

## Pyroxmangit aus Dürnstein in der Steiermark: Eine Strukturverfeinerung mit kristallchemischen Überlegungen über die Besetzungen der „nichttetraedrisch“ koordinierten Kationenpositionen

Franz PERTLIK

**Zusammenfassung:** Eine Verfeinerung der Kristallstruktur von Pyroxmangit aus Dürnstein (Steiermark, Österreich) mittels röntgenographischer Einkristalldaten ergab für 4895 unabhängige Daten [ $F_o > 4\sigma(F_o)$ ] einen R-Wert von 0,027 {chemische Zusammensetzung:  $(\text{Mn}_{5,06}\text{Fe}^{2+}_{0,82}\text{Ca}_{0,75}\text{Mg}_{0,19}\text{Fe}^{3+}_{0,14}\text{Al}_{0,04})\text{(Si}_{6,88}\text{Al}_{0,08}\text{Ti}_{0,04})\text{O}_{21}$ ; Gitterkonstanten:  $a = 6,716(2)$ ,  $b = 7,603(3)$ ,  $c = 17,41(3)$  [Å];  $\alpha = 113,96(2)$ ,  $\beta = 82,33(2)$ ,  $\gamma = 94,70(2)$  [°]}. Fünf der sieben „nichttetraedrisch“ koordinierten Kationenpositionen weisen eine leicht verzerrte oktaedrische Sechskoordination auf, während zwei Positionen durch Sauerstoffatome siebenkoordiniert werden. Die Summe der Bindungsstärken für die zuerst erwähnten fünf Positionen variiert von 1,951 bis 2,102 Einheiten (gerechnet für Mn-O-Bindungen), für die restlichen zwei betragen sie 1,818 und 1,857. Die Volumina der Voronoi-Polyeder für erstere fünf Positionen sind mit einem Mittelwert von  $\langle 11,02 \rangle$  [Å<sup>3</sup>] um ungefähr acht Prozent kleiner als die Volumina für die siebenkoordinierten Positionen. Diese Unterschiede zwischen den Polyedern werden jedoch nicht durch den Ersatz von Manganatomen durch Kationen unterschiedlicher Größe erzwungen, sondern stellen ein Strukturcharakteristikum dar, welches in gleicher Art auch in der Struktur von synthetischem  $\text{Mn}_7(\text{Si}_7\text{O}_{21})$  bestimmt wurde.

**Summary:** A crystal structure refinement of pyroxmangite from Dürnstein (Styria, Austria) with single crystal X-ray data revealed for 4895 independent data [ $F_o > 4\sigma(F_o)$ ] a R-value of 0,027 {chemical composition:  $(\text{Mn}_{5,06}\text{Fe}^{2+}_{0,82}\text{Ca}_{0,75}\text{Mg}_{0,19}\text{Fe}^{3+}_{0,14}\text{Al}_{0,04})\text{(Si}_{6,88}\text{Al}_{0,08}\text{Ti}_{0,04})\text{O}_{21}$ ; lattice parameters:  $a = 6,716(2)$ ,  $b = 7,603(3)$ ,  $c = 17,41(3)$  [Å];  $\alpha = 113,96(2)$ ,  $\beta = 82,33(2)$ ,  $\gamma = 94,70(2)$  [°]}. Five of the seven „nontetrahedral“ coordinated cation positions exhibit a slight distorted octahedral six-coordination, whereas two positions are seven-coordinated by oxygen atoms. The sum of the bond valences for the first mentioned five positions varies from 1,951 to 2,102 valence units (calculated for Mn-O-bonds), for the remaining two positions they are 1,818 and 1,857, respectively.

The volumina of the Voronoi-polyhedra for the first five positions with a mean value of  $<11,02> [\text{\AA}^3]$  are less by approximately eight percent than the volumina for the seven coordinated positions. These differences between the polyhedra are not forced by the substitution of manganese atoms by cations with different size, but exhibit a characteristic of the structure determined in a comparable manner in the structure of synthetic  $\text{Mn}_7(\text{Si}_7\text{O}_{21})$ .

## 1. Einleitung

Das heute allgemein mit dem Namen Pyroxmangit und der idealisierten Formel  $\text{Mn}_7(\text{Si}_7\text{O}_{21})$  belegte triklin Mineral scheint in der älteren Literatur unter vier unterschiedlichen Bezeichnungen auf. Während der Name Pyroxmangit auf FORD & BRADLEY (1913) zurückgeht, finden sich auch die Bezeichnungen Eisenrhodonit (WEIBULL, 1884, 1886), Vogtit (HLAWATSCH, 1907) nach Johan Herman Lie Vogt (\* 1858, † 1932), und Sobralit (PALMGREN, 1917), nach José Maria Sobral (\* 1880, † 1961). Mit Vogtit wurde allerdings eine kristalline Phase aus Hochofenschlacken, also kein natürlich vorkommendes Mineral, bezeichnet. Erst anhand des Vergleiches kristallographischer, physikalischer und chemischer Messgrößen konnte schrittweise die Identität der vier kristallinen Verbindungen nachgewiesen werden.

