



Die physikochemische Wechselwirkung der Kanalpositionen mit der Kristallstruktur des Berylls und daraus folgende Korrelationen aus Chemie und Spektroskopie

Dissertation zur Erlangung des Grades „Doktor der Naturwissenschaften“ im
Promotionsfach Mineralogie

Diplom-Mineraloge Fabian Schmitz

3. JUNI 2019

JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITÄT MAINZ
FACHBEREICH CHEMIE, PHARMAZIE, GEOGRAPHIE UND
GEOWISSENSCHAFTEN

„Für all mein Wissen gib mir Weisheit“ – aus der Bibel

1. Berichterstatter:
2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 16.08.2016

Der gedruckten Arbeit dieser digitalen Version liegen eine Zusammenfassung (1 Seite), eine Versicherung zur Dissertation auf Formblatt (1 Seite) und ein Lebenslauf (3 Seiten) bei. Dieser digitalen Version liegt eine Zusammenfassung in Deutsch und Englisch bei.

Fabian Schmitz

Mainz, 03.06.2019

Hiermit versichere ich, Fabian Dietmar Schmitz, geboren am 06.12.1984 in Limburg a.d. Lahn, diese Arbeit nach bestem Wissen und Gewissen selbstständig und nur mit den angegebenen Mitteln angefertigt zu haben.

Inhaltsverzeichnis

Aufgabenstellung und Motivation	4
Tabelle der Abkürzungen	5
Theoretischer Teil zu Beryll	6
Kristallstruktur	6
Kristallchemie	9
Farbursachen	12
Kanal-Ionen	15
Bildungsbedingungen	18
Bisherige Untersuchungen	22
Material und Methoden	27
Probenmaterial.....	27
Theoretischer Hintergrund der instrumentellen Analytik.....	30
Experimenteller Teil und Auswertung.....	39
Standardgemmologische Untersuchungen	39
Spurenelementchemische Analytik mit der Elektronenstrahlmikrosonde	47
Spurenelementanalytik mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)	50
Computergestützte Auswertung der spurenelementchemischen Messdaten	56
Auswertung der spurenelementchemischen Messdaten aller Berylle	58
Untersuchungen an bisher spurenelementchemisch nicht beschriebenen Beryllen	60
Chemische Zonierung	63
Korrelationsbetrachtung ausgewählter Elemente (K, Rb, Zn, Cs, Li).....	65
Röntgenbeugung an Heliodoren	68
UV-VIS-Spektroskopie.....	71
Aquamarin (UV-VIS).....	72
Unterschiede zwischen Aquamarinen aus Brasilien und Mosambik	80
Farbmetrik der Aquamarine	82
Heliodor (UV-VIS)	84
Morganit (UV-VIS)	88
UV-VIS-spektroskopisch bisher in der Literatur nicht beschriebene Berylle	90

Spektroskopische Untersuchungen im nahen Infrarot (NIR)	91
Aquamarin (NIR)	92
Heliodor (NIR)	97
Morganit (NIR)	98
Anisotrope Eigenschaften des Wassers im nahen Infrarotbereich	102
Auswertung – Computergestützte Korrelationsbetrachtung für die Bestimmung von Farbursachen, kristallchemischen Eigenschaften - besonders der Ionen im Kanal - und der Provenienz	117
Korrelationsbetrachtung der Spurenelementchemie und spektroskopische Charakteristika in Aquamarinen	118
Korrelationsbetrachtung der Spurenelementchemie und spektroskopischer Charakteristika in Heliodor	127
Einfache Darstellung für die Provenienzbestimmungen	132
Ternäre Darstellungen für die Provenienzbestimmungen	133
3-D-Darstellungen für die Provenienzbestimmungen	135
Erweiterung der statistischen Methodik durch Abhängigkeiten mehrerer Elemente für die Provenienzbestimmungen	140
Fehlerbetrachtung	146
Atomaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie von Heliodor und Aquamarin	149
Einschlussuntersuchungen	161
Diskussion und Ausblick	173
Anhang: Geologischer Hintergrund	180
Abbildungsverzeichnis	195
Tabellenverzeichnis	209
Literaturverzeichnis	211
Danksagung	231

Aufgabenstellung und Motivation

Beryll ist ein historisch, technisch und gemmologisch gesehen wichtiges Mineral. Eine seiner bekanntesten Varietäten ist der Smaragd. Ebenso spielt die Beryll-Varietät Aquamarin seit Jahrhunderten im Schmuckhandel eine sehr große Rolle und soll in dieser Arbeit verstärkt unter verschiedenen Aspekten untersucht werden. Im Edelsteinhandel stellt sich häufig die Frage, ob ein Aquamarin aus einem bestimmten Herkunftsland stammt. Zu weiteren wichtigen Varietäten des Berylls, die Gegenstand dieser Arbeit sind, zählen der rosafarbene Morganit und der gelbe Heliodor, bzw. Goldberyll. Der Verfasser hat sich zur Aufgabe gesetzt, Korrelationen der Spurenelementchemischen und spektroskopischen Charakteristika mit unterschiedlichen Darstellungsmöglichkeiten auf ihr Informationspotenzial zu untersuchen. Standardgemmologische Untersuchungen werden mit einbezogen. Es bieten sich verschiedene Möglichkeiten der Untersuchung an: Z.B. die Charakterisierung brasilianischer und afrikanischer Berylls, speziell Aquamarine mit intensiver blauer Farbe. In diesem Zusammenhang soll erstmals eine größere Datenmenge aus UV-VIS-Spektren abgeleiteter kolorimetrischer (farbmetrischer) Daten mit einbezogen werden. Eine weitere Möglichkeit der Korrelationsanalytik liegt in dem Ableiten von Genesebedingungen und Elementersatz. Diese Arbeit soll einen Anstoß geben, welche quanti- und qualifizierbaren Differenzen und Ähnlichkeiten von Aquamarin und anderen Beryllvarietäten in Edelsteinqualität existieren, um geogene Zusammenhänge zu erschließen und kristallchemische Überlegungen anzuregen. Demgemäß sollen polarisiert gemessene UV-VIS-NIR-Spektren der Berylls erstmals mit einer computergestützten Methode („spectral fitting“) ausgewertet werden, um herauszufinden, ob die Kombination mit der Spurenelementchemie Unterscheidungsmöglichkeiten bietet, Berylls bestimmter Farbtöne einer oder mehreren möglichen Farbursachen, Behandlungen oder einem Herkunftsort zuzuordnen. Näher beleuchtet wird die Infrarotabsorption des Wassers und dessen Veränderung durch Art und Anzahl der Ionen im Kanal, weshalb erstmalig alkaliarme und alkalireiche Aquamarine in 10° Winkelgrad-Schritten polarisiert untersucht werden. Spektren im nahen und mittleren Infrarotbereich werden miteinander und mit der Spurenelementchemie korreliert, da diese Energiebereiche bisher nur von wenigen Arbeiten angerissen wurden, u.a. (Goldman et al., 1978), (Wood & Nassau, 1967), (Taran & Rossman, 2001), (Lodzinski et al., 2005). Untersucht wird die Korrelation der gewonnenen Daten aus Spurenelementchemie, Kolorimetrie, Lichtbrechung und UV-VIS-NIR-MIR-spektroskopischen Eigenschaften. Eine für diesen Zweck auf Berylls und Aquamarine im Besonderen erstmalig angewandte PC-gestützte statistische Auswertung - „Multivariate Analyse“ - dieser Komponenten soll für zukünftige Untersuchungen und größere statistische Probenmengen eine Vorabvalidierung bieten und alternativ oder ergänzend Zusammenhänge zwischen Spurenelementchemie, kristallographischen und spektroskopischen Eigenschaften aufzeigen. Bei einer Messreihe von Heliodoren werden die Röntgenbeugungsdaten miteinbezogen. Abschließend wird Eisen im Beryll-Kanal durch atomar aufgelöste Elektronenbeugungsbilder bestätigt und charakterisiert, was bisher nur theoretisch vorausgesagt wurde und noch nicht detailliert beschriebene Einschlusskombinationen mikroskopisch und raman-spektroskopisch charakterisiert.

Tabelle der Abkürzungen

Tetr. / tetraedr.	Tetraedrisch
Okt. / oktaedr.	Oktaedrisch
E-Vektor	Der Richtungsvektor des elektromagnetischen Felds der anregenden Welle
π -Spektrum	Absorptionsspektrum aufgenommen mit E-Vektor parallel der C-Achse
ε -Spektrum	Absorptionsspektrum aufgenommen mit E-Vektor senkrecht der C-Achse
IVCT	Intervallence-Charge-Transfer
n_e	Außerordentlicher Lichtbrechungswert
n_o	Ordentlicher Lichtbrechungswert
EMS	Elektronenstrahlmikrosonde
LA-ICP-MS	Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy
UV-VIS	Ultraviolett – Visuell (Sichtbar)
UV-VIS-NIR	Ultraviolett – Visuell – Nahes Infrarot
IR	Infrarot
NIR	Nahes Infrarot
MIR	Mittleres Infrarot
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskop
STEM	Scanning-Transmission-Electron-Microscopy
nm	Nanometer
[]	Leerstelle
FWHM	Halbwertsbreite
Int.	Intensität
dn oder Δn	Doppelbrechung (Lichtbrechungswert)
ppm	Parts per million
Gew.-%	Gewichts-Prozent
ε	Messung/E-Vektor senkrecht der C-Achse
π	Messung/E-Vektor parallel der C-Achse
ϑ	Schwingungsmodus
Corr	Korrelation

Theoretischer Teil zu Beryll

Kristallstruktur

Beryll mit der idealen Formel $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ist ein hexagonales Ringsilikat. Die Kristallstruktur von Beryll wurde von Bragg & West (1926) bestimmt und später von Gibbs et al. (1968) detailliert dargestellt. Als Polyeder-Modell bilden sechs SiO_4 -Tetraeder regelmäßige Kanäle, welche vertikal und lateral mit BeO_4 -Tetraedern und AlO_6 Oktaedern verknüpft sind, siehe Abbildung 1. Die offenen Kanäle der Si_6O_{18} -Ringe können Durchmesser bis zu 0,5 nm (5 Angström) erreichen, was eine ausreichende Größe für weitere Alkali-Ionen sowie Wassermoleküle ist, siehe Folinsbee (1941), Vorma et al. (1964), Hawthorne & Cerny (1977), Sherriff et al. (1991), Andersson L. O. (2006).

Beryll besitzt strukturelle Ähnlichkeiten mit dem Bazzit, $\text{Be}_3\text{Sc}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ und dem Stoppaniit $(\text{Fe,Al,Mg})_4(\text{Be}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36})_x(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Na}, \square)_2$ (\square = Leerstelle). Im Stoppaniit liegt das Eisen meist zweiwertig (auf Oktaederposition für Aluminium) vor (Ferraris et al., 1998, Della Ventura et al., 2000). Gibbs et al. (1968) stellten die Ähnlichkeiten von Beryll und Cordierit dar und lieferten Argumente, welche zu dieser Zeit die Struktur des Berylls der Gerüstsilikate zuordnen ließ. Besonders der unregelmäßige Ersatz der Tetraeder und deren Verknüpfungen waren ein Argument, Beryll den Gerüstsilikaten zuzuordnen. Heute ist diese Idee immer noch nicht abwegig, da tendenziell die Kanäle zwar hexagonal strukturiert sind, aber die Fernordnung, besonders der reale Aufbau der Tetraeder einem Gerüstsilikat genauso entspricht, jedoch nicht alle Sauerstoffe in den Silikat-Tetraedern mit anderen Tetraedern geteilt werden und daher die Definition eines Gerüstsilikates sensu strictu nicht erfüllt ist (Chithambo et al., 1995).

Das Cs-Silikat Pezzottait besitzt nicht die ideale Symmetrie der Beryll-Struktur, sondern eine trigonal-rhomboedrische (Cerny et al., 2003, Laurs et al., 2003). Deshalb sollte Pezzottait nicht als Beryll bezeichnet werden, da es ein eigenständiges Mineral ist. Beschrieben sind schleifwürdige Pezzottaite aus Madagaskar, diese können Cs_2O Anteile von 25 Gew.-% enthalten mit der allgemeinen Formel $\text{Cs}(\text{Be}_2\text{Li})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Es existieren weiterhin hexagonale Cs-reiche Silikate mit Beryllstruktur (Hänni & Krzemnicki, 2003 (A), Laurs et al., 2003), sodass diese chemisch und strukturell dem Beryll zugeordnet werden. Sie heißen Cs-Beryll, historisch auch Vorobievit (Li-Cs) und Rosterit (Na-Li) (Beus, 1960). In schleifwürdigen Qualitäten kommen sie aus Madagaskar und Afghanistan und übertreffen einen Cs_2O -Gehalt von 15 Gew.-% nicht (Hänni & Krzemnicki, 2003). In allen Beryllen ersetzt Li zum Teil das Be^{2+} im BeO_4 -Tetraeder („Tetraeder-Beryll“, siehe Kapitel „Kristallchemie“), dabei wirken Na^+ und Cs^+ als Ladungskompensatoren, welche im Kanal sitzen. Natrium sitzt auf Höhe der Tetraeder, aber Cäsium muss auf Höhe zwischen den Tetraedern sitzen. Wenn der Gehalt an Cs zunimmt, die Chemie des Pezzottaites erreicht wird, kann dadurch die Größe der Elementarzelle wachsen, es fehlt ein Symmetrieelement aufgrund des vorhandenen Lithiums auf der Beryll-Position, was die Sechszähligkeit eliminiert und eine neue, größere, trigonale Elementarzelle kreierte (Cerny et al., 2003). Somit steht zur Debatte, ob die in der Literatur genutzte Definition des Cs-Berylls als „Mischkristall“ zwischen Beryll und Pezzottait korrekt ist. Im folgenden Kapitel „Kristallchemie“ werden mögliche Mischkristallbildungen beschrieben.

Für Betrachtungen der Elemente im Beryll-Kanal sei auf das Kapitel „Kanal-Ionen“ verwiesen. Beryll, Cordierit und Sekanianit besitzen bei hohen Temperaturen eine Mischbarkeit (London & Evensen, 2002). Ab 800°C kann Beryll in andere Phasen übergehen, u.a Mullit (Al-Silikat) und Bromellit (BeO). Eine Mischbarkeit mit der Struktur des Cordierits ist ebenfalls bei höheren Temperaturen nachgewiesen worden (Evensen et al., 1999).

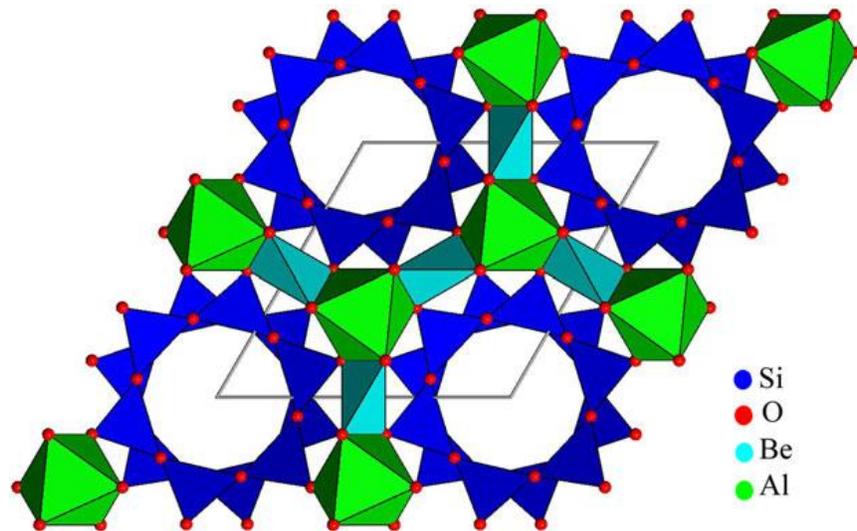


Abbildung 1: Die Kristallstruktur von Beryll, betrachtet parallel der C-Achse. Aus Arivazhagan et al. (2016) und Gatta et al. (2006). Der Beryll besitzt kanalartig angeordnete SiO₄-Tetraeder-Ringe. Erkennbar sind in Grün die AlO₆-Oktaeder, die BeO₄-Tetraeder in Hellblau, die SiO₄-Tetraeder (ringaufbauend) in Blau sowie die rot markierten Sauerstoffe.

