Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 44 (1964)

Heft: 2

Artikel: Die thermische Umwandlung der Serpentinminerale

Autor: Koltermann, Manfred / Rasch, Helmut

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-34345

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: 09.12.2025

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

Die thermische Umwandlung der Serpentinminerale[1])

Von *Manfred Koltermann* und *Helmut Rasch* (Clausthal)

Mit 3 Textfiguren

Zusammenfassung

Die Ergebnisse eigener Untersuchungen über die beim thermischen Zerfall der Serpentine auftretenden Phasen werden mitgeteilt. Dabei wird festgestellt, dass grundsätzlich zwei Arten Serpentin unterschieden werden können: Serpentine, bei denen bei 800° C eine Enstatit-Bildung erfolgt und Serpentine, bei denen erst über 1050° C die Enstatitbildung nachzuweisen ist. Auf Grund von optischen, röntgenographischen und UR-spektroskopischen Untersuchungen und Versuchen mit LiF als Mineralisator kann angenommen werden, dass es sich bei der im Bereich von 700—1050° C stabilen röntgenamorphen Phase um $MgSiO_3$ handelt und nicht um SiO_2. Nach der Kristallisation liegt $MgSiO_3$ zunächst als Enstatit vor, über 1200° C bildet sich Protoenstatit und über 1400° C Klinoenstatit.

Summary

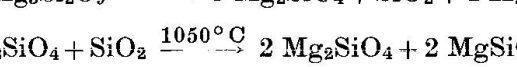
Serpentine decomposits between 500—700° C in Forsterite and amorphous $MgSiO_3$ or in Forsterite and Enstatite. The argument, that the break down of Serpentine takes place in amorphous $MgSiO_3$ and not in amorphous SiO_2 is supported by x-ray, DTA and infrared investigations. At a temperature higher than 1050° C the formation of Enstatite takes place. Between 1200 till 1400° C the x-ray diagram show Protoenstatite and Forsterite. Higher than 1400° C the x-ray investigations show Clinoenstatite and Forsterite. With 2,6% LiF at 870° C another reaction takes place. The reaction products are Forsterite, Enstatite, and a LiF-Mg-Silicate with an x-ray diagram like that of Anthophyllite.

Über den thermischen Zerfall von Serpentinmineralen wird im Schrifttum mehrfach berichtet (Koltermann, 1961; Brindley and Zussmann, 1957). Der augenblickliche Stand der Untersuchungen lässt zwei Deutungen der Vorgänge beim thermischen Zerfall zu:

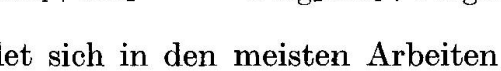
---

[1]) Mitteilung aus dem Institut für Steine und Erden der Bergakademie Clausthal — Technische Hochschule — Direktor Prof. Dr.-Ing. H. Lehmann.

a) Der Zerfall und die Neubildung von $MgSiO_3$ über eine röntgenamorphe SiO_2-Phase:



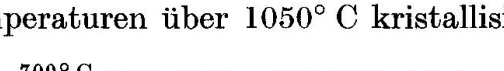
$$2\ H_4Mg_3Si_2O_9 \xrightarrow{700^\circ C} 3\ Mg_2SiO_4 + SiO_2 + 4\ H_2O$$



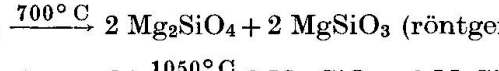
$$3\ Mg_2SiO_4 + SiO_2 \xrightarrow{1050^\circ C} 2\ Mg_2SiO_4 + 2\ MgSiO_3$$

Diese Ansicht findet sich in den meisten Arbeiten und geht auf die grundlegenden Versuche von HARALDSEN (1928) zurück.

b) Der Zerfall der Serpentine in Mg_2SiO_4 und röntgenamorphes $MgSiO_3$, das bei Temperaturen über 1050° C kristallisiert:



$$2\ H_4Mg_3Si_2O_9 \xrightarrow{700^\circ C} 2\ Mg_2SiO_4 + 2\ MgSiO_3\ \text{(röntgenamorph)}$$



$$2\ Mg_2SiO_4 + 2\ MgSiO_3\ \text{(amorph)} \xrightarrow{1050^\circ C} 2\ Mg_2SiO_4 + 2\ MgSiO_3\ \text{(kristallisiert)}$$

Dass der Zerfall über eine röntgenamorphe Metasilikatphase erfolgen kann, wurde erstmalig von EPPRECHT und BRANDENBERGER (1946) vermutet.

Bisher besteht keine einheitliche Auffassung, so dass vor allem diese gegensätzlichen Ansichten anhand eigener Ergebnisse diskutiert werden.

