Mitt. Abt. Miner. Landesmuseum Joanneum	Heft 58	Graz 1990

IR-spektroskopische und chemische Untersuchungen an Rutil von Modriach/Steiermark

Von Vera M. F. Hammer

Zusammenfassung

Rutile von Modriach zeigen im IR-Spektralbereich neben der für Rutil charakteristischen OH-Absorptionsbande bei 3280 cm^{-1} eine typische breite Schulter mit zwei Maxima bei 3010 und 2920 cm^{-1}. Mit Hilfe von Deuterierungs- und Erhitzungsversuchen sowie Mikrosondenanalysen werden diese zusätzlichen Banden diskutiert.

Summary

Rutiles show a characteristic OH-absorption band in the IR region at 3280 cm^{-1}. Crystals from Modriach are characterized by a typical broad shoulder with maxima centered at 3010 and 2920 cm^{-1}. Deuteration and annealing experiments as well as microprobe analyses were used to discuss these additional bands.

Schon von altersher ist das Vorkommen von Modriach/Steiermark für seine großen und gut ausgebildeten Rutilkristalle bekannt (Hintze, 1898). Nach Meixner (1961) kommen Rutile in Pegmatiten und Quarzpegmatiten als primäre Komponenten vor, die an Gneisglimmerschiefer und Gneise der Koralpe gebunden sind (Weissenbach, 1963). Einen großen Überblick über die Mineralfundstellen im Raum Pack, Koralpe und der Weststeiermark gibt Meixner (1965).

Die IR-Untersuchungen an natürlichen Rutilen wurden durch die Arbeit von Beran & Zemann (1971) eingeleitet. An Rutilen von Modriach bestimmten sie eine durch die OH-Streckschwingung verursachte Absorptionsbande bei 3270 cm^{-1}, deren Zuordnung durch Deuterierungsversuche bewiesen wurde. Ebenfalls wurde durch Messung mit polarisierter IR-Strahlung die Lage des OH-Dipols in der Struktur festgelegt. Die OH-Dipole liegen in der Ebene (001) ungefähr senkrecht auf die „Ti-Dreiecke" um die Sauerstoffe.

Im Zuge einer umfangreichen IR-spektroskopischen Bearbeitung von Rutilen verschiedener Vorkommen und Paragenesen zeigte sich neben der Bande bei 3280 cm^{-1} eine breite Schulter mit zwei Absorptionsmaxima bei 3010 und 2920 cm^{-1} für die Rutile von Modriach als typisch (Abb. 1) (Hammer, 1989). Messungen mit polarisierter Strahlung lassen einen zur OH-Absorptionsbande bei 3280 cm^{-1} gleichlaufenden Absorptionspleochroismus mit maximaler Absorption senkrecht [001] erkennen.

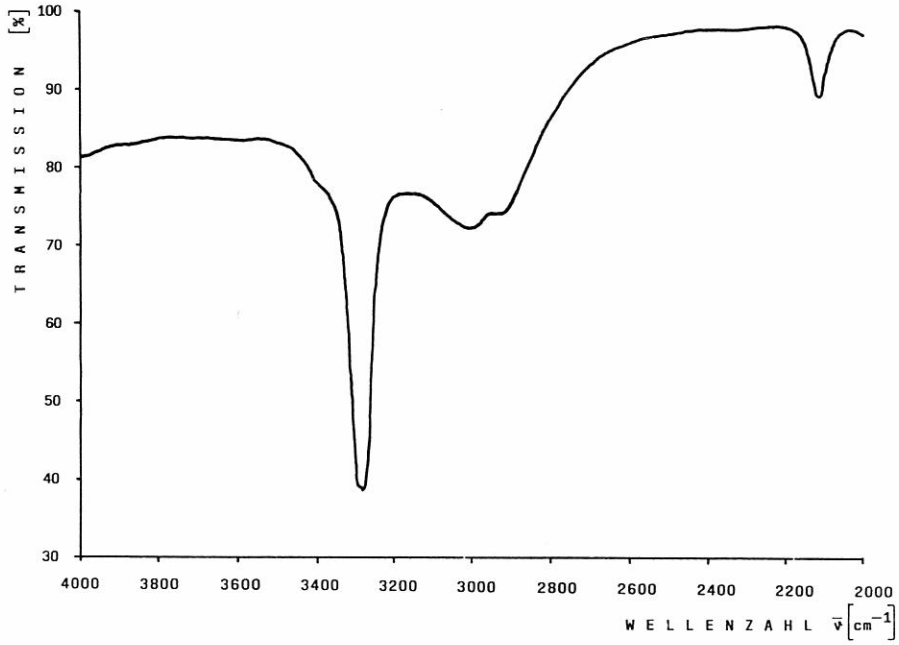

Abb. 1:
Rutil, Modriach: IR-Spektrum (fünfmal akkumuliert) einer (hk0)-Platte, d = 0,030 cm, mit einer OH-Absorptionsbande bei 3280 cm^{-1} und einer breiten Schulter mit zwei Maxima bei 3010 und 2920 cm^{-1}.

