

III. WISSENSCHAFTLICHE ABHANDLUNGEN

Aus dem Institut für Mineralogie-Kristallographie und Petrologie
der Karl-Franzens-Universität Graz
und
aus dem Institut für Technische Geologie und Angewandte Mineralogie
der Technischen Universität Graz

Thaumasit von Klöch, Oststeiermark: Röntgendaten, chemische Analyse und optische Konstanten

Von Haymo HERITSCH
Mit einem Beitrag von Kurt KLIMA
Mit 1 Abbildung und 4 Tabellen im Text
Eingelangt am 19. Jänner 1988

Inhalt: Aus Guinier-Aufnahmen von Thaumasit aus dem Basanit-Steinbruch in Klöch, Oststeiermark, errechnen sich die Gitterkonstanten mit $a = 11,064(2) \text{ \AA}$ und $c = 10,454(4) \text{ \AA}$ sowie $V = 1117,9(5) \text{ \AA}^3$. Aus der chemischen Analyse und aus dem thermischen Verhalten folgt die chemische Formel



also praktisch die theoretische Zusammensetzung



Die optischen Konstanten sind

$$\varepsilon = 1,475(2) \text{ und } \omega = 1,509(2).$$

Über den Basanitsteinbruch und seine Stellung im Rahmen des basaltischen Vulkanismus der Oststeiermark orientiert z. B. HERITSCH 1963, 1976.

Die letzte Zusammenstellung, mit Literaturangaben, über die Mineralien des Basalt-Bruches in Klöch findet sich bei POSTL & WALTER 1983.

HERITSCH 1968 und dann POSTL & WALTER 1983 haben darauf hingewiesen, daß an in Nephelinbasanit eingeschlossenen Kalkgeröllen (oder auch Marmorbruchstücken) sich eine bemerkenswerte Paragenese von Ca-reichen, seltenen Mineralien, besonders Silikaten, entwickelt. Es handelt sich dabei um Thaumasit (PAULITSCH in MEIXNER 1956, HERITSCH 1968, PAULITSCH 1973, POSTL & WALTER 1983), Tobermorit (HERITSCH 1968), Rhodesit (HERITSCH 1968) und Ettringit (POSTL & WALTER 1983). Als interessanter Parallellfall ist die Mineralgesellschaft Thaumasit, Tobermorit und Rhodesit in Tuffen und

Basalten, teilweise in Fremdeinschlüssen, des Vorkommens Zeilberg in Unterfranken von JAKOB & MATOUSCHEK 1979 beschrieben worden.

Im folgenden wird eingehend über den Thaumasil von Klöch berichtet. Das Aussehen der etwa 2 mm langen und 1 mm dicken hexagonalen Säulen mit Basis bringt die Abb. 1. Die Stufe selbst, von der Abb. 1 ein Ausschnitt ist, stammt aus der Aufsammlung ZGAGA und wurde mir seinerzeit zur Bearbeitung zur Verfügung gestellt.

Guinier-Aufnahme und Gitterkonstanten von Thaumasil von Klöch

POSTL & WALTER 1983 geben ein Resultat einer Diffraktometeraufnahme mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und daraus berechnete Gitterkonstanten.

Für die vorliegende Untersuchung stand das Guinier-Diffraktometer des Institutes für Technische Geologie und Angewandte Mineralogie der Technischen Universität Graz mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung zur Verfügung. Die Indizierung der, auch mit Quarz geeichten, Aufnahmen erfolgt nach MINERAL POWDER DIFFRACTION FILE, DATA BOOK 1986. Die Gitterkonstanten sind dann daraus nach einem eigenen Least-squares-Programm errechnet. Die Tab. 1 enthält auch noch F_N , d. h. Figure of Merit, nach SMITH & SNYDER 1979. Die erreichbare Genauigkeit ist deutlich kleiner als bei Nephelin vom Steinberg (HERITSCH & KLIMA 1987), obwohl dieselbe apparative Einrichtung verwendet wurde. Es hängt dies ganz offenbar mit dem schlechteren Kristallisationszustand des vorliegenden Thaumasil zusammen, der eine entsprechende rechnerische Anpassung des Reflexmaximums schwierig macht, vgl. den Beitrag von K. Klima. Zum Vergleich wurde nach den Daten bei POSTL & WALTER 1983 hier berechnet $F_{22} = 34.2 (0.0134,48)$.

