Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen =

Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 24 (1944)

Heft: 1-2

Artikel: Über einen Fund von Leverrierit im Leimental bei Basel

Autor: Reinhard, M. / Steiger, J. von / Brandenberger, E.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-20466

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 29.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Über einen Fund von Leverrierit im Leimental bei Basel

von M. Reinhard (Basel), J. von Steiger (Basel) und E. Brandenberger (Zürich)

Dem Mineralogischen Institut der Universität Basel wurde ein ungefähr 1 kg schwerer Gesteinsbrocken zur Untersuchung übergeben, der im Garten der Fischzuchtanstalt Spreuermatten, 1 km westlich Therwil im Leimental, beim Umackern aufgefunden worden war. Er lag dort im verschwemmten Löss, zusammen mit haselnussbis faustgrossen Rollstücken von Jurakalk.

Das schwarze, schwach braun gefleckte und verschieferte Gestein ist von Rutschharnischen durchzogen und umgrenzt. Es hat das Aussehen einer unreinen Schieferkohle. Auf dem polierten Anschliff senkrecht zur Schieferung zeigt es eine dünnflaserige Textur infolge Alternierens schwarzer, kompakter Linsen und Zeilen, mit dunkelbraunen, kleinkörnigen Lagen. Das spez. Gewicht wurde an zwei Gesteinssplittern zu 2,39 und 2,42 bestimmt. Das Material wurde optisch im Dünnschliff und im Körnerpräparat (Reinhard), chemisch (von Steiger) und röntgenologisch (Brandenberger) untersucht.

Die Dünnschliffe lassen erkennen, dass das Gestein zur Hauptsache aus säulchen- bis wurmförmigen Gebilden besteht, deren Aussehen eher an die Reste eines organischen Wesens als an eine Mineralart erinnert. Es ist denn auch nicht verwunderlich, dass die Entdecker dieser Gebilde sie für Fossilien hielten. Feistmantel (Lit. 1) und Stuhr (Lit. 2) haben sie in den tonigen Mitteln der Steinkohlenflöze Böhmens gefunden und als Bacillarites problematicus beschrieben. Einige Jahre später fanden GRAND'EURY und FA-VARCQ ähnliche Vorkommen in den Tonsteinen der Kohlenbecken der Loire und der Saar, und MEUNIER (Lit. 3) glaubte sogar, zwei verschiedene Species von Bacillarites unterscheiden zu können. Das Versteinerungsmineral wurde als Kaolin angesehen. Termier (Lit. 4) erkannte die anorganische Natur dieser Gebilde und nannte das Mineral Leverrierit. Eine eingehende Beschreibung erfolgte in den Annales des Mines (Lit. 5), ein Auszug erschien im Bulletin de la Société Française de Minéralogie (Lit. 6), und in späteren Veröffentlichungen gab Termier Ergänzungen über die Eigenschaften (Lit. 7) und über weitere Vorkommen vom Leverrierit (Lit. 8 und 9) bekannt. Vor kurzem widmete Orlov dem Vorkommen in den verschiedenen Zwischenmitteln böhmischer Steinkohlenflöze eine besondere Abhandlung (Lit. 10).

Aus den Beschreibungen und Abbildungen der erwähnten Veröffentlichungen geht hervor, dass das uns vorliegende Material mit den Bacillarites-Leverrierit-Vorkommen der böhmischen und französischen Kohlenflözzwischenlagen weitgehend übereinstimmt. Es stellt sich die Frage, woher der lose Block im verschwemmten Löss stammen mag. Im natürlichen Einzugsgebiet des Schwemm-Materials sind ähnliche Gesteine nicht vorhanden. Hingegen bezieht die Schweiz ihre Kohlen teilweise aus Gebieten, in denen Leverrierit-reiche Zwischenmittel vorhanden sind. Aus einer solchen Kohlenlieferung dürfte unser Material wohl stammen. Da es weder mit den von Termier beschriebenen französischen Vorkommen, noch mit den von Orlov aus den böhmischen Kohlenbecken erwähnten vollständig übereinstimmt, müssen wir uns mit dieser vagen und fraglichen Herkunftsangabe begnügen. Vergleichsmaterial ist uns leider nicht zur Verfügung gestanden.

Morphologische Eigenschaften

Im Dünnschliff senkrecht zur Schieferung (Fig. 1, Tafel I) tritt die charakteristische Form des Leverrierits wenig in Erscheinung. Das Gestein besteht zur Hauptsache aus rundlichen, seltener prismatischen, braun pigmentierten, in der Figur hell- bis dunkelgrau erscheinenden Leverrierit-Kristallen, die in einem feinen Gekröse von Leverrierit, mit Quarz- (weiss) und Bitumenkörnern (schwarz) vermischt, liegen. Das Gestein ist von Rutschharnischen mit Bitumenschnüren durchzogen (untere Hälfte von Fig. 1).

Ein typischeres Bild vermitteln die Dünnschliffe parallel zur Schieferung. Hier tritt die madenförmige Ausbildung des Leverrierits deutlich in Erscheinung (Fig. 2, Tafel I). Die seltener gerade gestreckten, meistens wurmartig gekrümmten Säulchen können bei einer Dicke von ½ mm bis 6 mm Länge erreichen. Die Biegung kann 180 betragen, so dass die beiden Enden parallel verlaufen. Schon in dieser nur fünffach vergrösserten Abbildung ist bei einigen Leverrieritsäulchen die charakteristische Querabsonderung sichtbar und man erkennt die durch verschiedenartige Pigmentierung hervorgerufene Streifung quer zur Längsachse. In Fig. 3, Tafel II ist die Mittelpartie der rechten Bildhälfte von Fig. 2 in 13facher Vergrösse-

