reaktionszeiten bei den verschiedenen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ausgangskonzentrationen, so zeigte sich, daß bei höherer Acidität die einzelnen Mineralien und Gesteine schneller reagieren als bei einer geringeren Säurekonzentration, aber im allgemeinen sind die zeitlichen Unterschiede nicht sehr groß. Zum Beispiel beginnt die Alunitbildung bei 130°C mit Trachyandesit und 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach ungefähr 40 Tagen, bei 0,4 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zugabe schon nach 15 Tagen.

Von sämtlichen Versuchen wurden nach verschiedenen Zeiten die pH-Werte der Lösungen bestimmt. Die Lösungen, in denen es zur Mineralneubildung gekommen war, hatten einen pH-Wert von 3,0 bis 1,3. Ähnliche Größen traten in den Lösungen nach erfolgter Alunitbildung in den Versuchen von PARKER (1962) auf. Hier reichten die pH-Werte von 2,0 bis 1,5.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die Alunitisierung natürlicher Minerale und Gesteine nur in einem bestimmten Konzentrationsbereich der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung erfolgt. Die untere Grenze ist von der Temperatur unabhängig und liegt für alle untersuchten Substanzen bei einer Normalität der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung  $\geq 0,1$  bis 0,2 n. Die obere Grenzkonzentration ist temperaturabhängig und nimmt bei der Alunitbildung von der Normalität  $\leq 0,7$  n bei 90°C auf  $\leq 1,3$  n bei 180°C zu. Für Natroalunit liegen diese Grenzwerte um ca. 0,2 tiefer. Unterhalb dieser Konzentrationsbereiche bleiben die Ausgangssubstanzen unverändert, oberhalb findet ein

Tabelle 2. Einwirkung von 25 ml 0,01 bis 2,0 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 0,5 g Basaltglas bei Temperaturen von 90°C, 130°C und 180°C und den dazugehörigen Dampfdrücken der Lösung

Ausgangs- konzentration	90°C	130°C	180°C
0,01 n	×	×	×
0,05 n	×	×	×
0,1 n	A	A	A
0,2 n	A	A	A
0,4 n	J	A	A
0,5 n	J	A	A
0,6 n	J	A	A
0,7 n	J	A	A
0,8 n	0	J	A
0,9 n	0	J	A
1,0 n	0	J	A
1,1 n	0	0	A
1,2 n	0	0	A
1,3 n	0	0	J
1,4 n	0	0	0
1,5 n	0	0	0
2,0 n	0	0	0

Erläuterung: × = keine Veränderung der Ausgangssubstanz; A = Alunit; J = Jarosit; 0 = Auflösung der Ausgangssubstanz.

vollständiger Abbau zu einer röntgenamorphen gelartigen Masse statt. In welcher Form hier die Sulfate vorliegen bleibt fraglich.

### 3. Beschreibung der Mineralneubildungen

Die aus den Mineralien und Gesteinen entstandenen Mineralneubildungen lagen meistens als sehr feinkörniges, optisch schwer erfaßbares Gemenge vor. Nur in wenigen Fällen konnten größere Kristalle gefunden werden.

In Abb. 5 sind solche Kristalle, die sich aus dem Basaltglas mit einer Ausgangskonzentration von 0,5n  $H_2SO_4$  bei 180°C nach einer Versuchszeit von 12 Stunden

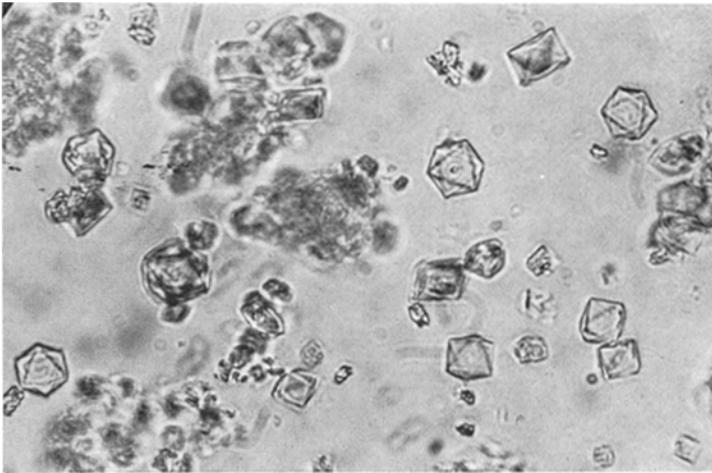


Abb. 5. Mikroskopische Aufnahme von 0,01 mm großen Alunitkristallen entstanden aus Basaltglas mit 0,5n  $H_2SO_4$  Ausgangskonzentration bei 180°C nach 12 Stunden

gebildet haben zu sehen. Es sind bis 0,01 mm große Alunite, deren pseudokubischer Habitus mit der Abbildung von Alunitkristallen in DANA (1951) zu vergleichen ist.

