

## MINERALOGIE UND PETROGRAPHIE

**Untersuchungen an einem borhaltigen Muskovit-2M<sub>1</sub>  
von der Koralpe, Steiermark**

von Heinz-Jürgen BERNHARDT<sup>1</sup>, Franz BRANDSTÄTTER<sup>2</sup>, Andreas ERTL<sup>3</sup>,  
Wilfried KÖRNER<sup>4</sup>, Werner MIKENDA<sup>5</sup> & Franz PERTLIK<sup>3</sup>

(Mit 5 Tabellen und 2 Abbildungen)

Manuskript eingelangt am 17. September 1998,  
die revidierte Fassung am 29. Oktober 1998

**Zusammenfassung**

Chemische Analysen, röntgenographische Einkristalluntersuchungen und IR-Spektren, an Einkristallen und gepulverten Proben aufgenommen, belegen eindeutig, daß es sich bei einem farblosen Glimmer aus einem „Pegmatit“ von der Koralpe, Steiermark, Österreich, um einen borhaltigen Muskovit-2M<sub>1</sub> handelt. Weiters zeigen diese Untersuchungen, daß ein praktisch fluor- und lithiumfreier Glimmer ohne (H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup>-Einbau an der [12]-koordinierten Atomposition vorliegt. Im Atomaufbau dieses Minerals sind etwa ein Achtel der (Si,Al)-Atome des Tetraederverbandes durch B-Atome ersetzt. Die Kristalldaten dieses Muskovits-2M<sub>1</sub> sind: a = 5.151(5) Å, b = 8.936(4) Å, c = 19.975(9) Å; β = 95.68(9) °; Raumgruppe: C2/c.

**Summary****Investigations on boron-bearing muscovite-2M<sub>1</sub> from the Koralpe, Styria**

Chemical analyses, single crystal X-ray investigations and IR-spectra, recorded by powder and single crystal methods, exhibit without doubt, that a colourless mica in a „pegmatite“ from the Koralpe, Styria, Austria, represents a muscovite-2M<sub>1</sub> with a pronounced boron content. These investigations further show that the mica under discussion is low in fluorine and lithium contents without any substitution of the [12]coordinated atom position by (H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup> groups. In the atomic arrangement of this mineral approximately one eighth of the (Si,Al) atoms within the connected tetrahedra are substituted by B-atoms. The crystal data of the muscovite-2M<sub>1</sub> under discussion are: a = 5.151(5) Å, b = 8.936(4) Å, c = 19.975(9) Å; β = 95.68(9) °; space group: C2/c.

<sup>1</sup> Z. Elektronen-Mikrosonde der RUB, Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum, Deutschland.

<sup>2</sup> Naturhistorisches Museum Wien, Mineralogisch-Petrographische Abteilung Burgring 7, A-1014 Wien, Österreich.

<sup>3</sup> Institut für Mineralogie und Kristallographie, Geozentrum, Universität Wien, Althanstraße 14, A-1090 Wien, Österreich.

<sup>4</sup> Institut für Geochemie, Geozentrum, Universität Wien, Althanstraße 14, A.-1090 Wien, Österreich.

<sup>5</sup> Institut für Organische Chemie, Universität Wien, Währingerstraße 38, A-1090 Wien, Österreich.

## Einleitung

Ein „Pegmatit“ östlich der Stoffhütte, Koralpe, Steiermark, steht seit der Mitte des vorigen Dezeniums immer wieder im Mittelpunkt mineralogischer Untersuchungen. Dieser Gesteinskörper, von ERTL & BRANDSTÄTTER (1998) als Metapegmatit eingestuft, ist diskordant zwischen einem teilweise mylonitisierten Gneisquarzit und einem Gneisglimmerschiefer eingelagert. Im Artikel dieser Autoren findet sich auch eine Zusammenstellung der Literatur zur Charakterisierung der einzelnen Mineralphasen. Darüber hinaus sind noch die ausführlichen Untersuchungen an Fersmit (WALITZI & WALTER 1991) sowie an Olenit, einem Mineral der Turmalingruppe (ERTL et al. 1997), aus diesem Pegmatit erwähnenswert.

In einem Übersichtsartikel über Turmaline von österreichischen Fundpunkten und einer Zusammenstellung ihrer Gitterkonstanten, überwiegend vom Autor selbst erstmals durchgeführt, weist ERTL (1995) bereits auf die ungewöhnlichen Werte dieser Konstanten für obgenanntem Olenit von der Koralpe hin. Weiterführende chemische und strukturelle Untersuchungen ergaben, daß in diesem Olenit die Si-Atome in den zu Sechser-Ringen verknüpften Tetraedern entsprechend einer Formel  $(\text{Na}_{0.43}\text{Ca}_{0.24}\square_{0.33})(\text{Al}_{2.43}\text{Li}_{0.33}\square_{0.24})\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{B}_{1.23}\text{Si}_{4.87}\text{O}_{18})[\text{O}_{0.64}(\text{OH})_{3.36}]$  - durch B-Atome ersetzt sind (ERTL et al. 1997).

Da sich in direktem Kontakt zu diesem Turmalin Pakete eines praktisch farblosen Glimmers finden (bis zu 20 cm<sup>2</sup> (!) Fläche bei einer Dicke von bis zu 1,5 cm), stellte sich die Frage nach dem Chemismus (möglicher B-Einbau) dieses Schichtsilikats. Vorliegende Untersuchungen, quantitative chemische Analysen sowie eine Röntgenstrukturbestimmung, sollten zur Klärung dieser Frage beitragen.