rung dargestellt. Die dichtgescharte Querabsonderung und die uneinheitliche Pigmentierung treten hier noch deutlicher in Erscheinung. In dieser Figur sind ebenfalls Längsrisse, die fast stets, aber immer nur vereinzelt auftreten, sichtbar. Längs den Quer- und Längsrissen sind oft Ablösungen und Verschiebungen von geringem Ausmass feststellbar. Eine weitere Erscheinung vermittelt Fig. 4, Tafel II, die eine 25fache Vergrösserung des geknickten Leverrieritkristalles darstellt, welcher in Fig. 1 wenig links oberhalb der Bildmitte sichtbar ist. Die feine Streifung links von der knieförmigen Knickungsstelle des grossen Leverrieritkristalles in der Mitte des Bildes ist durch selektive Pigmentierung durch bituminöse Substanz hervorgerufen. Die weissen, querläufigen Schnürchen rechts von der Knickstelle entsprechen Einlagerungen, die eine etwas höhere Lichtund Doppelbrechung aufweisen als der Wirtkristall. Bei stärkster Vergrösserung lösen sich diese Schnürchen in einzelne winzige Spindelchen auf. Beinahe alle Leverrieritsäulchen lassen einige solcher Einlagerungen in den Querabsonderungen erkennen. Ähnliche, serizitartige Flitterchen bilden gelegentlich auch kleine Nestchen im Gestein (z. B. am rechten Bildrand von Fig. 4 in der Mitte der unteren Hälfte). Die Natur dieser Einlagerungen konnte optisch nicht festgestellt werden. Die Vermutung, dass es sich um einen farblosen Glimmer handeln dürfte, wurde durch die röntgenologische Untersuchung nicht bestätigt. Hingegen dürften die nichtidentifizierbaren zusätzlichen Linien, welche die Pulveraufnahme aufweist, von diesen Einschlüssen herrühren. Auch die chemische Analyse des Leverrierits liefert über die Natur dieser Einschlüsse keine Anhaltspunkte. Dass die dem Leverrierit offenbar fremden geringfügigen Beimengungen (TiO₂, Fe₂O₃, MgO, CaO und K₂O, vergl. Analyse) auf Konto der Einlagerungen zu setzen sind, kann nur vermutet werden.

Die Biegung der wurmförmigen Leverrieritkristalle beruht auf Wachstumserscheinungen. Nur der in Fig. 4 dargestellte grosse Leverrieritkristall ist mechanisch geknickt und an der Umbiegungsstelle zu einem feinen Gekröse zerdrückt.

Es mag noch kurz der übrige, im Dünnschliff wahrnehmbare Mineralinhalt Erwähnung finden. Die bituminöse Substanz, die den Leverrierit mehr oder weniger stark pigmentiert, findet sich auch in dunkelbraunen bis schwarzen Körnern im Gestein verteilt (schwarze Partien in den Fig. 1—4). Als weiterer Bestandteil konnte nur noch Quarz in bis 1 mm grossen, kantengerundeten Körnern und in scharfkantigen, oft keilförmigen Splittern nachgewiesen werden (weisse Körner in den Fig. 1—4). Sein Volumen dürfte schätzungsweise zwi-

schen 5 und 10 % betragen. Einen ähnlichen Wert ergab die chemische Analyse. Der Quarz ist vollständig wasserklar; nur ausnahmsweise findet sich ein Korn mit winzigen zeilenförmig angeordneten Einschlüssen. Er zeigt keine Spur von undulöser Auslöschung. Schnitte maximaler Doppelbrechung zeigen öfters die charakteristischen dipyramidalen Umrisse des Porphyrquarzes. Alle erwähnten Anzeichen sprechen dafür, dass der Quarz aus einem Ergussgestein oder einem vulkanischen Tuff stammt. Einige Körner zeigen auch die typischen Einbuchtungen magmatisch korrodierter Quarze. Sie würden auf denselben Ursprung hindeuten, wenn ausgeschlossen wäre, dass der Quarz durch den Leverrierit korrodiert worden ist, wie es z. B. Termier (Lit. 5) und Ross und Kerr (Lit. 19) vermuten. Als seltene Bestandteile mögen schliesslich noch Rollstücken von Quarzit erwähnt werden.

Die Struktur des Gesteins vermitteln, besser als Beschreibungen, die beiden Dünnschliff-Bilder Fig. 1 und 2. Es mag erwähnt werden, dass in den Schliffen senkrecht zur Schieferung basale Schnitte des Leverrierits vorherrschen, während in den Schliffen parallel zur Schieferung vorwiegend Längsschnitte angetroffen werden, wie schon aus der Betrachtung der beiden Dünnschliffbilder von Taf. I hervorgeht.

Optische Eigenschaften

Die rundlichen, selten sechseckigen Leverrieritkörner erscheinen zwischen x Nicols isotrop oder äusserst schwach doppelbrechend. Im Konoskop lassen sie den zentralen Austritt einer sehr spitzen negativen Mittellinie erkennen. Der Achsenwinkel variiert zwischen 0 und 10°. Die Pigmentierung durch Bitumen schwankt zwischen sehr weiten Grenzen; einzelne Körner sind beinahe farblos, andere schokoladebraun, und zwischen beiden Extremen sind alle Abstufungen von braun vertreten. Das Bitumen ist meistens dilut verteilt, selten lässt sich bei sehr starker Vergrösserung eine bienenwabenartige Verteilung feinster Pigmentkörnchen feststellen. Eine Abhängigkeit der Grösse des Achsenwinkels von der Pigmentierung konnte nicht festgestellt werden. Die verwaschene Interferenzfigur lässt schon erkennen, dass es sich um ein sehr schwach doppelbrechendes Mineral handeln muss.

Die säulchenförmigen Längsschnitte zeigen gerade Auslöschung. Ob Abweichungen von dieser Regel vorkommen, kann infolge des meistens schwach moirierten Aussehens der Schnitte in der Dunkelstellung nicht sicher festgestellt werden; auf jeden Fall könnte es sich nur um ganz geringe Auslöschungsschiefen handeln. In der

Längsrichtung der Prismen liegt n_{α} . Die maximale Doppelbrechung wurde in 20 Schnitten bestimmt. Die Dickenbestimmung erfolgte mit der sorgfältig kalibrierten Mikrometerschraube, die Bestimmung des Gangunterschiedes mit dem Berek'schen Kompensator. Die erhaltenen Werte $n_{\gamma}-n_{\alpha}$ schwanken zwischen 0,0035 und 0,0065. Der höchste Wert wurde nur einmal, der kleinste zweimal gemessen; die übrigen liegen zwischen 0,004 und 0,006. Die Schwankungen sind gewiss zum Teil durch die Unsicherheit der Dickenbestimmung bedingt, die engeren Grenzen dürften aber dennoch der Realität entsprechen.

