

# Zur Strukturformelberechnung von Glimmermineralien

Autor(en): **Stern, W.B.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen  
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **59 (1979)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **23.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-46044>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Zur Strukturformelberechnung von Glimmermineralien

von *W. B. Stern*<sup>1)</sup>

### Abstract

Structural formulae of trioctahedral micas have generally low octahedral occupancies, reasons being not necessarily solid solution phenomena between di- and trioctahedral micas, but rather problems of accurate determinations of water/volatiles. If the structural formulae are calculated on the base of cations per unit cell instead of oxygen with/without (OH), the mineral formulae become similar to ideal ones. Silicates without (OH) in their lattices, however, get the identical formula calculated either based upon cations, or anions. Since up to now neither oxygen nor (OH) is analyzed by most instrumental techniques, it is strongly suggested to use cationic calculations instead of anionic in case of silicate minerals.

Die Strukturformelberechnung von Silikatmineralien pflegt einerseits zu basieren auf kristallographischen Informationen (Gitterbau, Koordination der Tetraeder und Oktaeder etc.), und andererseits auf kristallchemischen (Gewichtsprozent der Mineralanalyse). Seit etwa fünfzig Jahren (PAULING, 1930) hat sich eine Formelberechnung eingebürgert, die auf einer festen Anzahl von Anionen – entweder nur auf Sauerstoff, oder aber auf der Summe (O, OH..) – in der Formeleinheit beruht. Dies ist insofern inkonsequent, als gerade Anionen bis heute in der Regel überhaupt nicht (Sauerstoff), oder aber mit bedeutendem Fehler analysiert werden (H<sub>2</sub>O, Cl, F, vgl. Fig. 1). Es zeigt sich, dass der Variationskoeffizient dieser Letzteren (= Mittelwert × 100 : Standardabweichung, ≈ Relativfehler) meist weder von der Absolutmenge abhängt, noch probenbezogen ist. Gesamthaft darf der Relativfehler bei der Analyse flüchtiger Bestandteile von Silikaten offensichtlich auf 3 bis 300% veranschlagt werden, und zwar auch dann, wenn – wie im Falle publizierter Standardanalysen – ein bedeutender analytischer Aufwand geleistet worden ist.

Trocknungs- und Glühverlustbestimmungen an Pulvern, einem Biotit (Standard Basel-Ib) und verglühtem CaCO<sub>3</sub> zeigen, dass auch während der Lagerung der Substanzen im Trockenschrank bei 105 bis 110°C Gewichtsveränderungen

---

<sup>1)</sup>Geochemisches Labor, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität, Bernoullistr. 30, CH-4056 Basel.

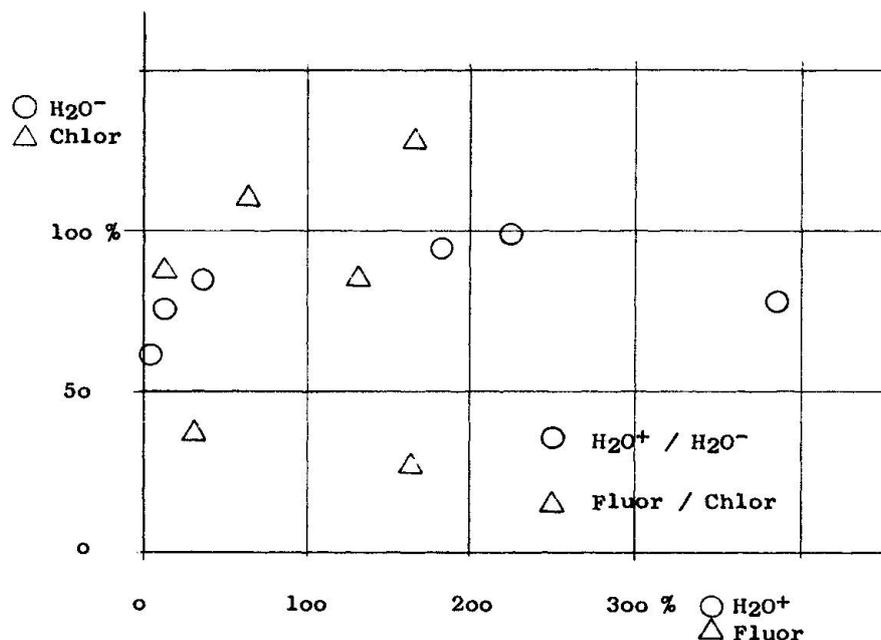


Fig. 1 Variationskoeffizient einiger flüchtiger Bestandteile von sechs Silikatstandards (NIM), Literaturwerte \*). Eine Fehlerkorrelation zwischen  $H_2O^+$  und  $H_2O^-$ , bzw. F und Cl besteht nicht; der analytische Relativfehler bewegt sich bei