Von den bekannten Auffassungen weichen einige Arbeiten erheblich ab. ARUJA (1946) beschreibt zum Beispiel einen Antigorit, der auch nach dem Erhitzen auf 1300° C keine Enstatitlinien zeigte. CAILLERE (1936) erwähnt einen Serpentin, bei welchem bei 850° C gleichzeitig Forsterit- und Enstatit-Interferenzen auftraten.

Nach eingehenden Untersuchungen soll über die Vorgänge bei der Entwässerung und über die Bildung des Forsterits und Enstatits berichtet werden.

Beschreibung der Proben

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über die chemische Zusammensetzung der Proben. Daraus ist ersichtlich, dass es sich um unterschiedliche Proben handelt.

Vorgänge bei der Entwässerung der Proben

In einer neueren Arbeit gibt MTSCHEDLOW-PETROSSIAN (1960) an, dass beim Übergang von Serpentin zu Forsterit eine Zwischenphase auftritt, wobei das Mg in die niedrigere (4)-Koordination übergeht. Da das Verhältnis der Ionenradien von O^{2-} und Mg^{2+} 0,59 ist, kann die (4)-Koordination, für die der Grenzquotient 0,225—0,414 beträgt, nur ein

Tabelle 1. *Die chemische Zusammensetzung der Proben in Gew.%*

		Glüh-verlust	SiO_2	MgO	Al_2O_3 + TiO_2	Fe_2O_3	FeO	CaO	Na_2O	K_2O	Bemerkungen
Nr. 1	Serpentin von Zöblitz	13,4	37,8	38,9	1,2	7,2	n. b.	1,0	n. b.	n. b.	dichtes, hartes Material
Nr. 2	Serpentin von Stragari (Nord-Jugoslawien)	14,56	38,94	39,11	1,15	4,48	n. b.	0,84	0,38	0,14	helle, faserige Probe
Nr. 3	Serpentin (Schottland)	13,9	37,5	39,2	1,2	8,4	n. b.	Spur	n. b.	n. b.	dicht, grünlichgrau, vollständig serpentinisierter Dunit
Nr. 4	Chrysotilasbest Thetford/Kanada	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	5,62	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	langfaserig, grünlichschwarz
Nr. 5	Serpentin Kraubath/Österr.	11,75	34,50	44,60	5,10	3,42	4,49	n. b.	n. b.	n. b.	sehr dicht und hart, dunkelgrau, neben Serpentin ist Olivin röntg. nachweisbar

instabiler Zustand sein. Dieses Stadium des sogenannten aktiven Zustandes liegt im Bereich von 660°—700° C vor der Forsteritbildung. BRINDLEY and ZUSSMANN (1957) haben ebenfalls den Entwässerungsvorgang eingehend untersucht. Sie geben an, dass der Übergang von Serpentin zu Forsterit kontinuierlich erfolgt. Hierbei wird bei der Röntgenfeinstruktur-Untersuchung auf eine breite Interferenz bei etwa $2\Theta = 6°$ bei $Cu_{k\alpha}$-Strahlung hingewiesen, die zunehmend mit dem Zerfall des Serpentins auftritt und nach vollständiger Forsteritbildung wieder verschwindet. Auf diese Interferenz haben vorher auch schon NELSON and ROY (1954) aufmerksam gemacht.

Bei der strukturellen Ähnlichkeit zwischen Serpentin und Kaolinit wurden zunächst in Anlehnung an eine Arbeit von MILLER (1961) über die Entwässerung von Kaolinit bei 470° C und die Verfolgung der Vorgänge bei der Entwässerung mit Hilfe von UR-Spektren gleiche Untersuchungen an den Proben Nr. 1, 2 und 3 vorgenommen.

Dabei wurden von der Probe Nr. 1 drei Kornfraktionen:

0— 3 μm
3— 6 μm
6—60 μm

nach dem Schlämmverfahren von HARKORT (1961) hergestellt. Die einzelnen Fraktionen des Serpentins wurden in einem Platintiegel bei 475° C so lange erhitzt, bis eine Gewichtsabnahme von 1% erreicht war.

Die UR-Spektren zeigten deutlich die Abnahme des Wassergehaltes mit Erhöhung der Erhitzungsdauer. Dabei war eine Abhängigkeit von der Korngrösse vorhanden. Es zeigte sich, dass die Proben der Fraktion 0—3 μm die geringste und die Proben der groben Fraktion die längste Zeit brauchen, um einen bestimmten Wasserverlust zu erleiden. Auch MARTINEZ (1961) weist auf den grossen Einfluss der Korngrösse bei der Entwässerung hin und zeigt anhand von DTA-Untersuchungen, dass die Reaktionen (Entwässerung, Forsteritbildung) sich bei unterschiedlichen Korngrössen bis zu 60° C bei gleichen Proben unterscheiden können. Bei grosser Kornfeinheit wird die Reaktionstemperatur zu tieferen Temperaturen hin verschoben. Bei der Temperatur von 475° C konnte eine Abnahme des Wassergehaltes von maximal 9 Gew.% erreicht werden, während der Gesamtglühverlust der Probe 13,47% betrug. Eine fast vollständige Abgabe des Konstitutionswassers trat erst zwischen 600—700° C ein.