In chronologischer Reihenfolge sei zuerst das Mineral Eisenrhodonit erwähnt. Bei der Untersuchung von Gesteinen aus Wester Silfberg in Dalekarlien, Mittelschweden, wird dieses Mineral von WEIBULL (1884, 1886) als rotbraun stengelig mit guter Spaltbarkeit nach einem Prisma beschrieben, innigst verwachsen mit Hedenbergit, Magnetit und Kalzit. Diese Verwachsungen erlaubten lediglich eine halbquantitative chemische Analyse, die vom Autor in der Formel  $(\text{MnFeCaMg})\text{SiO}_3$  mitgeteilt wird. In einem späteren zusammenfassenden Artikel von SUNDIUS (1931) wird auf die Beschreibungen von Eisenrhodonit aus folgenden Vorkommen von schwedischen Lagerstätten näher eingegangen: Gåsborn, Tuna Hästberg, Wester Silfberg und Tunaberg. In dieser Zusammenstellung, in der auch eine mehr oder weniger komplette Literaturübersicht angeführt wird, hält der Autor in vorsichtiger Formulierung bereits die Identität von Eisenrhodonit mit Pyroxmangit für möglich. Dass Eisenrhodonit, wörtlich „Iron-Rhodonite (from slag)“ aufgrund seiner an Einkristallen röntgenographisch bestimmten Gitterkonstanten mit Pyroxmangit ident ist, wird von PERUTZ (1937) bestätigt. Es sei jedoch kritisch bemerkt, dass der Begriff Eisenrhodonit in dieser Arbeit für ein Kunstprodukt Verwendung findet und somit eigentlich die Identität von „Vogtit“ mit Pyroxmangit belegt wurde (vgl. auch SPENCER, 1937).

Kristallographische Messungen an Kristallen aus zwei Schlacken unterschiedlicher Herkunft (eine davon aus einem Bleihochofen bei Salt Lake City, USA) durch HLAWATSCH (1907) erbrachten den Beweis für ihre Gleichheit und dass sie, obwohl triklin, weder

mit Rhodonit noch mit Babingtonit ident sind. Der Autor stellte auch Überlegungen an, dass es sich um eine trikline Modifikation der Verbindung  $(\text{Mg,Fe,Mn})\text{SiO}_3$  handeln könnte, und schlägt den Namen „Vogtit“ vor.

Eingehende chemische, physikalische und kristallographische Untersuchungen an Schlacken, die in der Stahlproduktion anfallen, und deren einzelnen kristallinen Phasen, von WHITELEY & HALLIMOND (1919) sowie von HALLIMOND (1919) durchgeführt, sind im Zusammenhang mit der Verbindung „Vogtit“ erwähnenswert. Anhand der an solchen Phasen gemessenen Flächennormalenwinkel und zweier chemischen Analysen wird auf die große Ähnlichkeit dieser Schlacken mit „Vogtit“ hingewiesen (HLAWATSCH, 1907). Nach Ansicht von HALLIMOND (1919) soll Vogtit aber in keinerlei Beziehung zu Pyroxmangit (FORD & BRADLEY, 1913) bzw. Sobralit (PALMGREN, 1917) stehen, da deutliche Unterschiede in der Dichte und der Lage der optischen Achsen existieren. Hier sei bemerkt, dass auf derartige in Mischkristallen mögliche Unterschiede jedoch von diesem Autor nicht näher eingegangen wird.

Im Gegensatz dazu wird auf eine mögliche Identität von Vogtit und Pyroxmangit erstmals von TILLEY (1937) aufmerksam gemacht, wobei vor allem neue chemische Analysen und optische Daten als Hauptargument herangezogen werden.

Untersuchungen eines mehr oder weniger rötlich braunen Minerals aus Iva, Anderson County in South Carolina, USA, durch FORD & BRADLEY (1913, 1914) ergaben vorerst, dass ein bislang unbekanntes Mangansilikat vorliegt. Quantitative chemische Analysen, die Bestimmung der Orientierung der optischen Achsen sowie der optischen Brechungsindizes und einiger weiterer physikalischer Konstanten wie Härte, Spaltbarkeit und spezifisches Gewicht, sowie die Schmelzbarkeit führten zur Definition eines neuen Minerals mit trikliner Symmetrie, der Formel  $\text{RSiO}_3$  mit  $\text{R} = \text{Mn, Fe, Ca}$  und der Bezeichnung „Pyroxmangit“. Der Name sollte andeuten, dass ein Manganmineral der Pyroxengruppe vorliegt.

Von WYCKOFF & al. (1925) wurden röntgenographische Pulverdiffraktogramme von etwa zwei Dutzend Vertretern der bislang bekannten Inosilikate aufgezeichnet. Der Vergleich der Diffraktogramme ergab dabei eindeutig, dass es sich bei dem Mineral Pyroxmangit, von diesen Autoren unter der Formel  $x(\text{Ca,Fe}^{\text{II}},\text{Mn})\text{O} \cdot y(\text{Fe}^{\text{II}}\text{OAl}_2\text{O}_3) \cdot (\text{SiO}_2)_{(x+4y)}$  angeführt, um eine eigene Spezies handeln muss.

Während FORD & BRADLEY (1913, 1914) Beziehungen des neuen Minerals Pyroxmangit zur Gruppe der Pyroxene zur Diskussion stellten, und WYCKOFF & al. (1925) sich bedeckt hielten, vermuteten WASHINGTON & MERWIN (1923) bereits zuvor, dass es sich bei Pyroxmangit, Babingtonit, Rhodonit und Sobralit um Minerale der „Pyroxengruppe“ handelt. In einer weiteren Zusammenstellung der bis zu diesem Zeitpunkt bekannten Mangan-Kalziumsilikate mit trikliner Symmetrie wird von WINCHELL (1927) richtig erkannt, dass diese Minerale nicht einer isomorphen Reihe angehören, sicher aber zur Gruppe der Pyroxene im weitesten Sinn zu zählen sind.

