

**DIE VERFEINERUNG DER KRISTALLSTRUKTUR VON
LANSFORDIT, $Mg(CO_3) \cdot 5H_2O$
AUS DEM STEINBRUCH GULSEN BEI KRAUBATH, STEIERMARK**

von

F. Walter¹, K. Ettinger¹, K. Mereiter² & J. Taucher³

MinPet 98

¹Institut für Mineralogie-Kristallographie und Petrologie
Universität Graz, Universitätsplatz 2, A-8010 Graz

²Institut für Mineralogie, Kristallographie & Strukturchemie
Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien

³Referat für Mineralogie, Steiermärkisches Landesmuseum Joanneum
Raubergasse 10, A-8010 Graz

Lansfordit wurde erstmals von GENTH (1888) aus der Anthrazit-Grube zu Lansford bei Tamaqua in Schuylkill County, Pennsylvania, USA, beschrieben. Die vorgeschlagene Formel für Lansfordit mit $3MgCO_2 \cdot Mg(OH)_2 + 21H_2O$ wurde später von LEITMEIER (1910) zu $Mg(CO_3) \cdot 5H_2O$, monoklin, korrigiert. Dabei beschreibt er das Auftreten von Lansfordit in den Absätzen des Mineralwassers von Rohitsch-Sauerbrunn. Ein weiteres wasserhältiges Mg-Karbonat mit der Zusammensetzung $Mg(CO_3) \cdot 3H_2O$ wurde von GENTH & PENFIELD (1890) mit Nesquehonit benannt, der auch als Entwässerungsprodukt nach Lansfordit auftritt. LEITMEIER (1910) nennt als Bildungstemperaturen für Lansfordit 0°C bis ca. 6°C, über 10°C ist nur mehr Nesquehonit stabil. HILL et al. (1982) beschreiben die Synthese von Lansfordit aus gesättigten Mg-Bikarbonatlösungen unter 10°C sowie dessen langsame Entwässerung zu Nesquehonit bei Zimmertemperatur.

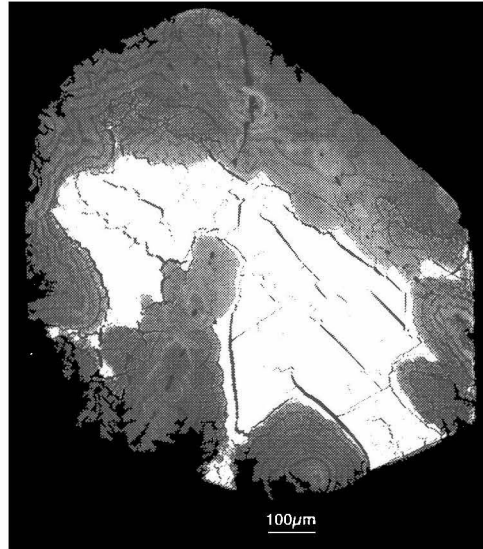
Aus dem Serpentinegebiet von Kraubath sind Lansfordit und Nesquehonit schon lange bekannt. So beschreibt MEIXNER (1950 und 1953) beide Minerale in Form von weißen, mehrere mm starken Krusten auf Ulmen und Firsten alter Stollen, die am Mitterberg im Sommergraben, südöstlich von Kraubath, auf Chromit vorgetrieben wurden. Lansfordit bildet dabei gedrungene prismatische Kriställchen, die teilweise in faserigen Nesquehonit umgewandelt wurden.

Aus dem Steinbruch Gulsen bei Kraubath beschreiben TAUCHER & HOLLERER (1996) farblos bis weiße Kristalle auf Kluftflächen von Serpentin. Die 1 - 3 mm großen Kristalle sind morphologisch gut begrenzt und zeigen im BSE-Bild (Abb.1) homogene Bereiche mit deutlichen Spaltrissen (weiß) und rhythmisch-zonare Partien (Grautöne), welche die homogenen Bereiche von außen her verdrängen.

Pulverdiffraktometeraufnahmen dieser Kristalle ergaben ein Gemenge aus Giorgiosit, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (?), Nesquehonit und Lansfordit. Im BSE-Bild können Minerale über die mittlere Ordnungszahl ihrer Zusammensetzung, umgesetzt in Graustufen, unterschieden werden. Die Interpretation in TAUCHER & HOLLERER (1996) lautete: Die weiße Phase ist das Mineral mit der höchsten mittleren Ordnungszahl (Giorgiosit) und die rhythmisch-zonaren Partien (grau) sind ein Gemenge von Nesquehonit und Lansfordit.

Abb. 1

BSE-Bild von Lansfordit, teilweise umgewandelt in Nesquehonit und Giorgiosit.