Weitere Untersuchungen wurden an den drei Proben in der Weise durchgeführt, dass die Differentialthermoanalyse bei den einzelnen

Stufen der Entwässerung unterbrochen wurde und die Proben röntgenographisch und UR-spektroskopisch untersucht wurden. In Fig. 1 ist die DTA-Kurve der Probe Nr. 2 angegeben, wobei die einzelnen Stufen der Probenahme durch die Linien 1, 2 und 3 gekennzeichnet sind. Die röntgenographischen Untersuchungen zeigten, dass die Umwandlung bei dieser Probe über ein nahezu röntgenamorphes Stadium verläuft, dass aber im Bereich der Umwandlung nebeneinander Serpentin- und Forsteritinterferenzen auftreten. Auch die schon erwähnte Interferenz im niedrigen Winkelbereich konnte beobachtet werden. Bemerkenswert war bei diesem Material, dass sich fast gleichzeitig mit dem Forsterit eine $MgSiO_3$-Modifikation bildete.

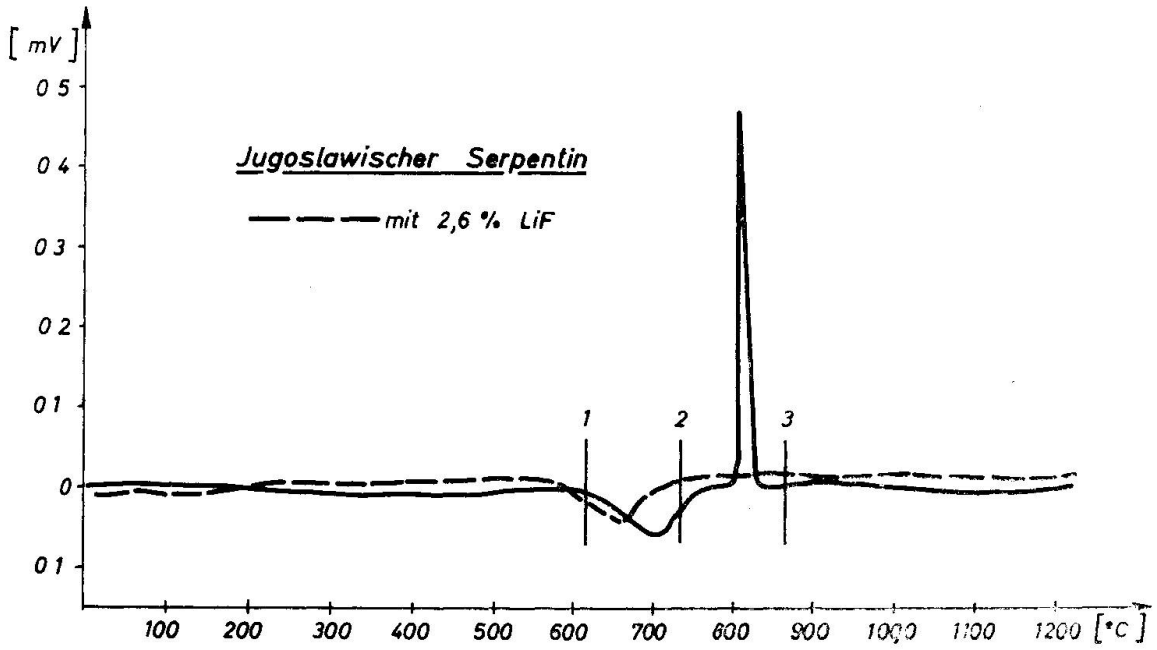


Fig. 1. DTA Probe Nr. 2.

Die übrigen Proben zeigten ebenfalls einen kontinuierlichen Übergang vom Serpentin zum Forsterit. Die Forsteritbildung beginnt bei der Entwässerung der Serpentine. Serpentin ist am Ende des endothermen Effekts röntgenographisch nicht mehr nachzuweisen. Der überwiegende Teil des Forsterits bildet sich während des exothermen DTA-Effekts. Vor dem exothermen DTA-Effekt liegt eine weitgehend röntgenamorphe Zwischenphase vor. Die UR-Spektren bestätigen die Ergebnisse der Röntgenfeinstrukturuntersuchungen und zeigten ebenfalls, dass während des Entwässerungsvorganges Serpentin und Forsterit nebeneinander nachzuweisen sind.