Die Tab. 2 bringt die errechneten Gitterkonstanten und ihre Standardabweichung im Vergleich mit dem Resultat anderer Autoren. Es fällt auf, daß sowohl die hier bestimmten Gitterkonstanten sowie die Werte von POSTL & WALTER 1983 für Thaumasil von Klöch deutlich höher sind als neuere Bestimmungen an Thaumasilen anderer Fundpunkte. Allerdings ist aus der Tab. 1 bei EDGE & TAYLOR 1971 zu ersehen, daß bei alten Bestimmungen, neben kleineren Werten, auch Werte wie für Thaumasil von Klöch

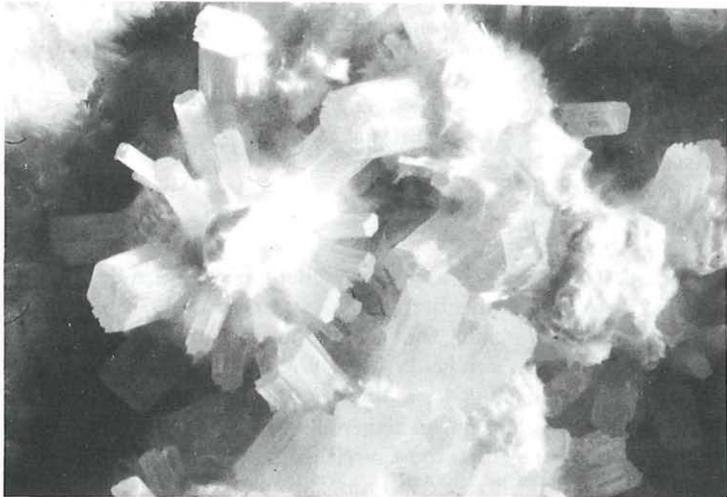


Abb. 1: Ausschnitt aus einer größeren Druse mit Thaumasil-Kristallen: hexagonale Säulen mit Basis. Durchmesser der Säulen etwa 1 mm, Länge etwa 2 mm. Fundpunkt: Nephelinbasanit-Steinbruch Klöch, Oststeiermark.

Tab. 1: Guinier-Aufnahmen von Thaumazit aus dem Basalt-Steinbruch von Klöch, Oststeiermark. Eichung mit Quarz als innerem Standard nach FRONDEL 1962; d_{calc} berechnet aus den Gitterkonstanten der Tab. 2, d -Werte in [Å] mit $\text{CuK}\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$. F_N nach SMITH & SNYDER 1979.

d_{obs}	Int	hkl	d_{calc}	d_{obs}	Int	hkl	d_{calc}
9,59	100	100	9,582	2,511	16	123	2,511
7,06	2	101	7,064	2,368	2	132	2,369
5,53	22	110	5,532	2,295	1	204	2,294
4,892	12	111	4,890	2,199	1	230	2,198
4,796	1	200	4,791	2,166	13	223	2,167
4,590	4	102	4,589	2,152	1	231	2,151
4,352	1	201	4,355	2,113	< 1	133	2,113
3,801	23	112	3,799	2,026	1	232	2,026
3,532	6	202	3,532	1,942	1	142	1,941
3,423	14	121	3,422	1,916	4	500, 205	1,916
3,196	4	300	3,196	1,816	2	331	1,816
2,949	3	113	2,949	1,800	1	502	1,799
2,726	14	302	2,725	1,597	1	600	1,597
2,659	1	130	2,658	1,558	1	341	1,558
2,576	5	131	2,576	1,545	2	504, 153	1,544

$F_{27} = 53.1 (0.00924, 55)$

Tab. 2: Gitterkonstanten von Thaumazit in Å bzw. Å³.

