

Verfeinerung der Kristallstruktur eines basaltischen Magnesio-Hastingsites

E. M. Walitzi und F. Walter

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

Eingegangen am 9. Juli 1980

Clino-amphibole / Magnesio-hastingsite / Cation distribution

Abstract. The crystal structure of the basaltic clino-amphibole magnesio-hastingsite was refined from three-dimensional photographic X-ray data by a full matrix least-squares method in the space group $C2/m$. The final conventional R -factor for 1191 observed non-equivalent reflections was 4.7%. Besides chemical composition and cell parameters optical data were determined. The A-site is positionally disordered in two sites, one on the mirror plane and the other on the 2-fold axis. Coordination numbers round A and cation distributions in M(1), M(2), M(3), T(1), T(2) are discussed.

Einleitung

Die Reihe der am hiesigen Institut durchgeführten kristallchemischen Untersuchungen von monoklinen Amphibolen, beginnend mit Heritsch (1953, erschienen 1956), wird durch eine mittels dreidimensionaler Röntgen- daten in der Raumgruppe $C2/m$ ausgeführten Strukturuntersuchung an einem Klinoamphibol aus einem Tuff des oststeirischen Vulkangebietes fortgesetzt. Aufgesammelt wurden die teilweise losen Spaltstücke auf einem Acker, etwa mit der geographischen Lage $15^{\circ}59'50''/47^{\circ}00'22''$, nahe der kleinen Ortschaft Untertiefenbach, Oststeiermark, Österreich. Auf Grund der chemischen Analyse ist der vorliegende Klinoamphibol nach dem Nomenklaturvorschlag von Leake (1978) in die große Gruppe der Calcium-Amphibole einzuordnen und als Magnesio-Hastingsit zu bezeichnen. Mit dieser Arbeit galt es, einmal die hochbesetzte Position A näher zu studieren und zum zweiten sollte die Besetzung der übrigen Kationenpositionen eingehend untersucht werden.

Experimentelles

Nach Zerkleinern der großen Spaltstücke wurde das Material von Hand unter dem Binokular ausgesucht. Das Ergebnis der nach naßchemischen Methoden durchgeführten Analyse ist in Tabelle 1 eingetragen; das Gesamtwasser wurde nach der Penfield-Methode bestimmt. Die auf der Basis von 13 Kationen unter Berücksichtigung des Valenzausgleiches berechneten Formelkoeffizienten sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben. Weiters enthält Tabelle 1 noch optische Daten, Dichtewerte und die von 23 Reflexen aus Diffraktometeraufnahmen (CuK α -Strahlung; Quarz und Bleinitrat als Eichsubstanzen) nach einem Kleinste-Quadrate-Verfeinerungsprogramm von Prof. Heritsch ermittelten Gitterkonstanten.

Tabelle 1. Chemische Analyse (Analytiker F. Walter), Formelkoeffizienten, Gitterkonstanten und physikalische Daten für den Magnesio-Hastingsit von Untertiefenbach

| | | | | | |
|--------------------------------|-------|------------------|------|------------------------------|----------------------------|
| SiO ₂ | 40,26 | Si | 5,94 | <i>a</i> | 9,880(2) Å |
| | | Al | 2,06 | <i>b</i> | 18,012(4) Å |
| TiO ₂ | 3,16 | | 8,00 | <i>c</i> | 5,324(2) Å |
| Al ₂ O ₃ | 11,99 | Al | 0,02 | β | 105,26(2)° |
| | | Ti ⁴⁺ | 0,35 | <i>V</i> | 914,1(4) Å ³ |
| Fe ₂ O ₃ | 7,78 | Fe ³⁺ | 0,86 | <i>C2/m</i> | <i>Z</i> = 2 |
| FeO | 5,52 | Fe ²⁺ | 0,68 | <i>d</i> _{exp} | 3,225 g · cm ⁻³ |
| MnO | 0,12 | Mn ²⁺ | 0,02 | <i>d</i> _{calc} | 3,243 g · cm ⁻³ |
| | | Mg | 3,07 | <i>n</i> α | 1,653 gelbbraun |
| MgO | 13,98 | Ca | 1,90 | <i>n</i> β | 1,664 mittelbraun |
| CaO | 12,01 | Na | 0,10 | <i>n</i> γ | 1,673 hellbraun |
| | | | 2,00 | 2 <i>Vn</i> α | 84° |
| Na ₂ O | 2,54 | Na | 0,63 | <i>n</i> γ / <i>Z</i> | 14° |
| | | K | 0,35 | | |
| K ₂ O | 1,87 | | 0,98 | | |
| H ₂ O ⁺ | 1,63 | OH | 1,60 | | |

