

UNDERSØGELSER VEDRØRENDE DE GEOKEMISKE FORHOLD I KAOLINFOREKOMSTEN VED RØNNE PÅ BORNHOLM

af

JAN BONDAM

FORORD

Ikke længe efter jeg var kommet til Rabekkeværket i Rønne, – det var i begyndelsen af 1962 –, hørte jeg fortælle om, hvordan gravemesteren i sin tid var blevet udstyret med en flaske fortyndet saltsyre for at kontrollere, om kaolinen indeholdt kalk. Iblanding af calcit gjorde kaolin uanvendelig til den ildfaste stenproduktion. Man gravede dengang i den nordøstlige del af den nuværende kaolingrav.

Underdirektør, civilingeniør E. BOESEN LARSEN fandt det ejendommeligt, at kaolin kunne være så kalkholdig, og ansporede mig til at undersøge dette forhold nærmere.

Ved en undersøgelse af, hvorvidt »magre« kaolinkvaliteter egnede sig til slemning, kom jeg igen i berøring med den calcitholdige kaolin. Laboratoriet havde da fået rådighed over et røntgendiffraktometer, og som et næsten rutinemæssigt led i denne undersøgelse, tog jeg diagrammer af en række orienterede præparater af calcitholdig kaolin og opdagede, at disse prøver indeholdt overraskende meget illit, i modsætning til hvad jeg kendte fra den gængse kaolin. Her var et spor at følge.

Jeg kan ikke være direktør LARSEN taknemmelig nok for, at han nævnte ordet »kalk« for mig i forbindelse med kaolin; det markerer netop en lille forskel indenfor den bornholmske forekomst. De undersøgelser, der fulgte i kølvandet på »den lille forskel«, havde ikke kunnet gennemføres så grundigt uden aktiv støtte fra A/S Hasle Klinker- og Chamottestensfabrik's ledelse og fra Laboratoriets medarbejdere. Direktør POVL HERMANN, og senere direktør IB HENRIKSEN har på mange måder vist en varm interesse for mine undersøgelser; jeg har til stadighed modtaget en opmuntring til mit arbejde.

Selvom de opgaver jeg kom i gang med lå langt udenfor laboratoriets egentlige gøremål, kunne jeg altid regne med bistand fra dets medarbejdere. Civilingeniør E. D. SMITH og mine kolleger på laboratoriet vil jeg gerne sige tak for et enestående samarbejde, for værdifulde diskussioner og for uvurderlig støtte.

En vigtig impuls til mit arbejde er udgået fra medarbejderne på Laboratoire de Chimie Minerale, Institut Agronomique, i Louvain. Min tak rettes til instituttets leder, professor J. J. FRIPIAT, for stor imødekommenhed og interesse for mine opgaver.

JAN BONDAM

Mineralogisk Institut
Den Polytekniske Lærestalt
Danmarks Tekniske Højskole.

Abstract

On base of 159 chemical analyses of the motherrock (granodiorite) and of the spectrum of residuals in the kaolin deposit near Rønne at Bornholm, the geochemical distribution of SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O and H_2O in the whole rocksuit is given.

To evaluate the analytical results, geochemical parameters have been calculated, indicating the relative distribution of the oxides in question compared to the alumina content of the rock. The residual stage is determined by the Al_2O_3 content after ignition.

In this way the residual weathering to kaolin can be expressed graphically, while conclusions can be drawn with respect to the geochemical trend and its control of the leaching process.

The aspects of the paragenetic neogenesis are discussed.

Two distinct kaolin rocksuits are found:

1. a paragenesis which is characterized by the occurrence of small amounts of calcite in a particular residual stage, resulting in an extension of the stability of potash feldspar in the residual rocks in question, and in the development of an environment which favours the formation of hydro-muscovites in these residuals.
2. a paragenesis which is free of calcite in all its residual stages, comprising kaolins which are practically devoid of illites.

INDLEDNING

Et af de tidligste moderne videnskabelige arbejder på geologiens område i Danmark var til dels viet den bornholmske kaolin.

I en kemisk præget afhandling, »Undersøgelse om Oprindelsen og de nærmere Bestanddele af nogle af de vigtigste Leerarter«, har FORCHHAMMER (1832) om kaolinen nedskrevet, »at denne Leerart hidrørte fra forvittret Feldspath eller egentlig fra den næsten glimmerløse Granit-Varietet, som man kalder Pegmatit eller Skriftgranit«, hvorved dens karakter som residualbjergart blev fastslået.

Kaolinforekomsten ved Rønne på Bornholm er beliggende på $55,6^\circ$ nord og $14,7^\circ$ øst. Kaolinen hviler på den mørke Rønne-granodiorit, hvoraf den er opstået ved residualforvitring. Forekomsten overlejres af en sedimentserie fra Wealden, benævnt Rabekkeformationen (GRY, 1956, 1960).

Såvel kaolinen som sedimenterne dækkes af moræneaflejringer. Kaolinen er påvist over en strækning af cirka 3 km., fra Kanegård skov i syd til Almegård i nord, langs en svagt buet skråning i granodioritundergrunden, i nordvestlig retning (jfr. kortbilag). Dens påviste laterale udstrækning er maksimalt cirka 550 meter. Tykkelsen af kaolinlaget er noget varierende, men overstiger ikke 30 meter.

Mellem den primære kaolin og Rønne-granodiorit findes et lag af delvis kaoliniseret materiale. I dette mellemlag er bjergarten disintegreret: nedad mod granodioriten aftager bjergartens løse struktur gradvis.

Det er ikke muligt at angive mellemzonens tykkelse med rimelig nøjagtighed; efter subjektivt skøn er disintegrationslaget op til nogle få meter tykt, men indenfor denne margin kan kaoliniseringen allerede være så langt fremskredet, at den egentlige overgangszone fra kaolin til granodiorit ikke overstiger 0,5 m.



Fig. 1. Uforvitret granodioritparti i kaolin. Lokalitet for bjergartsprøver, der viser forvitring efter K-paragenesen (jfr. side 307, lab. nr. 370/64, tabel III b. På kortbilaget er lokaliteten angivet med K. Rosvanggraven.

I kaolinen findes desuden rester af granodiorit indlejret, oftest som meterstore, afrundede blokke, men også som store uregelmæssige uforvitrede partier (fig. 1).

Ved disse forvittringsrester er overgangen fra kaolin til den faste uforvitrede granodioritkærne som regel ikke mere end 0,2 m.

Kaolinforekomsten har antagelig haft en mere østlig udbredelse. Der er tegn på, at wealden-sedimenterne, på dette sted, kan opfattes som den sekundære aflejring af et kaolinforvittringsprofil i omvendt rækkefølge. Det sedimentære, kaolinrige ler, som findes nederst i denne lagserie, indeholder de samme mineralkomponenter som den primære kaolin. Der lægges her særlig vægt på tilstedeværelse af velkrystalliseret kaolin og skarpkantet, røgfartet kvarts, som findes såvel i den primære kaolin, som i Rønne-granodiorit. Opad i lagserien aftager kaolinitindholdet for til sidst helt at forsvinde. Lermineralindholdet består derefter hovedsageligt af illit og klorit, som findes nederst i den primære kaolin, på overgangen til uforvitret grano-

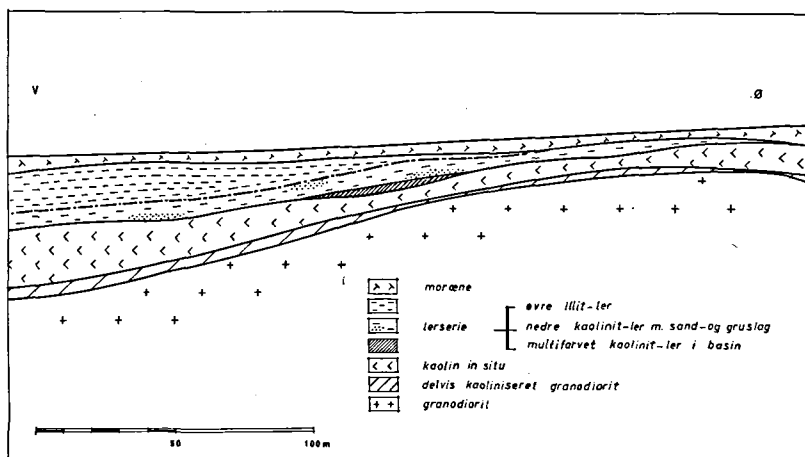


Fig. 2. Snit igennem Rabekkegraven (efter GRAFF-PETERSEN og BONDAM, 1963).

diorit. Forholdene anskueliggøres i et profil fra Rabekkegraven, som er gengivet i fig. 2 (GRAFF-PETERSEN og BONDAM, 1963).

Kaolinområdet, dets lejringsforhold og mineralogiske sammensætning er på en udførlig og kyndig måde blevet beskrevet af CALLISEN (1934).

Undersøgelsesmateriale stammer fra borer og fra udvalgte lokaliteter (se kortet, tavle 1). Det anses for at være repræsentativt for den residuale forvitring af Rønne-granodiorit. Dette afspejler sig i den geokemiske fordeling af en række vigtige komponenter i hele forvitringsintervallet. Den paragenetiske udvikling under forvitringen er taget op til diskussion på basis af såvel den geokemiske fordeling som mineralogiske data ud fra røntgenografiske undersøgelser. Denne undersøgelse supplerer derfor til en vis grad den tidligere geologiske og mineralogiske beskrivelse af forekomsten.

De almene træk i stoftransporten, som kan påvises under kaolinforvitringen, synes at have almen gyldighed for denne forekomst. Om de mere generelle betragtninger i forbindelse hermed er tilstrækkeligt grundlag for en universal anskuelse om kaolinforvitringens årsager og virkninger kan ikke afgøres, før det er påvist for andre forekomster efter tilsvarende retningslinier, hvor såvel udgangsmaterialet som slutproduktet er kendt i detaljer.

Den følgende undersøgelse hviler på 59 partielle analyser af råkaolin, hvori SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 og H_2O er blevet bestemt. Foruden de nævnte oxider blev en bestemmelse af jordalkalier og alkalier foretaget på ialt 24 prøver (tabel III b), hvoraf et antal specielt har været udvalgt for at kunne følge forvitringsforløbet i forskellige stadier. Af slemmet kaolin foreligger der 56 partielle analyser som ovenfor (tabel III a). Specielt med henblik på en undersøgelse af karbonatindholdet i kaolin er der foretaget 6 analyser (tabel VI). Som udgangspunkt for de paragenetiske forvitringsforløb tjener 4 totalanalyser af Rønne-granodiorit, offentliggjort af CALLISEN (1934).

Prøvematerialet er fortrinsvis taget fra borer. Til de mere specielle

formål blev prøverne udtaget i de eksisterende grave. På kortet (tavle 1) er angivet såvel boringernes placering, som lokaliteter i gravene, hvor prøve-udtagning er foretaget.

Alle kemiske analyser af kaolin er foretaget på A/S Hasle Klinker- og Chamottestensfabrik's laboratorium på Rabekkeværket i Knudsker, ved civ.ing. BIRTE HJORT JENSEN efter kvantitative spektrofotometriske standardmetoder (E. D. SMITH, 1958). Følgende bølgelængder blev anvendt:

Tabel I. Bølgelængder af absorptionslinier for en række grundstoffer, anvendt til kvantitative spektrofotometriske bestemmelser.

	mμ		mμ
SiO ₂	410	K ₂ O	766
TiO ₂	410	Na ₂ O	587,5
Fe ₂ O ₃	534,5	CaO	422
Al ₂ O ₃	546	MgO	550

Nøjagtigheden på analyseresultaterne er angivet i tabel II.

Tabel II. Standardafvigelse på de spektrofotometriske bestemmelser.

	± %		± %
SiO ₂	0,5	K ₂ O	0,05
TiO ₂	0,1	Na ₂ O	0,05
Fe ₂ O ₃	0,1	CaO	0,2
Al ₂ O ₃	0,2	MgO	0,1

De mineralogiske data blev hovedsageligt indhentet ved hjælp af et røntgendiffraktometer (Norelco, Cu K_α-stråling). Der blev fortrinsvis anvendt orienterede præparater på glas. I princip fulgtes det undersøgelseskema, som blev udarbejdet af WARSHAW og ROY (1961). For identifikation af ler-mineralerne er der hovedsageligt gjort brug af data publiceret af BROWN (1961).

Til påvisning af klorit i prøver, der også indeholder kaolinit, fandtes ikke nogen tilfredsstillende bestemmelsesmulighed på røntgenografisk basis alene. Den bornholmske kaolin viser som regel meget dårligt udviklede eller ingen 14 Å-refleksioner, når klorit er til stede. Kun i et særtilfælde er det lykkedes, ved forsigtig ophedning til cirka 600° C, at få mere veldefinerede 001-refleksioner af klorit frem. Behandling med varm koncentreret HCl har ikke ført til fremhævelse af klorits 001-refleksion.

Et fingerpeg om, hvorvidt klorit er til stede, fås af materialets svagt grønne farve og af prøvens SK-tal (Seger kegle). For prøver, som langt overvejende indeholder kaolinit som lerkomponent er SK-tallet mindst 28. Er prøvens SK-tal lavere end det, tyder det i de fleste tilfælde på, at klorit er til stede. Det skal dog bemærkes, at andre mineralske bestanddele, som feldspat og karbonater kan sænke SK-tallet. Det er således heller ingen sikker vej til påvisning af klorit. Farven på små, brændte emner kan derimod være retningssigende, idet kloritholdige prøver giver en rødlig farvetoning på grund af dannelsen af finfordelte jernoxider. Stammer jernet fra goethit, viser det sig som små mørkebrune prikker i de brændte emner. DTA og den kemiske analyse har ligeledes kunnet give oplysninger, der kan støtte antagelsen af klorits tilstedeværelse. I det hele taget er det ved en kombination af forskel-

lige metoder og iagttagelser blevet afgjort, om klorit er til stede i prøverne i kendelige mængder.

Den kvantitative fordeling af de paragenetiske mineraler afspejles i fordelingen af en række kemiske hovedkomponenter. Der er ikke gjort noget forsøg på at finde kvantitative forhold ud fra de røntgenografiske data. Dertil er de kendte bestemmelsesmetoder for usikre. Med mere forfinede midler ville det have været muligt at indhente mere detaljeret mineralogisk viden ad røntgenografisk vej. Dette gælder f. eks. indholdet af anatas i kaolinen. Da jeg anså det for at være af underordnet interesse i sammenhæng med denne undersøgelse, har jeg undladt at udføre mere detaljerede mineralogiske studier.

Til slut skal nævnes, at der er udført nogle forvittringsforsøg med adular som udgangsmateriale, på grundlag af de i denne afhandling fremførte iagttagelser og teoretiske betragtninger. Resultaterne af disse forsøg er publiceret særskilt (BONDAM, 1967).

RESIDUALFORVITRING

Ved enhver beskrivelse af en residual kaolinforekomst vil man blive stillet overfor spørgsmålet, om de ydre påvirkninger, som har forårsaget nedbrydningen af moderbjergarten, efterfulgt af en nydannelse af phyllosilikater, er af endogen, hydrotermal oprindelse, eller om de er af exogen, atmosfærisk betinget art.

En stillingtagen hertil kan i bedste fald kun ske ved sideløbende iagttagelser, ikke på basis af et studium af den residuale kaolin alene.

Det synes således fastslået, at kaolinforekomsterne i Cornwall, Sydengland, er af hydrotermal oprindelse, bl. a. igennem tilstedeværelse af »cornish stone«, som er en hård, fluoritholdig kaolinbjergart (EXLEY, 1958).

Derimod er forekomsten af »underclay«, hvori andelen af kaolinminerale i phyllosilikatparagenesen sandsynligvis hænger sammen med tilstedeværelse af stenkul- og lignithorisonter i en sedimentserie, af klar exogen karakter. På denne sammenhæng baseres den ofte fremførte »mose-teori«, ifølge hvilken surtreagerende grundvand, opstået under indflydelse af et sumplignende vegetationsdække skal kunne frembringe en residual kaolindannelse i undergrunden, ved percolation.

En tredje type forekomst, hvori kaolindannelse kan være fremherskende, er observeret i forbindelse med, for eksempel, de udstrakte bauxitlejer i Surinam og British Guiana (VAN KERSEN, 1955). I denne paragenese findes mellem den egentlige bauxit og moderbjergarten ofte in-situ dannet kaolin. Bauxitdannelse og hermed dannelse af kaolinmellemlaget anses for resultatet af en atmosfærisk forvitring under tropiske klimaforhold.

Det menes dog også, at kaolinen i dette tilfælde kan være dannet på bekostning af bauxit ved en re-silificeringsproces (WOLLAST, 1963).

Forholdene i og omkring den bornholmske kaolinforekomst er ikke så entydige, at man kan henvise til ledsagende fænomener, der tilkendegiver dannelsesbetingelserne. Derfor har der, som iverigt for en række andre residuale kaolinforekomster, været stærkt divergerende meninger fremme m. h. t. dette spørgsmål. CALLISEN (1934) har indgående refereret disse for-

skellige standpunkter; selv tilslutter hun sig mose-teorien, men påpeger dog, at der intet spor er tilbage af de tidligere sumparealer og slutter med at konstatere, at »die Frage der Entstehung des Bornholmer Kaolins hat jedenfalls noch keine endgültige Antwort erhalten« (CALLISEN, 1934, p. 243).

Dannelsen af residual kaolin er et resultat af vands indvirkning på krystallinske bjergarter. Under atmosfæriske betingelser benævnes en hydrolyseproces af den art som forvitring, *sensu stricto*. Herved angives, at der sker en nedbrydning af primært krystallinsk materiale, efterfulgt af en nydannelse af sekundære krystallinske faser, oftest under optagelse af krystalbundet vand. Forvitringen er desuden kendetegnet ved, at vigtige kemiske komponenter går i opløsning i det vandholdige medium og ikke deltager i opbygningen af de krystallinske nydannelser. Den kemiske forvitring, som ovenstående er udtryk for, ledsages da af mekaniske processer, der sikrer en transport af de opløste komponenter, der ikke kan deltage i nydannelsen. Opløsningsmediet må derfor have en afstrømningsgradient, subsidiært fordampnings- eller nedsivningsgradient.

Når betegnelsen forvitring anvendes i det følgende, er det, på baggrund af ovenstående, udtryk for en hydrolyseproces under naturlige forhold. Det indebærer ikke nogen stillingtagen til årsagerne hertil.

DE GEOKEMISKE PARAMETRE

HARRASSOWITZ (1926) brugte vægtprocentforholdet $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ som et karakteristisk index for forvitningsforløbet i lateritjordsprofilen i de tropiske egne. Denne parameter anvendtes som grundlag for studiet af forvitningsparageneser, som kunne beskrives som resultat af de-silificeringsprocesser. Herved påvistes en nedgang af SiO_2 -forholdet under forvitringen, sammenlignet med udgangsmaterialet.

PEDRO (1964, p. 182) har videreført brugen af denne parameter for at give udtryk for forvitringsgraden i et forvitringsprofil. Han definerer denne parameter som et molært forhold mellem SiO_2 og Al_2O_3 . I den sammenhæng, hvori denne parameter bruges af ham, vil den være af samme karakter som et vægtprocentforholdstal.

I det her foreliggende arbejde er lignende parametre indført for vægtforholdet mellem indholdet af en række andre oxider i den kemiske analyse af kaolinbjergarter, og aluminiumoxid, ud fra den betragtning, at forvitringen ikke alene må ses som en desilificeringsproces, men at der bortgår andre oxider end SiO_2 således at der tillige indtræder væsentlige ændringer i forholdet mellem de omhandlede oxider og Al_2O_3 .

I den grafiske fremstilling er disse parametre afbildet som funktion af aluminiumoxidindholdet i de pågældende bjergarter, begrundet med at forvitningsforløbet samtidig afspejles i et stigende Al_2O_3 -indhold i prøverne. På denne måde anskueliggøres på en gang på en tilfredsstillende måde, korrelationen mellem »forvitringsgraden«, udtrykt som aluminiumoxidindholdet, og de relative ændringer i indholdet af en række metaloxider i relation til denne forvitringsgrad.

Mens ordinaten i de afbildede diagrammer er normalt aritmetisk, valgte abscissen i den logaritmiske skala.

Analyseresultaterne er, på sædvanlig måde, opgivet i vægtprocenter. Parameterværdierne er ført tilbage til en vægtprocentfordeling i glødet tilstand. Begrundelsen herfor er, at fordelingen af parameterværdierne for det undersøgte materiale først får en mening, d. v. s. en indbyrdes relation, når prøverne sammenlignes på grundlag af et for glødetab korrigeret Al_2O_3 -indhold. Det omtales senere, at vandoptagelsen sker i et lineært forhold til den konstaterede stigning i Al_2O_3 -indhold i et vist stadium i den fremadskridende forvitring. Den procentvise stigning i glødetabet i takt med stigningen i aluminiumoxidindholdet gør, at man ved at anvende vægtprocentindholdet af Al_2O_3 i den lufttørre prøve som sammenligningsgrundlag får indført en relativ nedgang i aluminiumoxidindholdet i forhold til vægtprocentfordelingen i glødet tilstand. Dette er medvirkende til at sløre den bestående relation mellem parameterværdierne og Al_2O_3 -indholdet.

Jeg har overvejet hvilke forskellige muligheder der er for en fyldestgørende diagrammatisk fremstilling af fordelingsrelationen mellem de forskellige oxider. En mulighed er, at bruge vægtprocentindholdet ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$) som funktion for den relative fordeling af de pågældende komponenter i kaolin; en anden, at lade indholdet af H_2O i vægtprocent være parameterrelationens ordinat, og en tredje, at korrigere aluminiumoxidindholdet, og indholdet af de øvrige oxider, for glødetab. Jeg har valgt, at anvende det korrigerede Al_2O_3 -indhold som mål, fordi parametrene udtrykkes som forholdstal i relation til dette indhold. Hele ræsonnementet hviler til syvende og sidst på, at man ikke uden grund kan antage, at al Al_2O_3 som komponent forbliver i residualbjergarterne, mens de fleste øvrige komponenter udvaskes helt eller delvis under kaolinforitringen.

Det fremgår bl. a. af ændringerne i de kemiske forhold under kaolindannelsen, at der er to adskilte parageneser, to adskilte veje, hvorefter forvitringen er fremskredet. De er blevet benævnt henholdsvis *kaolinvejen* eller *K-paragenesen*, angivet med K i diagrammerne, og *illitvejen* eller *I-paragenesen*, angivet med I. Betegnelsen dækker over paragenetiske forskelle, der er karakteriseret ved en lille forskel i lermineralindhold; deraf navnene. De er i lige høj grad kendetegnet ved tilstedeværelsen af calcit. Generelt kan man sige, at K-paragenesen er den karbonatfrie paragenese, mens I-paragenesen er karbonatholdig i en fase af dens udvikling. Under gennemgangen af diagrammerne for de enkelte parametre vil dette forhold blive nærmere omtalt, og konsekvensen af disse paragenetiske forskelle for forvitningsforløbet vil da blive diskuteret.

I de grafiske fremstillinger er de fire analyser af Rønne-granodiorit, som er blevet publiceret, blevet betegnet med R. (CALLISEN, 1934; MUNCK & NOE-NYGAARD, 1942). Analyserne gengives i tabel III b; de herfor beregnede parametre har i alle diagrammer været brugt som udgangspunkt for det geokemiske forløb af forvitningsprocessen.

Det skal til slut nævnes, at parameterdiagrammerne anskueliggør de mulige stadier i en kaolinforitparagenese, og dermed den aktuelle variation i kemisk og mineralogisk sammensætning indenfor hele forekomsten.

Tabel IIIa. Partielanalyser af råkaolin.

