

DIE KRISTALLSTRUKTURVERFEINERUNG EINES FAST ALKALIFREIEN MINERALS  
DER OSUMILITHGRUPPE:  $K_{<0.1}(Fe,Mg)_2(Mg,Fe)_3[Si_{12}O_{30}]$

von

**F. Walter & K. Ettinger**

Institut für Mineralogie und Petrologie  
Karl-Franzens-Universität Graz, Universitätsplatz 2, A-8010 Graz

Die Kristallstruktur von Mineralen der Osumilithgruppe mit der allgemeinen Formel  $CB_2A_2T_2T_1_{12}O_{30}$  ist durch Doppelsechseringe von  $(Si,Al)O_4$ -Tetraedern (T1) geprägt. Diese Doppelringe sind entlang c gestapelt und werden durch T2-Tetraeder und A-Oktaeder miteinander verknüpft. In die durch die Doppelringe gebildeten Kanäle parallel c können große Alkali- bzw. Erdalkali-Kationen eintreten (C). Die Position B, meist mit Na besetzt, liegt zwischen zwei A-Oktaedern parallel zur c-Achse [1]. Die Alkaligehalte von Mineralen der Osumilithgruppe reichen von  $Na+K = 4$  (in der Formeleinheit) für Eifelit, über  $Na+K = 2$  für Roedderit, Merrihueit etc., bis  $Na+K = 1$  für Chayesit. Alkalifreie Minerale dieser Gruppe wurden bisher nicht beschrieben, von einer synthetischen alkalifreien Phase mit Osumilithstruktur liegt eine Strukturverfeinerung vor [2].

Aus Vulkaniten des steirisch-burgenländischen Vulkangebotes konnten bisher folgende Minerale der Osumilithgruppe nachgewiesen werden: Osumilith, Merrihueit, Roedderit und Chayesit. Diese meist hypidiomorphen, gelb bis dunkelblau gefärbten, kurzprismatischen hexagonalen Kristalle treten in kleinen Blasenhöhlräumen als Reaktionsprodukte von basaltischem Magma und Si-reichen Xenolithen auf.

Aus einem Xenolith vom Stradner Kogel südlich Bad Gleichenberg, Steiermark wurde über ein nahezu alkalifreies Mineral der Osumilithgruppe berichtet [3]. Zur Klärung der Kationenbesetzung wurde an diesem Mineral eine Kristallstrukturuntersuchung durchgeführt. Ein  $0.16 \times 0.16 \times 0.07$  mm großer Kristall wurde am STOE-Vierkreisdiffraktometer (Institut für Chemie, Universität Graz) mit  $MoK\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) gemessen. Die Parameter der hexagonalen Zelle sind  $a = 10.050(1) \text{ \AA}$  und  $c = 14.338(2) \text{ \AA}$ . 3237 Reflexe mit  $2\theta < 51.8^\circ$  wurden mit  $\omega$ -scan ( $\Delta\omega = 0.8^\circ$ ) gemessen und für LP korrigiert. Über die systematischen Auslöschungen konnten P6/mcc als Raumgruppe und 428 unabhängige Reflexe mit  $R(int) = 0.083$ ,  $R(\sigma) = 0.044$  ermittelt werden.

Als Startparameter der Koordinaten für die Positionen T1, T2 und A wurden jene des synthetischen MAS-Osumiliths [2] verwendet, entsprechend der chemischen Analyse [3] wurden T1 mit Silizium und T2 und A mit Magnesium und Eisen besetzt. Der geringe Mn- und Zn-Gehalt wurden als Fe berücksichtigt.

Die Verfeinerung mit dem Programm SHELX-97 [4] ergab eine Mg-Fe-Verteilung der Besetzung in T2 mit 38 % Fe und in A mit 65 % Fe. Über die anschließende Differenzfourieranalyse konnte nur für die Position C (0, 0, .25) ein schwacher Peak nachgewiesen werden. Die Verfeinerung der Besetzung mit Kalium in C ergab rd. 5 % K und 95 % Leerstelle. Die Position B für Natrium ist unbesetzt. Die chemische Analyse [3] für Na weist Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze auf und bestätigt obiges Ergebnis. Die Verfeinerung mit anisotropen thermischen Parametern resultierte in  $R1 = 0.028$  für  $350 F_o > 4\sigma(F_o)$  und  $wR2 = 0.053$  für alle Reflexe.

Die T1-O Abstände betragen 1.606 - 1.615 Å und weisen auf eine vollständige Besetzung mit Si hin [1]. Auch die Tetraederwinkel von 106.2 - 111.0° für O-T1-O belegen ein nur gering verzerrtes Tetraeder. Das die Doppelsechseringe vernetzende Tetraeder T2 ist dagegen extrem verzerrt: O-T2-O = 88.6 - 131.5° Der Abstand T2-O3 (4x) mit 1.932(2) Å wird durch die Mg und Fe-Besetzung dieses Tetraeders geprägt und liegt im Wertebereich für T2-O Abstände der Roedderit-Chayesit-Mischkristalle [5]. Der A-O3 Abstand (6x) mit 2.032(2) Å ist für ein MgO<sub>6</sub> Oktaeder zu kurz, sodaß hier der hohe Fe-Gehalt von 65 % in der Position A realistisch ist. Der wesentlichste Unterschied zu allen bisher bekannten Osumilith-Mineralen ist die hier nahezu leere Position C. Dies wird auch durch die Verlängerung der C-O Abstände belegt: C-O2 = 3.123(2) Å (12x) verglichen mit C-O2 Abständen in Roedderit-Chayesit von 3.062 - 3.066 Å [5]. Nur der synthetische MAS-Osumilith [2] zeigt mit der leeren Position C eine noch größere Distanz zu O2 mit 3.179(14) Å.

