

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

**Band:** 59 (1979)

**Heft:** 1-2

**Artikel:** Zur Strukturformelberechnung von Glimmermineralien

**Autor:** Stern, W.B.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-46044>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 16.07.2025

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

## Zur Strukturformelberechnung von Glimmermineralien

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

### Abstract

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

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

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

---

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

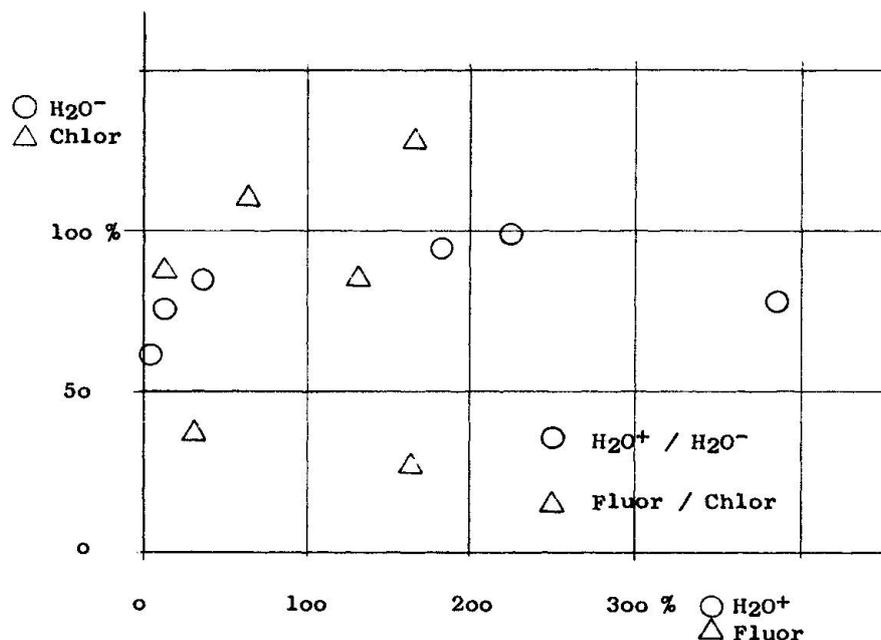


Fig. 1 Variationskoeffizient einiger flüchtiger Bestandteile von sechs Silikatstandards (NIM), Literaturwerte \*). Eine Fehlerkorrelation zwischen  $H_2O^+$  und  $H_2O^-$ , bzw. F und Cl besteht nicht; der analytische Relativfehler bewegt sich bei

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

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

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

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

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

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

Basis von einer gegebenen Anzahl Sauerstoff- oder (O, OH...)-Atome, sondern auf der Basis von festen Kationenzahlen pro Einheitszelle vorzunehmen, wobei zu erwarten ist, dass bei wasserfreien Mineralien unabhängig vom Berechnungsmodus dieselbe Strukturformel resultiert.

In einem Diagramm mit tetraedrischem Aluminium bzw. Silizium auf der vertikalen Achse, und der Oktaedersumme auf der horizontalen liegen die Projektionspunkte von wasserhaltigen Silikaten, z.B. von idealen Kaliglimmern in charakteristischen Feldern, vgl. Fig. 2 oben.

Die Projektionspunkte von realen Glimmern freilich zeigen ein anderes Bild, vgl. Fig. 2: Muskowite, berechnet auf der Basis von 24 (O, OH) liegen noch einigermassen im erwarteten Bereich (wenn auch mit einer, hier nicht näher diskutierten Tendenz zu hohem Al IV), jene der trioktaedrischen Glimmer jedoch nehmen einen weiten Streubereich ein zwischen idealen Dunkel- und Hellglimmern. Es bieten sich mehrere Deutungsmöglichkeiten an:

- Biotite liessen sich schlechter separieren als Muskowite, es würden Mischungen/Verwachsungen von di- und trioktaedrischen Glimmern analysiert.

Röntgenographische Kontrollaufnahmen (Guinier) zeigen indessen, dass künstliche Mischungen von hellen und dunklen Glimmern bis hinunter in