Lab.nr.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	gl.t.	boring
588/59	69,75	18,08	2,67	1,09	6,55	9.59
122/57	57,50	18,20	1,56	5,35	10,55	R.4
167/59	63,60	18,48	3,76	5,55	8,09	1.59
20/57	59,95	19,60	1,48	5,42	8,10	R.1
270/57	57,40	19,82	1,76	7,26	10,14	R.7
331/61	66,06	19,97	1,55	0,88	4,74	-
101/57	61,20	20,48	1,80	4,92	9,37	R.2
187/61	65,07	21,74	1,62	0,53	5,17	-
20/57	65,90	21,85	1,05	2,32	8,03	R.1
36/62	65,58	22,26	1,38	0,74	4,67	-
333/61	60,41	22,42	1,83	2,84	8,63	-
1182/57	61,45	22,60	2,20	2,17	8,61	3.57
188/59	58,50	22,62	1,85	2,99	10,83	4.59
101/57	63,75	22,75	1,53	2,98	8,77	R.2
67/59	63,50	22,98	1,86	1,50	8,80	5.58
330/61	62,35	23,30	1,75	0,96	5,70	-
218/61	62,76	23,33	1,60	1,58	5,69	-
306/57	64,00	23,35	1,03	1,42	8,41	R.9
113/57	57,10	23,35	1,63	3,82	11,32	R.3
1236/57	59,00	23,55	1,66	4,23	9,10	5.57
270/57	61,20	23,85	1,30	1,54	10,94	R.7
559/58	62,05	23,90	1,89	1,45	9,06	1.58
77/59	62,15	24,02	1,79	0,77	8,63	6.58
245/62	61,75	24,10	1,59	1,17	5,41	-
272/61	60,70	24,16	2,05	1,94	9,07	-
306/57	62,16	24,45	1,82	1,81	6,80	R.9
332/61	62,55	24,76	1,69	1,00	6,18	-
142/57	65,50	25,30	1,72	0,94	4,85	R.5
20/57	59,55	24,40	1,82	4,88	9,16	R.1
176/59	60,60	24,70	1,93	1,97	9,29	3.59
142/57	62,95	24,78	1,73	0,97	8,76	R.5
1236/57	62,00	24,80	1,98	1,22	8,39	5.57
1163/57	61,05	24,80	1,41	1,54	8,93	5.57
270/57	59,85	24,85	1,80	2,08	9,90	R.7
198/59	62,05	25,00	1,76	1,98	8,90	-
-	61,25	25,05	1,90	1,15	9,65	-
1163/57	60,35	25,18	2,14	1,23	9,18	1.57
1273/57	59,25	25,45	2,24	1,89	8,80	6.57
1361/57	58,95	25,75	2,28	1,51	9,45	8.57
1180/57	60,25	25,80	1,48	2,21	9,50	2.57
187/61	61,10	25,87	1,86	0,89	7,16	-
583/59	60,38	25,88	2,20	2,03	9,30	7.59
113/57	60,05	25,80	1,73	1,99	9,57	R.3
246/60	60,70	26,25	1,62	1,60	9,17	-
35/62	61,63	26,27	1,98	1,07	8,82	-
1182/57	58,45	26,40	2,34	2,02	9,90	3.57
217/57	57,50	26,48	1,69	2,52	9,94	R.6
187/61	60,91	26,71	2,04	1,04	8,77	-
187/61	61,24	26,85	1,88	0,76	8,80	-
187/61	61,13	26,87	1,96	1,03	9,10	-
563/59	58,90	27,16	1,99	1,50	8,96	5.59
142/57	57,00	27,60	1,54	2,19	10,39	R.5
245/62	63,97	27,93	1,62	0,89	5,71	-
574/58	45,40	28,20	0,61	7,06	16,41	2.58
585/58	56,50	28,65	1,94	1,84	10,24	3.58
595/61	50,35	31,47	1,00	1,15	13,28	-

Tabel IIIa (fortsat)

Lab.nr.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	gl.t.	boring
349/60	53,60	32,25	1,95	1,30	10,29	3.58
595/61	51,39	32,41	1,57	1,27	11,75	-
595/61	41,59	33,25	4,62	2,22	12,60	-

Partielanalyser af slemmet kaolin.

599/62	48,50	34,77	1,90	0,85	12,97	
523/62	46,94	34,83	1,87	1,26	12,77	
356/62	45,92	34,88	2,06	0,56	12,75	
273/62	45,90	35,55	1,87	0,92	13,08	
628/61	45,06	35,79	2,12	0,43	12,86	
418/63	47,18	35,84	1,80	1,21	12,71	
439/62	46,24	35,87	1,81	1,12	12,88	
553/61	46,78	35,92	1,78	0,51	13,05	
67/60	46,30	36,00	1,18	1,10	13,29	
559/61	47,77	36,02	1,86	0,54	12,91	
356/62	45,97	36,02	2,11	0,50	12,75	
180/62	44,74	36,06	1,74	0,76	13,07	
636/61	45,56	36,07	1,68	0,75	13,09	
398/61	46,12	36,21	1,44	0,93	13,47	
216/62	46,14	36,21	1,88	0,82	12,68	
201/63	46,71	36,26	1,62	1,22	12,60	
262/61	46,28	36,36	1,66	0,53	13,19	
88/62	46,81	36,36	1,66	0,87	12,61	
373/61	46,35	36,39	1,50	0,96	12,75	
215/62	45,84	36,44	1,65	0,76	12,80	
496/61	45,57	36,45	1,65	0,74	13,22	
168/62	45,78	36,51	1,58	0,99	13,19	
343/61	46,00	36,69	1,46	0,62	13,26	
227/62	47,60	36,70	1,64	1,04	12,06	
300/62	46,54	36,76	2,07	0,48	12,81	
451/62	46,54	36,77	2,05	1,03	13,41	
86/61	47,25	36,89	1,27	1,13	12,84	
411/62	45,09	36,89	2,06	0,23	12,72	
586/62	46,30	36,91	1,80	1,07	12,87	
179/62	45,12	36,94	1,93	0,50	12,77	
577/61	46,60	36,99	1,58	0,73	13,12	
418/63	47,59	37,01	2,09	0,55	12,94	
76/61	46,82	37,07	1,31	0,35	13,01	
234/63	46,47	37,11	1,45	0,96	12,99	
511/61	46,71	37,19	1,55	0,73	13,30	
361/62	44,86	37,32	1,67	0,83	12,91	
180/61	47,18	37,39	1,27	1,13	12,29	
208/62	46,07	37,45	1,99	0,69	12,88	
255/61	45,55	37,53	1,59	0,63	12,71	
178/63	46,63	37,57	1,78	1,19	12,37	
30/62	45,06	37,59	1,66	0,79	13,08	
644/61	45,30	37,59	1,97	0,54	12,63	
427/61	46,45	37,61	1,47	0,85	13,66	
437/62	44,91	37,62	2,08	0,86	12,93	
438/62	46,18	37,62	1,87	0,84	13,05	
186/63	46,49	37,64	1,62	1,10	13,05	
572/61	46,61	37,65	1,77	0,54	13,15	
162/63	46,66	37,74	1,67	1,03	13,04	
255/61	44,83	37,94	1,41	0,62	13,03	
473/61	46,26	38,18	1,64	0,55	13,16	

Tabel IIIa (fortsat)

Lab.nr.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	gl.t.
117/63	45,68	38,25	1,94	0,49	12,40
556/61	45,84	38,27	1,57	0,80	13,33
392/61	44,66	38,28	1,49	0,52	13,58
21/62	43,60	38,36	1,60	0,71	13,33
269/61	45,74	38,56	1,27	0,95	12,74
25/61	45,71	38,93	1,21	1,10	12,62

Tabel IIIb.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
<i>Rønne-granodiorit:</i>									
1. KC II (tab. III)	64,13	13,57	0,99	6,51	2,91	1,45	4,31	3,46	0,37
2. KC I (tab. III)	64,49	13,67	1,22	6,05	3,12	1,38	3,57	4,40	0,46
3. KC (tab. V)	63,54	14,23	1,15	6,97	3,27	0,91	3,12	6,09	0,27
4. KC III (tab. III)	65,39	14,32	0,28	7,58	3,53	1,12	3,64	4,40	0,13
<i>Forvitret granit – Rosvang:</i>									
5. 370/64.6	63,86	14,69	1,25	3,42	6,41	0,28	2,07	3,51	4,33
<i>K-paragenesen:</i>									
6. 370/64.1	64,50	15,32	1,02	6,16	4,59	1,00	3,14	4,20	0,60
7. 370/64.4	66,14	16,80	1,25	4,22	2,61	0,27	3,04	4,01	1,39
8. 370/64.3	67,77	17,51	1,25	1,91	0,68	0,15	1,05	4,77	3,89
9. 370/64.2	69,00	17,41	1,33	1,49	0,00	0,00	1,07	4,93	3,40
10. 225.2	59,98	20,20	1,53	4,21	1,09	0,63	0,18	3,24	8,51
11. 225.1	64,78	20,73	1,48	1,38	0,47	0,44	0,12	3,15	7,07
12. 225.3	64,99	23,67	1,96	0,35	0,27	0,02	0,18	0,39	7,97
13. 370/64.7	64,88	21,19	1,39	1,14	0,00	0,00	0,22	4,72	4,77
14. H 90	63,53	23,51	1,74	2,73	0,28	0,23	0,14	0,85	8,09
15. 245/62.2	55,06	27,93	1,65	1,17	0,00	0,00	0,07	0,18	10,48
16. 14/58	58,95	28,05	2,01	1,37	0,00	0,00	0,07	0,14	10,22
17. 349/60.2	55,65	29,55	1,90	1,47	0,00	0,00	0,07	0,15	10,26
18. 595/61.3	54,44	30,03	1,56	0,79	0,00	0,00	0,06	0,16	10,38
19. 587/59	52,40	31,00	1,03	0,87	0,00	0,00	0,07	0,14	11,55
<i>I-paragenesen:</i>									
20. 486/62.6	59,25	18,53	1,36	2,98	4,92	1,30	0,18	4,47	9,39
21. 486/62.4	59,06	19,52	1,63	5,20	5,49	1,27	0,25	4,56	5,97
22. 358/63.1	60,75	19,74	1,52	1,38	5,15	0,73	0,22	3,71	7,98
23. 486/62.7	63,88	20,31	1,61	2,88	4,60	0,87	0,15	3,27	7,27
24. 246/61.1	64,67	21,38	1,52	1,73	0,71	n.d.	0,18	4,75	5,04
25. 142/60	63,00	22,25	1,81	1,47	1,17	n.d.	0,17	1,00	8,22
26. 358/63.2	60,96	24,09	1,66	1,74	0,78	n.d.	0,18	2,52	7,87
27. 246/61.2	59,98	26,15	1,78	1,54	0,00	0,00	0,14	1,41	8,91
28. 115/64	43,95	36,16	3,69	2,12	0,00	0,00	0,12	0,22	13,34

KC henviser til CALLISEN, 1934 (tab. III, p. 39 og tab. V, p. 57).

PARAMETERDIAGRAMMER

Diagrammerne har alle som ordinat vægtprocent Al_2O_3 i glødningsresten og som abcisse brøken mellem vægtprocent af et andet oxid og vægtprocent Al_2O_3 . Denne brøk er forvittringsparametren, der ved sin størrelse angiver forvittringstrinets diagrammatiske position.

Først omtales oxiderne SiO_2 og TiO_2 , dernæst Fe_2O_3 , MgO og CaO omtales under et, ligesom Na_2O og K_2O . H_2O er behandlet særskilt.

I diagrammet er kurveforløbet mellem parameterverdierne for et oxid med konstant vægtprocentfordeling, ved de valgte koordinatenheder, hverken lineært eller parallel med ordinataksen. I det første parameterdiagram (fig. 3) er en sådan kurve afbildet for en vægtprocent 10. For alle konstante vægtprocenter vil kurveforløbet være kongruent hermed og fremgå heraf ved parallelforskydning. I de afbildede diagrammer må man være opmærksom på dette forhold.

I det følgende gennemgås diagrammerne på basis af de kemiske data, sat i relation til mineralogiske iagttagelser. Hvor der har været anledning dertil, er iagttagelserne diskuteret nærmere. Et forsøg på at sammenholde diagrammerne til et billede af den totale stoftransport, som har ført til dannelsen af residual kaolin, omtales senere (p. 323).

 $SiO_2/Al_2O_3 - TiO_2 / Al_2O_3$ (fig. 3) SiO_2 / Al_2O_3 :

Som allerede nævnt i det forudgående er forholdet SiO_2/Al_2O_3 blevet brugt som et index for forvittringsgraden, såvel i lateritforvittringen, som i bauxitforvittringen.

Det fremgår af diagrammet, at en tiltagen i Al_2O_3 -indholdet i prøvematerialet ledsages af en moderat aftagen i SiO_2 -indhold, som giver kurven et for hele omdannelsesintervallet karakteristisk lineært forløb, men som iøvrigt viser, at desilicificeringen, som ledsager kaolindannelsen, først for alvor gør sig gældende over 20 % Al_2O_3 . Mellem 14 % og 20 % Al_2O_3 er SiO_2 -indholdet nærmest konstant ved tiltagende aluminiumoxidindhold. Den relative stigning i SiO_2 skyldes her i hovedsagen udludning af natrium, jordalkalier og jern (K-paragenese).

Kaolinforvittring er i princippet en jævnt fremadskridende desilicificering af udgangsmaterialet, der bunder i en forskel i opløselighed for de rene oxider SiO_2 og Al_2O_3 i det pH-interval, hvori de naturlige forvittringsprocesser tænkes at være foregået, hvilket vil sige mellem pH 4 og pH 10. Det er i hvert fald den gængse opfattelse af forvittring ved desilicificering, som det kommer til udtryk hos CORRENS (1962), KELLER, (1962) og PEDRO (1964), men selvom den jævnt forløbende desilicificering kan betragtes som grundlaget for omdannelsesprocessen, må den relative nedgang i SiO_2 -indholdet ses i sammenhæng med de mindre jævnt forløbende ændringer i det relative forhold mellem et antal andre metaloxider og aluminiumoxid. Til dels peger disse forhold på en bestemt styring af forvittringsmekanismen under desilicificeringen, dels på en *selektiv* nedbrydning af den primære mineralparagenese under hele forvittringsprocessen, hvilket skal omtales senere.

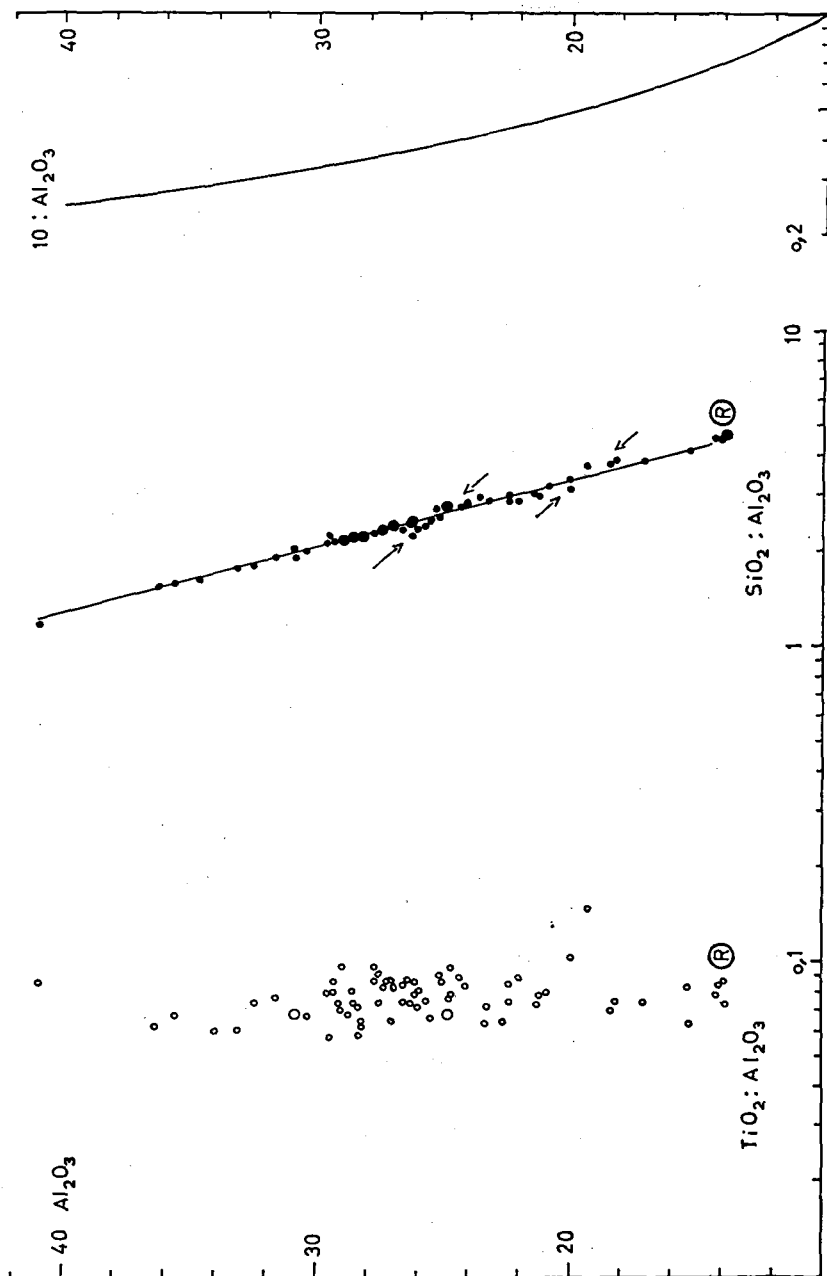


Fig. 3. $SiO_2 / Al_2O_3 - TiO_2 / Al_2O_3$ og $10 / Al_2O_3$.

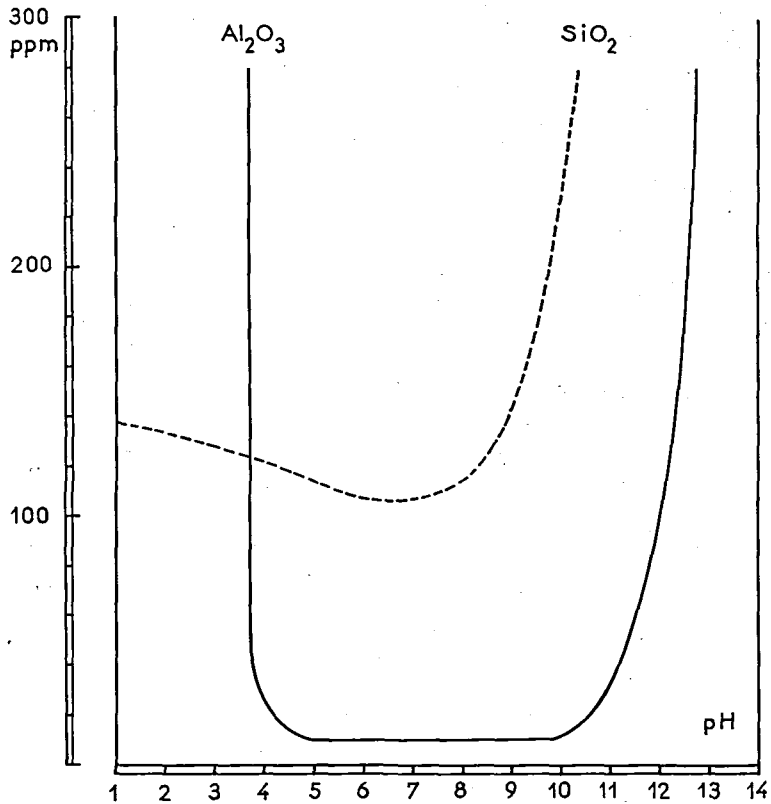


Fig. 4. Opløselighedsdiagram for SiO_2 og Al_2O_3 .
(efter B. SIFFERT, 1962 og G. CHARLOT, 1957).

I figur 4 er gengivet opløselighedsdiagrammet for SiO_2 og Al_2O_3 ved forskelligt pH, under anvendelse af data af ALEXANDER (1954), KRAUSKOPF (1959) og SIFFERT (1962) for SiO_2 , og CHARLOT (1957) for Al_2O_3 . Det ses heraf, at der således på kemisk basis er grund til at hæfte sig ved det lineære forløb af $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -parametrens ændring ved tiltagende Al_2O_3 -indhold, som udtryk for, at en del SiO_2 er gået i opløsning under kaolinforvitringen.

Ved sammenligninger af mineralindholdet i de forskellige forvitringsstadier ser det ud til, at desilicificeringen så godt som udelukkende foregår under nedbrydning af de komplekse aluminiumsilikater, og at kvartsens andel i mineralparagenesen, under iagttagelse af mulige variationer i det oprindelige kvartsindhold i Rønne-granodiorit ikke har været underkastet ændringer. Med andre ord, at kvarts under forvitringen ikke er gået i opløsning i noget videre omfang. Det vil også sige, at alle aluminiumsilikater kan være ophav til dannelse af kaolinmineraller, under fjernelse af komponenter, der under de herskende forhold ikke har kunnet finde plads i forvitringsparagenesen.

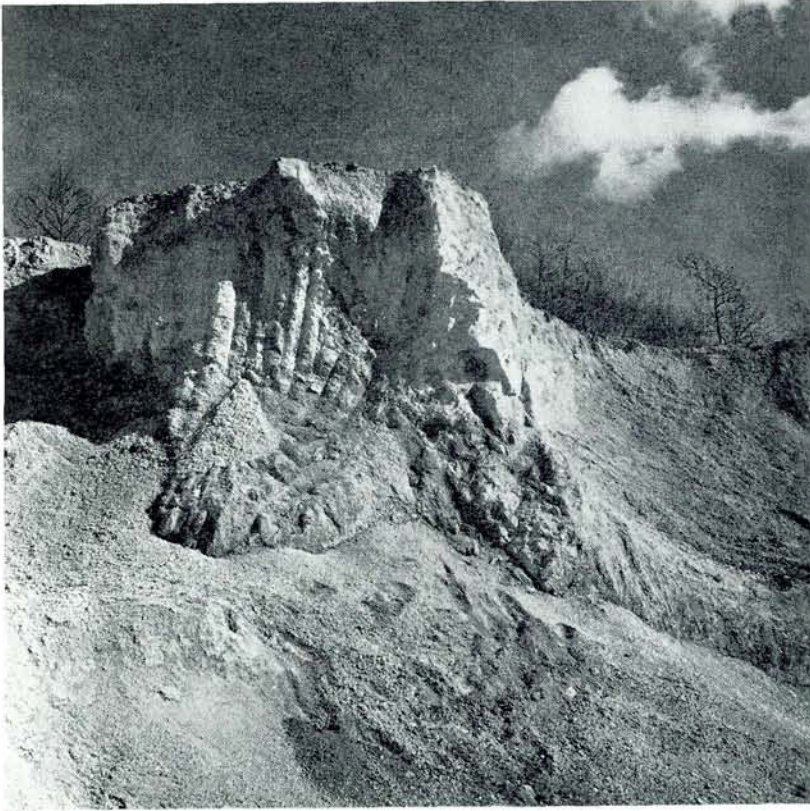


Fig. 5. Kaoliniseret pegmatit i kaolin. Rosvanggraven.

TiO_2 / Al_2O_3 :

For titaniumoxidindholdet i kaolin er der fundet, at det i forhold til aluminiumoxid er ret konstant i hele forvittringsintervallet. Dette forhold er noget højere i residualbjergarterne end i Rønne-granodiorit.

Det er iagttaget også i andre forvittringsparageneser, in casu ved fumaroleindvirkning på basalt og på liparitisk glas fra Island (CORRENS, 1962 og SIGVALDASON, 1959), at Ti-indholdet stiger i takt med Al-indholdet.

Der er nogle tvivlsspørgsmål m. h. t. den paragenetiske placering af de titaniumholdige mineraler i den bornholmske kaolin.