Die Röntgenintensitäten für die Strukturverfeinerung wurden von einem Spaltstück nach {110} mit den maximalen Querschnittabmessungen 0,25 × 0,37 mm gesammelt. Dabei kamen integrierte Weissenbergaufnahmen (Mehrfachfilmmethode) um die Drehrichtung [001] und MoK α -Strahlung ($\mu\text{MoK}\alpha = 27,3 \text{ cm}^{-1}$) zur Anwendung. Die Intensitätswerte von 1714 unabhängigen Reflexen mit $\sin \vartheta/\lambda \leq 0,77 \text{ \AA}^{-1}$ gelangten zur Messung mit einem Mikrodensitometer; davon wurden 1191 Reflexe als beobachtet gewertet. Für die Intensitäten wurde eine Absorptionskorrektur mit dem ABCOR-Rechenprogramm nach Alcock (1969, 1970) vorgenommen. Die Berücksichtigung des Lorentz-Polarisationsfaktors erfolgte in der üblichen

Weise. Eine Angleichung der korrigierten Werte aus den sieben Schichtlinien untereinander konnte mit korrigierten Intensitätswerten aus integrierten Weißbergaufnahmen um die Drehrichtung [101] erreicht werden.

Strukturverfeinerung

Die Struktur wurde mit Rechenprogrammen aus dem X-ray system of crystallographic programs, Maryland (Stewart, 1976) mit zunächst nur 889 beobachteten unabhängigen Reflexen verfeinert; die Intensitäten der übrigen 302 Reflexe waren sehr groß und auf Grund der Filmmethode unsicher. Die Berechnung der Streufaktoren für die einzelnen Ionensorten erfolgte aus den Koeffizienten der numerischen Hartree-Fock Wellenfunktionen nach Cromer und Mann (1968).

Wegen des sehr ähnlichen Chemismus dienten als Anfangsparameter für den Magnesio-Hastingsit von Untertiefenbach die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren des Oxy-Kaersutites (Hawthorne und Grundy, 1973b). Die Atomparameter und die isotropen Temperaturfaktoren wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Berücksichtigung der vollen Matrix und bei Verwendung von Einheitswichtung verfeinert. Nach vier Zyklen der Verfeinerung ergab sich bei statistischer Besetzung der einzelnen Kationenpositionen ein vorläufiger R -Wert ($R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$) von 12,1 %.

Tabelle 2. Atomkoordinaten, isotrope Temperaturfaktoren und Besetzung der Kationenpositionen

| Atom | x | y | z | B [Å] | Besetzung der Kationenpositionen |
|----------|-----------|-----------|-----------|------------|---|
| O(1) | 0,1044(5) | 0,0883(3) | 0,218(1) | 0,73 | |
| O(2) | 0,1188(5) | 0,1728(3) | 0,733(1) | 0,79 | |
| O(3)(OH) | 0,1061(8) | 0 | 0,713(2) | 1,06 | |
| O(4) | 0,3661(5) | 0,2505(3) | 0,788(1) | 0,91 | |
| O(5) | 0,3498(6) | 0,1409(3) | 0,114(1) | 0,93 | |
| O(6) | 0,3454(6) | 0,1169(3) | 0,611(1) | 1,10 | |
| O(7) | 0,3369(8) | 0 | 0,280(2) | 1,14 | |
| T(1) | 0,2802(3) | 0,0856(2) | 0,3037(6) | 0,44 | 0,600 Si ⁴⁺ + 0,400 Al ³⁺ |
| T(2) | 0,2912(2) | 0,1728(1) | 0,8137(4) | 0,44 | 0,885 Si ⁴⁺ + 0,115 Al ³⁺ |
| M(1) | 0 | 0,0864(3) | 0,50 | 0,97 | 0,290 Fe ²⁺ + 0,710 Mg ²⁺ |
| M(2) | 0 | 0,1772(3) | 0 | 0,99 | 0,188 Fe ²⁺ + 1,144 Mg ²⁺ |
| M(3) | 0 | 0 | 0 | 0,93 | 0,528 Fe ³⁺ + 0,210 Ti ⁴⁺ |
| M(4) | 0 | 0,2792(1) | 0,50 | 0,82 | 0,950 Ca ²⁺ + 0,050 Na ¹⁺ |
| A(2) | 0 | 0,489(2) | 0 | 1,89 | 0,170 Na ¹⁺ + 0,075 K ¹⁺ |
| A(m) | 0,044(4) | 0,50 | 0,092(9) | 1,84 | 0,145 Na ¹⁺ + 0,100 K ¹⁺ |

Tabelle 3. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^4$); Temperaturfaktor $T = \exp[-2\pi^2 (U_{11} a^{*2} h^2 + \dots + 2 U_{23} b^* c^* kl)]$