$H_2O^+$ zwischen	3	und 380%
$H_2O^-$	35	100
F	10	250
Cl	15	130

\*) Report No. 1351 und 1945 des National Institute for Metallurgy, Johannesburg.

stattfinden können, und dass trotz grossen Einwaagen von jeweils 2000 mg (und entsprechend kleinen Wägefehlern) bei der Glühverlustbestimmung Relativfehler zwischen 1 und 7% auftreten, vgl. Tab. 1:

Tab. 1 Gewichtsveränderung (in %) gegenüber verglühtem (1 h bei 1000°C) Material gegenüber getrocknetem (24 h bei 105°C) Material

		24 h an Luft	24 h Trockenschrank	1 h bei 1000°C
Biotit	N	4	4	4
	m	0.21	0.12	1.49
	s	.10	.03	.10
	v (%)	49.0	23.5	7.0
CaCO <sub>3</sub>	N	3	4	4
	m	6.50	2.08	26.03
	s	1.30	.56	.34
	v (%)	20.0	27.1	1.3

Da die flüchtigen Bestandteile von Silikaten mit den herkömmlichen Methoden analytisch offenbar schlecht erfasst werden, läge es nahe, die Strukturformelberechnung vor allem von wasserhaltigen Silikaten nicht auf der



IV :	4.0	5.0	Summe Oktaeder	6.0
Si	1			
7.0	1 1 1 2 4	2		
6.0	5 2 2 1 3 5 6 2 1 1 5 4 3 10 3 1		1 1	1
	2 2 1	7 4 1 1 4 2 3 1 3 2 2 2 1	1 1 2 1 1 1 1 1 1 1 1 2 3 3 1 3 1	2 1 1 1 1 1 1 2 1
		2 3	1 2 1 9 2 3 1 1 2 3 3 3 1 1 4 2 1 2 1 1 4 1	2
5.0			1 1 1 1 1 1	1

Fig. 3 Datenmaterial wie in Fig. 2, Berechnungsmodus aufgrund von 22 O.

den Bereich von 2 bis 5% des einen Partners erkannt werden können, und dass dunkle Glimmer, die in das erwähnte Zwischenfeld fallen, röntgenographisch homogen sind, Verunreinigungen als Erklärungsmöglichkeit also entfallen

- es bestünde eine beschränkte Mischbarkeit zwischen di- und trioktaedrischen Glimmern, eine Annahme, die in der Literatur gelegentlich geäußert worden ist (HOLZNER, 1936; GOEMAN, 1972). Eine solche solid solution liesse sich röntgenographisch nicht leicht verifizieren, während unregelmäßige Verwachsungen beider Molekültypen wohl überhaupt nicht nachweisbar sein dürften
- die Hauptursache liege in der (vielleicht irrigen) Annahme von vier Hydroxylgruppen pro Formeleinheit. Es zeigt sich aber, dass auch die Berechnung auf der Basis von 22 O ein breites, und vor allem verlagertes Feld trioktaedrischer Glimmer ergibt, vgl. Fig. 3.

Man wird sich fragen müssen, warum helle Glimmer sich grundsätzlich anders verhalten als dunkle, und warum ferner auch die sog. «wasserfreie» Berechnung auf der Basis von 22 O keine plausible Oktaedersumme ergibt. Die Wasserbestimmung erfolgt bei Silikaten entweder mittels Penfieldrohr oder via Glühverlustbestimmung und Verrechnung des oxidierten zweiwertigen Eisens (analytische Einzelheiten sind aus den Literaturdaten oft nicht ersichtlich).

Beide Methoden haben ihre spezifischen Fehler; bei der letzteren geht ein Fehler der Fe<sup>+2</sup>-Bestimmung in die H<sub>2</sub>O-Analyse der Biotite ein, kaum aber in jene der hellen Glimmer.

