

Verfeinerung der Kristallstruktur von Anthophyllit vom Ochsenkogel/Gleinalpe, Österreich

E. M. Walitzi, F. Walter und K. Ettinger

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

Eingegangen am 30. August, 1988

Orthorhombic amphibole | Anthophyllite | Crystal structure

Abstract. The crystal structure of anthophyllite $\text{Na}_{0.01}\text{Ca}_{0.02}\text{Mg}_{5.71}\text{Fe}_{1.24}\text{Mn}_{0.02}(\text{Si}_{7.95}\text{Al}_{0.05})\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ has been refined by single crystal X-ray methods using 1316 independent reflections. The space group is *Pnma* with the unit cell dimensions $a = 18.544(2) \text{ \AA}$, $b = 18.026(2) \text{ \AA}$, $c = 5.282(1) \text{ \AA}$ and $V = 1765.6(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Chemical and optical data are given. The refinement of the atomic parameters and of the cation distribution gives final values of $R = 0.034$ and $R_w = 0.035$. The M sites show a high degree of Mg and Fe cation ordering. M2 is only occupied by Mg and M1, M3 also contain very little iron. M4 is greatly enriched in iron: 0.62 Fe and 0.38 Mg. The coordination of M4 is highly irregular with five next oxygens and two longer M4–O distances. The A site is found to be empty.

Einleitung

Im Rahmen von Exkursionen auf den Ochsenkogel wurde Anthophyllit aufgesammelt und eine kristallchemische Untersuchung an Holmquistit (Walter et al., 1989) gab Anlaß, auch diesen rhombischen Amphibol zu bearbeiten.

Der untersuchte Anthophyllit stammt von einem massigen Serpentinivorkommen im Gleinalmkristallin, unterhalb eines Weges, der vom Gleinalmsattel zum Tiefsattel, SE Ochsenkogel, führt (Österreichische Karte 1:50000, Blatt 163 Voitsberg, ca. 1450 m Seehöhe, $15^\circ 05' 10''/47^\circ 12' 37''$). Eine umfassende geologische Bearbeitung des Gleinalmkristallins und damit auch eine Beschreibung der Serpentine hat zuletzt Neubauer (1988) durchgeführt. Über das Auftreten von Anthophyllit am Ochsenkogel be-

richtet erstmals Schantl (1982), welcher gleichzeitig eine Reihe weiterer Anthophyllitvorkommen im Gleinalmkristallin beschreibt.

Der Anthophyllit vom Ochsenkogel erfüllt zentimeterbreite Spalten des Serpentinits, gemeinsam mit feinschuppigem Talk, Chlorit und oft stark limonisiertem eisenhaltigen Magnesit (ca. 5 Mol.-% FeCO_3). Diese hellen Spaltenfüllungen durchsetzen die Serpentinittblöcke bänder- und netzartig. Die Rosetten aus weißem radialstrahligen Anthophyllit sind teilweise auf den Klüftflächen aufgewachsen oder sprießen nesterartig in den Serpentinitt hinein. Neben den Anthophyllitgängen tritt im Serpentinitt feinstengeligere Tremolit auf. Aus einem Randbereich des Serpentinits wurde auch der von Walitzi und Ettinger (1986) untersuchte Tremolit vom Ochsenkogel entnommen. Das gemeinsame Auftreten von Anthophyllit und Tremolit (vgl. Schantl, 1982) läßt vermuten, daß es sich bei vielen bisher als monoklin beschriebenen Amphibolen tatsächlich um Anthophyllit handelt, wie schon Rabbitt (1948) in einer ausführlichen Studie über die Anthophyllitreihe erwähnt.

Eine Reihe weiterer Anthophyllitfunde im steirisch-kärntnerischen Raum wird daher Gelegenheit zu eingehenden Untersuchungen dieses Minerals geben.