Auf die Möglichkeit eines Einbaues von B-Atomen in die Tetraederpositionen dieser Glimmerstruktur wiesen ERTL & BRANDSTÄTTER (1998) bereits hin. Anhand von semi-quantitativen Mikrosondenanalysen berechneten diese Autoren auch eine mögliche Formel zu  $[\text{K}_{0.66}(\text{H}_3\text{O})_{0.20}\text{Na}_{0.08}\text{Rb}_{0.03}\square_{0.03}](\text{Al}_{1.97}\text{Li}_{0.03})[(\text{OH})_{1.99}\text{F}_{0.01}]/\text{Al}_{0.50}\text{B}_{0.42}\text{Ti}^{3+}_{0.02}\text{Si}_{3.06}\text{O}_{10}$ . Die in dieser Arbeit angegebenen Gitterkonstanten, die mit den neu bestimmten Werten innerhalb des doppelten Fehlers übereinstimmen, werden vor allem als Indiz für einen Ersatz von tetraedrisch koordiniertem Aluminium durch Bor in der Struktur des vorliegenden Glimmers angesehen.

Von FOORD et al. (1991) wird in der Beschreibung eines Glimmers mit der leicht idealisierten Formel  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{B})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$  bereits auf einen möglichen Einbau von Bor in die Tetraederpositionen hingewiesen und dieses Mineral dementsprechend mit dem Namen Boromuskovit belegt. Aufgrund der geringen Korngröße der Kristalle (<3 µm), als feinkörnige, harte, porzellanartige Überzüge beschrieben, war jedoch eine röntgenographische Einkristalluntersuchung nicht möglich. Darüber hinaus waren diese Überzüge zweiphasig, etwa in gleichem Verhältnis aus Muskovit-2M<sub>1</sub> und Muskovit-1M bestehend.

LIANG et al. (1995) haben mittels röntgenographischer Pulveraufnahmen Strukturanalysen an natürlichen Boromuskoviten vom Typ 2M<sub>1</sub> und 1M durchgeführt. Des weiteren wurden von SCHREYER & JUNG (1997) für synthetischen Boromuskovit experimentell bestimmte Stabilitätsgrenzen bei hohen Drucken angegeben.

## Experimentelles

Lichtmikroskopische Untersuchungen der Glimmerpakete aus dem Metapegmatit von der Koralpe zeigten, daß zwischen den einzelnen „Paketen“ feinstkristalliner Quarz in Verwachsungen bis in den Bereich der Auflösungsgränze des Mikroskops vorliegt. Durch entsprechende Probenwahl konnten die verwachsenen Bereiche sowohl bei den Analysenmethoden EMS und EDX gemieden werden. Da dies für die Bestimmungen mittels Flammen-AAS sowie für die Mikroanalyse und die Bestimmung des Fluors anhand F-ionensensitiver Elektroden nicht möglich war, wurden über Referenzwerte diese Daten empirisch einer Korrektur unterzogen.

Die chemischen Analysen des Muskovits von der Koralpe wurden unabhängig voneinander wie folgt durchgeführt:

- An einer ARL-SEMQ-Elektronenstrahl-Mikrosonde bei 15 kV Beschleunigungsspannung und ~ 25 nA Probenstrom wurden jeweils 10 Messungen durchgeführt, wobei als Vergleichsstandards folgende Minerale Verwendung fanden: Jadeit (Al K $\alpha$ , Na K $\alpha$ ), Orthoklas (K K $\alpha$ ), Augit (Si K $\alpha$ ), Kaersutit (Ti K $\alpha$ ) und Benitoit (Ba K $\alpha$ ). Eine Korrektur der Analysenwerte nach der von BENCE & ALBEE (1968) vorgeschlagenen Methode wurde angeschlossen.
- An einer SX-50 Elektronenstrahl Mikrosonde wurden je 16 Messungen bei 15 kV und 10 nA (5 kV und 40 nA für Bor) unter Verwendung folgender Standards vorgenommen: Jadeit (Na K $\alpha$ ), Pyrop (Al K $\alpha$ , Si K $\alpha$ ), K-Glas (K K $\alpha$ ), Rutil (Ti K $\alpha$ ), Ba-Glas (Ba K $\alpha$ ), F-Topas (F K $\alpha$ ), Dravit (B K $\alpha$ ). Hier sei erwähnt, daß eine ausführliche Beschreibung der an der Ruhr-Universität Bochum (Zentrale Elektronenstrahl-Mikrosonde) entwickelten Methode zur Bestimmung von Bor in Silikaten in der Arbeit über den bereits erwähnten Olenit aus gleicher Paragenese zu finden ist (ERTL et al. 1997).
- Die Elemente Na und Li wurden mittels Flammen-AAS ermittelt, wobei die internationalen Standards „BIR-1“, „GSP-1“ und „SG-3“ als Referenzproben mitgemessen wurden. Zusätzlich wurden eine Reihe weiterer Elemente, deren Konzentrationen jedoch durchwegs unter 0,5 Gew% lagen, mittels DCP-OES analysiert (vgl. Tab. 1).