Da bei den sog. «wasserfreien» Berechnungsmethoden die verwendete Analyse immer noch durch fehlerhafte H<sub>2</sub>O-Bestimmungen beeinflusst bleibt (z.B. bei Röntgenfluoreszenzanalysen, die an verglühtem Probenmaterial vorgenommen werden), oder aber die Summe der analytischen Einzelfehler enthält (Mikrosondenanalyse), behält auch die auf diesem Wege berechnete Strukturformel ihre Fehlerabhängigkeit.

Bei der geochemischen Verrechnung von Gesteinsanalysen werden seit langem Kationenprozente verwendet –, und dass nicht überhaupt auch die Analysenresultate in kationischer Aufstellung gegeben werden, ist heute nur noch historisch bedingt, indem die weit verbreiteten physikalischen Analyseverfahren tatsächlich Kationen bestimmen und nicht deren Oxide.

Wird die Formelberechnung aufgrund einer festen Kationenzahl pro Zelle vorgenommen, so weisen helle und dunkle Glimmer ähnlich dimensionierte Streufelder auf, vgl. Fig. 4.

Wie Projektionspunkte wandern können, wird am ehesten klar, wenn von einer idealisierten Mineralformel ausgehend einzelne Parameter (unter Beibehaltung der Analysensumme) systematisch variiert werden, vgl. Fig. 5.

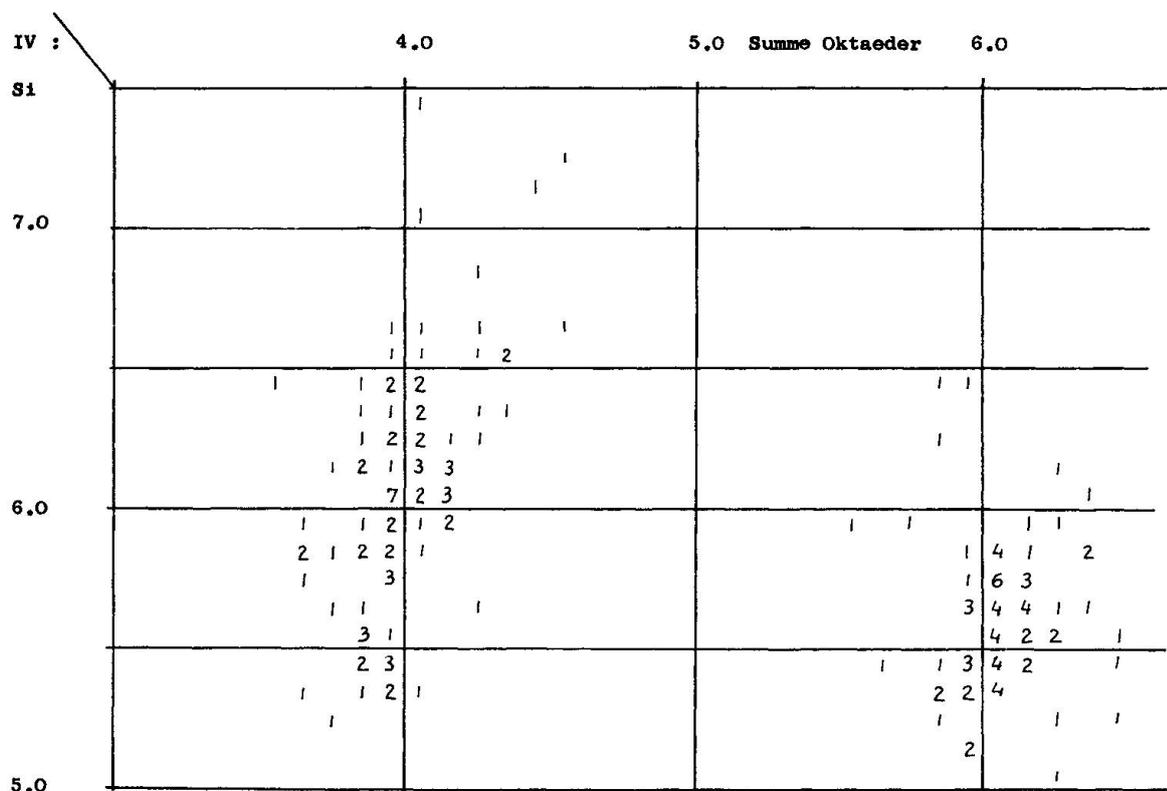


Fig. 4 Datenmaterial wie in Fig. 2, Berechnungsmodus aufgrund von 14 Kationen bei Hellglimmern und 16 Kationen bei Dunkelglimmern