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| O(1) | 85(13) | 92(12) | 101(15) | -16(9) | 14(10) | -4(8) |
| O(2) | 99(12) | 90(12) | 112(15) | -1(9) | 17(10) | -2(10) |
| O(3)(OH) | 132(20) | 156(18) | 114(23) | 0 | 38(16) | 0 |
| O(4) | 85(13) | 109(13) | 154(17) | -7(10) | 34(11) | 14(11) |
| O(5) | 104(14) | 117(13) | 133(17) | -10(11) | 21(11) | 7(11) |
| O(6) | 127(14) | 121(13) | 171(18) | -1(11) | 59(12) | -18(11) |
| O(7) | 140(21) | 126(18) | 167(27) | 0 | 34(18) | 0 |
| T(1) | 36(8) | 52(7) | 81(9) | 0(5) | 10(6) | -2(6) |
| T(2) | 38(5) | 50(5) | 79(6) | 0(4) | 11(4) | 5(4) |
| M(1) | 94(13) | 145(12) | 129(16) | 0 | 15(10) | 0 |
| M(2) | 120(17) | 114(16) | 144(21) | 0 | 26(14) | 0 |
| M(3) | 107(24) | 112(22) | 134(28) | 0 | 31(19) | 0 |
| M(4) | 82(6) | 97(5) | 132(7) | 0 | 33(4) | 0 |
| A(2) | 240(40) | U_{11} | U_{11} | - | - | - |
| A(m) | 233(45) | U_{11} | U_{11} | - | - | - |

Die Elektronendichtemaxima einer anschließenden Fourieranalyse lieferten die entsprechenden Hinweise auf eine nicht statistische Kationenverteilung. Durch schrittweise Variation der Besetzungen für die einzelnen Kationenpositionen und durch Aufspaltung der A-Position verminderte sich nach mehreren Verfeinerungszyklen für Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren der R -Wert auf 5,8 %.

Aus der Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren und aus weiteren Verfeinerungszyklen resultieren schließlich bei einem R -Wert von 4,7 % für alle 1191 beobachteten unabhängigen Reflexe die in Tabelle 2 angeführten Atomkoordinaten und Endbesetzungen der Kationenpositionen. Die Sauerstoffposition, welche, wie in den meisten Amphibolen, von OH besetzt wird, ist nach dem Vorschlag von Zussman (1955) in der vorliegenden Untersuchung mit O(3) bezeichnet. Tabelle 3 bringt die anisotropen Temperaturfaktoren für die einzelnen Atompositionen. Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren wurde beim Verlag hinterlegt.

Diskussion

Die wichtigen interatomaren Abstände und einige Bindungswinkel sind in den Tabellen 4, 5 und 6 zusammengestellt; die Werte liegen durchaus innerhalb vergleichbarer Größen aus der Literatur.

Tabelle 4. Interatomare Abstände innerhalb der Koordinationspolyeder und einige ausgewählte Kation-Kation-Abstände [Å]

