Zeitschrift:	Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie
Band:	52 (1972)
Heft:	2
Artikel:	Untersuchung und Berechnung einiger Biotite aus Graniten des nordwestlichen Fichtelgebirges/NE-Bayern
Autor:	Goeman, Ulfert E.H.
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-40606

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. <u>Siehe Rechtliche Hinweise.</u>

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. <u>Voir Informations légales.</u>

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. <u>See Legal notice.</u>

Download PDF: 15.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Untersuchung und Berechnung einiger Biotite aus Graniten des nordwestlichen Fichtelgebirges/NE-Bayern

Von Ulfert E. H. Goeman (Braunschweig)*)

Mit 7 Textfiguren und 1 Tabelle

Zusammenfassung

Aus sudetischen Graniten des nordwestlichen Fichtelgebirges/NE-Bayern werden Biotite verschiedener Lokalitäten separiert und untersucht. Die Berechnung der Biotit-Formel erfolgt über die Zahl der Anionenvalenzen auf der Basis von O₂₀ und (OH,F)₄ unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Summe 4 für (OH + F) selten erreicht wird. Folglich wird die Summe der erhaltenen Anionen durch Abzug des nötigen Sauerstoff-Ersatzes für 2 $F = O^{2-}$ und 2 (OH)⁻ = O^{2-} durch den Faktor 20 dividiert.

Grundsätzlich geht aus der Berechnung hervor, dass die (OH + F)-Gruppe der Biotite höhere Strukturwerte als 4 erreicht, die Oktaederpositionen konsequent unterbesetzt sind und vor allem die Alkalien der Zwischenschicht deutlich unter dem Idealwert 2 liegen.

Abstract

From sudetic granites of the northwestern Fichtelgebirge (NE-Bavaria, W-Germany) biotites of various localities are separated and analysed. The calculation of the biotite-formula is based on the number of anion-valences with O_{20} and $(OH, F)_4$ taking into account that the sum 4 for (OH + F) is seldom reached. After subtraction of the necessary oxygen-replacement for $2 F = O^{2-}$ and $2 (OH)^- = O^{2-}$ the sum of the calculated anions is divided by the divisor 20.

Based on that calculation the (OH + F)-group of the biotites shows higher structural values than 4, the octaeder-positions are consequently reduced and above all the alkalis of the twelve-fold coordinated X-layer (K, Na, etc.) are evidently lying under the ideal value of 2.

1. Einleitung

Die vorliegende Untersuchung von Biotiten aus Graniten und von einem Glimmergranodiorit des nordwestlichen Fichtelgebirges ist Teil einer grösseren Arbeit, die sich mit der Petrographie dieser Granitstöcke und ihrem tektonischen Gefügeplan befasst.

^{*)} Dr. U. Goeman, Mineralogisch-Petrographisches Institut der Technischen Universität Braunschweig, Konstantin-Uhde-Str. 1, D-33 Braunschweig.



Fig. 1. |Übersicht. Die kleinen Granitstöcke von Reut, Waldstein und Kornberg zwischen dem Fichtelgebirgsgranit und der Münchberger Gneismasse.

Der nördlich dem grossen Fichtelgebirgs-Granitkörper vorgelagerte Granitzug (Fig. 1) setzt sich zusammen aus den in paläozoischen Phylliten und Glimmerschiefern steckenden Kuppeln der Reut bei Gefrees (Probe 1), dem Waldstein mit dem Epprechtstein (Nrn. 2–3, 5) sowie dem Kl. und Gr. Kornberg (Nrn. 6–7). Bei der Reut handelt es sich um einen kleinkörnigen Granit im Randbereich, nach der Mineralzusammensetzung und dem Chemismus ein Glimmergranodiorit; die Aufnahme von dachnahen Tonschiefern lässt hier den Biotit in Einschlüssen bis 40 Vol.-% ansteigen. Die mittel- bis grobkörnigen Granite des Waldsteins und Kornbergs haben normale Biotitgehalte um 5-8 Vol.-%.

Zum Vergleich werden noch neben der Probe Nr. 4 vom Waldstein zwei weitere Biotitanalysen von G. MÜLLER (1966) aus dem südlichen Fichtelgebirgszug herangezogen, die ausser Rudolfstein (ein später eingedrungener Zinngranit) dem gleichen Granitpluton angehören.