Wie aus den Dünnschliffbildern hervorgeht, sind auch die Längsschnitte ungleich stark durch die braune bituminöse Substanz pigmentiert. Die Absorptionsfarben schwanken zwischen denselben Grenzen wie bei den basalen Schnitten: hell- bis schokoladebraun. Die stärker pigmentierten Schnitte zeigen einen schwachen Pleochroismus: in der Richtung von n_{γ} ist die Absorption dann etwas kräftiger als in derjenigen von n_{α} . Auf die Grösse der Doppelbrechung hat die Pigmentierung keinen Einfluss. Die Verteilung des Farbstoffes ist meistens dilut. Nur selten ist bei stärkster Vergrösserung eine Anordnung winziger Körnchen längs feinsten Längsrissen sichtbar.

Die Lichtbrechung wurde im Körnchenpräparat für n_{γ} zu 1,567 bestimmt. Sie schwankt in ganz engen Grenzen. Das Leverrierit-pulver (Korngrösse 0,1—0,25 mm) hat eine dunkelgraue Farbe.

Die angeführten optischen Daten des Leverrierits stimmen mit denjenigen des Kaolinits-Anauxits überein. Dass es sich tatsächlich um Kaolinit handelt, geht aus der chemischen und röntgenologischen Untersuchung hervor.

Einfluss der thermischen Behandlung auf die Optik

Um zu prüfen, wie sich der Leverrierit nach dem Erhitzen verhält, wurden Gesteinssplitter während 24 und 88 Stunden auf 490° C erhitzt. In beiden Fällen ergab die Wägung, dass sämtliches Konstitutionswasser ausgetrieben war und die weitere Untersuchung zeigte keinen Unterschied in den Eigenschaften der verschieden lang erhitzten Proben. Der Leverrierit hat sich offenbar in Kaolinitanhydrit umgewandelt. Gesteinssplitter und Pulver haben eine aschgraue Farbe. Im Pulver sind einige braunrötliche Körnchen sichtbar. Der Dünnschliff erscheint stark aufgehellt, das bräunliche bituminöse Pigment hat abgenommen, der Leverrierit erscheint bestäubt und von grauer bis schmutzig-bräunlicher Farbe. Die Querabsonderung tritt noch stärker hervor, die querläufigen schnürchen

förmigen Einlagerungen sind isotropisiert. Die grauen Interferenzfarben des Leverrierits sind durch lebhaftere Töne ersetzt, die schon auf ein Anwachsen der Doppelbrechung schliessen lassen. In der Tat ergab die Bestimmung Werte, die zwischen 0,022 und 0,024 schwanken; die Doppelbrechung hat sich demnach gegenüber dem unerhitzten Leverrierit wenigstens vervierfacht. Im Gegensatz dazu ist die Brechung auf \pm 1,515 (für n_Y) gesunken, während der Achsenwinkel keine Änderung erfahren hat ($-2V = 0 - 10^{0}$).

Weitere Proben wurden während 24 und 48 Stunden auf 820 % erhitzt; sie lassen unter sich keine Abweichungen erkennen. Die Gesteinssplitter sind weiss geworden mit braunrötlichen Tupfen, im ebenfalls weissen Pulver sind einige braunrötliche Körnchen sichtbar. Das Dünnschliffbild ist gegenüber den auf 4900 erhitzten Proben kaum verändert, nur ist der Leverrierit noch rissiger nach der Basis, und zwischen x Nicols erscheinen die Interferenzfarben stark fleckig. Dementsprechend ergab auch die Bestimmung der Doppelbrechung recht schwankende Werte: $n_y - n_\alpha$ variiert zwischen 0,017 und 0,027; die Brechung ergab für $n_y = 1,535 - 1,540$; -2V = 1,535 - 1,5400-5°. Die Quarzkörner zeigen feine Risse. Der optische Befund lässt vermuten, dass ausser der Kaolitanhydritbildung eine weitere Reaktion stattgefunden hat oder wenigstens eingeleitet worden ist. Anlass dazu hätten die fadenförmigen Einlagerungen in den Querrissen geben können, die in den auf 8200 erhitzten Proben verschwunden und offenbar in das Gitter des Kaolinitanhydrits eingewandert sind.

Die Abhängigkeit des Brechungsexponenten des Kaolinits vom Wassergehalt hat Mehmel zwischen 50° und 700° untersucht (Lit. 11). Wie schon vor ihm Rinne und Spangenberg stellte auch Mehmel eine Abnahme der Brechung mit fortschreitender Wasserabgabe fest.

Chemische Untersuchung

Zur Vornahme der chemischen Untersuchungen diente ein etwa 100 g schweres Stück des Gesteinsbrockens.

Die Pauschal-Analyse einer Durchschnittsprobe führte zu den in der Tab. 1 (Kolonne I) zusammengestellten Werten. Die optisch festgestellte Vorherrschaft der Kaolinsubstanz spiegelt sich im Überwiegen von SiO₂, Al₂O₃ und H₂O. Beim Vergleich mit den Analysendaten des gereinigten Leverrierits (Kolonne II) fällt der Mehrgehalt an CaO, MgO und Fe₂O₃ auf.

Die Durchführung der Analyse erfolgte im wesentlichen nach den normalen Methoden der Silikatanalyse, wobei auf die Bestimmung des zweiwertigen

Eisens wegen des Bitumengehalts verzichtet werden musste. Bei der Bestimmung des Gesamtwassers nach Penfield machte sich die Anwesenheit organischer Substanzen störend bemerkbar. Beim Erhitzen desstillierte ein Teil derselben mit dem Wasser aus der Kugel in das Rohr hinein. Eine sichtbare Verbrennung oder Veraschung trat nicht ein, sodass wahrscheinlich kein oder nur ein sehr kleiner Teil des übergegangenen Wassers aus der organischen Substanz durch Oxydation oder Zersetzung entstanden war. Immerhin bleibt die Bestimmung mit einem Unsicherheitsfaktor belastet, der über den normalen Analysenfehler hinausgeht. (Beim Trocknen des abgeschmolzenen und gewogenen Penfieldrohrs unterblieb selbstverständlich die übliche Spülung mit Alkohol und Äther, um das im Rohr befindliche, organische Destillat nicht zu entfernen.)