Tab. 1: Analysenwerte für borhaltigem Muskovit-2M<sub>1</sub> in Gew.%. Standardabweichungen in Klammern. „-“ es liegt keine Bestimmung vor.

|                                | EMS (A)   | EDX (A)   | EMS (B)   | AAS (C)  | (D)    |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|--------|
| SiO <sub>2</sub>               | 45.06(45) | 45.28(90) | 43.82(62) | -        | 44.87  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.30(2)   | -         | 0.10(5)   | 0.5(3)   | 0.25   |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -         | -         | 2.86(25)  | -        | 2.86   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 35.16(35) | 34.45(68) | 35.35(30) | -        | 35.26  |
| Li <sub>2</sub> O              | -         | -         | -         | 0.005(1) | 0.0    |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.66(13)  | 0.62(20)  | 0.92(10)  | 0.88(5)  | 0.90   |
| K <sub>2</sub> O               | 10.21(15) | 10.93(40) | 10.12(17) | -        | 10.25  |
| Rb <sub>2</sub> O              | -         | -         | 0.15(3)   | -        | 0.15   |
| BaO                            | 0.88(8)   | -         | 0.84(7)   | 0.70(8)  | 0.86   |
| H <sub>2</sub> O               | -         | -         | -         | -        | 4.60   |
| $\Sigma$                       |           |           |           |          | 100.00 |

Analytiker: (A) F. BRANDSTÄTTER, (B) H.-J. BERNHARDT, (C) W. KÖRNER

(D): Werte berechnet für die Formel: (K<sub>0,86</sub>Na<sub>0,11</sub>Ba<sub>0,02</sub>Rb<sub>0,01</sub>)Al<sub>2,00</sub>(Al<sub>0,73</sub>B<sub>0,32</sub>Ti<sub>0,01</sub>Si<sub>2,94</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>

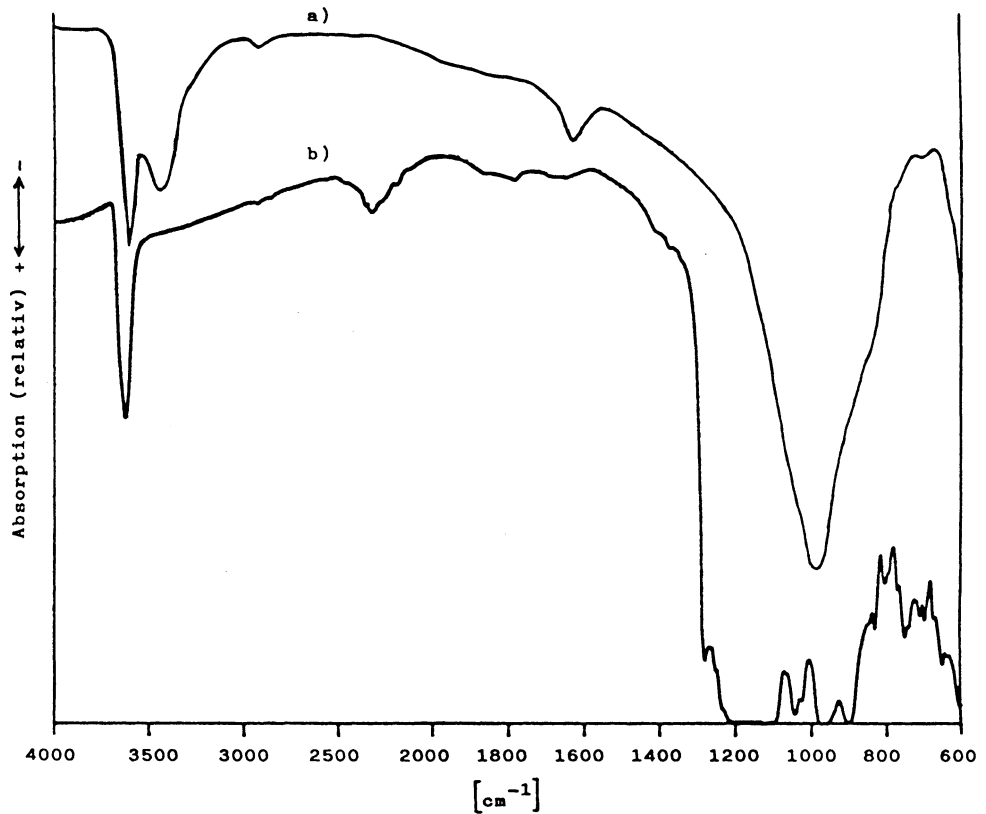


Abb. 1: Vergleich der IR-Spektren von

- a) Boromuskovit (FOORD et al. 1991) mit zwei Absorptionsbanden im Bereich bei  $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ , die sowohl auf eine ausgeprägte OH-Brücke als auch auf  $\text{H}_2\text{O}$  hinweisen, und
- b) borhaltigem Muskovit- $2\text{M}_1$  von der Koralpe, in dem eine einzige Bande bei  $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  die in der Diskussion beschriebene Wasserstoffbrückenbindung belegt.

Unabhängig voneinander wurden von den einzelnen Analytikern auch die Gehalte an folgenden Elementen untersucht, die jedoch alle an oder unter der Nachweisgrenze von 0,01 Gew% lagen: Rb, Mg, Ca, Cr, Mn und Fe. Folgende semiquantitativ bestimmten Werte erscheinen noch erwähnenswert: Be  $\sim 130$  ppm, Sr  $\sim 50$  ppm sowie die Gehalte an Ni, Zn, Cd, Hg, Mo, Cu, V, Co, die alle deutlich unter 100 ppm lagen.