	Klöch diese Arbeit	Klöch POSTL & WALTER 1983	Langban EFFENBERGER et al. 1983	Tschwinning GRUBESSI et al. 1986	Paterson EDGE & TAYLOR 1971
a	11,064 (2)	11,075 (2)	11,030 (7)	11,013 (2)	11,04
c	10,454 (4)	10,425 (5)	10,398 (6)	10,379 (5)	10,39
V	1117,9 (5)	-	1095,3 (6)	1090,1 (6)	-

erreicht werden, z. B. für den Fundpunkt Paterson, New Jersey. Es ist sicher von Interesse, ob bei der chemisch doch einfachen Zusammensetzung von Thaumazit die Schwankungen in den Gitterkonstanten reell sind.

Chemische Analyse und thermisches Verhalten

Es konnte genügend reines Analysenmaterial gewonnen werden, um nach konventionellen naßanalytischen Methoden die Elemente in einem Hauptaufschluß zu bestimmen, vgl. Tab. 3. Ebenso war es möglich, in weiterem Analysengut getrennt die Werte für SO_3 und die Alkalien zu erhalten und schließlich das thermische Verhalten zu überprüfen.

Die Werte der Tab. 3 bestätigen, daß es sich um reinen Thaumazit handelt, vgl. hiezu etwa GRUBESSI et al. 1986. Da die chemische Zusammensetzung von Thaumazit sowohl analytisch als auch durch Strukturbestimmung (z. B. EDGE & TAYLOR 1971, ZEMANN & ZOBETZ 1981, EFFENBERGER et al. 1983) bekannt ist, kann man aus den Werten für Si, Ca, Na, K und S den Wert für CO_2 berechnen, was auch in Tab. 3 geschehen ist. Eine Unterstützung für diesen CO_2 -Wert folgt auch aus dem thermischen Verhalten, das die Tab. 4 ausweist. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei GRUBESSI et al. 1986, hier

Tab. 3: Thaumasil von Klöch, Oststeiermark. Chemische Analyse. Berechnung des Kationenverhältnisses unter der Annahme: Summe der Kationen von Si, Ca, Na, K und S ist gleich 5. Chemische Formel erstellt unter Valenzausgleich. Optische Konstanten.

	Gew. %	Kationen	
SiO ₂	9,85	Si	1,00
TiO ₂	0,00	Ca	2,97
Al ₂ O ₃	0,00	Na	0,009
Fe ₂ O ₃ ges.	0,00	K	0,001
MnO	0,00	S	1,02
MgO	0,00	C	1,00
CaO	27,24	H	5,93
Na ₂ O	0,04	H ₂ O	11,51
K ₂ O	0,01		
SO ₃	13,35		
CO ₂	(7,18)	ε = 1,475 (2)	
H ₂ O	42,66	ω = 1,509 (2)	
	100,33		

Chemische Formel:



Thaumasil, theoretisch:



Tab. 4: Thaumasil von Klöch; thermisches Verhalten; Interpretation nach der TG-Kurve bei GRUBESSI et al. 1986.

Temperatur	Gewichtsverlust in %		
220° C	41,53		
340° C	41,76		
400° C	42,48	<u>Verlust von H₂O</u>	
		berechnetes H ₂ O:	42,66%
800° C	47,16		
1000° C	49,84	<u>Verlust von CO₂</u>	7,36%
		berechnetes CO ₂ :	7,18%

auch Bezug auf ältere Literatur, tritt der Hauptverlust an Masse bei etwa 200–220° C ein. Schließt man sich für die weitere Interpretation der Deutung bei GRUBESSI et al. 1986 an, so ist im vorliegenden Thaumasil bei etwa 400° C das gesamte Wasser (mit etwa 42,5% bis 42,7%) verloren, und der weitere Verlust bei Temperatursteigerung auf 1000° C ist mit etwa 7,2–7,4% dem Verlust von CO₂ zuzuschreiben. Der einzige Unterschied gegenüber GRUBESSI et al. 1986 besteht darin, daß der Wasserverlust in der vorliegenden Untersuchung erst bei etwa 400° C abgeschlossen ist, anstatt bei etwa 340° C.