Der Gehalt des Gesteins an organischer Substanz wurde aus dem Glühverlust durch Abzug des Gesamtwassers errechnet. Die kleine Unsicherheit in bezug auf den Wassergehalt überträgt sich somit auch auf diese Bestimmung.

	Tabelle 1		
	I	П	III
SiO ₂	46,95	44,63	45,15
TiO _y	0,51	0,52	0,55
Al_2O_8	31,66	36,79	38,76
Fe_2O_3	0,71	0,42	0,44
FeO	n. best.	n. best.	-
MnO		_	-
MgO	0,74	0,20	0,21
CaO	0,98	0,52	0,55
Na_2O	0,41	0,35	0,37
K₂O	0,26	0,34	0,36
H_2O^-	1,13	0,85	-
H_2O^+	11,73	12,93	13,61
P_2O_5	_	_	
Org. Subst.	5,24	2,57	
	$100,32^{\circ}/_{\circ}$	100,12%	100,00

Kolonne I: Pauschal-Analyse des Gesteins.

II: Analyse des isolierten Leverrierits.

III: Analyse des isolierten Leverrierits, neuberechnet nach Abzug des Quarzes, der org. Substanz und des H₂O⁻.

	Tab	Tabelle 2		
	I	П	111	
SiO ₂	46,2	45,7	46,5	
R_2O_3	39,4	40,2	39,5	
SiO ₂ R ₂ O ₃ H ₂ O	14,4	14,1	14,0	
	100,0	100,0	100,0	

Kolonne 1: Gewichtsprozentische Zusammensetzung des Leverrierits, berechnet aus der Pauschal-Analyse des Gesteins.

II: Gewichtsprozentische Zusammensetzung des Leverrierits, berechnet aus den bereinigten Analysendaten des isolierten Leverrierits.

III: Gewichtsprozentische Zusammensetzung eines Minerals der Formel Al₂O₃. 2 SiO₂. 2 H₂O.

Um den modalen Mineralbestand des Gesteins zu ermitteln, wurde das Analysenpulver einer "rationellen Analyse" nach dem Verfahren von Kreiling (Lit. 22) unterworfen. Es handelt sich um einen Aufschluss mit konzentrierter, heisser Schwefelsäure, durch den die Tonsubstanz angegriffen wird, wobei das Al₂O₃ in Lösung geht, während das SiO₂ in alkalilöslicher Form hinterbleibt. Es wird nach Abfiltrieren der schwefelsauren Lösung mit heisser, natronlaugehaltiger Sodalösung aufgenommen und vom ungelösten Rückstand abfiltriert. Der unaufgeschlossene Rückstand betrug 9,3 % der Einwage, wovon 8,3 % mit Flussäure verflüchtigt werden konnten, also aus SiO₂ bestanden. Die Differenz von ca. 1 % entspricht ungefähr dem bereits erwähnten Mehrgehalt des Gesteins an CaO, MgO und Fe₂O₂ gegenüber dem isolierten Leverrierit. Man kann daher vermuten, dass das im Gestein ausser Quarz und Leverrierit vorhandene und mit diesem verwachsene, optisch nicht identifizierbare Mineral in die Familie der Ca-Mg-Silikate gehört. Die Absättigung des Überschusses der basischen Oxyde erfordert schätzungsweise 0,5 bis 1 % von den 8,3 % SiO₂, die nicht der Tonsubstanz angehören. Man kann daher den Quarzgehalt der untersuchten Gesteinsprobe mit 7 bis 8 % nach unten und nach oben abgrenzen.

Angesichts der geringen Menge des unbekannten Gemengteils von maximal etwa 2% ist der Versuch, dessen Formel aus den Analysendaten zu ermitteln, aussichtslos, da schon geringfügige Analysenfehler und Inhomogenitäten des Analysenmaterials das Resultat völlig verfälschen müssen. Hingegen kann die Formel des Leverrierits aus den bisher vorliegenden Daten bereits erschlossen werden, wie die Werte in der Tabelle 2 (Kolonne 1) beweisen. Sie sind nach Abzug des vorstehend ermittelten, "tonfremden" SiO₂-Gehaltes und unter Nichtberücksichtigung von CaO, MgO und Na₂O aus den Daten der Pauschalanalyse errechnet, wobei TiO₂, Al₂O₃ und Fe₂O₃ als R₂O₃, K₂O und H₂O⁺ als H₂O zusammengezogen wurden. Die Übereinstimmung mit der theoretischen Zusammensetzung des Kaolinits ist überraschend gut. Immerhin ist das Verfahren etwas summarisch, sodass eine Analyse von isoliertem, möglichst reinem Leverrierit wünschenswert blieb.

Zur Gewinnung eines Musters von reinem Leverrierit wurde zunächst versucht, die störende organische Beimengung zu entfernen, wozu etwa 30 g Gesteinspulver im Soxhlet-Apparat extrahiert wurden. Mit dem wirksamsten der verwendeten Lösungsmittel, mit Pyridin, liess sich etwa die Hälfte der organischen Stoffe extrahieren. Das extrahierte Gesteinspulver wurde durch ein 0,06 mm Sieb passiert und die zurückbleibenden Körner im Scheidetrichter mit Hilfe einer Bromoform-Benzol-Mischung in zwei Fraktionen zerlegt, deren spez. schwerere aus Leverrierit und Quarz, die spez. leichtere hauptsächlich aus Leverrierit bestand (Dichte von Quarz 2,65,

Dichte von Kaolinit ca. 2,6). Eine vollkommene Trennung gelang nicht, da einem Teil der Quarzkörner noch soviel organische Substanz anhaftete, dass sie in der leichteren Fraktion verblieben. Die Menge des in der Leverrieritfraktion verbliebenen Quarzes wurde durch eine "rationelle Analyse" bestimmt. Der durch Schwefelsäure unaufgeschlossene Anteil betrug 1,77% und erwies sich unter dem Mikroskop als nur aus Quarz bestehend.

