

UNTERSUCHUNGEN ZUR FARBE DES LAZULITHS

von

M. Andrut¹, V. M. F. Hammer², C. L. Lengauer¹, T. Ntaflou³ & G. J. Redhammer⁴

¹Institut für Mineralogie und Kristallographie
Universität Wien, Geozentrum, Althanstrasse 14, A-1090 Wien

²Mineralogisch-Petrographische Abteilung
Naturhistorisches Museum, Burgring 7, A-1010 Wien

³Institut für Petrologie
Universität Wien, Geozentrum, Althanstrasse 14, A-1090 Wien

⁴Institut für Kristallographie
RWTH Aachen, D-52056 Aachen

Unter verschiedenen Fundortangaben wurden in den letzten Jahren aus Pakistan tiefgrüne Lazulithe von ungewöhnlicher Größe bekannt, darunter ein etwa faustgroßes Kristallfragment (NHMW, N 160) mit zum Teil schleifwürdigen Partien. Gemmologische Charakterisierung: Spez.Gew.: 3.12 gcm⁻³, Härte: 5.5 - 6.0, Brechungsindex: 1.61 - 1.64, Pleochroismus: gelb- nach blaugrün, Chelsafilter: blaugrau, Fluoreszenz: matt orange (UV_{lang}). An Einschlüssen konnten Scharen von Flüssigkeitsfahnen und oktaedrischen Kristallen, sowie Rutilnadeln beobachtet werden [1]. Im Gegensatz dazu kommt massig derber Lazulith relativ häufig vor, blaue klare Kristalle in schleifwürdiger Qualität hingegen werden vereinzelt von Vorkommen in Brasilien und Indien beschrieben.

Röntgenographische Voruntersuchungen identifizierten das Material eindeutig als Vertreter der Lazulith-Gruppe, genauere chemische Analysen ergaben jedoch einen sehr geringen Eisengehalt (FeO: 0.48(2) Gew.%) wonach in diesem Fall das fast reine Mg-Endglied der Mischkristallreihe Lazulith MgAl₂[PO₄]₂(OH)₂ – Scorzalith Fe²⁺Al₂[PO₄]₂(OH)₂ vorliegt und als natürliches Vorkommen noch nicht beschrieben wurde (LAZ-gr). Die gute Qualität des Fragments ermöglichte außerdem eine umfassende, kristallographisch-spektroskopische Bearbeitung mit weiteren Erkenntnissen zum Farbverhalten der Lazulithe. Als Vergleichsmaterial standen tiefblaue Lazulithkristalle (LAZ-bl) vom Cross Cut Creek, Yukon, Kanada zur Verfügung (NHMW, M 998). Beide Varietäten wurden mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie an Pulver und Einkristallen, Mikrosondenanalyse, Thermogravimetrie, Mössbauer Spektroskopie, sowie optischer und IR-Absorptionsspektroskopie charakterisiert.

Die Mikrosondenanalysen und thermoanalytischen Messungen ergaben für LAZ-gr eine einheitliche chemische Zusammensetzung, die der Formel Mg_{0.99}Fe_{0.02}Al_{1.99}[P_{1.99}O₈](OH)_{1.93} und einem Scorzalithanteil von 2 % entspricht. TiO₂ kann mit 0.09(2) Gew.% in Spuren nachgewiesen werden.

An den Proben von LAZ-bl hingegen läßt sich eine größere Varianz der Ergebnisse beobachten, wobei FeO (3.4 - 4.2 Gew.%) und TiO₂ (0.03 - 0.3 Gew.%) positiv miteinander korrelieren. Die gemittelte Formel kann mit Mg_{0.87}Fe_{0.15}Al_{1.98}[P_{1.99}O₈(OH)]_{1.98} angegeben werden. Weitere farbgebende Elementoxide wie MnO oder Cr₂O₃ waren nicht nachweisbar. Die thermische Stabilität (Endset) unter N₂ Atmosphäre beträgt für LAZ-gr 1040 K und ist für LAZ-bl wegen des höheren Fe-Anteils erwartungsgemäß auf 1020 K reduziert. Beide Werte liegen jedoch deutlich über der von [2] bestimmten Stabilitätsgrenze von synthetischem Lazulith unter hydrothermalen Bedingungen. An Zerfallsprodukten konnten bei beiden Proben als Hauptphasen Mg₃(PO₄)₂ (Farringtonit) und AlPO₄ (Berlinit), in Spuren Al₂O₃ und Fe₂O₃ (LAZ-bl) röntgenographisch nachgewiesen werden.

Da der 'InterValence Charge Transfer' (IVCT) von Fe²⁺Fe³⁺ Paaren hauptsächlich für die intensive Farbgebung und das Polarisationsverhalten der blauen Lazulithe verantwortlich ist [3], wurden an beiden Proben ⁵⁷Fe Mössbauer Resonanzspektren gemessen. Unter Berücksichtigung der Fe³⁺ Nachweisgrenze, die bei ca. 1 % des Gesamteisens liegt, konnte in LAZ-gr kein Fe³⁺ Anteil festgestellt werden. Das Eisen liegt in diesem Fall lediglich als Fe²⁺ vor, wobei die ermittelte große Quadrupolaufspaltung (QS) von 3.321(4) mms⁻¹ mit den Werten von [4] für Fe²⁺ als Substituent der oktaedrisch koordinierten Mg-Position übereinstimmt. In LAZ-bl dominiert mit 93.6(2) % ebenfalls Fe²⁺ auf der Mg-Position, die QS ist allerdings auf 3.302(1) mms⁻¹ reduziert, was mit dem häufig beobachteten inversen Trend für Fe²⁺, zunehmende Polyederverzerrung = sinkende QS, korreliert. Mit einer QS und Isomeriewerschiebung von 0.60(1) bzw. 0.385(8) mms⁻¹ ist Fe³⁺ mit 6.4(3) % nachweisbar. Da diese Resonanzwerte einer Platznahme von Fe³⁺ auf der oktaedrisch koordinierten Al-Position entsprechen [5], ergibt sich für LAZ-bl die Strukturformel $^{VI}(\text{Mg}_{0.87}\text{Fe}^{2+}_{0.14})^{VI}(\text{Al}_{1.98}\text{Fe}^{3+}_{0.01})[\text{P}_{1.99}\text{O}_8](\text{OH})_{1.98}$.