Die in Tab. 3 aus der chemischen Analyse berechnete Formel zeigt eine über chemisch-analytische Fehler kaum hinausgehende Übereinstimmung mit der theoretischen Formel des Thaumasil; eine Beimengung von Ettringit (POSTL & WALTER 1983) liegt schon wegen des Fehlens von Al₂O₃ nicht vor.

Die optischen Konstanten des Thaumasil von Klöch, Tab. 3, liegen innerhalb der in der Literatur angegebenen Grenzen, vgl. HINTZE 1960: 863.

Zur Ausführung der Röntgenaufnahmen

Von Kurt KLIMA

Die Röntgenaufnahmen wurden mit derselben Apparatur (Guinierdiffraktometer Type 642 der Fa. HUBER) ausgeführt, wie bei HERITSCH & KLIMA 1987 beschrieben. Zur Eichung wurde ein Präparat von reinem Thaumasit mit Quarz als innerem Standard verwendet. Aufgrund des gegenüber Nephelin schlechteren Kristallisationszustandes von Thaumasit, war eine Änderung der Aufnahmebedingungen notwendig:

Röhrenspannung	40 kV
Röhrenstrom	30 mA
Winkelbereich	8°–72° 2 Theta
Blendenöffnung	0,08 mm
Schrittweite	0,02° 2 Theta
Integrationszeit	30 sek

Auf Basis der mit diesen Bedingungen aufgenommenen Übersichtsaufnahmen wurde dann von jedem aus der Übersichtsaufnahme ermittelten Röntgenreflex eine eigene Aufnahme ausgeführt. Der Aufnahmebereich umfaßte dabei die vorher ermittelte Reflexposition $\pm 0,08^\circ$ 2 Theta bei einer verkürzten Schrittweite von $0,004^\circ$ 2 Theta. Die Integrationszeit wurde dabei an die bei der ersten Aufnahme gemessene Reflexintensität angepaßt. Dadurch kann für Reflexe mit größeren Intensitäten die Aufnahmezeit auf ein vertretbares Maß reduziert werden, ohne daß bei kleineren Intensitäten ein stärkeres „Rauschen“ die Genauigkeit vermindert.

Zur Ermittlung der exakten Reflexposition wurde durch die 2 θ , dem Intensitätsmaximum am nächsten liegenden Meßwerte mit Hilfe der least-squares-Methode die bestpassende Parabel gerechnet, deren Scheitel die Reflexposition fixiert.

Da, bedingt durch die relativ großen Breiten der Reflexe von schlechter kristallisierter Proben, die ermittelten Parabeln sehr flach werden, führt dies zwangsläufig zu größeren Fehlern bei der Bestimmung der exakten Reflexposition, als dies bei gut kristallisierten Proben mit sehr scharfen Reflexen der Fall ist.

Ein weiterer, die Genauigkeit der Daten vermindender Faktor ist die Verwendung von Quarz als inneren Standard für die Korrektur der Reflexlagen. Reflexe mit 2 Theta Positionen $< 21^\circ$ können nur durch Extrapolation der Korrekturwerte der Quarzlinien bei 20.859° und 26.640° 2 Theta korrigiert werden. Der dabei entstehende Fehler kann nur durch sorgfältige Justierung des Systems minimiert werden.

Dank

Für diese Arbeit standen uns die Mittel der Institute für Mineralogie-Kristallographie und Petrologie der Universität Graz (Vorstand Univ.-Prof. Dr. E. M. WALITZI) und für Technische Geologie und Angewandte Mineralogie der Technischen Universität Graz (Vorstand Univ.-Prof. Dr. G. RIEDMÜLLER) in dankenswerter Weise zur Verfügung. Besonders danken wir dem Fond zur Benutzung des Guinier-Diffraktometers, das im Rahmen des Projektes P5594 finanziert wurde. Außerdem dankt einer der beiden Autoren (H. H.) Herrn Dipl.-Kfm. O. ZGAGA für die Möglichkeit, Material aus seiner Sammlung zu untersuchen.