2. Biotituntersuchungsmaterial

- Nr. 1 Glimmergranodiorit von Reut b. Gefrees/Bruch Kolb Blatt Nr. 5936 Bad Berneck R⁴⁴ 83 150 H⁵⁵ 50 000
- Nr. 2 Granit vom Waldstein /Br. Reinersreuth-Henschel Blatt Nr. 5837 Weissenstadt R⁴⁴ 90 000 H⁵⁵ 56 000

	Blatt Nr. 5837 Weissenstadt	R ⁴⁴ 90 250 H ⁵⁵ 54 600
Nr. 4	Granit vom Waldstein/Bruch Blatt Nr. 5837 Weissenstadt (zit. aus G. Müller, 1966)	Hegner R ⁴⁴ 90 270 H ⁵⁵ 54 550
Nr. 5	Granit vom Epprechtstein/Sc Blatt Nr. 5837 Weissenstadt	hlossbrunnenbruch-Reul R ⁴⁴ 94 600 H ⁵⁵ 56 625
Nr. 6	Granit vom Gr. Kornberg/Bru Blatt Nr. 5838 Selb	ach Steinhöhe R ⁴⁵ 03 250 H ⁵⁵ 62 050

Granit vom Waldstein/Br. Streuspitze-Grasyma

Nr. 3

Nr. I Contaminierter Granit der Kösseine/Kleinwendern R45 00 860 H55 40 180 Blatt Nr. 6038 Waldershof (zit. aus G. MÜLLER, 1966)

Blatt Nr. 5838 Selb

- Contaminierter Granit vom Gr. Kornberg/Wolfsgarten Nr. 7 R45 00 650 H55 58 770 Blatt Nr. 5838 Selb
- Nr. II Granit (Zinngranit) vom Rudolfstein/Versuchsstollen R44 91 930 H55 49 180 Blatt Nr. 5937 Fichtelberg (zit. aus G. MÜLLER, 1966)

3. Methodik der analytischen Bestimmung

Nach der üblichen Brech- und Siebaufbereitung wurde der Biotit aus der Siebfraktion von 125–250 μ mit dem Frantz Magnetic Separator durch Ausnutzung verschiedener Stromstärken und Neigungen getrennt und angereichert. Um die häufig eingewachsenen Apatit- und Zirkoneinschlüsse weitgehend aus den Blättchenpaketen zu entfernen, wurden die Biotite unter Äthanol in einer Reibschale aufgerieben und in kleinste Blättchen aufgespalten. Dabei konnte eine wesentliche Verkleinerung der Biotit-Basisflächen vermieden werden.

Der Nassaufschluss erfolgte mit HClO₄ und HF und machte die flammenfotometrische Bestimmung der Alkalien und Erdalkalien nach SCHUHKNECHT sowie die Absorptionsbestimmung des Gesamteisens möglich. Direkt aus der Siebfraktion wurde mit Ammoniumvanadat der Eisen-II-Gehalt bestimmt (PETERS, 1968). Röntgenfluoreszenzbestimmungen erbrachten die Gehalte an SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ und MnO. Die MgO-Bestimmung erfolgte komplexometrisch aus dem Nassaufschluss durch Titration der Summe MgO+CaO (WEIBEL, 1961) unter Subtraktion der vorher durch die Flammenfotometrie erhaltenen CaO-Gehalte.

Nach STERN (1964) bricht das Biotitgitter erst bei einer Temperatur von 1150–1200° C zusammen. Bei entsprechend hohem Glühen der Substanz wurde der Glühverlust (H₂O⁺, F⁻) bestimmt, unter Berücksichtigung des vorhandenen und potentiell oxydierten FeO-Gehaltes der Biotite. Es erwies sich bei den vermuteten hohen Tonerdegehalten der Biotite als vorteilhaft, das Fluor durch Fällung als Bleichlorofluorid zu bestimmen.

4. Beitrag zur kristallchemischen Berechnung der Glimmer unter besonderer Berücksichtigung der Biotite

Die kristallchemische Formel der Glimmer, insbesondere der komplex zusammengesetzten Biotite, wird unterschiedlich dargestellt, obwohl an der Grundform, wie sie PAULING (1930) entwickelte, nicht viel geändert wurde. Entscheidend ist letzten Endes die Berechnungsart, die Besetzung der Gitterplätze und den Ladungsausgleich in Einklang zu bringen. Eine Auswahl von verwendeten Biotitformeln zeigt die Vieldeutigkeit an:

PAULING (1930)

 $(OH, F)_2 WY_{2-3} [Z_4O_{10}]$

Маснатеснкі (1932/53)

K(Mg, Fe, Al, Mn, Ti)₃ [(OH, F)₂ (Si, Al)₄O₁₀]

DEER, HOWIE, ZUSSMAN (1962)

$$\begin{split} X_{2}Y_{4-6}Z_{8}O_{20}\,(OH,F)_{4}, \, special \, \, K_{2}\,(Mg,Fe^{++})_{6-4}(Fe^{+++},Al,Ti)_{0-2} \\ [Si_{6-5}Al_{2-3}O_{20}]O_{0-2}\,(OH,F)_{4-2} \end{split}$$

M. D. FOSTER (1960)

 $K(Na, Ca/2) R^{+3}_{0,5-1,0} Fe^{+2}_{2,3-1,5} Mg_{0,2} Li_{0,2} [(Si_{3-2,5}Al_{1,0-1,5}) O_{10}(OH)_2]$