Tabelle 1: Kristallographische Daten eines alkaliarmen Berylls nach Gatta et al. (2006)

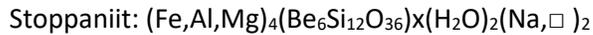
A – Achsenlänge	9.2099 Å
C – Achsenlänge	9.1894 Å
Volumen	675.04 Å ³
Formelanzahl (Z)	2
Raumgruppe	P6/m c c

Element	X	Y	Z
Si	0.387	0.115	0
Be	1/2	0	1/4
Al	2/3	1/3	1/4
O (tetraedr.)	0.309	0.236	0
O (oktaedr. + tetraedr.)	0.498	0.145	0.145
O (oktaedr. + tetraedr.)	0	0	1/4

Element-Element-Verbindung	Abstand [Å]
Si-O (tetraedr.)	1.589
Si-O (tetraedr.)	1.595 (wenn O an H-Atome im Kanal gebunden ist)
Si-O (Si auf Be-Position)	1.622
Be-O (tetraedr.)	1.654
Al-O (oktaedr.)	1.907

Kristallchemie

Folgende drei chemische Endglieder der Beryll-Gruppe können nach Novak et al. (2011) unterschieden werden:



Nach Aurisicchio et al. (1994) kann Beryll in drei Substitutionsgruppen unterteilt werden, den „oktaedrischen, tetraedrischen und normalen“ Beryll. „Oktaedrischer Beryll“ beinhaltet eine Substitution von Fe^{2+} und Mg^{2+} für Al^{3+} in oktaedrischer Position. Ein Ladungsausgleich findet dabei über einwertige Ionen im nahegelegenen Kanal statt. Dagegen herrscht im sog. „Tetraedrischen Beryll“ eine Substitution von Li^+ für Be^{2+} in der tetraedrisch leicht verzerrten von Sauerstoff-Ionen koordinierten Beryllium-Position. Dadurch können die Zellparameter, also die Achsenverhältnisse (c/a) nach Aurisicchio et al. (1994) verändert werden. „Normaler“ Beryll beinhaltet beide Substitutionsarten. Um zu veranschaulichen, welche Elemente in die Beryllstruktur eingebaut werden können, dienen Tabelle 2 und Tabelle 3.

Tabelle 2: Atomradien innerhalb der Beryllstruktur nach Wood & Nassau (1967) und Huheey et al. (2006)

Strukturdominierende Ionen	Größe des Ions [pm]
Be ²⁺	35
Al ³⁺	51
Si ⁴⁺	42
Übergangselemente	
Mn ²⁺	80
Fe ²⁺	74
Fe ³⁺	64
Cr ³⁺	63
V ²⁺	95
V ³⁺	74
V ⁴⁺	63
V ⁵⁺	59
Alkali-Ionen	
Li ⁺	68
Na ⁺	94
K ⁺	133
Rb ⁺	148
Cs ⁺	167
Ca ²⁺	97
Distanzen in der Beryllstruktur	
Kanal-Weite (SiO ₄ -Ring-Durchmesser)	Zwischen 0,25 und 0,51 nm (Fukuda & Shinoda, 2008)
Radius zwischen einzelnen Ringen	0,25 nm

Parkin et al. (1977) bestätigten den Ersatz von oktaedrisch koordiniertem Aluminium mit Eisen in Beryll, was (siehe Kapitel „Farbursachen“) zu Absorptionseffekten im sichtbaren Licht führt. Ersatz von Eisen in die tetraedrisch von Sauerstoff-Ionen koordinierte Beryllium-Position ist aufgrund spektroskopischer Untersuchungen gemutmaßt worden (Taran & Rossman, 2001, Andersson L. O., 2013). In Cordierit wurde diese Koordination für Eisen nachgewiesen (Parkin et al., 1977). Um Farbursachen und Elementersatz in Beryll zu betrachten, sind die Positionen der wichtigsten Elemente in folgender Tabelle aufgeführt.

Tabelle 3: Chemischer Ersatz von Elementen der Beryll-Hauptformel, nach Novak et al. (2011) und Cerny (2002)

Element	Be ₃	Al ₂	Si ₆	O ₁₈	[Kanal]
Koordination	(T3 - Tetr.)	(O2- Oktaedr.)	(T6 - Tetr.)		[Leerstelle]
Ersatz	Si	Fe ^{2+/3+}	Al		Na
"	Li	Li			Ca
"	[Leerstelle]	Mg			K
"		Sc			Rb
"		Mn			Cs
"		Cr			H ₂ O
"		Zn (s.u.)			Ar
"		V			He
"					CO ₂
"					Li (debattiert) Andersson L. O. (2006)
"					Fe Arivazhagan et al. (2016)

Bongiolo et al. (2015) bestätigen in spurenchemischen Messungen, dass in Beryllen Zink vorkommen kann. Die Position von Zn in Beryll wurde noch nicht diskutiert. Eine Möglichkeit ist die Position des zweiwertigen Eisens in oktaedrischer Koordination, da zweiwertiges Zink ebenso einen Ionenradius von 0.74 nm und eine ähnliche Elektronegativität besitzt (Zn²⁺ 1,7, Fe²⁺ 1,6). Zn²⁺ ist die am häufigsten vorkommende Wertigkeit des Zn, seine dreifache Wertigkeit ist nicht beschrieben. Der kovalente Radius von Fe²⁺ ist etwas größer als 125 nm (Fe³⁺) und der von Zn²⁺ beträgt 131 nm (James & Lord, 1992).

Farbursachen

Die dominierende Farbe des Berylls hängt von Verhältnissen der Wertigkeiten und Kristallpositionen des Eisens ab (Fridrichova et al., 2015). Wood & Nassau (1968) zeigten, dass die grüne Farbe ein gekoppelter Effekt aus Fe^{2+} im Kanal und Fe^{3+} in der Oktaederposition ist. Fe^{2+} im Kanal erzeugt einen blauen Farbeindruck und Fe^{3+} in oktaedrisch koordinierter Position soll nach genannten Autoren einen gelben Farbeindruck erzeugen. Ein visueller Farbeindruck kommt zustande, wenn Wellenlängen zwischen 400 und 700 nm vom menschlichen Gehirn verarbeitet werden; Violett (ab 400 nm) bis Rot (um 700 nm) können dabei Kombinationen erzeugen. Entscheidend für den Farbeindruck ist die Intensität der Wellenlängen, welche bis zum menschlichen Gehirn „hindurchgelassen“ (transmittiert) werden. Das Gegenteil der Transmission ist die Absorption, welche von eingebauten Elementen in Mineralen beeinflusst wird.

Der Einbau von Eisen in Beryll und der einhergehende Einfluss auf die resultierende Farbe wird von mehreren Autoren kontrovers diskutiert (Fritsch & Rossman, 1988 (B)). Eisen nimmt die 6g und 4d Position in der Struktur ein (Platonov et al., 1979). Weitergehende Fragen, die zurzeit bearbeitet werden, sind:

1. Können Eisen und andere schwerere Elemente überhaupt in den Kanal eingebaut werden (vermutet von Goldman et al., 1978)?
2. Kann Eisen lediglich in oktaedrischer Position substituiert werden (Wood & Nassau, 1968)?
3. Kann Eisen auch in tetraedrischer Koordination eingebaut werden (für Be und/oder Si), und ist dies ein alleiniger Grund für die gelbe Farbe, z.B. von Heliodor (Spinolo et al., 2007, Fridrichova et al., 2015)?
4. Gibt es andere Farbursachen als die bisher beschriebenen, siehe Andersson L. O. (2013)?

Bezüglich der ersten Fragestellung sei an dieser Stelle auf das Kapitel „Atomaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie von Heliodor und Aquamarin“ verwiesen. Es ist dokumentiert, dass in Beryllen aller Farben partiell eine Minderung der Farbtintensität (Ausbleichung) vorkommen kann, wenn diese dem Tageslicht über mehrere Tage ausgesetzt sind (Groat et al., 2005, Nassau & Prescott, 1981, Mathew et al., 1998 und Samoilovich et al., 1971). Zudem sind einige Farbursachen wahrscheinlich auf natürliche radioaktive Bestrahlung zurückzuführen (Wertigkeitsänderung von Mn und Fe), was Farbveränderungen von einigen Farbkombinationen erklären würde (Laurs et al., 2003). Ibragimova et al. (2009) zeigen, dass es nicht nur auf Eisengehalte sowie deren Wertigkeit ankommt, welche Farbe im Beryll generiert wird, sondern auch auf das kompensierende Element (Cs, Rb) oder ersetzende (Zn), wenn die darin beschriebenen Spektren tatsächlich auf einen Intervallence-Charge-Transfer (IVCT) mit diesen Elementen zurückzuführen seien. Womöglich gibt es verschiedene Farbursachen in einzelnen Varietäten und einzelnen Beryllen. Ein in Beryll auftretender optischer Effekt ist der Katzenaugen-Effekt, welcher durch Hohlkanäle hervorgerufen wird. Es gibt 4- und 6-strahlige Sternberylle, je nach Schnittlage (Schmetzer et al., 2004). Zudem sind im Schmuckhandel mehrfarbige Berylle bekannt (Henn U., 2002). Parkin et al. (1977) haben Mössbauer-Untersuchungen durchgeführt mit denen sie nachwiesen, dass sowohl zwei- als auch dreiwertiges Eisen im Aquamarin vorliegt. Für eine aktuelle Zusammenfassung der wichtigsten Farbursachen in Beryll sei auf Huang et al. (2011) und Fridrichová et al. (2015) verwiesen. Die folgende Tabelle fasst die Farbursachen kurz zusammen:

Tabelle 4: Auflistung der Beryll-Varietäten, deren Farbürsache, charakteristische Absorptionsdaten sowie zugehörige Literatur, ϵ = senkrecht der C-Achse polarisiert, π = parallel der C-Achse polarisiert.

Varietät	Farbe	Element	Koordination	Absorption [nm]	Literatur
Aquamarin	Blau	Fe ²⁺	Kanal	825 (ϵ/π), 600 (ϵ)	Wood & Nassau (1968), Goldman et al. (1978), Viana et al. (2002(B))
	Blau	Fe ²⁺ / Fe ³⁺ IVCT Fe ³⁺	Fe ²⁺ oktaedrisch, Fe ³⁺ auf Zwischengitter- platz (Position ungeklärt) Oktaedrisch	640, (800-850) 620 (ϵ) 370 und 428, 830	Groat et al. (2005), Parkin et al. (1977), Goldman et al. (1978) , Schmetzer et al. (1990), Burns (1993), Taran & Rossman (2001) Viana et al. (2002(B)), Adamo et al. (2005(A))
	Blau	Fe ²⁺ / [] IVCT	Fe ²⁺ oktaedrisch Fe ²⁺ im Kanal Fe ²⁺ tetraedrisch?	620 und 810 810 810 Ursache nicht geklärt	Ibragimova et al. (2009) Viana et al. (2002(B))
	Blau	CO ₃ -Zentrum (instabil)	Kanal „Maxixe-Typus“	690, „Sägezahn- Spektrum“	Nassau & Prescott (1981) Nassau et al. (1976) Adamo et al. (2008(A))
	Blau	NO ₃ -Zentrum (stabil)	Kanal „Maxixe“	690 selten (!)	Nassau et al. (1976), Nassau & Prescott (1981)
Goshenit	Farblos	Fe ²⁺ (Okt.) Ohne Farbwirkung	Oktaeder		Mathew et al. (2000)
Smaragd	Grün	Cr ³⁺	Oktaeder-Pos.	430, 600,	Wood & Nassau (1968)
V-Beryll	Grün	V ³⁺	Oktaeder-Pos.	400, 433, 600, 650	Wood & Nassau (1968), Henn U. (1992)
Grüner Beryll	Grün	Fe ²⁺ und Fe ³⁺	Gekoppelte Ursache aus blau und gelb (Fe)	Siehe a.a.O. blau und gelb	Siehe a.a.O. sowie Henn U. (1992)
Heliodor	Gelb	Fe ³⁺ Fe ²⁺	Oktaeder (Fe ²⁺ & Fe ³⁺)	450, 320	Beal & Lentz (2010(A)), Wood & Nassau (1968), Loeffler & Burns (1976), Goldman et al. (1978), Spinolo et al. (2007)
	Gelb	Fe ³⁺ /Li	Fe ³⁺ tetraedrisch für Be oder Si (!) Fe – Li – Charge- Transfer	450, 320	Andersson L. O. (2013), Solntsev & Bukin (1997)
	Gelb	Fe ³⁺ /Cs IVCT	Fe – Cs – Charge - Transfer	450,320	Ibragimova et al. (2009)

Varietät	Farbe	Element	Koordination	Absorption [nm]	Literatur
Bixbit, Cs - arm	Rot	Mn ³⁺ → schwächerer Pleochroismus als Morganit	Oktaedrisch (Al-Position)	426, 535(ε) 562(π)	Wood & Nassau (1968), Shigley & Foord (1984) Platonov et al. (1989), Hänni & Krzemnicki (2003(A))
Morganit	Rot	Mn ²⁺ /Mn ³⁺	Tetraedrisch	481(ε), 818(ε), 559(π), 975	Hänni & Krzemnicki (2003(A)), Laurs et al. (2003)
Pezzottait (Li+Cs - reich)	Rot	Mn	Oktaedrisch (Al- Position)	476(ε), 489(ε), 551(ε), 571(π)	Laurs et al. (2003)

Farbveränderungen

Farbveränderungen können durch Erhitzen sowie Bestrahlung von Beryllen künstlich erzeugt werden. Die Absorptionskurven des Eisens sowie erste spektroskopische Untersuchungen von Unterschieden naturfarbener und farblich veränderter Berylle wurden von Schmetzer et al. (1975) beschrieben. Die darin befindliche Literatur gibt einen Überblick über die vorangegangenen Arbeiten an Farbveränderungen der Berylle. Besonders zu erwähnen sind jene von Doelter, C. (1893) und Kurbatov & Kargin (1927). Die Erhitzung von grünem Beryll zu blauem Aquamarin wird im Handel durchgeführt. Daher nennen Händler ihre grünen, leicht blauen Berylle schon Aquamarin, wenn schon ein blauer Farbstich zu erkennen ist. Der physikalische Hintergrund hierbei ist die Wertigkeitsänderung des Eisens, welche in dieser Arbeit diskutiert wird. Wenn durch eine Hitzebehandlung Fe³⁺ zu Fe²⁺ reduziert wird, ändert sich die Farbe des Berylls von grün nach blau. Proctor, K. (1984) beschrieb, dass eine Hitzebehandlung zwischen 280°C und 600°C gelbe Berylle nach 1-12 Stunden zu einer attraktiven blauen Farbe verändert.