Der Gesamtgehalt an Wasserstoff, unabhängig vom Vorliegen als  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{H}_3\text{O})^+$  oder  $(\text{OH})^-$ , wurde anhand der in der organischen Chemie üblichen Mikroanalyse bestimmt. Wie bereits einleitend erwähnt, waren die Glimmerpakete mit Quarz verwachsen und trotz sorgfältigster Selektion keine absolut einschlußfreie Probe zur Analyse vorliegend. Daher ist auch der Wert für den Gesamtgehalt an Wasserstoff mit einem für die verwendete Methode exorbitant hohem Fehler behaftet: Es wurden 0,50(5) Gew% H für vorliegenden Muskovit bestimmt.

Zur Aufzeichnung der IR-Spektren und somit zu einer ersten Belegung der Art der Bindung des Wasserstoffs in der Struktur diente ein Perkin Elmer 1740 FTIR-Spektrometer, wobei KBr-Preßlinge, in Nujol bzw. „Fluorolub“ eingebettete Kristallite, sowie Einkristalle untersucht wurden. In Abb.1 ist ein von vorliegendem Muskovit in Nujol aufgenommenes Spektrum sowie jenes von Boromuskovit (FOORD et al. 1991) wiedergegeben.

Der Fluorgehalt, einerseits über die EMS, andererseits auch auf naßchemischem Weg mittels F-ionensensitiver Elektroden bestimmt, wurde anhand beider Methoden als an oder unter der jeweiligen Nachweisgrenze ermittelt (100 bzw. 50 ppm).

Die „Qualität“ eines für röntgenographische Untersuchungen ausgewählten Kristallbruchstückes von etwa 0,4 x 0,4 x 0,1 mm<sup>3</sup> wurde vorerst anhand klassischer Filmaufnahmen (Weissenberg-Methode) untersucht. Dreidimensionale Röntgen-Einkristalldaten sodann auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer AED2 mittels Mo-Strahlung (Graphit-Monochromator) gesammelt. Sämtliche Daten wurden einer Absorptionskorrektur unterworfen („ $\psi$ -scan-Daten“), weiters die Lorentz- und Polarisierungseffekte in üblicher Weise korrigiert. Weitere Informationen, die Strukturanalyse betreffend, sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Ergebnisse der Strukturanalyse in Form von Orts- und Temperaturparametern finden sich in Tabelle 3, ausgewählte kristallchemisch relevante interatomare Abstände und Bindungswinkel in Tabelle 4.

Tab. 2: Kristalldaten mit Standardabweichungen, Meßbedingungen für die Röntgenintensitäten, Parameter und R-Werte der Strukturberechnung.

|  |   |
|--|---|
| a [Å]  | 5.151(5)  |
| b [Å]  | 8.936(4)  |
| c [Å]  | 19.975(9)   |
| $\beta$ [°]  | 95.68(9)  |
| V [Å <sup>3</sup> ]  | 914.92  |
| Raumgruppe   | C <sub>6h</sub> <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> /c (No.15) |
| Gemessene Reflexe  | 6173 ( $\pm$ h, k, $\pm$ l)                             |
| 2 $\theta$ Bereich (max) [°]   | 80  |
| Unabhängige Reflexe  | 2844  |
| R-Wert (intern)  | 0.048   |
| Reflexe mit $F_o > 4\sigma F_o$  | 1817  |
| Anzahl der Variablen   | 98  |
| R-Wert (F); 1817 Daten   | 0.035   |
| R-Wert (F); 2844 Daten   | 0.069   |
| Extinktionsparameter   | < 0.001   |
| Max $\Delta/\sigma$  | < 0.001   |
| Elektronendichte in abschließender<br>Differenzfourier [e/Å <sup>3</sup> ] | 0.56 bzw. -0.49   |

Während die gemessenen und berechneten Elektronendichten an den Positionen für die Atome Kalium und Aluminium innerhalb des Fehlers gut übereinstimmen und den Ordnungszahlen dieser Atome entsprechen, ergab sich für die Positionen der beiden kristallographisch unterschiedlichen Si-Atome anhand des Experiments, bezogen auf die Ordnungszahl (Streuvermögen) des Siliziums eine deutliche Unterbesetzung. Erst durch

eine statistische Besetzung dieser Positionen mit Si- und B-Atomen, entsprechend einem Verhältnis Si : B  $\approx$  0.88 : 0.12, konnte der experimentell ermittelten Elektronendichte auch im Strukturmodell entsprochen werden. Ein bevorzugter statistischer Einbau eines leichteren Elements an einer der zwei Si-Positionen konnte rechnerisch nicht belegt werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß eine derartige Ordnung ohne Verletzung von Symmetrie und/oder Metrik in vorgegebener Struktur möglich ist.

Tab. 3: Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter (Wasserstoff isotrop) mit Standardabweichungen in Klammern definiert als  $\exp(-2\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} h_i h_j \mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j^*)$ ; [ $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ]. Die Besetzung beträgt für alle Atome 1.0, lediglich das Verhältnis Si : B in den Si-Positionen berechnet sich zu 0.88(1) : 0.12(1) für Si(1) und 0.87(1) : 0.13(1) für Si(2).