Den overvejende del af TiO_2 -indholdet i Rønne-granodiorit forekommer som titanit (CALLISEN, 1934, p. 25), en del er bundet til hornblende (op. cit. p. 32). Begge disse mineraler er genstand for nedbrydning, men medens hornblende er udgangspunkt for dannelsen af phyllosilikater, synes dette ikke at være tilfældet for titanit. I de leucoxen-dannelser, som blev isoleret til undersøgelse, er der foruden calcit kun konstateret anatas. Den under-

søgte leucoxen blev isoleret fra en pegmatit, som gennemskærer kaolinen ved Rosvang (jfr. fig. 5).

I kaolinen konstaterede CALLISEN (op. cit. p. 222, 223) ved siden af titanit, også tilstedeværelsen af rutil og anatas, omend i meget ringe mængder, i tungmineralfraktionen. Senere bemærker CALLISEN (op. cit. p. 225), ud fra normberegning på en analyse af råkaolin, at titaniumoxidindholdet er større end den sammenlagte konstaterede titaniumholdige mineralandel berettiger til, for derefter at konkludere, at der muligvis forefindes kolloide titaniumhydrater i kaolin, i overensstemmelse med HARRASSOWITZ's antagelse om tilstedeværelse af sådanne hydrater i laterit (HARRASSOWITZ, 1926).

Ved en prøveslemning af karbonatholdig kaolin blev der på en vibrerende sigte isoleret en mineralfraktion, der indeholdt både klorit og hydroglimmer (lab. nr. 116/64, jfr. figur 9). I den kemiske analyse af denne mineralblanding blev der påvist et tilsvarende titaniumoxidindhold som i hornblende fra Rønne-granodiorit (CALLISEN, 1934, tabel 1, p. 32). Begge analyser er gengivet i tabel IV. Det tyder på, at Ti indgår på lignende måde i klorit og muligvis i hydroglimmer, som i hornblende, hvoraf begge neogene-tiske mineraler kan være opstået.

Tabel IV.

	Hornblende fra Rønne-granodiorit (KC. tab. 1, p. 32)	Klorit-glimmer fraktion i kaolin (116/64)
SiO ₂	41,46	56,42
TiO ₂	1,26	1,17
Al ₂ O ₃	8,70	24,79
Fe ₂ O ₃	5,84	5,91 (total Fe)
FeO	21,14	—
MnO	0,55	n.d.
MgO	5,50	0,49
CaO	11,32	0,00
Na ₂ O	2,04	0,14
K ₂ O	1,29	4,02
H ₂ O	1,34	7,16
F	0,22	n.d.
summa	100,66	100,10

KC henviser til K. CALLISEN, 1934.

På den anden side tyder CALLISENS iagttagelse af rutil og anatas på, at TiO₂ frigøres under den egentlige kaolinisering.

Tabel V. Typisk kornstørrelsesfordeling i slemmet kaolin. Pipetteanalyse efter A. H. M. ANDREASEN.

μ	C(K)%
20,9	100
11,9	96
6,8	83
3,7	70
2,6	65
1,2	48

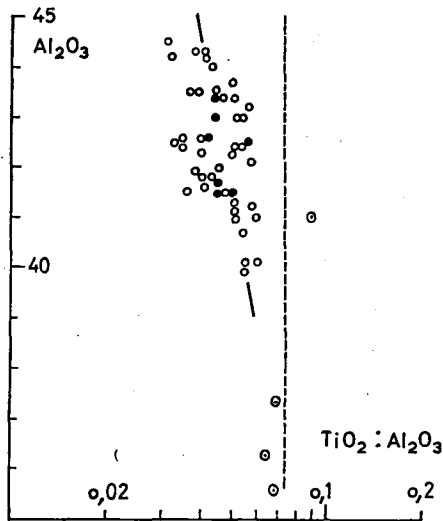


Fig. 6. $\text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ i 56 prøver slemmet kaolin (jfr. tabel IIIa).

Signaturen \circ angiver råkaolin, de øvrige er parameterværdierne for rensset kaolin.

De udfyldte prikker angiver mere end én analyse.

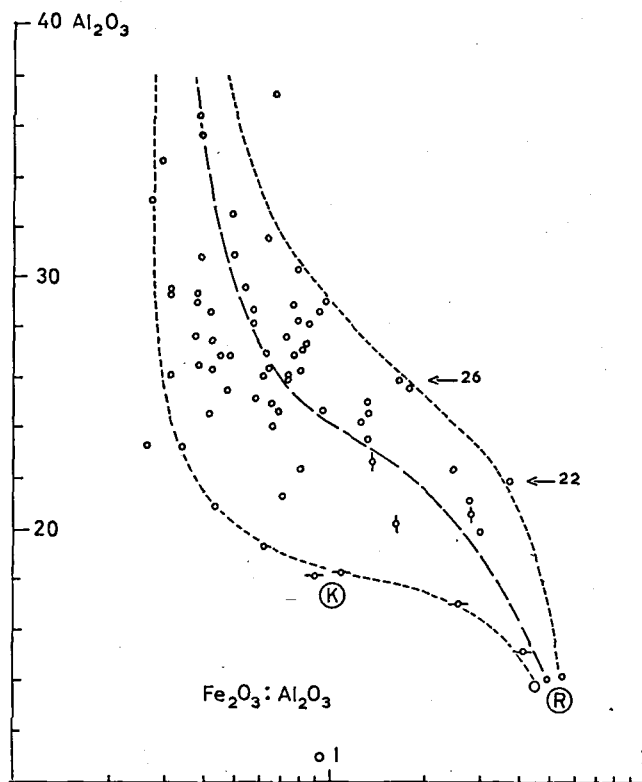
Den stiplede linie er parameterkurven for naturlig råkaolin.

Da det ikke er lykkedes, med den anvendte teknik, at påvise hverken rutil eller anatas med rimelig sikkerhed i kaolins lermineralfraktioner, er der ad analytisk vej gjort et forsøg på at komme besvarelsen af spørgsmålet om den manglende TiO_2 -rest noget nærmere.

Ud fra 56 analyser af rensset kaolin, med en normal kornstørrelsesfordeling som gengivet i tabel V, og udført efter ANDREASENS metode, fandtes, at TiO_2 -indholdet fordeler sig som vist i fig. 6.

Det fremgår heraf, at titaniumoxid-indholdet falder ved stigende aluminiumoxid-indhold. Da Al_2O_3 -indholdet er et direkte mål for prøvernes kaolinitindhold, og dermed indirekte for indholdet af ikke-lermineraler, tyder et faldende TiO_2 -indhold på, at de titaniumholdige mineraler forekommer frit i kaolinen i kornstørrelser under 21μ , men da der stadigvæk er et vist Ti-indhold tilbage i rensset kaolin af meget høj renhed, må det på det her fremlagte grundlag fastholdes, at de titaniumrige mineraler enten forekommer i partikelstørrelser mindre end 2μ , eller Ti indtager positioner indenfor phyllosilikater. GRIM (1953) siger herom: »Available data suggest that there may be some slight substitution of titanium or iron for aluminium in the poorly crystallized kaolinite. Such substitutions appear to be restricted to the poorly crystallized kaolinite. It is not necessarily established that the titanium is in the structure, as anatase is an almost universal minor component of kaolins.« (op. cit. p. 49).

Spørgsmålet om den manglende TiO_2 -rest, som omtalt af CALLISEN, må herefter stadigvæk stå ubesvaret, men da vi i den bornholmske kaolinfore-

Fig. 7. Fe_2O_3 / Al_2O_3 .

Med vandret streg er angivet enkelte parametre af en begyndende K-paragenese (lab. nr. 370/64, tabel III).

Med lodret streg tre værdier af en sikker I-paragenese (lab. nr. 486/62, tabel III).

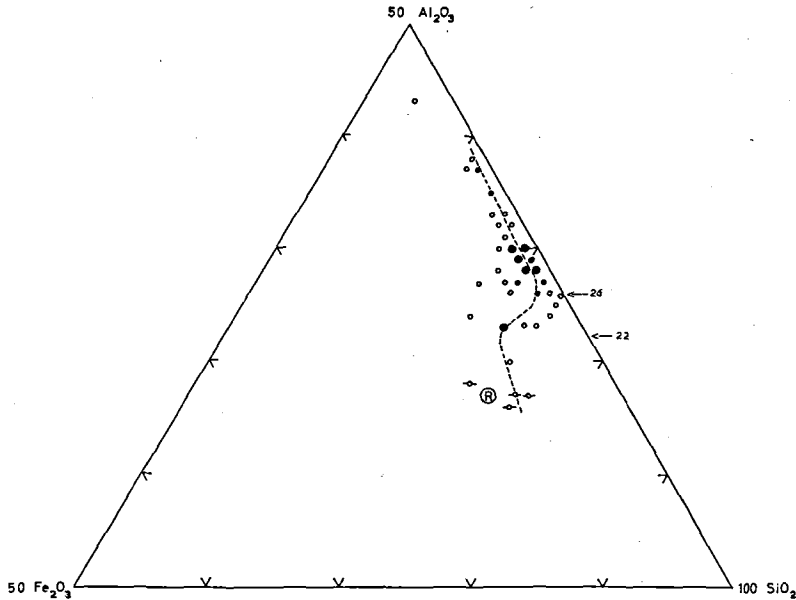
komst står overfor velkrystalliseret kaolinit som lermineral, må det anses for sandsynligt, at anatas (og eventuel rutil) forekommer i en partikelstørrelse under 2μ .

Fe_2O_3 / Al_2O_3 (fig. 7)

Med hensyn til Fe_2O_3 / Al_2O_3 -fordelingen i det undersøgte materiale finder man en forholdsvis stor spredning af værdier; dog er den mindre ved et højt end ved et lavt aluminiumoxid-indhold.

I diagrammet er middelværdien for den relative nedgang af Fe_2O_3 / Al_2O_3 -forholdet angivet, dernæst med en kort vandret streg 4 værdier fra en udpræget K-paragenese, med en kort lodret streg nogle værdier fra en I-paragenese.

Den mindste stigning på middelværdiens kurve, hvilket betyder den kraftigste nedgang i Fe-indhold, fås ved et Al_2O_3 -indhold på mellem 22 og

Fig. 8. Trekantsdiagram Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 .

Udfyldte og større cirkler betyder at der er flere sammenfaldende analyseresultater.

Rønnegrandidoritens fire analyser (tabel III) er markeret med vandrette streger og betegnelsen R.

26 %. I et tilfælde hvor udludningen har kunnet følges fra den delvis forvitrede granodiorit til kaolin, er den kraftige reduktion i jernindhold allerede fuldført ved cirka 19 % Al_2O_3 (lab. nr. 370/64 – K-paragenese).

Opstilles analyseresultaterne i et trekantsdiagram (fig. 8), hvor der samtidig gives udtryk for prøvematerialets SiO_2 -indhold, fremgår det også, at den største nedgang i Fe-indhold for det totale analysemateriale finder sted mellem 22 og 26 % Al_2O_3 , hvilket bekræfter, at betingelserne for jernets mobilitet er gunstigst i nævnte interval.

»Forvittringsvejen« er indtegnet i diagrammet med en stiplede linie.

PEDRO (1964) har på grundlag af data om jernets opløselighed ved forskelligt pH (CHARLOT, 1957) fremsat et par betragtninger om transport af jern under forvitringen. Foruden opløsningsmidlets pH, er det væsentligt at kende miljøets redox-betingelser for at kunne fastslå jernets valensværdi i ioniseret tilstand.

Det er ikke muligt her at afgøre, om der er divalent jern til stede i den bornholmske kaolin og under hvilke former, på grund af den anvendte kemisk-analytiske Fe-bestemmelsesmetode.

På lavt forvittringstrin synes jern hovedsageligt at være bundet i klorit; i et fremskredet stadium forekommer jernet næsten udelukkende som goethit. Dette fremgår ikke alene af røntgendiffraktometerdiagrammerne af lerfraktionen i den naturlige tilstand, men også af mineralindholdet i brændte em-

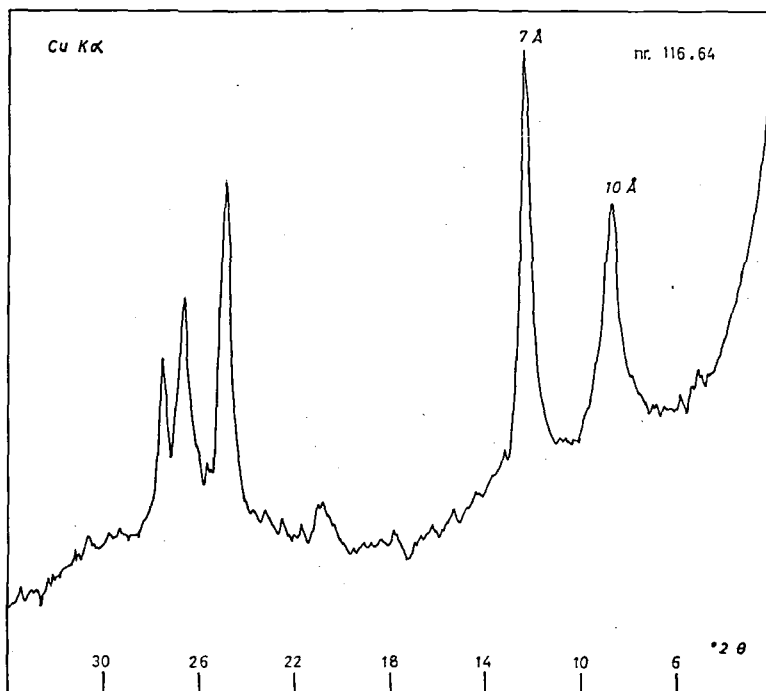


Fig. 9. Røntgendiffraktionsdiagram af en orienteret prøve af sekundær kloritglimmer fraktion i kaolin (lab. nr. 116/64).

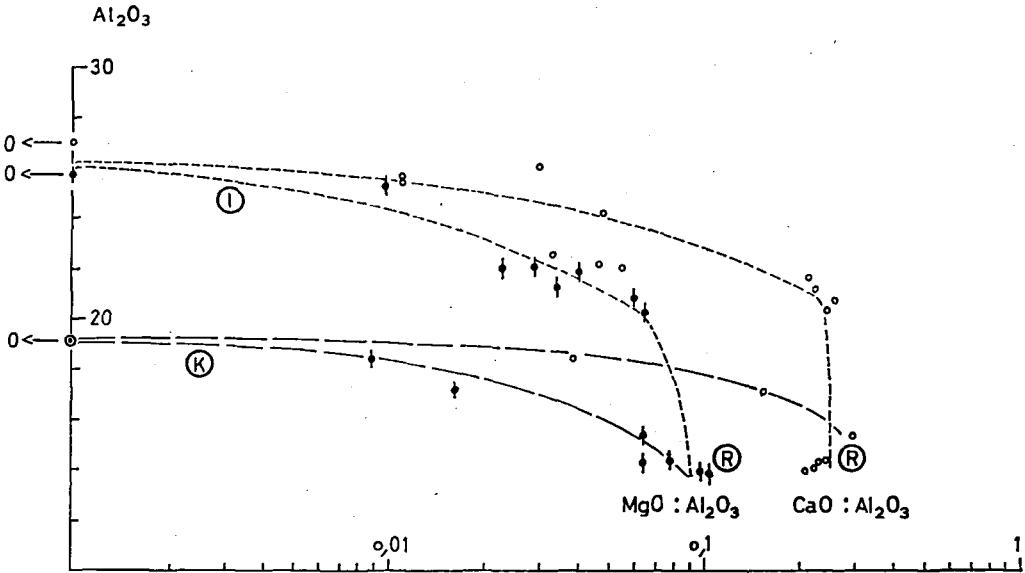
ner. Ved brænding i en elektrisk ovn giver den finfordelte klorit en gløderest, der består af hæmatit, som forårsager en rødfarvning af skærven. Indeholder prøven goethit, omdannes den under de samme forhold ligeledes til en hæmatitrig gløderest, som giver sig tilkende som rødbrune prikker i de brændte emner.

I K-paragenesen dannes ingen klorit under den egentlige kaolinforvitring; kun i I-paragenesen synes kloritdannelse at være mulig. Klorit indgår da som et paragenetisk stabilt mineral. Dette fremgår bl. a. af den på side 312 omtalte mineralfraktion, der indeholder både klorit og hydroglimmer. Diffraktionsdiagrammet for en orienteret prøve af denne fraktion er afbildet i fig. 9.

I I-paragenesen er med andre ord divalent jern til stede, mens udelukkende trivalent jern koncentrerer sig i hydratiseret form i K-paragenesen.

$CaO/Al_2O_3 - MgO/Al_2O_3$ (fig. 10)

Det tydeligste vidnesbyrd om tilstedeværelse af to adskilte forvitningsparageneser i den bornholmske kaolinforekomst har man i fordelingen af jordalkalierne. Det kommer bedst til udtryk i I-paragenesen, som indeholder karbonater. I denne paragenese findes jordalkalierne fixeret, mens de i K-paragenesen er blevet udvasket på et ret tidligt forvitningsstadium.

Fig. 10. CaO / Al₂O₃ - MgO / Al₂O₃.

Med lodret streg og udfyldt angives parametre for MgO.

Fjernelsen af jordalkalier i K-paragenesen er afsluttet ved 19 % Al₂O₃. Ved cirka 22 % Al₂O₃ begynder udludningen af jordalkalierne i I-paragenesen. Den er fuldbyrdet ved 26 % Al₂O₃. Det kan tænkes, at der, på grund af en vis overensstemmelse i udludningsintervallet, er lighed mellem Ca-Mg-fjernelse og fjernelse af divalent jern. Selve forløbet af Ca-Mg-udludningen er næsten parallelt i begge tilfælde og foregår i et ret snævert forvitningsinterval.

Mineralogisk er forskellen, som nævnt, markeret ved tilstedeværelsen af karbonater. Der er ikke i K-paragenesens indledende forvitningsfase fundet karbonat, en del Ca- og Mg-ioner kan være bundet til underordnede vermiculitiske og montmorillonitiske gitterlag, der kan være dannet i forbindelse med klorit og illit i et lidet fremskredet forvitningsstadium.

GRAFF-PETERSEN (1961) nævner at have konstateret montmorillonit i kaolin fra Rosvang-graven. Efter gennemgang af et stort antal diffraktometerdiagrammer, er jeg tilbøjelig til at betragte det af GRAFF-PETERSEN observerede fund som et særtilfælde, eller som GRAFF-PETERSEN (op. cit. 1961, p. 113) forsigtigt udtrykker det »i visse zoner stiger indholdet af montmorillonit dog til omkring en fjerdedel af lermineralindholdet, men illitindholdet er stadig meget lavt.«.

Bortset fra nævnte fund, er der ikke fremkommet nogen 17 Å-refleksion i nogen af røntgendiagrammerne efter behandling med etylenglykol af et rimeligt stort antal orienterede præparater af lerfraktionen i kaolin med et passende lavt aluminiumoxidindhold.

Det har ikke været muligt for mig at forfølge en I-paragenese helt ind til den indledende forvitring, men i en del tilfælde er der i boreriger fundet karbonater i delvis forvitret granodiorit*).

Det må derfor antages, at karbonatdannelsen indtræffer allerede på et ret tidligt stadium af forvitringen (jfr. CALLISEN, op. cit. p. 231), og at denne fixering af jordalkalier bestemmer udviklingen af forvittringsforløbet. Følgende kan dog siges generelt: Kaolindannelsen fremmes, hvis jordalkalier fjernes i opløsning under forvitringen; forbliver de i forvittringsmiljøet i form af karbonater, retarderes kaolindannelsen og fremmer dannelsen af hydroglimmer og muligvis af klorit.

Ud fra mere generelle betragtninger om nedbrydning af aluminiumsilikater i krystallinske bjergarter er det nærliggende at forestille sig, at det er forvitringen af plagioklas, som her kommer til at være af væsentlig betydning for den paragenetiske udvikling under den fremadskridende kaolinforvitring.

For magnesium, som i granodioriten hovedsageligt er bundet til biotit-hornblende, gælder, at det indgår i såvel klorit, som i montmorillonit. Da montmorillonit, som nævnt, kun er af underordnet betydning, må Mg i et phyllosilikat stort set være bundet til klorit. Om klorit blev der allerede sagt, at det ikke dannes i K-paragenesen, hvorfor der er en vis parallelitet mellem MgO/Al_2O_3 og Fe_2O_3/Al_2O_3 i den nedre forvitring heraf. Den tidligere omtalte kloritglimmer fraktion indeholder, som analysen i tabel IV viser, påviselige mængder MgO. Man må på basis heraf antage, at dannelsesmuligheden for klorit tildels beror på muligheden for hydroglimmerdannelse, som igen er afhængig af karbonatdannelsen.

Fra røntgenografiske data er det kendt, at det i næsten alle tilfælde kun er calcit, som findes i kaolin. Magnesit er kun påvist i et enkelt tilfælde, siderit aldrig. Ad analytisk vej er det nærmere blevet undersøgt, hvor stor

Tabel VI.

Al_2O_3	CaO	CaCO ₃	CaO/CaCO ₃
18,3	4,92	7,38	0,67
22,3	1,17	0,91	1,30
22,9	0,46	0,54	0,85
23,5	0,37	0,61	0,60
23,7	0,13	0,23	0,56
25,2	0,04	0,07	0,56
		calcit	0,56

Calcitindhold i I-paragenesen, beregnet på grundlag af CO₂-bestemmelser. Aluminiumoxidindholdet refererer her til den lufttørre prøve.

*) I en prøve af calcitholdig forvitret granodiorit fremkom efter langvarig behandling i ca. 2 måneder med etylenglykol en 17 Å-refleksion i et orienteret præparat af lerfraktionen. En kortvarig behandling af materialet gav ingen synlig entydig montmorillonit-basisrefleksion. Der er tegn på, at dannelsen af montmorillonit under forvitringen er knyttet til I-paragenesen. Der foreligger en mulighed for, at det af GRAFF-PETERSEN meddelte fund er en forvittringsbjergart i en I-paragenese, hvor montmorillonitdannelsen er foregået uhammet, hvilket vil sige, at udludningen af jordalkalier og alkalier har været stagnerende.

en del af det totale CaO-indhold i analyserne er kulsyrebundet, i et antal spredte kaolinprøver med stigende calciumindhold (tabel VI).

Forholdet CaO/CaCO₃ giver et indtryk af, hvor meget CaO er karbonatbundet. Overstiger dette forholdstal 0,56, som i calcit, findes calcium bundet til andre mineralfaser end calcit.

Op til ca. 0,30 % CaO i prøverne er alt calcium til stede som karbonat. Over denne værdi gør sig et andet forhold gældende; er CaO-indholdet meget højt ved lavt Al₂O₃-indhold (jfr. tabel III), findes calcium igen næsten udelukkende i calcit. Under den delvise opløsning heraf (CaO/CaCO₃ = 1,30 for total CaO = 1,17 %) bindes calcium sandsynligvis til vermikulitiske gitterenheder i en mixed-layer med klorit. Ved siden af kaolinit og hydroglimmer kan som regel kun klorit påvises som tredje phyllosilikat. Denne klorit har ingen eller kun meget svage 14 Å-refleksioner. I en del præparater er der ved forsigtig ophedning til cirka 600° C fremkommet 12 Å-refleksioner ved siden af en forstærkning af 14 Å-refleksionen. Dette kan tyde på, at der er dioktaedrisk vermikulit til stede.