Die Ergebnisse der Analyse des gereinigten Leverrierits finden sich in Tab. 1 (Kolonne II). Sie wurden auf dieselbe Art gewonnen wie die des Leverrierit-Gesteins.

Bei der Wasserbestimmung im Penfieldrohr fand keine Destillation organischer Substanz statt, da die flüchtigen Anteile extrahiert worden waren. Das Resultat ist daher als ziemlich zuverlässig zu bewerten.

Zur Bestimmung der Formel des Leverrierits wurden zunächst die überschüssigen 1,77 % Quarz, die organische Beimengung, sowie das H₂O- eliminiert (s. Tab. 1, Kolonne III) und hierauf, wie bereits beschrieben, unter Ausserachtlassung der dem Kaolin normalerweise fremden Bestandteile und Zusammenziehung sich ersetzender Ionen die vereinfachte, gewichtsprozentische Zusammensetzung berechnet (Tab. 2, Kolonne II). Wie der Vergleich mit der theoretischen Zusammensetzung des Kaolinits (Tab. 2, Kolonne III) zeigt, ist dem analysierten Leverrierit die Formel Al₂O₃ · 2 SiO₂ · 2 H₂O zuzuschreiben, wobei etwas SiO2 durch Al2O3 ersetzt ist. Nach Ross und KERR (Lit. 19) ist dies die allgemeine Formel für die Mineralien der Kaolinit-Gruppe. In dieser unterscheidet sich der eigentliche Kaolinit von den zwei andern Vertretern, Dickit und Narkrit, ausser im Feinbau auch durch seine niedrige Entwässerungstemperatur von unter 500 °. Entwässerungsversuche mit dem vorliegenden Leverrierit ergaben, dass bei 470 0 das Konstitutionswasser praktisch vollständig ausgetrieben werden konnte. Das untersuchte Mineral ist demnach auf Grund seiner chemischen Eigenschaften mit Kaolinit zu identifizieren.

Im Gegensatz zu diesem Ergebnis gibt nun aber Termier, der den Namen Leverrierit einführte, eine Analyse dieses Minerals, die der Formel $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 1H_2O$ nahekommt, also $1H_2O$ weniger aufweist als das Kaolinitmolekül (Lit. 7). Er bestimmte den Wassergehalt aus dem Glühverlust und es scheint unwahrscheinlich, dass er nur die Hälfte des vorhandenen Wassers erhalten hätte, umsomehr als die Analyse mehrfach ausgeführt wurde und kein Manko zeigt. Die erste von Termier veröffentlichte Leverrierit-Analyse (Lit. 5) stimmt dagegen in Bezug auf den H_2O -Gehalt (13,21 %) nahe mit

der vorliegenden überein. Termier rückt jedoch in der zweiten Veröffentlichung ausdrücklich von dieser Analyse ab, sie sei nicht an reinem Material ausgeführt worden, und schliesst aus seiner zweiten Analyse, dass es sich beim Leverrierit nicht um Kaolinit handle, sondern um einen Glimmer mit viel H₂O und wenig K₂O. Als solcher ging dann der Leverrierit vielfach in die Literatur ein. Später jedoch stellten Ross und Kerr (Lit. 19) anhand von Röntgendiagrammen die Identität des Termier'schen Leverrierits mit Kaolinit fest.

Der Widerspruch zwischen den beiden Auffassungen findet vielleicht seine Lösung in der von uns festgestellten Tatsache, dass der Leverrierit sich ohne sichtbare Formänderung entwässern lässt. Es besteht so die Möglichkeit, dass Termier's Analysenmaterial einen teilweisen Entwässerungsprozess durchgemacht hatte, ohne dass dies optisch ohne weiteres zu erkennen gewesen wäre. Dies würde auch die Variationen in den optischen Daten des Leverrierits, die sich in Termier's Veröffentlichungen finden und die wir am erhitzten Material ebenfalls festgestellt haben, erklären.

Untersuchung der organischen Substanz

Mit Rücksicht auf die ungeklärte Herkunft des Leverrieritknollens schien es wünschenswert, die Charakterisierung des Fundstücks möglichst weit zu treiben und daher auch die organische Substanz in die Untersuchung einzubeziehen.

Es konnte sich dabei natürlich nicht um ein eingehendes Studium mit dem Ziel der Isolierung und Identifizierung einzelner Bestandteile handeln. Mit der geringen zur Verfügung stehenden Menge und angesichts der Komplexheit der organischen "Mineralstoffe" wäre dies selbst für einen gewiegten Organiker eine sehr schwierige Aufgabe gewesen. Das Ziel war lediglich die Zusammenstellung einiger möglichst typischer Merkmale, im Hinblick auf einen eventuellen späteren Vergleich mit andern Leverrierit- oder Bitumenfunden.

Der schwarzbraune Pyridinextrakt aus 15 g des Gesteinspulvers wurde auf etwa 3 ccm eingeengt und die extrahierte Substanz durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden. Sie wurde mit verdünnter Salzsäure und destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet (Trockengewicht ca. 0,2 g) und durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln in drei Fraktionen zerlegt:

Fraktion I: Äther- und benzollöslich. Menge ca. 50 mg. Hell-braune, anfänglich kristalline Substanz, die bei etwa 120° zu schmelzen begann, einen typischen, stark aromatischen Geruch aufwies und beim Stehen unter Luftzutritt im Laufe weniger Stunden in eine halb-flüssige Schmiere überging. Eine Mikro-Elementaranalyse ergab etwa 9 % H und 80 % C.

Die gelbbraune, ätherische Lösung der Substanz zeigte eine sehr starke, prächtig grüne Fluoreszenz. Die Absorptionskurve (aufgenommen nach der Methode des rotierenden Sektors mit Fe-Bogen) zeigte eine bei etwa 4000 AE merklich einsetzende und bis 2400 AE zunehmend ansteigende Absorption mit der Andeutung eines Maximums bei dieser Wellenlänge. Das Maximum könnte einem System verwaschener Absorptionsbanden entsprechen, herrührend von der Überlagerung mehrerer absorbierender Substanzen. Die typischen Absorptionsbanden der von Treibs (Lit. 23) in fast allen Bitumen nachgewiesenen Chlorophyll- und Häminderivate (V- oder Fe(II)-Komplexe von Porphyrinen) waren nicht festzustellen. Diese Stoffe können also nur in sehr kleinen Mengen (sicher unter 5 % der Fraktion I) vorhanden sein.