| Atom  | x          | y          | z          | $U_{11}/U_{\text{iso}}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$ | $U_{13}$ | $U_{12}$ |
|-------|------------|------------|------------|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Si(1) | 0.96503(7) | 0.42961(4) | 0.13544(2) | 141(2)                  | 143(2)   | 157(2)   | 5(1)     | 15(1)    | 2(1)     |
| Si(2) | 0.45148(7) | 0.25852(4) | 0.13552(2) | 132(1)                  | 145(2)   | 152(2)   | -2(1)    | 7(1)     | 4(1)     |
| Al    | 0.25028(7) | 0.08344(4) | 0.00003(2) | 99(1)                   | 115(2)   | 143(3)   | 2(1)     | 9(1)     | -3(1)    |
| K     | 0          | 0.09859(6) | 1/4        | 312(2)                  | 331(3)   | 271(2)   | 0        | 24(2)    | 0        |
| O(1)  | 0.9615(2)  | 0.4435(1)  | 0.05346(4) | 119(3)                  | 151(3)   | 183(4)   | 6(3)     | 22(3)    | 16(3)    |
| O(2)  | 0.3850(2)  | 0.2514(1)  | 0.05349(4) | 148(3)                  | 124(3)   | 167(3)   | 2(3)     | 7(2)     | 2(3)     |
| O(3)  | 0.4166(2)  | 0.0928(1)  | 0.16802(5) | 303(5)                  | 209(4)   | 231(5)   | 3(3)     | 29(4)    | 13(4)    |
| O(4)  | 0.7504(2)  | 0.3105(1)  | 0.15723(6) | 225(4)                  | 301(5)   | 270(5)   | 42(4)    | 6(4)     | -41(4)   |
| O(5)  | 0.2502(2)  | 0.3703(1)  | 0.16856(5) | 228(4)                  | 268(5)   | 230(5)   | -6(4)    | 10(3)    | 46(4)    |
| O(6)  | 0.9570(2)  | 0.0624(1)  | 0.05023(4) | 129(3)                  | 149(3)   | 184(4)   | -25(3)   | 26(3)    | -16(3)   |
| H     | 0.886(6)   | 0.140(4)   | 0.061(1)   | 716(89)                 |          |          |          |          |          |

Tab. 4: Ausgewählte interatomare Abstände in [ $\text{\AA}$ ] sowie Bindungswinkel [ $^\circ$ ] in den einzelnen Koordinationspolyedern. Standardabweichungen in Klammern.

|                                     |                                 |
|-------------------------------------|---------------------------------|
| K - O(3) = 2.826(2); 2x             | Al - O(6) = 1.903(2)            |
| - O(5) = 2.837(1); 2x               | - O(6 <sup>*</sup> ) = 1.906(1) |
| - O(4) = 2.863(2); 2x               | - O(1) = 1.912(1)               |
| - O(5 <sup>*</sup> ) = 3.258(2); 2x | - O(2) = 1.913(1)               |
| - O(3 <sup>*</sup> ) = 3.278(3); 2x | - O(1 <sup>*</sup> ) = 1.928(2) |
| - O(4 <sup>*</sup> ) = 3.493(2); 2x | - O(2 <sup>*</sup> ) = 1.931(1) |
| Si(1) - O(4) = 1.625(1)             | O(4) - Si(1) - O(3) = 110.18(7) |
| - O(3) = 1.626(1)                   | - O(5) = 106.64(8)              |
| - O(5) = 1.638(2)                   | - O(1) = 112.10(6)              |
| - O(1) = 1.640(1)                   | O(3) - Si(1) - O(5) = 107.19(6) |
|                                     | - O(1) = 110.15(5)              |
| <hr/>                               | O(5) - Si(1) - O(1) = 110.40(6) |
| < 1.632 >                           |                                 |
| Si(2) - O(4) = 1.625(2)             | O(4) - Si(2) - O(5) = 109.97(8) |
| - O(5) = 1.626(1)                   | - O(3) = 106.94(6)              |
| - O(3) = 1.634(1)                   | - O(2) = 112.08(5)              |
| - O(2) = 1.642(1)                   | O(5) - Si(2) - O(3) = 107.20(6) |
| <hr/>                               | - O(2) = 110.51(6)              |
| < 1.632 >                           | O(3) - Si(2) - O(2) = 109.95(5) |

In Tabelle 5 sind die Gitterparameter und mittleren <Si-O>-Abstände angegeben, wie sie unabhängig vom Chemismus in Muskoviten-2M<sub>1</sub> röntgenographisch bestimmt wurden. Nicht berücksichtigt sind Glimmer mit trigonaler Symmetrie (cf. AMISANO-CANESI et al. 1994) sowie die Strukturbestimmungen von JACKSON & WEST (1931) und ZVYAGIN & MISHCHENKO (1960) aufgrund größerer Ungenauigkeiten in diesen älteren Berechnungen. Weiters sind auch nur die unter Normalbedingungen durchgeführten Strukturanalysen an Muskoviten durch GUGGENHEIM et al. (1987) bzw. COMODI & ZANAZZI (1995) berücksichtigt worden. Diese Tabelle soll vor allem als Basis für eine Diskussion über die Änderung von Zellparametern in Abhängigkeit vom Chemismus dienen.