Bestrahlung ist eine weitere Möglichkeit, die Farbe von farblosen Beryllen zu verändern. Farblose Berylle können zu rosafarbenen Morganiten oder gelben Heliodoren oder blauen „Maxixe-Beryllen“ bestrahlt werden - je nach Mangengehalt, Kohlenstoff- und Stickstoffeinlagerungen und Temperatur (Edgar & Vance, 1977). Fridrichova et al. (2015) haben wenig intensiv-blaue Berylle bestrahlt, wodurch sie intensiv gelb wurden. Nach anschließendem Erhitzen wurden diese wieder blau. Eine künstliche Bestrahlung von Maxixe-Beryllen führt zu temporär instabilen Farbzentren und einem blauen Farbeindruck. Die Erkennung wird über polarisierte Spektren vorgenommen: Bei 500 und 750 nm liegen mehrere equiintensive Peaks, ein „Sägezahnspektrum“, vor. Dieser Maxixe-Typ kommt in blauer Farbe nicht bestrahlt in der Natur vor. Adamo et al. (2008) erläutern, dass die Hauptbande eines Maxixe-Berylls bei 690 nm im Spektrum mit Polarisationsrichtung des E-Vektors parallel der C-Achse (π-Polarisation) sichtbar sei, was einem naturfarbenen Aquamarin widerspricht. In Adamo et al. (2008) und in den vorliegenden Messungen ist die Hauptabsorption (maximaler Blauton) von natürlichen Aquamarinen mit dem E-Vektor senkrecht der C-Achse (ε-Polarisation) gemessen worden. Wenn noch parallel der C-Achse eingeregelt Hohlkanäle vorhanden sind, erscheint in den bestrahlten Maxixe-Beryllen unter Umständen ein Katzenaugen-Effekt (Milisenda, C., 2007).

Kanal-Ionen

Auricchio et al. (1994) und Kolesov & Geiger (2000) bestätigen Zusammenhänge, welche von Wood & Nassau (1967 & 1968) erstmals beschrieben wurden: Es wird Wasser in den Strukturkanälen des Berylls beschrieben, welches sich mit zunehmendem Alkaligehalt (hauptsächlich Na) in den Kanälen „ausrichtet“. In einem leeren Kanal kann die zweizählige Achse des Wassermoleküls idealerweise senkrecht zur C-Achse verlaufen (Typ-I-Wasser). In einem durch Alkali- und Erdalkali-Ionen innerlich „gestauchten“ Kanal werden einige Wassermoleküle mit ihrer zweizähligen Achse parallel zur C-Achse und somit parallel zum Kanal eingeregelt (Typ-II-Wasser). Mit zunehmendem Wasser- und Cäsiumgehalt sollen auch H-Ionen nicht als Wasser gebunden vorliegen, sondern direkt mit dem Natrium verbunden sein. In diesem Zusammenhang gibt es neuere Erkenntnisse von Kolesnikov et al. (2016), welche eine Verzerrung des Wassermoleküls in einem Beryll-Kanal nachweisen, wobei sich Protonen der Wassermoleküle zu delokalisierten Ringen vereinen könnten (Quantum-Tunneling) und dadurch einen stabileren Zustand in dem Kanal erreichen.

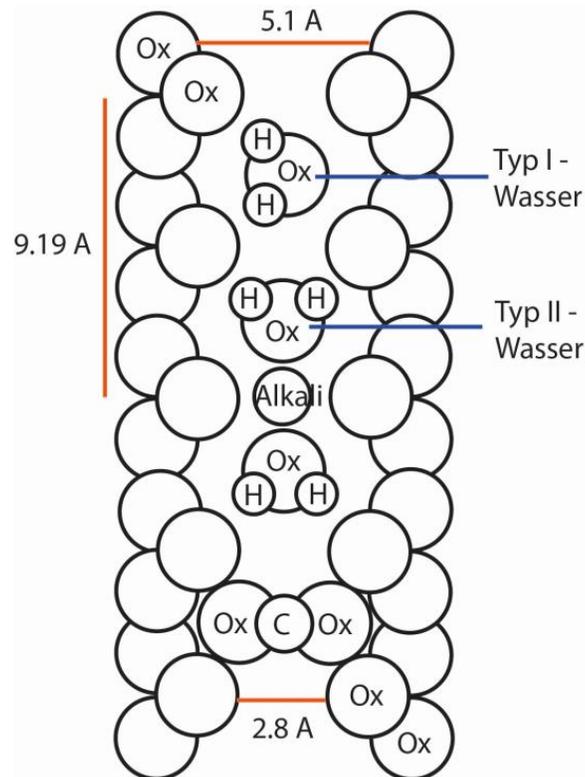


Abbildung 2: Kanalstruktur im Beryll, betrachtet in senkrechter Blickrichtung zur C-Achse. Erkennbar sind die Wasserstoff-, Kohlenstoff-, Alkali- und Sauerstoff (Ox)-Atome sowie die beiden erwähnten Typen des Wassers. Nach Fukuda & Shinoda (2008).

Das Verhältnis von Typ-I zu Typ-II gegen Natrium aufgetragen ergibt eine Korrelation dergestalt, dass mit zunehmendem Na-Gehalt auch der Gehalt des Typ-II-Wassers ansteigt (Auriscchio et al., 1994). Dies ist der Fall, da Na^+ den Hauptteil der Kanal-Ionen ausmacht (siehe Messungen in dieser Arbeit unter Kapitel „Spurenelementanalytik mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)“) und die Wassermoleküle in höherer Menge sich im Beryll-Kanal zu Typ-II ausrichten müssen.

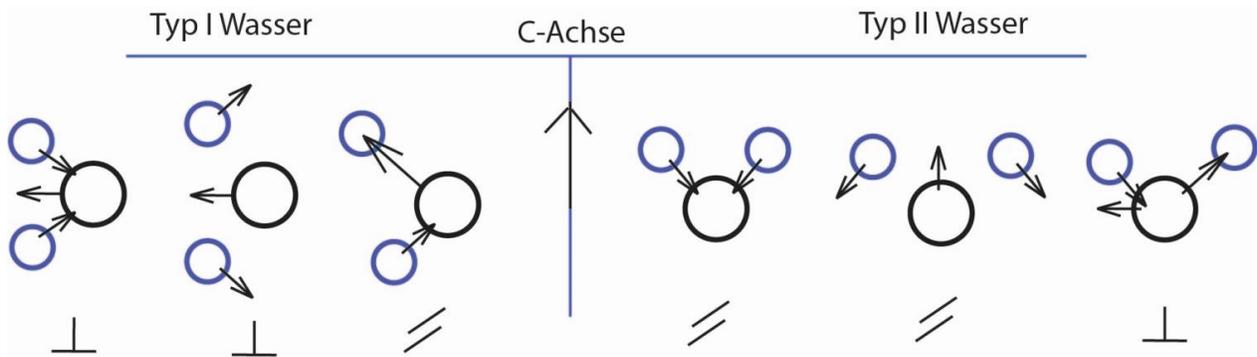


Abbildung 3: Mögliche Schwingungen des Wassermoleküls im Beryll-Kanal (Fukuda & Shinoda, 2008). Darunter als parallele Striche markiert: Dipolmomentänderung entlang der C-Achse. Als umgedrehtes T markiert: Dipolmomentänderung senkrecht der C-Achse im Beryll.

Tabelle 5: Vibrationsmodi der Wassermoleküle in unterschiedlicher Ausrichtung im Beryll-Kanal und entsprechende Absorption im Infrarotbereich. Abgeleitet aus Aines & Rossman (1984). Vergleiche mit Abbildung 3, die Bilder sind dort gleich geordnet.

Typ	Typ-I	Typ-I	Typ-I	Typ-II	Typ-II	Typ-II
Schwingung	$\vartheta 1$	$\vartheta 2$	$\vartheta 3$	$\vartheta 1$	$\vartheta 2$	$\vartheta 3$
Änderung des Dipolmomentes	Senkrecht C-Achse	Senkrecht C-Achse	Parallel C-Achse	Parallel C-Achse	Parallel C-Achse	Senkrecht C-Achse
Orientierung des E-Vektors	Senkrecht C-Achse	Senkrecht C-Achse	Parallel C-Achse	Parallel C-Achse	Parallel C-Achse	Senkrecht C-Achse
Absorptionsbereich in cm^{-1}	3610 bis 3650 cm^{-1}	1550 bis 1602 cm^{-1}	3690 bis 3699 cm^{-1}	3590 bis 3596 cm^{-1}	1630 bis 1637 cm^{-1}	3655 bis 3670 cm^{-1}
Absorptionsbereich in nm	Ca. 2750 nm	Ca. 6370 nm	Ca.2700nm	Ca.2780 nm	Ca.6110nm	Ca.2730nm

Tabelle 6: Weitere Absorptionsbereiche des Berylls, die durch eingebaute Alkalien in Kombination mit Wassermolekülen zustande kommen

Typ-II-Wasser + Natrium (einseitig im Kanal)	3589 cm^{-1} und 1631 cm^{-1}
Typ-II-Wasser + Natrium (beidseitig im Kanal)	3602 cm^{-1} und 1619 cm^{-1}
CO_2 -Schwingung im Kanal	2300 cm^{-1}
	Fukuda et al. (2009)
Cäsium – OH – Schwingung im Kanal	3595 cm^{-1}
Natrium – OH – Schwingung im Kanal	3654 cm^{-1}
	Mathew et al. (1997)

Tabelle 7: Wassereinbau im Beryll-Kanal (Typ-I oben & Typ-II unten): Absorptionsbereiche in cm^{-1} sowie in nm im mittleren IR-Bereich. Die rechte Spalte zeigt die Orientierung des E-Vektors an, in dem die Molekülschwingung absorbiert. π Polarisation bedeutet, der E-Vektor ist parallel der C-Achse orientiert, ϵ Polarisation bedeutet, der E-Vektor ist senkrecht der C-Achse polarisiert. Hierbei sind nur Peaks berücksichtigt, welche in einer Polarisationsrichtung des E-Vektors angeregt werden.

Typ-I:

Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$	Nanometer	π oder ϵ - Polarisation (E-Vektor)
3860	2590	ϵ
5107	1958 dominanter Peak	ϵ
5277	1895	π
5455	1833 dominanter Peak	ϵ
6821	1466	π
6983	1432 dominanter Peak	ϵ
7148	1398-1400 dominanter Peak	π
7321	1365	ϵ
8525	1173	ϵ
8703	1149	π
8865	1128	ϵ
10460	956	π

Typ-II:

Wellenzahl $[\text{cm}^{-1}]$	Nanometer	π oder ϵ - Polarisation (E-Vektor)
3655	2736	ϵ
5271	1897 dominanter Peak	ϵ
6849	1460 dominanter Peak	ϵ
7102	1408 dominanter Peak	ϵ
8780	1138	ϵ
10427	959	ϵ

Daten aus Wood & Nassau (1967)

Die Natur der Wassermoleküle innerhalb der Beryll-Kanäle wurde durch Neutronenbeugung und verschiedene spektroskopische Methoden untersucht (Gorshunov et al. 2013, Anovitz et al. 2013, Zhukova et al. 2014 und Kolesnikov et al. 2016). Isotopenchemische Untersuchungen des Wassers wurden genutzt, um Informationen über die geologischen Bildungsbedingungen (Beal & Lentz, 2010 (A)) und Provenienz zu gewinnen – z.B für ehemalige Smaragd-Handelsrouten (Giuliani et al., 1997).

Bildungsbedingungen

Beryll, mit der allgemeinen chemischen Formel $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, ist ein Mineral, welches weltweit pegmatitisch als auch in geringerem Umfang metamorph vorkommt, weshalb es müßig wäre, jedes Vorkommen im Detail zu beschreiben. Bis auf den Smaragd kommen seine allochromatischen Varietäten (u.a. Aquamarin) in schleifwürdiger Qualität nur in Pegmatiten vor. Smaragd ist eine Varietät, welche nur untergeordnet pegmatitisch, dafür aber in besonderem Maße metamorph vorkommt. Es sei auf einschlägige Literatur in der Literaturliste sowie auf Sinkankas, J. (1981) verwiesen. Smaragd wird in der vorliegenden Arbeit deswegen nicht untersucht, da seine Genesebedingungen anders als die der hier untersuchten Varietäten sind und Smaragd bisher unter dem Gesichtspunkt der Provenienzbestimmung untersucht wurde (Giuliani et al., 1997). Es wird auf die Arbeiten von Huong, L. T. (2008), Hänni & Klein (1982) und Zwaan, H. (2007) verwiesen.

Sandell, E. (1952) beschrieb die Beryllium-Gehalte magmatischer Gesteine. Darauf aufbauend wurden weitere detaillierte Pegmatit-Beschreibungen vorgelegt und entsprechende Vergleiche angestellt. Genetische Typen von Berylliumlagerstätten beschrieben Beus, A. (1960) und London & Evensen (2002).

In unterkühlten granitischen Schmelzen reichen schon einige Zehner parts per million (ppm) von Be, um Beryll zu bilden. Die kristalen Häufigkeiten von Be und Cs sind ähnlich, wobei Cs weit weniger kompatibel in gesteinsbildenden Mineralen ist London, D. (2005). Cs_2O kann in der Schmelze lange ohne Kristallisation gehalten werden und ist kompatibel mit den Architekturen von pegmatitgebundenen Schmelzen London, D. (2005). Daher sind mehr als sechs Gewichtsprozent Cs_2O notwendig um Cs (u.a. als Pollucit, CsAlSi_2O) am Solidus auskristallisieren zu lassen. Normalerweise kristallisieren Pegmatite aus, bevor der Cs-Gehalt von 6 Gew.-% Cs_2O (für Pollucit) erreicht ist. Daher gibt es relativ wenig Cs in pegmatitischen Restmineralen, sondern vermehrt in den früheren, granitisch gebildeten Mineralen als Beimengung. Das Cs sowie andere Seltenerdelemente (SEE) werden in der Schmelze wohlverteilt und gehalten, es wird akzessorisch eingebaut in allen Fraktionierungsstadien. Anders, durch die Besonderheit des kleinen Radius und geringer Ladung, verhält es sich mit dem Be. Dies wird weniger gut in Silikatschmelzen gehalten und kann daher in niedrigeren Konzentrationen in der Schmelze schon Minerale (wie Beryll) bilden, die demzufolge hohe Konzentrationen an Be enthalten London, D. (2015 (A)).

Die Elemente Rb, Ga, Y, Nb, Sn, Zn, Na und Al verhalten sich in abkühlender granitischer Schmelze ähnlich: Sie werden angereichert zum jüngsten Teil eines Pegmatits. Hingegen werden Ti, Fe, Mg, K und auch Silizium verhältnismäßig abgereichert mit der Evolution des Pegmatits. Diesem typischen Muster steht eine statistische Verteilung von Ba, Pb und F im Pegmatit gegenüber (Viana et al., 2007). London, D. (2015) beschreibt, dass die Varietäten Aquamarin und Heliodor einen niedrigen Fraktionierungsgrad des Pegmatits anzeigen, denn es wurde zwar Beryll gebildet, jedoch wurde nicht alles Eisen aus der Schmelze abgezogen. In diesem eisenreichen System entstehen im Pegmatit neben Beryll auch Turmalin, Glimmer, Granat und Phosphate, vergleiche Abbildung 58. In Kombination mit Aquamarin haben miarolitische Hohlräume vorzugsweise schwarzen, eisenreichen Turmalin, häufig chemisch eine Mischung aus Schörl, Olenit und Foitit-Komponenten.

Somit ist zusammenfassend die Bildung von Beryll-Mineralen in Edelsteinqualität auf Hohlräume einer im Kontaktbereich zum Nebengestein unterkühlten, wenig fraktionierten, pegmatitischen Restschmelze eines Granites beschränkt, nach London, D. (2015).

Die pegmatitischen Lösungen

Die pegmatitischen Lösungen, die zur Entstehung des Berylls beitragen, sind silikatisch. Anhand untenstehender Grafiken ist erkennbar, dass Beryll in einem Temperaturintervall zwischen 450°C und 700°C entstehen kann, je nach chemischer Fraktionierung, dem Anteil des verbliebenen Be und Abkühlungsrate der Schmelze.