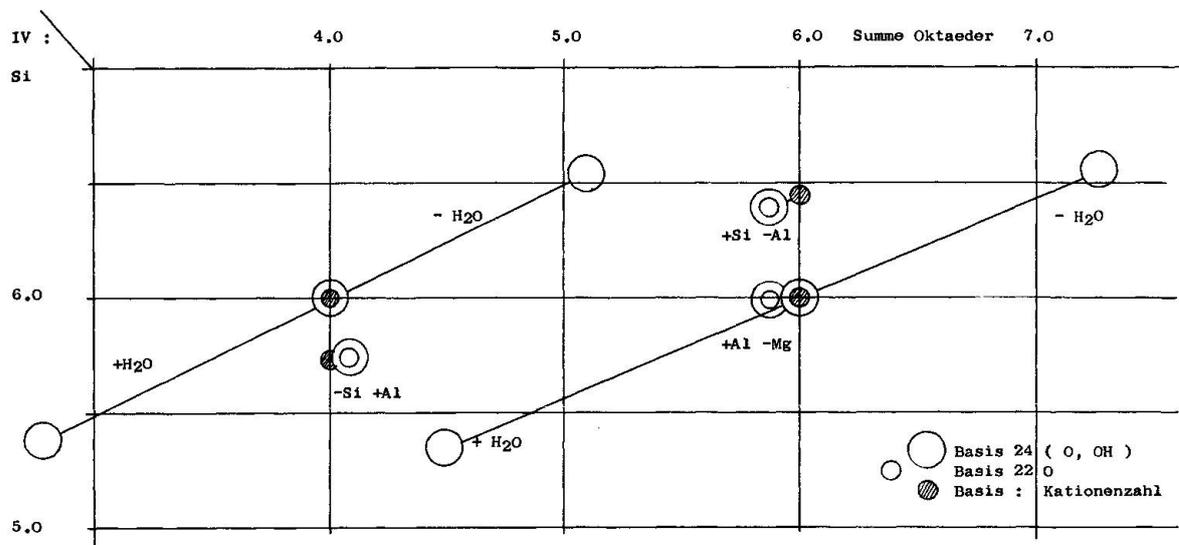


Fig. 5 rechnerische Variationen von «Ideal»glimmern, unter Beibehaltung der Analysensumme.  
 rechnerische Zugabe von  $H_2O$  zu insgesamt 10 wt-%, entsprechende Reduktion der übrigen Analyselemente  
 $-H_2O$ : rechnerische Reduktion des Wassers zu 0%, entsprechende Zunahme der übrigen Analyselemente  
 $+Si-Al$ : rechnerische Zugabe, bzw. Wegnahme von jeweils 2 wt-%.

Im Falle der trioktaedrischen Glimmer zeigt es sich, dass zu hohe oder zu tiefe Wassergehalte sowie komplementärer Ersatz von Kationen, z.B. Si durch Al, Al durch Mg, zu einer markanten Verlagerung des Projektionspunktes führen, sofern die Berechnung aufgrund von 24 (O, OH) erfolgt. Projektionspunkte derselben Ausgangswerte, aber auf der Basis von 16 Kationen verrechnet, liegen in Nähe ihres Sollwertes von 6,00 für die Oktaedersumme. Variationen innerhalb der Oktaederschicht oder Tetraeder-/Oktaederschicht beeinflussen bei kationischer Berechnung die Oktaedersumme nicht, während Variationen zwischen Oktaeder- und Zwischenschicht (Alkalien), oder Zwischenschicht und Hydroxylgruppen zu bedeutenden Punktverlagerungen führen. Derartige rechnerische Variationen dienen der Abschätzung eines Verhaltenstrends, für natürliche Mineralien sind sie nicht kennzeichnend. Reale Glimmer (z.B. SCHWANDER et al., 1968) liegen bei kationischer Berechnung in einem Streufeld um den Projektionspunkt idealer Glimmer, im Gegensatz zu den Resultaten sonst üblicher Rechenschemen nach 22 O oder 24 (O, OH), vgl. Tab. 2.