Literatur

- EDGE, R. A. & TAYLOR, H. F. W. (1971): Crystal Structure of Thaumasite, $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}](\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$. – *Acta Cryst.*, **B27**: 594–601, Copenhagen 1971.
- EFFENBERGER, H., KIRFEL, A., WILL, G. & ZOBETZ, E. (1983): A further refinement of the crystal structure of thaumasite, $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \text{CO}_3\text{SO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. – *N. Jb. Miner. Mh.*, 1983: 60–68, Stuttgart 1983.
- GRUBESSI, O., MOTTANA, A. & PARIS, E. (1986): Thaumasite from the Tschwinning Mine, South Africa. – *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **35**: 149–156, Wien 1986.
- HERITSCH, H. (1963): Exkursion in das oststeirische Vulkangebiet. – *Mitt. naturwiss. Ver. Steiermark*, **93**: 206–266, Graz 1963.
- HERITSCH, H. (1968): Drei seltene Silikate aus dem Basanitsteinbruch von Klöch, Südost-Steiermark. – *Anz. math.-naturw. Klasse, Österr. Akad. Wiss.*, 1968: 177–178, Wien 1968.
- HERITSCH, H. (1976): Über Nephelinbasanite und ein basaltisches Glas des Vulkangebietes von Klöch, Oststeiermark. – *Mitt. naturwiss. Ver. Steiermark*, **106**: 21–29, Graz 1976.
- HERITSCH, H. & KLIMA, K. (1987): Röntgendaten von Nephelin und Rhönit-Kristalliten aus den basaltischen Gläsern des Steinberges bei Feldbach, Oststeiermark. – *Mitt. naturwiss. Ver. Steiermark*, **117**: 27–34, Graz 1987.
- HINTZE, C. (1960): *Handbuch der Mineralogie, Ergänzungsband II*, herausgegeben von CHUDOBA, K. F., Berlin 1960.
- JAKOB, H. & MATOUSCHEK, R. (1979): Über die Mineralien des Basalts und seiner Fremdeinschlüsse auf dem Zeilberg bei Maroldswesach/Unterfranken. – *Aufschluß*, **30**: 333–344, Heidelberg 1979.
- MEIXNER, H. (1956): Neue Mineralfunde in den österreichischen Ostalpen XV. – *Carinthia II, Mitt. naturwiss. Ver. Kärnten*, **66**: 20–31, Klagenfurt 1956.
- MINERAL POWDER DIFFRACTION FILE, Data Book (1986), Swarthmore, USA 1986.
- PAULITSCH, P. (1973): Thaumasit im Basalt von Klöch, Steiermark. – *Aufschluß*, **24**: 266–268, Heidelberg 1973.
- POSTL, W. & WALTER, F. (1983): Ettringit und Thaumasit aus dem Nephelinbasanit von Klöch, Steiermark. *Mitt. Abt. Miner. Landesmuseum Joanneum*, **51**: 329–332, Graz 1983.
- SMITH, G. S. & SNYDER, R. L. (1979): F_N : A Criterion for Rating Powder Diffraction Patterns and Evaluating the Reliability of Powder-Pattern Indexing. – *Jour. Appl. Cryst.*, **12**: 60–65, Copenhagen 1979.
- ZEMAN, J. & ZOBETZ, E. (1981): Do the carbonate groups in thaumasite have anomalously large deviations from coplanarity? – *Kristallografija*, **26**: 1215–1217, Moskau 1981.

Anschrift der Verfasser: Univ.-Prof. Dr. Haymo HERITSCH, Institut für Mineralogie-Kristallographie und Petrologie der Universität Graz, Universitätsplatz 2, A-8010 Graz.

Dr. Kurt KLIMA, Institut für Technische Geologie und Angewandte Mineralogie der Technischen Universität Graz, Rechbauerstraße 12, A-8010 Graz.