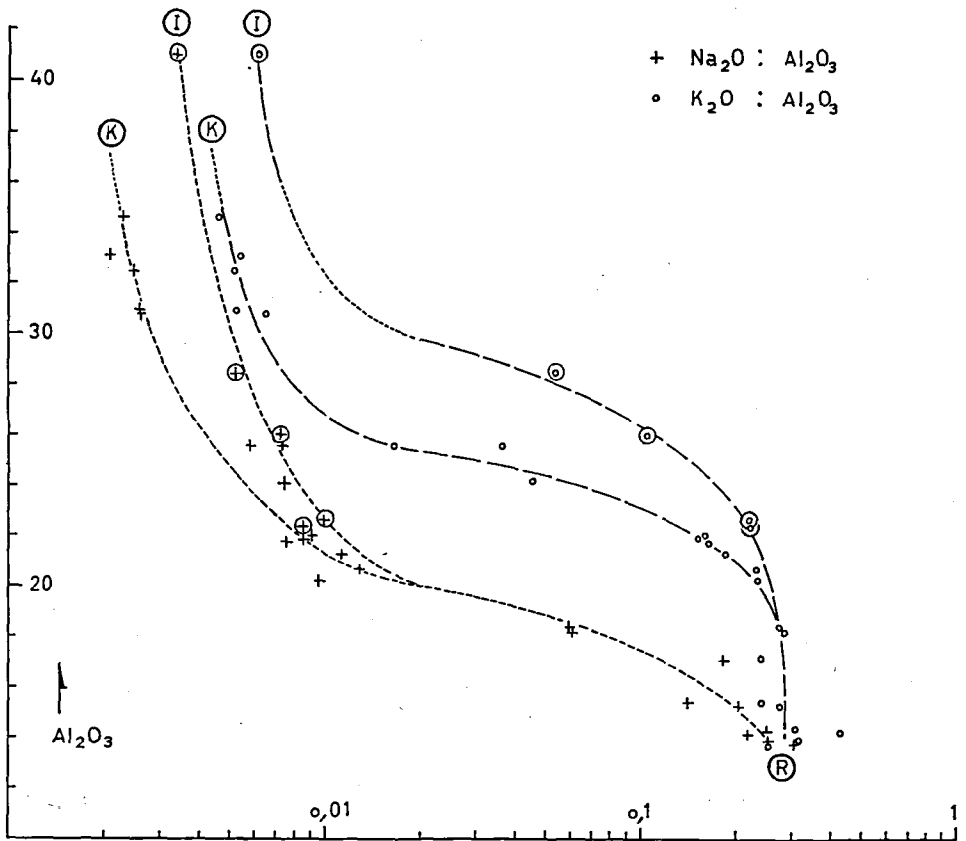
$Na_2O/Al_2O_3 - K_2O/Al_2O_3$ (fig. 11)

Medens indholdet af Na₂O og K₂O er af samme størrelsesorden i Rønnegranodiorit (jfr. også normberegningerne i CALLISEN, op. cit. p. 39, som viser lige dele albit og mikroklin), sker der ved kaolinforvitringen en tydelig differentiering af disse komponenter, hvorved K₂O på naturlig måde fixeres i nydannet hydroglimmer.

Natriumindholdet bliver allerede på et tidligt stadium kraftigt reduceret. Dette gælder såvel for K-paragenesen, som for I-paragenesen. Denne reduktion er stort set fuldført ved 26 % Al₂O₃. Et kongruent fald af kaliumindholdet sætter ind i umiddelbar fortsættelse af natriumudludningen, og er afsluttet ved cirka 32 % Al₂O₃. Heri ligger et vidnesbyrd om den forskellige stabilitet af albit og mikroklin.

I det residuale stadium er der en svag konvergens at spore af analyseværdierne, men i kaolin med et Al₂O₃-indhold fra og med 30 % er kaliumindholdet næsten konstant dobbelt så stort som natriumindholdet. Dette skyldes, at der til stadighed findes hydroglimmer sammen med kaolinit. Det vil derfor være passende, at betragte hydroglimmer som en paragenetisk stabil mineralfase.

I I-paragenesen er stabiliteten af mikroklin først stærkt aftagende fra og med 24 % Al₂O₃, hvorefter udviklingen forløber parallelt med den i K-paragenesen. Det er iøjnefaldende, at hydroglimmerindholdet i I-paragenesen vedvarende, også under ultimative residuale betingelser, er større end i K-paragenesen. Dette støtter den antagelse, at en oprindelig sekundær hydroglimmerdannelse er et væsentligt trin i kaolinforvitringen i I-paragenesen. Ved at sammenligne diffraktometerdiagrammerne af orienterede præparater af lerfraktionen af kaolinprøverne 115/64 og 587/59, der har et aluminiumoxidindhold af henholdsvis 36,16 og 31,00 %, ses, at iltindholdet (001-refleksion ved 10 Å) er væsentlig højere i prøve 115/64 end i prøve 587/59, hvoraf kan afledes, at førstnævnte er et led i I-paragenesen. Diffraktometerdiagrammerne er afbildet i fig. 12. Dette har foranlediget mig til at antage,

Fig. 11. $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$.

Med større cirkler er angivet en sikker I-paragenese (lab. nr. 486/62 og 358/63, tabel 3).

at kurveforløbet for kaliumindholdet er som angivet i figuren, selvom der mangler analyseværdier for udprægede I-paragenetiske prøver mellem 28 % Al_2O_3 og 40 % Al_2O_3 . Heraf følger, at der over 20 % Al_2O_3 , for begge alkaliens vedkommende sker en differentieret udludning, hvilket peger på forskellig stabilitet af kalifeldspat, afhængig af den paragenetiske udvikling. I figuren er I-paragenesens parametre angivet med en cirkel omkring de enkelte værdier.

Der er i det foregående ved omtale af den paragenetiske karakter af forvittringsforløbet hovedsagelig lagt vægt på de sekundære mineraldannelser, lerminerallerne kaolinit, illit og klorit, samt goethit og calcit, som indikatorer for de indtrufne omdannelser. Der må dog ikke ses bort fra, at der under den her beskrevne forvitring stadigvæk kan findes primære aluminiumsilikater i paragenesen, som naturligvis har indflydelse på den geoke-

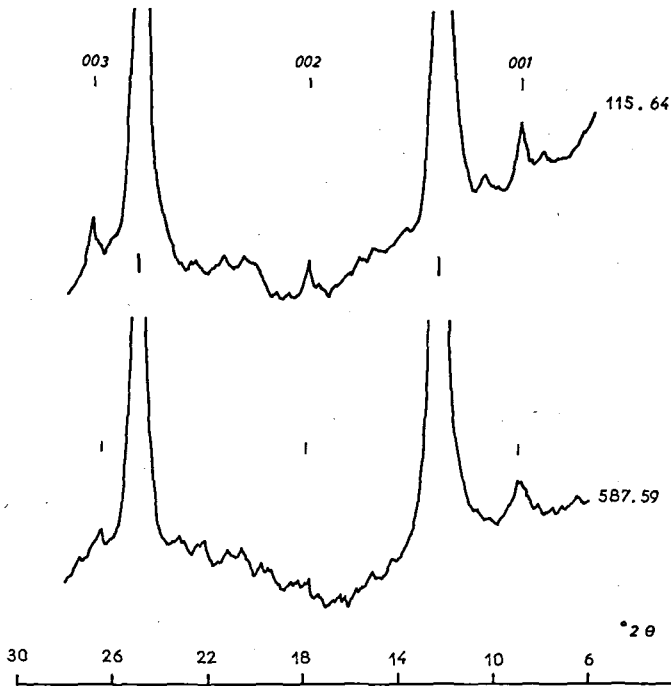
Cu K α 

Fig. 12. Røntgendiffractionsdiagram af 115/64 og 587/59; orienteret præparat.

miske fordeling af de hidtil omtalte oxider. Tydeligst kommer dette til udtryk for alkalier, idet feldspaterne er de vigtigste primære paragenetiske mineraler, bortset fra kvarts som er stabil under forvitringen.

CALLISEN (op. cit. pp. 229–232) har beskrevet den fremadskridende forvitring på basis af mikroskopiske iagttagelser, og herefter opstillet en stabilitetsrækkefølge for de primære granodioritmineraler.

Hornblende bliver først angrebet, dernæst følger med tiltagende stabilitet, plagioklas, apatit, mikroklin, titanit, biotit og malmmineraler. Denne rækkefølge kan stort set bekræftes på grundlag af den geokemiske fordeling, og gælder i første instans for K-paragenesen. Efter en gennemgang af pulveroptagelser ved hjælp af røntgendiffraktometer, af en række forvitringsbjergarter fra det nedre stadium i K-paragenesen forekommer det mig, at hornblende og plagioklas er næsten lige ustabile. Paralleliteten i nedgangen i indholdet af Fe, Mg, Ca og Na tyder også herpå. Reduktion til omtrent konstant værdi er for alle fire kationer afsluttet ved 20 % Al_2O_3 .

Mikroklins stabilitet giver sig udslag i et svagt stigende K_2O -indhold i den indledende forvitringsfase, ved et Al_2O_3 -indhold op til 20 %. Om denne fase bemærker CALLISEN (op. cit. p. 229), at mikroklin er frisk, men at den

pertitisk sammenvoksede albit er under omdannelse. Ikke destomindre har der i et orienteret præparat af mikroklinpulver fra dette stadium (lab. nr. 370/64) kunnet påvises et 10 Å-mineral. Andelen heraf øges i I-paragenesen, mens den for K-paragenesen forbliver næsten konstant lavt, også under den umiddelbart efterfølgende kraftige kaolinisering af mikroklin, som finder sted i intervallet mellem 20 og 26 % Al_2O_3 .

Et anslået indhold af illit på grundlag af de kemiske analyser giver for K-paragenesen cirka 8 %, for I-paragenesen rundt regnet 14 %, begge beregnet som normværdier.

Det har ikke været muligt, på en antagelig basis, at give udtryk for en kvantitativ bedømmelse af forskellen i illitindholdet i de to parageneser ud fra diffraktometerdata. Dertil er de relative bestemmelsesmetoder for usikre og forskellen for lille.

$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (fig. 13)

Selvom diagrammet i virkeligheden repræsenterer fordelingen af glødetabsværdierne i forvittringsintervallet, tages det som udtryk for den geokemiske fordeling af vandindholdet.

I I-paragenesen vil karbonatindholdet op til cirka 22 % Al_2O_3 være en konstant addend, derefter vil dets indflydelse på glødetabet blive mindre, men til gengæld vil indholdet af lerminerallerne klorit og illit være relativt tiltagende. En væsentlig ændring af glødetabet vil derfor ikke indtræde. Dette vil først være tilfældet ved den egentlige kaolinisering.

I K-paragenesen er calcitindholdet passende lavt og konstant til ikke at kunne udøve nogen væsentlig indflydelse på glødetabet, der skyldes vandindholdet.

For goethit gør sig følgende gældende (jfr. fig. 7): i den lidet fremskredne forvittringsfase, op til cirka 20 % Al_2O_3 , er jernet til dels bundet til phyllosilikater, i intervallet fra 22 til 26 % Al_2O_3 findes der relativ stor spredning af Fe-parametre. I dette tilfælde optræder goethit i nogle tilfælde i varierende mængder, hvilket da også kommer til udtryk i $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -kurven. Over 30 % Al_2O_3 er fordelingen $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ næsten konstant for begge parageneser.

En korrektion for indholdet af calcit og goethit i prøvematerialet vil, efter ovenstående, ikke influere på tendensen i kurveforløbet, kun forskyde billedet noget til en lavere parameterverdi.

Også i dette diagram kommer de to eksisterende parageneser tydeligt til udtryk. Det beror på en forskel i antal OH-grupper i henholdsvis klorit-hydroglimmer og i kaolinit. Udtrykt som H_2O i den kemiske analyse indeholder 2 : 1- og 2 : 2 phyllosilikater op til 10 %, kaolinit cirka 14 % vand.

Vandoptagelsen er det umiddelbare udtryk for hydrolyseprocessen. Diagrammet viser, at vandindholdet øges stærkt i det forvittringsinterval, hvori de primære mineraler hornblende og plagioklas underkastes kraftig nedbrydning. I dette stadium dannes klorit og hydroglimmer som sekundære mineraler.

Derefter indtræder adskillelsen mellem K- og I-parageneserne, der begge op til cirka 26 % Al_2O_3 , udvikler sig parallelt. Det vil igen sige, at den

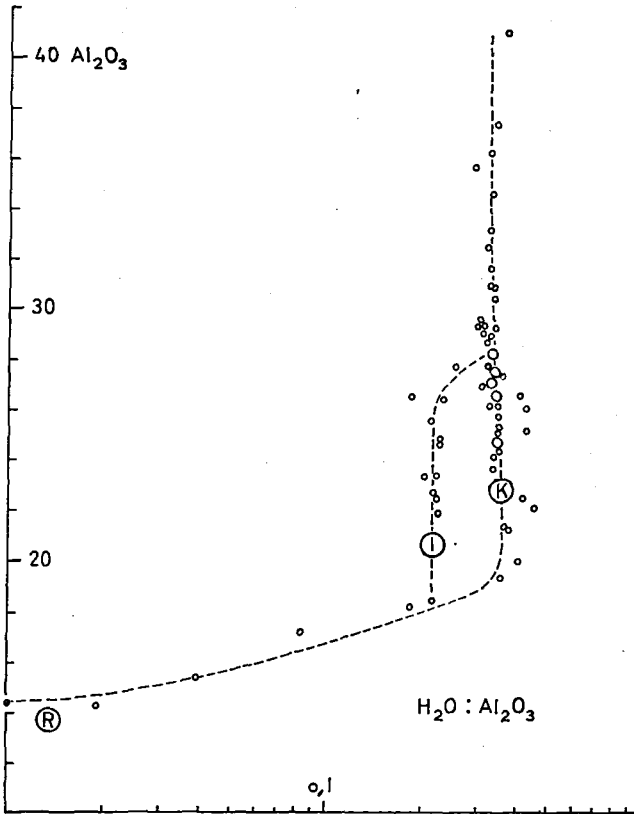


Fig. 13. H_2O/Al_2O_3 .
Større cirkler angiver sammenfaldende parameterdata.

relative forøgelse af aluminiumoxidindholdet og den relative forøgelse af vandindholdet er af samme størrelsesorden: parameterværdierne ændres ikke. Dette sker i takt med nedbrydningen af mikroklin i K-paragenesen. I I-paragenesen er kaolindannelsen blevet retarderet indtil cirka 26 % Al_2O_3 . Her sker vandoptagelsen først via kloritillit-fasen, for derefter at følge K-paragenesens forvittringsbane.

Vandbindingen er udtryk for dannelsen af strukturelle OH-grupper i de neogene silikater.

DEN TOTALE STOFTRANSPORT

Ved en anden fremstilling af parameterværdierne, hvorved kurven for værdier, der repræsenterer et konstant vægtprocentindhold af et oxid ved et stigende aluminiumoxidindhold afbildes parallel med ordinataksen, mens parameterenhederne nu angives i aritmetisk målestok, fås for hver paragenese et billede af den totale stoftransport af de omtalte oxider. Den udtryk-

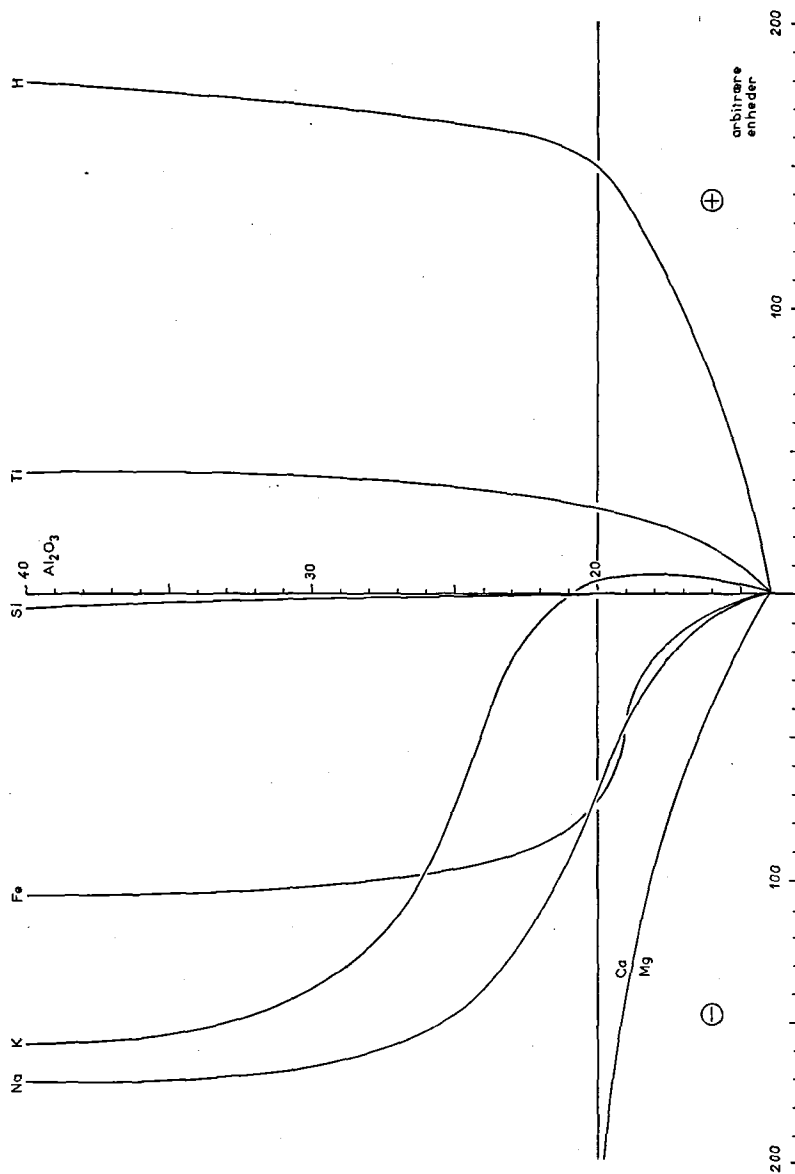


Fig. 14. Parametre for de omtalte oxider i K-paragenesen.

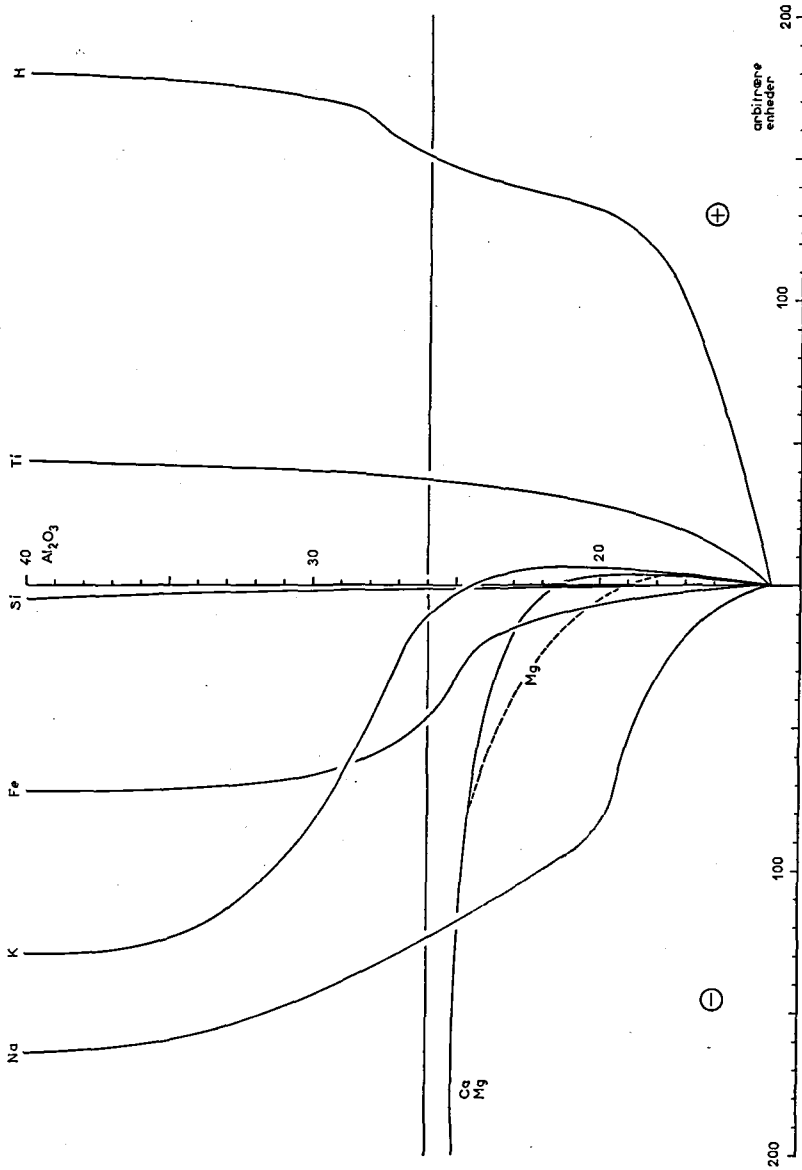


Fig. 15. Parametre for de omtalte oxider i I-paragenesen.

kes i figurerne 14 og 15 som tiltagen eller aftagen i relation til det oprindelige forhold mellem disse oxider og Al_2O_3 -indholdet i Rønne grandiorit. Dette oprindelige forhold har derfor fået en arbitrær nulværdi.

K-paragenesen (fig. 14)

Fig. 14 viser stoftransporten under forvitring efter K-paragenesen.

Ved 20 % Al_2O_3 er udludningen af de divalente jordalkalier og jern (sandsynligvis også i divalent form) tilendebragt. Mens jordalkalier udludes totalt, opnår jern en konstant værdi.

Albit er under omdannelse, og natriumindholdet er derfor på dette stadium blevet reduceret til cirka det halve. Plagioklasen er m.a.o. kaoliniseret, mens mikroklin endnu er stabil. Derfor giver K-indholdet sig til kende som en relativt svagt tiltagende komponent under den indledende forvitring, hvorefter den først ved 20 % Al_2O_3 bliver ustabil og dekomponeres.

Desilicificeringen må være virksom fra starten. Var der ikke foregået desilicificering, ville siliciumindholdet have været relativt stigende p.g.a. den indledende udludning, i samklang med den relative forøgelse af en stabil komponent som kalium.

Over 20 % Al_2O_3 finder en kraftig kaliumudludning sted, medens titaniumindholdet og hydrogeniumindholdet nu har nået et næsten konstant relativt forhold til Al_2O_3 . I dette stadium kommer desilicificeringen til sin fulde ret, som en synlig aftagen i forhold til aluminiumoxid. En vis variation i Rønnegrandonioritens sammensætning fremgår også af diagrammerne. Dette kommer særligt til udtryk i det residuale stadium over 35 % Al_2O_3 , hvor kun forholdet $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ er aftagende, mens alle andre parametre er tilnærmelsesvis konstante, hvilket vil sige, at udludningen er tilendebragt. Varierende mængder aluminiumsilikater i udgangsmaterialet influerer i dette stadium kun på nævnte forhold.

Om titaniumindholdet er allerede sagt, at det opnår en konstant værdi ved 20 % Al_2O_3 , hvilket er udtryk for, at Ti ikke går i opløsning. Det kan sammenlignes med den relative stigning i kvartsindholdet, som finder sted ved forvitring af Rønne-grandiorit til kaolin.

Hydrogeniumoptagelsen ved den sekundære mineraldannelse kommer til udtryk i den kraftige stigning af vandindholdet i den første forvittringsfase, som derfor passende kan kaldes hydrolysefasen. Dels er her tale om en kationudbytning, dels om anionbinding til aluminium ved dets overgang fra substitueret Al i tetraedrisk position til hydroxidformen i oktaedrisk kordination. Den senere relative forøgelse af hydrogeniumindholdet må ses i sammenhæng med den fortsatte udludning af alkalierne.

I-paragenesen (fig. 15)

Som bemærket under det foregående, er grænsen for udludning af de divalente kationer sat som skelsættende begivenhed i forvittringsforløbet. Det kan diskuteres, om denne grænse for K-paragenesen ikke i virkeligheden skal ligge ved 22 % Al_2O_3 , når der tages hensyn til udludningen af

de monovalente alkalier. Det viser sig nemlig, at billedet over 26 % Al_2O_3 i I-paragenesen er tilnærmelsesvis identisk med det over 22 % Al_2O_3 i K-paragenesen; men da der er tale om en vis overlappning i stabilitetsforholdene for forskellige mineralgrupper, fastholdes den tidligere valgte grænse ved 20 % Al_2O_3 for K-paragenesen.