Unter Verwendung der Formeln von PAULING (1930), MACHATSCHKI (1932) und MARSHALL (1935) berechnete HOLZNER (1936) die Glimmerformel auf der Basis von O = 11, wobei er das $(OH)_2 = O^{2-}$ setzte (also $10 + 1 O^{2-}$). Dagegen gehen DEER, HOWIE und ZUSSMAN (1962) von der Zahl der Anionenvalenzen aus auf der Basis von 24 (O, OH, F) durch Verdoppelung der Sauerstoffe auf O = 20 und volle Hinzuzählung der verdoppelten $(OH + F)_2 = 4$. Die Berechnung in Bd. III dieser Autoren (1962) zeigt aber, dass die Summe 4 für (OH + F) nur selten erreicht wird. Zudem ergibt sich eine Verkleinerung der zugrundegelegten Einheit durch Division durch volle 24 und man erreicht für die oktaedrischen Ionen und die grossen Kaliumatome eine Vergrösserung der Verhältniszahlen, so dass sie der Glimmerformel besser entsprechen.

FOSTER (1960) geht den umgekehrten Weg über die Basis der Kationenvalenzen, die sie gleich 22 setzt, als Einheit der halben Einheitszelle. Dabei lässt sie die Werte für $H_2O^+ + F^-$ ausser Betracht, da diese, wie sie selbst angibt, bei einer Vielzahl alter Glimmeranalysen sicher unvollständig, zu niedrig oder überhaupt nicht bestimmt wurden. Gerade das Wasser (nebst Fluor) nimmt jedoch im Hydroxyl-haltigen Schichtsilikat eine kristall-strukturell und -chemisch bestimmende Schichtlage ein. Damit verzichtet Foster bewusst auf die Ausrechnung der Anionenzahlen, die sie 10 für O und 2 für (OH) als gegeben einsetzt. Jedoch tragen die Anionen aber mit dem Sauerstoff den Hauptanteil für das Gitter am Silikatbau bei. Nicht ersichtlich bleibt bei der Formelberechnung von FOSTER, warum sie der Wertigkeit der Elemente derartiges Gewicht beimisst (Ca/2, Ba/2, Mg/2, R⁺⁺⁺ gegenüber R⁺⁺), obwohl nach MACHATSCHKI (1930) die Metallatome ohne Rücksicht auf die Wertigkeit lediglich nach ihrer Raumbeanspruchung im Kristall zusammengefasst werden.

Wie STERN (1966) ausführte, «soll die Foster-Methode den Vorteil haben, dass das dadurch möglich gewordene Kalkül der Ladungsbilanz (wohlbemerkt, unter Nichtberücksichtigung von OH+F) eventuelle Rechnungsfehler zuverlässig anzeigt, Analysenfehler jedoch nur bedingt registriert werden». Gerade das Umgekehrte, nämlich eine wirksame Kontrolle der Analysenfehler auf Grund einwandfreier Formulierung wäre erwünscht. In jüngerer Zeit (1966) hat MÜLLER bei seinen Untersuchungen über Glimmer aus Graniten des oberbayerischen Raumes und von Oberösterreich auch eine Biotit- und eine Muskowit-Analyse aus meinem engeren Arbeitsgebiet gebracht. In seiner kristallchemischen Berechnung hielt er sich im wesentlichen an die von FOSTER entwickelte Methode, die Formel auf der Basis von 22 Kationenvalenzen zu berechnen, bezog jedoch die Anionen $O + (OH)_2$ mit ein, indem er sie durch den bei der Kationenberechnung erhaltenen Divisionsfaktor teilte. Den 44 Kationenvalenzen der vollen Formeleinheit mit 30 auf Tetraeder-, 12 auf Oktaeder- und 2 auf Zwischenlagen entsprechen somit 40 Sauerstoff-Anionenvalenzen nebst 4 Valenzen für OH+F. Durch Beziehung auf die Kationenvalenzen, nicht die der Anionen, wird auch klar, warum dann die Summe der Sauerstoffe nicht auf 40 ausgehen kann.

Die von MÜLLER (1966) angegebenen Biotitanalysen zeigen allesamt zu hohe Oxydwerte, deren Summe (bis zu 102,57 Gew.-%) unwahrscheinlich erscheint (was bleibt dann noch kontrollierbar?). Es ist nicht einzusehen, warum das Ca in seinen Glimmerformeln ausser Betracht gelassen ist. Ein Teil des angegebenen Ca kann zusammen mit dem bestimmten Phosphor eventuell noch vorhandenem Apatit zugeschrieben werden. Manchmal findet man feinste Apatitnädelchen parallel (001) in den Glimmerblättchen eingelagert. Darüber hinaus ist aber auch Ca im Biotit vorhanden, das das K ersetzen kann (s. auch Fig. 3). Diese Tendenz des Einbaus von Ca in Glimmern lässt sich leicht in intermediären bis basischen Gesteinen wie Granodiorit, Diorit und Gabbro verfolgen, in denen die Kalziumwerte deutlich ansteigen.

