

## ERIONIT AUS MONTECCHIO MAGGIORE (VICENZA), STRUKTURVERFEINERUNG UND CHEMISMUS

GIESTER, G.\*, BRANDSTÄTTER, F.\*\* & SOVILLA, S.\*\*\*

\* Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, Althanstr. 14, A-1090 Wien

\*\* Naturhistorisches Museum, Mineralogisch-Petrographische Abteilung, Burgring 7, A-1010 Wien

\*\*\* Via Nicolò Boldrini 41, I-36100 Vicenza

Das Stadtgebiet von Montecchio Maggiore (ca. 12 km westlich von Vicenza gelegen) zählt zu den klassischen Zeolithfundstellen in Italien (BOSCARDIN & SOVILLA, 1988). Die Zeolithe treten dort vorwiegend in Blasen Hohlräumen pyroklastischer Vulkanite auf, die im Oligozän abgelagert wurden. Einer der Autoren (S. S.) – ein profunder Kenner der Zeolithminerale von Montecchio Maggiore – fand beim Bearbeiten von Material dieser Fundstelle ein zunächst unbekanntes, in weißlichen Fasern auftretendes Mineral, das in seiner morphologischen Entwicklung keinem bislang aus Montecchio Maggiore beschriebenen Zeolithmineral (u. a. auch nicht Erionit) entsprach. Die aus Einkristall-Röntgenbeugungsexperimenten (Vierkreisdiffraktometer, Mo K $\alpha$ -Strahlung, 14004 gemessene Reflexe bis max. 60° 2 $\theta$ , 1303 unabhängige Reflexe, davon 945 mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ ) ermittelten Daten (Raumgruppe P6 $_3$ /mmc, a = 13.265(2) Å, c = 15.102(3) Å, V = 2301.3Å $^3$ ) sowie die anschließende Kristallstrukturbestimmung belegten hingegen eindeutig das Vorliegen von Erionit. Ausgehend von bekannten Modellen des Gerüsts sowie der Kanalfüllungen (GARD & TATE, 1973; SCHLENKER et al, 1977) konnte die Atomanordnung zufriedenstellend verfeinert werden (Programm: SHELXL-96; R1 = 0.046, wR2 = 0.15).

Zur chemischen Analyse (mittels EDS und EMS; siehe Tabelle 1). wurde zuerst ein Streupräparat (Anschnitt) am Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. REM-Aufnahmen im BSE-Modus ergaben, daß die ausgewählten Kristalle chemisch homogen und frei von Einschlüssen waren. Entsprechend der EMS-Analyse und unter der Annahme, daß der (auf 100%) fehlende Gewichtsanteil dem H $_2$ O Gehalt entspricht, erhält man die Pauschalformel (Na,K) $_{5.9}$ Ca $_{1.0}$ [Al $_{9.0}$ Si $_{27.3}$ O $_{72}$ ].23.5H $_2$ O. Der aus der allgemeinen Zeolithformel abgeleitete »Fehler E%« in der Ladungsbilanz (GOTTARDI & GALLI, 1985) ergibt für die vorliegende Analyse den Wert E% = +13. Diese Abweichung könnte durch (1) analytisch nicht erfaßte Gehalte an Kationen und/oder (2) Verfälschung der EMS-Analyse durch teilweise Zersetzung der Probe während der Messung bedingt sein. Vergleicht man den Chemismus dieses Erionits von Montecchio Maggiore mit jenen von Erioniten anderer Lokalitäten (siehe z.B. in GOTTARDI & GALLI, 1985), so erkennt man zwei Besonderheiten. Der von uns untersuchte Erionit ist (1) praktisch Mg-frei und weist (2) hohe Alkali-Gehalte auf mit Na/K (atomar)  $\approx 1$ .

Die Kristallstruktur des Erionits ist durch 6-er Ringe der Stapelfolge AABAAC gekennzeichnet (siehe GOTTARDI & GALLI, 1985; MEIER & OLSON, 1992) und weist drei Typen von Hohlräumen auf: Doppelsechseringe, Cancrinit- sowie Erionitkäfige. Die beiden Tetraederpositionen des Gerüsts (Tab. 2) besitzen mittlere T–O Bindungslängen von 1.634 und 1.635 Å auf ohne Hinweis auf eine Si/Al Ordnung. Die Kaliumatome be-

finden sich bevorzugt im Cancrinitkäfig, die Calcium- sowie Natriumatome sind auf mehrere, teilbesetzte Positionen innerhalb des Erionitkäfigs verteilt. Eine Reihe von peaks der abschließenden Differenzfouriersynthese lassen sich unter Berücksichtigung der lokalen Geometrie stark ungeordneten Wassermolekülen zuordnen. Der Wassergehalt (23.5 H<sub>2</sub>O pro Formeleinheit gemäß der EMS-Analyse) konnte aufgrund der geringen Probenmenge bislang nicht genau bestimmt werden.

	a	b	c				
SiO <sub>2</sub>	57.3	58.3	27.26	K-O2(6x)	2.933(3)	M-W1(2x)	2.42(2)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.7	16.3	8.98	K-O3(6x)	3.382(3)	M-O5(3x)	2.348(4)
FeO	<0.2	0.07	0.03			M-O6(3x)	2.885(5)
MgO	<0.2	0.03	0.02	T1-O1	1.633(2)	T2-O1(2x)	1.642(2)
CaO	2.4	1.95	0.98	T1-O2	1.640(1)	T2-O5	1.637(2)
Na <sub>2</sub> O	3.2	3.2	2.91	T1-O3	1.634(1)	T2-O6	1.622(1)
K <sub>2</sub> O	5.4	5.1	3.04	T1-O4	1.628(1)		
Summe	85.0	84.95	43.22	<T1-O>	1.634	<T2-O>	1.635

Tabelle 1:  
Chemische Zusammensetzung des Erionits von Montecchio Maggiore (in Gew.-%). a) EDS-Analyse, normiert auf Gesamtsumme = 85 Gew.-%; b) EMS-Analyse, Durchschnitt von 4 Einzelmessungen; c) Zahl der Kationen pro 72 Sauerstoffatome (EMS-Analyse).

Tabelle 2:  
Ausgewählte interatomare Abstände [Å] im Erionit. Die K-Position ist vollständig besetzt, die M-Positionen (M = Na, Ca) nur partiell. Für die am besten belegte M-Punktlage (innerhalb des Sechser-rings zwischen den einzelnen Cancrinitkäfigen) sind die M–O Abstände angeführt.

BOSCARDIN, M., SOVILLA, S. (1988): Il Giacimento mineralogico di S. Pietro in Montecchi Maggiore (Vicenza), 93 Seiten, Publikation d. Museo Civico »G. Zannato«.

GARD, J. A., TATE, J. M. (1973): Proc. 3rd IZC, Recent Progress Reports. Leuven UP. 94.

GOTTARDI, G, GALLI, E. (1985): Natural Zeolithes. - Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 409 Seiten.

MEIER, W. M., OLSON, D.H. (1992): Atlas of zeolite structure types. Butterworth-Heinemann Verlag, London Boston Singapore Sydney Toronto Wellington

SCHLENKER, J. L., PLUTH, J. J., SMITH, J. V. (1977): Dehydrated natural erionite with stacking faults of the offretite type. Acta Cryst B33, 3265-3268.