In einem zusammenfassenden Artikel über den Wissensstand bezüglich manganhaltiger Kettensilikate werden von SUNDIUS (1931) physikalische Konstanten, chemische Analysen, kristallographische Vermessungen und paragenetische Verhältnisse in Bezug

	I	II	III	IV	V
a[Å]	6,81	6,7	6,67	6,691(2)	6,721(2)
b[Å]	7,49	7,4	7,55	7,573(3)	7,603(3)
c[Å]	17,2	17,1	17,4	17,391(3)	17,455(6)
$\alpha$ [°]	113,28	113	113,7	113,8(1)	113,2(1)
$\beta$ [°]	82,80	83	84,0	82,2(1)	82,3(1)
$\gamma$ [°]	94,33	94	94,3	94,7(1)	94,1(1)
V[Å <sup>3</sup> ]	799,2	771,6	797,4	798,4	812,4

	VI	VII	VIII	IX
a[Å]	6,621(1)	6,712(2)	6,716(2)	6,6213(5)
b[Å]	7,467(1)	7,590(2)	7,603(3)	7,5506(9)
c[Å]	17,247(2)	17,438(3)	17,41(3)	17,3806(16)
$\alpha$ [°]	113,9(1)	113,85(1)	113,96(2)	114,267(11)
$\beta$ [°]	82,2(1)	82,6(1)	82,33(2)	82,684(8)
$\gamma$ [°]	94,5(1)	94,70(2)	94,70(2)	94,576(20)
V[Å <sup>3</sup> ]	771,9	804,8	804,8	785,3

Tab. 1: Röntgenographisch bestimmte Gitterparameter [Å, °] und Zellvolumina [Å<sup>3</sup>] für Pyroxmangit mit Standardabweichungen in Klammern (sofern in der Literatur angegeben). Für alle vom Autor durchgeführten Transformationen der Gitterparameter ist die entsprechende Matrix in der Form [a : t<sub>11</sub> t<sub>12</sub> t<sub>13</sub> / b : t<sub>21</sub> t<sub>22</sub> t<sub>23</sub> / c : t<sub>31</sub> t<sub>32</sub> t<sub>33</sub>] angeführt.

- I: „Iron-rhodonite“ (PERUTZ, 1937). [0 0 1 / 1 0 0 / 0 1 0].  
 II: Pyroxmangit vom Glenelg Distrikt, Schottland (PERUTZ, 1937). [0 0 1 / 1 0 0 / 0 1 0].  
 III: Pyroxmangit von Iva, South-Carolina (LIEBAU, 1959, 1962).  
 IV: Pyroxmangit aus der Taguchi Mine, Aichi, Japan (OHASHI & FINGER, 1975).  
 [ ½ -½ 0 / ½ ½ 0 / 0 0 1 ]  
 V: Pyroxmangit, synthetisch (NARITA & al., 1977).  
 VI: Mn-Mg-Pyroxmangite, synthetisch (FINGER & HAZEN, 1978). [ ½ -½ 0 / ½ ½ 0 / 0 0 1 ]  
 VII: Pyroxmangit aus der Ajiro Mine, Japan (PINKNEY & BURNHAM, 1988).  
 [ ½ -½ 0 / ½ ½ 0 / 0 0 1 ]  
 VIII: Pyroxmangit aus Dürnstein, Stmk., diese Arbeit.  
 IX: Pyroxferroit aus dem Mare Tranquilitatis (CHAO & al., 1970; BURNHAM, 1971)

auf die Minerale Rhodonit, Bustamit, Fowlerit, Eisenrhodonit, Sobralit und Pyroxmangit mitgeteilt. Eine Zusammenstellung der Zahlenwerte der bislang veröffentlichten chemischen Analysen einerseits aus der Literatur, andererseits aber auch von neuen Analysen, von Mitarbeitern an Sobralit und Eisenrhodonit durchgeführt, findet sich des weiteren in dieser Arbeit.

Ein dem Weibullischen Eisenrhodonit sehr nahe kommendes Mineral wird von PALMGREN (1917) aus dem granatführenden Fayalit-Diopsidgestein Eulysit unter der Be-

zeichnung Sobralit beschrieben. Anhand einer chemischen Analyse und als Ergebnis optischer Untersuchungen (SOBRAL, 1922) wird die Identität dieses Minerals mit Pyroxmangit angezweifelt, letztendlich aber von HENDERSON & GLASS (1936) belegt.

Ein weiteres Vorkommen von Pyroxmangit aus der Nähe von Boise, Ada County, Idaho, wird durch HENDERSON & GLASS (1936) anhand einer ausführlichen Beschreibung dieser Kristalle und einem Vergleich mit Daten aus der Literatur beschrieben. Vor allem die Zusammenstellung der bis zu diesem Zeitpunkt veröffentlichten optischen Untersuchungen durch diese Autoren gestattete die Belegung der Identität von Sobralit und Pyroxmangit.

Neben Iva (South Carolina), Tunaberg und Wester Silfberg (Schweden) sowie Boise, Ada County (Idaho) wird von TILLEY (1937) ein weiteres Vorkommen aus Glenelg, Inverness-shire, Schottland, erwähnt. Chemische Analysen sowie der Vergleich physikalischer Parameter belegten eindeutig das Vorliegen des Minerals Pyroxmangit.

Wie bereits angedeutet, teilt PERUTZ (1937) erstmals die anhand von röntgenographischen Einkristallaufnahmen ermittelten Gitterkonstanten für Pyroxmangit aus dem Glenelg Distrikt mit und stellt die Identität mit jenen an einer Schlackenprobe (cf. WHITELY & HALLIMOND, 1919) bestimmten Konstanten fest.

Die in der Literatur angegebenen Gitterparameter für Pyroxmangite unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Aufstellung der Elementarzelle entspricht einer „Reduzierten Zelle“, wie von LIEBAU (1959) und NARITA & al. (1977) vorgeschlagen. Hier sei bemerkt, dass auch als Start für die Verfeinerung der Strukturparameter (vgl. Tab. 3) jene Werte herangezogen wurden, die NARITA & al. (1977) in ihrer Strukturanalyse angegeben haben.