Durch eine einwöchige Hydrothermalbehandlung in Stahlbomben mit D_2O bei 350° C bildet sich für die bei 3280 cm^{-1} auftretende Bande eine entsprechende OD-Bande bei 2440 cm^{-1}. Die charakteristische Linienverschiebung νOH/νOD beträgt 1,34. Erst bei länger dauernder Behandlung (bis zu drei Wochen) zeigt sich auch für die Bande bei 3010 cm^{-1} ein OD-Äquivalent. Die Bande bei 2920 cm^{-1} ließ sich selbst nach dieser Zeit nicht deuterieren (Abb. 2). Auf Grund der Deuterierung lassen sich für die zusätzlichen Banden bei 3010 und 2920 cm^{-1} keine eindeutigen Zuordnungen im Sinne weiterer strukturspezifischer OH-Gruppen treffen. Mögliche Ursachen wären teilweise orientierte Einschlüsse OH-hältiger Minerale, wie zum Beispiel von Eisenoxyhydraten. Auflichtuntersuchungen der Rutile von Modriach ließen jedoch keine limonitischen Minerale erkennen. Da die in Dünnschliffuntersuchungen beobachteten netzartigen opaken Phasen auch bei Rutilen aus anderen Vorkommen auftreten, die keine zusätzlichen Absorptionen zeigen, können sie nicht zur Erklärung dieser breiten Banden verwendet werden.

Schrittweises Erhitzen des Rutils und jeweils anschließende Aufnahme eines IR-Spektrums lassen erkennen, daß bei 600° C die breiten Banden bei etwa 3010 und 2920 cm^{-1} verschwinden, während die OH-Bande bei 3280 cm^{-1} noch vorhanden ist (Abb. 3).

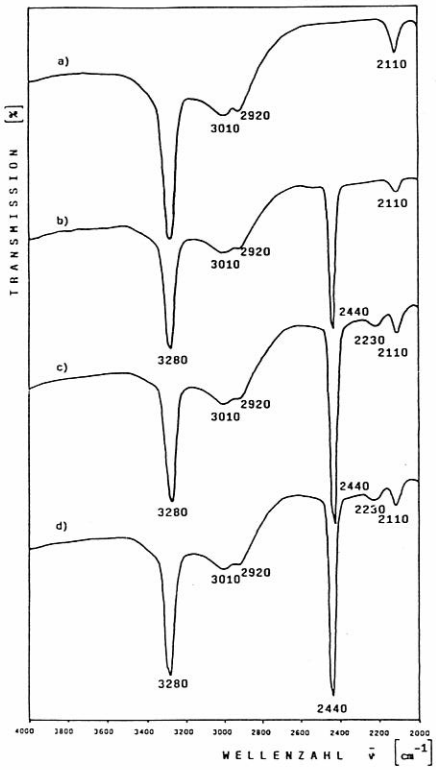

Abb. 2

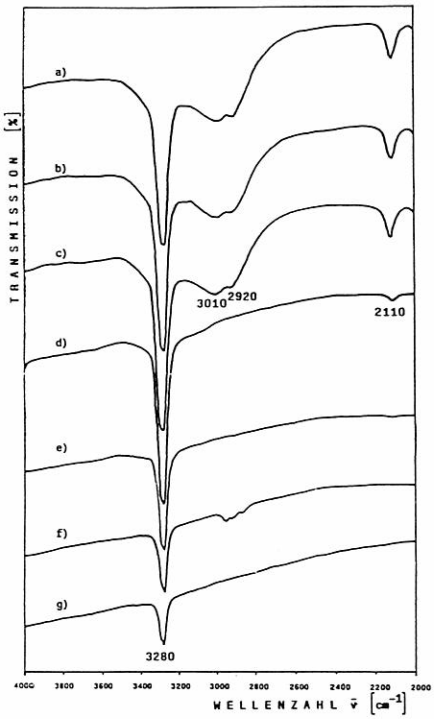

Abb. 3

Abb. 2:
Rutil, Modriach: Deuterierungsversuch, IR-Spektren (fünfmal akkumuliert), d = 0,029 cm.
a) Originalmaterial mit Absorptionsbanden bei 3280, 3010 und 2920 cm^{-1}.
b) Probe bei 350° C/eine Woche mit D_2O behandelt: Es entsteht eine OD-Bande bei 2440 cm^{-1}.
c) Probe bei 350° C/zwei Wochen mit D_2O behandelt: zusätzliche Bande bei 2230 cm^{-1}.
d) Probe bei 350° C/drei Wochen mit D_2O behandelt: keine Veränderungen bemerkbar.

