

**WASSER- UND ALKALIGEHALTBESTIMMUNG VON BERYLLEN
ANHAND DER FTIR-SPEKTROSKOPIE**

von

Andre G. Banko⁺

(eingelangt am 20. 2. 1995, angenommen am 27. 3. 1995)

Zusammenfassung

FTIR-spektroskopische Untersuchungen und die Wassergehaltsbestimmung von Beryllen lassen einen logarithmischen Zusammenhang zwischen dem Beryll-Wassergehalt und der H₂O-Kombinationsbande bei 5275 cm⁻¹ erkennen. Weiters werden die Intensitäten der 3234 cm⁻¹- und 3988 cm⁻¹-Banden mit dem Alkaligehalt der Berylle linear korreliert.

Summary

FTIR-spectroscopic measurements and the determination of the water content of beryl reveal a logarithmic correlation between the beryl-water content and the intensity of the H₂O-combination band at 5275 cm⁻¹. In addition, the intensities of the 3234 cm⁻¹- and 3988 cm⁻¹-bands are linearly correlated to the content of alkali metals.

Für die FTIR-spektroskopischen Messungen wurden parallel zur c-Achse geschnittene, beidseitig polierte Plättchen (Dicke = 0,0507 bis 0,0168 cm) von folgenden natürlichen Beryllen angefertigt:

- 1.) A - grünlicher, eisenhaltiger Beryll/pegmatitische Paragenese/*Marabaia-Minas Gerais-Brasilien*
- 2.) CM - rosa gefärbter Beryll/pegmatitische Paragenese/*Coronel Murta-Minas Gerais-Brasilien*

⁺ Mag. Andre G. Banko
Universität Wien - Geozentrum
Institut für Mineralogie und Kristallographie
Althanstraße 14, A-1090 Wien

- 3.) 4B - grüner, chromhaltiger Beryll/metamorphe Paragenese/*Santa Terzinha de Goias-Goias-Brasilien*
- 4.) N9 - hellblau gefärbter eisenhaltiger Beryll/pegmatitische Paragenese/*Nagar-Pakistan*
- 5.) S1 - bläulicher, eisenhaltiger Beryll/pegmatitische Paragenese/*Shigar-Pakistan*
- 6.) K7 - blau gefärbter, eisenhaltiger Beryll/pegmatitische Paragenese/*Kunar-Afghanistan*

Probe	α der Kombinationsschwingung (5275 cm ⁻¹)	Gew. % H ₂ O
A4	136,1	0,10
A2	211,8	0,21
A3	228,5	0,33
A1	254,9	0,43
A9	282,3	0,81
A5	300,8	1,12
K7	339,3	2,23
4B	355,8	2,95

Tab. 1: Absorptionskoeffizienten α und entsprechende Wassergehalte der untersuchten Proben.

Von den Proben wurden vor und nach der thermischen Behandlung polarisierte sowie unpolarisierte IR-Spektren (8000 cm⁻¹ bis 400 cm⁻¹) mit einem Perkin-Elmer FTIR-Spektrometer 1760X aufgenommen. Die Bestimmung des Beryll-Wassergehaltes wurde nach einem elektrolytischen Verfahren mit dem DuPont-Moisture Evolution Analyzer 903-H vorgenommen.

Die Menge der zur Wasserbestimmung verwendeten Beryllplättchen betrug 15,66 bis 5,98 mg. Die Proben wurden in einem Al₂O₃-Tiegel in unterschiedlichen Zeitintervallen (18 bis 120 Minuten), teilweise bis zur vollständigen Dehydratisierung, auf eine Temperatur von 954° C erhitzt. Der Gehalt an Alkalimetallen (Na⁺, K⁺) konnte mit der ARL-SEMQ Mikrosonde bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einem Probenstrom von 15 nA gemessen werden.

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden die 5275 cm⁻¹-Bande der H₂O-Kombinationsschwingung von H₂O-I- und H₂O-II-Molekülen (WOOD & NASSAU, 1967; AINES & ROSSMAN, 1984) mit nicht-polarisierter IR-Strahlung sowie die Absorptionsbanden bei 3234 cm⁻¹ und 3988 cm⁻¹ mit polarisierter IR-Strahlung gemessen.

