

**KRISTALLCHEMISCHE ÜBERLEGUNGEN ZUR BESETZUNG "NICHTTETRAEDRISCHER"  
KATIONENPOSITIONEN DURCH SILIZIUM IM STRUKTURTYP TURMALIN**

von

**A. Ertl<sup>1</sup>, B. Marler<sup>2</sup> & F. Pertlik<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institut für Mineralogie und Kristallographie  
Universität Wien, Geozentrum, Althanstrasse 14, A-1090 Wien

<sup>2</sup>Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik  
Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum

In den letzten Dezenien wurden eine Reihe von Turmalinanalysen mit Werten für SiO<sub>2</sub> veröffentlicht, die einer Anzahl > 6 an Si-Atomen pro Formeleinheit entsprechen. Die zur Diskussion stehenden Turmaline sind überwiegend einer Reihe Olenit - Schörl - Dravit zuzuordnen [1,2]. Während eine Substitution des Si durch B im Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub> - Ring in einem Al-reichen Turmalin nach der ersten experimentellen Belegung [3, 4] anhand von Strukturuntersuchungen an weiteren Individuen bestätigt wurde [5, 6], kann die Besetzung nichttetraedrisch koordinierter Kationenpositionen durch Si aufgrund fehlender experimenteller Beweise nur vermutet werden. Da sich derartige Substitutionen auch nur in engen Grenzen von wenigen Atomprozent bewegen können, erscheinen daher vorerst kristallchemische Überlegungen angebracht, um Vertreter für weitere Untersuchungen (z. B. SIMS - secondary ion mass spectrometry) möglichst effizient auswählen zu können. Ganz allgemein ist zu bemerken, daß Korrelationen zwischen dem Si-Gehalt der Turmaline und deren genetischen P-T-Bedingungen sowie dem Chemismus der Ausgangslithologien in groben Zügen nachweisbar sind [7].

Welche Atomlagen im Strukturtyp Turmalin könnte Si zusätzlich zur tetraedrisch vierkoordinierten Kationenposition, zumindest teilweise, besetzen und somit andere Elemente substituieren? In keiner der bis heute mit modernen Methoden an Turmalinen durchgeführten Strukturanalysen wurden neben den aus der Formel XY<sub>3</sub>Z<sub>6</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)(O,OH)<sub>3</sub>(OH,F) resultierenden Atompositionen weitere mögliche Positionen beschrieben. Da aufgrund des geringen Streuvermögens sämtlicher am Aufbau einer Turmalinstruktur beteiligter Elemente die Lagen der Wasserstoffatome neben den übrigen Atomlagen heute experimentell zweifelsfrei belegbar sind, scheint auch eine statistische Besetzung einer weiteren zusätzlichen Atomposition ausschließbar zu sein. "Überschüssiges Silizium" kann somit nur in eine der übrigen Kationenpositionen als Gastelement eintreten.

Ein Ersatz des planar dreikoordinierten Bors erscheint aufgrund der unterschiedlichen Elektronenkonfiguration der beiden Elemente höchst unwahrscheinlich. Desgleichen kann ein Ersatz der Elemente der neunkoordinierten X-Position wegen der Größe der mittleren < X-O > Abstände im Bereich von 2.67 Å bis 2.74 Å [1] kristallchemisch ausgeschlossen werden. Die vorliegende Diskussion soll sich daher auf zwei Atompositionen, Y und Z, beschränken.

Diese zwei, je oktaedrisch sechskoordinierten Atompositionen, Y und Z, unterscheiden sich prinzipiell durch die mittleren  $YO_6$ - und  $ZO_6$ -Abstände sowie durch die zugehörigen Volumina der Voronoi-Dirichlet-Polyeder. Die mittleren Abstände  $ZO_6 < 1.933 > \text{Å}$  sind deutlich kleiner als die  $YO_6$ -Abstände  $< 2.033 > \text{Å}$ , gleiches gilt für die oben erwähnten Volumina [1].

Die Substitution eines Kations an den Positionen Y oder Z durch Si-Atome bedarf jedoch noch weiterer kristallchemischer Überlegungen. Beide Positionen werden auch von O-Atomen koordiniert, die aufgrund von Bindungsstärkenberechnungen mögliche Donoratome für H-Brücken darstellen bzw. durch F-Atome ersetzt werden können. Für die Y-Position sind dies zwei, für die Z-Position ein koordinierendes Atom. Da die Substitution eines O-Atoms durch F in einem  $SiO_x$ -Polyeder in natürlich vorkommenden Verbindungen unwahrscheinlich erscheint, ergibt sich als Konsequenz: Si kann nur in Polyeder ohne koordinierendes F eintreten. Dies wird durch fluorarme bis fluorfreie Paragenesen begünstigt.

Die Substitution von Al in der Z-Position durch Si von mehr als 5 Atom % würde den mittleren  $ZO_6$ -Abstand in Al-reichen Turmalinen (Elbait - Liddicoatit - Olenit-Reihe) um ungefähr 2 % verkleinern. Das bedeutet, daß mittlere  $AlO_6$ -Abstände von  $< 1.90 > \text{Å}$  ein Hinweis auf eine Substitution des Al durch Si sein können.