Det fremgår af figuren, at kaolindannelsen retarderes i takt med binding af calcium i form af calcit. Plagioklas er lige så ustabil i denne paragenese, som i K-paragenesen, men mikroklin har et udvidet stabilitetsområde, mens det er konstateret, at illit- og kloritdannelse er mere udpræget i denne paragenese end i den foregående. Dette giver sig udslag i et relativt højere kaliumindhold i intervallet mellem 20 % og 26 % Al_2O_3 .

At der hovedsageligt dannes calcit som sekundært karbonat fremgår af udludningskurverne, som nu viser, at magnesium udvaskes på et noget tidligere stadium end calcium.

Jern udludes mindre kraftigt i I-paragenesen p.g.a. binding i klorit. Som allerede nævnt fremmes kloritdannelse i denne paragenese. Klorit viser sig at være stabil, i lighed med illit, under en mere fremskreden forvitring, hvorfor jernindholdet i I-paragenesen er større end i K-paragenesen.

Forvittringens slutresultat for begge parageneser bliver en bjergart, hvori kaolin er det dominerende phyllosilikat. Forvittringsprocessen er en kemisk opløsningsproces, der fortrinsvis påvirker de primære aluminiumsilikater. En forvitring ud over kaolindannelse kan kun blive en veritabel desilificering, med bauxitdannelse som slutfase. Heri finder den under naturlige forhold tilvejebragte kemiske opløsning af bjergartsdannende komponenter sit endemål.

Skematisk sammenfatning

I det foregående afsnit blev der gjort rede for stoftransporten under den residuale kaolindannelse.

De primære komplekse aluminiumsilikater, som nedbrydes under forvitringen, er plagioklas, hornblende, mikroklin (og biotit), i rækkefølge af stigende stabilitet.

Hændelsesforløbet, d.v.s. den successive dannelse af de sekundære forvittringsmaterialer, illustreres bedst ved hjælp af et skema (fig. 16), som angiver på hvilke forvittringstrin de vigtigste aluminiumsilikater kaoliniseres. Mulige sekundære accessorier er sat i parentes, mens der for I-paragenesens vedkommende er angivet en præference for dannelse af accessoriske phyllosilikater ved understregning.

Forvitringen kan da inddeles på følgende måde:

- A. Uforvitrede stadium (14 % Al_2O_3).
- B. Hydrolysestadium (14–20 % Al_2O_3).
- C. Delte forvittringsstadium (20–26 % Al_2O_3).
 - C1. Karbonatholdige I-paragenese.
 - C2. Karbonatfrie K-paragenese.
- D. Residuale kaolinforvittringsstadium.
 - D1. Mellestadium (26–30 % Al_2O_3).
 - D2. Slutstadium (over 30 % Al_2O_3).

I-paragenese:					
kaolinit	kaolinit	kaolinit	kaolinit	D2	Al ₂ O ₃
					30
				D1	—
	kaolinit	kaolinit	←◦ K		—
					26
	←◦ Ca	←◦ Mg ←◦ Fe	illit	C1	—
			←◦ ½ K		—
kaolinit	(vermikulit- montmorillonit)				20
←◦ Na	CaCO ₃	klorit	mikroklin	B	—
					—
					14
albit	anortit	hornblende	mikroklin	A	—
K-paragenese:					
kaolinit	kaolinit	kaolinit	kaolinit	D2	Al ₂ O ₃
					30
				D1	—
			kaolinit		—
					26
			←◦ K	C2	—
					—
kaolinit	kaolinit	kaolinit	(illit)		20
	(vermikulit)				—
←◦ Na	←◦ Ca	←◦ Mg ←◦ Fe (klorit)	mikroklin	B	—
					—
					14
albit	anortit	hornblende	mikroklin	A	—

Fig. 16.

Forvittringsskema for nogle vigtige primære mineraler i hhv. I- og K-paragenese.

Allerede i hydrolysestadiet, hvor plagioklas og hornblende nedbrydes, skabes der basis for det efterfølgende, delte stadium. Bindes Ca-ionerne i dette stadium som calcit, udvikler det delte stadium sig som en I-paragenese, hvilket vil sige, at den egentlige kaolindannelse retarderes. Fjernes Ca-ionerne under forvitringen i opløsning, f. eks. som bikarbonat, indsætter nedbrydningen af mikroklin straks.

Der er i skemaet ikke taget hensyn til hverken biotits forvitring eller til goethitdannelse.

For biotit gælder sandsynligvis tilsvarende forhold som for mikroklin. Såvidt det kan skønnes, ud fra ret sparsomme data, forløber nedbrydningen af biotit via hydroglimmer, og følger derved I-paragenesen. Hydroglimmer opstår da ved gradvis replacering af K med OH-grupper. Til enhver tid er der en ringe mængde illit, cirka 5 %, til stede i residualstadiet, og det forekommer mig, at biotiten kan være ophav hertil, men der savnes sikre vidnesbyrd herom.

I det hele taget er skemaet en forenkling af forholdene, for at illustrere hvordan de vigtigste aluminiumsilikater nedbrydes. At det totale billede kan være langt mere detaljeret skal ikke benægtes. Der kan f. eks. endnu ikke gøres tilstrækkelig rede for dannelsen af vermikulit og montmorillonit i visse tilfælde.

Det er ikke udelukket, at det af GRAFF-PETERSEN (1961) signalerede fund repræsenterer en særlig montmorillonit- eller M-paragenese i kaolinforvittringsprocessen (se herom p. 331, hvor der omtales omdannelse fra montmorillonit til kaolinit). Det kan kun konstateres med sikkerhed, at forvittringens slutstadium består af overvejende kaolinit, lidt illit, lidt klorit og noget goethit som sekundære mineraler. Desuden dannes anatas sekundært ved nedbrydning af hornblende og titanit.

Goethitdannelse sker, som det fremgår af Fe_2O_3/Al_2O_3 -diagrammet, tilsyneladende mindre lovmæssig. Der kan ikke i selve kaolinforekomsten peges på udfældning af goethit i en bestemt horisont, eller på et bestemt forvittringstrin. Her vil, som allerede påpeget, foruden vandets pH, systemets redoxpotential være af afgørende betydning. Begge dele er foreløbig ukendte størrelser.

FORVITRINGSFORLØBET, EN OVERSIGT

Generelle synspunkter

Mange teoretiske betragtninger over forvittringsforløbet hos phyllosilikater har deres udgangspunkt i omdannelsen af feldspater under »atmosfæriske«
forhold.

De af TAMM (1930) beskrevne experimentelle studier om feldspatens opløselighed i vand danner den egentlige basis for de senere udførte undersøgelser efter tilsvarende retningslinier.

Navnlig CORRENS og hans medarbejdere har bidraget til en forståelse af feldspatens hydrolyse ved at foretage nøjagtige kvantitative bestemmelser af de kemiske komponenter, som under forskellige forsøgsbetingelser går i opløsning. På basis af disse undersøgelser har CORRENS fremsat og efterhånden udbygget den teori, at feldspat nedbrydes til amorfe, kolloidale enkeltkomponenter (hydratiserede oxider), der danner en mere eller mindre beskyttende hinde omkring de enkelte feldspatkorn. De således dannede geler rekrystalliserer med tiden igen til phyllosilikater under partiel opløsning af visse komponenter (se bl. a. CORRENS, 1962).

CORRENS' synspunkter vedrørende opståelse af amorfe, kolloidale gelfaser

ved hydrolyse af feldspat finder støtte i den syntetiske dannelse af krystallinske faser, med amorf Al_2O_3 og amorf SiO_2 som udgangsmateriale, og foretaget ved almindelig temperatur og tryk ud fra fortyndede geler (bl. a. CALLIÈRE & HÉNIN i Frankrig, FRIPIAT et al. i Belgien).

GARRELS & HOWARD (1959) har forsøgt at finde et fysisk-kemisk udtryk for ligevægtsbetingelserne ved hydrolyse af K-glimmer og K-feldspat, som af dem betragtes som en udbytning af K-ioner med protoner.

Efter samme retningslinier, med iagttagelse af den af CORRENS fremsatte teori om total dissociation af feldspatgitret, har WOLLAST (1963) opstillet fysisk-kemisk betingelser for bauxitforvitringen.

ANDREATTA (1947) tilslutter sig stort set CORRENS' synspunkter om tilstedeværelsen af frie Si-tetraedre og frie Al-oktaedre i en kolloidal opløsning. På strukturel basis opstilles den hypotese, at vandmolekylets dipolstruktur betinger den hexagonale konfiguration af OH-grupper i et gitterlag, der opbygges af Si-tetraedre. Dog anser ANDREATTA en oprindelig hexagonal »micelle« i feldspatgitret for et muligt udgangspunkt for laggitteropbygningen.

FREDERICKSON (1951) anser forvitringen for en »base-exchange« proces, hvorved den mekaniske effekt af protonsubstitutionen i feldspatgitret bevirker en exfoliation heraf til kolloidal størrelse. Exfoliationen øger stofoverfladen og dermed den kemiske reaktivitet af kombinerede hydratiserede aluminium- og siliciumoxider i kolloidal opløsning.

Vand, der på overfladen af de kolloidale partikler skal have en »isstruktur« (= tilstand af orden), påtvinger Si-tetraedrene en hexagonal orientering i laggitterplanet, hvorefter Al-oktaedre bliver indpasset imellem tetraederlagene.

PEDRO (1964) påpeger, at forvitringen er et sammensat fænomen, hvorved der sandsynligvis er tale om en kemisk opløselighed sensu stricto (dette gælder for de mest opløselige komponenter, alkalier og jordalkalier), kombineret med en pseudoopløselighed, som i første instans består af en gentagen exfoliation af krystallinske elementer, der i sidste fase bringer aluminiumsilikat-»komplekser«, en art skelet af de oprindelige mineralfaser, i pseudo-opløsning. Herved forklares, at aluminiumoxid, som ellers under de herskende forhold praktisk taget er uopløselig, eventuelt kan transporteres. En reorganisation heraf til krystallinske enheder, der er i ligevægt med det omgivende miljø, fører til nydannelsen (neogénèse): residualbjergartens mineralselskab.

På denne måde søger PEDRO at give en global vurdering af de fænomener, som udgør forvitringen, en kombination af omdannelse, udludning og nydannelse, som er et sammensat resultat af kemiske og mekaniske processer.

TCHOUBAR & OBERLIN (1963) afviser tanken om en geldannelse som mellemfase under hydrolyse, på grundlag af elektronmikroskopiske iagttagelser af boehmitdannelse på en spalteflade af albit. Ifølge de foretagne eksperimenter (autoklavering) dannes der fibre af hydratiseret aluminiumoxid, som forekommer som orienterede aggregater på albitoverfladen. Med tiden øges krystalliniteten i den således dannede aluminiumhydroxid til klart hexagonale partikler af boehmit. Orienteringen af disse partikler bestemmes

af den oprindelige krystallografiske orientering i albit via fiberdannelserne. På intet tidspunkt kunne der iagttages gelfaser.

En tilsvarende epitaxial omdannelse er fornylig blevet beskrevet af ALTSCHULER et al. (1963) for overgangen fra montmorillonit til kaolinit. Denne omdannelse skulle foregå ved intrakrystallinsk udludning (intracrystalline leaching) af kationer og tetraederlag fra det oprindelige montmorillonitgitter. Den således frembragte laggitterstruktur er en regulær 1 : 1 montmorillonit-kaolinit mixed-layer, forøvrigt en hidtil upåagtet laggitterstruktur. Kaolinitlagene i gitterstrukturen vokser på grund af lateral epitaxi efterhånden som den jernrige montmorillonit nedbrydes. Herved dannes der hexagonale udvoksninger af nydannet kaolinit på kanterne af montmorillonitpladerne. Den nydannede kaolinit vokser også i tykkelse på bekostning af montmorillonit. Supergen forvitring anses for årsagen til omdannelsen.

Ovenstående udvalg af ældre og nyere opfattelser om forvitringsprocessernes kemiske og strukturelle natur skal vise, at meningene på visse punkter er stærkt divergerende. Det gælder navnlig, når der er tale om, hvorvidt forvitringen forløber fra kondenserede aluminiumsilikatpolymerer til andre kondenserede faser, eller om der, som CORRENS og hans skole fremfører, sker en total nedbrydning af de krystallinske faser til amorfe, kolloidale, hydratiserede faser af silicium og aluminium. Denne geldannelse underkastes rekrystallisation med tiden (»ageing«). Det sidste er dog i visse tilfælde i modstrid med, i andre tilfælde delvis bekræftet af erfaringerne. Her er de ydre betingelser medvirkende til at frembringe de ønskede resultater.

Forvitringsprocesser er på grund af den træghed, hvorved omdannelsen foregår, i almindelighed ikke tilgængeligt for energetiske målinger i systemet. Desuden hersker der en betydelig usikkerhed m.h.t. de elektrolytiske forhold, hvorunder forvitringen finder sted.

Billedet er broget og mange forhold endnu ubestemte. Der hersker dog næppe tvivl om, at forvitring er en sammensat og uhyre subtil proces. Dog giver de universelle og generelle træk, hvorunder processen foregår i naturen, hvor slutproduktet regionalt set er identisk, et fingerpeg om, at et kompleks af forhold må være alment gældende.

Betingelserne for den naturlige forvitring

I den efterhånden meget omfangsrige litteratur om emner, der kan være relevante for en forståelse af forvitringsprocesser, findes omtalt en række faktorer, der har særlig betydning for processernes art.

I det foregående afsnit blev der hovedsageligt lagt vægt på den stoftransport, der ledsager, eller forårsager, forvitringsprocessen.

Strukturelt set sker der ved forvitringen en meget væsentlig ændring. Aluminium går herved fra at være fire koordineret (Al^{IV}) som i tektosilikater, over til en sekskoordination (Al^{VI}) i phyllosilikater. Denne koordinationsændring må anses for den væsentlige betingelse for phyllosilikatdannelse ud fra allerede kondenserede aluminiumsilikater. Den må være et resultat af oplukning af tektosilikatgitteret (der her tages som udgangspunkt)

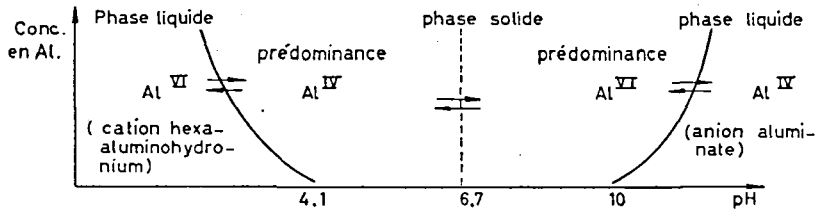


Fig. 17. Koordinationstal for aluminium ved forskelligt pH og under forskellige fasebetingelser. (M. C. GASTUCHE og A. HERBILLON, 1962).

ved hydrolyse, og noget tyder på, at opløsningsmidlets brintionkoncentration kan udøve en vis indflydelse på muligheden for en strukturel ændring.

Studiet af ældningen i amorfe aluminiumhydroxidgeler og af lermineralsynteser ud fra amorfe faser giver et fingerpeg herom, selvom det må erkendes, at mekanismen er langt fra at være kendt.

Ifølge CALLIÈRE, HÉNIN et al. (1953) vil lermineralsyntese ved almindelig temperatur og tryk være styret af tilstedeværelsen af et brucitlignende hydroxidlag, der, i opløsning, tvinger SiO_4 -tetraedre til at polymerisere i et laggitter. En væsentlig betingelse for, hvilke polymeriseringstyper der kan frembringes ved deres eksperimenter, menes at være opløsningsmidlets pH, idet højt pH (8–9) skulle fremme dannelse af 2 : 1 laggitre, mens lavere pH-værdier (6–7) frembringer 1 : 1 laggitre. I det sidstnævnte pH-interval forhindrer dog udfældning af aluminiumhydroxid, efterfulgt af en hurtig krystallisation af boehmit, at der dannes kaolinit under disse forhold.

GASTUCHE & HERBILLON (1962) har skematiseret pH-indflydelsen af aluminiums koordinationstal som gengivet i fig. 17, der i princip er en videreførelse af Al_2O_3 's opløselighedsdiagram i vand. Heraf fremgår det for forvitringen vigtige forhold, at Al^{VI} i fast fase overvejende synes at forekomme i pH-intervallet 6,7 til 10.

Det kunne, under henvisning til ovennævnte konklusion af CALLIÈRE et al. (1953), være fristende at konstatere, at de forvittringer, hvor Al_2O_3 ikke bringes til opløsning, hovedsagelig må foregå på den basiske side af neutralitetspunktet, og at det første trin i forvitringen af tectosilikater under ligevægtsbetingelser vil være dannelsen af et 2 : 1 phyllosilikat.

DEKIMPE & GASTUCHE (1960) og DEKIMPE, GASTUCHE & BRINDLEY (1961) påpegede et andet forhold, nemlig at koordinationstallet for aluminium er afhængigt af forholdet $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, ud fra ionbytningsstudier på Al-Si-geler, foretaget bl. a. af BOSMANS og FRIPIAT (1958). Så længe dette forhold er tilstrækkeligt lavt til at tillade dannelse af tetraedrisk koordineret aluminium, vil systemets CEC (cation exchange capacity) tiltage ved tiltagende Al-indhold p.g.r.a. overskud af negative ladninger, men når grænsen er nået ved et maksimum CEC af cirka 500 $\mu\text{-eq/g}$ ved $(\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2) \times 100$ lig 20, er der ikke længere nogen rumlige muligheder for kombination af Al- og Si-tetraedre, og derfor vil systemets CEC være aftagende. Aluminiumoverskudet indtager en oktaedrisk koordination, uden ladningsoverskud. Heri ligger et incitament for at tillægge desilicificeringen i forvitringsprocessen betydning for overgangen fra Al^{IV} til Al^{VI} .

Spørgsmålet om kemisk opløselighed af aluminium eller pseudo-opløselighed er behandlet af henholdsvis SIFFERT (1962) og PEDRO (1964).

SIFFERT (1962, p. 47) fremsætter den tanke, at tilstedeværelsen af den komplekse anion af aluminiumoxalat i en opløsning stabiliserer den seksfoldige koordination af Al i hydroxidet, som derved i hans eksperimenter har givet anledning til hydrargillit (= gibssit) dannelse.

PEDRO (1964, p. 359), som beskriver nedbrydningen af de komplekse aluminiumsilikater som opløselighedsprocesser, nævner eddikesyre, kulsyre og svovlbrinte som komponenter i opløsningsmidlet, der fremmer aluminiums opløselighed, der, som tidligere nævnt, iflg. PEDRO må opfattes som pseudo-opløselighed.

Der kan for forvitring som nedbrydningsproces ikke indhentes tilstrækkelig vidnesbyrd om tilstedeværelsen af komplekse aluminiumforbindelser i opløsning, som kan retfærdiggøre en eventuel indflydelse heraf på den efterfølgende phyllosilikatdannelse. Det skal dog fremhæves, at naturligt vand indeholder vigtige reaktive anioner, også af organisk natur, der muligvis kan give anledning til kompleks-dannelser, og derved fremme nedbrydningsprocessen, foruden at være medbestemmende for systemets pH. Det er en vigtig teoretisk forudsætning for f. ex. den tidligere omtalte mose-teori, som tilskriver kaolindannelsen indvirkning af surt reagerende overflade- og grundvand under percolation. Imidlertid synes det hidtil ikke at være godt gjort, at frembringelsen af komplekse, opløselige aluminiumforbindelser ved forvitring til phyllosilikater er en nødvendig betingelse for at opnå seks-koordination af aluminium.

Vigtigere er, at der synes at udgå en styrende virkning fra forskellige kationer i opløsningen, men det kan ikke med sikkerhed påvises, om disse ioner direkte påvirker aluminiums koordinationstal, eller om overgangen fra Al^{IV} til Al^{VI} ved forvitring, er en følge af, at f. ex. de monovalente- og divalente kationer går i opløsning og fjernes.

Det er velkendt, at K-ioner indtager strukturelt betingede positioner i feldspat og i hydroglimmer, medens Al, Mg og Fe kan danne strukturelle elementer i det oktaedrisk koordinerede gitterplan. For illits vedkommende kan man tale om et givet strukturelt mønster, hvori kaliumbindingen kvantitativt kan være af variabel størrelse (se bl. a. JØRGENSEN og ROSENQVIST, 1963). Kan man heraf aflede, at Al, Mg og Fe er strukturbestemmende led i forvittringsprocessen? Noget tyder på det. Som nævnt forudsætter CALLIÈRE, HÉNIN et al. (op. cit.) tilstedeværelse af et brucitlignende hydroxidlag som en betingelse for polymerisering af SiO_4 -tetraedre i et laggitter. Omvendt kan det hævdes, at der ikke nødvendigvis behøver at være forud fixeret hydroxidpolymerisering, men at et vist »aluminiumoverskud« giver mulighed for dannelse af Al-hydroxid i seksfoldig koordination, som derefter kan fremtvinge en orientering af SiO_2 -tetraedre i et kombineret Al-Si-laggitter.

Ældningsforsøg med fældede Al-hydroxider (GASTUCHE & HERBILLON, 1962) har vist, at krystallinske trihydrater af aluminium frembringes ved e^- -af-ionisering af opløsningsmidlet, ved dialyse, uafhængig af gelens oprindelige pH. Dette indebærer en meget vigtig konklusion for forvittringsforløbet, som er i samklang med de iagttagne geokemiske ændringer som beskrevet

før. Konklusionen er, at så længe man fastholder tanken om amorfe tilstande, hvori Al-hydrater befinder sig efter nedbrydningen af et tektilsilikatgitter, fremmes krystallisationen af den amorfe tilstand ved udvaskning af opløste ioner, og vel navnlig kationer.

Slutresultatet af disse overvejelser må så blive, at forvitring af tektilsilikater til phyllosilikater først og fremmest er betinget af, om opløsningsmidlet er i stand til at udløse (af-ionisere) de oprindeligt dannede aluminiumsilikater. Som det fremgår af slutproduktet, er forvitring af aluminiumsilikater navnlig en fjernelse af visse kationer, og vandets indhold af opløste kationer derfor bestemmende for forvitringens forløb. Samtidig er den kemiske forvitring en mekanisk proces, idet transport (= fjernelse) af de opløste kationer er en betingelse herfor, hvorved enhver forvitring må have en art gennemstrømningsgradient. Vandets reaktivitet som opløsningsmiddel kan foruden af dets kationindhold være bestemt ved dets anionindhold. Som konstateret retarderer karbonatdannelse kaolinforvitringen; først når karbonatet opløses, sikres forvitringens fortsatte forløb.

Man kan da af ovenstående også aflede, at det er forvittringsprocessen uvedkommende, hvorvidt forvitringen er hydrotermal, eventuelt forårsaget af varme kilder, eller atmosfærisk betinget, så længe betingelserne for lavt kationindhold og gennemstrømningsgradient opfyldes. Er gennemstrømningen stor og vedvarende, opstår forvittringsparageneser med lavt alkali- og jordalkaliindhold, kaolin og bauxit, det modsatte er tilfældet ved mangelfuld gennemstrømning, hvor der opstår kationrige 2:1- og 2:2-phyllosilikatparageneser.

Man kan derfor sige, at forvitringen er en veritabel hydrolyse, der bringer de til aluminiumsilikater bundne kationer i opløsning ved protonoptagelse, og herved tvinger de tilbageblevne komponenter til at indtage en anden strukturel form, afhængig af i hvilket omfang de opløste kationer udløses. Hvorvidt de strukturelle ændringer foregår i fast fase eller via amorfe mellemtrin, kan derimod ikke afgøres på dette grundlag. Sandsynligvis forekommer begge tilfælde i den naturlige forvitring, afhængig af, om opløsningsmidlet samtidig kan bringe Si og Al i opløsning eller pseudoopløsning ved forvittringsprocessen.