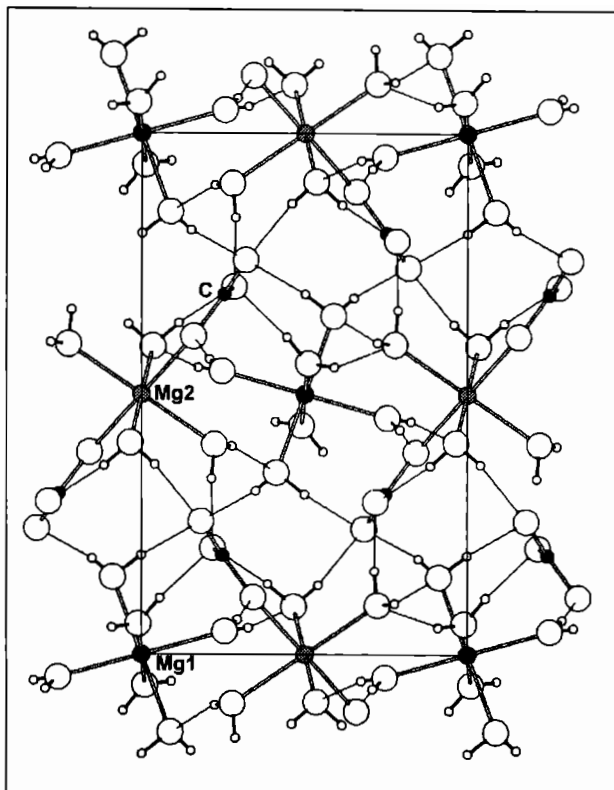
Im Gegensatz dazu stehen Ergebnisse dieser Arbeit: Die im BSE-Bild (Abb. 1) weiß erscheinende Phase war vor der REM-Untersuchung unter dem Polarisationsmikroskop als farblos durchsichtiges, homogen auslöschendes Mineral erkennbar, Röntgenpulveraufnahmen ergaben dafür Lansfordit. Im Rasterelektronenmikroskop ist eine fortschreitende Entwässerungsreaktion von Lansfordit, gekoppelt mit zunehmender Rissbildung, während der Messungen zu beobachten. Die Mg-Gehalte nehmen stetig zu, sodaß mit dieser Methode der Chemismus für Lansfordit nicht korrekt ermittelt werden kann. So sind auch die Analyseergebnisse in TAUCHER & HOLLERER (1996) für die weiße Phase des BSE-Bildes im Zentrum des Kristalls auf eine Entwässerung des Lansfordits (MgO ca. 40 Gew.% statt 23.11 für theoretischen Lansfordit) zurückzuführen.

Weiters ist auch die Morphologie von Nesquehonit und Giorgiosit, beide mit faserigem Habitus, deutlich unterschiedlich zur blockigen Ausbildung der Lansforditkristalle (vgl. HILL et al., 1982 bzw. FRIEDEL, 1975).

Zur weiteren Bestätigung obiger Ergebnisse wurde mit glasklaren Bruchstücken der Lansforditkristalle, die vor ihrer teilweisen Umwandlung zu Nesquehonit und Giorgiosit homogene Einkristalle waren (Abb. 1), eine Kristallstrukturuntersuchung durchgeführt. Ein $0.33 \times 0.22 \times 0.2$ mm großes, klares Bruchstück wurde am Siemens SMART CCD-System der TU Wien mit $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) gemessen. Die Parameter der monoklinen Zelle sind: $a = 7.348(1) \text{ \AA}$, $b = 7.626(1) \text{ \AA}$, $c = 12.473(2) \text{ \AA}$, $\beta = 101.75(1)^\circ$ 13810 Reflexe mit $2\theta < 60.15^\circ$ wurden mit ω -Scan Frames ($\Delta\omega = 0.3^\circ$) gemessen und für LP und Absorption korrigiert. Über die systematischen Auslöschungen konnte $P2_1/c$ als Raumgruppe und 2150 unabhängige Reflexe mit $R_{(\text{int})} = 0.048$, $R(\text{sigma}) = 0.026$ ermittelt werden.

Die Kristallstruktur des synthetischen Lansfordits wurde von LIU et al. (1990) bestimmt, dessen Atomparameter als Startwerte dieser Verfeinerung mit dem Programm SHELXL-97 (SHELDRICK, 1997) dienten. Die Verfeinerung der Positionen für Mg, C, O und H ergab, bei $R1 = 0.021$ für 1662 $F_o > 4\text{sigma}(F_o)$ und $wR2 = 0.051$ für alle Reflexe mit $\text{Goof} = S = 0.978$, nur geringfügige Unterschiede verglichen mit den Parametern für synthetischen Lansfordit.