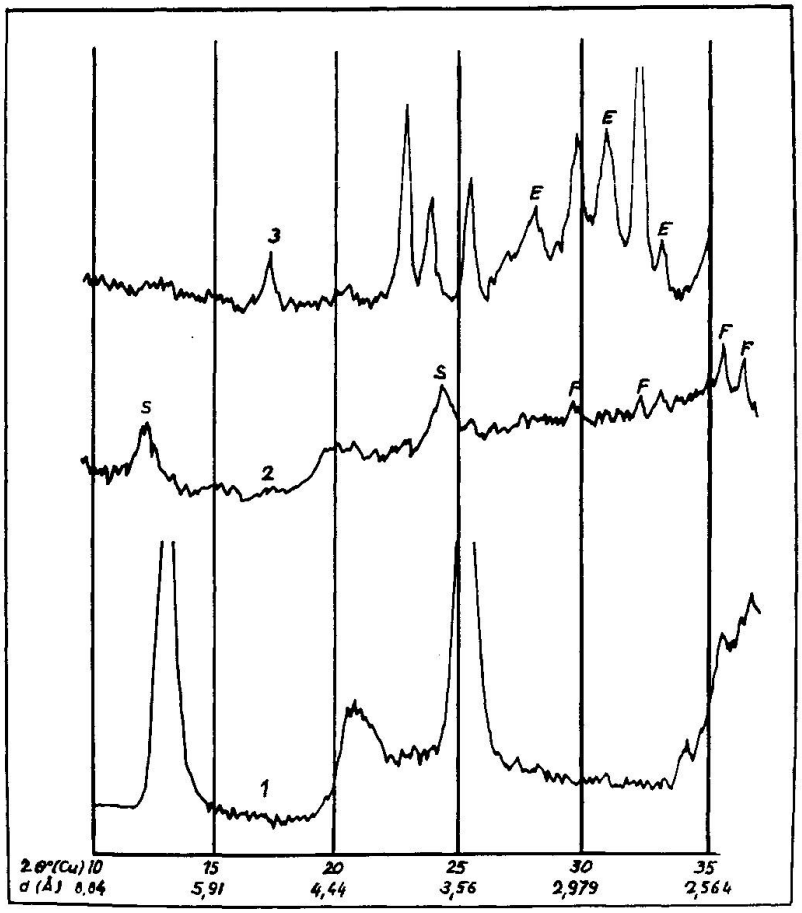


Fig. 2. Röntgendiagramme der Probe Nr. 2.

1. DTA Bild 1 Probeentnahme 1
2. Probeentnahme 2
3. Probeentnahme 3

Bei einer Temperatur von 800° C lagen bei den einzelnen Proben folgende röntgenographisch nachweisbaren Minerale vor:

Nr. 1: Forsterit, Enstatit
Nr. 2: Forsterit, Enstatit
Nr. 3: Forsterit
Nr. 4: Forsterit
Nr. 5: Forsterit

Wie diese Ergebnisse zeigen, ist die gleichzeitige Bildung von Forsterit und Enstatit beim thermischen Zerfall von Serpentinmineralen möglich.

Die Bildung der $MgSiO_3$-Modifikationen Enstatit, Protoenstatit und Klinoenstatit bei Temperaturen über 800° C

Wie schon festgestellt, wird von zahlreichen Autoren angegeben, dass sich Enstatit oberhalb 1100° C bildet. Dabei findet sich aber kein Hinweis, ob es sich hier wirklich um Enstatit handelt oder ob sich in diesem Bereich Protoenstatit, beziehungsweise Klinoenstatit bilden.

Die Unterscheidung der drei Modifikationen neben Forsterit ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Auf die Problematik einer einwandfreien röntgenographischen Unterscheidung soll hier nur hingewiesen werden (siehe SCHÜLLER, 1963; KOLTERMANN, 1963).

Nach sorgfältigen röntgenographischen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass sich bei allen Proben bis zu einer Temperatur von 1200° C Enstatit bildet, der auch bis 1200° C beständig ist. Über 1200° C bildete sich Protoenstatit, der bis zu einer Temperatur von 1400° C beständig war. Oberhalb 1400° C konnte neben dem stets vorhandenen Forsterit nur noch Klinoenstatit festgestellt werden. Bei diesen Betrachtungen über die Stabilitätsbereiche der $MgSiO_3$-Modifikationen spielen auch die Haltezeiten eine erhebliche Rolle. Die hier angegebenen

Tabelle 2. *Übersicht der d-Werte des Chrysotils von Thetford (Probe Nr. 4) bei verschiedenen Temperaturen*