Forvittringsskema:

	Gennemstrømning	Kationudledning	Al-Si opløsning
Podsol	svag til moderat periodisk	mangelfuld (rytmisk)	noget Si ingen Al
Laterit (eller laterosol)	kraftig periodisk	kraftig (rytmisk)	moderat Si ingen Al
Kaolin	moderat vedvarende	total	moderat Si ingen Al
Bauxit	kraftig vedvarende	total	kraftig Si, ingen eller svag Al

Sammenfattende angiver den ovenfor viste skematiske opstilling de mekaniske og kemiske faktorer, der betinger dannelsen af regionale forvittrings-parageneser.

ELEKTROLYTISKE FORHOLD UNDER FORVITTRINGSPROCESSEN

Følgende faktorer er særlig iøjnefaldende ved forvittringsprocessen:

1. Kraftig successiv udludning af jordalkalier og alkalier, med hertil svarende optagelse af hydrogenium.
2. Moderat opløsning af silicium.

Kan den første proces for en del beskrives som en kationudbytning, hvor protoner fortrænger de til tekto- og ino-silikater bundne kationer fra deres strukturelt betingede positioner, er den elektrolytiske karakter af siliciums opløsning i vand ikke så indlysende. Udludningen er tilsyneladende protonreaktioner, der følger spændingsrækken, hvorved H som ædlere metal indtager de mindre ædle metaller plads; opløsning af silicium og nydannelse af aluminiumsilikater med laggitterstruktur er protolytiske reaktioner. Det er sandsynliggjort igennem eksperimenter med adular som udgangsmateriale, at K^+ fortrænges af H_3O^+ , som har korresponderende ionradii (BONDAM, 1967).

Med udgangspunkt i kalifeldspat udvikles i det følgende en elektrolytisk model for forvittringsprocessen, som er baseret på, at feldspatgitret under hydrolytiske forhold opnår iontilstand såvel for oxidisk aluminium, som for oxidisk silicium. Dette billede er tilladeligt, siden silikatgitret til en vis grad kan opfattes som et iongitter. EVANS (1964) opgiver, at Si-O-bindingen overvejende er covalent, men at den for cirka 40 % har karakter af en ionbinding.

Som allerede antydet, er det ikke muligt på strukturel basis alene at forestille sig, at et tektosilikat i fast fase går over i et phyllosilikat ved en ændring af bindingerne indenfor et gitterskelet, efter hel eller delvis udludning af alkalierne. Hidtil er det derfor antaget, at feldspatstrukturen nedbrydes i sine enkelte bestanddele, som derefter fældes som geler, der ved ældning efterhånden polymeriserer i en laggitterstruktur (CORRENS).

Tanken om vandmolekylets indflydelse på phyllosilikatdannelse og en hexagonal ringstruktur i feldspatgitret (jfr. p. 330) viser sig ikke at være så frugtbar, da der ikke er mulighed for på forhånd at forudsige placeringen af de enkelte Si- og Al-grupper indenfor et laggitter, når omdannelsen tænkes at foregå i fast fase.

Opfattes feldspatgitret som et iongitter kan processen under de herskende forhold beskrives som en protolyse.

Ifølge den klassiske teori forekommer de meget svage elektrolyter i et opløsningsmiddel med høj dielektricitets-konstant som vand, som kemiske molekyler, når man formelt kan sige, at disse er af saltagtig karakter, d.v.s. at de »komplekt« er sammensat af kationer plus anioner.

Er der således taget stilling til såvel forvittringsprocessens art som aluminiumsilikatets natur i fysisk-kemisk henseende, bliver processen en protolytisk opløsning, og stofferne under omdannelse betragtes, i hvert fald til-

dels, som salte, da de strukturelt indtager en position, der står mellem salte og rene oxider.

Imidlertid er det aluminiumsilikaters natur som meget svage elektrolyter, der er årsag til, at det ikke er muligt at bestemme, på hvilken måde de i iontilstand forekommer i opløsningsmidlet. Netop opløsningsmidlets medvirken ved reaktionerne kan give anledning til dannelse af komplekse homøopolære forbindelser af molekylær karakter, der gør systemet utilgængeligt for fysisk-kemiske målinger i sædvanlig forstand, såsom bestemmelse af opløseligheden eller kalorimetriske målinger.

I de tilløb, der er gjort for ved syntese at finde et fysisk-kemisk udtryk for phyllosilikatdannelsen ser man da også gang på gang, at det antages at der forekommer enkle ionformer, hvis tilstedeværelse i opløsningen aldrig er blevet påvist. Følgende teoretiske udredning er heller ingen undtagelse i den henseende; formålet med den skitserede model er at anskueliggøre, på hvilken måde stoftransporten kan tænkes at være foregået under forvitringen på en forholdsvis enkel måde. Samtidig tillader antagelsen af en momentan iontilstand for de pågældende aluminiumsilikater en bevægelighed indenfor systemet, som i forvitningsprocessen kommer til udtryk i en omdannelse fra tektosilikat til phyllosilikat.

Undersøges den anden betingelse for en omdannelse fra tektosilikat til phyllosilikat, nærmere overgangen fra tetraedrisk til oktaedrisk koordineret aluminium, som samtidig åbner mulighed for at tillægge aluminiumkomponenten ionbinding til omgivende protoner eller til SiO_4 -grupper, finder man, at den kritiske værdi $(\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2) \times 100 = 20$ helt eller tilnærmelsesvis er nået for de bjergartsdannende mineraler, som underkastes forvitring (jfr. p. 332).

Tabel VII giver en oversigt over dette forhold for hornblende, plagioklas og mikroklin.

Tabel VII.

	Al_2O_3	SiO_2	$(\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2) \times 100$
Hornblende*)	8,7	41,5	18
Anortit**)	36,7	43,2	46
Albit**)	19,4	68,8	22
Mikroklin**)	18,4	64,7	22

*) K. CALLISEN, op. cit. p. 32.

***) A. N. WINCHELL, 1951, p. 263.

I disse naturlige forekommende aluminiumsilikater er betingelsen for seks-koordination m.a.o. allerede latent til stede. For overgangen til den aktuelle oktaedriske koordination for aluminium skulle udludningen og efterfølgende opståelse af frie bindingsmuligheder allerede være tilstrækkelig til at frembringe et oktaedrisk gitterlag, uden at processen a priori ledsages af en desilicificering, men forudsætningen for, at aluminium kan indtage denne position er, at bindingerne mellem AlO_4 - og SiO_4 -grupper indenfor tektosilikatet ophæves. Igen bliver det nødvendigt at forudsætte en bevægelighed indenfor det kondenserede aluminiumsilikat.

Iontilstande af SiO₂ i vandig opløsning

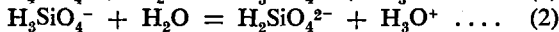
På grundlag af talrige opløselighedsbestemmelser af SiO₂, resumeret bl. a. af KRAUSKOPF (1959), er det fastslået, at der i vandigt miljø forekommer en monomolekylær opløsning af ortokiselsyre, Si(OH)₄.

Den tilstand af opløsning, hvori siliciumdioxid ved nedbrydning af komplekse aluminiumsilikater befinder sig i et vandigt opløsningsmiddel, kan dog tænkes at kunne give en række forskellige iontilstande, hovedsageligt bestemt af det kemiske miljø.

ILER (1955) giver et antal eksempler på dannelse af hydratiserede og polymeriserede iontilstande.

For forvittringsmodellen er det tilstrækkeligt at betragte dehydratiserede aniontilstande, idet hele forvittringsprocessen tænkes foregået indenfor kondenserede (= polymeriserede) silikatstrukturer ved selektiv opløsning og fjernelse af opløst siliciumdioxid i forhold til aluminiumoxid. Dertil kommer, at borttransporten af SiO₂ efter de hidtidige erfaringer med opløsning af siliciumdioxid i rent vand synes at foregå i monomolekylær form.

Protolytiske ligevægte, som giver anledning til iondannelse, kan, efter valens, opstilles på følgende måde:



Som det fremgår heraf er disse ionformer firekoordinerede Si-radikaler.

Ved den almindelige forvitring kan transport af opløst Si foregå som monomert Si(OH)₄. Den kan også være mulig i dens monovalente tilstand, hvorved der kan dannes monomolekylære, opløselige salte af typen MH₃SiO₄. Herfor taler den af KELLER (1963) nævnte iagttagelse, at en hydrolyse af vulkansk glas frigør Na og Si i forhold 1 : 1, og de eksperimenter, der beskrives af CORRENS (1962). CORRENS bemærker det samme om forholdet K : Si, som frigøres fra adular ved dialyseprocesser under ligevægtsbetingelser.

Den egentlige stabile, monomere opløsning af Si(OH)₄ kan kun opnås ved pH 2 (SIFFERT, 1962, o.a.), hvilket stemmer overens med de ovenstående protolytiske ligevægte, der forudsætter en overvægt af H₃O⁺ for at opnå denne tilstand. Tager man meget fortyndede opløsninger i betragtning, kan den monomere tilstand opretholdes i et større pH-interval. Ifølge SIFFERT (1962) kan det være tilfældet helt op til pH 8,5 (p. 23, op.cit.) Da optagelsen af protoner, som nævnt, er en betingelse herfor, må der efter de viste protolytiske ligevægte, indrømmes plads for de polyvalente iontilstande på overfladen af et silikat, der er under opløsning. Følgelig kan disse i givet fald deltage i opbygningen af komplekse aluminiumsilikatdannelse ud fra det hydrolyserede udgangsmateriale, d.v.s. i opbygningen af såvel hydroglimmer som kaolinit ud fra kalifeldspat.

Den oxidiske tetravalente ion SiO₄⁴⁻ findes således allerede i forvittringsmiljøet og frigøres ved hydrolyse af de primære aluminiumsilikater. Efter alt at dømme indgår den tetravalente form, som har de gunstigste covalente

bindingspositioner, hyppigst i de polymere nydannelser. I modsætning til den erfaring, at neutrale hydroxylgrupper giver mulighed for en polymerisering i almindelig forstand, ved afspaltning af vand, anses her polymeriseringsmuligheden for gunstigst i den oxidiske fase, begrundet med, at omdannelsen sker i et allerede kondenseret system. Der er m.a.o. tale om en omlejring af bindinger.

Den divalente og den trivalent anionform vil muligvis kunne eksistere i et forvittringsmiljø, men da disse former ikke har så udpræget gode bindingsmuligheder, synes de i givet fald kun at kunne indgå i parageneser, hvor der på grund af kraftig nedbrydning af de komplekse silikater har fundet en koncentration sted af »frit« siliciumdioxid, som derefter polymeriserer i flint- eller opallignende dannelser. En del af ionpositionerne er da besat med hydrogenium, og danner derved strukturelle OH-grupper.

SIFFERT (1962, p. 23) konkluderer dog, at enhver syntetisk nydannelse af silikater i et vandholdigt miljø udgår fra de usammensatte molekyler af $\text{Si}(\text{OH})_4$ som udgangsmateriale med udelukkelse af enhver anden form for kiselsyrebinding. SIFFERT (p. 65, 66, op. cit.) opstiller herefter nogle reaktioner mellem aluminiumradikaler og ortokiselsyre, hvorved der frigøres protoner, men da protonafgivelse også er et resultat af iondannelse, er der principielt intet i vejen for at lade kiselsyre deltage i phyllosilikatdannelse i ioniseret form. Det er delvis i modstrid med den monomere karakter af $\text{Si}(\text{OH})_4$ at forudsætte dets polymerisering i et phyllosilikatgitter, hvorfor der må afgives protoner, m.a.o. skabe betingelser for polymerdannelse via O-broer.

Iøvrigt er forestillingen om den ionære tilstand hvori siliciumradikalerne befinder sig kun berettiget som grundlag for hydrolyseprocessens opløsende virkning, og må derfor betragtes som en momentan tilstand, som umiddelbart efter frigørelsen ophæves igen i en polymerdannelse af makromolekyler, den egentlige omdannelsesproces, eller en dannelse af opløselige monomerer eller opløselige alkaliskilikater.

Iontilstande for Al_2O_3 i vandigt miljø

På samme måde som for kiselsyres vedkommende kan de forskellige iontilstande for aluminiumradikalerne diskuteres ud fra den protolytiske indvirkning af vand. CORRENS (1962) har ved dialyseforsøg på K-feldspat kunnet påvise, at aluminium findes i målelige mængder i opløst form og har tidligere (CORRENS, 1940) undersøgt opløseligheden af Al_2O_3 i vand ved forskelligt pH (jfr. fig. 4). GASTUCHE og HERBILLION (1962) angiver i deres skema (se fig. 17) iontilstanden for aluminium i opløsning, henholdsvis i et ekstrem surt og et ekstrem basisk miljø.

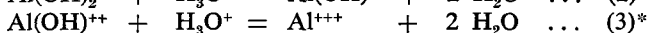
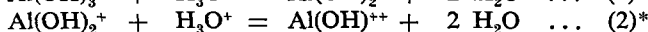
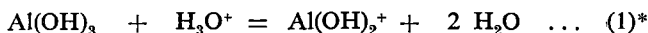
I fortyndede opløsninger af aluminiumsalte er bl. a. den frie kation / $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}/^{2+}$ påvist (jfr. SIFFERT, 1962, p. 64). Imidlertid kan denne kation opfattes som en hydratiseret form af en mere enkelt sammensat kation af typen $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$.

Som påpeget af SIFFERT (op. cit., p. 65), er der grund til at antage eksistensen af endnu en enkelt sammensat hydroxyleret kation, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. Siffert

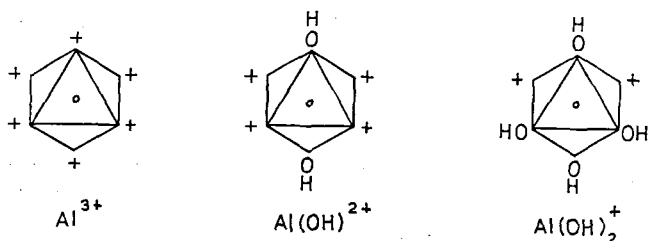
anvender da også såvel den divalente, som den monovalente form i udredningen af phyllosilikatsynteser med ortokiselsyre som udgangspunkt.

Ved hydrolyseprocesser, hvorom der er tale i naturen, indgår aluminium både som anion og som kation.

På tilsvarende måde som for siliciumdioxids vedkommende, kan de protolytiske ligevægte, der giver anledning til kationdannelse ud fra den i vandigt miljø stabile hydroxid, skrives som:



De forskellige ionformer kan i princip anskueliggøres som en projektion af oktaedret, hvilket er vist nedenfor. Betingelsen om polymerdannelse begrænser antallet til de her afbildede former, der muliggør polymerisering til såvel phyllosilikater som til aluminiumhydroxider.



Ovenstående udtrykker også, at den monovalente og den divalente ionform har hydroxidkarakter, hvorved OH-grupperne viser polymeriseringsmulighed til identiske strukturradikaler, mens de frie valenser åbner mulighed for anionbinding til forbindelser af saltagtig karakter. Dette billede er i overensstemmelse med aluminiumhydroxidstrukturen (jfr. EVANS, 1964, p. 274-275); det giver samtidig en antydning af, at oplukning af tektosilikatgitret kan frembringe et laggitter igennem en protolyse omkring aluminiumoxidgruppen.

De ovennævnte protolytiske ligevægte giver muligvis et fingerpeg om, at opløselighedsdiagrammet for Al_2O_3 i vand ved forskelligt pH (jfr. fig. 4), kan opfattes som en afbildning af en ligevægtstilstand mellem de forskellige ionformer i opløsning. Man kan forestille sig, at den letopløselige trivalente ion til enhver tid befinder sig i opløsning, mens den divalente- og monovalente kation, eller hydroxidet, kan være dannet på overfladen af aluminiumoxid under opløsning, i pH-intervallet mellem 5,1 og 10,0, eller på overfladen af det aluminiumsalt, som er underkastet hydrolyse.

Forholdene er anskueliggjort i nedenstående fig. 18, der i princip er en videreførelse af GASTUCHE og HERBILLION's interpretation (fig. 17), men som afviger herfra ved at aluminium i dets ionformer er seks koordineret i hele den faste fases område, hvorved denne tolkning er i overensstemmelse

*) Notationen er en forenkling af den fortløbende hydrolysereaktion, som blev opstillet af BRØNSTED og VOLQVARTZ (1928): $\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+} = \text{Al(H}_2\text{O)}_5^{2+} + \text{H}^+ = \text{Al(H}_2\text{O)}_4(\text{OH})_2^+ + 2 \text{H}^+ = \text{Al(H}_2\text{O)}_3(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ = \text{Al(H}_2\text{O)}_2(\text{OH})_4 + 4 \text{H}^+$.

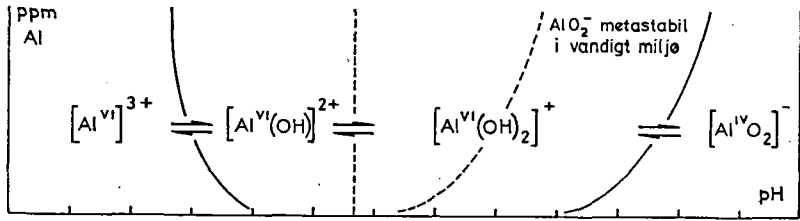


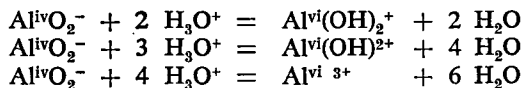
Fig. 18. Iontilstande for aluminium i fortyndede vandige opløsninger ved forskelligt pH.

med de faktiske koordinationsforhold for aluminiumoxid. Det er m.a.o. ikke længere geler, der betragtes som udgangspunkt, men det faste stof Al_2O_3 i et vandigt miljø. Derfor bliver fig. 18 en kombination af opløselighedsdiagrammet, og en mulig tolkning af aluminiums forskellige iontilstande, udledt af eksperimenter med aluminiumgeler.

I figuren er ligeledes angivet, at den anion form (aluminat) dominerer i et basisk miljø. Denne anion er 4-koordineret (jfr. fig. 17). Protonindvirkning frembringer sekskoordination. Igennem elektrolytisk betingede reaktioner i et hydrolytisk miljø kædes de nævnte ionformer sammen i et afhængighedsforhold.

Tilstedeværelsen af tetraedrisk koordineret aluminiumoxid i bestemte aluminiumsilikater må give anledning til en forestilling om anion forhold, hvorved den rumlige fordeling af elektronladninger frembringer en valens af elektronegativ art på grund af covalente bindinger via O-broer. En sådan elektronegativitet udviser aluminium i dets firekoordinerede form ved substitution for Si i feldspater, hvor anionen kan skrives som AlO_2^- . Strukturelt kan fordelingen af ligander og elektronegative ladninger opfattes som et tetragonalt P-gitter, da O-Al-O vinklen i feldspat er mindre end 109° . Dette kan igen skyldes, at aluminium har en latent tendens til 6-koordination, i overensstemmelse med dets stabile oxidiske fase, korund. Overgangen fra 4- til 6-koordination vil da kunne opfattes som en ændring af fordelingen af ligander fra et P-gitter i den oxidiske substitutionsform til en fladecentreret orientering i den rene oxidiske og i de hydroxidiske former. Vinklen mellem Al og liganderne formindskes da fra 105° i 4-koordineret til 90° i 6-koordineret aluminium. Fig. 19 illustrerer den formodede overgang fra AlO_2^- til Al(OH)_2^+ efter ovenstående argumentation.

Ved alkaliudludning bliver aluminiums monovalente anion ustabil og går i et hydrolysemiljø over i en oktaedrisk koordineret, hydroxidisk kation, under optagelse af protoner (hydroxonium), f.x. efter følgende ligninger:



Heri ligger sandsynligvis forklaringen på den strukturelle omdannelse fra et nedbrudt tektosilikat til et silikat med laggitterstruktur. Den forårsages af en hydroxylering af O-broerne p.g.a. protonoptagelse. De herved dannede

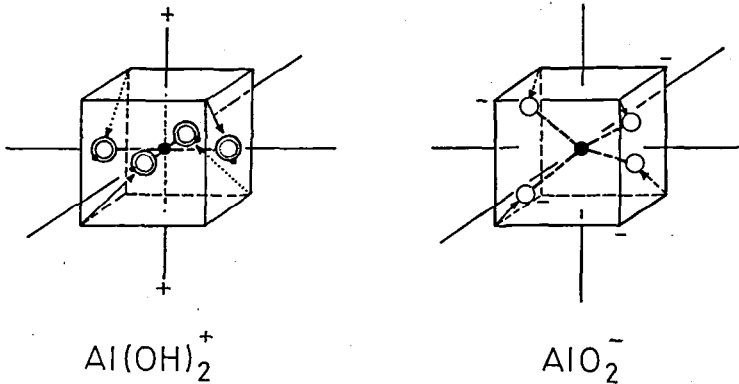


Fig. 19. Aluminiumdioxid-»tetraeder«, hvor O-atomerne ligger forskudt i forhold til terningen. Ved oktaedrisk koordination fremkommer fladecentrerede O-atomer og OH-grupper i p-orbitalretningerne.

OH-grupper kan enten helt eller delvis bibeholdes som strukturelle grupper, eller de kan fraspaltes som vand og derved frembringe frie valenser på ionens overflade. Miljøet er betingende: tiltagende protonstyrke virker her mere eller mindre »afskrællende« på OH-grupperne. Hydrolyseforsøg med adular (BONDAM, 1967) synes at bekræfte den strukturelle overgang, som ovenfor skitseret på elektrolitisk basis. Overgangen fra Al^{IV} til Al^{VI} begrundes med protonoptagelse omkring O-atomerne i covalent binding til aluminium, hvorved der åbnes adgang for udvidelsen af bindingsmuligheder.

Reaktioner ved hydrolyse af kalifeldspat

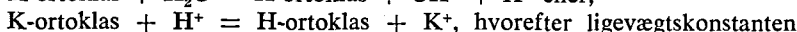
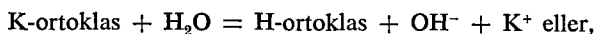
Der er i litteraturen beskrevet en række opløselighedsforsøg for K-feldspat og K-glimmer. De mest detaljerede og recente forsøg er udført af GARRELS og HOWARD (1959), der bygger videre på de klassiske forsøg af TAMM (1930). I de senere år har bl.a. WOLLAST (1961, 1963) overført anvendelse af resultaterne fra disse forsøg på dannelsen af bauxit.

GARRELS og HOWARD's bestemmelser af dissociationskonstanterne for hydrolyse-ligevægten af K-feldspat- og K-glimmer-suspensioner i vand viser, at K-ioner frigøres omgående og afgives til opløsningsmidlet. Ifølge modelreaktionen udbyttes disse med protoner, hvorfor opløsningsmidlets pH stiger.

Ligevægtstilstanden indtræder ifølge GARRELS og HOWARD, når kationer fra en K^+ mættet, nedbrudt (»disrupted«) kappe ikke længere kan fortrænge de til partiklernes silikatstruktur bundne protoner, efter hydrolyse. Mætning opnås ved tilsætning (»titrering«) af en 1,0 M KCl-opløsning.

Det fører for vidt at gå ind på disse forsøg i detaljer, ydermere fordi forsøgene er udført uden anden elektrolitisk kontrol end erstatning af K^+ med protoner, hvorfor kun »ligevægtsbetingelserne« ved ret lave hydroxoniumkoncentrationer er blevet bestemt. Forsøgenes pH-interval ligger mellem 7,5 og 10,5.