Abb. 3:
Rutil, Modriach: Erhitzungsversuch, IR-Spektren (fünfmal akkumuliert).
a) Originalmaterial; b) 400° C/zwei Stunden; c) 500° C/zwei Stunden; d) 600° C/zwei Stunden; e) 700° C/30 Minuten; f) 800° C/30 Minuten; g) 900° C/30 Minuten.

Der analytische Wassergehalt wurde mit einer auf dem Beer'schen Gesetz beruhenden IR-spektroskopischen Mikromethode bestimmt. An einer Standardprobe besonders reiner Qualität (Rutil von Capao do Lana/Brasilien) wurde der Wasserstoffgehalt zunächst mit einem thermochemischen Verfahren bestimmt. Der daraus berechnete Extinktionskoeffizient beträgt für die OH-Bande bei 3280 cm^{-1} in Rutil 6540 $l.Mol^{-1}.cm^{-1}$. Der berechnete Hydroxilgehalt der Rutile

von Modriach beträgt 0,10 äquiv. Gew.% H_2O und steht mit Gehalten von Rutilen aus anderen pegmatitischen Vorkommen in guter Übereinstimmung. Die Mikrosondenanalyse (Tab. 1) ergab im Vergleich mit Rutilproben anderer Vorkommen keine Besonderheiten in der Zusammensetzung. Nach Mössbauer-Untersuchungen der vorher erwähnten Standardprobe kann das Fe im Rutil als Fe_2O_3 angegeben werden. Die Größenordnung des Nb-Gehaltes dürfte für Rutile aus pegmatitischen Paragenesen typisch sein.

Tabelle 1

Rutil Modriach: Mikrosondenanalyse, Mittelwerte aus fünf Punktmessungen, Standardabweichung in runder Klammer. Die Werte für Ta_2O_5, ZrO_2, SnO_2 und Y_2O_3 liegen unter der Nachweisgrenze von etwa 0,02 Gew.%.

	Gew.%
TiO_2	98,1 (8)
Fe_2O_3	0,57 (5)
Al_2O_3	0,07 (1)
V_2O_3	0,12 (3)
Cr_2O_3	0,08 (2)
Nb_2O_5	0,25 (4)
Summe	99,20

Literatur:

BERAN, A. & ZEMANN, J., 1971: Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen. XI. Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Rutil, Anatas, Brookit und Cassiterit. – Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt., 15, 71–80.

HAMMER, V. M. F., 1989: IR-spektroskopisch bestimmte OH-Gehalte von Rutil und Titanit aus unterschiedlichen Paragenesen. – Mitt. Österr. Miner. Ges. 134, 7–16.

HINTZE, C., 1898: Handbuch der Mineralogie. I. Bd., 2. Hälfte, 1585–1623. – Walter de Gruyter & Co., Berlin–Leipzig.

MEIXNER, H., 1961: Genetische Bemerkungen zum neuen Phosphatvorkommen von Modriach. – Der Karinthin, 42, 154.

MEIXNER, H., 1965: Der Vivianitfund von Modriach im Rahmen der Mineralvorkommen des Raumes Pack–Ligist, südlich Köflach, Koralpe, Weststeiermark. – Der Karinthin, 52, 120–136.

WEISSENBACH, N., 1963: Die geologische Neuaufnahme des Saualpen-Kristallins (Kärnten) V. – Carinthia II, 153./73., 5–23.

Mein Dank gebührt Herrn Prof. Dr. J. Zemann für die Anregung zur Bearbeitung des interessanten Themas und Herrn Prof. Dr. A. Beran, der mir jederzeit mit zielführender Diskussion zur Verfügung stand. Für die Hilfe bei der Durchführung der Mikrosondenanalysen bedanke ich mich bei Herrn Dr. H. Dietrich.

Anschrift der Verfasserin:
Dr. Vera M. F. HAMMER
Institut für Petrologie der Universität Wien
Dr.-Karl-Lueger-Ring 1
A-1010 Wien

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Mitteilungen der Abteilung für Mineralogie am Landesmuseum Joanneum

Jahr/Year: 1990

Band/Volume: 58

Autor(en)/Author(s): Hammer Vera M.F.

Artikel/Article: IR-spektroskopische und chemische Untersuchungen an Rutil von Modriach/Steiermark 11-14