Bei dem Prinzip der Rayleigh-Fraktionierung wird in untenstehender Grafik deutlich, dass 30-36 ppm Be als Mindestkonzentration zur Beryll-Bildung in Pegmatiten vorliegen müssen (London, 2015).

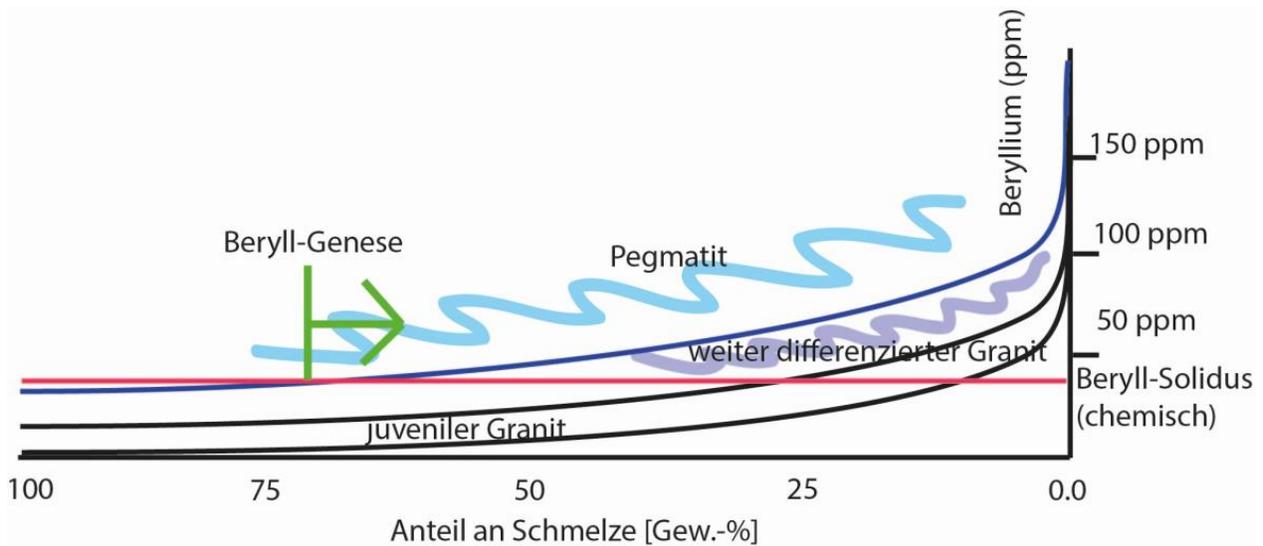


Abbildung 4: Eine Darstellung der Konzentration von Be in Granitischen Schmelzen (Ordinate) wenn 6 ppm Be als Startkonzentration vorhanden ist und eine Fraktionierung stattfindet. Bei einer 75%igen Kristallisation bleiben in pegmatitischer Schmelze 36 ppm Be übrig, welche zur Bildung von Beryll notwendig sind. Nach London, D. (2015)

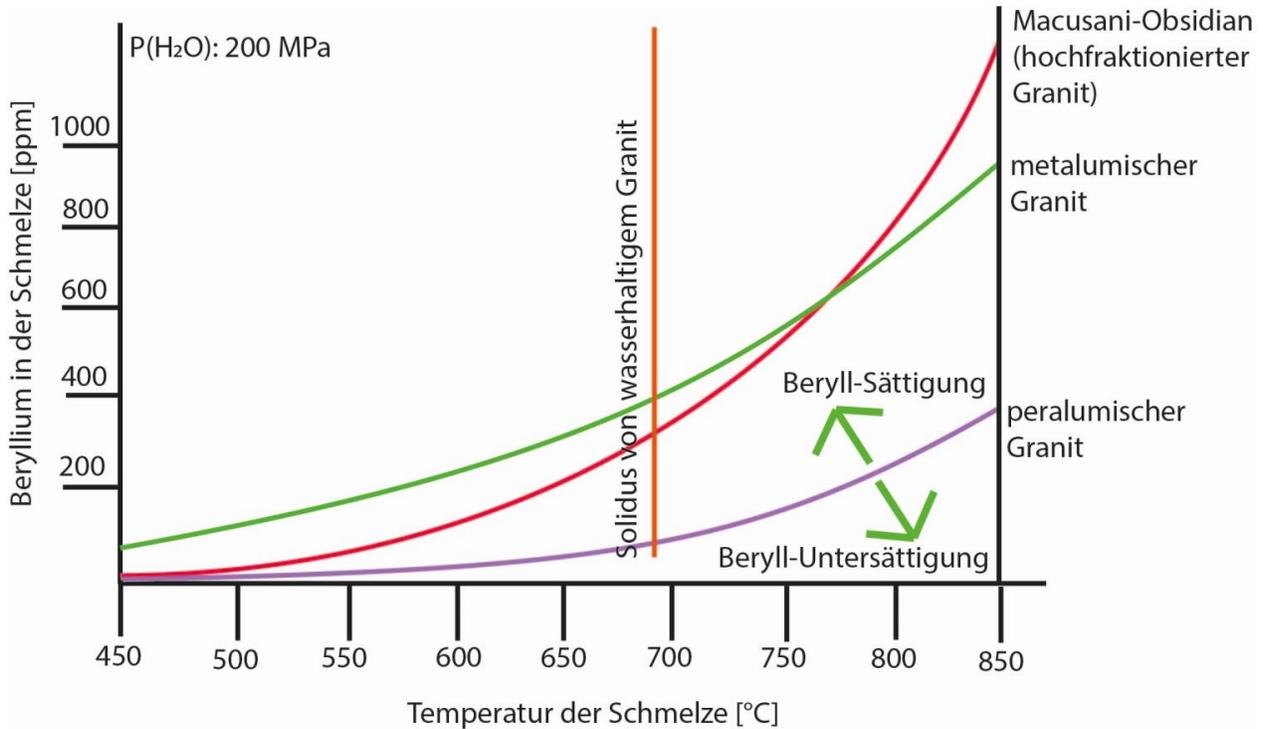


Abbildung 5: Löslichkeits-Sättigungs-Kurven für Beryll in pegmatitformenden Schmelzen aus Sicht unterschiedlicher chemischer Ausgangszusammensetzung und Temperatur. Die Daten sind aus Evensen et al. (1999) zwischen 600 und 800 Grad Celsius bei 200 MPa H₂O entnommen. Die Grafik interpoliert zu niedrigeren Temperaturen bei drei verschiedenen Startzusammensetzungen - Metalumisch, Peralumisch, Macusani Obsidian (welcher Li-reichen SEE-Pegmatiten ähnlich ist). Die Soliduskurve von Granit ist die orange Linie, somit ist die ungefähre Temperatur-Weite, bei der Pegmatite kristallisieren, erkennbar. In peralumischen Schmelzen werden demnach Berylle „schneller“ gebildet. Nach London, D. (2015)

Tabelle 8: Partitionskoeffizienten für Beryllium zwischen Mineralphase und granitischer Schmelze, nach Evensen & London (2003)

Mineral	Konzentration Be(Mineral) / Konzentration Be (Schmelze)
Quarz	0.24
Kali-Feldspat	0.3
Plagioklas (An 1-5 %)	0.1
Plagioklas (An 10 - 15 %)	0.6
Plagioklas (An 30 %)	1.3
Muskovit	1.35
Biotit	0.5

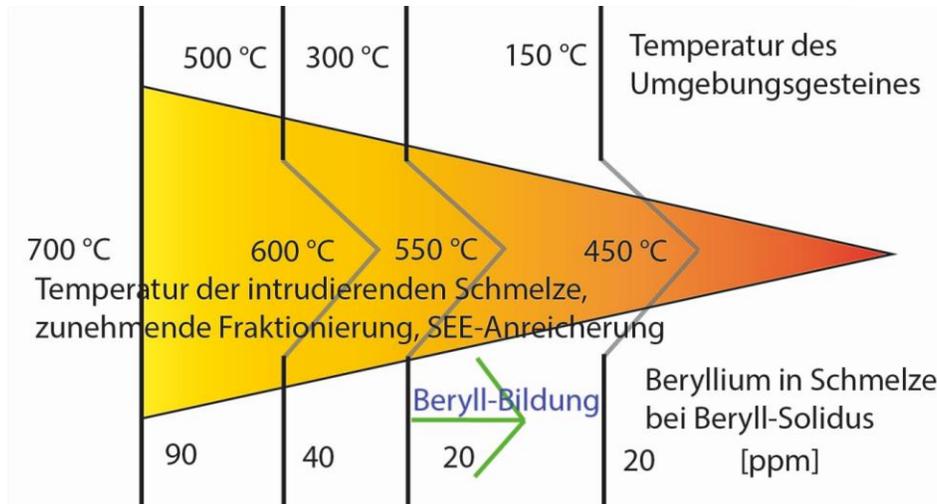


Abbildung 6: Vereinfachte Beschreibung der schrittweisen Bildung von Beryll in einem Granit-Pegmatit-System (rote Tönung). Dieses Mal aus Sicht „der Schmelze“: Eine Schmelze intrudiert in kälteres Nebengestein, kühlt ab, Beryllium wird in auskristallisierende Minerale inkorporiert, Be-Gehalt der Schmelze nimmt ab. Dies geschieht, bis bei einer Solidustemperatur, abhängig vom Be-Gehalt, in der Restschmelze das Mineral Beryll gebildet wird. Nach London, D. (2015).

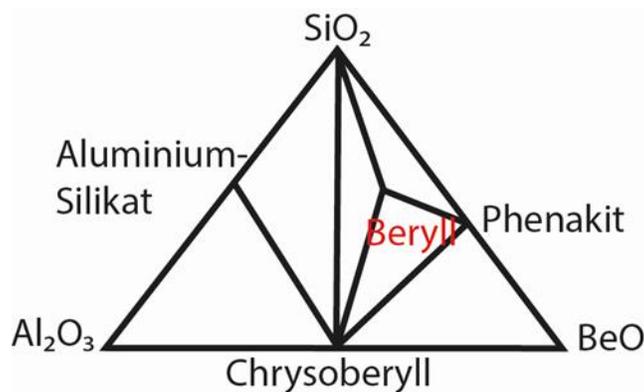


Abbildung 7: Phasengleichgewicht im System BeO-Al₂O₃-SiO₂ (+H₂O) bei 685-850 °C und 200 MPa. Burt, D. (1978) und Barton, M. (1986) erstellten die thermodynamischen Zusammenhänge der Minerale. Nach Evensen et al. (1999).

Magmatische Be-haltige Schmelzen sind peralumisch und lassen Chrysoberyll, Beryll und Quarz nebeneinander kristallisieren. Bei Rückreaktion von Chrysoberyll bleibt thermodynamisch am ehesten Beryll zurück (siehe Formel unten). Die Vergesellschaftung von Chrysoberyll, Beryll und Phenakit ist eher die Ausnahme in der Realität, hier aber für die Stabilitätsbetrachtung relevant.

Nach Evensen et al. (1999) ist folgende Phasenbeziehung im Pegmatit wahrscheinlich: Bei Rückreaktion von Chrysoberyll bleibt thermodynamisch am ehesten Beryll zurück.



Chrysoberyll + K-Feldspat + Quarz + Wasser = Beryll + Muskovit

Bisherige Untersuchungen

Bisherige für diese Arbeit relevante Untersuchungen an der Beryllgruppe sollen hier zusammenfassend dargestellt werden. Zudem müssen Ergebnisse aus verschiedenen Messbereichen und Messmethoden miteinander korreliert werden. Die bisherigen physikalischen und chemischen Untersuchungen wurden in den Kapiteln „Kristallstruktur“, „Kristallchemie“ und „Kanal-Ionen“ erläutert.

Standardgemmologische Werte von Beryll (entnommen aus dem gesamten Literaturverzeichnis):

- Lichtbrechung: 1,555 bis 1,590 (z.T. beschrieben bis 1,600)
- Spezifisches Gewicht: 2,55 – 2,95 g/cm³

Zudem sollen bisher untersuchte Korrelationen der Spurenelementchemie mit der Struktur des Berylls, Korrelationsanalysen bezüglich des Wassergehaltes einzelner Wasserschwingungen und dem Alkalienghalt sowie weiterer gemmologischer Charakteristika hier skizziert werden.

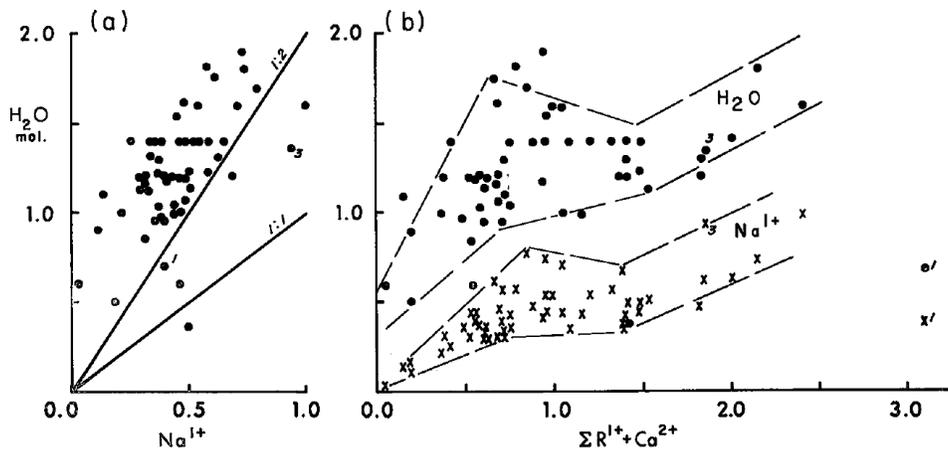


Abbildung 8: Grafiken aus Cerny & Hawthorne (1976) und darin ersichtlicher Literatur. Ersichtlich ist die Korrelation von Natrium gegen den Wassergehalt (links) sowie der Alkaliengehalt gegen den Wassergehalt (rechts). Die Grafiken zeigen eine positive Tendenz, die aufgetragenen Punkte markieren unterschiedliche Proben nicht dokumentierter Provenienzen. Auch die Arbeiten von Aurisicchio et al. (1994) und Viana et al. (2002 (B)) waren Pioniermessungen, welche positive Korrelationen von Alkalienghalt, Lichtbrechung und relativem Typ-II-Wassergehalt erbrachten.