Kristallsystem: triklin	Mess-Modus: $2\Theta/\omega$ -scan,
Raumgruppe: $C_1^1 - P-1$ (Nr. 2)	1,05 [°] + ( $\alpha_1 - \alpha_2$ Aufspaltung)
Formeleinheiten Z: 2 ( $Mn_7Si_7O_{21}$ )	Gemessener Bereich $2\Theta_{max}$ [°]: 65
F(000): 882 für $Mn_7Si_7O_{21}$	Gemessene Reflexe: 10973 ( $\pm h, \pm k, \pm l$ )
R1(Fo); $Fo > 4\sigma(Fo)$ : 0,027	Unabhängige Reflexe: 5781
R2(Fo); alle Daten: 0,036	Interner R-Wert: 0,014
wR2(Fo); alle Daten: 0,076	Reflexe mit $F(o) > 4\sigma(Fo)$ : 4895
Variable Parameter: 317	Elektronendichte in Differenz-
Max $\Delta/\sigma > 0,001$	Fouriersynthese [ $e/\text{Å}^3$ ]: 1,15/-0,79

$$R1 = \frac{\sum (|Fo| - |Fc|)}{\sum |Fo|}$$

$$wR2 = [\sum w(Fo^2 - Fc^2)^2 / \sum wFo^4]^{1/2}; \text{ (cf. ZAK \& al. 1998)}$$

Tab. 2: Zusammenstellung wichtigster Daten in Bezug auf die Messbedingungen für die Röntgenbeugungsintensitäten und aus vorliegender Strukturverfeinerung für Pyroxmangit resultierender R-Werte. Programmsystem: SHELDRIK (1993); Streukurven: INTERNATIONAL TABLES (1992).

Von MACHATSCHKI (1932) wird auf mögliche strukturelle Beziehungen zwischen Sobralit, Pyroxmangit und Rhodonit aufmerksam gemacht, aber auch ganz gezielt darauf hingewiesen, dass unterschiedliche Strukturelemente vor allem für die beiden letzteren Minerale vorliegen müssen. Abschließend sei eine ausführliche Zusammenstellung chemischer Analysen, Dichten und optischer Konstanten von „Siebenerketten“-Silikaten aus der Literatur, von CHAO & al. (1970) durchgeführt, erwähnt.

Über Mangansilikate von Fundpunkten in Österreich berichten CLAR & MEIXNER (1953) und weisen ganz allgemein auf das häufige Auftreten von Manganmineralien in der Nachbarschaft von Eisenspatlagerstätten hin. Zwei spezielle Vorkommen von Pyroxmangit werden von KORITNIG (1972) beschrieben: es sind dies Dürnstein/Steiermark und St. Leonhard an der Saualpe/Kärnten. Neben einer ausführlichen Beschreibung der Mineralparagenese wird auch die anhand einer chemischen Analyse errechnete Formel des Pyroxmangits von Dürnstein zu  $(\text{Mn}_{5,06}\text{Fe}^{2+}_{0,82}\text{Ca}_{0,75}\text{Mg}_{0,19}\text{Fe}^{3+}_{0,14}\text{Al}_{0,04})(\text{Si}_{6,88}\text{Al}_{0,08}\text{Ti}_{0,04})\text{O}_{21}$  angegeben.

Ein weiteres Vorkommen von Pyroxmangit wird von TAUCHER (in NIEDERMAYR & al. 1994) aus St. Salvator bei Friesach/Kärnten beschrieben, und in einem Überblick über die Mineralien der Koralpe wird von WALTER (1992) von mehreren Fundpunkten das Auftreten von Pyroxmangit in Manganquarziten, der Plankogelserie zugeordnet, erwähnt.

Anhand einer an einem kalziumarmen Rhodonit durchgeführten Strukturanalyse und dem Vergleich der Ergebnisse mit jenen aus der Literatur (an diversen Rhodoniten bestimmt), konnten ZAHIRI (1997), BRANDSTÄTTER & al. (1997, 1998) sowie PERTLIK & ZAHIRI (1998) belegen, dass die Volumina der Voronoi-Polyeder, die mittleren Me-O-Abstände und die Verzerrungsparameter, berechnet für die nichttetraedrisch koordinierten Kationpositionen, nicht durch den Einbau „größerer“ oder „kleinerer“ Kationen gravierend verändert werden. Die Zahlenwerte für diese Größen sind auch für synthetischen Mn-Rhodonit (NARITA & al. 1977) innerhalb der doppelten Standardabweichungen mit jenen natürlicher Rhodonite vergleichbar. Größe und Gestalt bzw. Verzerrung der Kationpolyeder stellen somit ein Charakteristikum der Struktur dar, verursacht durch Verknüpfung der  $(\text{Si}_5\text{O}_{15})$ -Ketten mit den über Kanten und Ecken von Bändern verbundenen  $\text{MnO}_x$ -Polyedern. Vorliegende Untersuchung sollte nun zeigen, ob ein derartiges Verhalten auch beim Strukturtyp Pyroxmangit gegeben ist.

## 2. Experimentelles

Zur Strukturverfeinerung wurde ein Pyroxmangit des Vorkommens von Dürnstein/Steiermark herangezogen, dessen chemische Zusammensetzung innerhalb der Messgenauigkeit der von KORITNIG (1972) angegebenen Formel entspricht.