In der Kristallstruktur von Lansfordit ($Z=4$) sind zwei unterschiedliche Positionen für Mg, jedoch nur eine für den Kohlenstoff der Karbonatgruppe vorhanden. Die 3 Sauerstoffe der Karbonatgruppe sowie die 5 Sauerstoffe der Wassermoleküle liegen wie der Kohlenstoff auf allgemeinen Punktlagen. Dabei treten zwei charakteristische Bauelemente auf (Abb. 2):



- 1.) Das Magnesium in $(0,0,0)$ ist oktaedrisch von 6 Wassermolekülen umgeben, die jeweils über Wasserstoff-Brückenbindungen mit dem zweiten Bauelement verknüpft sind.
- 2.) Das Magnesium in $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ist mit 4 Wassermolekülen und 2CO_3 -Gruppen oktaedrisch koordiniert, wobei sich die beiden symmetrieabhängigen, endständigen CO_3 -Gruppen fast koplanar diametral gegenüberstehen. Die beiden endständigen Sauerstoffe der CO_3 -Gruppe besitzen eine annähernd tetraedrische Koordination (eine C–O Bindung und 3 Wasserstoffbrücken). Der dritte Sauerstoff hat eine 3-er Koordination durch eine zusätzliche Wasserstoffbrücke.

Abb. 2
Kristallstruktur von Lansfordit,
Blickrichtung [100]

Die C–O Bindungslängen betragen 1.279(1), 1.281(1) und 1.292(1) Å, die O–C–O Winkel 120.35(6)°, 119.97(6)° und 119.68(6)° und liegen mit ihren Beträgen nahe den jeweiligen häufigsten Werten der in ZEMANN (1981) zusammengestellten Histogramme für die CO_3 -Gruppe. Die mittleren Mg–O Abstände der beiden unterschiedlichen Positionen sind nahezu gleich mit 2.071 Å ($\text{Mg}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und 2.086 Å ($\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), die Oktaederwinkel fast ideal.

Im Gegensatz zur Struktur von Lansfordit sind die Mg- und Karbonationen im Nesquehonit zu einem eindimensionalen Band entlang [010] verknüpft, welches auch die Faserachse der Kristallmorphologie darstellt. Außerdem ist wegen der Kantenverknüpfung des Mg-Oktaeders mit der Karbonatgruppe eine starke Verzerrung in den Winkeln der beiden Polyeder vorhanden (STEPHAN & MacGILLAVRY, 1972). Für Georgiosit wurde bisher noch keine Strukturbestimmung veröffentlicht.

Literatur

- FRIEDEL, B. (1975): Synthetischer Giorgiosit.- N.Jb.Mineral.Mh., H.5, 196-208
- GENTH, F.A. (1888): Lansfordit, ein neues Mineral - Z.Krist., 14, 255-256
- GENTH, F.A. & PENFIELD, S.L. (1890): XXXVII. Ueber Lansfordit, Nesquehonit (ein neues Mineral) und Pseudomorphosen von Nesquehonit nach Lansfordit. - Z. Krist., 17, 561-577.
- HILL, R.J., CANTERFORD, J.H. & MOYLE, F.J. (1982): New data for lansfordite. - Min. Mag., 46, 453-457.
- LEITMEIER, H. (1910): IX. Die Absätze des Mineralwassers von Rohitsch-Sauerbrunn in Steiermark. Z.Krist., 47, 104-123.
- LIU, B.N., ZHOU, X.T., CUI, X.S. & TANG, J.G. (1990): Synthesis of lansfordite $Mg(CO_3) \cdot 5H_2O$ and its crystal structure investigation. nsfordit. - Science in China, 33, N.11, 1350-1356.
- MEIXNER, H. (1950): Neue Mineralvorkommen aus den Ostalpen. 8. Lansfordit und Nesquehonit aus dem Serpentinegebiet von Kraubat, Obersteiermark. - Heidelberger Beitr.Min.Petr. 2, 204-205.
- MEIXNER, H. (1953): Die Minerale aus dem Dunitserpentinit von Kraubath (Steiermark).- Mitt.Abt.Min.Landesmuseum Joanneum, H.1, 21-23.
- SHELDRICK, G.M. (1997): SHELXL-97, a program for crystal structure refinement, University of Göttingen.
- STEPHAN, G.W. & MacGILLAVRY, C.H. (1972): The Crystal Structure of Nesquehonite, $Mg(CO_3) \cdot 3H_2O$.- Acta Cryst., B28, 1031-1033.
- TAUCHER, J. & HOLLERER, C.E. (1996): Giorgiosit mit Lansfordit und Nesquehonit vom Steinbruch Gulsen bei Kraubath, Steiermark, Österreich.- Matrixx, 5, 13-19.
- ZEMANN, J. (1981): Zur Stereochemie der Karbonate. - Fortschr.Mineral., 59, 95-116.