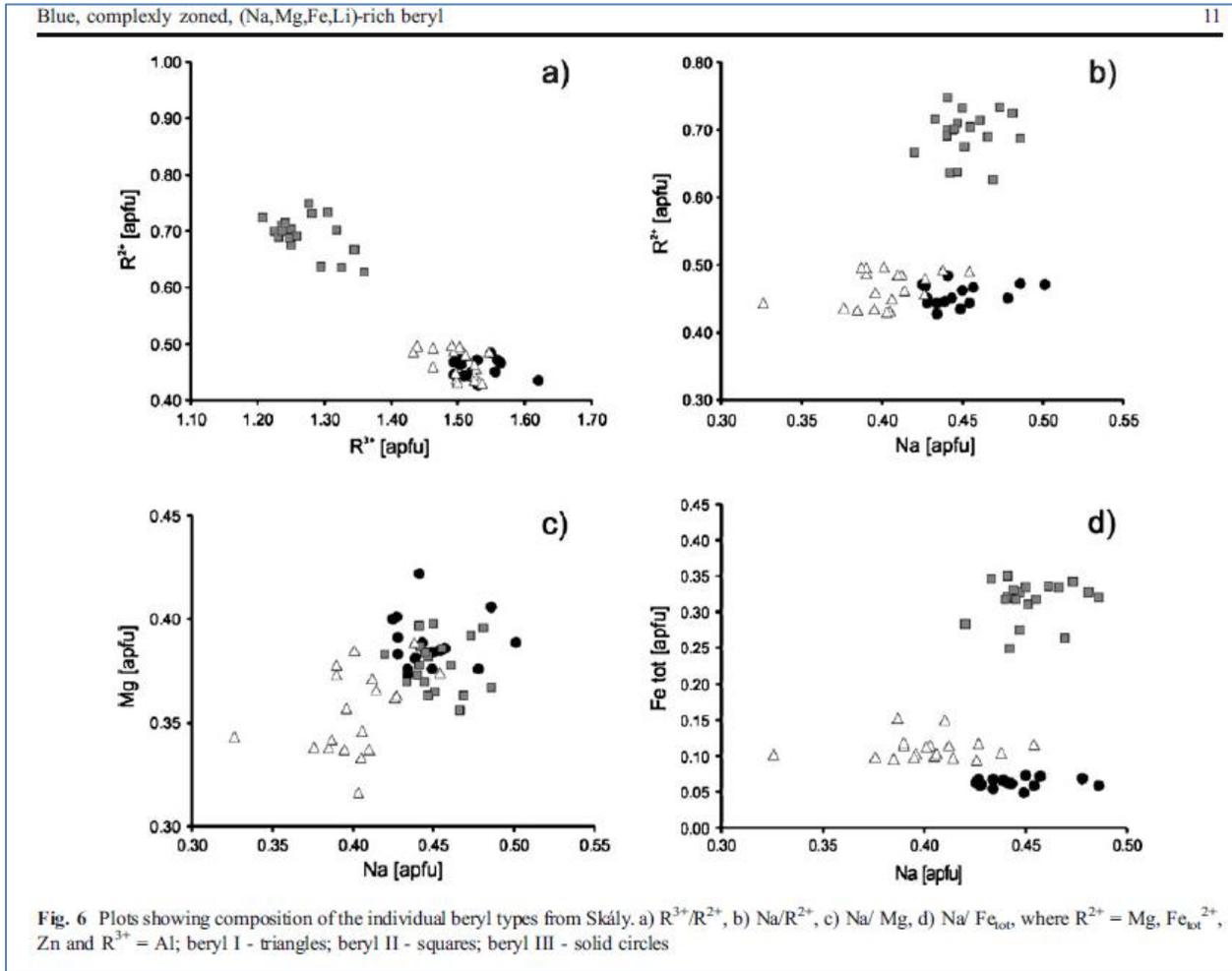


Abbildung 9: Grafiken aus Novak et al. (2011). Dargestellt sind die Verhältnisse von zweiwertigen und dreiwertigen Elementen pro Formeleinheit der jeweiligen Probe als Punkte, Dreiecke und Vierecke in den 2-D-Plots. Als Gesamtergebnis lässt sich ableiten, dass bei insgesamt drei Entnahmestellen (unterteilt in helle Dreiecke, dunkle Kreise, graue Vierecke) eine Unterteilung verschiedener Berylle je nach ihrer Entnahmestelle durch o.g. Plots, besonders durch Na/Fe möglich ist. Zu bedenken ist hierbei, dass alle Proben aus Skály/Rymarov, Tschechien, kommen.

Tabelle 9: Tabelle übernommen aus de Almeida et al. (1973). Sie beschreibt gemessene Korrelationen in Beryll, A-Achse bedeutet hierbei die Vergrößerung a_0 -Achse und C-Achse bedeutet hier die Vergrößerung der c_0 -Achse. Vergleiche mit Kapitel „Röntgenbeugung an Heliodoren“ und Tabelle 33.

Positive Korrelation	Negative Korrelation	Keine Korrelation
Alkalien gg C-Achse	Alkalien gg Be	Cs gg A&C-Achsen
Alkalien gg A-Achse	Mg gg Al	Na gg A&C-Achsen
Fe gegen A-Achse	Be gg C-Achse	Ca gg A&C-Achsen
Fe+Mn+Mg gg A-Achse	Al gg A-Achse	
Li gg C-Achse	Be gg Li	
Na gg C-Achse	Al gg Fe	
	Al gg (Fe+Mn+Mg)	

Da das Typ-II-Wassermolekül in den Kanälen mit benachbarten Alkali-Ionen verbunden ist (Wood & Nassau, 1968), kann die Korrelation folgen, dass mit steigendem oktaedrisch koordiniertem Fe^{2+} der Gehalt der Na-Atome im Kanal gestiegen sein muss, denn Na^{2+} wirkt im Kanal als Ausgleich, wenn Fe^{2+} für Al^{3+} oktaedrisch eingebaut wird. Eine andere Kompensation einwertiger Atome (Cs, K) ist auch möglich. Dies weiterhin erhärtet die Bandenzuordnung von 830 nm und 950 nm (E-Vektor parallel der C-Achse) zu dem oktaedrisch koordinierten Fe^{2+} in den Spektren von Fe-haltigen Beryllen (Taran & Rossman, 2001).

Bisher untersuchte spektroskopische Eigenschaften des Berylls

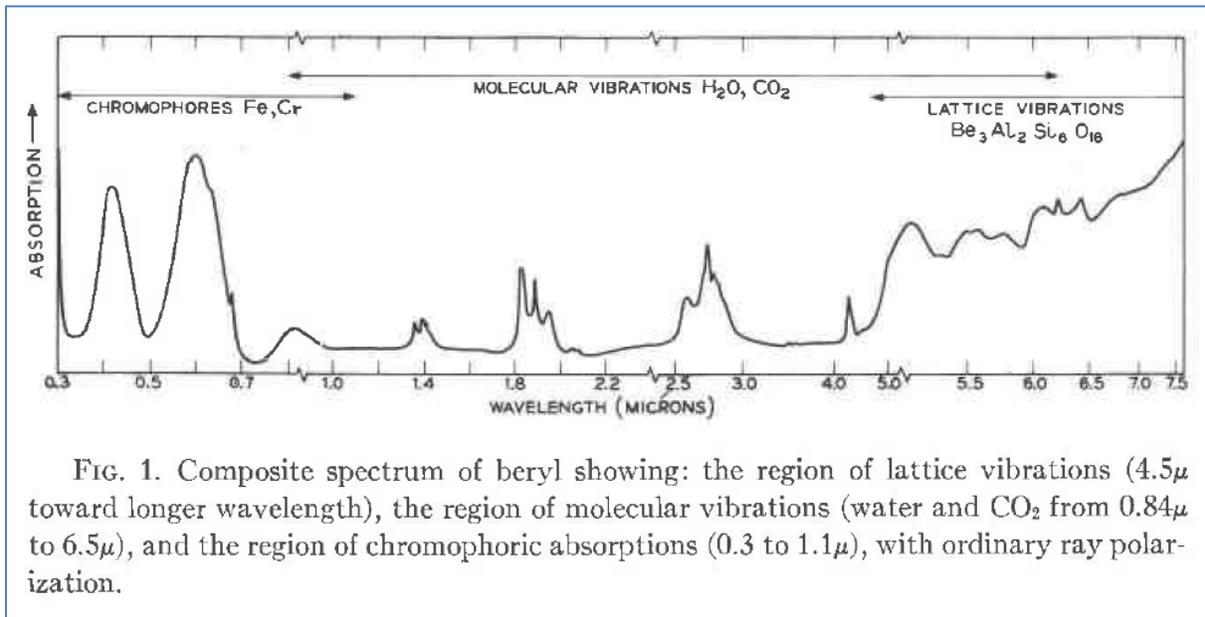


FIG. 1. Composite spectrum of beryl showing: the region of lattice vibrations (4.5μ toward longer wavelength), the region of molecular vibrations (water and CO_2 from 0.84μ to 6.5μ), and the region of chromophoric absorptions (0.3 to 1.1μ), with ordinary ray polarization.

Abbildung 10: Absorptionsspektrum aus Wood & Nassau (1968). Darin werden die typischen Absorptionen des Berylls über einen größeren energetischen Bereich, vom sichtbaren bis knapp an den fernen Infrarot-Bereich, dargestellt. Eine erweiterte Spektren -Auswertung, auf die sich Schwingungszuordnungen stützen, wurde von Lodzinski et al. (2005) vorgenommen. Eine grundlegende Betrachtung der Grundschwingungen und dazugehörige Faktorgruppenanalyse wurde von Hofmeister et al. (1987) erarbeitet.

Neben den im Kapitel „Kanal-Ionen“ beschriebenen Zuordnungen der Wasserbanden im nahen Infrarot-Bereich sowie im Kapitel „Farbursachen“ beschriebenen Zuordnungen im UV-VIS-Bereich weisen Goldman et al. (1978) die 820 nm Absorptionsbande und die 2100 nm Absorptionsbande im NIR-Bereich dem Fe^{2+} in Kanälen zu. Es wird spekuliert, dass einzelne Stickstoff-Atome in die Kanäle eingebracht werden könnten um als Qubit-Quantencomputer zu dienen (Mashkovtsev & Thomas, 2005).

Untersuchungen der im Kanal gebundenen Wassermoleküle

Das Infrarotspektrum (IR-Spektrum) stellt einen großen Informationsgehalt zur Verfügung, da Absorptionsbereiche verschiedener Wassermolekül-Schwingungen eingesehen werden. Aurisicchio et al. (1994) belegen einen Zusammenhang der Absorptionsintensität der Typ-II-Wassermolekül-Schwingungen mit ihrer Verschiebung des Absorptionsmaximums, ihrem „Shift“. Ergänzend sprechen Ergebnisse von Viana et al. (2002 (B)) für einen nicht ganz exakten Zusammenhang, nur eine Tendenz, welche auch von der Art der eingebauten Kanal-Ionen abhängt. Frühere Messungen von Mathew et al. (1997), in denen quantitative chemische Analysen (gemessen mit Elektronenstrahlmikrosonde) von alkaliarmen Beryllen in Zusammenhang mit steigenden Typ-II-Wasserabsorptionsbanden und einem „Shift“ gesetzt wurden, müssen in Frage gestellt werden, da sie nicht polarisiert durchgeführt wurden. Wood & Nassau (1967) hatten vorher einen Zusammenhang zwischen Alkali-Elementen und Typ-II-Wasser vermutet, da jene im Kanal mit Wasser interagieren (siehe Kapitel „Kristallchemie“). Manier-Glavinaz et al. (1989) beschrieben das Auslaugen von Beryll und die resultierenden Veränderungen in dessen Struktur-Elementen sowie im IR-Spektrum. Die Gitterkonstanten und die Bindungslängen der Ringketten (Si-O) nehmen bei Wasserabgabe ab. Ebenso erfassten sie einen positiven Zusammenhang zwischen der Menge eingebauter Wasserstoff-Ionen und dem Verhältnis von Li und Na gegenüber Cs in wenigen natürlichen Beryll-Proben unterschiedlicher Herkunft. Daran knüpft direkt eine weitergehende, aktuelle Fragestellung an: Ist Beryll als geologisches Hygrometer einer pegmatitischen Bildungsphase nutzbar? Arbeiten von Aines & Rossman (1984) legen dar, dass molekulares Wasser sich bei geringem bis mittlerem Alkaligehalt unbestimmt im Kanal verhält und ab ca. 400°C teilweise in „unstrukturierte“ Koordinationen und Ausrichtungen übergehen kann, wobei die Wassermoleküle andere Kanal-Ionen heraus-„drücken“. Dies würde eine über Kanal-Ionen abgeleitete Interpretation als Hygrometer erschweren. Im Gegensatz dazu verhält sich Kohlenstoffdioxid, welches im Beryll-Kanal eingeregelt ist, nicht derart temperaturabhängig was seine Bindungen angeht. Aines & Rossman (1984) beschreiben die Temperaturabhängigkeit der Verhältnisse der Wasserbanden (Typ-I & II) bis 700°C. Darin ist ersichtlich, dass bei leicht schwankender Raumtemperatur die Spektren keiner relevanten Änderung unterworfen sind. Die geometrische Struktur des Wassermoleküls im Beryll-Kanal ist streng definiert: Der O-H Bindungsabstand ist 9.49 nm groß und der H-O-H Bindungswinkel beträgt 106.9°. Der H-H Vektor ist um 4° von der [001]-Richtung (C-Achse) verkippt. Die Wasseratome sind in 6 x 2 äquivalenten strukturellen Positionen gesetzt, über und jeweils unter der Sauerstoff-Position (Gatta et al., 2006). In alkalireichen Beryllen verkippt sich, wie eingangs beschrieben, die H-H-Ebene senkrecht zur [001]-Richtung (C-Achse). Sollte der Wassergehalt im Beryll-Kanal steigen, teilen sich Typ-II-Wassermoleküle mit einem weiteren Typ-II-Wassermolekül ein Alkali-Atom, der Platz wird entsprechend effektiver, thermodynamisch günstiger genutzt (Fukuda & Shinoda, 2008) (siehe Kapitel „Kanal-Ionen“). Charoy et al. (1996) sowie Fukuda & Shinoda (2008) zeigen, dass die ν_3 – Schwingungen des Wassers vom Typ-I mithilfe eines Absorptionskoeffizienten zur Berechnung des Wassergehaltes nutzbar seien: Intensität der Absorption $\nu_3 = 197 \times \text{Konzentration [mol/L]} \times \text{Dicke [cm]}$. Hingegen ist der Absorptionskoeffizient der Typ-II-Schwingungen unbekannt und unorientiertes Wasser ist nicht berücksichtigt. Die Koeffizienten von OH-Schwingungen innerhalb des Beryll-Kanals sind frequenzabhängig, daher sind einzelne Bereiche des Wassermoleküls nicht identisch anzuregen (Vry et al. 1990, Charoy et al. 1996 und Libowitzky & Rossman, 1997).

Für diese Problematik haben die Autoren Viana et al. (2002 (B)) die ν_3 -Schwingung des Typ-I-Wassers gegen die ν_3 -Schwingung des Typ-II-Wassers aufgetragen und mit thermogravimetrischer Analyse den Gesamtwassergehalt einberechnet (insgesamt acht Proben aus Brasilien). Dabei kamen sie zu dem Schluss, dass OH-Gruppen mit den Sauerstoffen der Ringtetraeder interagieren und keine eindeutige Korrelationsbeschreibung zulassen. Ab höheren Alkaligehalten herrscht eine negative Korrelation der Bande bei 1175-1200 nm (Strukturschwingung) und der Typ-II-Wasser-Banden. Es wird in dieser Arbeit daher nicht versucht, den Gehalt des Wassers aus den angegebenen Methoden zu berechnen.

In dieser Arbeit werden die Oberschwingungen der oben und im Kapitel „Kanal-Ionen“ genannten IR-aktiven Schwingungen des Wassers betrachtet und zwar im Bereich von 1300 bis 2200 nm.

Material und Methoden

Probenmaterial

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 68 Berylle gemmologisch sowie chemisch untersucht, 60 von ihnen zusätzlich spurenelementchemisch sowie spektroskopisch. Es folgt eine Liste von Herkunftsländern und Probenbezeichnungen. Die Datenmenge ist zu groß, um sie auf den Seiten dieser Arbeit komplett darzustellen, daher sei auf die beiliegende CD verwiesen, auf der sämtliche Daten verfügbar sind. In den Kapiteln der Auswertung werden alle Daten mit berücksichtigt.