Tab. 5: Röntgenographisch bestimmte Gitterparameter [Å, °] und Zellvolumina [Å<sup>3</sup>] von Muskoviten-2M<sub>1</sub> aus der Literatur. Auf die chemischen Zusammensetzungen, die eher geringfügige Unterschiede aufweisen, wurde nicht Rücksicht genommen. Weiters sind die <Si - O > Mittelwerte [Å] in den zwei kristallographisch verschiedenen Tetraederpositionen angeführt. Standardabweichungen in Klammern, sofern in der Literatur angeführt.

|           | A          | B         | C         | D         | E-1        | E-2       | F-1       | F-2       | G      | H         |
|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|--------|-----------|
| a         | 5.189(10)  | 5.189(10) | 5.195(4)  | 5.200(2)  | 5.200(4)   | 5.1579(9) | 5.194(2)  | 5.174(2)  | 5.246  | 5.151(5)  |
| b         | 8.996(6)   | 8.995(20) | 8.996(6)  | 9.027(2)  | 9.021(7)   | 8.9505(8) | 9.013(3)  | 8.975(4)  | 9.179  | 8.936(4)  |
| c         | 20.096(20) | 20.097(5) | 20.096(2) | 20.106(4) | 20.070(20) | 20.071(5) | 20.064(7) | 19.770(9) | 19.783 | 19.975(9) |
| β         | 95.2(1)    | 95.2(1)   | 95.2      | 95.8(0)   | 95.71(1)   | 95.75(2)  | 95.8(1)   | 95.2(1)   | 96.5   | 95.68(9)  |
| V         | 934.3      | 934.2     | 935.2     | 938.9     | 936.8      | 921.9     | 934.5     | 914.3     | 946.4  | 914.92    |
| <Si(1)-O> | 1.695      | 1.653     | 1.660     | 1.646     | 1.646      | 1.635     | 1.648     | 1.647     | 1.664  | 1.632     |
| <Si(2)-O> | 1.612      | 1.639     | 1.636     | 1.639     | 1.648      | 1.637     | 1.644     | 1.644     | 1.664  | 1.632     |

A: RADOSLOVIC (1960).

B: GATINEAU (1960).

C: BIRLE & TETTENHORST (1968).

D: RICHARDSON & RICHARDSON (1982).

E-1: GUGGENHEIM et al. (1987); Muskovit-2M<sub>1</sub>, Diamond Mine, South Dakota; Daten bei 20°C.

E-2: GUGGENHEIM et al. (1987); Muskovit von Panasqueira, Portugal; Daten bei 20°C.

F-1: COMODI & ZANAZZI (1995); Muskovit aus W.-Maine, USA.

F-2: COMODI & ZANAZZI (1995); Muskovit aus Nevada, USA.

G: COLLINS & CATLOW (1992); Computersimulation.

H: Diese Arbeit

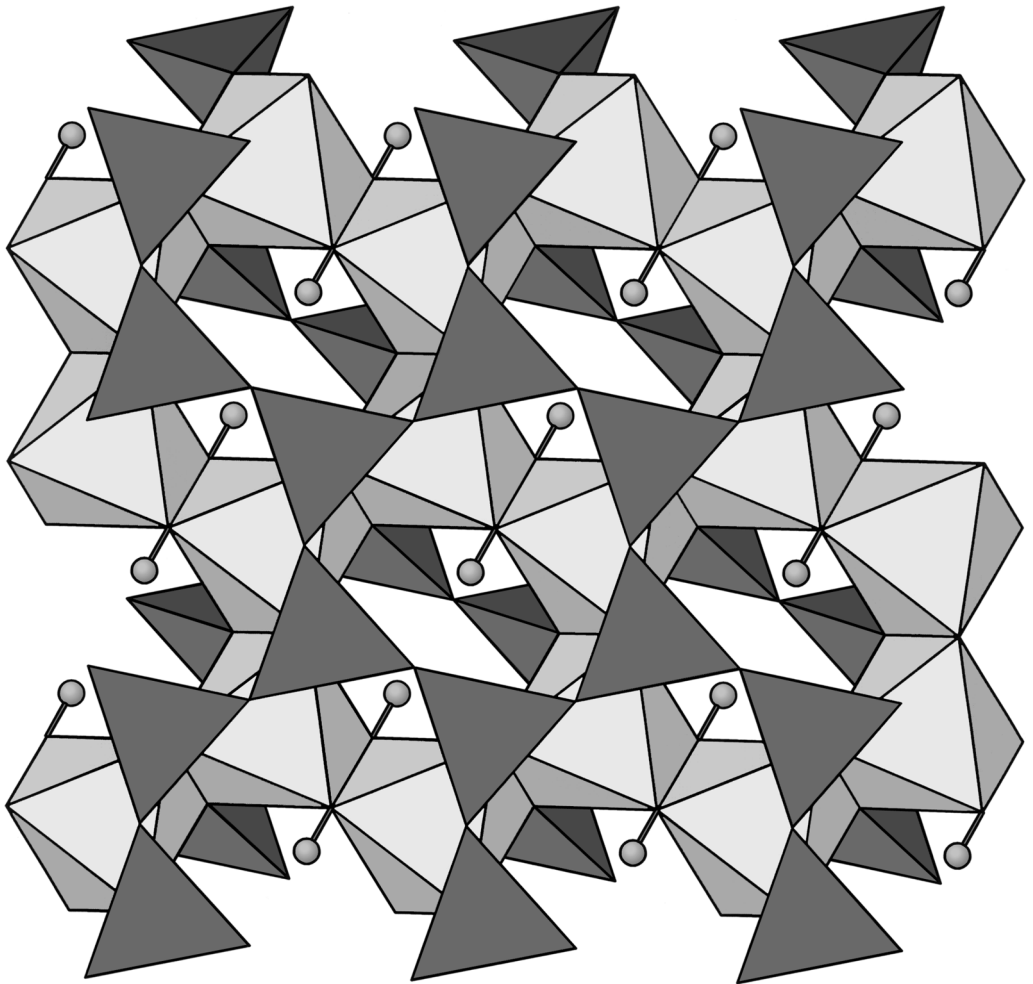


Abb. 2: Detail der Muskovitstruktur. Anhand einer Projektion auf (001) sei vor allem auf die Position des H-Atoms (als Kreis dargestellt) hingewiesen. Für die [4]- und [6]-koordinierten Atompositionen sind stellvertretend die Koordinationspolyeder als Tetraeder und Oktaeder dargestellt. Am H-Atom ist lediglich die Bindung zum Donator-Atom [O(6)] eingetragen. In direkter Verlängerung dieser Bindung über das H-Atom hinaus ist die Position des Akzeptor-Atoms [O(4)] erkennbar, wobei dieses Atom einen Brückensauerstoff im Tetraederverband darstellt.