In Tab. 1 sind die Gitterkonstanten des untersuchten Kristalls den in der Literatur angegebenen Parametern für Pyroxmangite gegenübergestellt. Auf geringe Unterschiede

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Mn(1)	,04279(4)	,45953(4)	,39481(2)	100(1)	121(1)	131(1)	58(1)	-8(1)	16(1)
Mn(2)	,17039(4)	,33233(4)	,18759(2)	125(1)	127(1)	127(1)	58(1)	-13(1)	9(1)
Mn(3)	,06670(4)	,43037(4)	,89451(2)	110(1)	132(1)	126(1)	63(1)	-14(1)	8(1)
Mn(4)	,16191(4)	,30861(4)	,69363(2)	110(1)	130(1)	128(1)	60(1)	-2(1)	16(1)
Mn(5)	,26598(4)	,22591(4)	,99019(2)	137(1)	161(1)	157(1)	88(1)	-4(1)	9(1)
Mn(6)	,79898(4)	,82604(4)	,51764(2)	179(1)	167(1)	129(1)	34(1)	-29(1)	57(1)
Mn(7)	,62156(4)	,86087(4)	,70885(2)	158(1)	142(1)	166(1)	86(1)	-5(1)	12(1)
Si(1)	,24095(7)	,85393(7)	,56493(3)	89(2)	96(2)	105(2)	35(2)	-7(2)	5(2)
Si(2)	,12124(7)	,95658(7)	,74849(3)	90(2)	92(2)	108(2)	46(2)	-15(2)	6(1)
Si(3)	,32013(7)	,75625(7)	,83756(3)	85(2)	106(2)	96(2)	43(2)	-9(2)	2(2)
Si(4)	,78152(7)	,13339(7)	,96950(3)	98(2)	96(2)	100(2)	47(2)	-19(2)	2(2)
Si(5)	,57784(7)	,34175(7)	,88066(3)	82(2)	109(2)	101(2)	50(2)	-12(2)	2(2)
Si(6)	,67884(7)	,23759(7)	,68952(3)	87(2)	100(2)	102(2)	44(2)	-14(2)	4(2)
Si(7)	,49332(7)	,41275(7)	,58900(3)	82(2)	108(2)	108(2)	44(2)	-12(2)	9(2)
O(1)	,0580(2)	,6996(2)	,5287(1)	104(5)	123(6)	130(6)	48(5)	-22(4)	-8(4)
O(2)	,0687(2)	,1945(2)	,2739(1)	107(5)	126(6)	140(6)	59(5)	-21(5)	-15(4)
O(3)	,1545(2)	,5807(2)	,8107(1)	112(5)	118(6)	142(6)	53(5)	-22(5)	-13(4)
O(4)	,0322(2)	,7126(2)	,0196(1)	101(5)	134(6)	140(6)	70(5)	-8(5)	-11(4)
O(5)	,2491(2)	,4899(2)	,1050(1)	112(5)	124(6)	142(6)	62(5)	-15(5)	-8(4)
O(6)	,1353(2)	,6109(2)	,3068(1)	104(5)	121(6)	144(6)	67(5)	-17(4)	2(4)
O(7)	,3509(2)	,4099(2)	,3976(1)	106(5)	116(5)	139(6)	41(5)	-16(4)	2(4)
O(8)	,2552(2)	,4415(2)	,5939(1)	93(5)	130(6)	155(6)	63(5)	-11(4)	23(4)
O(9)	,1811(2)	,0580(2)	,5705(1)	158(6)	120(6)	162(6)	63(5)	-8(5)	21(5)
O(10)	,0705(2)	,1772(2)	,7767(1)	155(6)	107(6)	130(6)	53(5)	-4(5)	20(4)
O(11)	,5399(2)	,7138(2)	,7871(1)	104(6)	195(6)	152(6)	61(5)	5(5)	16(5)
O(12)	,8347(2)	,9100(2)	,9271(1)	178(6)	103(6)	161(6)	40(5)	-22(5)	18(5)
O(13)	,3542(2)	,4043(2)	,9220(1)	103(6)	171(6)	151(6)	67(5)	2(5)	25(5)
O(14)	,7244(2)	,0164(2)	,6334(1)	165(6)	121(6)	144(6)	43(5)	3(5)	16(5)
O(15)	,2837(2)	,8827(2)	,6612(1)	105(6)	148(6)	106(6)	47(5)	-1(5)	15(4)
O(16)	,2399(2)	,9366(2)	,8205(1)	160(6)	129(6)	172(6)	82(5)	-64(5)	-7(5)
O(17)	,3393(2)	,8411(2)	,9386(1)	156(6)	212(6)	112(6)	73(5)	-29(5)	-35(5)
O(18)	,6196(2)	,1818(2)	,9183(1)	154(6)	144(6)	170(6)	96(5)	-69(5)	-20(5)
O(19)	,5850(2)	,2214(2)	,7783(1)	152(6)	156(6)	103(6)	49(5)	-16(5)	-16(5)
O(20)	,4957(2)	,3157(2)	,6586(1)	102(6)	160(6)	143(6)	78(5)	-28(5)	4(4)
O(21)	,5521(2)	,2345(2)	,4969(1)	96(6)	132(6)	117(6)	23(5)	6(5)	13(4)

Tab. 3: Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter für Pyroxmangit.  
Standardabweichungen in Klammern. ATF =  $\exp(-2\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} h_i h_j \mathbf{a}^* \mathbf{a}^*)$ ; [ $\text{\AA}^2 \times 10^4$ ].

im Chemismus, die sich auf die Absolutwerte der Konstanten und des Zellvolumens auswirken, ist in dieser Tabelle jedoch aufgrund der Komplexität dieses Problems nicht eingegangen worden.

Die „Qualität“ eines für röntgenographische Untersuchungen ausgewählten Kristallbruchstückes von etwa  $0,4 \times 0,4 \times 0,1 \text{ mm}^3$  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 Tab. 2 zusammengestellt. Die Ergebnisse der Strukturanalyse in Form von Orts- und Temperaturparametern finden sich in Tab. 3.

