

Röntgenstrukturanalyse eines Böhmisches Granats (Pyrop)

Rudolf Wartchow
Institut für Anorganische Chemie
Leibniz-Universität Hannover
Callinstr. 9
D-30167 Hannover

Abstract

Crystal Structure of a Bohemian Garnet (Pyrope),
(Ca_{0.34} Fe_{0.38} Mg_{2.26} Mn_{0.02}) (Al_{1.82} Cr_{0.11} Fe_{0.045} Ti_{0.025}) (Al_{0.025} Si_{2.975}) O₁₂
cubic, space group I a 3 d, No.230, a=11.560(3) Å, D = 3.6 g/cm³,
end-member composition according Rickwood (ignoring Mn and Ti)
75% Pyrope, 13% Almandine, 6% Uvarovite, 4% Grossularite and 2% Andradite.

Zusammenfassung

Aus chemischer Analyse und Röntgenstrukturanalyse folgt die Zusammensetzung
(Ca_{0.34} Fe_{0.38} Mg_{2.26} Mn_{0.02}) (Al_{1.82} Cr_{0.11} Fe_{0.045} Ti_{0.025}) (Al_{0.025} Si_{2.975}) O₁₂
bei Vernachlässigung der Spurenelemente <0.1%, M=425.64 g/mol,
Kristall rotes Sphäroid von ca. 0.425 mm Durchmesser, Granat-Typ,
Raumgruppe I a 3 d, No.230, kubisch, a=11.560(3) Å, V=1544.8(7) Å³,
Z = 8, D_x = 3.661 g/cm³, D_m = 3.6, T=298(2) K,
Stoe AED2 Diffraktometer, λ_{MoKα}=0.71073 Å, θ_{max}=42.88°,
5847 gemessene, 483 symmetrieunabhängige (R_{int}=0.0356) und 454 beobachtete
(I>2σ_I) Reflexe, R=0.02, CSD 433223.
Die Endgliedzerlegung nach Rickwood ergibt näherungsweise
75% Pyrop, 13% Almandin, 6% Uvarovit, 4% Grossular und 2% Andradit.

Herkunft

Bei einem Besuch der Firma GRANAT in Turnov, CZ, im Jahre 1992 war zwar eine Betriebsbesichtigung nicht möglich, aber ein freundlicher Mitarbeiter der Firma gab mir eine Probe von roten Pyrop-Kristallen mit auf den Weg. Die Probe bestand aus einigen unregelmäßig geformten Kristallen und aus unpolierten Kugeln von ca. 2 mm Durchmesser. Einige der Kugeln habe ich mittels des Kristallschleifers der Firma Enraf-Nonius zu kleineren Durchmessern abgeschliffen. Dabei zeigte sich, dass die Kugelform nicht erhalten geblieben war, sondern es entstanden Gebilde, an denen die Würfelform andeutungsweise zum Vorschein kam. Die Pseudokugeln hatten über die Raumdiagonalen gemessen einen ca. 7% größeren Durchmesser als über die Achsen. Diese Beobachtung verleitet zu dem Schluss, dass die Härte des Pyrops in 111-Richtung grösser ist als in 100 .

Analyse

Beim Ergebnis der chemischen Analyse fällt der SiO₂-Gehalt auf, der mit 40.7 Gew% etwas niedriger liegt als in der Literatur beschrieben (41.7-43%, vgl. die bei Doelter (1917) und Menzer (1929) zitierten Analysen, sowie Schlueter (1991), Chmielova (1997), Seifert(2005)), wofür es eine Erklärung gibt: Beim Aufschluss war ein Rückstand geblieben, vermutlich SiO₂. Ich habe deshalb den Wert 41.26 Gew% von Schlueter übernommen, alle anderen Werte so belassen wie von Siewers (1993) übermittelt. Chmielova et al. (1997) haben vermutlich Pyrop derselben Herkunft verwendet, sie geben aber keinen Cr-Gehalt an und untersuchten Pulver.

Strukturfaktorberechnung

Als Startwerte dienten die Koordinaten von Meagher (1975) mit einer Transformation des O-Atoms nach -x,y,z-1/2.

Für die Strukturfaktorberechnung wurde angenommen, dass die X-Position mit Mg, Fe(II), Ca und Mn besetzt ist, die Y-Position mit Al, Cr, Fe(III) und Ti und die Z-Position mit Si und Al. Weitere Elemente mit Anteilen unter 0.1% blieben unberücksichtigt.

Die Besetzungsfaktoren wurden entsprechend dem Analysenbefund gewählt und in der ersten Berechnung festgehalten. Mit diesem Strukturmodell

(Ca_{0.34} Fe_{0.37} Mg_{2.22} Mn_{0.02}) (Al_{1.78} Cr_{0.12} Fe_{0.13} Ti_{0.025}) (Al_{0.025} Si_{2.96}) O₁₂

ergaben sich R₁=0.026 und wR₂=0.103 .