HOLZNER (1936) kommt für den Biotit aus der Glimmergruppe zu der Ansicht, dass er aus verschiedenen Schichten von der Art zweier Phlogopitund einer Muskowit-Komponente zusammengesetzt ist. DEER, HOWIE und ZUSSMAN (1962) bestätigen, dass die Kationen der Oktaedergruppe bei Biotiten und Lepidolithen immer unter dem Wert 6 (der halben Formeleinheit) liegen, allerdings den Grenzwert 5 selten unterschreiten (s. a. Tab. 1). So ist die Annahme gar nicht so abwegig (HOLZNER 1936, SERDYUCHENKO 1948), dass diese Glimmer durch die deutliche Schwankung in ihrer Oktaederbesetzung zwischen 6 und 4 aus zwei- und dreioktaedrischen Schichten aufgebaut sind.

Tabelle 1. C	hemismus,	spezif.	Gewicht	und	Dichte	der i	untersuchten	Biotite	im	Vergleich
mit Biotitan	alysen des	engeren	Fichtelg	ebirgs	sraumes	sow	ie kristallche	mische	Form	nulierung

	1	2	3	4	5	6	Ι	7	\mathbf{II}
SiO_2	34,4	34,6	34,5	33,15	33,4	32,8	34,3	32,1	34,26
$Al_2 \bar{O}_3$	18,3	22,1	21,7	22,73	21,5	21,5	20,3	17,9	24,56
TiO ₂	3,57	2,00	2,33	2,95	2,41	2,23	2,44	4,00	1,39
Fe_2O_3	3,02	0,68	0,99	1,36	2,63	1,44	3,07	1,33	1,26
FeO	21,71	24,26	25,53	23,74	23,96	28,24	23,2	27,77	23,23
MnO	0,31	0,45	0,48	0,45	0,48	0,27	0,21	0,33	0,47
MgO	6,80	2,17	2,03	2,11	1,89	1,78	5,31	3,99	0,98
Li ₂ O	0,02	0,18	0,15	0,54	0,16	0,09	0,11	0,03	0,56
Na ₂ O	0,19	0,20	0,18	0,27	0,17	0,22	0,18	0,17	0,24
K_2O	5,86	8,75	7,69	8,90	8,15	6,79	8,32	7,55	9,20
Rb_2O	1.0 			0,25			0,10		0,49
CaO	1,68	0,09	0,14	0,10	0,08	0,17	0,53	0,53	0,10
F -	0,21	1,76	1,41	1,59	1,13	1,24	0,68	0,34	2,77
H_2O^+	4,24	3,11	3,69	3,41	4,15	3,74	3,50	4,12	3,87
N_2O^-	0,19	0,12	0,08	0,05	0,15	0,15	0,10	0,05	0,10
P_2O_5		_		0,45			0,12		0,07
	100,50	100,47	100,90	102,05	100,26	100,66	102,47	100,21	103,55
	-0,09	-0,74	-0,59	-0,67	-0,48	-0,52	-0,29	-0,15	-1,17
	100,41	99,73	100,31	101,38	99,78	100,14	102,18	100,06	102,38
n β'	1,653	1,651	1,652	1,653	1,650	1,649	1,645	1,658	1,644
$2 V_x$	$5 - 12^{\circ}$	$5 - 10^{\circ}$	$5 - 10^{\circ}$		$5 - 10^{\circ}$	4-11°	an in a substantian	$5-10^{\circ}$	
D	3,06	3,12	3,14	3,102	3,13	3,15	3,127	3,14	3,063
			$\mathbf{Z}\mathbf{a}\mathbf{h}\mathbf{l}$	der Kation	en, berechne	et auf 20 O			