### 3. Diskussion

Wie bereits in der Einleitung dieser Arbeit erwähnt, sollen generelle Unterschiede zwischen den nichttetraedrisch koordinierten Kationpositionen anhand geometrischer Berechnungen ermittelt werden. Dies sind die Volumina der Voronoi-Polyeder und die Koordinationszahlen nach HOPPE (1970, 1979) und O'KEEFFE (1979) einerseits (berechnet nach NOWOTNY & ZOBETZ, 1982), sowie die Bindungsstärken für diese Kationpositionen nach BRESE & O'KEEFFE (1991) andererseits. Weiters soll auch die für diese Positionen berechnete Elektronendichte zu Aussagen herangezogen werden. Sämtliche diesbezüglich berechneten Daten sind in Tab. 4 zusammengefasst. Zur Veranschaulichung der Verknüpfung der  $\text{MnO}_x$ -Polyeder über gemeinsame Ecken und Kanten ist in Abb. 1 eine daraus resultierende Schicht dargestellt, aus der auch die Nummerierung der einzelnen Atome ersichtlich ist.

Aus Tab. 4 geht hervor, dass die Polyeder fünf und sieben, bei denen nach allgemeiner kristallchemischer Gepflogenheit von einer Siebenerkoordination gesprochen wird, deutlich größere Volumina der Voronoi-Polyeder aufweisen als die restlichen Polyeder, aber auch, dass die Bindungsstärken, berechnet für Mn-O-Bindungen, signifikant geringer sind als für die restlichen Atompositionen. Die Koordinationszahlen, sowohl nach HOPPE (1970, 1979) als auch nach O'KEEFFE (1979), lassen eine derartige Tendenz jedoch nicht erkennen. Als kristallchemisch plausibel kann angenommen werden, dass in diese Polyeder bevorzugt Elemente eingebaut werden, die einen „größeren“ Ionenradius als Mangan aufweisen (wie etwa Kalzium). Diese Interpretation wird aber durch die für besagte Positionen berechnete Elektronendichte nicht untermauert, da diese innerhalb jener auch für die restlichen Positionen eins bis vier berechneten Dichte liegt. Im Vergleich dazu deuten sämtliche in Tab. 4 angeführten Werte auf Besonderheiten bezüglich Atomposition sechs hin. Hier sprechen Bindungsstärke und Elektronendichte für den bevorzugten Einbau von „kleineren“ Atomen, ev. auch mit geringer Ordnungszahl.



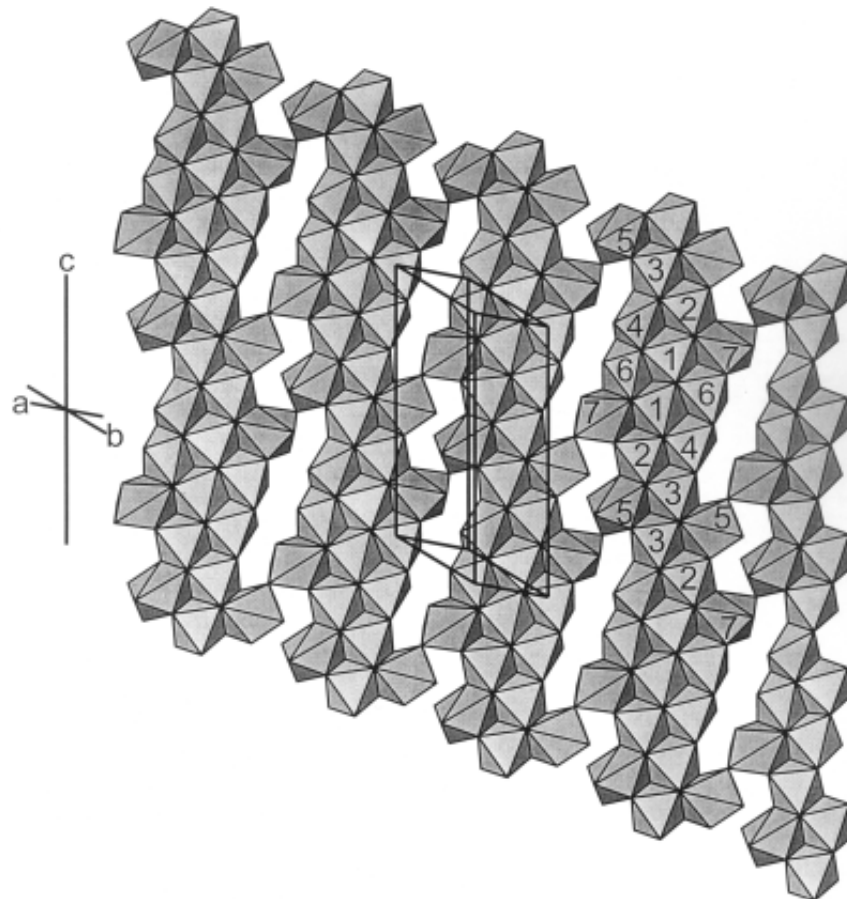


Abb. 1: Verknüpfung der  $MnO_x$ -Polyeder zu Schichten, deren Orientierung anhand des Achsenkreuzes sowie der Elementarzelle ersichtlich ist. Die Ziffern bezeichnen die einzelnen Polyeder in der Aufstellung und Nummerierung nach NARITA & al. (1977).

Bei vorliegenden Interpretationen darf jedoch die Strukturbestimmung von NARITA & al. (1977) nicht außer Acht gelassen werden. Die von diesen Autoren an synthetischen Kristallen, als Mn-Pyroxmangit bezeichnet, durchgeführten Untersuchungen lassen bezüglich der Kationpolyeder gleiche Unterschiede in den eingangs erwähnten und an natürlichem Material bestimmten Parametern erkennen.