Jarositkristalle, die eine Größe von 0,05 mm erreichten, bildeten sich aus dem Nephelinbasanit mit einer Ausgangskonzentration von 1,0n  $H_2SO_4$  bei 130°C nach 8 Monaten, siehe Abb. 6. Nach ihrer Ausbildung entsprechen sie ebenfalls dem üblichen Typ von Jarositen, wie sie bei DANA (1951) abgebildet sind.

In den meisten Fällen mußte jedoch wegen der Feinkörnigkeit eine Identifizierung der neugebildeten Mineralien mit Hilfe von Röntgendaten erfolgen.

Folgende Endglieder aus der Alunit-Reihe, STRUNZ (1966), können hier auftreten:

Alunit	$KAl_3[(OH)_6 (SO_4)_2]$
Natroalunit	$NaAl_3[(OH)_6 (SO_4)_2]$
Jarosit	$KFe_3[(OH)_6 (SO_4)_2]$
Natrojarosit	$NaFe_3[(OH)_6 (SO_4)_2]$

Zwischen Alunit und Natroalunit, zwischen Jarosit und Natrojarosit, sowie zwischen Alunit und Jarosit konnten durch die Experimente von BROPHY, SCOTT und SNELLGROVE (1962), PARKER (1962) und BROPHY und SHERIDAN (1965) die Ersetzbarkeit von K und Na sowie von Al und Fe festgestellt werden. Nach diesen



Alunit und Natroalunit entstanden ist. Nach PARKER (1962) kann man den K- bzw. Na-Anteil solcher Mischkristalle bestimmen. PARKER gibt dazu eine graphische Darstellung, die in Abb. 7 wiedergegeben ist. In diesem Diagramm sind die Gitterkonstanten von synthetischen Aluniten (gestrichelte Linie) denen von einigen natürlichen Aluniten (ausgezogene Linie) gegenübergestellt. In dieses Diagramm sind die a und c Angaben von Tabelle 3 unter Annahme einer linearen Abhängigkeit eingetragen. Daraus wurde der K- bzw. Na-Anteil des aus Nephelin

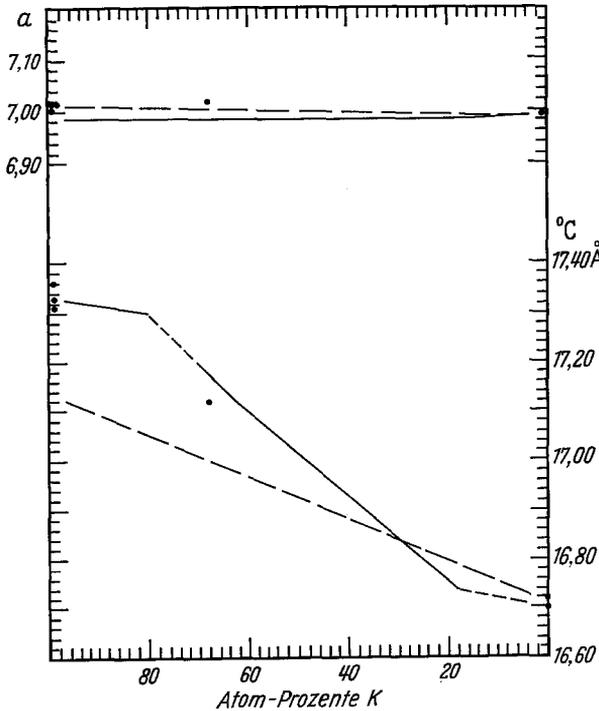


Abb. 7. In das Diagramm der Variation der Gitterkonstanten von Alunit in Abhängigkeit des K-Na-Gehaltes, PARKER (1962) sind die hier experimentell hergestellten Aluniten der Tabelle 1 eingetragen. Es bedeutet die ausgezogene Kurve Gitterkonstanten natürlicher Aluniten, die durchgehend strichlierte Kurve von durch PARKER synthetisch hergestellten Aluniten; statt °C lies c