Experimentelles und Strukturbestimmung

Unter dem Stereomikroskop war zu beobachten, daß sich die weißen Anthophyllitrosetten aus sehr dünnen (ca. 0,1 mm Durchmesser), teilweise faserigen Nadeln zusammensetzen. Es konnten aber schließlich auch klare Kristalle, begrenzt vom Spaltprisma $\{210\}$ gefunden werden; Weißenberg-aufnahmen bestätigten die Raumgruppe *Pnma*.

Das für die naßchemische Analyse, vgl. Tabelle 1, verwendete Material wurde nach Voranreicherung mit dem Magnetseparator von Hand ausgesucht, wobei die Trennung vom feinschuppigen Talk besondere Sorgfalt erforderte. Eine Überprüfung mehrerer Kristalle mit Elektronenstrahlmikroanalysen zeigte für den Anthophyllit chemische Homogenität. Der ausgewiesene H_2O^+ -Wert ist als Glühverlust bestimmt und wurde daher ebenso wie die geringen Analysenwerte für Titan und Kalium nicht in die Formelberechnung einbezogen. Die Formelberechnung auf der Basis von 15 Kationen stellt die Ausgangsbasis für die anschließende Strukturverfeinerung dar, wobei die OH-Gruppen als Sauerstoffe verfeinert wurden.

Mit Hilfe des Spindeltisches wurden die optischen Daten der Tabelle 2 an dem zur Strukturverfeinerung verwendeten Kristall gewonnen. Die Abmessungen des prismatischen, klaren Anthophyllitkristalles für die Messung der Intensitäten an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100) mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) betragen $0,12 \times 0,05 \times 0,20$ mm. Die mittels eines Guinierdiffraktometers (Type

Tabelle 1. Naßchemische Analyse (Analytiker W. Beke) und Formelkoeffizienten (Basis 15 Kationen) für den Anthophyllit vom Ochsenkogel/Gleinalpe.

	Gew.-%	Formelkoeffizienten	
SiO ₂	58,08	Si	7,95
Al ₂ O ₃	0,30	Al	0,05
			8,00
TiO ₂	0,04	Ti ⁴⁺	—
Fe ₂ O ₃	0,65	Fe ³⁺	0,07
FeO	10,18	Fe ²⁺	1,17
MnO	0,20	Mn ²⁺	0,02
MgO	27,99	Mg	5,71
CaO	0,17	Ca	0,02
Na ₂ O	0,05	Na	0,01
K ₂ O	0,01	K	—
			7,00
H ₂ O ⁺	2,20	OH	2,00

Tabelle 2. Angaben zur Optik, Intensitätsmessung und Strukturbestimmung für den Anthophyllit vom Ochsenkogel/Gleinalpe.

Optik	$n\alpha$ 1,6177(4) farblos $n\beta$ 1,6277(4) farblos $n\gamma$ 1,6371(3) farblos $2Vn\alpha_{\text{exp}}$ 88,5° $r > v$ $2Vn\alpha_{\text{calc}}$ 87,6°
Gitterkonstanten	a 18,544(2) Å b 18,026(2) Å c 5,282(1) Å V 1765,6(4) Å ³ Z = 4
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Röntgendichte	d_{calc} 3,09 g · cm ⁻³
Röntgenstrahlung	MoK α Graphitmonochromator
Meßbereich	2° ≤ θ ≤ 30°
Scanmodus	ω -Scan, 2°/min, $\Delta\omega$ = 1,2°
Indexbereich	h -25 bis 25 k 0 bis 25 l 0 bis 7
Absorptionskoeffizient	μ = 19,3 cm ⁻¹
Anzahl der gemessenen Reflexe	4615 davon 350 systematisch ausgelöscht
symmetrieunabhängige Reflexe	2663 (R_{merge} = 0,028)
unabhängige Reflexe mit $F_o < 6\sigma(F_o)$	1347
Anzahl der verfeinerten Parameter	191
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0,034
$R_w = \Sigma(F_o - F_c) \cdot w^{1/2} / \Sigma(F_o \cdot w^{1/2})$	0,035
$w = 1 / [\sigma^2(F_o) + 0,0005 \cdot F_o^2]$	

642 der Fa. Huber) gewonnenen Zellparameter stimmten gut mit den aus 48 Reflexen ($14^\circ < 2\theta < 57^\circ$) ermittelten Gitterkonstanten aus der Messung mit dem Vierkreisdiffraktometer überein.