| | | | |
|---------------------------|----------|---------------|-----------|
| T(1)-Tetraeder | | A(2)-Polyeder | |
| T(1)–O(1) 1 × | 1,676(6) | A(2)–O(5) 2 × | 2,919(24) |
| T(1)–O(5) 1 × | 1,688(7) | A(2)–O(5) 2 × | 3,246(26) |
| T(1)–O(6) 1 × | 1,691(7) | A(2)–O(6) 2 × | 2,931(20) |
| T(1)–O(7) 1 × | 1,656(4) | A(2)–O(6) 2 × | 3,204(22) |
| Mittel T(1)–O | 1,678 | A(2)–O(7) 2 × | 2,475(10) |
| | | A(2)–O(7) 2 × | 3,752(9) |
| T(2)-Tetraeder | | Mittel für 10 | 2,955 |
| T(2)–O(2) 1 × | 1,644(5) | Mittel für 12 | 3,088 |
| T(2)–O(4) 1 × | 1,605(6) | A(m)-Polyeder | |
| T(2)–O(5) 1 × | 1,654(6) | A(m)–O(5) 2 × | 3,057(29) |
| T(2)–O(6) 1 × | 1,663(7) | A(m)–O(5) 2 × | 3,205(28) |
| Mittel T(2)–O | 1,642 | A(m)–O(6) 2 × | 2,685(26) |
| M(1)-Oktaeder | | A(m)–O(6) 2 × | 3,494(32) |
| M(1)–O(1) 2 × | 2,032(6) | A(m)–O(7) 1 × | 2,507(50) |
| M(1)–O(2) 2 × | 2,137(6) | A(m)–O(7) 1 × | 2,555(52) |
| M(1)–O(3) 2 × | 2,044(6) | A(m)–O(7) 1 × | 3,237(45) |
| Mittel M(1)–O | 2,071 | A(m)–O(7) 1 × | 4,270(44) |
| M(2)-Oktaeder | | Mittel für 10 | 2,994 |
| M(2)–O(1) 2 × | 2,085(7) | Mittel für 12 | 3,121 |
| M(2)–O(2) 2 × | 2,071(6) | M – M | |
| M(2)–O(4) 2 × | 1,985(6) | M(1)–M(1) | 3,113(8) |
| Mittel M(2)–O | 2,047 | M(1)–M(2) | 3,124(4) |
| M(3)-Oktaeder | | M(1)–M(3) | 3,084(3) |
| M(3)–O(1) 4 × | 2,076(5) | M(1)–M(4) | 3,473(6) |
| M(3)–O(3) 2 × | 2,068(9) | M(2)–M(3) | 3,191(6) |
| Mittel M(3)–O | 2,073 | M(2)–M(4) | 3,235(4) |
| M(4)-Polyeder | | A(2)–T | |
| M(4)–O(2) 2 × | 2,412(5) | A(2)–T(1) | 3,314(12) |
| M(4)–O(4) 2 × | 2,334(6) | A(2)–T(2) | 3,557(24) |
| M(4)–O(5) 2 × | 2,624(5) | A(m)–T | |
| M(4)–O(6) 2 × | 2,580(6) | A(m)–T(1) | 3,427(46) |
| Mittel M(4)–O | 2,487 | A(m)–T(2) | 3,485(18) |
| A(konventionell)-Polyeder | | T – T | |
| A–O(5) 4 × | 3,081(8) | T(1)–T(2) | 3,114(4) |
| A–O(6) 4 × | 3,064(7) | über O(6) | |
| A–O(7) 2 × | 2,467(8) | T(1)–T(2) | 3,072(4) |
| A–O(7) 2 × | 3,746(8) | über O(5) | |
| Mittel für 10 | 2,951 | T(1)–T(1) | 3,084(4) |
| Mittel für 12 | 3,084 | über <i>m</i> | |

Tabelle 5. Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände über die Polyederkanten [Å]

| | | | |
|----------------|----------|---------------------------|----------|
| T(1)-Tetraeder | | M(3)-Oktaeder | |
| O(1)–O(5) | 2,791(8) | O(1)–O(1) | 2,671(7) |
| O(1)–O(6) | 2,773(7) | O(1)–O(1) | 3,180(7) |
| O(1)–O(7) | 2,741(8) | O(1)–O(3) | 2,718(9) |
| O(5)–O(6) | 2,693(9) | O(1)–O(3) | 3,129(9) |
| O(5)–O(7) | 2,702(6) | | |
| O(6)–O(7) | 2,734(8) | M(4)-Polyeder | |
| T(2)-Tetraeder | | O(2)–O(2) | 2,930(7) |
| O(2)–O(4) | 2,763(7) | O(2)–O(4) | 3,133(9) |
| O(2)–O(5) | 2,688(7) | O(2)–O(4) | 2,935(8) |
| O(2)–O(6) | 2,685(9) | O(2)–O(5) | 3,447(7) |
| O(4)–O(5) | 2,662(8) | O(4)–O(5) | 3,358(7) |
| O(4)–O(6) | 2,570(7) | O(4)–O(6) | 2,570(7) |
| O(5)–O(6) | 2,701(9) | O(5)–O(6) | 2,693(9) |
| | | O(5)–O(6) | 3,013(7) |
| | | O(6)–O(6) | 3,554(9) |
| M(1)-Oktaeder | | A(konventionell)-Polyeder | |
| O(1)–O(2) | 2,749(8) | O(5)–O(5) | 3,491(5) |
| O(1)–O(2) | 3,104(8) | O(5)–O(6) | 2,701(9) |
| O(1)–O(3) | 2,718(9) | O(5)–O(6) | 3,013(7) |
| O(1)–O(3) | 3,072(9) | O(5)–O(7) | 2,702(6) |
| O(2)–O(2) | 2,930(7) | O(6)–O(6) | 4,213(7) |
| O(2)–O(3) | 3,116(5) | O(6)–O(7) | 3,697(6) |
| O(3)–O(3) | 2,651(9) | O(6)–O(7) | 4,158(9) |
| M(2)-Oktaeder | | | |
| O(1)–O(1) | 2,671(7) | | |
| O(1)–O(2) | 2,749(8) | | |
| O(1)–O(2) | 3,037(8) | | |
| O(1)–O(4) | 2,920(7) | | |
| O(2)–O(4) | 2,935(8) | | |
| O(2)–O(4) | 2,874(8) | | |
| O(4)–O(4) | 2,995(8) | | |