	1	2	3	4	5	6	Ι	7	II
Si ⁴⁺ Al ³⁺	$5,30 \\ 2,70 \}$ 8,00	$5,36 \\ 2,64 \}$ 8,00	$5,40 \\ 2,60 \}$ 8,00	$5,10 \\ 2,90 \} 8,00$	$5,35 \\ 2,65 \}$ 8,00	$5,22 \\ 2,78 \}$ 8,00	$5,22 \\ 2,78 \}$ 8,00	$5,17 \\ 2,83 \}$ 8,00	$5,23 \\ 2,77 \}$ 8,00
${ m Al^{3+}} { m Ti^{4+}} { m Fe^{3+}} { m Fe^{2+}} { m Mg^{2+}} { m Mn^{2+}} { m Li^+}$	$\begin{array}{c}0,62\\0,41\\0,35\\2,80\\1,56\\0,04\\0,01\end{array}\!$	$\begin{array}{c}1,40\\0,23\\0,08\\3,14\\0,50\\0,08\\0,11\end{array}\}5,52$	$\begin{array}{c c}1,40\\0,27\\0,12\\3,34\\0,47\\0,06\\0,09\end{array}$ 5,75	$\begin{array}{c c}1,22\\0,34\\0,16\\3,06\\0,48\\0,06\\0,33\end{array}$ 5,65	$\begin{array}{c} 1,41\\ 0,29\\ 0,32\\ 3,21\\ 0,45\\ 0,06\\ 0,10 \end{array} \} 5,84$	$\begin{array}{c}1,26\\0,27\\0,17\\3,76\\0,42\\0,04\\0,06\end{array}$ 5,98	$\begin{array}{c} 0,85\\ 0,28\\ 0,35\\ 2,94\\ 1,20\\ 0,03\\ 0,07 \end{array} \} 5,72$	$\begin{array}{c c}0,57\\0,48\\0,16\\3,74\\5,97\\0,96\\0,04\\0,02\end{array}$	$\begin{array}{c c} 1,65\\0,16\\0,14\\2,97\\0,22\\0,06\\0,34 \end{array}$
Na+ K+ Ca ²⁺ Rb+	$\left. \begin{matrix} 0,08\\ 1,15\\ 0,28 \end{matrix} ight\}$ 1,49	$\left. \begin{matrix} 0,06 \\ 1,73 \\ 0,02 \end{matrix} \right\} 1,81$	$\left. \begin{matrix} 0,06 \\ 1,54 \\ 0,02 \end{matrix} \right\} 1,62$	$\begin{array}{c}0,08\\1,75\\0,02\end{array}\!\!\left.\right\}\!$	$\left. \begin{matrix} 0,05\\ 1,67\\ 0,01 \end{matrix} ight\}$ 1,73	$0,07\\1,38\\0,03 \bigg\} 1,48$	$\left.\begin{smallmatrix} 0,05\\ 1,61\\ 0,01 \end{smallmatrix}\right\}_{1,67}$	$\left. \begin{array}{c} 0,05\\ 1,56\\ 0,09 \end{array} \right\} 1,70$	$\left. \begin{array}{c} 0,07\\ 1,79\\ 0,05 \end{array} \right\}_{1,91}$
ОН- F-	$egin{array}{c} 4,36 \ 0,10 \ \end{array} iggl\} 4,46$	$\left. \substack{ 3,22 \\ 0,86 } \right\} \!$	$\left. \substack{3,85\\0,70} ight\} 1,55$	$\left. \substack{3,50\\0,77} ight\} \!$	$egin{array}{c} 4,43 \ 0,58 \ 5,01 \end{array}$	$egin{array}{c} 4,08 \ 0,62 \ 4,70 \ \end{array}$	$\left. \substack{3,54\\0,33}{3,87} \right\}$	$egin{array}{c} 4,43 \ 0,18 \ \end{array} iggree 4,61$	$3,94 \\ 1,34 \} 5,28$
0	20,00	20,00	20,00	19,86	20,00	20,00	20,08	20,00	19,35

Im Dünnschliff findet man gelegentlich schmale parallele Leistenverwachsungen von Biotit mit Muskowit.

5. Ergebnisse der kristallchemischen Formulierung nach O20 und (OH,F)4

Bei der Berechnung der Biotitanalysen halte ich mich bewusst an die kristallchemische Formulierung im Sinne von MACHATSCHKI. Die kristallchemische Betrachtung birgt den grossen Vorteil der besseren Vergleichsmöglichkeit, da die gewonnenen Daten den Ergebnissen der chemischen Analyse angepasst sind (vgl. dazu SEIFERT, 1966, S. 83, Einleitung).

Bei meiner Berechnung wird unter Zugrundelegung der allgemein anerkannten Strukturformel der Biotite die Summe der erhaltenen Anionen nach Abzug des nötigen Sauerstoff-Ersatzes für $2 \text{ F} = \text{O}^{2-}$ und $2 (\text{OH})^- = \text{O}^{2-}$ durch den Faktor 20 (als fest-definierte Grösse in der Anionengruppe, gerechnet pro halbe Einheitszelle, DEER, FOSTER u. a.) dividiert. Dieser Teilungskoeffizient lässt durch einfache Division die entsprechenden Valenzen der Kationen errechnen. Zusätzlich bringt er aber für die Anionengruppe (OH + F) die nach der Formel zu erwartenden Annäherungswerte und zeigt durch Über- oder Unterschreiten des postulierten Faktors 4 eine Über- oder Unterbesetzung der (OH)⁻-Schichten an. Grundsätzlich wird wohl dieser Faktor überschritten, da gerade das Wasser im Dach eines Granitplutons, wo es zu pegmatitisch-hydrothermalen Mineralbildungen und zur Umwandlung zu Hydroglimmern kommt und es zur Chloritisierung der Biotite (und Kaolinisierung der Feldspäte) weiterführt, reichlich zu erwarten ist.



Fig. 2. Projektionspunkte der analysierten Biotite (schwarze Kreise). Verteilung ihrer Kationen auf die oktaedrischen Gitterplätze (modifiziert nach Foster und Müller). Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und geologischem Auftreten. Zum Vergleich Lage der Muskowite und Lepidolithe gleicher Lokalität.