Tabelle 10: Probenmaterial, nach Herkunft sortiert, Probenbezeichnungs-Kürzel

Mosambik
Aquamarin, Mosambik, z23
Aquamarin, Mosambik, z4
Aquamarin, Mosambik, z5
Aquamarin, Mosambik, zweifelhafte Herkunft, z8
Heliodor, Mosambik, PWK, z18
Aquamarin, Mosambik, PWK, z19
Aquamarin, Mosambik, 9b
Aquamarin, Mosambik, 2a
Aquamarin, Mosambik, Monopo, 2b
Aquamarin, Mosambik, 3a
Beryll, Mosambik, 4b
Aquamarin, Mosambik, D7
Schwarzer Beryll, Mosambik, D3
Namibia
Aquamarin, Namibia, Erongo, Karibib-Stadt, z24
Beryll, Namibia, Erongo, z32
Aqua Hohenstein, Z-1
Aquamarin, Namibia, 5c
Aquamarin, Namibia, 7b
Nigeria
Aqua, Nigeria, HB, z31
Aquamarin, Nigeria, 7a
Aquamarin, Nigeria, z22
Heliodor, Simbabwe, z28
Beryll, gelb, Simbabwe, z15

Fortsetzung der Tabelle 10 - Nigeria
Aquamarin, Simbabwe, z17
Aquamarin, Simbabwe, z20
Aquamarin, Simbabwe, 6b
Madagaskar
Morganit, Madagaskar, z35
Aquamarin, Madagaskar, Morijao, 10a
Aquamarin, Madagaskar, Neue Mine 2013, 1a
Heliodor, Madagaskar, D2
Sambia
Aquamarin, Sambia, z21
Aquamarin, Sambia, Koroi, 5a
Aquamarin, Sambia, 4d
Äthiopien
Aquamarin, 9a
Vietnam
Heliodor, z7
Aquamarin, Txiuan, D1
Unbekannte Herkunft
Cs-Beryll, blaugrün, z26,
Cs-Beryll, rot, D9
Indien
Aquamarin, Orissa, z27
Brasilien
Aquamarin, Minas Gerais, Lorra do Tatu, z25
Aquamarin, Santa Maria, Ponte da Rail, z30
Aquamarin, Espirito Santo, z36
Aquamarin, Santa Maria, Itabira, z37
Aquamarin, Rio Grande do Norte, Brasilien, z3
Aquamarin, Rio Grande do Norte, Brasilien, z6
Goshenit, Brasilien, Orejon, z9
Morganit, Brasilien, unbehandelt z10
Aquamarin, Santa Maria, Brasilien, Jatoba-Mine, z11
Aquamarin, Brasilien/Minas Gerais, Novo Oriente De Minas, 2c
Beryll, Brasilien, Sao Jose de Safiras, 3b

Fortsetzung der Tabelle 10 - Brasilien
Aquamarin, Brasilien, Itabira, Santa Maria, 1b
Aquamarin, Brasilien, Minas Gerais, Lerro de Tatu, 4a
Morganit, Lerro de Paulo, Governador Valadarez, Brasilien, 4c
Aquamarin, Minas Gerais, Brasilien, D4
Aquamarin, Aracuai, Minas Gerais, Brasilien, D5
Aquamarin, Catuji Tres Barras, Minas Gerais, Brasilien, D8
Afghanistan
Morganit, Afghanistan, z29
Heliodor, Afghanistan, z2
Aquamarin, Afghanistan, z12
Beryll, gelb, bestrahlt, Pak/Afgh, z13
unbekannter Beryll (Afghanistan?), z14
Beryll, gelb, bestrahlt, Pakistan, z16
Aquamarin Afghanistan, 8a
Aquamarin Pakistan, Nagar-Tal, 6a
Morganit, Afghanistan, 11a
USA
Aquamarin, Kalifornien, Ocean View, z33
Aquamarin, Oregon, USA, 5b
Russland
Beryll, Russland, z34

Theoretischer Hintergrund der instrumentellen Analytik

Standardgemmologische Untersuchungen und Orientierung

Es wurden Lichtbrechung, Doppelbrechung, Dichte, kristallographische Orientierung, Pleochroismus und die Einschlussbilder der Berylle untersucht.

Als Messinstrument der Lichtbrechungsindizes diente ein Refraktometer mit Bleiglas-Auflagefläche unter Benutzung einer Refraktometerflüssigkeit mit einem Lichtbrechungsindex von 1,79. Vor der Messreihe wurde die Genauigkeit des Refraktometers mit einem Eichplättchen ($n = 1,570$) untersucht. Die Genauigkeit der Ablesung liegt bei $\pm 0,002$.

Orientierungen der Proben für polarisierte Messungen im UV-VIS sowie NIR-Bereich wurden mit einem gemmologischen Standardpolariskop und einer konoskopischen Linse durchgeführt. Die Genauigkeit ist in diesem Falle ausreichend, da das optische Achsenkreuz visuell bei transparenten Proben gut zu erkennen ist, senkrecht dazu die zu messende Fläche aufpoliert werden kann und unter dem Polariskop liegend gedreht einen maximalen Hell-Dunkel-Unterschied erzeugt.

Mikroskopische Betrachtung des Pleochroismus wurde mit einem Binokular (Sattler-Typ) und Polarisationsfilter durchgeführt.

Einschlussbilder wurden mit einem gemmologischen Immersionsmikroskop (Zeiss-Stemi-2000-Optik) untersucht, welches eine Vergrößerung bis 40x besitzt.

Die Dichtemessungen wurden mit einem hydrostatischen Aufsatz in einer Waage (Mettler-Toledo ME-104) in Wasser und Luft bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Genauigkeit der Dichtewägung liegt aufgrund von Temperaturschwankungen und Messungenauigkeiten bei $\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$. Zur Verbesserung der Statistik wurden alle Proben hintereinander gemessen.

Beobachtungen siehe Kapitel „Standardgemmologische Untersuchungen“.

Elektronenstrahlmikrosonde (EMS)

Zielsetzung:

Für eine spätere Messung der Spurenelemente muss durch diese Voruntersuchung ein interner Standard, Silizium, gemessen werden. Silizium wird als nahezu gleichverteilt in den vorliegenden Beryll-Proben angenommen und dient zur Kalibrierung von Ungleichmäßigkeiten des Messstrahls der ICP-MS. Ebenso liegen für Messungen mit der EMS Standards vor, deren Konzentrationen einiger Elemente nahe an denen der gemessenen Proben liegen, sodass die quantitative chemische Analyse der Elemente Cs, Na, K, Cr und Rb vergleichsweise genauer ist. Für vergleichende Korrelationsuntersuchungen aller betrachteten Spurenelemente werden im Fortlauf dennoch die ICP-MS-Werte verwertet (Kapitel „Auswertung – Computergestützte Korrelationsbetrachtung und Provenienzbestimmung“), da dabei die Konzentrationen aller messbaren Spurenelemente unter gleichen Bedingungen gemessen werden.

Durchführung:

Die Proben wurden orientiert geschliffen, sodass ihre C-Achse parallel zu der zu messenden Oberfläche liegt. Anschließend wurden sie mit einem Kunstharz-Epoxid in einen Plastikhalter eingegossen und erhärtet. Die Proben-Tabletten wurden anschließend auf einer Stahlscheibe mit Diamantpulver und synthetischer Seide maschinell poliert und zwar auf ihren orientierten Flächen, welche parallel der C-Achse liegen und für weitere analytische Messungen später genutzt werden können. Die Oberfläche der Probe muss für alle folgenden Messungen sehr gut poliert sein. Dies hat mehrere Gründe. Der anregende Elektronenstrom benötigt eine konstante Fokussierung für eine reproduzierbare Messung. Sollten noch „Hügel und Täler“ auf der Oberfläche vorhanden sein, können durch abgelenkte zurückgestreute Elektronen (BSE) und erzeugte Sekundärelektronen (SE) Wechselwirkungen mit anderen Bereichen eintreten und die Intensität verfälschen. Mit Aceton wurde die Oberfläche von Schmutzpartikeln gereinigt. Die Oberfläche der Probe muss zudem elektrisch leitfähig gemacht werden, um absorbierte Elektronen als Probenstrom abzuleiten. BSE und SE werden davon nicht beeinflusst, da deren Entstehungsprozesse auf bzw. in der Probe stattfinden und ihre Energie ausreicht, die Probe zu verlassen. Die Bedampfungsschicht sollte daher nicht zu dick sein und abhängig von der Anregungsenergie gewählt werden. Sollte die Probe nicht gut leitfähig sein, bilden sich elektrische Spannungsgefälle auf der Oberfläche und es wäre nur ein elektrisches Rauschen messbar. Um die Probe leitfähig zu machen, wurde sie nach der Endpolitur mit einer 23 nm dicken Kohlenstoffschicht bedampft. Dazu wurde mit einem Graphitstäbchen in einem Hochspannungsfeld Kohlenstoffdampf erzeugt, der sich auf die Probe niederlegte. Anschließend wurde die Probe mit Klebeband auf einen Edelstahl-Träger fixiert, eine Leitbrücke mit Kupferblech hergestellt und dies in die Probenkammer auf einen Sockel überführt. Für die quantitative chemische Analyse wurde eine Mikrosonde des Typs Jeol JXA-8200 im wellenlängendispersiven Modus (WDX) genutzt. Die Detektoren waren ein Xe-Gas-Detektor und ein Pentaerythritol (PET)-Kristall. Die Anregungsspannung betrug 15 kV, die Strahlintensität betrug 12 nA, der Strahldurchmesser war 10µm. Für die Untersuchung der Berylle nutzte man das modifizierte Programm „Beryll-Mainz“, in dem als Standards Albit (Na), Pollucit (Cs), Diopsid (Ca, Mg), künstliches Glas (Rb), Sillimanit (Al, Si), Eskolait (Cr), Orthoklas (K), Perovskit (Mn, Ti) und Eisonoxid (Fe) genutzt wurden. 68 Proben wurden mit der EMS gemessen.

Der analytische Fehler wurde mit 4 % angenommen, ausgehend von der abweichenden Konzentration in den Standards (s.o.) sowie fehlender Beryll-Standards, die zur Eichung gedient hätten. Es wurden statistisch verteilt 10 Messpunkte pro Probe gemessen, um einen gesamtchemischen Überblick zu erhalten. Für die Line-Messungen in Kapitel „Chemische Zonierung“ wurden die Messpunkte in einer Linie angesetzt.

Beobachtungen siehe Kapitel „Spurenelementchemische Analytik mit der Elektronenstrahlmikrosonde“

Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)

Zielsetzung:

Mit dem ICP-Massenspektrometer (Agilent 7500c Quadrupol-ICP-MS) sollen Spurenelemente in den Proben gemessen werden. Da das Beryllium mit der Elektronenstrahlmikrosonde nicht erfasst werden konnte und in den hier genutzten Standards SRM610 und SRM612 viel zu geringe Konzentrationen des Berylliums vorliegen im Vergleich zu den Beryll-Proben (ca. 120 fach), wird dieses wichtige Element hier nicht betrachtet werden können und fehlt bei der Berücksichtigung der Struktur und Einbausystematik. Die Messung der Spurenelemente besitzt für die o.g. Elemente eine nicht so hohe Auflösung (Ähnlichkeit zum Standard), dennoch besitzt die Gesamtanalyse, gerade der Alkalien, eine höhere Güte durch konsekutives und simultanes Messen des Standards und aller Spurenelemente.

Durchführung:

Die zu messenden Berylle wurden, wie oben im Abschnitt „Elektronenstrahlmikrosonde“ erläutert, in den Probenplatten eingebettet gemessen, es wurde lediglich die Bedampfungsschicht abgetragen, dann für 10 Minuten im Ultraschallbad gereinigt und mit Ethanol und Aceton von Schmutzresten gesäubert. Für die Überführung in die LA-ICP-MS-Anlage NWR 193 (ESI New Wave) (Laser 193nm) Agilent 7500 wurden die Proben in einen Probenhalter eingesetzt. Dabei war auf eine ebene Höhe der zu messenden Probenoberflächen zu achten, damit sie in möglichst gleichem Fokus des Ablationslasers bewegbar blieben, um eine gleiche Abtragung zu gewährleisten. Der Fokus des Lasers lag nah unter dem transparenten Fenster, das Probenkammer und Laserobjektiv voneinander trennte. Es erwies sich als hilfreich, Objektträger zu stapeln und zu fixieren, sodass möglichst viele Proben und zwei Standards zusammen im Probenträger Platz fanden und eine ähnliche Höhe erreichten. Als externe Standards wurden NIST (National Institute of Standards and Technology) SRM 610 und NIST SRM 612 genutzt. Die Standards wurden nach dem Gesichtspunkt ausgewählt, dass sie eine annähernd gleiche Konzentration von Spurenelementen besaßen, welche in den Beryll-Proben gemessen werden sollen. Es ist besser reproduzierbar, Probenkonzentrationen zu messen, die unter der Standardkonzentration liegen, als darüber. Ein Standard, dessen Spurenelementgehalt an den der Probe heranreicht, ist am geeignetsten. Mit akzeptabler Genauigkeit (Messfehler unter 5%) konnten mit der ICP-MS folgende Elemente in 60 Proben untersucht werden: Li, Na, Mg, K, Ca, Sc, Ti, Ga, Rb, Cs, Zn - Interner Standard: Si. Be konnte aufgrund fehlender Standards nicht mitgemessen werden. Es wurden pro Probe 10 Messpunkte angefahren und dokumentiert.

Dadurch, dass zwei Messtage hintereinander mit zwei Einschleusungen von jeweils 30 Proben und zwei Standards genutzt wurden, konnten alle Proben unter nahezu gleichen Bedingungen gemessen werden. Ein ArF-Laser mit einer Wellenlänge von 193 nm löste Partikel aus der Probe, die über die „ablation-cup“ (Partikelfänger) in einem Helium-Gasstrom abgeführt wurden. Die Energie des Lasers betrug $5,56 \text{ mJoule/cm}^2$, das einer Stromstrahlintensität von $1,12 \text{ GW}$ entspricht. Das Auftrittsfeld des Lasers (Größe des hinterlassenen Kraters einer Messung auf der Probe) hatte einen Durchmesser von $75 \text{ }\mu\text{m}$. Der Laserstrahl wurde durch eine Kamtblende auf 10 Hz Intervallfrequenz gepulst, um nur feste Partikel ohne Schmelzbildung aus der Probe zu lösen. Dem Partikel-He-Strom wurde Argon beigemischt, um die Ionisierungstemperatur des Gasgemisches zu erniedrigen.

Zuerst wurden drei Messpunkte auf jedem der zwei externen Standards gemessen. Dann wurden 10 Punktmessungen an einer Probe durchgeführt, kontrolliert von innen nach außen. Anschließend wurden an Standard NIST SRM 612 erneut drei Punkte gemessen, um über die Abweichungen zu den anfänglichen Messungen an Standard NIST SRM 612 einen Abwichtungstrend über die gesamte Messreihe hinweg zu korrelieren („Driftkorrektur“). Mithilfe externer Standards wird die „mass bias“, die unterschiedliche Sensitivität des Detektors für verschieden schwere Elemente, eliminiert. Durch Korrelation gemessener Intensitäten (Counts) gegen bekannte Konzentrationen der Elemente in den Standards (Verwendung der Literaturwerte aus der „GeoReM“-Datenbank des MPI Mainz, Stand 01.04.2012) wird der „Relative Sensitivity Factor“ (RSF) ermittelt und geht als Korrekturfaktor der „mass bias“ in die Berechnung der Elementgehalte der Probe ein. Durch das Messen von zwei bekannten Standards vor den Messungen der Proben, sowie dem abschließenden Messen eines Standards zu Ende der Messreihe wird der RSF genauer. Als interner Standard wurde, wie beschrieben, Silizium genutzt. Unter der Annahme, dass der interne Standard in der Probe homogen verteilt sei und durch eine feste Vorgabe einer Konzentration von Silizium in der Probe aus den vorherigen EMS-Ergebnissen, kann über die Normierung der Countraten (Messintensitäten) nach Silizium eine quantitative Analyse der untersuchten Elemente erfolgen. Mit den externen Standards wird somit die Countrate einer Konzentration zugeordnet und mit dem internen Standard die Countrate relativiert.