Die Tetraederzentren

Ausgehend von einer statistischen Besetzung der beiden Tetraederzentren führen Bindungslängen und Verfeinerungszyklen der isotropen Temperaturfaktoren schließlich zu einer nicht statistischen Endbesetzung von T(1) und T(2), vgl. Tabelle 2. Wie z. B. im Ferrotschermakit (Hawthorne und Grundy, 1973 a), oder im Oxy-Kaersutit (Hawthorne und Grundy, 1973 b) hat auch im Magnesio-Hastingsit von Untertiefenbach T(1) das größere und regelmäßige Koordinationstetraeder und enthält den Hauptanteil an Aluminium. T(1) ist von drei Brückensauerstoffen O(5), O(6), O(7) und vom Sauerstoff O(1), mit einem mittleren T(1)–O-Abstand von 1,678 Å, umgeben. Dagegen

Tabelle 6. Einige ausgewählte interatomare Winkel [°]

| | | | |
|----------------|----------|---|----------|
| T(1)-Tetraeder | | M(3)-Oktaeder | |
| O(1)–T(1)–O(5) | 112,1(3) | O(1)–M(3)–O(1) | 80,1(2) |
| O(1)–T(1)–O(6) | 110,9(3) | O(1)–M(3)–O(1) | 99,9(2) |
| O(1)–T(1)–O(7) | 110,6(3) | O(1)–M(3)–O(3) | 81,9(2) |
| O(5)–T(1)–O(6) | 105,7(3) | O(1)–M(3)–O(3) | 98,0(2) |
| O(5)–T(1)–O(7) | 107,8(4) | | |
| O(6)–T(1)–O(7) | 109,5(4) | M(4)-Polyeder | |
| T(2)-Tetraeder | | O(2)–M(4)–O(2) | 74,8(2) |
| O(2)–T(2)–O(4) | 116,5(3) | O(2)–M(4)–O(4) | 76,4(2) |
| O(2)–T(2)–O(5) | 109,2(3) | O(2)–M(4)–O(4) | 82,6(2) |
| O(2)–T(2)–O(6) | 108,6(3) | O(2)–M(4)–O(5) | 86,3(2) |
| O(4)–T(2)–O(5) | 109,5(3) | O(4)–M(4)–O(5) | 85,0(2) |
| O(4)–T(2)–O(6) | 103,7(3) | O(4)–M(4)–O(6) | 62,8(2) |
| O(5)–T(2)–O(6) | 109,1(3) | O(5)–M(4)–O(6) | 70,7(2) |
| | | O(5)–M(4)–O(6) | 62,3(2) |
| M(1)-Oktaeder | | O(6)–M(4)–O(6) | 87,1(2) |
| O(1)–M(1)–O(2) | 82,4(2) | Tetraeder-Band | |
| O(1)–M(1)–O(2) | 96,2(2) | T(1)–O(5)–T(2) | 133,6(3) |
| O(1)–M(1)–O(3) | 83,6(3) | T(1)–O(6)–T(2) | 136,4(4) |
| O(1)–M(1)–O(3) | 97,8(3) | T(1)–O(7)–T(1) | 137,1(6) |
| O(2)–M(1)–O(2) | 86,5(3) | O(5)–O(6)–O(5) | 161,5(3) |
| O(2)–M(1)–O(3) | 96,3(2) | O(5)–O(7)–O(6) | 159,8(4) |
| O(3)–M(1)–O(3) | 80,8(3) | | |
| M(2)-Oktaeder | | A-Polyeder | |
| O(1)–M(2)–O(1) | 79,7(3) | O(7)–O(7)–O(7) | 64,3(4) |
| O(1)–M(2)–O(2) | 82,8(2) | $\Delta = \{90^\circ - [O(7) - O(7) - O(7)]\} / 90^\circ$ | |
| O(1)–M(2)–O(2) | 93,9(3) | $\Delta = 0,285$ | |
| O(1)–M(2)–O(4) | 93,2(2) | | |
| O(2)–M(2)–O(4) | 92,6(3) | | |
| O(2)–M(2)–O(4) | 90,2(3) | | |
| O(4)–M(2)–O(4) | 97,5(2) | | |

sind an der Koordination von T(2), mit einer mittleren T(2)–O-Distanz von 1,642 Å, neben den Sauerstoffen O(2) und O(4) nur zwei Brückensauerstoffe O(5), O(6) beteiligt. Im T(2)-Tetraeder ist auch mit 2,570 Å zwischen O(4) und O(6) der kürzeste Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand in der Struktur zu finden. Der Winkel zwischen den Sauerstoffen O(5)–O(6)–O(5) ist mit 161,5° sehr klein und zeigt eine starke Knickung in der Tetraederkette an.