Verfeinerung

In den folgenden Verfeinerungen aufgrund der Röntgendaten wurde durch Änderungen an den Besetzungsfaktoren, d.h. Abweichungen vom Analysenergebnis, versucht, bessere R-Werte zu erreichen. Das Strukturmodell

(Ca_{0.34} Fe_{0.39} Mg_{2.24} Mn_{0.02}) (Al_{1.805} Cr_{0.11} Fe_{0.06} Ti_{0.025}) (Al_{0.025} Si_{2.975}) O₁₂

ergab R₁=0.021 und wR₂=0.055 .

Eine weitere Verbesserung konnte durch den Einsatz von Ionenstreuungsfaktoren (Intern. Tables Bd.IV (1974) und Hovestreydt (1983) erzielt werden.

Die Dispersionskorrekturfaktoren sind hier zwar zweifelhaft, wurden aber von den Elementen übernommen. Es resultierte folgendes Strukturmodell

(Ca_{0.34} Fe_{0.38} Mg_{2.26} Mn_{0.02}) (Al_{1.82} Cr_{0.11} Fe_{0.045} Ti_{0.025}) (Al_{0.025} Si_{2.975}) O₁₂

mit R₁=0.020 und wR₂=0.044, dem der Vorzug gegeben wird.

Das Weglassen der Dispersionskorrekturen erhöhte die R-Werte wieder. Die Abweichungen von der Analyse dürften für die meisten Elemente im Bereich des Analysenfehlers liegen, lediglich für Fe(III) in der Y-Lage ergibt sich eine Verringerung auf ca. 1/3.

Die kristallographischen Daten wurden als CIF beim FIZ Karlsruhe hinterlegt, CSD-Nummer 433223 .

Ergebnis (Koordinaten und Besetzungsfaktoren)

Atom	Lage	x	y	z	sof	ocf	r/Å
Ca+2	X	0.00000	0.25000	0.12500	0.02857	0.1143(4)	1.12
Fe+2	X	0.00000	0.25000	0.12500	0.03142	0.1257(4)	0.92
Mg+2	X	0.00000	0.25000	0.12500	0.18835	0.753(3)	0.89
Mn+2	X	0.00000	0.25000	0.12500	0.00165	0.0066(0)	0.96
Al+3	Y	0.00000	0.00000	0.00000	0.15139	0.908(3)	0.535
Cr+3	Y	0.00000	0.00000	0.00000	0.00945	0.0567(2)	0.615
Fe+3	Y	0.00000	0.00000	0.00000	0.00377	0.0226(1)	0.645
Ti+4	Y	0.00000	0.00000	0.00000	0.00205	0.0123(0)	0.74
Si+4	Z	0.00000	0.25000	0.37500	0.24792	0.9917	0.26
Al+3	Z	0.00000	0.25000	0.37500	0.00208	0.0083	
O-2		-0.03372 0.00004	0.04952 0.00004	0.15350 0.00004	1.00000	1.0000	1.40

Anisotrope Temperaturfaktoren

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq/Å ²
Ca1 X	0.01063 0.00013	0.01063 0.00013	0.00480 0.00015	0.00000 0.00000	0.00000 0.00000	0.00221 0.00011	0.0086 0.0001
Fe1 X	0.01063 0.00013	0.01063 0.00013	0.00480 0.00015	0.00000 0.00000	0.00000 0.00000	0.00221 0.00011	0.0086 0.0001
Mg1 X	0.01063 0.00013	0.01063 0.00013	0.00480 0.00015	0.00000 0.00000	0.00000 0.00000	0.00221 0.00011	0.0086 0.0001
Mn1 X	0.01063 0.00013	0.01063 0.00013	0.00480 0.00015	0.00000 0.00000	0.00000 0.00000	0.00221 0.00011	0.0086 0.0001
Al1 Y	0.00424 0.00011	0.00424 0.00011	0.00424 0.00011	-0.00003 0.00007	-0.00003 0.00007	-0.00003 0.00007	0.0042 0.0001
Cr1 Y	0.00424 0.00011	0.00424 0.00011	0.00424 0.00011	-0.00003 0.00007	-0.00003 0.00007	-0.00003 0.00007	0.0042 0.0001
Fe2 Y	0.00424 0.00011	0.00424 0.00011	0.00424 0.00011	-0.00003 0.00007	-0.00003 0.00007	-0.00003 0.00007	0.0042 0.0001
Ti1 Y	0.00424 0.00011	0.00424 0.00011	0.00424 0.00011	-0.00003 0.00007	-0.00003 0.00007	-0.00003 0.00007	0.0042 0.0001
Si1 Z	0.00424 0.00009	0.00424 0.00009	0.00520 0.00013	0.00000 0.00000	0.00000 0.00000	0.00000 0.00000	0.0045 0.0000
Al2 Z	0.00424 0.00009	0.00424 0.00009	0.00520 0.00013	0.00000 0.00000	0.00000 0.00000	0.00000 0.00000	0.0045 0.0000
O1	0.00797 0.00017	0.00767 0.00017	0.00500 0.00016	0.00017 0.00012	0.00154 0.00012	-0.00130 0.00012	0.0068 0.0001