gebildeten Alunitminerals bestimmt. Dieser beträgt rund 70 Atom-% K. Vergleicht man dazu den K- bzw. Na-Anteil des Nephelins, so liegen hier die Verhältnisse gerade umgekehrt. Das Atomverhältnis der K-Atome zu den Na-Atomen beträgt beim Nephelin von Miask 20 zu 80. Aus einem Nephelin mit hohem Gehalt an Na bildet sich also ein K-reicher Alunit. Dieses Ergebnis entspricht dem von PARKER (1962). PARKER (1962, Fig. 1) verglich den K- und Na-Anteil der Ausgangslösungen mit dem K- und Na-Anteil der daraus entstandenen Alunitmineralien. Dieses Diagramm von PARKER ist hier in Abb. 8 übernommen und zusätzlich ist das K-Na-Verhältnis des aufgelösten Nephelins mit dem K-Na-Verhältnis des daraus gebildeten Alunites verglichen. Wie aus der Abb. 8 zu ersehen ist, stimmt die Neigung der Verbindungslinie zwischen dem K-Na-

Verhältnis in der Lösung und zwischen dem K-Na-Verhältnis im Alunit mit den Ergebnissen bei PARKER gut überein.

Schwieriger ist es, die Zusammensetzung der Alunit-Jarosit-Mineralien in den Zersetzungsprodukten der Gesteine zu bestimmen. Hier kann mit den Gitterkonstanten nur gezeigt werden, ob ein Alunitmineral oder ein Jarositmineral vorliegt, nähere Angaben über die chemische Zusammensetzung können damit aber nicht gemacht werden.

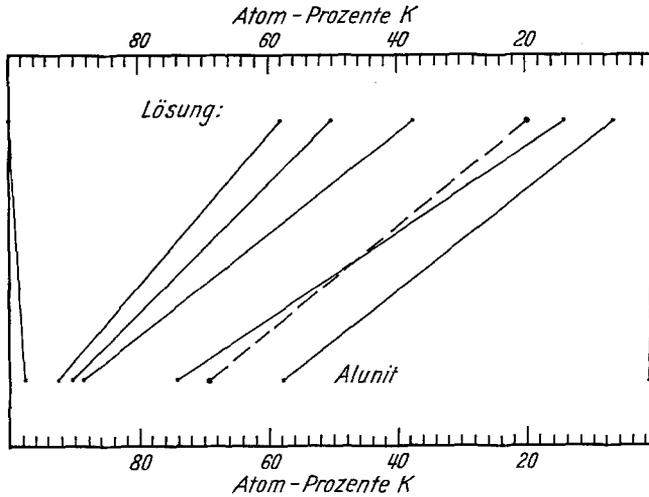


Abb. 8. Verhältnis der K- bzw. Na-Atomprozent in synthetischen Aluniten und in der Lösung vor der Kristallisation (ausgezogene Linien) nach PARKER (1962). Strichlierte Linie: Verhältnis der K- bzw. Na-Atomprozent des experimentell gebildeten Alunites aus Nephelin und des aufgelösten Nephelins vor der Kristallisation

Bezogen auf unsere Versuche kann mit Hilfe der Gitterkonstanten lediglich gezeigt werden, daß sich unter verschiedenen Bedingungen auch verschieden zusammengesetzte Mineralien der Alunitreihe bilden. In Tabelle 4 sind vom Basaltglas, Trachyandesit, Nephelinbasanit und Nephelinit die Alunitbildungen unter verschiedenen  $H_2SO_4$  Ausgangskonzentrationen und bei Temperaturen von  $130^\circ C$

Tabelle 4. Gitterkonstanten in  $\text{\AA}$  von experimentell gebildeten Alunit-Jarosit-Mineralien aus Basaltglas, Trachyandesit, Nephelinbasanit und Nephelinit unter verschiedenen Bedingungen