In Abbildung 1 wird die Regressionsgerade, $Al_{TET} = -26,434 + 16,252 \langle T-O \rangle$, der Abbildung 1 von Hawthorne und Grundy (1977) über die Beziehung des mittleren T–O-Abstandes zum gesamten Aluminium in 4-Koordination dargestellt. Neben den Daten für mehrere monokline Amphibole, die von Hawthorne (1976, 1978a) und von Hawthorne und Grundy

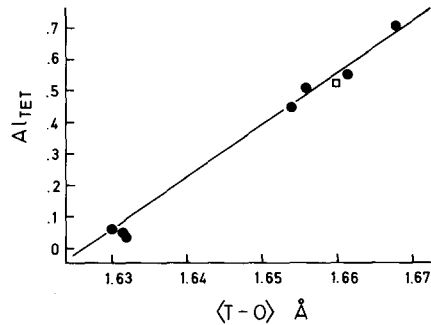


Abb. 1. Beziehung des mittleren T–O-Abstandes zum Aluminium in tetraedrischer 4-Koordination nach Hawthorne und Grundy (1977). Leeres Quadrat: Magneso-Hastingsit (vorliegende Arbeit); volle Kreise: Hawthorne (1976, 1978a), Hawthorne und Grundy (1973a, b 1976, 1977, 1978)

(1973a, b, 1976, 1977, 1978) untersucht wurden, ist der entsprechende Wert für den Magneso-Hastingsit der vorliegenden Untersuchung eingetragen; er liegt ebenfalls ganz nahe an der Regressionsgerade. Von einer Berücksichtigung der übrigen hier bearbeiteten Klinoamphibole in Abbildung 1 wurde wegen zu ungenauer T–O-Distanzen abgesehen.

Die M-Positionen

In der Fourieranalyse wiesen die entsprechenden Elektronendichtemaxima darauf hin, daß die drei oktaedrisch koordinierten Kationenpositionen M(1), M(2) und M(3) nicht statistisch besetzt sind. Aus mehreren Verfeinerungszyklen mit einigen Verteilungsvarianten resultiert bei durchaus vergleichbaren B_{iso} -Werten die in Tabelle 2 angegebene Besetzung von M(1), M(2) und M(3); die geringen Mengen von Mn^{2+} und von Al in diesen Positionen sind hierbei als Fe^{3+} bzw. als Mg berücksichtigt und werden nicht gesondert angeführt. Für die beiden Positionen M(2) und M(3) wird die gleiche Kationenverteilung angenommen und ihnen werden die höherwertigen, kleineren Kationen wie Fe^{3+} und Ti^{4+} zugeordnet; dies rechtfertigt auch den kurzen M(2)–O(4)-Abstand von 1,985 Å. Das Oktaeder um M(3), mit seiner längsten M(3)–O-Distanz von 2,076 Å, ist im Magneso-Hastingsit ebenfalls das kleinste der drei M-Oktaeder, vgl. Hawthorne (1978a) sowie Cameron und Papike (1979).

Die Position M(4) ist im Magneso-Hastingsit von Untertiefenbach überwiegend mit Calcium und zum geringen Teil mit Natrium besetzt. Mit einem Mittel von 2,487 Å liegen die acht nächsten M(4)–O-Abstände zwischen 2,334 und 2,624 Å, vgl. Tabelle 4, und sie sind damit groß genug, um einer Besetzung durch Calcium und Natrium gerecht zu werden.

Die A-Position

Heritsch (1953, erschienen 1956) diskutiert für die in $0,1/2,0$ in der monoklinen Amphibolstruktur liegende und von Waren (1929) als A-Position bezeichnete Punktlage ihre Besetzung sowie eine mögliche Koordinationszahl (6- oder 10-Koordination) und schlägt eine entsprechende kristallchemische Formelschreibung vor. Gleichzeitig weist Heritsch (1953, erschienen 1956) darauf hin, daß diese zusätzlich besetzte Position A nicht zentral in $0,1/2,0$ liegen muß, sondern daß eine statistische Verteilung über eine vierzählige Lage mit den Koordinaten $0, y, 0$ denkbar ist. Dies bestätigten besonders die Strukturbestimmungen von Karinthin (pargasitische Hornblende nach Leake, 1978) und von einer barroisitischen Hornblende (edenitische Hornblende nach Leake, 1978) durch Heritsch et al. (1958). Seitdem ist eine große Anzahl von Strukturuntersuchungen monokliner Amphibole mit besetzter A-Position durchgeführt worden, vgl. die Literaturzusammenstellung bei Cameron und Papike (1979), z. B. im hiesigen Institut an basaltischen Hornblenden (Magnesio-Hastingsite nach Leake, 1978) von Heritsch et al. (1961) bzw. von Heritsch und Riechert (1961), an Kluftkarinthinen (pargasitische und tschermakitische Hornblende nach Leake, 1978) von Heritsch und Kahler (1961) und an einer eklogitischen Hornblende (pargasitische Hornblende nach Leake, 1978) von Trojer und Walitzi (1965).