1170° C/2 h		1350° C/2 h		1510° C/2 h	
d (Å)	J	d (Å)	J	d (Å)	J
5,11	10 F	5,11	10 F	5,12	15 F
4,40	5 E	4,40	5 PE	4,43	5 KE
3,91	60 F	3,90	50 F	4,31	5 KE
3,73	25 F	3,74	15 F	3,90	> 100 F
3,51	30 F	3,51	15 F	3,73	15 F
3,30	20 E	3,23	10 PE	3,51	25 F
3,18	70 E	3,18	100 PE	3,284	20 KE
3,01	30 F	3,00	10 F	3,184	85 KE
2,94	50 E	2,96	15 KE (?)	2,99	95 F, KE
2,876	70 E	2,908	40 PE	2,885	> 100 KE
2,831	10 E	2,763	60 F	2,766	> 100 F
2,763	80 F	2,731	15 PE	2,536 (?)	40 KE
2,700	10 E, Fe_2O_3	2,549	20 PE	2,522	> 100 F
2,532	> 100 F	2,522	80 F		

F = Forsterit
E = Enstatit
KE = Klinoenstatit
PE = Protoenstatit

Resultate gelten für oxydierende Atmosphäre und eine Haltezeit von 2 h bei den einzelnen Temperaturstufen. Bei längeren Haltezeiten konnte zum Beispiel schon bei 1160° C Protoenstatit nachgewiesen werden. Enstatit bildete sich dagegen bei den Proben 3, 4 und 5 in keinem Falle auch bei Haltezeiten von mehr als 20 h bei Temperaturen unter 1050° C.

Tabelle 2 zeigt eine Übersicht über die röntgenographischen Untersuchungen.

Die röntgenamorphe Phase im Bereich von 800—1050° C

Von Interesse war, in welcher Form die röntgenamorphe Zwischenstufe im Bereich von 800—1050° C vorliegt. Hier sei auf die schon auf Seite 500 angeführten Theorien hingewiesen. Es sollte geklärt werden, ob diese Phase als SiO_2 oder als $MgSiO_3$ vorliegt und ob der Enstatit durch eine Reaktion von SiO_2 mit dem Forsterit oder durch die Kristallisation des $MgSiO_3$ gebildet wird.

Um zu einer Klärung zu kommen, wurden einige Versuche mit LiF als Mineralisator durchgeführt. Diese Versuche sollten über die Stabilität der röntgenamorphen Zwischenphase vor der Enstatit-Bildung Aufschluss geben.

Dabei ergab sich bei Zugabe von 2,6 Gew.% LiF bei einer Haltezeit von 1 h und einer Temperatur von 850° C folgendes:

Probe Nr. 1: stärkere Bildung von Enstatit als ohne LiF.

Probe Nr. 2: Bei der DTA (siehe Fig. 1) konnte der exotherme Effekt der Forsteritbildung nicht beobachtet werden. Hier überlagern sich offensichtlich die Forsterit- und Enstatitbildung und die Zersetzung des LiF.
Die Enstatitbildung wurde stark gefördert. Neben dem Enstatit bildete sich ein Li, F-Amphibol.

Probe Nr. 3: Bildung von Enstatit und dem erwähnten Li, F-Amphibol.

Probe Nr. 4: Bildung von Enstatit und dem Li, F-Amphibol.

Probe Nr. 5: Keine Enstatitbildung.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich erhebliche Unterschiede bei den einzelnen Proben ergeben. Überraschend ist die Bildung des schon beschriebenen Li, F-Amphibols (siehe hierzu Koltermann, 1963, 1964a), der auch bei der Zugabe von LiF zu Talk im gleichen Temperaturbereich auftritt.

In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung der Probe Nr. 4 zusammengestellt:

Tabelle 3.

d (Å)	J	d (Å)	J
8,25	10 x	3,00	50 F
5,12	20 F	2,94	20 E
4,46	5 x	2,873	80 E
4,40	5 E	2,831	50 E
4,31	5 E (?)	2,763	> 100 F
3,90	100 F	2,701	20 E
3,74	50 F	2,522	> 100 F, E
3,49	50 F	2,462	> 100 F
3,30	20 E	2,35	25 F
3,17	50 E	2,316	25 F
3,05	30 x		

Probe Nr. 4 Chrysotilasbest, Thetford/Kanada
870° C/6 h 2% LiF

F = Forsterit
E = Enstatit
x = Li, F-Amphibol

Folgende Resultate sprechen für eine Reaktion nach dem Schema:

$$2\ H_4Mg_3Si_2O_9 \xrightarrow{700°\,C} 2\ Mg_2SiO_4 + 2\ MgSiO_3 \text{ (röntgenamorph)}$$

$$\xrightarrow{1050°\,C} 2\ Mg_2SiO_4 + 2\ MgSiO_3 \text{ Enstatit}$$

und damit für die Bildung von röntgenamorphem $MgSiO_3$ und gegen die Bildung von röntgenamorpher Kieselsäure:

1. Bei einigen Proben bildet sich fast gleichzeitig mit dem Forsterit beim Entwässerungsvorgang Enstatit. Es ist unwahrscheinlich, dass bereits in diesem Temperaturbereich eine Reaktion zwischen Forsterit und röntgenamorpher Kieselsäure erfolgt.