Die Berechnung der integralen Extinktion erfolgte nach einem zum Beispiel in BRÜGEL (1969) angegebenen Näherungsverfahren:

$$E_i = \frac{1}{2} * \pi * \log(I_0/I) * HB$$

E_i = integrale Extinktion

I_0 = Intensität des Untergrunds beim Bandenmaximum

I = Intensität des Bandenmaximums

HB = Halbwertsbreite (cm^{-1})

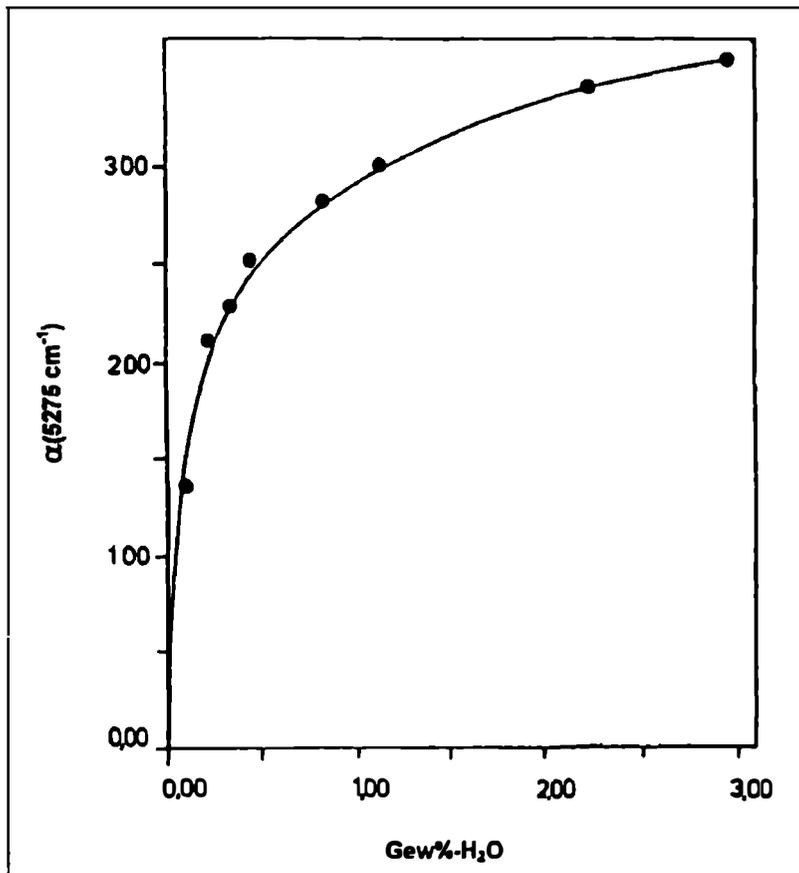


Fig. 1.: Graphische Darstellung des funktionellen Zusammenhangs zwischen dem integralen Absorptionskoeffizienten α und dem Wassergehalt (Gew.%) der Berylle; die wahren Meßwerte werden im Diagramm als Punkte dargestellt.

Während bei den Proben K7 und 4B der absolute Wassergehalt gemessen werden konnte (vollständige Dehydratisierung bei 954 °C), war es bei verschiedenen Kristallplättchen der Probe A (A1, A2, A3, A4, A5 und A9) nur möglich, den relativen Wasserverlust in Beziehung mit der abnehmenden Absorptionsbande der H₂O-Kombinationsschwingung (5275 cm⁻¹) zu bringen (Tab. 1).

Somit konnte ein Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt des Berylls und dem integralen Absorptionskoeffizienten $\sigma = E_i/d$ der H₂O-Kombinationsschwingung (5275 cm⁻¹) erstellt werden (d = Dicke der Kristallplatte in cm), der einer logarithmischen Funktion unterliegt (siehe auch Fig. 1.):

$$y = 290 + 139 * \log x \quad \text{es folgt} \quad x = 10^{(y - 290/139)}$$

$$x = \text{Gew. \% - H}_2\text{O}; \quad y_{5275} = \sigma$$

$$\text{Gew. \% - H}_2\text{O} = 10^{(\sigma - 290/139)}$$

Anhand dieser Funktion und der gemessenen Intensität der H₂O-Kombinationsschwingung (5275 cm⁻¹) kann der Wassergehalt eines Berylls bestimmt werden. Diese Methode einer quantitativen Wasseranalyse unterliegt einer logarithmischen Funktion und beruht somit nicht auf der Grundlage eines linearen Lambert-Beer'schen Gesetzes.

Weiters konnte eine lineare Korrelation zwischen dem Alkaligehalt (Na⁺, K⁺) der Berylle und den Intensitäten der mit polarisierter IR-Strahlung, parallel zur c-Achse des Beryllkristalls gemessenen Absorptionsbanden bei 3234 cm⁻¹ und 3988 cm⁻¹ festgestellt werden (Tab. 2).

Probe	Alkalimetalle (Gew. %)	σ der Absorptionsbande (3234 cm ⁻¹)
4B	2,28	876,6
CM	1,15	455,6
N9	0,62	199,3
K7	0,55	144,5
S1	0,22	72,9
A	0,09	36,1

Tab. 2: Gehalt an Alkalimetallen und entsprechende Absorptionskoeffizienten σ in den untersuchten Proben.