In Tabelle 2 sind die Gitterkonstanten sowie die Daten der Intensitätsmessung angegeben. Lorentz- und Polarisationsfaktoren wurden angewendet, auf eine Absorptionskorrektur konnte wegen der geringen Kristallabmessungen verzichtet werden. Die Streufaktoren für neutrale Atome stammen aus den International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV (1974). Die naßchemisch bestimmten geringen Werte von Mangan und Calcium sind in ihrem Streuvermögen als Eisen berücksichtigt.

Die anschließende Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate und die Fouriersynthesen wurden mit dem Programm SHELX-76 (Sheldrick, 1976) berechnet.

Die Startbasis für die Strukturverfeinerung des Anthophyllits vom Ochsenkogel bildeten die Atomkoordinaten und die isotropen Temperaturfaktoren von Anthophyllit (Finger, 1970) sowie folgende Kationenbesetzung: Die Tetraeder T1 und T2 nur mit Silizium, M1, M2, M3 nur mit Magnesium und M4 mit 0,75 Eisen und 0,25 Magnesium besetzt.

Zunächst wurden bei festgehaltener Besetzung von M1, M2 und M3 die Atomkoordinaten, die isotropen Temperaturfaktoren und die Besetzung der M4-Position verfeinert. Bei abnehmendem R -Wert von 0,09 auf 0,04 ergab sich dabei ein Besetzungswert für M4 von 0,59 Eisen und 0,41 Magnesium.

Um diese Besetzungstendenz zu überprüfen, wurde erneut eine Verfeinerung mit der Ausgangsbesetzung von 0,5 Magnesium und 0,5 Eisen für jede der Kationenpositionen M1, M2, M3 und M4 vorgenommen. Wieder zeigte sich am Ende der Verfeinerungszyklen eine Besetzung von M1, M2 und M3 nahezu vollständig durch Magnesium sowie eine Anreicherung von Eisen in M4 auf den Wert von 0,67 Fe.

Dem Ergebnis der naßchemischen Analyse angepaßt, ergibt sich schließlich folgende Kationenbesetzung: In T1 und T2 Silizium (der geringe Aluminiumwert ist als Silizium berücksichtigt), in M2 nur Magnesium, in M1 und M3 Magnesium und ganz wenig Eisen, in M4 0,62 Eisen und 0,38 Magnesium. Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren lieferte die weitere Verfeinerung der Parameter R -Werte von $R = 0,034$ und $R_w = 0,035$.

Die Tabelle 3 enthält die Atomkoordinaten, äquivalente isotrope Temperaturfaktoren sowie die Kationenbesetzung und die Tabelle 4 zeigt die anisotropen Temperaturfaktoren.¹

¹ F_o/F_c -Tabellen und Winkel- und Abstandstabellen können vom Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, FRG, angefordert werden. Geben Sie bitte die Ref.-Nr. CSD 53513, die Namen der Autoren und den Titel des Aufsatzes an.

Tabelle 3. Atomkoordinaten, äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$B_{\text{eq}} = 8/3 \pi^2 (U_{11} + U_{22} + U_{33})$] und Kationenbesetzung für den Anthophyllit vom Ochsenkogel/Gleinalpe.

Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq}	Kationenbesetzung
M1	0,1251(1)	0,1634(1)	0,3930(3)	0,56(3)	0,98 Mg + 0,02 Fe
M2	0,1250(1)	0,0731(1)	-0,1084(3)	0,55(3)	Mg
M3	0,1255(1)	0,25	-0,1070(5)	0,52(4)	0,99 Mg + 0,01 Fe
M4	0,1239(1)	-0,0094(1)	0,3897(2)	0,80(2)	0,38 Mg + 0,62 Fe
T1A	0,2305(1)	-0,1655(1)	-0,4330(2)	0,45(3)	Si
T1B	0,0186(1)	-0,1664(1)	0,2743(2)	0,48(3)	Si
T2A	0,2271(1)	-0,0798(1)	0,0637(2)	0,51(3)	Si
T2B	0,0245(1)	-0,0817(1)	-0,2246(2)	0,53(3)	Si
O1A	0,1825(2)	0,1635(2)	0,0599(6)	0,64(9)	
O1B	0,0682(2)	0,1636(2)	-0,2725(6)	0,68(9)	
O2A	0,1857(2)	0,0773(2)	-0,4370(6)	0,63(8)	
O2B	0,0631(2)	0,0772(2)	0,2209(7)	0,71(8)	
O3A	0,1831(3)	0,25	-0,4427(9)	0,76(13)	OH
O3B	0,0697(3)	0,25	0,2270(9)	0,65(12)	OH
O4A	0,1868(2)	-0,0012(2)	0,0743(7)	0,85(9)	
O4B	0,0668(2)	-0,0068(2)	-0,2908(7)	0,77(8)	
O5A	0,1973(2)	-0,1178(2)	0,3321(7)	0,82(8)	
O5B	0,0504(2)	-0,1118(2)	0,0565(6)	0,59(8)	
O6A	0,2003(2)	-0,1310(2)	-0,1712(7)	0,78(8)	
O6B	0,0486(2)	-0,1404(2)	-0,4496(7)	0,88(9)	
O7A	0,2025(3)	-0,25	0,5405(9)	0,80(13)	
O7B	0,0464(3)	-0,25	0,2220(10)	0,88(13)	

Diskussion

In den beiden mit Silizium besetzten Tetraedern T1 und T2 sind die mittleren T–O-Werte für die A- und die B-Kette sehr ähnlich, wobei jedoch T2–O jeweils größer als T1–O ist (Tabelle 5). Die einzelnen T2–O-Distanzen variieren in ihrer Länge deutlich gegenüber den einheitlicheren Entfernungen T1–O. Mit 1,602 Å und 1,600 Å sind T2–O4 die kürzesten Tetraederabstände und T2A–O5A stellt mit 1,670 Å die längste Distanz zum Sauerstoff innerhalb eines Tetraeders dar, vgl. Tabelle 5. Fast analog zum Anthophyllit von Finger (1970) betragen die Winkel O5–O6–O5 in der A-Kette 169,4° und in der B-Kette 157,9°. Im Vergleich zum Holmquistit vom Brandrücken (Walter et al., 1989) haben im Anthophyllit vom Ochsenkogel die für die Tetraederknickung bestimmenden Winkel der A- und der B-Kette einen wesentlich größeren Unterschied (11,5° gegenüber 3°).

Ebenso wie im Anthophyllit von Finger (1970) zeigen die Kationen in den M-Positionen einen hohen Ordnungsgrad. Für die oktaedrisch koordinierten Kationenpositionen M1, M2 und M3 sind nur geringe Abweichungen in den M–O-Distanzen zu beobachten. Die sehr kleinen Eisengehalte in M1 und in M3 ergeben sich aus der Verfeinerung; deutlich ist aber die

Tabelle 4. Anisotrope Temperaturfaktoren U_{ij} ($\times 10^4$) für den Anthophyllit vom Ochsenkogel/Gleinalpe. Die Temperaturfaktoren haben die Form $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2klb^*c^*U_{23})]$.