Fraktion II: Chloroformlöslich. Menge ca. 50 mg. Dunkelbraunes Pulver, bei 350 o noch nicht geschmolzen; Lösung braun ohne Fluoreszenz. Uneinheitlich, Werte der Elementaranalyse stark schwankend. Durchschnittlich 6,5 % H und 80 % C.

Fraktion III: Pyridinlöslich. Menge ca. 100 mg. Schwarzes Pulver, bei 350% noch nicht geschmolzen; geruchlos; Lösung schwarzbraun ohne Fluoreszenz. Uneinheitlich. Durchschnittlich 4,6% H und 80% C.

Stickstoff und Schwefel waren in allen drei Fraktionen nur in Spuren nachweisbar. Alkalilösliche Bestandteile waren nicht vorhanden, was die Anwesenheit von Humus und Humussäure ausschliesst. Es handelt sich demnach um eine Reihe bit um in öser Stoffe verschiedenen Oxydationsgrades (abnehmender Wasserstoffgehalt). Die starke Luftempfindlichkeit der Fraktion I beweist, dass die Luft zum Innern des Gesteinsbrockens keinen Zutritt hatte.

Der nicht extrahierbare Anteil der organischen Substanz wies einen viel höhern Kohlenstoffgehalt von rund 95 % auf als die extrahierten Anteile. Man wird ihn als kohlige Substanz bezeichnen können. Eine nähere Untersuchung erfolgte nicht.

Für die chemische Untersuchung der organischen Substanz sind wir dem Vorsteher der organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel, Herrn Prof. Ruggli, der uns die Apparaturen für die Mikroanalysen zur Verfügung stellte, zu Dank verpflichtet. Die Absorptionskurve wurde durch Herrn Dr. R. Rometsch im physikalisch-chemischen Institut aufgenommen. Auch ihm möchten wir an dieser Stelle bestens danken.

Röntgenologische Untersuchung

Zur weitern Kennzeichnung des Leverrierits wurden von demselben Röntgendiagramme angefertigt und zwar sowohl von der rohen Probe als von einem Konzentrat der Korngrössen kleiner als 0,06 mm. Die beiden erhaltenen Röntgenogramme stimmen weitgehend untereinander überein: beide zeigen eine Überlagerung des Interferenzsystems des Kaolinits mit demjenigen des Quarzes, das

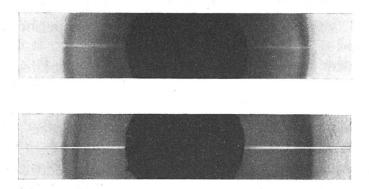


Fig. 5. Die innersten Röntgeninterferenzen von Pulveraufnahmen. Oben Kaolinit, darunter Leverrierit.

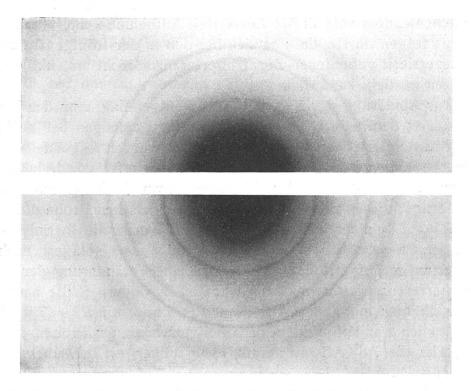


Fig. 6. Elektronenbeugungsaufnahmen. Oben Kaolinit, darunter Leverrierit.

erstere als Ganzes mit grösserer Intensität vertreten als das letztere. Ausser den Linien, welche dem Gitter des Kaolinits und jenem des Quarzes zugehören, sind einige wenige zusätzliche Interferenzlinien festzustellen, unter denen, da mit verhältnismässig grösserer Intensität vorhanden, eine Linie nach der innersten Interferenz des

Kaolinits der Linie (002) des Kaolinitgitters, besonders auffällt (Fig. 5, unteres Bild). Auf die (002)-Interferenz des Kaolinits mit einem Netzebenenabstand R=7,15 AE bezogen, ergibt sich für die erwähnte zusätzliche Interferenzlinie ein Netzebenenabstand $R=7,8_5$ AE. Die wenigen weiteren Zusatzlinien haben lediglich geringe Intensität; es entsprechen ihnen die Netzebenenperioden 3,8 AE; 2,39 AE und 1,84 AE.

Ausserdem wurden vom Leverrierit und vergleichsweise vom Kaolinit Elektronenbeugungs-Aufnahmen hergestellt, wobei auch hier eine praktische Übereinstimmung derselben festgestellt wird: in beiden Aufnahmen sind Interferenzkreise mit den Netzebenenabständen 4,49 AE; 2,58 AE; 1,692 AE; 1,500 AE; 1,300 AE und 1,252 AE vorhanden bei gleicher Abstufung ihrer relativen Intensität; dazu im Falle der Kaolinit-Aufnahme als weitere Linien geringer Intensität eine solche mit einem Netzebenenabstand 2,41 AE und eine mit R = 2,22 AE (Fig. 6, oberes Bild). Anzeichen von zusätzlichen Linien sind in der Leverrierit-Aufnahme keine vorhanden, woraus folgen dürfte, dass es sich bei den in der Röntgenaufnahme am Leverrierit gefundenen Zusatzinterferenzen nicht um (hk0)-Interferenzen handeln kann 1).

Zur Abklärung der zwischen dem Röntgendiagramm des Leverrierits und demjenigen eines Kaolinit-Quarzgemenges bei Vorherrschaft des erstern bestehenden Differenzen wurden folgende weitere Versuche angestellt: Eine Probe des Leverrierits wurde während 3 Stunden auf 200° erhitzt und hernach davon ein Röntgendiagramm angefertigt: dieses zeigte im Gegensatz zur frischen Probe die Linie mit $R=7.8_5$ nicht mehr. Anschliessend wurde die thermisch behandelte Probe während vier Tagen unter Wasser gelagert, nachher wiederum geröntget, ohne dass jedoch eine Veränderung der Röntgeninterferenzen zu beobachten war (im besondern fehlte nach wie vor auch hier nun jedes Anzeichen der Linie mit $R=7.8_5$ AE). Schliesslich war aufgefallen, dass bei verschiedenen Proben des Leverrierits die 7.8_5 AE-Interferenz nicht immer mit derselben Intensität auftritt.