Ausgangsmaterial		Basaltglas	Trachyandesit	Nephelinbasanit	Nephelinit
Ausgangskonzentration		0,5 n $H_2SO_4$	0,4 n $H_2SO_4$	1,0 n $H_2SO_4$	0,1 n $H_2SO_4$
Temperatur		$130^\circ C$	$180^\circ C$	$180^\circ C$	$130^\circ C$
Mineralbildung: Alunit	a	7,02	7,02	7,00	7,01
	c	17,16	17,19	17,10	17,13
Ausgangskonzentration		0,8 n $H_2SO_4$	0,8 n $H_2SO_4$	1,0 n $H_2SO_4$	1,0 n $H_2SO_4$
Temperatur		$130^\circ C$	$130^\circ C$	$130^\circ C$	$130^\circ C$
Mineralbildung: Jarosit	a	7,26	7,27	7,28	7,28
	c	17,15	17,22	17,19	17,19

und 180°C angeführt. So bildete sich z. B. aus dem Basaltglas bei 130°C einmal mit 0,5n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Alunit, mit 0,8n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Jarosit. Oder, aus dem Nephelinbasanit wird mit einer 1,0n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einmal bei 180°C ein Alunitmineral und das anderemal bei 130°C ein Jarositmineral.

Wenn man das Basaltglas weiter mit 0,6n und 0,7n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ausgangskonzentration bei 130°C behandelt, so kann der Übergang von Alunit zu Jarosit verfolgt werden. Dies ist an Hand der d-Werte zu beobachten, Tabelle 5. Hier sind außerdem zum Vergleich die d-Werte eines natürlichen Alunites und eines natürlichen Jarosites angegeben.

Tabelle 5. *d*-Werte von Alunit-Jarosit-Mineralien aus Basaltglas mit 0,5—0,8 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ausgangskonzentration bei 130°C und *d*-Werte eines Alunites, ASTM 2—0703 und eines Jarosites, BROWN (1961)

Alunit ASTM 2—0703		Aus Basaltglas bei 130°C gebildet						Jarosit BROWN (1961)	
		Alunit 0,5 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Alunit bis 0,6 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Jarosit 0,7 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Jarosit 0,8 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
I	d Å	I	d Å	I	d Å	I	d Å	I	d Å
20	5,70	s	5,75	s	5,81	s	5,84	s	5,90
								8	5,95
								7	5,73
40	4,92	mst	4,86	mst	5,00	m	5,04	m	5,07
5	3,97							9	5,11
20	3,50	m	3,52	m	3,54	s	3,59	ss	3,60
								5	3,65
								2	3,56
100	2,96	stst	3,00	st	3,01	stst	3,04	stst	3,06
								ss	2,98
5	2,85	s	2,86	s	2,87	s	2,86	s	2,86
3	2,47	s	2,494	ss	2,494	s	2,523	s	2,523
								7	2,548
								1	2,364
50	2,24	mst	2,277	m	2,281	mst	2,286	sm	2,290
50	1,89	mst	1,921	mst	1,927	m	1,949	sm	1,964
								8	1,980
								5	1,938
								5	1,913
50	1,74	m	1,764	s	1,771	m	1,792	m	1,814
								8	1,822
								5	1,776
								3	1,736
								5	1,712
5	1,65	sss	1,655			sss	1,685		
								3	1,692
								2	1,620
3	1,56	ss	1,575			s	1,524	ss	1,532
								3	1,597
								1	1,571
								3	1,554
								7	1,538
60	1,48	mst	1,499	st	1,500	sm	1,505	m	1,509
								ss	1,473
								5	1,482

### V. Zur Alunitisierung der Trachyandesitischen Gesteine im Gleichenberger Vulkangebiet

In der Umgebung von Gleichenberg, Steiermark, haben postvulkanische Lösungen an den dortigen Trachyandesiten eine Alunitisierung zusammen mit einer „Opalisierung“ und Kaolinisierung hervorgerufen. Seit FRIDAU (1851) sind in der Literatur zahlreiche Arbeiten darüber erschienen; eine der letzten eingehenden Untersuchungen, die besonders die Alunitisierung betrifft, stammt von GRÖGLER (1956). Im Gebiet von Gleichenberg und Gossendorf sind in zahlreichen Aufschlüssen verschieden stark umgewandelte Gesteine zu beobachten. Von einigen Vorkommen wurden Proben genommen, die eine starke Alunitisierung zeigen. Im Handstück erscheinen sie als feinstkörnige, leicht gelbliche Massen.