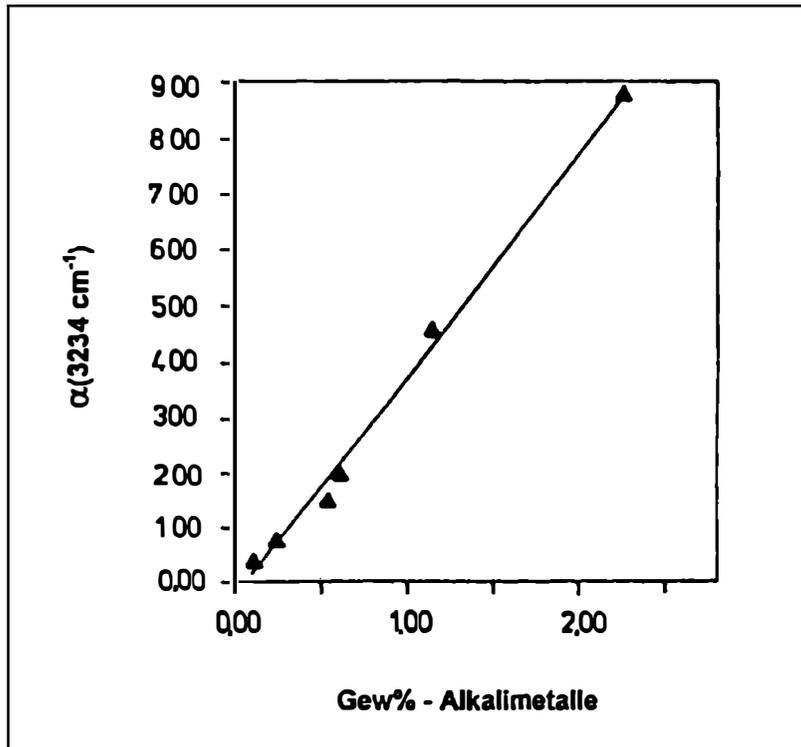


Fig. 2: Graphische Darstellung der linearen Korrelation des integralen Absorptionskoeffizienten α mit dem Alkaligehalt (Gew.%) der Berylle; die Meßpunkte werden als Dreiecke dargestellt.

Der Gehalt an Alkalimetallen wird hauptsächlich durch Na^+ bestimmt, der K^+ -Gehalt liegt an der Nachweisgrenze von 0,03 Gew.%. In fast allen gemessenen Proben können Mg^{2+} und Fe^{2+} als Substitutionskomponenten für Al^{3+} und die Alkalimetalle als Komponenten zum Ladungsausgleich angesehen werden (HAWTHORNE & CERNY, 1977; GOLDMAN et al., 1978).

Der Zusammenhang zwischen dem Alkaligehalt in Gew.% und der Intensität der Absorptionsbande bei 3234 cm^{-1} stellt eine lineare Korrelation dar, die durch folgende Regressions-Geradengleichung ausgedrückt werden kann (siehe auch Fig. 2.):

$$y = 395,6x - 26,2 \quad (r^2 = 0,99186)$$

$$\text{es folgt } x = (y + 26,2)/395,6$$

$$x = \text{Gew.\%-Alkalimetalle}; \quad y_{3234} = \alpha$$

$$\text{Gew.\%-Alkalimetalle} = (\alpha + 26,2)/395,6$$

Die Spektren der Absorptionsbanden bei 3234 cm^{-1} und 3988 cm^{-1} wurden im polarisierten IR-Licht, parallel zur c-Achse des Berylls aufgenommen. Bei einer Messung mit polarisierter IR-Strahlung, senkrecht zur c-Achse des Beryllkristalls verschwinden diese beiden Absorptionbanden vollständig. Berücksichtigt man die Frequenzbereichangaben von NAKAMOTO et al. (1955) so könnte es sich bei der 3234 cm^{-1} -Bande um eine streng parallel zur c-Achse orientierte OH-Gruppe mit einer mittelstarken O-H...O-Brückenbindung handeln.

Bezüglich der Absorptionsbande bei 3998 cm^{-1} kann, ihre Zuordnung betreffend, derzeit noch keine Angabe gemacht werden.

Literatur

- AINES, R.D., ROSSMAN, G.R. (1984): The high temperature behavior of water and carbondioxid in cordierit and beryl. - Am. Mineral., 69, 319 - 327.
- BRÜGEL, W. (1969): Einführung in die Ultrarotspektroskopie. - Wissenschaftl. Forschungsber., 62, Darmstadt, Steinkopffverlag
- GOLDMAN, D.S., ROSSMAN, R.G., PARKIN, K.M. (1978): Channel constituents in beryl. - Phys. and Chem. Mineral, 3, 225 - 235.
- HAWTHORNE, F.C., CERNY, P. (1977): The alkalimetal position in Cs-Li beryl. - Can. Mineral., 15, 414 - 421.
- NAKAMOTO, K., MARGOSHES, M., RUNDLE, R.E. (1955): Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds. - J. Amer. Chem. Soc., 77, 6480 - 6488.
- WOOD, D.L., NASSAU, K. (1967): Infrared spectra of foreign molecules in beryl. - J. Chem. Phys., 47, 2220 - 2228.