Bei wasserfreien Mineralien liefern kationische und anionische Berechnungsmethoden erwartungsgemäss dieselbe Strukturformel.

Indem erstere gegenüber letzterer offenbar keinen Nachteil aufweist, sondern den Vorteil, dass sie sich auf tatsächlich analysierte Größen stützt und Projektionspunkte liefert, die den mineralchemischen Sollwerten (Oktaedersumme) besser entsprechen, ist sie den bisher verwendeten Berechnungsmethoden vorzuziehen.

DIEHL-Programm K-3 / 140 0 003

Biotit aus DEER ( 1967 ), P. 62, NO. 2

Strukturformel : O,OH ? 24 Tetr. ? 8 Kat.j. ? 16

Elemente	SI	Al	Fe+3	Fe+2	Mn	Mg	Ca	Na	K	TI	Cr	OH	SUM	
EINGABE wt %	36.22	16.39	3.92	14.41	.16	11.11	.00	.37	8.97	3.02	.00	4.00	98.57	Nur H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>
24 OKT ALK	5.483	2.923	.446	1.823	.020	2.505	.000	.108	1.731	.343	.000	4.039		
16 OKT ALK	2.516	.407			5.547			1.840						
16 OKT ALK	5.701	3.040	.464	1.896	.021	2.605	.000	.112	1.800	.357	.000	4.199		
16 OKT ALK	2.298	.742			6.086			1.913						
EINGABE wt %	36.22	16.39	3.92	14.41	.16	11.11	.00	.37	8.97	3.02	.00	4.83	99.40	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> +H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>
24 OKT ALK	5.389	2.873	.438	1.792	.020	2.462	.000	.106	1.702	.337	.000	4.793		
16 OKT ALK	2.610	.263			5.315			1.808						
16 OKT ALK	5.701	3.040	.464	1.896	.021	2.605	.000	.112	1.800	.357	.000	5.071		
16 OKT ALK	2.298	.742			6.086			1.913						
EINGABE wt %	36.22	16.39	3.92	14.41	.16	11.11	.00	.37	8.97	3.02	.00	5.43	100.00	Summe der Fluechtigen auf 100.00 % ergaenzt
24 OKT ALK	5.323	2.838	.433	1.770	.019	2.432	.000	.105	1.681	.333	.000	5.322		
16 OKT ALK	2.676	.162			5.152			1.786						
16 OKT ALK	5.701	3.040	.464	1.896	.021	2.605	.000	.112	1.800	.357	.000	5.701		
16 OKT ALK	2.298	.742			6.086			1.913						

Tab. 2 : Strukturformel eines Biotits aus der Literatur

A. Berechnungsgrundlage 24 ( O, OH )

	Si IV	Summe VI	Summe Alk	OH
nur H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	5.48	5.55	1.84	4.04
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	5.39	5.32	1.81	4.79
H <sub>2</sub> O ergaenzt	5.32	5.15	1.79	5.32
B. Berechnungsgrundlage 16 Kationen				
nur H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	5.70	6.09	1.91	4.20
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	5.70	6.09	1.91	5.07
H <sub>2</sub> O ergaenzt	5.70	6.09	1.91	5.70

### Verdankungen

Für die Durchsicht des Manuskripts und anregende Diskussionen ist der Autor folgenden Kollegen zu Dank verpflichtet: Proff. M. Frey, H. Schwander und E. Wenk.

### Literatur

- DEER, W. A., HOWIE, R. A. and ZUSSMAN, J. (1966): Rock-forming minerals, vol. 3. Longman.
- GOEMAN, U. E. (1972): Untersuchung und Berechnung einiger Biotite aus Graniten des nordwestlichen Fichtelgebirges/NE-Bayern. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 52, 317.
- HOLZER, J. (1936): Über den «anomalen» Kristallbau der Biotite. Z. Krist. 95, 435.
- PAULING, L. (1930): The structure of micas and related minerals. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 16, 123.
- Report No. 1351 (1972): Preliminary Report on the Analysis of the Six NIMROC Geochemical Standard Samples. Johannesburg.
- 1945 (1978): Analysis of the NIMROC Reference Samples for Minor and Trace Elements. Johannesburg.
- SCHWANDER, H., HUNZIKER, J. und STERN, W. (1968): Zur Mineralchemie von Hellgimmern in den Tessiner Alpen. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 48, 357.

Manuskript eingegangen am 24. April 1979