Die Fig. 2 Dreieck $(Al^{[6]} + Fe^{3+} + Ti^{4+}) - (Fe^{2+} + Mn^{2+}) - (Mg^{2+} + Li^+)$ zeigt nach FOSTER (1960) das Verhältnis der Kationen in 6er Koordination. Berücksichtigt ist dabei nach MÜLLER (1966) das zusätzlich auftretende Lithium, das bei einem ähnlichen Ionenradius das Magnesium ersetzt (0,68 Å gegenüber 0,66 Å) und besonders für die Gliederung der Hellglimmer von grösserer Bedeutung ist (vgl. im Dreieck, Fig. 2, die isolierte Lage einiger hier zusätzlich eingetragener Muskowite und Lepidolithe gleicher Lokalität).

Für die linke untere Dreiecksspitze ist die Bezeichnung $(Al^{[6]} + Fe^{3+} + Ti^{4+})$ angebracht, da die allgemeine Bezeichnung R³⁺ (nach FOSTER), bzw. Me³⁺ (nach MÜLLER) irreführend ist, da vom Aluminium nur das oktaedrische einzubeziehen ist.

In dieser Dreiecksdarstellung ist das divergierende $Fe^{2+} - (Mg^{2+} + Li^+)$ -Verhältnis durch die Trennlinie 1:1 besonders herausgestellt. Die untersuchten Biotite des nordwestlichen Fichtelgebirges sind den eisenreichen Typen zuzuordnen (s. chemische Analyse, Lichtbrechung, Dichte). Sie liegen jedoch im Übergang und im Grenzbereich zum Feld der Lepidomelane.

Von Reut, Waldstein, Epprechtstein und Kornberg sind die in Tab. 1 aufgeführten neuen Biotitanalysen mit schwarzen Kreisen eingetragen. Biotit Nr. 1 stammt aus dem Biotitgranodiorit von Reut bei Gefrees, mit reichlich assimiliertem Material. In der Darstellung nach FOSTER kommt er in das Feld normaler Granite in Richtung zur (Mg + Li)-Spitze zu liegen. Die von G. MÜLLER stammenden Biotitanalysen des Granits vom Waldstein (Br. Hegner) und des Zinngranits vom Rudolfstein (Nrn. 4 und II) liegen zwischen den von FOSTER gezogenen Granit- und Pegmatit-Feldern. Die Projektionen der von mir analysierten Biotite bestätigen die Vermutung von MÜLLER, dass der Bereich der Biotite aus normalen Graniten zum Pegmatitfeld erweitert werden muss. Mit den neugewonnenen Ergebnissen lässt sich ein Hiatus zwischen diesen Feldern nicht mehr aufrechterhalten, sondern es besteht ein Überganz ent-



Fig. 3. Tetraedrisches Aluminium und Oktaederladung von Biotiten des Fichtelgebirges (nach Schwander et al., 1968).

sprechend dem petrographischen Befund einer festgestellten Tendenz zu pegmatitischer Kristallisation.

Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit des tetraedrischen Aluminiums (Si⁴⁺ zum Idealwert 8,00 ersetzend) von der Oktaederladung. Es fällt auf, dass alle untersuchten Biotite aus Graniten und granitischen Gesteinen mit bis zu 13,89 (Epprechtstein) positiven Valenzen auf den oktaedrischen Gitterplätzen (Idealwert 12,00) stark überbesetzt, auf den tetraedrischen Plätzen mit 29,17 (Wolfsgarten/Gr. Kornberg) aber deutlich unterbesetzt sind. Ein gewisser Prozentsatz dieses Überschusses liegt begründet in der gegenüber FOSTER (1960) geänderten Berechnungsart unter Einbeziehung von OH⁻ und F⁻. Trotzdem bleibt ein starker Ladungsüberschuss bestehen.

Ein Zusammenhang zwischen Oktaederladung und Al³⁺-Einbau in den Tetraedern ist nur innerhalb geringer Grenzen bei Muskowiten denkbar. Beim Biotit ergibt sich bei relativ konstanten tetraedrischen Al³⁺-Werten nur eine weite Auffächerung entsprechend der schwankenden Oktaederladung (Fe²⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺, Mg²⁺).



Fig. 4. Verhältnis des Al in oktaedrischer Position zur Summe des Gesamtaluminiums (in IVer und VIer Koordination) der Biotite und einiger koexistierender Muskowite. Zusätzlich wurden zwei Biotitanalysen aus dem südlichen Fichtelgebirgszug (Kösseine, Rudolfstein) miteinbezogen. Zum Vergleich die Projektion eines Zinnwaldits aus dem Erzgebirge.



Fig. 5. Rückstreuelektronenbild, compo. invers. u. Röntgenrasterbild; CaK_{α} , $540 \times$. Granit vom Gr. Kornberg/Br. Wolfsgarten.

Diese Aufnahme gibt einen Überblick über die Verteilung des Kalziums im Biotit, bzw. Apatit. Rechts unten und links oben zwei stark reflektierende Apatitkörner mit hohen Ca-Werten. Bemerkenswert die fein-disperse Verteilung des Kalziums in der dunklen, diagonal-durchziehenden Biotittafel.