Die Exposition eines Messpunktes zum Laser dauerte 80 Sekunden in einer einzelnen Punktmessung. Bei den Punktmessungen wurde vor und nach der Ablation der Laser mit einer Blende für 30 Sekunden abgeblockt und der reine Gasstrom gemessen. Schwankungen wirken sich auf die gemessene mittlere Konzentration aus und wurden korrigiert. Es wurde ein verhältnismäßig großer Datensatz aus den einzelnen Punktmessungen erhalten. Zur Auswertung der Ergebnisse wurde das kommerzielle Computerprogramm GLITTER© (Macquarie University, Sydney, Australien) verwendet. Die Konzentration des Siliziumoxides und somit des davon abhängigen internen Si in jeder Probe wurde nach vorhergehenden EMS-Messungen der rechnerischen Auswertung vorgegeben (um 32 Gew.-%, entsprechend 64 Gew.-% SiO₂). Intensitäten gemessener Isotope wurden auf das jeweilige Element und dessen Gesamtintensität zurückgerechnet und auf den internen Standard ²⁸Si normiert. Anschließend ließen sich über die bekannten Konzentrationen der externen Standards absolute Konzentrationsangaben der gemessenen Elemente ableiten. Für die Betrachtung des analytischen Fehlers der Messungen sei auf (Jacob, 2006) verwiesen. Instrumentell bedingte Ungenauigkeiten in den Konzentrationsbestimmungen der NIST SRM 610- und 612-Standards, sowie bei den Probenmessungen, als auch ein verhältnismäßig kleiner statistischer Fehler durch eine recht homogene Siliziumisotopenmatrix (erkennbar an geringer Si-Massenschwankung unterschiedlicher Messpunkte) lassen den analytischen Fehler auf unter 5% fallen.

Beobachtungen siehe Kapitel „Spurenelementanalytik mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)“

Röntgenbeugung

Zielsetzung:

Anhand zu Pulver im Achatmörser zerkleinerter Kristallite lässt sich mit der Röntgenbeugung nach dem Gesetz von Bragg sowie weiterer computergestützter Verfeinerung die Größe der Elementarzelle sowie annähernd die Achsenlängen dieser berechnen.

Durchführung

Die Proben wurden für 15 Minuten im Ultraschallbad gereinigt. Proben müssen für die Pulveraufnahme sehr fein gemahlen sein und „an den Fingern kleben bleiben“. Das wirkt unerwünschten Interferenzeffekten entgegen und steigert die Genauigkeit, indem die Reflexe der konstruktiven Interferenzen schmaler werden. Das Probenpulver jeder Probe wurde auf je einen Probenträger überführt und glattgestrichen. Die messbare Pulverfläche beträgt ungefähr 2 cm^2 .

Für die Pulveraufnahme wurde ein 2-Kreis-Goniometer des Types „Seifert xrd 3000 TT“ benutzt. Folgende Skizze verdeutlicht die Messanordnung:

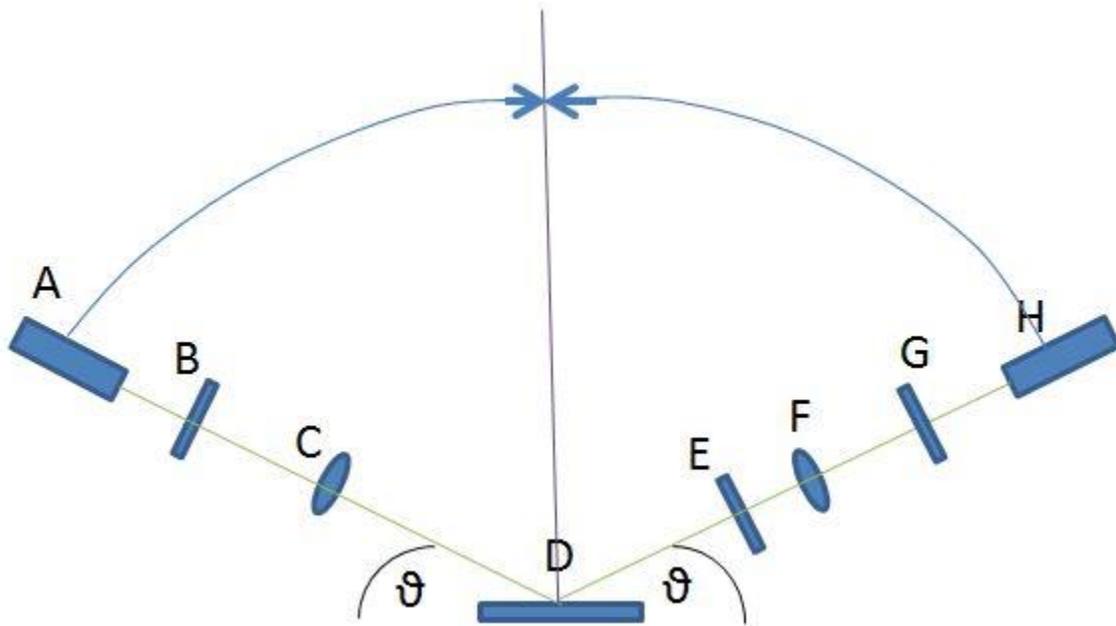


Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines 2-Kreis-Goniometers mit Strahlengang und Komponenten von A-H (s. S. 69))

Diese Bauweise lässt zu, dass sich Röntgenröhre und Detektor in gleichem Winkel Theta fortbewegen und ein Reflex für jeweils eine 2-Theta-Position gemessen werden kann, ohne die Probe zu bewegen. Es wird der Winkel zwischen Probenoberfläche und Röntgenröhre (A) bei dieser Anordnung auch als Omega bezeichnet. Zwei sog. Sollerblöcke (B+E) bestehen aus parallelen Metallplättchen und blocken divergierende Röntgenstrahlung ab und lassen parallele Strahlenbündel durch, wirken also ähnlich wie ein Kollimator. Der automatische Divergenzschlitz (ADS) (C) fokussiert die Strahlung für jede Winkelposition neu, um eine gleichbleibende Auftretsbreite zu bewirken. Der Strahl wird an der Pulverprobe (D) an statistisch vielen, ungerichteten Kristallitoberflächen gebeugt. Hinter dem zweiten Sollerblock (E) befindet sich die Messkreisblende (F) mit einer Schlitzweite von 0,3 mm. Durch diese beiden Bauteile wird die gebeugte Röntgenstrahlung zu einem parallelen Strahlenbündel ohne störende divergierende Strahlung reduziert. Diese trifft auf einen Graphitmonochromator (G), um für den Detektor (H) Strahlung einer messbaren Frequenz, die etwas abgeschwächer als die Erregerfrequenz ist, hindurchzulassen. Der Detektor (H) besteht aus einem Szintillationszähler und CCD-Chip. Der Abstand von der Röhre (A) und Detektor (H) bis zur Probe beträgt 275 mm, dies entspricht dem Radius des Messkreises.

Die Probenträger wurden auf einen Probenrevolver aufgesetzt. Magnete hielten die Träger fest. Der Probenrevolver ist motorisiert und die Anlage in Betrieb von außen mit einem Rechner ansteuerbar. Mit dem Programm „Rayflex – ScanX“ wurden gleiche Messparameter für jede Probe eingestellt. Es wurde eine Kupferanode zur Generierung von Kupfer-K α -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,5406 Å genutzt. Die Beschleunigungsspannung beträgt 40 kV, der Kathodenstrom 30 mA. Der Messbereich liegt zwischen 15° und 75° des 2-Theta-Winkels, entsprechend 7,5° und 37,5° jeweils der Röhre und Detektor zur Probenebene hin. Die Aufstrahlbreite des Strahles auf die Probe betrug 10mm. Die Schrittweite betrug 0,03° (0,015° Omega + 0,015° Theta) und die Messzeit bei jeder Winkeleinstellung 2 Sekunden. Theoretisch dauerte eine Messung demnach 66 Minuten.

Beobachtungen siehe Kapitel „Röntgenbeugung an Heliodoren“

Untersuchungen im UV-VIS-Bereich

Zielsetzung:

Mit den Untersuchungen im ultravioletten und sichtbaren (UV-VIS) Bereich werden Absorptionsmaxima und einhergehend Farbensachen, Pleochroismus und Koordinations- wie z.T. auch Bindungsverhältnisse untersucht. Unterschiede der einzelnen Proben aller Farben untereinander sollen verglichen und mit einem computergestützten Farbprogramm die pleochroitischen Eigenschaften dargestellt werden. Ebenso vergleichen diese Untersuchungen naturfarbene Heliodore und Morganite mit ihren bestrahlten Gegenständen. Aquamarine intensivblauer Farbe aus Brasilien und Mosambik sollen im UV-VIS-Bereich miteinander verglichen werden, um Daten für eine mögliche Unterscheidung zu liefern.

Durchführung:

In der vorliegenden Arbeit wird ein Lambda 750-UV-VIS-NIR-Spektrometer (Perkin Elmer) verwendet, mit dem man kontinuierlich vom UV-Bereich bis in den nahen Infrarotbereich die Absorption messen kann (für unsere Messungen bis 2500 nm). Die Absorptionswerte wurden für die Auswertung auf ihren Absorptionskoeffizienten normiert (durch die Probendicke dividiert). Es wurden mithilfe eines Polarisators polarisierte Messungen senkrecht und parallel der C-Achse durchgeführt. Wenn der E-Vektor (Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtstrahls) senkrecht zur C-Achse liegt, wird dies ϵ -Polarisation genannt und wenn der E-Vektor parallel zur C-Achse liegt, ist dies die π -Polarisation (Platonov et al., 1989). Dadurch können orientiert anzuregende Schwingungen unterschieden werden, siehe Kapitel „Kanallonen“. Der Probenstrahl wurde durch eine selbstgebaute, absorbierende, nicht reflektierende Blende mit einem Loch von 1 mm Durchmesser geführt.

Im Folgenden werden unter ϵ -Polarisation gemessene Spektren ϵ -Spektren genannt und solche unter π -Polarisation gemessenen als π -Spektren bezeichnet!

Kolorimetrische Auswertungen der UV-VIS-Spektren wurden mit dem Programm „Color Master Viewer – Lambda 365“ Version 4.00 beta von Perkin Elmer durchgeführt:

<https://www.laboratory-equipment.com/product/5102-54>

Beobachtungen siehe Kapitel „UV-VIS-Spektroskopie“

Untersuchungen im nahen Infrarotbereich

Zielsetzung:

Wie im Kapitel „Kanal-Ionen“ erläutert, ist es möglich, im Messbereich des nahen Infrarotes die Orientierung der Wassermoleküle, ihr jeweiliges umgebungsbedingtes Absorptionsverhalten sowie Schwingungen, die mit Kanal-Ionen (Na, Cs) zusammenhängen, näher zu untersuchen.

Durchführung:

Analog der oben (UV-VIS-Bereich) beschriebenen Messgeometrie sind die Proben im NIR-Bereich kohärent zusätzlich polarisiert gemessen worden. Eine Messzeit betrug ca. 10 Minuten. Es wurden zusätzlich von zwei Aquamarin-Proben in 10° Schritten des E-Vektors von senkrecht nach parallel der optischen Achse polarisierte Spektren aufgenommen, um die Anisotropie der Wassermoleküle Typ-I und II zu charakterisieren. Dabei wurde die Probe mit dem Polariskop voruntersucht, aber die Drehung des Polarisators im Spektralphotometer in 10°-Schritten automatisch durch eine motorische Einheit durchgeführt.

Beobachtungen siehe Kapitel „Spektroskopische Untersuchungen im nahen Infrarot (NIR)“.

Raman – spektroskopische Untersuchungen

Zielsetzung:

Mit der Ramanspektroskopie sollen Einschlüsse näher untersucht werden. Es wurden Einschlüsse von vier Beryll-Proben gemessen, die im Kontext der aktuellen Literatur interessant erscheinen.

Durchführung:

Genutzt wurde ein Renishaw-InVia Raman-Konfokalmikroskop, ein Ar-Ionen-Laser mit einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm (Anregungsenergie von 7 mW) bei 50-facher Vergrößerung. Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt und vorab ein Si-Plättchen als Standard genutzt. Die Schlitzweite betrug 100 µm, das Gitter besaß 1800 Gittermaschen pro mm (zum Herausfiltern des reflektierten Lichts).

Beobachtungen siehe Kapitel „Einschlussuntersuchungen“.

Experimenteller Teil und Auswertung

Standardgemmologische Untersuchungen

Tabelle 11: Probenbeschreibung, Lichtbrechung und Doppelbrechung der untersuchten Beryll-Proben

Probenbeschreibung (Herkunft)	Probe	n _o	n _e	Doppelbrechung Δn
Aquamarin, Afghanistan	8a	1,580	1,572	-0.008
Aquamarin, Afghanistan	z12	1,580	1,571	-0.009
Aquamarin, Äthiopien	9a	1,590	1,581	-0.009
Aquamarin, Brasilien	D4	1,582	1,576	-0.006
Aquamarin, Brasilien, Aracuai	D5	1,582	1,576	-0.006
Aquamarin, Brasilien, Catuji	D8	1,583	1,576	-0.007
Aquamarin, Brasilien, Espirito Santo	z36	1,578	1,572	-0.006
Aquamarin, Brasilien, Minas Gerais, Lerro do Tatu	4a	1,581	1,574	-0.007
Aquamarin, Brasilien, Minas Gerais, Lerro do Tatu	z25	1,578	1,572	-0.006
Aquamarin, Brasilien, Minas Gerais, Novo Oriente do Minas	2c	1,580	1,572	-0.008
Aquamarin, Brasilien, Rio Grande do Norte	z3	1,585	1,578	-0.007
Aquamarin, Brasilien, Rio Grande do Norte	z6	1,585	1,578	-0.007
Aquamarin, Brasilien, Santa Maria de Itabira (!)	1b	1,587	1,580	-0.007
Aquamarin, Brasilien, Santa Maria de Itabira (!)	z37	1,585	1,578	-0.007
Aquamarin, Brasilien, Santa Maria, Jatoba-Mine	z11	1,582	1,578	-0.004
Aquamarin, Brasilien, Santa Maria, Ponte da Rail	z30	1,589	1,580	-0.009
Aquamarin, unsichere Herkunft	z8	1,599	1,590	-0.009
Aquamarin, Indien, Orissa	z27	1,590	1,585	-0.005
Aquamarin, Madagaskar	1a	1,580	1,573	-0.007
Aquamarin, Madagaskar	10a	1,580	1,572	-0.008
Aquamarin, Mosambik	2a	1,583	1,579	-0.004
Aquamarin, Mosambik	z19	1,580	1,575	-0.005
Aquamarin, Mosambik	3a	1,580	1,573	-0.007
Aquamarin, Mosambik	9b	1,580	1,574	-0.006
Aquamarin, Mosambik	z4	1,587	1,579	-0.008
Aquamarin, Mosambik	z5	1,586	1,578	-0.008
Aquamarin, Mosambik	D7	1,585	1,578	-0.007
Aquamarin, Mosambik (evtl. bestrahlt)	z23	1,583	1,578	-0.005
Aquamarin, Mosambik, Monopo	2b	1,589	1,580	-0.009
Aquamarin, Namibia	5c	1,573	1,568	-0.005
Aquamarin, Namibia	7b	1,569	1,562	-0.007
Aquamarin, Namibia, Erongo, Karibib-Stadt	z24	1,570	1,563	-0.007