Somit scheint hier ein, wenn auch nur auf qualitativen Vergleichen aufgebauter, Schluss zulässig, dass Größe und Verzerrung der Kationpolyeder ein Strukturmerkmal darstellen und somit mehr oder weniger unabhängig vom Einbau unterschiedlicher Elemente sind. Dieser Befund deckt sich vollkommen mit dem Ergebnis, welches von PERT-

	I	II	III	IV	V	VI
Mn(1)	10,954	5,781	5,731	2,211 [6]	1,951	0,994(2)
Mn(2)	10,805	5,459	5,447	2,205 [6]	2,002	0,978(2)
Mn(3)	10,844	5,488	5,494	2,208 [6]	1,983	0,982(2)
Mn(4)	11,152	5,243	5,238	2,207 [6]	1,994	0,981(2)
Mn(5)	12,106	6,129	5,718	2,390 [7]	1,818	0,987(2)
Mn(6)	11,322	4,724	4,729	2,258 [6]	2,102	0,965(2)
Mn(7)	11,933	5,828	5,518	2,373 [7]	1,857	0,987(2)

Tab. 4: Anhand vorliegender Strukturverfeinerung berechnete kristallchemische Daten für die  $MnO_x$ -Polyeder.

- I: Volumen des jeweiligen Voronoi-Polyeders in  $\text{\AA}^3$ .
- II: Koordinationszahl nach HOPPE (1970, 1979).
- III: Koordinationszahl nach O'KEEFFE (1979).
- IV: Mittelwert der Mn-O-Abstände berechnet für die in eckiger Klammer angeführte Koordinationszahl.
- V: Bindungsstärken ( $V_{ij}$ ), berechnet für die Nichttetraederkationen nach BRESE & O'KEEFFE (1991). Der Parameter  $R_{ij}$  für die Gleichung  $V_{ij} = \exp[(R_{ij} - d_{ij}) / 0,37]$  beträgt 1,790 entsprechend einer Bindung Mn-O.
- VI: Konvergenz für die Besetzung der jeweiligen Kationposition ausgehend von einer Elektrodichte von 1,0 entsprechend zweiwertigem Mangan. Berechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate. Standardabweichung in Klammern.

LIK & ZAHIRI (1998) für das Mineral Rhodonit veröffentlicht wurde. Auch in der Struktur dieses Minerals sind Unterschiede zwischen den Kationpolyedern in Größe, Verzerrung und Koordination ein Strukturcharakteristikum und nicht durch den Einbau unterschiedlicher Atome erzwungen. Der bevorzugte Einbau von Atomen unterschiedlicher Größe und Ordnungszahl auf eine der Kationpositionen und daraus resultierende Ordnungsphänomene können selbstverständlich unabhängig davon entsprechend dem Angebot auftreten.

**Dank:** Der Autor dankt herzlichst Herrn Josef TAUCHER, Kaiser Josef-Kai, A-8010 Graz, für Ratschläge und Hilfe bei Suche und Beschaffung von Literaturstellen, sowie Herrn Dr. Franz BRANDSTÄTTER, Naturhistorisches Museum Wien, Mineralogisch-Petrographische Abteilung, für die Bestätigung der chemischen Formel.

## Literatur

- BRANDSTÄTTER F., PERTLIK F. & ZAHIRI R. (1997): Strukturuntersuchungen an erdalkaliarmem Rhodonit der chemischen Zusammensetzung  $(\text{Mn}_{4,60}\text{Ca}_{0,18}\text{Fe}_{0,12}\text{Mg}_{0,11})(\text{Si}_{4,93}\text{Al}_{0,07})\text{O}_{15}$ . – Ber. Deutsch. Miner. Ges. (Beih. Eur. J. Mineral.) **9**, 62.
- BRANDSTÄTTER F., PERTLIK F. & ZAHIRI R. (1998): Untersuchungen eines erdalkaliarmen Rhodonits aus St. Salvator/Kärnten. – Carinthia II **188./108.**, 425–428.
- BRESE N. E. & O'KEEFE M. (1991): Bond-valence parameters for solids. – Acta Cryst. **B47**, 192–197.
- BURNHAM C. W. (1971): The crystal structure of pyroxferroite from Mare Tranquillitatis. – Proceedings of the Second Lunar Science Conference **Vol. 1**, 47–57.
- CHAO E. C. T., MINKIN J. A., FRONDEL C., KLEIN C. jr., DRAKE J. C., FUCHS L., TANI B., SMITH J. V., ANDERSON A. T., MOORE P. B., ZECHMANN G. R. jr., TRAILL R. J., PLANT A. G., DOUGLAS J. A. V. & DENCE M. R. (1970): Pyroxferroite, a new calcium-bearing iron silicate from Tranquillity Base. – Proceedings of the Apollo 11 Lunar Science Conference **Vol. 1**, 65–79.
- CLAR E. & MEIXNER H. (1953): Das Manganvorkommen von Dürnstein (Stmk.) bei Friesach. – Carinthia II **143./63.**, 145–148.
- FINGER L. W. & HAZEN, R. M. (1978): Refined occupancy factors for synthetic Mn-Mg-pyroxmangite and rhodonite. – Carnegie Inst. Wash., Year Book **77**, 850–853.
- FORD W. E. & BRADLEY W. M. (1913): Pyroxmangite, a new member of the pyroxene group and its alteration product, skemmatite. – Amer. Journ. Sci. **36**, 169–174.
- FORD W. E. & BRADLEY W. M. (1914): Pyroxmangit, ein neues Glied der Pyroxengruppe, und sein Zersetzungsprodukt: Skemmatit. – Z. Kristallogr. **53**, 225–230.
- HALLIMOND A. F. (1919): The crystallography of vogtite, an anorthic metasilicate of iron, calcium, manganese, and magnesium, from acid steel-furnace slags. – Min. Mag. **18**, 368–372.
- HENDERSON E. P. & GLASS J. J. (1936): Pyroxmangite, new locality: identity of sobralite and pyroxmangite. – Amer. Mineral. **21**, 273–294.
- HLAWATSCH C. (1907): Kristallmessungen. 2. Eine trikline, rhodonitähnliche Schlacke. – Z. Kristallogr. **42**, 587–595.
- HOPPE R. (1970): Die Koordinationszahl – ein „anorganisches Chamäleon“. – Angew. Chemie **82**, 7–16.
- HOPPE R. (1979): Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MeFIR). – Z. Kristallogr. **150**, 23–52.
- International Tables for Crystallography (1992): Vol. C. (Ed. WILSON A. J. C.). – Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- KORITNIG S. (1972): Pyroxmangit von Dürnstein/Steiermark und der Saualpe/Ktn. – Der Karinthin **66**, 258–273.
- LIEBAU F. (1959): Über die Kristallstruktur des Pyroxmangits  $(\text{Mn, Fe, Ca, Mg})\text{SiO}_3$ . – Acta Cryst. **12**, 177–181.
- LIEBAU F. (1962): Über die Kristallstruktur des Pyroxmangits  $(\text{Mn, Fe, Ca, Mg})\text{SiO}_3$ . – Acta Cryst. **15**, 622.