Fig. 6. Röntgenrasterbild KK_{α} , $540 \times$; Granit vom Gr. Kornberg/Br. Wolfsgarten.

Gleicher Ausschnitt wie in Fig. 5, d. h. links oben und rechts unten Apatite, dunkel. Diagonal nach rechts laufend Biotit mit dispers verteiltem Kalium. Deutliche «Auswaschung» des Kaliums entlang den vorgegebenen Spaltrissen.

Da in den angeführten Biotiten bei in sich relativ konstanten Si⁴⁺-Werten stets ein fast gleichbleibender Einbau von Al³⁺ als Ersatz für Si⁴⁺ erfolgt, wirken sich schwankende Al₂O₃-Gehalte der Biotitanalysen ausschliesslich auf das oktaedrisch eingebaute Al aus. Aus dieser Gesetzmässigkeit lässt sich der Übergang von Biotiten aus granodioritischen Gesteinen zu solchen granitischer bis granitisch-pegmatitischer Zusammensetzung ableiten (s. in Fig. 4 das Feld der Biotite).

Mit der Jeol JXA 5A Elektronen-Mikrosonde wurde eine charakteristische Biotitprobe aus dem Granit des Gr. Kornbergs im Labor für Werkstoffuntersuchung/München auf einige Hauptelemente geprüft. Hierzu wurden Scanning-Bilder in der Vergrösserung $540 \times$ bei 20 kV Elektronenspannung und $\pm 0,1 \mu$ A Probenstrom aufgenommen. Davon seien nur die Verteilungsbilder des Kalziums, bzw. Kaliums herausgegriffen (Fig. 5 und 6). Sie zeigen, dass das Kalzium (Fig. 5) über die ganze Biotittafel fein verteilt vorkommt und offensichtlich das Kalium in der Zwischenschicht ersetzt; gleichzeitig zeigt die Fig. 6 die sekundär noch beschleunigte, streifige «Auswaschung» des Kaliums entlang vorgegebener Spaltrisse.

In Fig. 7 ist die Abweichung der untersuchten Biotite vom idealen Strukturformelwert unter Berücksichtigung von 20 Sauerstoffen (vgl. S. 322) in Strukturhäufigkeitsdiagrammen dargestellt; daraus ergeben sich für die untersuchten Biotitproben folgende Gesetzmässigkeiten:

- In der (OH + F)-Gruppe werden bei den Biotiten höhere Strukturwerte als 4 erreicht, durch stärkeren Wassereinbau infolge autopneumatolytischer Beeinflussung.
- 2. Die Oktaederpositionen sind konsequent unterbesetzt.



Fig. 7. Abweichungen von der idealen Biotitstrukturformel. (x-Achse: Formelwerte; idealer Wert durch dicken, vertikalen Strich gekennzeichnet. y-Achse: Häufigkeit der erbrachten Fälle). Es bestehen systematische Abweichungen von der idealen Strukturformel, gerade beim Biotit (DEER et al. 1962, STERN 1966).

3. Ähnlich wie bei FOSTER (1960) angegeben, liegen die Alkalien der Zwischenschicht deutlich unter dem Idealwert 2,00. Auf diese Unterbesetzung der Zwischenschicht wurde in einigen Arbeiten mehrfach hingewiesen (LAMBERT 1959, EVANS und GUIDOTTI 1966, BUTLER 1967). OKRUSCH (1969) errechnete bei der Kontrolle seiner röntgenfluoreszenzanalytisch und flammenfotometrisch gewonnenen Analysen von Biotiten jedoch mit der Mikrosonde vorwiegend höhere K_2O -Werte (durch Erfassung nur der frischesten Mineralblättchen), so dass die Besetzung der Zwischenschicht dem Idealwert 2 recht nahe kommt.

Bei der Überprüfung von Biotitanalysen ergeben sich in der Folge meist niedrigere SiO₂-Gehalte und damit weniger Si⁴⁺, so dass zu dessen Ersatz bei Auffüllung der Tetraederbesetzung auf den vollen Wert von 8 mehr Al³⁺-Ionen (IVer koordiniert) aus der Oktaederposition herangezogen werden müssen. Damit erniedrigt sich die Summe der oktaedrischen Positionen auf Kosten höherer X-Besetzungen.