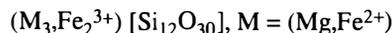
Ein weiterer Hinweis auf die Nichtbesetzung der Position C ist der Winkel O2-T1-O2 : Ist C besetzt, beobachtet man Winkel von 102.4 - 105.0° [2], bei Roedderit-Chayesit 104.4 - 104.6° [5]. Im nahezu alkalifreien Mineral der Osumilithgruppe vom Stradner Kogel liegt O2-T1-O2 bei 108.8(2)° und im MAS-Osumilith bei 110.9° Die kleinen Winkel kompensieren dabei den energetisch bevorzugten C-O Abstand, bei nichtbesetzter Position C wird dieser Winkel entspannt [2].

Aus der Kristallstrukturverfeinerung des Minerals der Osumilithgruppe vom Stradner Kogel kann folgende Formel angegeben werden:



Über den Wertigkeitsausgleich liegen 80 % des Eisens als Fe<sup>3+</sup> vor. Berechnungen der Bindungsstärken für die Positionen T2 und A liefern Hinweise für das Vorliegen von Fe in unterschiedlichen Wertigkeitsstufen. Die Oxidation von Fe<sup>2+</sup> zu Fe<sup>3+</sup> wird auch in der Kristallchemie der Roedderit-Chayesit-Mischreihe über die Beziehung  $(K,Na)+Fe^{2+} = \square+Fe^{3+}$  angegeben [5].

Der Chemismus des hier untersuchten Minerals der Osumilithgruppe würde somit nahezu einem neuen Endglied mit der Summenformel



entsprechen (Abb. 1).

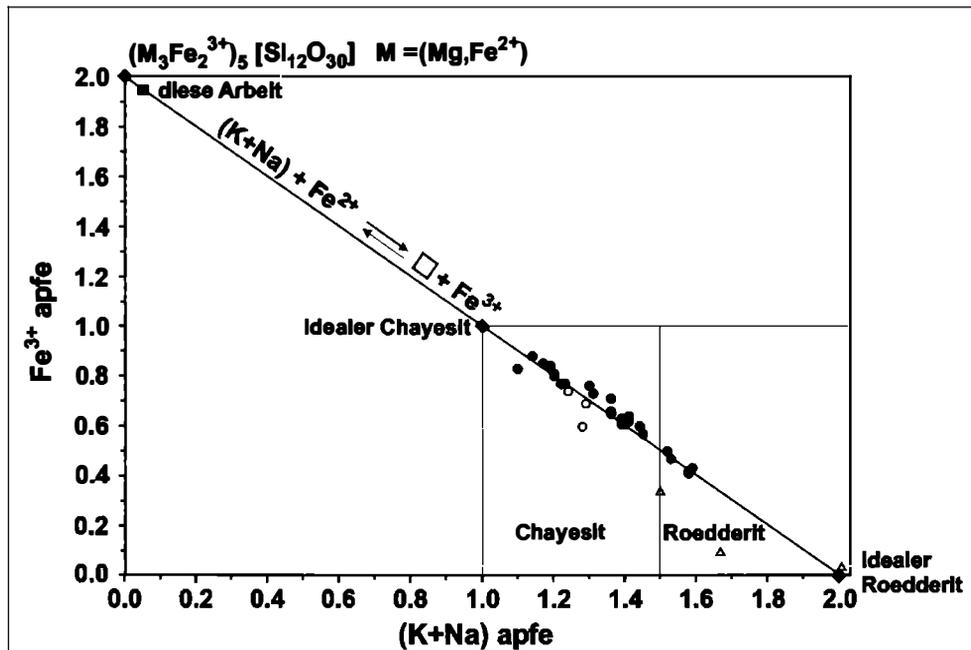


Abb. 1:  
Roedderit-Chayesit Mischreihe, modifiziert nach [5]

## Literatur

- [1] HAWTHORNE, F. C. et al. (1991): The crystal chemistry of the milarite-group minerals. - Am. Mineral. 76: 1836-1856.
- [2] WINTER, W. et al. (1995): Crystal structure refinement of synthetic osumilite-type phases:  $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}$ ,  $\text{SrMg}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}$  and  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_{11}\text{O}_{30}$ . - Eur. J. Mineral. 7, 277-286.
- [3] POSTL, W. et al. (2000): Über ein nahezu Alkali-freies Mineral der Osumilith-Gruppe aus dem Nephelinit-Steinbruch am Stradner Kogel bei Wilhelmsdorf, südlich Bad Gleichenberg, Steiermark, Österreich. - Joanea Min. 1: 53-64.
- [4] SHELDRIK, G. M. (1997): SHELX-97, program for crystal structure determination. - University of Göttingen, Germany.
- [5] ALIETTI, E. et al. (1994): The roedderite-chayesite series from Spanish lamproites: crystal-chemical characterization. - Mineral. Mag. 58: 655-662.