Röntgenaufnahmen dieser Proben weisen neben Feldspat hauptsächlich Alunit auf. Die Gitterkonstanten der natürlichen Alunitminerale zeigen unterschiedliche Werte, die auf die verschiedene Zusammensetzung zurückzuführen sind, Tabelle 6. Auch die aus dem Trachyandesit experimentell gebildeten Alunitminerale weisen eine ähnliche Variationsbreite ihrer Gitterkonstanten auf. In Tabelle 6 sind die Gitterkonstanten von Alunitmineralen aus dem Trachyandesit unter den Bedingungen von 0,1 n bis 0,6 n  $H_2SO_4$  und 180°C bzw. 0,1 n bis 0,4 n  $H_2SO_4$  und 130°C zusammengestellt.

Tabelle 6. Gitterkonstanten in Å von experimentell gebildeten Alunitmineralen bei 180°C und 130°C und 0,1—0,6 n  $H_2SO_4$ -Ausgangskonzentration aus dem Trachyandesit von Gleichenberg und von natürlichen Alunitmineralen des Trachyandesites aus dem Vulkangebiet von Gleichenberg

Ausgangsmaterial		Trachyandesit von Klausse Gleichenberg			
Ausgangskonzentration		0,1 n $H_2SO_4$	0,2 n $H_2SO_4$	0,4 n $H_2SO_4$	0,6 n $H_2SO_4$
Temperatur		180°C	180°C	180°C	180°C
Mineralbildung: Alunit	a	6,99	7,00	7,03	7,02
	c	17,10	17,08	17,19	17,23
Ausgangskonzentration		0,1 n $H_2SO_4$	0,2 n $H_2SO_4$	0,4 n $H_2SO_4$	0,6 n $H_2SO_4$
Temperatur		130°C	130°C	130°C	130°C
Mineralbildung: Alunit	a	6,99	7,01	7,02	—
	c	17,13	17,12	17,27	—
Fundort		Gossendorf	Gossendorf	Gleichenberg	Gossendorf
Natürliche Alunitbildung	a	6,97	6,97	7,00	6,97
	c	17,11	17,12	17,18	17,36

Auch an Hand von Diffraktometeraufnahmen kann die Ähnlichkeit der experimentellen und natürlichen Alunitisierung des Trachyandesites eindrucksvoll gezeigt werden. In Abb. 9 sind die Röntgendiagramme eines durch 0,4 n  $H_2SO_4$  a bei 180°C nach 2 Tagen und eines mit 0,1 n  $H_2SO_4$  b bei 130°C und 100 Tagen experimentell zersetzten Trachyandesites einer natürlichen Probe c aus der Klausse von Gleichenberg gegenübergestellt. Die experimentelle Alunitisierung ist durchaus mit der natürlichen Alunitisierung zu vergleichen. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die Alunitbildung in der natürlichen Probe etwas weiter fortgeschritten ist, obwohl auch in ihr noch Reste von Feldspat vorhanden sind.

Untersucht man die experimentelle Alunitisierung des Trachyandesites im Temperaturbereich von 90°C bis 180°C und Schwefelsäureausgangskonzentrationen