- MACHATSCHKI F. (1932): Isomorphie und Mischkristallbildung im Mineralreich. – Geol. Fören. Förh. Stockholm **54**, 319–333.
- NARITA H., KOTO K. & MOROMITO N. (1977): The crystal structures of MnSiO<sub>3</sub> polymorphs (rhodonite- and pyroxmangite-type). – Miner. J. Japan **8**, 329–342.
- NIEDERMAYR G., BOJAR H.-P., BRANDSTÄTTER F., HAMMER V. M. F., MOSER B., POSTL W. & TAUCHER J. (1994): Neue Mineralfunde aus Österreich XIII. – Carinthia II **184/104.**, 243–275.
- NOWOTNY H. & ZOBETZ E. (1982): „Kristallchemie“. Programm zur Lösung geometrischer Probleme in Kristallstrukturen (unveröffentlicht).
- OHASHI Y. & FINGER L. W. (1975): Pyroxenoids. A comparison of refined structures of rhodonite and pyroxmangite. – Carnegie Inst. Wash., Year Book **74**, 564–569.
- O'KEEFE M. (1979): A proposed rigorous definition of coordination number. – Acta Cryst. **A35**, 772–775.
- PALMGREN J. (1917): Die Eulysite von Södermanland. – Bull. Geol. Inst. Upsala **14**, 109–228; N. Jb. Min. Geol. Paläont. **Jg. 1920**, 43–49.
- PERTLIK F. & ZAHIRI R. (1999): Rhodonite with a low calcium content: crystal structure determination and crystal chemical calculations. – Mh. Chemie **130**, 257–265.
- PERUTZ M. (1937): „Iron-rhodonite“ (from slag) and pyroxmangite and their relation to rhodonite. – Min. Mag. **24**, 573–576.
- PINCKNEY L. R. & BURNHAM W. C. (1988): High-temperature crystal structure of pyroxmangite. – Amer. Mineral. **73**, 809–817.
- SHELDRIK G. M. (1993): SHELX-93, program for crystal structure refinement. – Univ. Göttingen.
- SOBRAL J. M. (1922): Optische Untersuchung der neuen Pyroxenart Sobralit. – Bull. Geol. Inst. Upsala **18**, 47–56.
- SPENCER L. J. (1937): Fourteenth list of new mineral names. – Min. Mag. **24**, 601–628.
- SUNDIUS N. (1931): On the triclinic manganiferous pyroxenes. – Amer. Mineral. **16**, 411–429 sowie 488–518.
- TILLEY C. E. (1937): Pyroxmangite from Inverness-shire, Scotland. – Amer. Mineral. **22**, 720–727.
- WASHINGTON H. S. & MERWIN H. E. (1923): On babingtonite. – Amer. Mineral. **8**, 215–223.
- WEIBULL M. (1884): Das Mineralvorkommen bei Vester-Silfberg – Oefvers. af Vet. Akad. Förhandl. **9**, 11–40; Z. Kristallogr. **10**, 512–515.
- WEIBULL M. (1886): Untersuchung schwedischer Minerale. – Tschermaks Min. Petr. Mitt. **7**, 108–121.
- WHITLEY J. H. & HALLIMOND A. F. (1919): The acid hearth and slag. – J. Iron Steel Inst. **99**, 199–242.
- WALTER F. (1992): Die Mineralien der Koralpe. – Ein Überblick. – Mitt. Österr. Min. Ges. **137**, 212–216.
- WINCHELL A. N. (1927): Notes on the triclinic pyroxenes. – Amer. Mineral. **12**, 10–14.
- WYCKOFF R. W. G., MERWIN H. E. & WASHINGTON H. S. (1925): X-ray diffraction measurements upon the pyroxenes. – Amer. Journ. Sci. **10**, 383–397.

ZAHIRI R. (1997): Röntgenographische Strukturuntersuchungen an erdalkaliarmem Rhodonit nebst einer Gegenüberstellung von Inosilikatstrukturen mit „Fünferketten“. – Diplomarbeit an der Formal- und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Wien.

ZÁK Z., PERUTKA J., HAVEL J., ČÍSAŘOVÁ I. & GIESTER G. (1998): Synthesis and crystal structures of two new cobalt 42-oxododecatungstates,  $[\text{Co}_4\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{21}][\text{H}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Co}_5(\text{H}_2\text{O})_{22}][\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . – J. All. Comp. **281**, 169–174.

Anschrift des Verfassers:

Dr. Franz PERTLIK  
Institut für Mineralogie und Kristallographie  
Geozentrum - Universität Wien  
Althanstraße 14, A-1090 Wien