In Tabelle 1 sind ausgewählte Parameter von fünf Turmalinstrukturen zusammengestellt, deren Volumina für die Voronoi-Dirichlet-Polyeder der Z-Position Werte  $< 7.1 \text{ Å}^3$  ergeben und die somit Anwärter für weitere Untersuchungen darstellen. Es sind dies Al-reiche Turmaline, unter denen sich allerdings auch Vertreter finden, in denen aufgrund borreicher Ausgangslithologien das Si in der Tetraederposition in geringem Ausmaß durch B ersetzt sein kann.

	1.)	2.)	3.)	4.)	5.)
a [Å]	15.967(2)	15.916(3)	15.875(3)	15.846(3)	15.838(1)
c [Å]	7.126(1)	7.130(1)	7.126(2)	7.119(1)	7.103(1)
V [Å <sup>3</sup> ]	1573.3	1564.2	1555.3	1548.1	1543.1
Y	$Fe^{2+}_{1.5}Al_{1.0}Mn^{2+}_{0.2}Li_{0.2}$	$Al_{1.5}Mn^{2+}_{0.9}Li_{0.4}\square_{0.2}$	$Al_{1.6}Li_{1.4}$	$Al_{1.3}Li_{1.0}Mn^{2+}_{0.4}$	$Al_{1.6}Li_{1.2}Mn^{2+}_{0.2}$
$V_Y$ [Å <sup>3</sup> ]	8.846	8.747	8.625	7.992	8.435
Z	$Al_{1.9}Fe^{2+}_{0.1}$	$Al_{6.0}$	$Al_{6.0}$	$Al_{6.0}$	$Al_{6.0}$
$V_Z$ [Å <sup>3</sup> ]	7.066	7.067	7.062	7.031	7.021
T	$Si_{6.0}$	$Si_{6.0}$	$Si_{6.0}$	$Si_{6.0}$	$Si_{6.0}$
$V_T$ [Å <sup>3</sup> ]	7.177	7.217	7.236	7.172	7.168
	1.) Schörl, [11]		4.) Olenit - Elbait, [8]		
	2.) Olenit (mit Mangan), [10]		5.) Olenit - Elbait, [9]		
	3.) Olenit - Elbait, [12]				

**Tabelle 1**

Gitterkonstanten (Standardabweichungen in Klammern), Volumina der Elementarzellen und individuelle Besetzungen der Kationpositionen Y, Z (=Oktaeder) und T (=Tetraeder) von Al-reichen Turmalinen aus der Literatur. Weiters sind die Volumina der Voronoi-Dirichlet Polyeder für diese Positionen angeführt.

## Literatur

- [1] ZANG, J.W. (1994): Zur Kristallchemie der Turmaline. - Dissertation. Universität Mainz.
- [2] DYAR, M. D., TAYLOR, M. E., LUTZ, T. M., FRANCIS, C. A., GUIDOTTI, C. V & WISE, M. (1998): Inclusive chemical characterization of tourmaline: Mössbauer study of Fe valence and site occupancy. - Amer. Mineral. 83, 848-864.
- [3] ERTL, A., PERTLIK, F. & BERNHARDT, H. J. (1997): Investigations on olenite with excess boron from the Koralpe, Styria, Austria. - Österr. Akad. Wiss. Math.- naturw. Kl., Anzeiger 134, 3-10.
- [4] ERTL, A. & PERTLIK, F. (1999): Replacement of silicon in tourmaline- and mica-type structures. - Bull. Soc. Franç. Min. Crist. 11, 115.
- [5] TAGG, S. L., CHO, H., DYAR, M. D. & GREW, E. S. (1999): Tetrahedral boron in naturally occurring tourmaline. - Amer. Mineral. 84, 1451-1455.
- [6] HUGHES, J. M., ERTL, A., DYAR, M. D., GREW, E. S., SHEARER, C. K., YATES, M. G. & GUIDOTTI, C. V (2000): Tetrahedrally coordinated boron in a tourmaline: boron-rich olenite from Stoffhütte, Koralpe, Austria. - Canad. Mineral. 38, 861-868.
- [7] SCHUSTER, R. (persönliche Mitteilung).
- [8] GRICE, J. D. & SCOTT ERIC, T. (1993): Ordering of Fe and Mg in the tourmaline crystal structure: the correct formula. - N. Jb. Miner., Abh. 165, 245-266.
- [9] DONNAY, G. & BARTON, R. Jr. (1972): Refinement of the crystal structure of elbaite and the mechanism of tourmaline solid solution. - Tschermaks Min. Petr. Mitt. 18, 273-286.
- [10] NUBER, B. & SCHMETZER, K. (1984): Structural refinement of tsilaisite (manganese tourmaline). - N. Jb. Miner. Mh. 301-304.
- [11] MACDONALD, D. J., HAWTHORNE, F. C. & GRICE, J. D. (1993): Foitite,  $\square[\text{Fe}_2^{2+}(\text{Al,Fe}^{3+})]\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$ , a new alkali-deficient tourmaline: description and crystal structure. - Amer. Mineral. 78, 1299-1303.
- [12] NUBER, B. & SCHMETZER, K. (1981): Strukturverfeinerung von Liddicoatit. - N. Jb. Miner. Mh. 215-219.