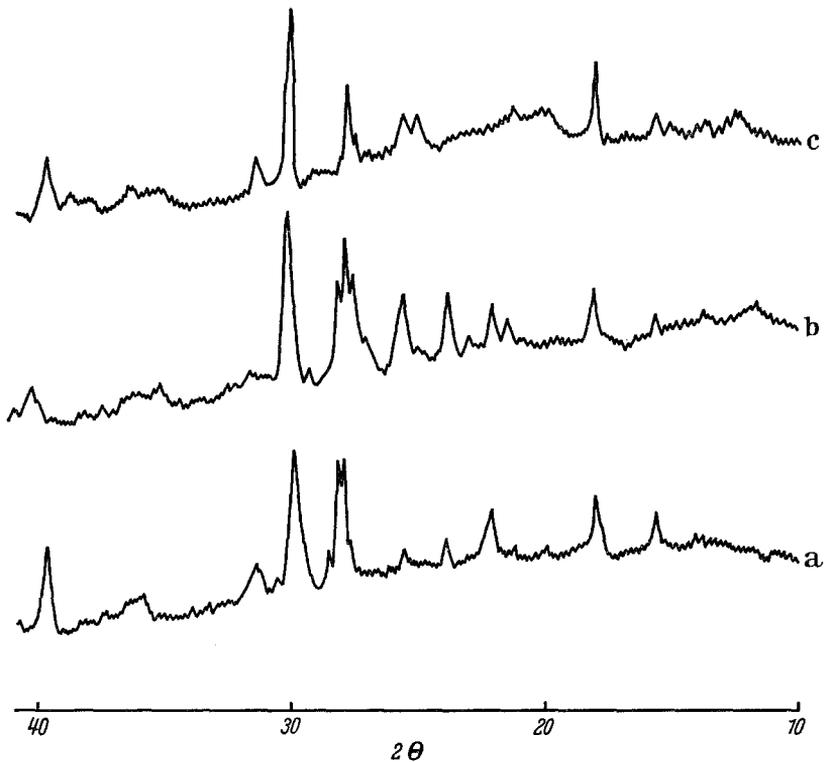


Abb. 9a—c. Diffraktometeraufnahmen, Cu K $\alpha$ -Strahlung, von experimentell alunitisierten Trachyandesiten, Klause Gleichenberg a mit 0,4 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ausgangskonzentration bei 180°C nach 2 Tagen; b mit 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ausgangskonzentration bei 130°C nach 100 Tagen und c von einem natürlich alunitisierten Trachyandesit von der Klause Gleichenberg

Tabelle 7. *Einwirkung von 25 ml 0,01 bis 2,0 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf Trachyandesit bei Temperaturen von 90°C, 130°C und 180°C und den dazugehörigen Dampfdrücken der Lösung*

Ausgangs- konzentration	90°C	130°C	180°C
0,01 n	×	×	×
0,05 n	×	×	×
0,1 n	J	A	A
0,2 n	J	A	A
0,4 n	J	A	A
0,6 n	0	J	A
0,8 n	0	J	J
1,0 n	0	0	0
1,2 n	0	0	0
1,5 n	0	0	0
2,0 n	0	0	0

Erläuterung: × = keine Veränderung der Ausgangssubstanz; A = Alunit; J = Jarosit; 0 = Auflösung der Ausgangssubstanz.

von 0,01 n bis 2,0 n, so zeigt sich auch hier die Abhängigkeit der Alunit- bzw. Jarosit-Bildung von der Schwefelsäureausgangskonzentration wie beim Basaltglas, Tabelle 7. Diese Versuche zeigen, daß bei 90°C kein Alunit, sondern nur Jarosit auftritt. Mit steigenden Temperaturen wird bei niedrigen Konzentrationen Alunit, bei höheren Jarosit gebildet. Der Konzentrationsbereich mit Jarositbildung wird jedoch immer kleiner, so daß oberhalb ca. 190°C nur noch Alunit zu erwarten ist.

In den natürlichen alunitisierten Proben des Trachyandesites wurde jedoch nie Jarosit beobachtet. Daraus wird geschlossen, daß die Zersetzungstemperatur immer größer als 190°C war. Die Konzentration der dabei beteiligten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen wird <1,0 n aber  $\geq$ 0,1 n gewesen sein.

## VI. Schlußfolgerungen

In den hier durchgeführten Versuchen wurde gezeigt, daß sich unter dem Einfluß von Schwefelsäure auf Mineralien und Gesteine Alunit und auch Jarosit bilden. Diese experimentelle Alunitisierung wurde an einigen Mineralien wie Feldspäte, Feldspatvertreter und Glimmer und an einigen Gesteinen wie Trachyandesit, Nephelinbasanit und Nephelinit gezeigt. Daraus wird geschlossen, daß in allen Gesteinen, die K-Na-Al-Silikate führen, eine Alunitisierung möglich ist. In der Natur kommt es aber trotz der nicht selten auftretenden Schwefelsäure — sie ist nach der Kohlensäure (abgesehen von den Humussäuren) wohl die am häufigsten vorkommende Säure — nicht so verbreitet zu Alunitbildungen. Rückschlüsse darüber können aus den Ergebnissen der Experimente gezogen werden: Die Bildung von Alunitmineralien erfolgt bis zu Temperaturen von 180°C in einem relativ kleinen Konzentrationsbereich der Schwefelsäure. Dieser Bereich liegt ungefähr zwischen 0,1 n bis 1,3 n  $H_2SO_4$ . Die Alunitbildung wird sich daher auf Gebiete mit vulkanischer Exhalation beschränken, bei denen nach WHITE und WARING (1963) derartige Konzentrationen auftreten. Bei der üblichen Verwitterung jedoch werden die  $H_2SO_4$ -Konzentrationen und auch die notwendigen Temperaturen für eine relativ schnelle Alunitisierung nicht ausreichen.