Position	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M1	89(7)	52(6)	70(7)	5(7)	-5(7)	-1(7)
M2	89(7)	48(6)	72(7)	-1(8)	-4(7)	-1(8)
M3	75(10)	58(9)	63(10)	0	-17(10)	0
M4	115(4)	113(4)	78(4)	15(4)	31(4)	17(4)
T1A	64(6)	52(7)	57(7)	-9(5)	4(5)	-1(5)
T1B	63(6)	52(7)	68(7)	-2(5)	-9(5)	-1(6)
T2A	66(6)	62(6)	66(7)	-4(5)	-6(5)	2(6)
T2B	79(7)	65(6)	56(6)	-6(5)	5(5)	-10(6)
O1A	89(20)	63(17)	92(21)	10(14)	6(14)	-1(14)
O1B	113(21)	73(18)	73(18)	-2(14)	-11(14)	9(15)
O2A	91(17)	85(17)	63(18)	9(15)	-1(13)	-1(15)
O2B	66(17)	102(18)	104(18)	1(15)	-16(13)	-9(15)
O3A	124(30)	76(25)	90(29)	0	11(20)	0
O3B	130(29)	72(24)	47(24)	0	7(20)	0
O4A	126(18)	101(17)	97(19)	-6(15)	14(15)	36(15)
O4B	94(19)	88(17)	112(16)	27(15)	2(14)	-22(15)
O5A	103(17)	135(18)	73(17)	31(16)	-15(15)	-2(14)
O5B	80(17)	82(17)	62(19)	25(14)	-15(13)	-23(14)
O6A	116(18)	104(17)	77(17)	-47(15)	10(15)	-14(15)
O6B	112(18)	121(19)	100(20)	-25(15)	-1(15)	22(15)
O7A	138(30)	36(24)	131(28)	0	-34(22)	0
O7B	80(28)	71(25)	182(29)	0	14(21)	0

Tendenz zur Eisenanreicherung in der M4-Position mit 0,62 Fe und 0,38 Mg. Wie im Holmquistit vom Brandrücken (Walter et al., 1989) sind Bindungslängen und Bindungswinkel des Koordinationspolyeders von M4 sehr unregelmäßig. Mit Entfernungen von 1,993 Å bis 2,143 Å stellen O2 und O4 die vier nächsten Sauerstoffnachbarn dar. Ein weiterer kurzer Abstand von 2,400 Å liegt zwischen M4 und O5A. Bezieht man die beiden längeren Distanzen M4–O5B und M4–O6B (2,892 Å und 2,872 Å) in die nähere Umgebung von M4 ein, so ergibt sich die von Hawthorne (1983) diskutierte [7]-Koordination um M4. Der Abstand M4–O6A ist mit 3,490 Å bedeutend größer als die in Tabelle 5 angegebenen M–M-Abstände. Die kugelsymmetrische Elektronendichteverteilung von Fourierprojektionen schließt eine Aufspaltung der M4-Position aus. Aus Fourier-schnitten konnte keine signifikante Elektronendichte für eine Besetzung der A-Position ermittelt werden.

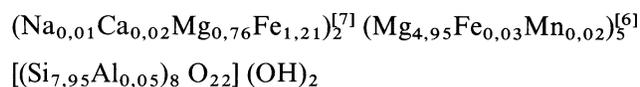
Die Sauerstoff–Sauerstoff-Distanzen und die interatomaren Winkel für die tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Positionen entsprechen den aus chemisch vergleichbaren Amphibolen bekannten Werten. Der kürzeste O–O-Abstand im Anthophyllit vom Ochsenkogel ist mit 2,512 Å die Distanz zwischen den beiden an der Koordination um T2A und um M4

Tabelle 5. Ausgewählte interatomare Abstände (Å) für den Anthophyllit vom Ochsenkogel/Gleinalpe.