2. Bei der Zugabe von LiF als Mineralisator erfolgt bei den meisten Proben die Enstatitbildung bei 850° C. Diese Enstatitbildung erfolgt auch bei den Proben, bei denen ohne LiF die Enstatitbildung erst oberhalb 1050° C erfolgt. Ausserdem entsteht neben dem Forsterit und Enstatit ein Li-F-Amphibol, der sich auch beim Talkzerfall:

$$\text{Talk} \xrightarrow{900°\,C} \text{„A“} + SiO_2 \text{ (röntgenamorph)} \xrightarrow{1100°\,C} \text{Protoenstatit} + \text{Cristobalit}$$

aus der sogenannten A-Phase (Koltermann, 1964a) bei Zusatz von LiF bildet. Es kann deshalb angenommen werden, dass die A-Phase beim Talkzerfall ähnlich der röntgenamorphen $MgSiO_3$-Phase beim Serpentinzerfall aufgebaut ist. Die schnelle Bildung des Li-F-Amphibols und Enstatits sowohl bei der thermischen Zersetzung des Talks als auch bei

der thermischen Zersetzung des Serpentins spricht für das Vorhandensein von röntgenamorphem $MgSiO_3$.

3. Wie aus dem Schrifttum bekannt ist (THILO, 1937), kristallisiert Quarzglas, beziehungsweise röntgenamorphe Kieselsäure bei Zugabe von LiF bei Temperaturen über 750° C als Quarz. Wenn beim thermischen Zerfall von Serpentin SiO_2 vorliegt, dann wäre zu erwarten, dass sich nicht Enstatit und der Li-F-Amphibol bilden, sondern dass die Kieselsäure kristallisiert und im Röntgendiagramm als Quarz nachzuweisen ist. Das ist aber nicht der Fall.

4. Forsterit-Fayalit-Mischkristalle zerfallen bei einer Temperatur von 820° C wie folgt (KOLTERMANN, 1962):

$$(Mg, Fe)_2SiO_4 \xrightarrow{820^\circ C} Mg_2SiO_4 + Fe_2O_3 + SiO_2 \text{ (röntgenamorph)}$$

Bei 850—1050° C sind also Forsterit, Fe_2O_3 und röntgenamorphe Kieselsäure vorhanden. Bei Temperaturen über 1050° C reagiert die Kieselsäure mit dem Forsterit unter Bildung von Protoenstatit, beziehungsweise bildet Cristobalit:

$$Fe_2O_3 + Mg_2SiO_4 + SiO_2 \xrightarrow{1050^\circ C} Mg_2SiO_4,\ MgSiO_3 \text{ (Protoenstatit)},\ Fe_2O_3,\ SiO_2 \text{ (Cristobalit)}$$

Das UR-Spektrum eines Mischkristalls mit 34 Mol% Fayalit zeigt nach dem Erhitzen auf 900° C eindeutig das Spektrum des Kieselglases neben dem Spektrum des Forsterits.

In Fig. 3 sind drei Spektren angegeben. Das Spetrum des kanadischen Serpentins (Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung: Forsterit) zeigt diese Absorptionsbande nicht, während der Zöblitzer Serpentin (im Röntgendiagramm Forsterit und Enstatit mit geringer Intensität) in diesem Bereich eine schwache Adsorptionsbande zeigt.

Da sich beim Zöblitzer Serpentin aber bereits bei 800° C Enstatit gebildet hat und eine charakteristische Enstatit-Bande bei 1080 cm^{-1} ebenfalls vorhanden ist, kann hier die Kieselglas-Absorptionsbande nicht beobachtet werden. Auch bei den übrigen Proben traten keine Absorptionsbanden des Kieselglases in diesem Bereich auf. Beim thermischen Zerfall des Serpentins müssten etwa 12% SiO_2 entstehen, während beim Zerfall des Olivins mit 34 Mol% Fayalit nur ca. 9,5% SiO_2 entstehen. Würde beim Serpentin in gleicher Weise SiO_2 vorliegen wie beim Olivin, dann müsste die Absorptionsbande des Kieselglases mit wesentlich grösserer Intensität als bei dem zersetzten Olivin-Mischkristall auftreten. Das ist aber nicht der Fall, so dass der Schluss naheliegt, dass kein SiO_2, sondern röntgenamorphes $MgSiO_3$ vorliegt. Zu bemerken ist aber, dass im UR-