### Diskussion

Zur Interpretation der Besetzung der einzelnen Atompositionen sei zuerst das IR-Spektrum herangezogen, anhand dessen durch eine einzige scharfe Bande bei etwa  $3600\text{ cm}^{-1}$  belegt ist, daß weder  $\text{H}_2\text{O}$  noch  $(\text{H}_3\text{O})^+$  vorliegt, sehr wohl aber eine ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindung mittleren Abstandes zu erwarten ist (vgl. Abb. 1). Letzteres Detail konnte auch röntgenographisch über die Belegung der Wasserstoffposition mit



einem Abstand O(6) - H = 0.83(1) Å bzw. H - O(4) = 2.60(1) Å mit einem Winkel O(6) - H - O(4) = 148.0(1) ° bestätigt werden. Über die Bindungen des H-Atoms zu seinen Nachbaratomen gibt Abb. 2 eine Übersicht.

Da sowohl der Gehalt an Lithium als auch an Fluor an oder unter der Nachweisgrenze der jeweiligen Analysenmethode lag, bedarf lediglich der Einbau von B-Atomen in vorliegender Struktur einiger Überlegungen. Die kristallchemische Erfahrung zeigt, daß es sehr unwahrscheinlich ist, daß B-Atome eine [12]-Koordination gegenüber O-Atomen einnehmen. Auch der Ersatz des Aluminiums in der Oktaederschicht durch Bor scheint nicht sehr realistisch. Eine Variation der Besetzungsdichte dieser beiden Positionen während der Strukturberechnung zeigte auch keine geringere Besetzung als jene, die der Elektronenanzahl für Kalium bzw. Aluminium entspricht. Wie bereits im Teil „Experimentelles“ erwähnt, zeigten lediglich die Tetraederpositionen eine Unterbesetzung in bezug auf das Streuvermögen für das Atom Si und weiters, daß, wie zu erwarten, diese Unterbesetzung durch eine statistische Belegung dieser Positionen mit Si- und B-Atomen kompensierbar ist.

Der teilweise Ersatz des Kaliums durch Natrium in der [12]-koordinierten Atomposition ließ sich anhand der Strukturberechnungen nicht erfassen. Ein Ausgleich, wenn auch nur teilweise, durch die „schweren“ Elemente Barium und in Spuren Rubidium dürfte dafür ausschlaggebend gewesen sein.

Der Einbau von B-Atomen in den Tetraederverband bewirkt eine signifikante Verkürzung der <Si-O>Abstände, wobei die zwei kristallographisch unterschiedlichen Tetraeder zu gleichen Teilen betroffen sind. Vergleichswerte anhand bekannter Strukturen fehlen leider, da an keinem der strukturell bearbeiteten Muskovite (vgl. Tab. 5) eine Boranalyse ausgewiesen ist. Auch fehlen theoretische Überlegungen bezüglich der <Si-O> Bindungslängen in Glimmern, wie sie etwa von HAWTHORNE (1996) für den Strukturtyp „Turmalin“ angestellt wurden.

In der anhand der chemischen Analysen abgeleiteten und leicht idealisierten Formel in Tab. 1 geht hervor, daß überwiegend das Aluminium durch Bor im Tetraederverband ersetzt wird. Dieses Faktum ist jedoch lediglich der Formelverrechnung zuzuschreiben, da, wie bekannt, eine Differenzierung zwischen den Atomen Aluminium und Silizium aufgrund ihres Streuvermögens für Röntgenstrahlen praktisch nicht möglich ist.

Die Zusammenstellung der Gitterparameter für Muskovite-2M<sub>1</sub> aus der Literatur weist bei zwei Bestimmungen ein ungewöhnlich geringes Zellvolumen aus. Dieser Wert wird bei dem Muskovit aus Nevada (COMODI & ZANAZZI 1995) allerdings durch einen Gehalt von 37 Mol% Paragonit plausibel erklärt, da dies mit den Untersuchungen von GUIDOTTI et al. (1989) an Muskovit-2M<sub>1</sub> in Übereinstimmung steht. Im Gegensatz dazu erscheint in Muskovit-2M<sub>1</sub> aus Panasqueira, Portugal (E-2 in Tab. 5) sowohl aufgrund des Zellvolumens als auch der kurzen <Si-O> Abstände von 1.635 und 1.637 Å ein Boreinbau in der Struktur sehr wahrscheinlich und könnte in der Größenordnung von 2 Gew% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegen. Für Boromuskovit-2M<sub>1</sub> mit ca. 6 Gew.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden von LIANG et al. (1995) die mittleren Abstände in den Tetraederpositionen mit 1.59 Å und 1.57 Å angegeben.