Das bei der experimentellen Alunitisierung freiwerdende gelartige  $SiO_2$  bildet offenbar die Grundlage der „Opalisierung“ in natürlichen Gesteinen. Die in der Natur außerdem beobachtete Kaolinisierung tritt in den Versuchen möglicherweise nicht auf, weil die experimentellen Reaktionen im Gegensatz zu der natürlichen Zersetzung isochemisch ablaufen.

## Zusammenfassung

Die Alunitisierung von natürlichem Leucit, Nephelin, Sodalith, Kalifeldspat, Oligoklas, Sericit sowie Basaltglas, Trachyandesit, Nephelinbasanit und Nephelinit wurde experimentell im Temperaturbereich zwischen 90°C und 180°C bei verschiedenen  $H_2SO_4$ -Konzentrationen untersucht. Je nach Ausgangssubstanz wurden Alunit, Natroalunit, Jarosit oder Mischkristalle zwischen diesen Endgliedern der Alunitreihe gebildet. Das bei diesen Reaktionen freiwerdende  $SiO_2$  bildet ein röntgenamorphes Gel, alle anderen nicht in den Alunitmineralien gebundenen Komponenten gehen in Sulfate über.

Die Alunitisierung erfolgt nur in einem bestimmten Konzentrationsbereich, dessen unterste Grenze unabhängig von der Temperatur ist und für alle Ausgangssubstanzen bei einer Normalität der zugegebenen  $H_2SO_4$ -Lösung  $\geq 0,1$ —0,2 liegt. Die obere Grenzkonzentration ist temperaturabhängig und liegt für die Alunitbildung bei einer Normalität  $\leq 0,7$  bei 90°C und  $\leq 1,3$  bei 180°C, für die Natroalunitbildung bei etwas (ca. 0,2) tieferen Werten. Oberhalb dieses Konzentrationsbereiches reagieren die Mineralien und Gesteine zu einer röntgenamorphen gelartigen Masse, unterhalb des Bereiches bleibt die Ausgangssubstanz unverändert.

In den Versuchen mit Gesteinen als Ausgangssubstanz wird bei tieferen Temperaturen bevorzugt Jarosit und bei höheren Temperaturen bevorzugt Alunit gebildet. Im mittleren Temperaturbereich tritt Jarosit bei höheren und Alunit bei tieferen Säurekonzentrationen auf.

Im Temperaturbereich von 90°C bis 180°C findet innerhalb von einigen Wochen bei den meisten Ausgangssubstanzen ein vollständiger Reaktionsumsatz statt. Dennoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleichem Körnungsgrad unterschiedlich: Am schnellsten reagiert der Sodalith, während die Feldspäte besonders reaktionsträge sind. Für die untersuchten Mineralien gilt folgende Reihenfolge: Sodalith — Leucit — Nephelin — Sericit — Oligoklas — Kalifeldspat. Vergleiche der experimentellen Ergebnisse mit der natürlichen Alunitisierung ergaben gute Übereinstimmung.

Herrn Professor Dr. H. HERITSCH danke ich für sein dauerndes Interesse an dieser Arbeit, für Ratschläge und kritische Bemerkungen sowie dafür, daß die Experimente am Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Graz durchgeführt werden konnten. Herrn Professor Dr. C. W. CORRENS danke ich für wertvolle Diskussionen sowie für die Möglichkeit, die experimentelle Technik kennenzulernen. Mein Dank gilt ferner Techn. Oberkontroll. J. MACHER für technische Hilfen bei der Ausführung der Experimente.