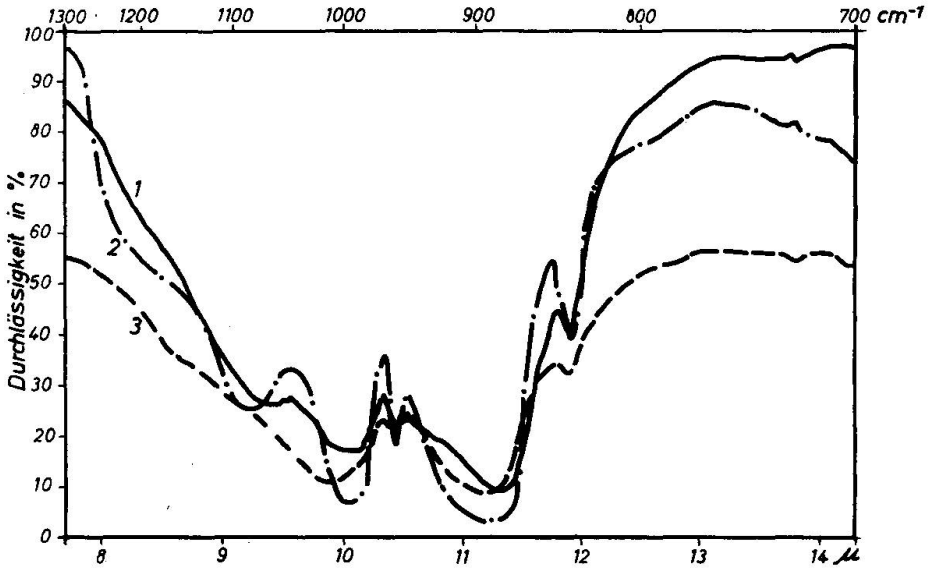


Fig. 3. UR-Spektren im Temperaturbereich 750—900° C.
1. Zöblitzer Serpentin 850° C/4 h
2. Olivin (34% Fayalit) 900° C/6 h
3. Kanad. Serpentin 750° C/6 h

Spektrum des Serpentins Hinweise auf das Vorhandensein einer röntgenamorphen Phase fehlen. Nur das Forsteritspektrum wurde beobachtet.

5. Im Schrifttum wird angegeben, dass sich bei der Reaktion von Forsterit mit SiO_2 stets Protoenstatit bildet. Eigene Untersuchungen konnten diese Angaben (MEHMEL, 1958) bestätigen. Beim thermischen Zerfall der Serpentine konnte unter den genannten Bedingungen Protoenstatit aber erst als zweite Stufe oberhalb 1200° C beobachtet werden. Zunächst bildet sich Enstatit. Auch dieses Ergebnis spricht gegen das Vorhandensein von röntgenamorpher Kieselsäure.

Diskussion der Ergebnisse

Die Untersuchungen wurden bei allen Proben im Bereich der röntgenamorphen Phase durch Bestimmung der Werte für die Lichtbrechung ergänzt. In Übereinstimmung mit den Angaben im Schrifttum (KOLTERMANN, 1961; HEY and BANNISTER, 1948) konnte eine starke Erniedrigung der Lichtbrechung des Forsterits unter n = 1,60 im Temperaturbereich von 800—1050° C beobachtet werden. Die Proben, bei denen der Enstatit bereits bei 800° C vorhanden war, zeigten eine wesentlich geringere Erniedrigung der Lichtbrechung.

Die Ergebnisse zeigen, dass zwei Arten von Serpentinen unterschieden werden können:

1. Nach dem thermischen Zerfall bildet sich Forsterit und eine amorphe Phase. Oberhalb 1050° C bildet sich neben dem Forsterit Enstatit.

2. Forsterit und Enstatit bilden sich bei der Zersetzung des Serpentins fast gleichzeitig bei einer Temperatur von 700—800° C. Bei Erhöhung der Temperatur auf über 1000° C nimmt die Intensität der Enstatit-Interferenzen zu.

Die Überlegungen sprechen dafür, dass die amorphe Zwischenphase im Bereich von 800—1050° C aus röntgenamorphem $MgSiO_3$ besteht. Gegen diese Ansicht sprechen einige Überlegungen von HARALDSEN (1928), der meint, dass die amorphe Phase aus SiO_2 besteht und versucht hat, durch Lösungsversuche und chemische Überlegungen seine Auffassung zu belegen. Über die Beständigkeit und das Verhalten von röntgenamorphem $MgSiO_3$ liegen bisher keine eingehenden Untersuchungen vor.

EITEL (1954) meint, dass man aus $MgSiO_3$-Glas bei Temperaturen über 1000° C Enstatit erhält, was mit den Ergebnissen der eigenen Untersuchungen übereinstimmen würde und für die Bildung von amorphem $MgSiO_3$ beim thermischen Zerfall der Serpentine spricht.

Röntgenographische Untersuchungen zeigten, dass eine Veränderung des Forsteritgitters im Bereich der Beständigkeit der amorphen Phase nicht auftritt. Mit einer Winkelgeschwindigkeit von $\frac{1}{4}$°/min konnte eine Aufweitung des Forsteritgitters durch Einlagerung der amorphen Phase nicht nachgewiesen werden.