Im Zusammenhang mit dem zuvor mitgeteilten optischen Befund dürften die am Leverrierit hier festgestellten Zusatzinterferenzen ihre Ursache in der Anwesenheit einer weiteren Kristallart haben, welche zusammen mit Kaolinit in Vormacht den vorliegenden Leverrierit aufbaut. Dabei kann auf Grund der bisher an Tonmineralien festge-

¹) Tonmineralien ergeben nämlich in ihrem Elektronenbeugungsdiagramm praktisch lediglich die Interferenzen vom Typus (hk0).

stellten röntgenographischen Kennzeichen eine sichere Bestimmung dieses Bestandteils des hier untersuchten Leverrierits nicht vorgenommen werden. Mit Sicherheit lässt sich indessen als Bestandteil dieses Leverrierits ein glimmerartiges Mineral ausschliessen, indem in den sämtlichen hergestellten Röntgendiagrammen keinerlei Anzeichen der den Glimmern eigenen Interferenzlinien wahrzunehmen sind. Glimmer oder glimmerartige Mineralien (siehe hierzu speziell Lit. 21) können in der hier geprüften Leverrierit-Probe lediglich in Gehalten unter ihrer röntgenographischen Nachweisbarkeit vertreten sein, somit auf alle Fälle nicht einen wesentlichen Bestandteil des Leverrierits bilden.

Von zwei Leverrierit-Proben, von denen die eine während 88 Stunden auf 490°, die andere während 24 Stunden auf 820° erhitzt worden war, wurden ebenfalls Pulveraufnahmen hergestellt. Beide Proben ergaben übereinstimmende Röntgendiagramme, und zwar ist bei beiden Aufnahmen einzig das Interferenzsystem des beigemengten Quarzes, als Ganzes von nicht übermässiger Intensität, zu erkennen. Von den ursprünglichen Kaolinit-Interferenzen fehlen bei beiden Proben jegliche Anzeichen.

Es hat dementsprechend zufolge der Entwässerung eine vollständige Zersetzung des Leverrierits stattgefunden, wobei die gebildeten Zerfallsprodukte offensichtlich gegenüber den Röntgenwellen amorphen Charakter haben müssen. Dieser Befund steht mit bisher an erhitztem Kaolinit unternommenen Versuchen in Einklang.

Zur Frage des Leverrierits

Die optische, chemische und röntgenologische Untersuchung des säulchen- oder wurmförmigen Minerals ergab übereinstimmend, dass es sich um grobkristallin en Kaolinit handelt, grobkristallin im Vergleich zu der sonst mikro- bis kryptokristallinen Ausbildung des Kaolinits in seinen hauptsächlichsten Vorkommen, den Tonen und dem Kaolin. Der ganzen Ausbildung nach handelt es sich um dieselbe Kaolinitvarietät, die von den Entdeckern für ein Fossil gehalten und als Bacillarites bezeichnet wurde. Termier erkannte die anorganische Natur dieser wurmartigen Gebilde, die er für ein noch unbekanntes, dem Kaolinit verwandtes Mineral hielt und mit dem Namen Leverrierit bezeichnete. Die Angaben über die optischen und chemischen Eigenschaften des Leverrierits in den verschiedenen Veröffentlichungen Termier's sind jedoch so widersprechend, dass sie Anlass zu Konfusionen geben mussten, die dann in der Folgezeit auch nicht ausgeblieben sind. Lacroix stellt den

Leverrierit auf Grund der ersten Arbeiten Termier's zum Kaolinit (Lit. 12); die späteren Veröffentlichungen Termier's liessen aber La-CROIX vermuten, dass der Leverrierit eher in die von Arsandaux beschriebene Serie Muscovit-Kaolinit gehöre (Lit. 13). Das Vorgehen von Corbett (Lit. 14), serizitähnliche Gebilde von der Zusammensetzung wasserreicher und kaliarmer Muscovite als Leverrierit zu bezeichnen, ist nicht nur von amerikanischen Forschern übernommen worden, sondern hat auch auf die europäische Literatur übergegriffen. So stellt z. B. RAMDOHR (Lit. 15) den Leverrierit als serizitähnliches Mineral in die Glimmergruppe. STRUNZ (Lit. 16) hingegen erwähnt ihn, wohl gestützt auf eine Arbeit DE LAPPARENT'S (Lit. 17), als eine innige Verwachsung von Muscovit mit viel Kaolinitblättchen. Wie gross die Verwirrung ist, geht wohl am besten aus der Zusammenstellung Engelhardt's (Lit. 18) hervor, der im Kapitel "Zur Frage des Leverrierits" zum Schlusse kommt, dass zur endgültigen Erkenntnis der Natur des Leverrierits wohl noch eingehendere Untersuchungen notwendig sind.

Die Frage scheint uns heute genügend abgeklärt. Nachdem Ross und Kerr (Lit. 19) am Originalmaterial Termier's die Kaolinitnatur des Leverrierits festgestellt haben und OrLov (Lit. 10) zum gleichen Ergebnis in seiner Untersuchung des Bacillarites-Leverrierits der böhmischen Steinkohlenbecken gekommen ist, scheint uns angebracht, die Bezeichnung Leverrierit, falls sie überhaupt beibehalten werden soll, auf die grob säulen- bis wurmförmige Kaolinitvarietät, wie sie in den tonigen Zwischenmitteln von Kohleflötzen offenbar häufig auftritt, zu beschränken. Die für ein Tonmineral aussergewöhnliche Ausbildungsart dürfte eine besondere Bezeichnung rechtfertigen. Ob die Leverrieritsäulchen noch Fremdkörper einschliessen oder nicht, dürfte dabei nebensächlich sein. Die serizitähnlichen Gebilde, die am Aufbau von Tonsedimenten und ihren schwach metamorphen Derivaten beteiligt sind und die einen höheren H₂O- und geringeren K₂O-Gehalt als Serizit aufweisen, sollten nicht als Leverrierit, sondern nach dem Vorschlag von GRIM und BRAY (Lit. 20) als Illit bezeichnet werden.