Die Zellparameter aus Rietveldverfeinerungen von Pulverdaten sind a = 7.1291(3), b = 7.2741(3), c = 7.1431(3) Å, β = 119.170 °, V = 323.44(2) Å³ für LAZ-gr und a = 7.1331(5), b = 7.2790(5), c = 7.1467(5) Å, β = 119.160 °, V = 324.05(4) Å³ für LAZ-bl. Die Verfeinerung der Einkristalldaten bestätigte die Ergebnisse von [6]. Die Struktur besteht aus Trimere flächenverknüpfter Al-Mg-Al Oktaeder, die über Wasserstoffbrückenbindungen zu Ketten entlang [110] angeordnet sind. Die Ketten wiederum sind über eckenverknüpfte P-Tetraeder verbunden. Wie zu erwarten, weisen in beiden Lazulithstrukturen die P-Tetraeder und Al-Oktaeder nahezu idente mittlere Bindungslängen auf (Δ = 0.001 Å). In Bestätigung der Ergebnisse der Mößbauer Spektroskopie läßt sich nur im zentralen Mg-Oktaeder eine Zunahme der anisotropen Verzerrung in Folge der Fe²⁺ Substitution feststellen, z.B. Mg – OH in LAZ-gr 2.0767(7), in LAZ-bl 2.0820(6) Å. Der OH – H Abstand beträgt in beiden Varietäten 0.82(2) Å und die Wasserstoffbrückenbindung zum den benachbarten Trimer ist zweifach aufgespalten. Das entspricht den Beobachtungen der IR-Spektroskopie, die neben der OH-Bande bei 3404 cm⁻¹ eine Schulter bei 3464 cm⁻¹ erkennen läßt.

Das optische Absorptionsspektrum von LAZ-bl ist parallel Ny und Nz durch eine breite starke Bande bei 15000 cm⁻¹ dominiert, die durch Fe²⁺Fe³⁺ IVCT verursacht wird. Das Polarisationsverhalten läßt sich zwanglos erklären, indem ein Fe²⁺Fe³⁺ Paar benachbarte kantenverknüpfte Polyeder der Trimere besetzt. Weitere schwache Banden im Bereich zwischen 27300 und 22950 cm⁻¹ werden durch spin-verbotene Fe³⁺ dd-Übergänge hervorgerufen, zwei Schultern bei 11665 und 9800 cm⁻¹ durch spin-erlaubte Fe²⁺ dd-Übergänge.

Im Gegensatz dazu zeigt das Absorptionsspektrum von LAZ-gr wegen des kleineren Gesamteisengehaltes auch geringere Bandenintensitäten. Da außerdem der Fe^{3+} -Anteil am Fe-Gehalt in dieser Probe wesentlich kleiner ist als in den blauen Lazulithen, wird nur eine sehr schwache Bande bei 15950 cm^{-1} aufgrund des $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ IVCT beobachtet. Wegen der relativ geringen Intensität dieser Bande können in dieser Polarisationsrichtung nun aber die spin-erlaubten Fe^{2+} dd- Banden bei 11450 und 9550 cm^{-1} ebenfalls beobachtet werden. Eine breite Bande bei 25000 cm^{-1} wird einem $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}$ -Ladungstransfer zugeordnet. Das Polarisationsverhalten parallel N_y und N_z unterstützt die Auffassung, daß Ti^{4+} bevorzugt auf der Al-Position eingebaut wird.

Literatur

- [1] ANDRUT, M., HAMMER, V. M. F., LENGAUER, C. L., NTAFLLOS, T. & REDHAMMER, G. J. (2001): Schleifwürdiger grüner Lazulith aus Pakistan. - Z.Dt.Gemm.Ges. (im Druck).
- [2] CEMIC, L. & SCHMID-BEURMANN, P. (1995): Lazulite stability relations in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlPO}_4\text{-Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$. - Eur.J.Mineral., 7, 921-929.
- [3] AMTHAUER, G. & ROSSMANN, G. R. (1984): Mixed valence of iron in minerals with cation clusters. - Phys.Chem.Minerals, 11, 37-51.
- [4] SCHMID-BEURMANN, P., KNITTER, ST. & CEMIC, L. (1999): Crystal chemical properties of synthetic lazulite-scorzalite solid-solution series. - Phys.Chem.Minerals, 26, 496-505.
- [5] REDHAMMER, G. J., TIPPELT, G., ROTH, G., LOTTERMOSER, W. & AMTHAUER, G. (2000): Structure and Mössbauer spectroscopy of barbosalite $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_2$ between 80 and 300 K. Phys.Chem.Minerals, 27, 419-429.
- [6] GIUSEPPETTI, G. & TADINI, C. (1983): Lazulithe, $\text{MgAl}_2[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_2$: structure refinement and hydrogen bonding. - N.Jb.Mineral.Mh., Jg.1983, 410-416.