Unter Zugrundelegung der Ergebnisse dieser Arbeit soll im folgenden ein Schema über den Serpentinzerfall aufgestellt werden:

$$\text{Serpentin} \xrightarrow{500-700^\circ C} \text{Forsterit, } MgSiO_3 \text{ (röntgenamorph)} \xrightarrow{1050^\circ C} \text{Forsterit, Enstatit} \xrightarrow{1200^\circ C} \text{Forsterit, Protoenstatit} \xrightarrow{1400^\circ C} \text{Forsterit, Klinoenstatit.}$$

Die zweite Serpentinvarietät, bei der sich Enstatit bereits bei 800° C bildet, wurde in diesem Schema nicht berücksichtigt. Die Angaben gelten für oxydierende Atmosphäre und eine Haltezeit bei den einzelnen Temperaturstufen von 2 h[2]).

Wir danken Herrn Prof. Dr. Ing. H. Lehmann für die Förderung dieser Untersuchungen. Bei den Untersuchungen über den Zöblitzer Serpentin haben auch die Herren Dr. Ing. H. Dutz und cand. ing. D. Wiegmann mitgewirkt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte diese Arbeiten.

[2]) Weitere Untersuchungen haben inzwischen ergeben, dass ohne Zusatz von LiF die Bildung von Enstatit im Bereich von 800—1200° C noch nicht als gesichert angesehen werden kann. Es bildet sich eine nicht genau bestimmbare $MgSiO_3$-Modifikation (Enstatit oder Klinoenstatit), die sich oberhalb 1200° C in Protoenstatit umwandelt.

Literatur

ARUJA, E. (1946): An x-ray study of the crystal structure of Antigorite. Mineral. Mag. 27, S. 65—72.

BRINDLEY, G. W. and ZUSSMANN, J. (1957): A structural study of the thermal transformation of serpentine minerals to forsterite. Amer. Mineral. 42, S. 461 to 474.

CAILLERE, S. (1936): Serpentine minerals. Bull. Soc. Franc. Minér. 59, S. 163—326.

EITEL, W. (1954): The physical chemistry of the Silicates. The University of Chicago Press.

EPPRECHT, W. und BRANDENBERGER, E. (1946): Die Entwässerung von Chrysotil und Antigorit. Schweiz. Mineral. u. Petrogr. Mitt. 26, S. 229—257.

HARALDSEN, H. (1928): Eine röntgenographische und chemische Untersuchung über die thermische Umwandlung des Serpentins. Zbl. Mineral. Geol. Abt. A. S. 297—315.

HARKORT, H. (1961): Keramisches Praktikum. Sprechsaal-Verlag. Coburg.

HEY, H., BANNISTER, F. A. (1948): A note on the thermal transformation of serpentine Minerals to forsterite. Mineral. Mag. 28, S. 333—337.

KOLTERMANN, M. (1961): Die Bildung von Olivin mit niedriger Licht- und Doppelbrechung beim thermischen Zerfall von Serpentinmineralen. Ber. DKG 38, H. 12, S. 3—16.

— (1962): Der thermische Zerfall fayalithaltiger Olivine bei hohen Temperaturen. N. Jb. Mineral. Mh. 7/8, S. 181—192.

— (1963): Die $MgSiO_3$-Modifikationen. Erscheint in der Tonindustrie-Zeitung.

— (1964a): Das Verhalten von Talk und Serpentin bei Zugabe von LiF als Mineralisator. „Die Naturwissenschaften". 51, H. 1, S. 11.

— (1964b): Der thermische Zerfall von Talk. Bericht des Instituts für Steine und Erden der Bergakademie Clausthal, unveröffentlicht.

MARTINEZ, E. (1961): Effect of particle Size on the thermal properties of Serpentine minerals. Amer. Mineral. 46, S. 901—912.

MEHMEL, M. (1958): Keramische Erzeugnisse auf Magnesiumsilikatbasis aus Kieserit. Glas-Email-Keramo-Technik 9, S. 393—396.

MILLER, J. G. (1961): An infrared spectroscopic study of the isothermal dehydroxylation of Kaolinite at 470° C. J. Phys. Chem. 65, S. 800—804.

MTSCHEDLOW-PETROSSIAN, O. P. (1960): Die Aussichten der Verwendung einiger natürlicher Magnesiumhydrosilikate in der Industrie. Silikattechnik 11, S. 466—472.

NELSON, B. W. and ROY, R. (1954): New Data on the composition and identification of chlorites and Clay minerals. Proc. Second National Conference, S. 335 to 348.

SCHÜLLER, K. (1963): Die Kristallmodifikationen des $MgSiO_3$ und ihre Stabilitätsbeziehungen. Stemag-Nachrichten 37, S. 995—1001.

THILO, E. (1937): Über das bei der thermischen Zersetzung von Talk entstehende Magnesiumsilikat. Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 70, S. 2373—2381.

Manuskript eingegangen am 14. Februar 1964.