Et aspekt af disse forsøg skal her drages frem, specielt med henblik på dissociationen af adular. GARRELS og HOWARD opstiller som reaktionsskema følgende ligevægtsligning:



kan udtrykkes som

$$k = \frac{a_{\text{K}^+} / a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H-or}} / a_{\text{K-or}}} \text{ (jfr. op. cit. p. 82)}$$

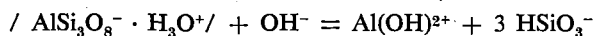
Imidlertid kan såvel K-ortoklas som H-ortoklas betragtes som faste stoffer med konstant *koncentration* i opløsning, og der argumenteres for, at disse faste stoffers *aktiviteter* er af tilnærmelsesvis samme størrelsesorden, omend ukendte; derefter bliver ligevægtskonstanten følgende:

$$k = \frac{a_{\text{K}}}{a_{\text{H}^+}}$$

hvorved der tages forbehold overfor ændringer i mængden af K-feldspat, som er under omdannelse og derfor formelt kan siges at være i en tilstand af molekylær opløsning, mens H-ortoklas skal være et fast stof af bestemt sammensætning. GARRELS og HOWARD konkluderer på dette grundlag, at ionbytning udgør den væsentlige reaktion under disse opløselighedsforsøg, siden forsøgsresultaterne synes at være i overensstemmelse med ovenstående reaktionsskema.

I lyset af de i det forudgående afsnit fremsatte betragtninger må der dog ske en videre protolyse af H-ortoklas, siden såvel Si som Al forekommer i opløsning, jævnfør dialyseexperimentet, beskrevet af CORRENS (1962).

Tænker man sig et aluminiumsilikat-anion dannet ved afgivelsen af K^+ , kan den ovenstående hydrolyse skrives som $/\text{K}^+ \cdot \text{AlSi}_3\text{O}_8^- / + / \text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{OH}^- / = / \text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{AlSi}_3\text{O}_8^- / + \text{K}^+ + \text{OH}^-$. Den videre protolyse af sidste sammensatte led kan da indtræde umiddelbart efter frigørelse af K^+ , efter følgende skema:



Som tidligere vist foreligger der videre muligheder for protolyse af de herved frigjorte Si- og Al-ioner. M.a.o., der gives her udtryk for, at H-ortoklas ikke kan eksistere frit, men dissocieres videre. Uden noget indgreb kan denne reaktion føre til dannelse af aluminiumhydroxider ved fortsat protolyse, som f.x. $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{AlOOH} + 2\text{H}_3\text{O}^+$ i et neutralt miljø, eller som $\text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^-$ i basisk miljø.

Den første reaktion afgiver hydroxonium, den anden optager hydroxyd. Begge reaktioner forklarer den af Garrels og Howard omtalte »backreaktion«. »The lower OH-values actually observed (heavy dashed line) suggest some type of »back reaction«, that uses up OH^- or the presence of a negatively charged surface or negatively charged ion in solution« (op. cit. p. 81). Der henvises til en gengivelse af Garrels og Howard's diagram i fig. 20.

Det er, efter min mening, tendensen til fortsat hydrolyse af de protolytiske ligevægte, som må anses for den egentlige årsag til OH^- -depressionen; et hydrolyseforløb som til enhver tid søger at opretholde en »neutral« proto-

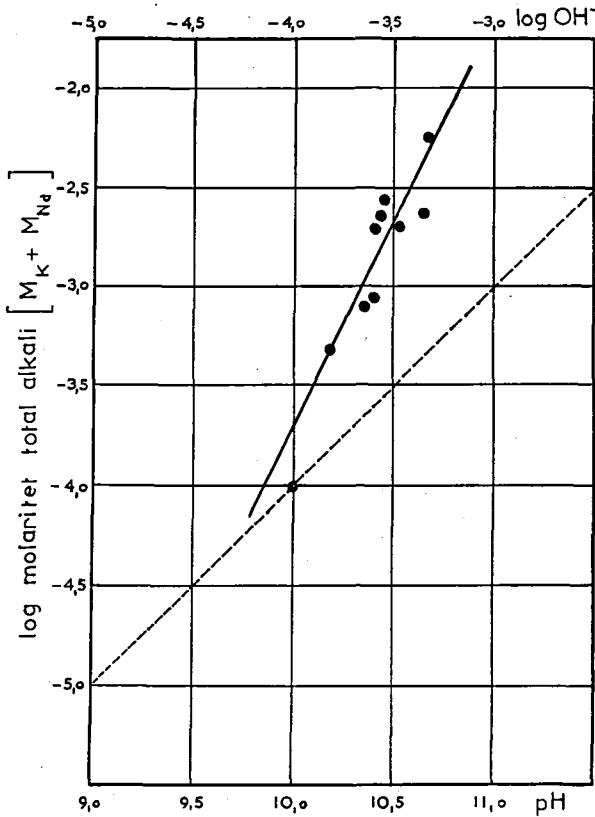


Fig. 20. Alkalimolaritet ved forskelligt pH. (efter GARRELS og HOWARD, 1957, data af TAMM, 1930).

lytisk balance, vandets elektrolytiske dissociationslignevægt. Skal hydrolyseprocessens videre forløb opretholdes, skal fortsat udludning sikres, og der må derfor tilsættes hydroxonium. Det skal bemærkes, at analoge forhold gælder for aluminiums monovalente og trivalente kation, netop p.g.a. protolysen.

De rigoristisk udførte opløselighedsforsøg eller dialyse af alkalifeldspat, uden styring af den protolytiske balance, som er nødvendig for den videre hydrolyse, forhindrer forvittringsreaktionernes fortsatte forløb, og systemet låses fast i en hydroxiddannelse på overfladen af et aluminiumsilikat under omdannelse.

CORRENS (1962) konstaterer, at dialyseprodukterne er amorf. Beregninger af sammensætningen af den alkalifrie amorf kappe omkring feldspatpartiklerne viser ifølge CORRENS, at selv ved pH-værdier omkring neutralitet er der overvægt af SiO_2 i forhold til Al_2O_3 , hvorfor man må antage, at der er amorf kiseltsyre til stede i kappen. Dette er uden tvivl rigtigt, og finder igen sin årsag i hydroxiddannelsen, indledt som udludning, idet nedbrydning af feldspatstrukturen, efterfulgt af dannelsen af

aluminiumhydroxid, frigør siliciumradikaler, som i hydrolysemiljøet åbner mulighed for dannelse af ortokiselsyre, og for dannelsen af Si-geler, når maksimalopløseligheden på cirka 120 ppm/l overskrides (KRAUSKOPF, 1959, p. 6). Der vil da opstå en overvægt af M^+ i opløsningen, hvilket da også er konstateret i de af Correns omtalte dialyseexperimententer.

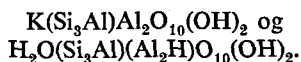
I det hele taget er det tendensen til hydroxiddannelse ved fortsat hydrolyse, som synes at være et ledemotiv i forvitringsprocessernes forskellige faser. Samtidig kræver den videre forvitring protoner, hvorfor en subtil balance mellem de forskellige ioner og hydroxonium, eller m.a.o. en styring under hele processens forløb, bliver nødvendig.

De nævnte opløselighedsforsøg, som er udført og beskrevet, har i virkeligheden, efter ovenstående udredning, ført til en tilbunds gående forvitring, og dannelsesprodukterne har været adskilte silicium- og aluminiumfaser, uden mulighed for en nydannelse af hydroglimmer eller kaolinit ved kontrollerede ligevægtsbetingelser. Disse »kontrollerede betingelser« opnås i naturen ved den mekaniske transport af de opløste ioner, bort fra forvitringstiljøet.

Kalifeldspat kan under forskellige forvitringsbetingelser give ophav til dannelse af hydroglimmer, kaolinit og aluminiumhydroxider. Miljøets »udludningsstyrke«, sandsynligvis bestemt ved opløsningsmidlets pH, men samtidig afhængig af jordalkali- og alkali-ionkoncentration, og den mekaniske udludningshastighed, bestemt ved opløsningernes mulighed for transport bort fra forvitringstiljøet, er de væsentlige faktorer, som har indflydelse på forvitringens paragenetiske udvikling. Der er tale om en rækkefølge af stigende udludning og stigende hydroxiddannelse fra hydroglimmer til gibbsit, men er et bestemt trin nået, og har omdannelsen fundet sted, afhængig af ovennævnte faktorer, er paragenesen relativ stabil. Det vil m.a.o. være vanskeligt at udlude hydroglimmer under dannelse af kaolinit, eller opløse tetraederlaget fra kaolinit og derved frembringe gibbsit, under naturlige forvitringsforhold.

Den ovenstående udredning af de elektrolytiske forhold har givet et fingerpeg om, på hvilken måde det kan tænkes, at kalifeldspatgitret nedbrydes, og hvilke ionformer, der kan blive tale om ved protolytiske reaktioner.

JØRGENSEN og ROSENQVIST (1962) argumenterer for at dioktaedrisk hydroglimmer, i hvert fald til dels, kan opfattes som blandingskrystal mellem følgende ideale endelede:



I det strukturelle billede af hydromuskovit foreslås, at de covalent bundne O-broer til tetraederlagene til dels erstattes med OH-grupper, således at den ideale hydromuskovit har $\frac{3}{4}$ del af tetraeder-oktaederbindingerne besat med covalente O-broer, mens $\frac{1}{4}$ del erstattes med OHO-bindinger. Der er sandsynlighed for, at de sidstnævnte bindinger er betinget af tilstedeværelse af tetraedrisk koordineret Al i tetraederlaget (op. cit. fig. 18, p. 531).

Dannelsen af et phyllosilikat med hydromuskovitstruktur er, ved en forvitring, betinget af de kvantitative forhold mellem de deltagende ioner i dannelsesmiljøet.

Dette kan illustreres på følgende måde, der til en vis grad simplificerer anskueliggørelsen af forvittringsforløbet fra kalifeldspat til phyllosilikater og gibbsit.

Forvitringen har, efter foregående model, sit udgangspunkt i hydrolytisk opspaltning, udludning og protolytiske reaktioner som basis for nydannelsen via en polymerisering til stoffer af saltagtig karakter. Den kemiske formel af muskovit kan også udtrykkes som $\text{KSi}_3\text{AlO}_8 \cdot 2\text{AlOOH}$, hvilket illustrerer, at de tetraedriske gitterlag har »feldspat«-konfiguration, mens det oktaedriske lag har hydroxidkarakter af »boehmit«-type.

Nu indfører JØRGENSEN og ROSENQVIST for hydromuskovit i virkeligheden en erstatning af en del af »boehmit«-strukturen i oktaederlaget med »gibbsit«-struktur, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Som ovenfor vist er dette i overensstemmelse med muligheden for tilstedeværelsen af forskellige kationformer for aluminium i et hydrolytisk miljø, afhængig af hvorvidt bindingen til øvrige strukturelementer kan virkeliggøres, men uafhængig af hydroxidpolymerisering, som finder sted via to »bundne« OH-grupper. Da de nydannede laggitre som et kendetegn for deres strukturelle opbygning har et oktaedrisk koordineret hydroxidlag, formuleres det her som en forudsætning for dannelse af residuale mineraler efter kalifeldspat, at der finder polymerisering sted af aluminiumhydroxid, hvilket anses for et strukturbestemmende procesled i neogenesen. Mellem disse hydroxidlag, som i den oktaedriske koordination giver mulighed for indtil to anionbindinger for hver Al, dannes de respektive strukturer. Er begge resterende valenser optaget af tetraedrisk koordinerede Si-anioner, opstår et symmetrisk 2 : 1-gitter; er kun den ene frie valens optaget af Si, opstår kaolinit's usymmetriske 1 : 1-gitter, mens den anden valens er optaget af OH. Er alle valenser optaget af OH, opstår gibbsit. Det kan også udtrykkes som en stedse videregående hydroxylering af aluminiumsilikatet.

Som nævnt konkluderer JØRGENSEN og ROSENQVIST af deres undersøgelser, at hydromuskovit er et led i en dioktaedrisk blandingsserie. En substitution af K^+ i muskovit til det hypotetiske endeled $\text{H}_2\text{O}(\text{Si}_3\text{Al})(\text{Al}_2\text{H})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ vil dog ikke fortsat kunne foregå uden en samtidig hydrolytisk nedbrydning af de tetraedriske gitterlag. Som det kan ses, er det postulerede hydrogenium-endeled i blandingsserien alkalifrit.

Vi har allerede set, at tetraedrisk koordineret aluminium kræver ionbalance med f.eks. et alkalimetall; er dette ikke til stede bortfalder i et hydrolysemiljø muligheden for aluminiums firekoordination. Der er da også givet udtryk for, at kaolinit kan dannes på bekostning af hydroglimmer, mest recent f. ex. hos KEELING (1961), som skriver: »In the English china-clay deposits, the mineralogical evidence shows that the potash feldspar first decomposes to secondary mica, and then to kaolinite, but this reaction does not appear to have proceeded as easily as the breakdown of sodafeldspar to kaolinite.«, hvorved der refereres til en recent beskrivelse af de sydengelske kaolinføremøster af EXLEY (1958).

I kaolinit finder vi samme forhold mellem Si og Al som i hydroglimmer, nemlig 1 : 1, men mens hydroglimmer endnu indeholder tetraedrisk koordineret aluminium, er al Al i kaolinit oktaedrisk koordineret. Om der opstår forvittringsparageneser hovedsageligt bestående af illit som sekundært phyl-

losilikat, eller om der i hovedsagen dannes kaolinit, begge med kalifeldspat som udgangsmateriale, er bestemt ved opløsningsmidlets udludningsstyrke, ikke ved processens art.

En videreførelse af samme tankegang, som ligger til grund for beskrivelsen af muskovit som en polymer bestående af et »feldspat«-led og et »boehmit«-led, med mulighed for en gradvis erstatning af »boehmit«-laget med en »gibbsit«-struktur, under dannelse af hydromuskovit, fører til, at vi kan udtrykke kaolinit, $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ som $4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{AlOOH} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$. Hermed anskueliggøres, at halvdelen af oktaederlaget har gibbsitisk konfiguration og halvdelen boehmitisk. Den boehmitiske halvdel muliggør covalent binding, hvorfor kaolinitstrukturen bliver asymmetrisk. Det er indlysende, at den totale hydroxylering af oktaederlaget i gibbsit-konfigurationen ikke tillader dannelse af phyllosilikater. Det er m.a.o. afgørende for forvittrings-paragenesen, hvorvidt der findes overvejende boehmitpolymerisering eller overvejende gibbsitpolymerisering sted ved nedbrydningen af kalifeldspat. Dette synes at være afhængigt af miljøets udludningsstyrke og til en vis grad af opløsningsmidlets pH.

Desilicificeringen af aluminiumsilikatet under forvitring anses på samme måde for en følge af udludning. Binding af siliciums tetraederlag er udelukkende afhængig af forholdet mellem »boehmit«-konfigurationen og »gibbsit«-konfigurationen. Skematisk kan det udtrykkes på følgende måde:

Hydroxidpolymerisering i oktaederlaget.

	AlOOH	Al(OH) ₃
Muskovit	1	0
hydromuskovit	¾	¼
kaolinit	½	½
gibbsit	0	1

En paragenese, hvor det sekundære mineral er illit, er påtruffet i en (pegmatitiske udviklet?) forvitret granit fra en boring ved Åkirkeby, hvori lermineralet oprindelig fejlagtig er bestemt som kaolinit (DGU boring nr. 247.115, jfr. LARSEN, 1955). I forvitret granit fra indlejrede blokke i den jurassiske sedimentserie ved Hasle (GRY, 1960) findes illit og kaolinit i omtrent lige dele som dominerende phyllosilikater.

På lignende måde er den sydengelske kaolin gennemgående rigere på illit end den bornholmske. Begge parageneser viser en absolut dominans af kaolinit over andre phyllosilikater. Små forskelle, såvel i udgangsmaterialet som i forvittringsmiljøet bestemmer i alle nævnte tilfælde den paragenetiske udvikling.

Det er nærliggende at antage, at forvitring af andre feldspater end kalifeldspat, i almindelighed vil forløbe efter samme generelle skema som her er diskuteret, men at plagioklas i almindelighed snarere har en tendens til at frembringe en kaolinitstruktur ved forvitring end alkalifeldspat, og navnlig kalifeldspat, som kan skabe et miljø, hvori illitdannelse er fremherskende.

Det hermed skitserede forvittringsforløb fra tektosilikat til phyllosilikater og gibbsit skal anskueliggøre, at forvittringsprocessen omfatter følgende successive trin:

- 1a: hel eller delvis udludning af alkalier og jordalkalier ved hydrolyse,
- 1b: hel eller delvis opløsning af silicium ved protolyse,
- 1c: hydroxylering af aluminium ved protolyse,
- 2: polymerisering af aluminiumhydroxid i et oktaedrisk koordineret gitterlag i »boehmit«- eller »gibbsit«-konfiguration,
- 3a: covalent binding af tetraedrisk koordinerede Si-gitterlag, afhængig af Al-hydroxidkonfigurationen,
- 3b: mulig binding af udbytbare kationer, afhængig af den protolytiske balance i den nye gitterkonfiguration.

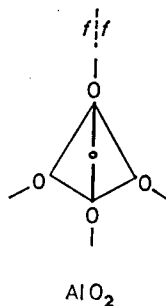
Hvilken forvittringsparagenese der dannes er efter de tidligere fremsatte argumenter at dømme hovedsageligt betinget af vandets gennemstrømnings-hastighed, og af dets indhold af opløste salte. I den naturlige proces vil også temperaturforholdene være af betydning.

STRUKTURGRUPPER

I det foregående afsnit anvendes betegnelserne »feldspatkonfiguration« for aluminiums oxidiske fase i 4-koordination; »boehmitkonfiguration« for oxyhydroxidfasen og »gibbsitkonfiguration« for en ren hydroxidfase, begge i 6-koordination, og antydet med deres respektive kemiske formler.

For at lette den visuelle forestilling af den fremsatte argumentation, videresføres i det følgende konstruktionsprincippet i den strukturelle afbildning, som blev indført ved en omtale af de mulige ionformer for hydroxyleret aluminium (p. 339): en anskueliggørelse, der bygger på analogier i anvendelse af strukturelle grupper.

Firekoordineret aluminium, »feldspatkonfigurationen«, afbildes som et tetraeder, som følger:

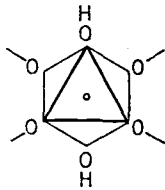


En repetition af denne tetraedriske form, som den findes i et tektosilikat, kan udtrykkes ved, at aluminiumtetraedret betragtes som et tosidet radikal, betegnet ff, som angiver den tetraedriske feldspatkonfiguration (jfr. s. 349).

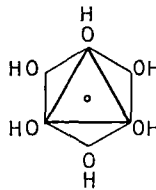
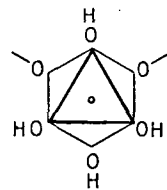
Ved forvitring foregår, som argumenteret for, protonoptagelse, hvorved de covalente bindinger omkring aluminiumatomet tildels eller helt erstattes af et nyt bindingsmønster, under dannelse af OH-grupper. Dette led er en betingelse for polymerisering af det oktaedriske laggitter. Protonoptagelsen markerer overgangen fra 4-koordineret til 6-koordineret aluminium.

Herved foreligger mulighed for dannelsen af to, og kun to, symmetriske former: et oxyhydroxid i »boehmitkonfiguration« og et rent hydroxid i »gibbsitkonfiguration«, samt en usymmetrisk mellemform, som på den ene led har oxyhydroxidkarakter, og på den anden led ren hydroxidkarakter. Andre former er ikke mulige på grund af det oktaedriske laggitters strukturelle mønster. Samtidig kan det konstateres, at den usymmetriske form kun kan virkeliggøres i forbindelse med et silikat, medens de andre konfigurationer kan udbygges tredimensionalt med sig selv.

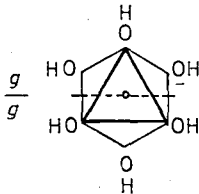
Følgende afbildning anskueliggør de mulige konfigurationer indenfor oktaedrisk koordineret hydroxyleret aluminium.



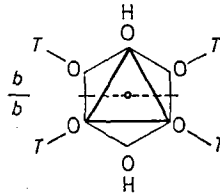
AlOOH

Al(OH)₃AlO₂(OH)₂

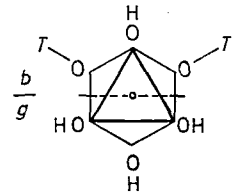
Overføres den samme betragtningssmåde til phyllosilikater og aluminiumhydroxiderne, fås følgende billede:



gibbsit



muskovit



kaolinit

a) For de hydroxidiske faser er det nærliggende, at kun de symmetriske former, kan komme på tale. Angiver vi skematisk et plan*), som beskriver de symmetriske former, som to halvdele af henholdsvis oxyhydroxid- og hydroxid karakter, kan gibbsit udtrykkes som en uendelig repetition af *gg*, der angiver, at formen er en symmetrisk gibbsitkonfiguration. På samme måde kan den symmetriske oxyhydroxid antydes som en repetition af boehmitkonfigurationen, *bb*.

*) Dette plan er parallelt med selve laggitterplanet; her det oktaedrisk koordinerede lag.

Figuren viser tillige fællestrækket i alle tre mulige former for hydroxyleret aluminium, to modsat placerede OH-grupper, som har fællesbinding til et Al-atom i de tre mulige laggitre. Det er ikke utænkeligt, at den af OBERLIN og TCHOUBAR (1963) iagttagne fiberdannelse netop er betinget af, at polymeriseringen af boehmit (eller gibbsit) er mulig i kæderækker i første instans.

b) For phyllosilikater gør sig analoge forhold gældende, men det er indlysende, at det rene hydroxidlaggitter, *gg*, ikke åbner mulighed for en covalent binding til tetraedergrupper.

Derfor er der for glimmergruppen og kaolingruppen to mulige konfigurationer tilbage, *bb* og *bg*.

Det første strukturelement, *bb*, findes i de symmetriske 2 : 1 phyllosilikater, og navnlig i muskovit, hvorfor den kemiske formel for muskovit som $KSi_3AlO_8 \cdot 2AlOOH$ har strukturel gyldighed.

Det usymmetriske strukturelement, *bg*, som består af en halvdel i »boehmitkonfiguration« og en halvdel i »gibbsitkonfiguration«, findes på en naturlig måde fixeret i kaolinitis oktaederlag; laggitteopbygningen i kaolinit må derfor nødvendigvis være usymmetrisk. Også i dette tilfælde er den kemiske formel for kaolinit, $4SiO_2 \cdot 2AlOOH \cdot 2Al(OH)_3$, strukturelt begrundet.

Den af JØRGENSEN og ROSENQVIST (1963) foreslåede struktur for hydroglimmer består i oktaederlaget af et af hver af de her omtalte strukturelementer, hvorfor oktaederlaget kan beskrives som *bb-bg*.. etc. Heraf fremgår, at ¼ del af positionerne har »gibbsitkonfiguration«, d.v.s. et hydroxidled i.s.f. en covalent O-bro, eller netop det antal, som den »ideale« hydroglimmerstruktur rummer, midt imellem det muskovitiske endeled og det »kaolinitiske« endeled i den blandingsserie, som JØRGENSEN og ROSENQVIST forudsætter for hydroglimmergruppen.

Kort resumeret kan vi, med det her opstillede skema, angive den strukturelle position af aluminium i de her omtalte mineraler og mineralgrupper på følgende måde:

	Aluminiums strukturelle position	
	tetraedrisk	oktaedrisk
Kalifeldspat	ff, ff,	—
Muskovit	ff, ff,	bb, bb, bb, bb,
Hydroglimmer	ff, ff,	bb, bg, bb, bg,
Kaolinit	—	bg, bg, bg, bg,
Gibbsit	—	gg, gg, gg, gg,
(Boehmit	—	bb, bb, bb, bb,)

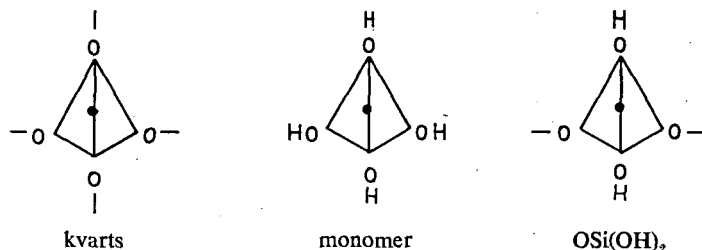
I denne rækkefølge kommer den tiltagende hydroxylering af aluminium til udtryk som et resultat af en naturlig forvitring.