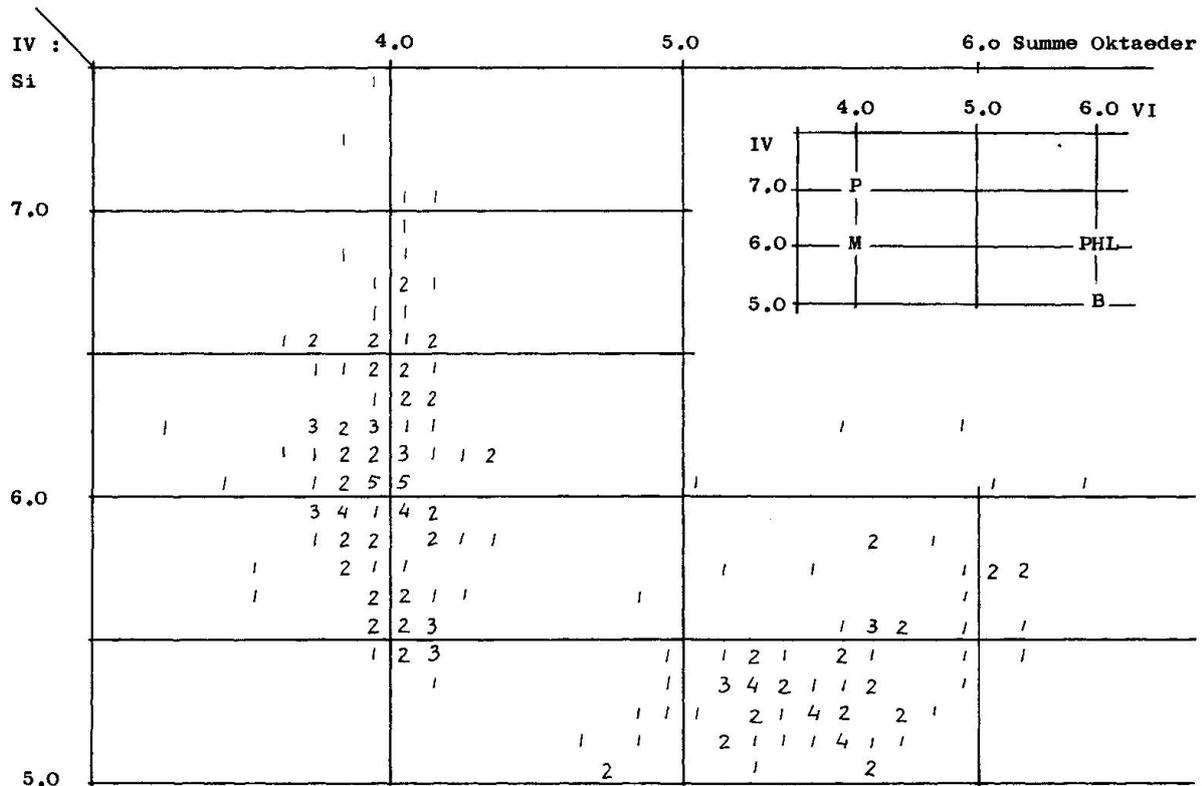


Fig. 2 Projektionspunkte von Glimmern aus SCHWANDER et al. und DEER et al., berechnet auf der Basis von 24 (O, OH). Im Einschub die Projektionspunkte einiger «idealer» Kaliglimmer  
 B=Biotit M=Muskowit  
 P=Phengit PHL=Phlogopit

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

IV :	4.0	5.0	Summe Oktaeder	6.0
8.1				
7.0				
	2			
	2 2			
	2			
	2   3 3			
6.0	7 2 3			
	2   2			
	2   2 2			4   2
	3			6 3
				3 4 4
	3			4 2 2
	2 3		3	4 2
	2		2 2 4	
5.0			2	

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

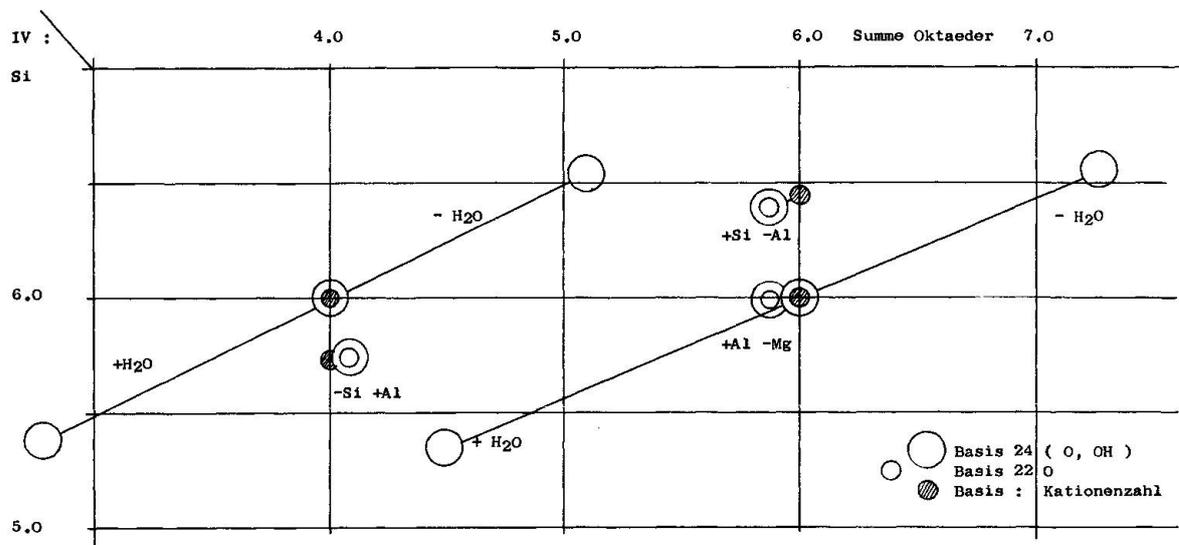


Fig. 5 rechnerische Variationen von «Ideal»glimmern, unter Beibehaltung der Analysensumme.  
 rechnerische Zugabe von  $H_2O$  zu insgesamt 10 wt-%, entsprechende Reduktion der übrigen Analyselemente  
 $-H_2O$ : rechnerische Reduktion des Wassers zu 0%, entsprechende Zunahme der übrigen Analyselemente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

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

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

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

DIEHL-Programm K-3 / 140 0 003

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

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

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

Tab. 2 : Strukturformel eines Biotits aus der Literatur

A. Berechnungsgrundlage 24 ( O, OH )

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

### Verdankungen

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

### Literatur

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

Manuskript eingegangen am 24. April 1979