### Literatur

- ALTHAUS, E.: Der Stabilitätsbereich des Pyrophyllites unter dem Einfluß von Säuren. I. Mitteilung. *Contr. Mineral. and Petrol.* **13**, 31—50 (1966).
- BRIGGS JR., L. I.: Jarosite in the California Tertiary. *Am. Mineralogist* **36**, 902—906 (1951).
- BROPHY, G. P., E. S. SCOTT, and R. A. SNELLGROVE: Sulfate studies. II. Solid solution between alunite and jarosite. *Am. Mineralogist* **47**, 112—126 (1962).
- , and M. F. SHERIDAN: The jarosite-natrojarosite-hydroniumjarosite solid solution series. *Am. Mineralogist* **50**, 1595—1607 (1965).
- BROWN, G.: The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. London: Mineralogical Society 1961.
- CORRENS, C. W.: Experiments on the decomposition of silicates and discussion of chemical weathering. *Clays and Clay Min.* **10**, 443—459 (1963).
- DANA, J. D., and E. S. DANA: The system of mineralogy, 7. ed. CH. PALACHE, H. BERMAN and C. FRONDEL. vol. II. New York: John Wiley & Sons; London: Chapman & Hall 1951.
- FRIDAU, F.: Über einen Alaunfels vom Gleichenberge in Steyermark. *Neues Jahrb. Mineral.* **1851**, 593 (1851).
- GOLDICH, S. S.: A study in rock-weathering. *J. Geol.* **46**, 17 (1938).
- GRÖGLER, N.: Die postvulkanischen Umwandlungen auf der Nordseite der Gleichenberger Kogeln bei Bad Gleichenberg in Steiermark. Diss. Wien 1956.
- HERITSCH, H.: Exkursion in das Kristallin der Koralpe. *Mitt. naturw. Ver. Steiermark* **93**, 178—198 (1963a).
- Exkursion in das oststeirische Vulkangebiet. *Mitt. naturw. Ver. Steiermark* **93**, 206—226 (1963b).
- Kurzbericht über Untersuchungen von Ordnungszuständen an Feldspäten aus dem Bereich der östlichen Ostalpen. *Anz. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl.*, 135—138 (1965).
- HEYDEMANN, A.: Untersuchungen über die Bildungsbedingungen von Quarz im Temperaturbereich zwischen 100° C und 250° C. *Beitr. Mineral. u. Petrog.* **10**, 242—259 (1964).
- LEONARD, R. J.: The hydrothermal alteration of certain silicate minerals. *Econ. Geol.* **22**, 18—43 (1927).
- MARCHET, A.: Zur Petrographie der vorsamatischen Ergußgesteine bei Gleichenberg in Oststeiermark. *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl., Abt. I* **140**, 461—540 (1931).
- MITCHELL, R. S.: New occurrences of jarosite in Virginia. *Am. Mineralogist* **47**, 788—789 (1962).
- MÜLLER, G.: Hydrothermale Veränderungen an Sandsteinen am Basalt-Kontakt. Der Kontakt vom Marda-Paß, Provinz Havar, E-Äthiopien. *Beitr. Mineral. u. Petrog.* **7**, 207—231 (1960).
- PARKER, R. L.: Isomorphous substitution in natural and synthetic alunite. *Am. Mineralogist* **47**, 127—136 (1962).

- SCHOKLITSCH, K.: Beiträge zur Kenntnis der oststeirischen Basalte I. Teil. Neues Jahrb. Mineral. Geol., Abt. A, Beilage Bd. **63**, 319—368 (1932).
- Gläser und Nephelinakkumulationen vom Steinberg bei Feldbach. Zentr. Mineral. Geol. Abt. A, **1935**, 368—382 (1935).
- STRUNZ, H.: Mineralogische Tabellen. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1966.
- WALKER, T. L., and A. L. PARSONS: Evanescent pink sodalite and associated minerals from Dungannon Township, Ontario. Contribs. Can. Mineral. Geol. Ser. **20**, 5—13 (1925).
- WEDEPOHL, K. H.: Geochemie. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1967.
- WEISBACH, A.: Mineralogische Notizen. I. Neues Jahrb. Mineral. Geol. u. Palaeont. **2**, 109—114 (1880).
- WHITE, D. E., and G. A. WARING: Data of geochemistry, 6th ed., chap. K: Volcanic emanations. U. S. Geol. Survey Profess. Papers K 440 (1963).
- ZIRKL, E. J.: Jarosit und Natrojarosit vom Graphitabbau Weinberg bei Trandorf, Niederösterreich. Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. **1962**, 27—31.
- X-Ray Powder Data File: Sets 1—5 (Revised) Philadelphia: American Society for testing materials 1960.

Dr. H. HÖLLER

Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität  
Graz/Österreich