Abschließend kann gesagt werden, daß anhand der vorliegenden Bestimmung einer Glimmerstruktur erstmals der Einbau von Bor in die Tetraederpositionen durch Einkristalluntersuchungen experimentell belegt wurde, die Bezeichnung „Boromuskovit“ erscheint jedoch für das untersuchte Mineral nicht zulässig, da keine der tetraedrisch koordinierten

Atompositionen zu mehr als 50 % durch Bor ersetzt ist. Auch der von den Autoren ERTL & BRANDSTÄTTER (1998) in der Erstbeschreibung durchgeführten Einstufung des untersuchten Glimmers als „Hydromuskovit“ muß aufgrund dieser Ergebnisse widersprochen werden.

Weiters sei noch darauf hingewiesen, daß neben der Untersuchung eines Olenits mit Borüberschuß (ERTL et al. 1997) und des in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Muskovits-2M<sub>1</sub> die Untersuchung weiterer Minerale aus vorliegendem Pegmatit im Hinblick auf ihren Borgehalt sicher eine lohnende Aufgabe wäre.

### Dank

Für die Hilfe bei der Fluorbestimmung danken die Autoren sehr herzlich Herrn Ing. Wolfgang ZIRBS.

### Literatur

- AMISANO-CANESI, A., CHIARI, G., FERRARIS, G., IVALDI, G. & SOBOLEVA, S.V. (1994): Muscovite- and phengite-3T: crystal structure and conditions of formation. – *Europ. J. Mineral.*, **6**: 489–496.
- BENCE, A.E. & ALBEE, A.L. (1968): Empirical correction for the electron microanalysis of silicates and oxides. – *J. Geol.*, **76**: 382–403.
- BIRLE, J.D. & TETTENHORST, R. (1968): Refined muscovite structure. – *Mineral. Mag.*, **36**: 883–886.
- COLLINS, D.R. & CATLOW, C.R.A. (1992): Computer simulation of structures and cohesive properties of micas. – *Amer. Mineral.*, **77**: 1172–1181.
- COMODI, R. & ZANAZZI, P.F. (1995): High-pressure structural study of muscovite. – *Phys. Chem. Mineral.*, **22**: 170–177.
- ERTL, A. (1995): Elbait, Olenit, Dravit-Buergerit-Mischkristalle, Dravit, Uvit und ein neuer Al-Turmalin (?) von österreichischen Fundstellen. – *Mitt. Österr. Mineral. Ges.*, **140**: 55–72.
- & BRANDSTÄTTER, F. (1998): Olenit mit Borüberschuß aus einem Metapegmatit östlich der Stoffhütte, Koralpe, Steiermark, Österreich. – *Mitt. Abt. Miner. Landesmuseum Joanneum*, **62/63**: 3–21.
- , PERTLIK, F. & BERNHARDT, H.-J. (1997): Investigations on olenite with excess boron from the Koralpe, Styria, Austria. – *Österr. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Kl., Anzeiger* **134**: 3–10.
- FOORD, E.F., MARTIN, R.F., FITZPATRICK, J.J., TAGGART J.E.JR. & CROCK, J.E. (1991): Boromuscovite, a new member of the mica group, from the Little Three mine pegmatite, Ramona district, San Diego County, California. – *Amer. Mineral.*, **76**: 1998–2002.
- GATINEAU, L. (1960): Localisation des remplacements isomorphiques dans la muscovite. – *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris*, **256**: 4648–4649.
- GUGGENHEIM, S., YU-HWA CHANG & KOSTER VAN GROOS, A.F. (1987): Muscovite dehydroxylation: High-temperature studies. – *Amer. Mineral.*, **72**: 537–550.
- GUIDOTTI, C.V., SASSI, F.P. & BLENCOE, J.G. (1989): Compositional controls on the a and b cell dimensions of 2M<sub>1</sub> muscovite. – *Eur. J. Mineral.*, **1**: 71–84.
- HAWTHORNE, F.C. (1996): Structural mechanisms for light-element variations in tourmaline. – *Canad. Mineral.*, **34**: 123–132.

- LIANG, J.J., HAWTHORNE, F.C., NOVAK, M. & CERNY, P. (1995): Crystal-structure refinement of boromuscovite polytypes using a coupled Rietveld-static-structure energy-minimization method. – *Canad. Mineral.*, **33**: 859–865.
- JACKSON, W.W. & WEST, J. (1931): The crystal structure of muscovite -  $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . – *Z. Krist.*, **76**: 211–227.
- RADOSLOVIC, E.W. (1960): The structure of muscovite,  $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . – *Acta Cryst.*, **13**: 919–932.
- RICHARDSON, S.M. & RICHARDSON, J.W.Jr. (1982): Crystal structure of a pink muscovite from Archer's post, Kenya: implications for reverse pleochroism in dioctahedral micas. – *Amer. Mineral.*, **67**: 69–75.
- SCHREYER, W. & JUNG, I. (1997): Boromuscovite,  $\text{KAl}_2[\text{BSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ : A high-pressure mineral. – *Terra Nova*, **9**, Abstr. Suppl., **1**: 32–33.
- WALITZI, E.M. & WALTER, F. (1991): Die Morphologie der Fersmitkristalle aus dem Turmalinpegmatit östlich der Stoffhütte, Koralpe, Steiermark. – *Mitt. Abt. Mineral. Landesmuseum Joanneum*, **59**: 9–12.
- ZVYAGIN, B.B. & MISHCHENKO, K.S. (1960): Electron-diffraction refinement of the structure of muscovite. – *Kristallografiya*, **5**: 600–604.