Hauptachsen der Temperaturellipsoide

	U1	U2	U3/Å ²
Mg X	0.0128	0.0084	0.0048
Al Y	0.0043	0.0043	0.0042
Si Z	0.0052	0.0042	0.0042
O	0.0094	0.0070	0.0042

Der mittlere Kationenradius für die X-Lage beträgt 0.921, für die Y-Lage 0.545 Å. Mit diesen Werten ergibt sich aus Gleichung (1) bei Novak and Gibbs (1971) $a=11.551$ Å und aus den Gleichungen (3)-(5) $x=0.0338$, $y=0.0495$, $z=0.6533$ (äquivalent zu -0.0338 , 0.0495 , 0.1533) in befriedigender Übereinstimmung mit den beobachteten Werten (Radien genommen von Ottonello (1996)).

In der Differenzfouriersynthese liegt das stärkste Maximum etwa mittig zwischen Si und O.

Die wichtigsten Atomabstände sind: Si-O 1.6387(6) (4*), Al-O 1.9048(7) (6*), Mg-O 2.2224(8) (4*) und 2.3731(8) (4*) Å.

Bei Vernachlässigung des Mn- und Ti-Gehalts findet man für die Endgliedzerlegung nach Rickwood (1968) ungefähr

75% Pyrop, 13% Almandin, 6% Uvarovit, 4% Grossular und 2% Andradit.

Ein sehr ähnlicher Pyrop wurde bereits mittels Neutronenbeugung untersucht, Pieper (1983). Die Unterschiede in den Sauerstoffkoordinaten betragen eine Einheit in der 4. Nachkommastelle, d.h. etwa 1σ , bzw. 2σ bezogen auf diese Untersuchung.

Literatur

- Chmielova, M.; Martinec, P.; Weiss, Z.:
Almandine-pyrope-grossular garnets,
Eur. J. Mineral. 9 (1997) 403-409
- Doelter, C.: Handbuch der Mineralchemie, Bd.II (1917) S. 604, 12.,13.
- Hovestreydt, E.: On the atomic scattering factor for O²⁻,
Acta Cryst. A39 (1983) 268-269
- International Tables for X-ray Crystallography, Vol.IV (1974), p.99-101,
The Kynoch Press, Birmingham
- Meagher, E.: The crystal structure of pyrope,
Am. Min. 60 (1975) 218-228
- Menzer, G.: Die Kristallstruktur der Granate, Z. Krist. 69 (1929) 382.
- Novak, G. & Gibbs, G.: The Crystal Chemistry of the Silicate Garnets,
Am. Min. 56 (1971) 791-825
- Ottonello et al.: Parameterization of energy and interactions in garnets,
Am. Min. 81 (1996) 429-447
- Pieper et al.: Die Bestimmung der Kationenverteilung in den natürlichen
Granaten Pyrop und Hessonit durch Neutronenbeugung,
Neues Jb. Mineralogie (Abhandlungen) 147 (1983) 147-159
- Rickwood, P.: On Recasting Analyses of Garnet into End-Member Molecules,
Contrib. Mineral. Petrology 18 (1968) 175-198
- Schlueter, J. & Weitschat, W.: Bohemian Garnet - Today,
Gems and Gemology (1991) 168-173, Table 1
- Seifert, A. V. & Vrana, S.: Bohemian garnet, Table 1, grain 13 or 23,
Bull. Geosciences 80 (2005) (2) 113-124
- Sheldrick, G. M.: SHELXL97, a program for refining crystal structures,
University of Göttingen, 1997.
- Siewers, U.: Privatmitteilung (1993)
- Spek, A. L.: PLATON, an integrated tool for the analysis of the results
of a single crystal structure determination, Acta Cryst Suppl. A46 (1990)
C-34
- Fa. Stoe: AED2-software, Darmstadt, 1990.
- Fa. Stoe: IPDS-software, Darmstadt, 1996.
- Fa. Stoe: REDU4, data reduction program,
Darmstadt, 1996.
- Zucker, U. H. et al.: SPHERE in PROMETHEUS, a system of FORTRAN-programs,
J. Appl. Crystallogr. 16 (1983) 358

Danksagung

Prof. Dr. M. Binnewies hat diese Arbeit unterstützt.
Die chemische Analyse wurde am BGR (Geozentrum Hannover) durchgeführt,
ich danke Herrn Dr. U. Siewers and Herrn Lodziak.
Mittel des RRZN (Hannover) wurden in Anspruch genommen.