Aus der chemischen Analyse ist die Besetzung der A-Position für den Magnesio-Hastingsit von Untertiefenbach mit $\text{Na}_{0,63}\text{K}_{0,35}$ anzunehmen. Die Strukturverfeinerung wurde zunächst mit den Koordinaten $0,1/2,0$ für die Position A begonnen. Nach vier Verfeinerungszyklen stieg bei einem R-Faktor von 12,1 % der für die Position A eingesetzte und vom vergleichbaren Oxy-Kaersutit (Hawthorne und Grundy, 1973b) übernommene Wert für den isotropen Temperaturfaktor $B_{\text{iso}} = 1,15 \text{ \AA}^2$ auf die unwahrscheinliche Höhe von $B_{\text{iso}} = 6,7 \text{ \AA}^2$ an. Dies gab Anlaß, wie schon von Heritsch (1953, erschienen 1956) vorgeschlagen, die konventionelle A-Position mit $0,1/2,0$ nach Papike et al. (1969) bzw. Hawthorne und Grundy (1973a) in vierzählige Positionen aufzuspalten. Als möglichen kristallchemischen Grund für eine Aufspaltung der Position A führen Papike et al. (1969) komplexen Wertigkeitsausgleich, sowohl hinsichtlich der Besetzung der Tetraederzentren, als auch der Kationenpositionen M(1), M(2), M(3) und des Anions O(3) durch F^{1-} oder OH an.

Die Aufspaltung erfolgte für den Magnesio-Hastingsit nach Hawthorne und Grundy (1973a) in eine Position A(2) entlang der zweizähligen Achse mit $0, y, 0$ und in eine Position A(m) in der Spiegelebene mit $x, \frac{1}{2}, z$ (vgl. Abb. 2). Als Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für A(2) und für A(m) wurden anfänglich wieder jene vom Oxy-Kaersutit (Hawthorne und Grundy, 1973b) verwendet, bei statistischer Verteilung von Natrium und Kalium. Nach schrittweiser Verfeinerung, zunächst der Temperaturfaktoren und dann der Atomkoordinaten, erwies sich eine mengenmäßige Aufteilung von

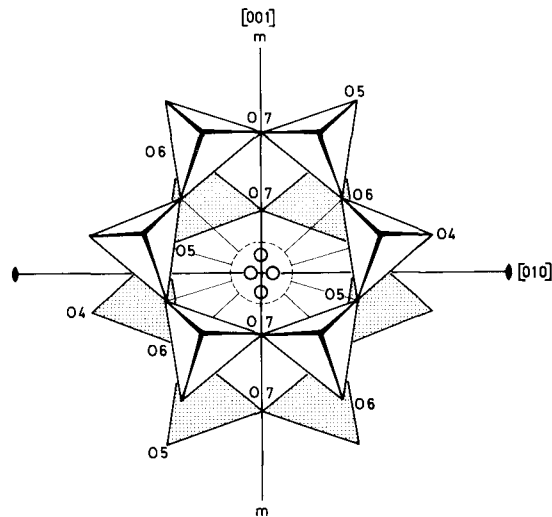


Abb. 2. Projektion der Positionen A(2), A(m) und A (strichliert) mit den umgebenden Tetraederringen auf (100) für den Magnesio-Hastingsit nach Papike et al. (1969); die 10-Koordination für A ist eingetragen

Natrium und Kalium auf jede der beiden Positionen als günstig. Beim endgültigen R -Wert von 4,7% erreichen die Position A(2) mit 0,170 Na + 0,075 K einen B_{iso} -Wert von $1,89 \text{ \AA}^2$ und die Position A(m) mit 0,145 Na + 0,100 K einen B_{iso} -Wert von $1,84 \text{ \AA}^2$, vgl. Tabelle 2.