Allgemein errechnen sich in der Zwischenschicht Differenzen um 15%, die lokal (Nr. 1, Reut bei Gefrees) bis zu 25% darunter liegen. Legt man aber im letzteren Fall nicht die Schicht-Besetzung, sondern die Ladung der Kaliumionen und ihrer Substituenten (besonders den Ersatz durch zweiwertiges Kalzium, vgl. Fig. 5) zugrunde, dann schrumpfen die Differenzbeträge stark zusammen. Den Alkali-Verlust muss man Fehlstellen, Einbau von OH⁻-Ionen zu Hydrobiotit zufolge mechanischer Beanspruchung und angreifenden autopneumatolytischen bis hydrothermalen Vorgängen zuschreiben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Mitteln recht herzlich gedankt. Weiterhin bin ich zu Dank verpflichtet: Herrn Dr. P. Richter vom Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Würzburg für die röntgenfluoreszenzanalytischen Ergebnisse, Herrn R. Sauer vom Max-Planck-Institut für Silikatforschung in Würzburg für die Fluorbestimmungen, Herrn Prof. Dr. R. Eigenfeld, ebenfalls Würzburg, für viele anregende Hinweise und Diskussionen.

Die Scanning-Aufnahmen verdanke ich dem Labor für Werkstoffuntersuchung in München.

Literatur

SMPM = Schweiz. Mineral. u. Petrogr. Mitteilungen

BUTLER, B. C. (1967): Chemical study of minerals from the Moine schists of the Ardnamurchan area, Argyllshire, Scotland. J. Petrol. 8, 233-267.

DEER, HOWIE and ZUSSMAN (1962): Rock Forming Minerals, Vol. 3, Sheet Silicates.

- EVANS, B. W. and GUIDOTTI, C. V. (1966): The sillimanite-potash feldspar isograd in Western Maine/USA. Contr. Mineral. Petrol. 12, 25-62.
- FOSTER, M. D. (1960): Interpretation of the composition of trioctohedral micas. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 354-B, 11-49.

--- (1960): Layer charge relations in the dioctohedral and trioctohedral micas. Amer. Mineral., 45, 383.

328

- FOSTER, M. D., WONES, D. R. and EUGSTER, H. P. (1963): The atomic ratios of natural ferruginous biotites with reference to the stability relations of the ferruginous biotite, annite. J. Petrol. 4, 302–306.
- FOSTER, M. D. (1964): Water content of micas and chlorites. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 474-F, 1-15.
- HOLZNER, J. (1936): Über den «anomalen» Kristallbau der Biotite. Z. Krist. 95, 435-450.
- KUNITZ, W. (1924): Die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalisch-optischen Eigenschaften innerhalb der Glimmergruppe. N. Jb. Mineral., B.-Bd. 50, 365–413.
- LAMBERT, R. ST. J. (1959): The mineralogy and metamorphism of the Moine Schists of the Morar and Knoydart districts of Inverness-shire. Trans. Roy. Soc. Edin. 63, p. 553.
- MACHATSCHKI, F. (1930): Die Formel des Astrophyllites und seine Beziehungen zu den Glimmern. Zbl. Mineral. (A), 255–267.
- (1932): Die Calcium-Sprödglimmer. Zbl. Mineral. (A), 65–68.
- MARSHALL, C. E. (1935): zit. a. HOLZNER, J.
- MÜLLER, G. (1966): Die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung, Lichtbrechung und Dichte einiger koexistierender Biotite, Muskowite und Chlorite aus granitischen Tiefengesteinen. Contr. Mineral. Petrol. 12, 173–191.
- -- (1966): Die autometamorphe retrograde Umwandlung von Biotiten in Chlorite und Muskowite in sauren Tiefengesteinen. Contr. Mineral. Petrol. 13, 295–365.
- -- (1966): Der Einfluss verschiedener Substitutionen auf die Gitterkonstanten von koexistierenden Biotiten und Muskowiten. Contr. Mineral. Petrol., 13, 59–74.
- -- (1967): Der Einfluss der mechanischen Zerkleinerung auf den Kaliumgehalt von Biotitfraktionen. Contr. Mineral. Petrol. 15, 356–361.
- NIGGLI, C. R. (1965): Über die Natur sagenitartig angeordneter Nadeln im Biotit. SMPM 45, 807-818.
- OKRUSCH, M. (1969): Die Gneishornfelse um Steinach in der Oberpfalz. Contr. Mineral. Petrol. 22, 32-72.
- PAULING, L. (1930): The structure of micas and related minerals. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 16, 123 (M. A. 4–368).
- PETERS, A. (1968): Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Eisen(II)-oxid in Mineralen und Gesteinen. N. Jb. Mineral. Mh. 119–125.
- SCHWANDER, H., J. HUNZIKER und W. STERN (1968): Zur Mineralchemie von Hellglimmern. SMPM 48, 357-390.
- SEIFERT, F. (1966): Ein Rechenprogramm zur Umrechnung von Glimmeranalysen in Strukturformeln. Contr. Mineral. Petrol. 13, 83–88.
- SERDYUCHENKO, D. P. (1948): The chemical composition and classification of micas. Doklady Akad. Sci. USSR, 59, p. 545.
- STERN, W. B. (1966): Zur Mineralchemie von Glimmern aus Tessiner Pegmatiten. SMPM 46, 137–188.
- WEIBEL, M. (1961): Die Schnellmethode der Gesteinsanalyse. SMPM 41/2, 285–294.

Manuskript eingegangen am 1. März 1972.