Placeringen af boehmit er parentetisk, fordi det kan opfattes som et umættet oktaederlaggitter, og derfor ikke passer ind i den givne rækkefølge, der ellers omfatter med anioner mættede forbindelser.

Tilsvarende ræsonnement som for AlO_4 -tetraedrets vedkommende kan opstilles for SiO_4 -tetraedret.

I et hydrolysemiljø brydes bindingerne mellem tetraedrene, hvorfor disse kan blive underkastet hydroxylering på samme måde som for AlO_4 's vedkommende, dog bibeholdes 4-koordination, mens polymerisering ikke som for »basen« Al sker via OH-gruppen, men via covalente O-broer.

Følgende to symmetriske hydroxyleringsmuligheder foreligger ud fra SiO_4 -tetraedret.



Den monomere form $Si(OH)_4$ findes i opløsning i et hydrolysemiljø og polymeriserer ikke umiddelbart.

En *partiel hydroxylering* kan give mulighed for polymerisering, samtidig med at radikalet bærer OH-grupper på indtil to tetraederpositioner. Lignende former er beskrevet af HOFMANN (1962), som benævner Si-OH enheden for silanol-gruppen. Det kan tænkes, at en del frigjort siliciumoxid, ved bauxitforvitringen for eksempel, transporteres og senere polymeriseres i denne form. Dette kræver et nærmere studium af opallignende dannelser i forbindelse med forvittringer. Det er påvist, at polymerisering af »opal« i flint, er mangelfuld (manglende krystallinitet), og betinget af mulighed for indbygning i kvarts- eller cristobalitgitre. Vandafgivelsen ved ophedning af opallignende dannelser i flint sker i flere tempi, hvilket igen tyder på en indbygning af strukturelle OH-grupper i SiO_2 -gitret.

Dannelsen af en fibrøs, opallignende SiO_2 -varietet, lussatit, i hydratiseret silicagel, ved almindelig temperatur og tryk, er fornyligt blevet beskrevet af BONDAM (1966). Røntgendata viser, at der kun udvikles krystallinitet i en retning, a-aksen, med en gitterplansafstand på 4,9 Å.

ENGLISH SUMMARY

INVESTIGATIONS IN THE GEOCHEMICAL DISTRIBUTION OF THE MAJOR ELEMENTS IN THE KAOLIN DEPOSIT NEAR RØNNE ON BORNHOLM.

The in-situ kaolin deposit near Rønne is situated at 55,6° north, 14,7° east. It is underlain by a granodiorite and covered by lower Cretaceous sediments (GRY, 1960). The geological setting and the mineralogy of both the kaolin and the parent rock have been described by CALLISEN (1934).

In order to trace the geochemical course of the weathering processes, the distri-

bution of the major elements in the granodiorit and in the different residual rocks has been investigated.

Two distinct mineral parageneses could be recognised: a calcitefree residual sequence, and one which to a certain extent carries calcite as a constituent. The latter paragenesis is moreover characterized by the occurrence of appreciable amounts of illite, hence it has been named the I-paragenesis, in contrast to the calcitefree K-paragenesis which almost exclusively carries kaolinite in the clay fraction.

Calcite is unstable; its occurrence is restricted to residuals with a low alumina content. It is, however, an important index mineral in the correlation of the geochemical trends within this kaolin deposit.

A total number of 159 chemical analyses is available, covering the spread in composition from the parent rock to kaolin residuals of high purity.

The distribution of following major elements (as oxides) has been investigated: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O and H_2O . The mineral content of fractions below 2 micron in grain size were determined by means of XRD, DTA and partly by certain ceramic properties, PCE and firing colour.

Geochemical parameters

The composition ratio has repeatedly been employed in order to determine the relative abundance of a certain element in a residual rock, and often been compared to the original ratio in the primary rock.

HARRASOWITZ (1926) used the ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in weight percent as a characteristic index for the stage of lateritic weathering. Recently PEDRO (1964) has made use of the molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ to establish the paragenetical relations of weathered rock suits in general.

In the present study, the use of ratios has been extended to include all the major elements in relation to the alumina content of the rock, expressed in weight per cent.

As residual weathering is a leaching process, significant trends are to be found in the distribution pattern of the major elements. These trends are governed by the environment which determines the stability of the primary mineral association of the parent rock.

As weathering is generally marked by an increase in the alumina content of the rock, accompanied by an increase in the H_2O content, ways have been considered in which the distribution of the major elements could be expressed diagrammatically. It was decided to let the "dry" alumina content be the diagrammatic "weathering stage", as the increase in H_2O is not proportional to the increase in alumina, the parent rock containing about 14 per cent Al_2O_3 . At the same time the trend of the H_2O distribution may be traced. The analyses given in table III have accordingly been recalculated to "dry" weight percentage, after which the different ratios were determined. Only in this way can a satisfactory base for diagrammatic representation of the distribution pattern be obtained - a base which is valid for the composition of any residual rock in this kaolin deposit, but not for its particular position in a local sequence of residual rocks.

A chemical analysis for Al_2O_3 , H_2O^+ and K_2O will now in general be sufficient, to characterize the residual rocks of this particular deposit not only in terms of chemical composition, but also in terms of mineralogical composition.

The geochemical distribution of the major elements, according to the above general scheme, is given in the figures 3, 7, 8, 10, 11 and 13. A compilation of the distribution patterns for these elements is expressed in figures 14 and 15, for the K- and I-parageneses respectively.

In order to be able to compare the trend of distribution for the respective elements the original ratios in the parent rock have all been reduced to an arbitrary zero-value. Thus the distribution curves showing the spectrum of geochemical parameter values in the residual rocks only show a relative increase or decrease compared to the value found in the parent rock. The alumina content, as ordinate, is however still the true value, being the "absolute" scale for the stage of weathering. The slope of the curves is proportional to the ease with which a particular element is leached or accumulated in the hydrolytic environment.

The tetravalent oxides SiO_2 and TiO_2 show following trend. The SiO_2 content of the residuals gradually decreases during weathering. In this sense chemical weathering is equivalent to desilification of the parent rock. It is caused by the difference in solubility of silica and alumina in water at ordinary temperatures in the pH interval between 2 and 11.

The parameter curve shows that the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio has not reached a constant value with increasing alumina content. The ratio $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the other hand increases rather sharply in residuals having a low alumina content, after which a nearly constant value is reached, even with an increase of the alumina content. It shows that almost all the TiO_2 remains in the residuals. It is found as anatase. Residuals low in alumina at first show an intense decrease in iron content. The $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio then shows a less vigorous decline, reaching a nearly constant low value at 30 per cent alumina (dry) in the rock. The parameter values (fig. 7) show a large variation in the interval in which leaching is most intense. XRD observations have shown that goethite is formed at this stage, while residuals having an alumina content up to 20 per cent carry iron-rich chlorites. The observed variation in the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios is thought to be caused by changing redox conditions during the weathering process. As no analyses for Fe^{2+} are available, nor a detailed knowledge of the redox potential, it is not possible to pursue this problem further.

I have not been able to find particular horizons where goethite has been concentrated with respect to the surroundings, other than a kind of concentric weathering pattern immediately around unweathered boulders. Goethite distribution is presumably patchy and irregular, and to a certain extent concentrations are evenly distributed through a whole deposit.

The $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio distinctly reflects the two separate parageneses found in this kaolin deposit, as it is a direct measure of the occurrence of calcite in residuals having an alumina content between 18 and 20 per cent.

The presence of calcite indicates the extended stability of potassium feldspar. Simultaneously it marks the existence of conditions suitable for the neogenesis of illites. To a certain extent it can be expected that the pressure of carbon dioxide dissolved in water may exercise some influence on the paragenetic development. On the other hand the exchange of K^+ for hydronium, as described elsewhere (BONDAM, 1967), was not influenced by carbon dioxide in solution.

Further knowledge of the interaction between CO_2 pressure, temperature and stability of potassium feldspar needs to be obtained.

The calcite-bearing kaolin occurs locally in the deposit, although apparently not within well defined boundaries which can be correlated with specific geological features. For the time being, the occurrence of calcite must be considered to be incidental. It is most probably a feature similar to the casual occurrence of rounded, granodiorite "boulders" embedded in a kaolin matrix (see fig. 2), only on a more extensive scale.

Residuals of substantially the same paragenesis but which have undergone further leaching, show an increased content of hydromica (i. e. I-paragenetic residuals). The calcite is completely dissolved. At the same time potassium feldspar is no longer found in the residual rock. At this stage the residual sequence developed is almost identical to that of the K-paragenesis.

There is however a slight difference in the $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios of the two mineral parageneses. The increased ratios of the I-paragenesis compared to those of the K-paragenesis in the same composition interval, can most probably correlated with the increase in chlorite content found in I-paragenetic residuals low in alumina. It may also be possible that primary amphiboles have an extended stability in a carbonaceous environment, in the same way as has been established for potassium feldspar.

A comparison between the parameter values for the potassium and sodium ratios clearly shows that the stability of plagioclase is not effected by a carbonaceous environment.

The distribution of the $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios again bears witness of the neogenesis of illites (and "unstable" chlorites) in the I-paragenesis. The difference in ratio parameters in the composition interval between 19 and 26 per cent alumina in the

residuals is indicative of illite and chloride formation on the one hand, and kaolinite formation on the other.

Water, as OH, is the only main constituent which is added to the residual rock. The weathering process is better described as a hydroxylation of aluminium, and to a certain extent of silicon than as a desilicification of the primary rock. The leaching of silica is accompanied by similar processes for Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ and Na^+ .

Fig. 16 shows the stability of different primary silicates and of the possible neogenetic secondary mineral associations. The sequence of stability, from the most unstable primary mineral to the most stable, is plagioclase, hornblende, potassium feldspar, quartz. CALLISEN (1934) has noticed this.

General discussion on weathering

The action of weathering on crystalline rocks is often discussed in terms of the weathering of feldspars, not without reason since they constitute most of the material attacked by chemical weathering.

CORRENS and his co-workers (see CORRENS 1962) are of the opinion that chemical weathering causes a break-down of complex silicates into amorphous silica and alumina gels which, in the neogenetic stage, recombine to form secondary layer-silicates. The crystallization or ageing of the gels is supposed to be a slow process.

This opinion has fostered investigations in the field of synthetic phyllosilicate formation at ordinary pressure-temperature conditions, starting with gel phases. This work has mainly been concentrated in France (CALLIÈRE and HÉNIN) and in Belgium (FRIPIAT, GASTUCHE, HERBILLON, DEKIMPE).

Several models for the chemical weathering of feldspars have been proposed on a theoretical basis (ANDREATTA, 1947, FREDERICKSON, 1951, GARRELS and HOWARD, 1959, PEDRO, 1964).

Physico-chemical relations in the weathering of feldspar and equilibria in the residual media have been presented by GARRELS and HOWARD (1959) who have experimented with potassium feldspar and muscovite in hydrolytic environment, an elaboration of previous experimental work by TAMM (1930). WOLLAST (1963) produced similar data for bauxite residuals.

Complexes between gels and organic acids, in particular oxalic acid, are mentioned by SIFFERT (1962). Chelate formation as a weathering process is mentioned by PEDRO (1964) who moreover postulates the existence of "amorphous" skeletons of combined alumina-silica, a result of chemical dissolution and physical exfoliation to minute particles in the submicron range, in order to explain the neogenetic formation of phyllosilicates in residual rocks.

Brucite-like structures are supposed to be a pre-requisite for polymerization of SiO_4 -tetrahedra in the phyllosilicate layer-structure formation, according to CALLIÈRE et al. (1953). DEKIMPE and GASTUCHE (1960) and DEKIMPE, GASTUCHE and BRINDLEY (1961) emphasized the dependence of the combined alumina-silica polymerization on the ratio $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, as deduced from ion-exchange studies on Al-Si gels, carried out by BOSMANS and FRIPIAT (1958). GASTUCHE and HERBILLON (1962) discussed the influence of the pH of the co-precipitated gels on the neogenesis of layer silicates.

TCHOUBAR and OBERLIN (1963) demonstrated that no gel phase was formed by hydrolyzing albite in an autoclave. They concluded from EM studies that the transformation of albite into boehmite is wholly crystalline and epitaxial. The same conclusion (epitaxial transformation) was drawn by ALTSCHULER et al. (1963) for the development of kaolinite at the expense of montmorillonite.

The above selection of different opinions concerning the weathering of feldspars includes only some of the problems connected with the multicomponent chemical weathering of crystalline rocks.

The results of soil investigation, in which the total soil complex, including the organic part, is considered, are totally neglected in this account. The climatic conditions for soil formation are accordingly not considered.

Electrochemical considerations with respect to chemical weathering

The concept of neogenetic formation of the clay component in weathered residu-als is necessarily linked to the structural change of aluminium from 4-coordination to 6-coordination. In this connection the studies of BOSMANS and FRIPIAT (1958) on the dependence of the aluminium coordination on the ratio $Al_2O_3/Al_2O_3 + SiO_2$ seem to be important. When this ratio, in Weight per cent, exceeds 20, the probability for 6-coordination decreases. When above 50 the aluminium only exists in its 4-coordinated configuration.

A diagrammatical representation of the two possible coordinations of aluminium under different pH conditions, has been presented by GASTUCHE and HERBILLON (1962); it is reproduced in the present paper in fig. 18. An elaboration of their views is proposed in fig. 19, which shows the pH dependence of continuous electrochemical balance between Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^{+}$, AlO_2^- and hydrated protons. An experimentally based model demonstrating the exchange of K^+ by H_3O^+ (BONDAM, 1967) further emphasizes that water takes part as an active agent in protolytic reactions. It may however be doubted whether the above mentioned aluminium ions whose existence in solution never has been demonstrated, can be accepted as actually partaking in the neogenetic transformation during weathering. However, it may be permissible to consider their existence as surface groups on the solids in question. In that case neogenesis of aluminosilicates is a process of epitaxial growth on primary minerals. The existence of hydrated anions of silicon in solution has repeatedly been proved (ILER, 1955). Hydrolytic equilibrium in the same manner as above, may be expressed schematically between SiO_4^{4-} , $HSiO_3^{3-}$, $H_2SiO_4^{2-}$, $H_3SiO_4^-$ and hydrated protons, presumably only occurring on the surface of solid silica. The most favourable sites for co-polymerization of octahedral aluminium cations with combined layer silicates are offered by the trivalent and tetravalent silicon anions since structural OH-groups on silica seem to block polymerization to crystalline units, as indicated by studies on opaline matter.

The polymerization pattern of the octahedral layer in phyllosilicates and aluminium hydroxides offers a clue to structural build-up of the different possible secondary derivatives of primary tectosilicates. Three different polymer-units are recognizable: $Al(OH)_3$ or "gg", the symmetrical gibbsitic unit, $AlOOH$, or "bb", the symmetrical boehmitic unit, and the asymmetrical "kaolinitic" unit "bg". The gg-unit cannot possibly polymerize with silica, the bb-unit may either polymerize independently of silica or symmetrically with silica in 2:1 phyllosilicates. The bg-unit can only polymerize together with silica, forming 1:1 phyllosilicates. An alternation of bb- and bg-units is found in hydromuscovites. Having a fifty-fifty distribution means that a quarter of the octahedral positions are occupied by fully hydroxylated aluminium, or exactly the number which JØRGENSEN and ROSENQVIST (1963) have given for "ideal" hydromuscovite, based on the assumption that there exists a homogeneous series between muscovite and a hypothetical "hydrogen"-illite.

It is possible to a certain degree to account for the polymerization types in the different layer structures and in this way for the ultimate neogenesis due to weathering. The structural change from 4- to 6-coordination of aluminium has however not been accounted for in the manner outlined above.

LITTERATUR

- ALEXANDER, G. B., W. M. HESTON & R. K. ILER, 1954. The solubility of amorphous silica in water. - J. Phys. Chem. vol. 58, pp. 453-455.
 ALTSCHULER, Z. S., E. J. DWORNIK & H. KRAMER, 1963. Transformation of montmorillonite to kaolinite during weathering. - Science, vol. 141, pp. 148-152.
 ANDREATTA, CRO, 1947: L'origine dei reticoli a strati nell'alterazione dei minerali costituenti le rocce. - Periodico di Mineralogia, Anno XVI, pp. 269-297.
 BONDAM, J., 1966. The formation of crystalline aggregates in a suspension of amorphous silica in water by prolonged agitation. - Proc. Int. Clay Conf. 1966. Vol. II, pp. 119-126.

- BONDAM, J., 1967. Structural changes in adularia in hydrolytic environments. – Medd. Dansk Geol. For., bd. 17, pp. 357–370.
- BOSMANS, H. & J. J. FRIPIAT, 1958. Ionenuitwisselingsvermogen en oppervlakteladingsdichtheid van SiO_2 - Al_2O_3 gelen. – *Pedologie*, vol. 8, pp. 184–298.
- BROWN, G. (ed.), 1961. The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. – Mineralogical Society, London.
- BRØNSTED, J. N. & K. VOLQVARTZ, 1928. *Zeitschr. f. Physik. Chemie*. Bd. 134, p. 97.
- CALLIÈRE, S., S. HÉNIN & J. ESQUEVIN, 1953. Recherches sur la synthèse des minéraux argileux. – *Bull. Soc. Fr. Min.* t. 76, pp. 300–314.
- CALLISEN, K., 1934. Beiträge zur Kenntnis des Granitgrundgebirges von Bornholm. – D. G. U. II. række, nr. 50.
- CORRENS, C. W., 1940. Die chemische Verwitterung der Silikate. – *Die Naturwissenschaften*, bd. 28, pp. 369–376.
- CORRENS, C. W., 1962. Über die chemische Verwitterung von Feldspäten. – *Norsk Geol. Tidsskr.* bd. 42, 272–280.
- CORRENS, C. W., 1962. Beobachtungen über die Bildung und Umbildung von Tonmineralen bei der Zersetzung von Basalten. – *Genèse et synthèse des argiles*. Coll. Int. du CNRS, Paris.
- CHARLOT, G., 1957. L'analyse qualitative et les reactions en solution. – Masson, Paris.
- DEKIMPE, C. & M. C. GASTUCHE, 1960. Synthesis of clay minerals at ordinary temperature and pressure. – 7th Int. Congr. Soil Sc. Trans. vol. IV, pp. 512–522.
- DEKIMPE, C., M. C. GASTUCHE & G. W. BRINDLEY, 1961. Ionic coordination in aluminosilicic gels in relation to clay mineral formation. – *Am. Min.* vol. 46, pp. 1370–1381.
- EVANS, R. C., 1964. An introduction to crystal chemistry. – 2nd. ed. Cambridge Univ. Press.
- EXLEY, C. S., 1958. Magmatic differentiation and alteration in the St. Austell granite. – *Quart. J. Geol. Soc. London*. vol. 114, pp. 197–230.
- FREDERICKSON, A. F., 1951. Mechanism of weathering. – *Bull. Geol. Soc. Am.* vol. 62, pp. 221–232.
- GARRELS, R. M. & P. HOWARD, 1959. Reactions of feldspar and mica with water at low temperatures and pressure. – *Clay and clay minerals*, vol. 6, pp. 68–88.
- GASTUCHE, M. C. & A. HERBILLON, 1962. Étude des gels d'alumine: cristallisation en milieu déionisé. – *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, pp. 1404–1412.
- GRAFF-PETERSEN, P., 1961. Lermineralogien i de limnisk jurasedimenter på Bornholm. Diss. – København.
- GRAFF-PETERSEN, P. & J. BONDAM, 1963. Hasle Klinkerfabrik clay pit and Rabekke clay pit. – Exc. guide CIPEA-meeting, Stockholm, 1963.
- GRIM, R. E., 1953. *Clay Mineralogy*. – McGraw-Hill Publ. Co. London.
- GRY, H., 1956. Wealdenaflejringerne på Bornholm, deres stratigrafi og tektonik. – Medd. Dansk Geol. For., bd. 13, pp. 134–141.
- GRY, H., 1960. Geology of Bornholm. – Guide to exc. A45, C46, XXI Int. Geol. Congr. Copenhagen 1960.
- HARRASSOWITZ, H., 1926. Laterit. – *Fortschr. Geol. u. Pal.*, bd. IV.
- ILER, R. K., 1955. Colloid chemistry of silica and silicates. – Cornell Univ. Press.
- JØRGENSEN, P. & I. TH. ROSENQVIST, 1963. – Replacement and bonding conditions for alkali ions and hydrogen in dioctahedral and trioctahedral micas. – *Norsk Geol. Tidsskr.*, bd. 43, pp. 497–536.
- KEELING, P. S., 1961. Geochemistry of the common clay minerals. – *Trans. Brit. Cer. Soc.*, vol. 60, pp. 678–689.
- KELLER, W. D., 1962. The principles of chemical weathering. – Lucas Bross. Publ. Columbia. Miss.
- KELLER, W. D., 1963. Hydrothermal kaolinization (endellitization) of volcanic glass. – *Clay and clay minerals*, vol. 10, pp. 333–343.
- KERSEN, J. F. VAN, 1955. Bauxite deposits in Suriname and Demerara (British Guiana). – *Leidse Geol. Mededelingen*, t. 21, pp. 247–375.

- KRAUSKOPF, K. B., 1959. The geochemistry of silica in sedimentary environments. – *Silica in sediments*, SEPM Spec. Publ. 7, pp. 4–20.
- LARSEN, G., 1955. Nye boringer i Nexø-sandstenen ved Åkirkeby. – *Medd. Dansk Geol. For.*, bd. 13, pp. 15–30.
- MUNCK, S. & A. NOE-NYGAARD, 1942. Chemical analyses of igneous and metamorphic rocks of Denmark, the Faeroes and Greenland. – *Danmarks Geol. Unders.* II. række, nr. 68.
- PEDRO, G., 1964. Contribution a l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines. – *Ann. Agron.*, t. 15, pp. 85–191, 243–333, 343–456.
- ROLLER, P. S. & G. ERVIN, 1940. Ionization of silicic acid. – *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, pp. 468–472.
- SIFFERT, B., 1962. Quelques reactions de la silice en solution: la formation des argiles. – *Mem. Serv. Carte Geol. d'Alsace et de Lorraine*, no. 21.
- SIGVALDSON, GUDMUNDUR, 1959. Mineralogische Untersuchungen über Gesteinszersetzung usw. – *Beitr. Min. u. Petr.*, bd. 6, pp. 405–426.
- SMITH, E. D., 1958. Methods for rapid analysis of silicate materials. – Internal report, HK & C.
- TAMM, O., 1930. Experimentelle Studien über die Verwitterung und Tonbildung von Feldspäten. – *Chemie der Erde*, bd. 4, pp. 420–430.
- TCHOUBAR, C. & A. OBERLIN, 1963. Altération de l'albite par action de l'eau. Étude en microscopie et microdiffraction électroniques de la précipitation et d'évolution des fibres de boehmite formée. – *Journal de Microscopie*, t. 2, pp. 415–432.
- WARSHAW, C. & R. ROY, 1961. Classification and a scheme for the identification of layer silicates. – *Bull. Geol. Soc. Am.*, vol. 72, pp. 1455–1492.
- WINCHELL, A. N., 1951. *Elements of optical mineralogy. Part II: Description of minerals.* 4th ed. – John Wiley & Sons, New York.
- WOLLAST, R., 1961. Aspect chimique du mode de formation des bauxites dans le Bas-Congo. – *Acad. Roy. Sci. d'outre-Mer, Bruxelles. Nouv. Serie VII*, 1961-3, pp. 468–489.
- WOLLAST, R., 1963. Aspect chimique du mode de formation des bauxites dans le Bas-Congo. – *Acad. Roy. Sci. d'outre-Mer, Bruxelles. Bull. des Séances*, 1963-2, pp. 392–412.