Dem Vorschlag von Heritsch (1953, erschienen 1956) folgend, die zwei langen A–O(7)-Abstände nicht mehr zu berücksichtigen, wurden die kristall-chemischen Formeln der bisher hier untersuchten Klinoamphibole mit der A-Position in $0, \frac{1}{2}, 0$ in einer 10-Koordination angeschrieben. Papike et al. (1969) diskutieren für die zentrale Position A zehn nächste Sauerstoffnachbarn und für eine aufgespaltene A-Position, insbesondere bei Eintritt von Kalium, acht kürzere und drei längere Sauerstoffdistanzen. Hawthorne (1978 b) bzw. Hawthorne und Grundy (1978) ziehen für A die Koordinationszahlen [8], [10] $[4 \times \text{O}(5), 3 \times \text{O}(6), 3 \times \text{O}(7)]$, [10] $[4 \times \text{O}(5), 4 \times \text{O}(6), 2 \times \text{O}(7)]$ und [12] in Betracht, wobei Kalium die A(m)-Position mit [8] und Natrium die A(2)-Position mit [10] oder [12] einnehmen soll. Für den Magnesio-Hastingsit von Untertiefenbach lassen sich von der zentralen Position A zu den umgebenden Sauerstoffen zehn kürzere, unter $3,1 \text{ \AA}$ liegende Abstände mit einem Mittel von $2,951 \text{ \AA}$ und zwei längere Distanzen von $3,746 \text{ \AA}$ unterscheiden, vgl. Tabelle 4. Bei Aufspaltung der A-Position kann man für A(2) zehn oder zwölf nächste Sauerstoffe und für A(m) acht kürzere und drei längere A(m)–O-Distanzen angeben, vgl. Tabelle 4. Die Teilnahme von O(3), das hier vorwiegend durch OH besetzt ist, an der Koordination um A ist nicht

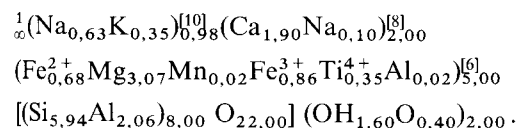
wahrscheinlich, da nach Papike et al. (1969) bzw. Hawthorne und Grundy (1976) und Hawthorne und Grundy (1978) die O(3)–H-Bindung innerhalb der Spiegelebene parallel (010), etwa senkrecht zum M-Oktaeder-Verband, auf die Position A hingrichtet, liegt.

Im allgemeinen ist in den einzelnen monoklinen Amphibolen für die Position A innerhalb der nächsten A–O-Distanzen eine starke Unregelmäßigkeit zu bemerken. Papike et al. (1969) geben als Maß für diese Verzerrung des Koordinationspolyeders um A einen Index

$$\Delta = \frac{90^\circ - \angle [O(7)-O(7)-O(7)]}{90^\circ}$$

an, wobei $\Delta = 0$ einer regelmäßigen Koordinationsfigur entsprechen würde. Papike et al. (1969) führen weiter aus, daß bei Besetzung von A durch Kalium das Koordinationspolyeder weniger verzerrt ist als bei Natrium, da es durch den Einbau des großen Kations zu einer relativen Verschiebung der Sechseringe der Amphibolbänder kommt, unter gleichzeitigem Ansteigen des monoklinen Gitterwinkels β . Der Index $\Delta = 0,285$ für den Magnesio-Hastingsit von Untertiefenbach entspricht durchaus den von Papike et al. (1969) mitgeteilten Werten für Calcium-Natrium-Amphibole und ist mit dem Index $\Delta = 0,283$ des Oxy-Kaersutites (Hawthorne und Grundy, 1973b) direkt vergleichbar.

In einer speziellen kristallchemischen Formel kann auch für den Magnesio-Hastingsit von Untertiefenbach nach Heritsch (1953, erschienen 1956) die A-Position in einer 10-Koordination [$4 \times O(5)$, $4 \times O(6)$, $2 \times O(7)$] (vgl. Abb. 2) angegeben werden:



Sämtliche Berechnungen der Strukturverfeinerung wurden an einer UNIVAC 1100/81 der EDV-Zentren der Grazer Universitäten durchgeführt. Herrn Prof. Dr. H. Heritsch danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit und für die Überlassung des Kleinste-Quadrate-Verfeinerungsprogrammes zur Bestimmung der Gitterkonstanten. Weiters gilt unser Dank Herrn Prof. Dr. H. Krischner für die freundliche Hilfe bei der Anwendung des X-Ray Systems auf die UNIVAC 1100/81. Herrn Dr. Th. Teich danken wir für die Durchführung der Wasserbestimmung.

Literatur

- Alcock, N. W.: Calculation of absorption corrections for photographic data. *Acta Crystallogr.* **A25**, 518–520 (1969)
- Alcock, N. W.: Crystal measurements for absorption correction. *Acta Crystallogr.* **A26**, 437–439 (1970)
- Cameron M., Papike, J. J.: Amphibole crystal chemistry: A review. *Fortschr. Miner.* **57**, 28–67 (1979)