Über die Entstehungsbedingungen des Leverrierits, wie er oben definiert wurde, vermögen wir uns nicht zu äussern, da das von uns untersuchte Material von fragwürdiger Herkunft ist. Die Vermutungen Termier's sind ebenso widersprechend wie seine Angaben über die optischen und chemischen Eigenschaften des Minerals. Der Behauptung Orlovs (Lit. 10, S. 237), dass die "Bacillariten" nicht direkt in den Zwischenmitteln entstanden sind, wo sie heute

auftreten, sondern dass sie durch Wasserströmung als fertige Gebilde dorthin verfrachtet wurden, können wir, angesichts der Zartheit dieser Gebilde, nicht ohne weiteres beipflichten. In dem von uns untersuchten Leverrierit-Gestein ist Porphyrquarz vorhanden. Es wäre zu prüfen, ob der Quarz der Leverrierit-Vorkommen stets denselben Ursprung erkennen lässt und ob die durch Inkohlung event. verursachte Erhöhung der Temperatur auf die Bildung des Leverrierits und auf die Höhe seines Wassergehalts einen Einfluss ausgeübt hat.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1. K. Feistmantel: Die Steinkohlenbecken in der Umgebung von Radnitz. Archiv für Naturhist. Durchforschung von Böhmen, Prag 1869.
- 2. D. Stuhr: Geologische Verhältnisse des Jemnik-Schachtes in dem Kladnoer Becken. Jahrb. k. k. geolog. Reichsanstalt Wien, Bd. 28, 1878. (Lit. 1 u. 2 nach Orlov, Lit. 10, zitiert.)
- 3. St. Meunier: C. R. Acad. Sc. Paris, T. 108, 1889, p. 468.
- 4. P. Termier: Ibid. T. 108, 1889, p. 1071.
- 5. Etude sur la leverrierite. Annales des Mines, 8e Série, Mémoires, T. 17, Paris 1890.
- 6. Note sur la leverrierite. Bull. Soc. Française de Minéralogie, T. 13, Paris 1890.
- 7. Sur la composition chimique et les propriétés optiques de la leverriérite. Ibid. T. 22, 1899.
- 8. Sur la présence de la leverriérite dans les Tonstein du houiller de la Sarre. Ibid. T. 46, 1923.
- 9. Argiles à leverriérite dans le terrain houiller d'Epinac. Ibid. T. 50, 1927.
- 10. A. Orlov: Bacillarites-Leverrierit-Kaolinit (säulchenförmiger Kaolinit aus dem mittelböhmischen Steinkohlenbecken). Tschermak's Min. Petr. Mitt., Bd. 54, 1942.
- 11. M. Mehmel: Beitrag zur Frage des Wassergehaltes der Minerale Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit. Chemie der Erde, Bd. 11, 1936.
- 12. A. Lacroix. Minéralogie de la France et de ses Colonies. T. I, Paris 1893—1895, p. 461.
- 13. Ibid. T. IV, Paris 1910, p. 741.
- 14. C. S. CORBETT. Leverrierite as a schist-forming Mineral. Am. Journ. of Science. 5th Series, Vol. 10, 1925.
- 15. P. RAMDOHR: Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie. 12. Aufl. 1942, S. 583.
- 16. H. STRUNZ: Mineralogische Tabellen, Leipzig 1941.
- 17. J. DE LAPPARENT: Constitution et origine de la leverrierite. C. R. Acad. Sc. Paris, T. 198, p. 669.
- 18. W. von Engelhardt: Über silikatische Tonminerale. Fortschritte der Min., Krist. u. Petrogr., 21. Bd., 1937, S. 334.
- 19. C. S. Ross and P. F. Kerr: The Kaolin Minerals. U. S. geol. Survey, Prof. paper 165-E, 1931.
- 20. R. E. Grim and R. H. Brey: Journ. Amer. Ceram. Soc. Vol. 19, 1936, S. 307 (zitiert nach W. Eitel, Physikalische Chemie der Silikate, 2. Aufl. 1941).

- 21. E. Maegdefrau und U. Hoffmann. Glimmerartige Mineralien als Tonsubstanzen. Zeitschr. Krist., Abt. A, Bd. 98, 1938.
- 22. Lunge-Berl: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 7. Aufl., Bd. II, Berlin 1922, S. 619.
- 23. A. Treibs: Chlorophyll- und Häminderivate in organischen Mineralstoffen. Angewandte Chemie 49, 1936, S. 682.

Mineralogisches Institut der Universität Basel und Materialprüfungsanstalt der Eidg. Techn. Hochschule Zürich, Oktober 1944.

Eingegangen: 18. Oktober 1944.

Tafel I. Dünnschliffbilder.



Fig. 1. Leverrieritgestein, senkrecht zur Schieferung. Nat. Licht, Vergr. 5×.

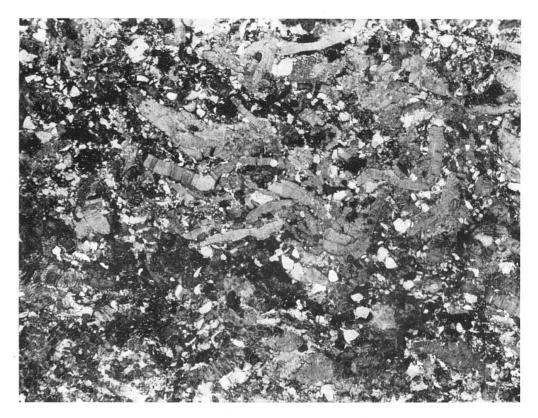


Fig. 2. Leverrieritgestein, parallel zur Schieferung. Nat. Licht, Vergr. $5 \times$.

Leere Seite Blank page Page vide

Tafel II. Dünnschliffbilder.



Fig. 3. Vergrössertes Teilfeld von Fig. 2. Nat. Licht, Vergr. 13×.



Fig. 4. Vergrössertes Teilfeld von Fig. 2. Nicols x, Vergr. 25×.

Leere Seite Blank page Page vide