Atome	A-Kette	B-Kette	Atome	A-Kette	B-Kette
T1–O1	1,615(4)	1,611(4)	M1–O1	2,056(4)	2,058(4)
–O5	1,630(4)	1,624(4)	–O2	2,116(4)	2,136(4)
–O6	1,617(4)	1,630(4)	–O3	2,085(4)	2,065(4)
–O7	1,615(2)	1,617(2)			
T1–O	1,619	1,621	M1–O	2,086	
T2–O2	1,617(4)	1,627(4)	M2–O1	2,141(4)	2,126(4)
–O4	1,602(4)	1,600(4)	–O2	2,070(4)	2,085(4)
–O5	1,670(4)	1,652(4)	–O4	2,010(4)	2,042(4)
–O6	1,624(4)	1,652(4)			
T2–O	1,628	1,633	M2–O	2,079	
T1–T2(+z)	3,046(2)	3,047(2)	M3–O1(2x)	2,080(4)	2,078(4)
T1–T2(–z)	3,076(2)	3,058(2)	–O3	2,070(6)	2,045(6)
T1–T1	3,047(2)	3,014(2)			
			M3–O	2,072	
M1–M1	3,124(2)		M4–O2	2,143(4)	2,122(4)
M1–M2(+z)	3,096(2)		–O4	2,039(4)	1,993(4)
M1–M2(–z)	3,108(2)		–O5	2,400(4)	2,892(4)
M1–M3(+z)	3,068(3)		–O6	3,490(4)	2,872(4)
M1–M3(–z)	3,068(3)				
M1–M4	3,114(2)		Mittel von 4	2,074	
M2–M3	3,189(2)		von 5	2,139	
M2–M4(+z)	3,022(2)		von 6	2,262	
M2–M4(–z)	3,040(2)		von 7	2,352	

beteiligten Sauerstoffen O4A und O5A. Diese Beobachtung stimmt mit den Angaben für die Entfernung O4A – O5A im Anthophyllit von Finger (1970) und im Holmquistit vom Brandrücken (Walter et al., 1989) überein (2,496 Å bzw. 2,552 Å).

Zusammenfassend kann die kristallchemische Formel des Anthophyllits vom Ochsenkogel mit



angegeben werden, wobei sich der Eisenwert – der naßchemischen Analyse entsprechend – aus $\text{Fe}_{1,17}^{2+}$ und $\text{Fe}_{0,07}^{3+}$ zusammensetzt, vgl. Tabelle 1.

Sämtliche Berechnungen der Strukturverfeinerung wurden an einer VAX 11/785 des EDV-Zentrums der Universität Graz durchgeführt. Die Autoren danken Herrn Dr. P. Golob am Zentrum für Elektronenmikroskopie Graz für Elektronenstrahlmikroanalysen sowie Herrn UD. Dr. K. Mereiter am Institut für Mineralogie, Kristallographie und

Strukturchemie der Technischen Universität Wien für die Unterstützung bei der Gewinnung der optischen Daten und bei der Intensitätsmessung am Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100). Ferner gilt unser Dank Herrn Dr. K. Klima am Institut für Technische Geologie und Angewandte Mineralogie der Technischen Universität Graz für die Durchführung der Guinieraufnahme.

Literatur

- Finger, L. W.: Refinement of the crystal structure of an anthophyllite. *Carnegie Inst. Wash. Year Book* **68** (1970) 283–288.
- Hawthorne, F. C.: The crystal chemistry of the amphiboles. *Can. Mineral.* **21** (1983) 173–480.
- International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV*, revised and supplementary tables. (Eds. J. A. Ibers, W. C. Hamilton) Birmingham, The Kynoch Press (1974).
- Neubauer, F.: Bau und Entwicklungsgeschichte des Rennfeld-Mugel- und des Gleinalmkristallins (Ostalpen). *Abh. Geol. B.-A. Wien* **42** (1988) 1–137.
- Rabbitt, J. C.: A new study of the anthophyllite series. *Am. Mineral.* **33** (1948) 263–323.
- Schantl, J.: Anthophyllit in Ultramafititen des Gleinalmkristallins. *Karinthin* **87** (1982) 383–393.
- Sheldrick, G. M.: SHELX-76, Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge (1976).
- Walitzi, E. M., Ettinger, K.: Verfeinerung der Kristallstruktur eines Tremolites vom Ochsenkogel (Gleinalpe/Steiermark), Österreich. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* (1986) 360–366.
- Walter, F., Walitzi, E. M., Mereiter, K.: Verfeinerung der Kristallstruktur von Holmquistit vom Brandrücken/Weinebene, Koralpe, Österreich. *Z. Kristallogr.* **188** (1989) 95–101.