Probenbeschreibung (Herkunft)	Probe	n_o	n_e	Doppelbrechung Δn
Aquamarin, Namibia, Hohenstein	z1	1,570	1,562	-0.008
Aquamarin, Nigeria	z22	1,575	1,570	-0.005
Aquamarin, Nigeria	7a	1,583	1,578	-0.005
Aquamarin, Nigeria	z31	1,584	1,578	-0.006
Aquamarin, Pakistan, Nagar-Tal	6a	1,579	1,571	-0.008
Aquamarin, Portugal	D9	1,581	1,575	-0.006
Aquamarin, Sambia	4d	1,589	1,580	-0.009
Aquamarin, Sambia	z21	1,583	1,578	-0.005
Aquamarin, Sambia, Koroi	5a	1,584	1,576	-0.008
Aquamarin, Simbabwe	z17	1,582	1,577	-0.005
Aquamarin, Simbabwe	6b	1,583	1,578	-0.005
Aquamarin, Simbabwe	z20	1,585	1,579	-0.006
Aquamarin, USA, California, Ocean View Mine	z33	1,588	1,579	-0.009
Aquamarin, USA, Oregon	5b	1,574	1,568	-0.006
Aquamarin, Vietnam	D1	1,577	1,570	-0.007
Beryll, grün, Afghanistan	z14	1,579	1,572	-0.007
Beryll, grün, Brasilien, Sao Jose de Safiras	3b	1,585	1,577	-0.008
Beryll, grün, Mosambik	4b	1,581	1,574	-0.007
Beryll, grün, Namibia, Erongo, Karibib	z32	1,570	1,563	-0.007
Beryll, grün, Russland	z34	1,570	1,564	-0.006
Cs-Beryll, Madagaskar	z26	1,581	1,574	-0.007
Goshenit, Brasilien, Orejon	z9	1,590	1,582	-0.008
Heliodor, Afghanistan	z2	1,575	1,566	-0.009
Heliodor, bestrahlt, Afghanistan	z16	1,579	1,572	-0.007
Heliodor, bestrahlt, Afghanistan	z13	1,589	1,580	-0.009
Heliodor, Madagaskar	D3	1,580	1,572	-0.008
Heliodor, Mosambik	z18	1,580	1,574	-0.006
Heliodor, Simbabwe	z15	1,588	1,580	-0.008
Heliodor, Simbabwe	z28	1,583	1,578	-0.005
Heliodor, Vietnam	z7	1,570	1,565	-0.005
Morganit, Afghanistan	11a	1,591	1,582	-0.009
Morganit, Afghanistan	z29	1,592	1,585	-0.007
Morganit, Brasilien	z10	1,592	1,584	-0.008
Morganit, Brasilien, Governador Valadarez, Lerro de Paulo	4c	1,589	1,580	-0.009
Morganit, Madagaskar	z35	1,589	1,580	-0.009
Schwarzer Beryll, Mosambik	D2	1,583	1,577	-0.006

Eine Korrelation von steigender Lichtbrechung mit steigendem Alkalien-Gehalt wurde von Cerny & Hawthorne (1976) gezeigt. Sowohl n_e als auch n_o steigen mit zunehmendem Anteil von Alkalien und oktaedrischem Ersatz (Fe, Mg, Mn, Ni, Cr, V, Sc, Ti, Zn). Es sollen hier weitergehende Betrachtungen folgen, dafür werden die Ergebnisse der ICP-MS hier mit eingearbeitet, siehe Kapitel „Spurenelementanalytik mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)“.

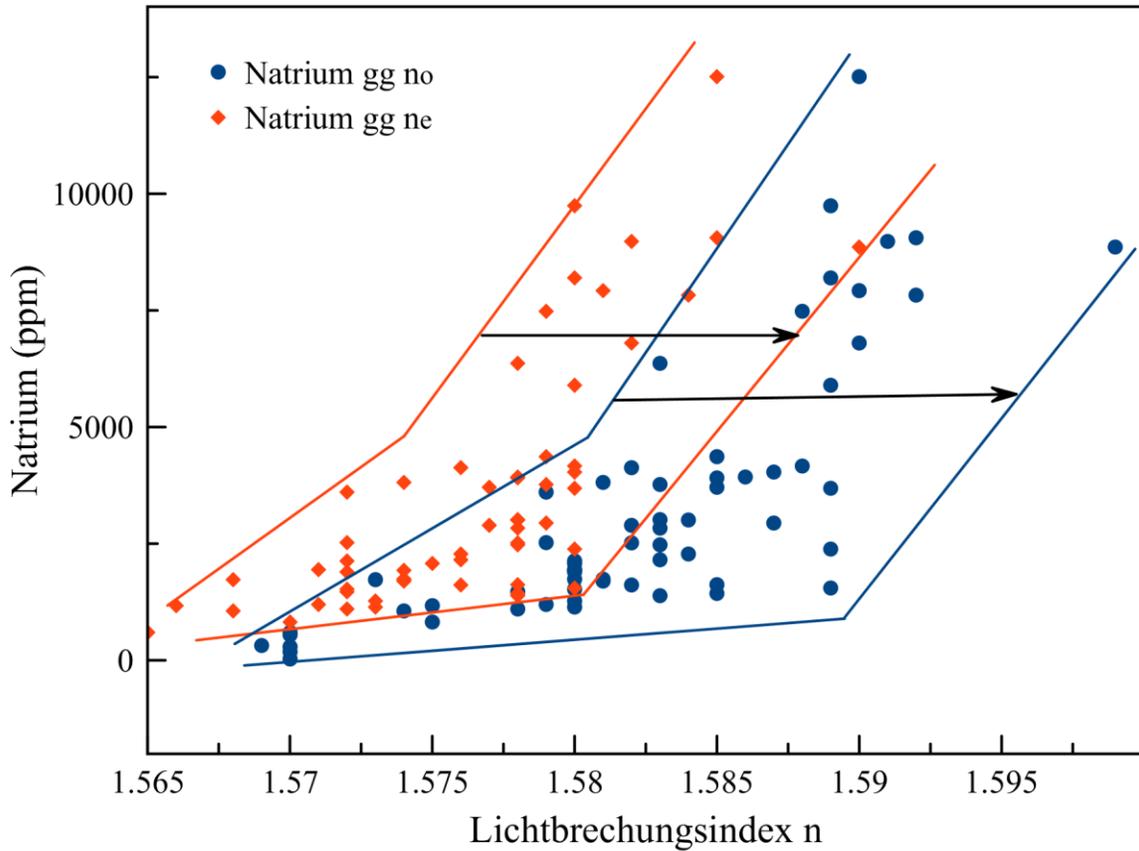


Abbildung 12: Natriumgehalte aller gemessenen Berylle dieser Arbeit gegen ihre ordentlichen Lichtbrechungswerte (n_o , blau) und außerordentlichen Lichtbrechungswerte (n_e , rot) aufgetragen zeigen eine positive Korrelation. Der Unterschied liegt in der unterschiedlich großen Streubreite von ordentlichem und außerordentlichem Lichtbrechungswert. Bei gleich hohem Na-Gehalt, welches repräsentativ ist für die Alkalien im Kanal, kann der ordentliche Lichtbrechungswert stärker schwanken. Chemische Daten siehe Kapitel „Spurenelementanalytik mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)“.

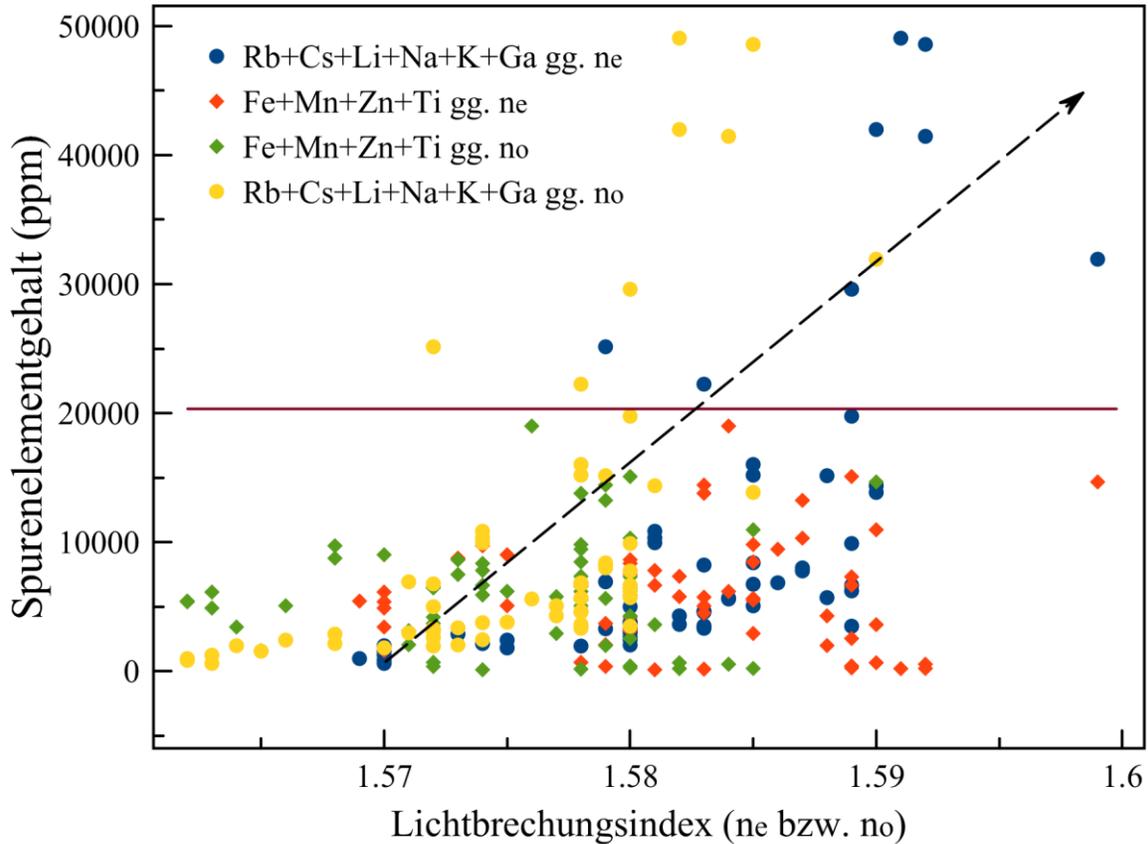


Abbildung 13: Ionengehalte (siehe Beschreibung in der Abbildung) aller Berylle gegen ihre ordentlichen Lichtbrechungswerte (n_o) und außerordentlichen Lichtbrechungswerte (n_e) aufgetragen zeigen für die Kanal-Ionen (blaue und gelbe Punkte) eine positive Korrelation. Einzelne Kanalionen (wie z.B. Gallium) zeigen „nur“ eine statistisch verteilte Streuung mit Ausnahme des in den Proben mengenmäßig dominierenden Natriums. Die roten und grünen Punkte zeigen keine positive Korrelation, somit keinen Einfluss von oktaedrisch ersetzenden Ionen auf die absoluten Werte der Lichtbrechung. Chemische Daten siehe Kapitel „Spurenelementanalytik mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)“.

Erkennbar anhand der beiden vorigen Grafiken ist, dass eine linear bessere Korrelation mit dem Element Natrium allein erzielbar ist, siehe Abbildung 12. Bei Auftragung aller Spurenelemente gegen den Lichtbrechungsindex zeigt sich eine Korrelation wie in Abbildung 12. Dies könnte an Messungenauigkeiten wie auch unterschiedlichen Koordinationen oder relevanten Positionen der Spurenelemente im Kanal liegen. Zu erkennen ist die schlechtere Korrelation von oktaedrisch koordinierten Elementen (Fe+Mn+Zn+Ti) gegen den Lichtbrechungswert, obwohl diese ähnlich hohe Konzentrationen wie die Kanal-Ionen (Rb, Cs, Li, Na, K, Ga) besitzen.

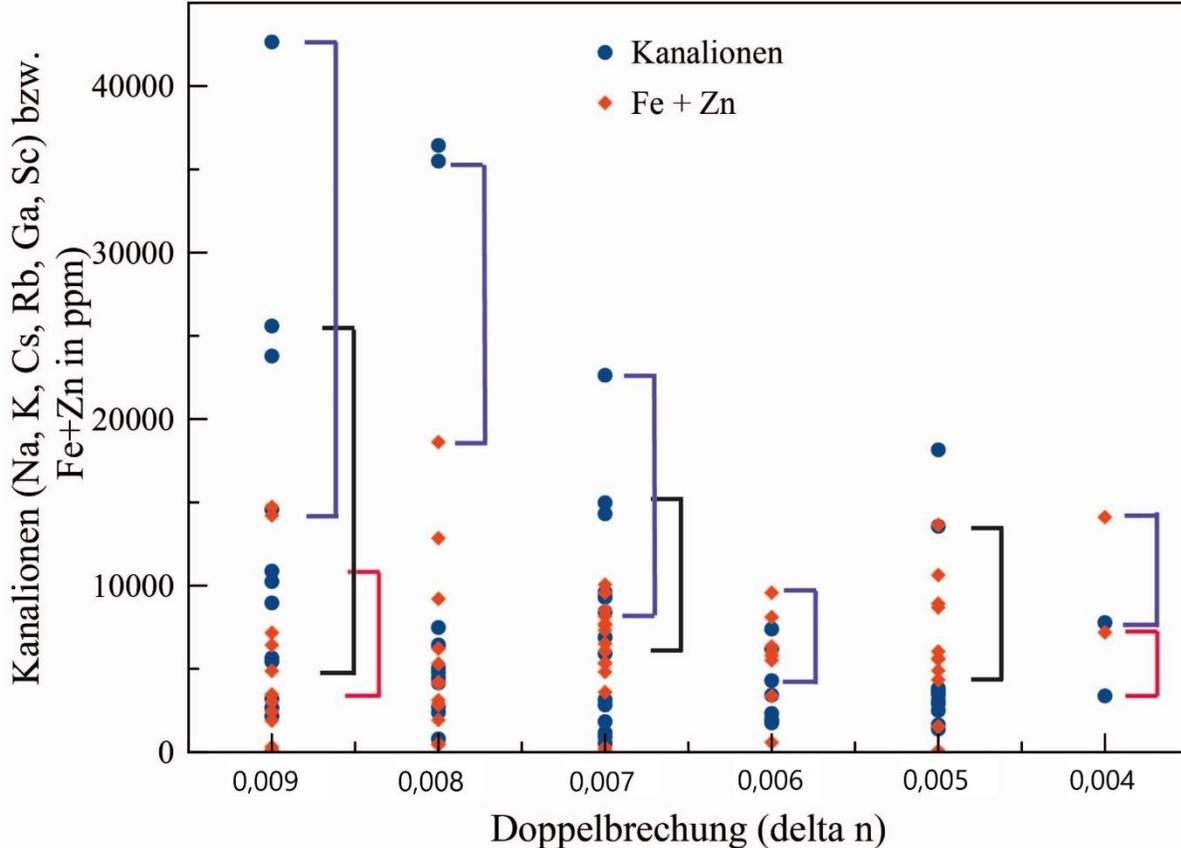


Abbildung 14: : Aufstellung der Doppelbrechung gegen den Gehalt der Ionen im Kanal (blaue Punkte) als auch gegen Eisen und Zink (rote Punkte). Balken markieren Fe+Zn und Kanal-Ionengehalt innerhalb einer jeweils ausgewählten Probe. Die drei Farben werden nur zur besseren optischen Unterscheidung genutzt. Die chemischen Daten aller Proben sind zu finden in Kapitel „Spurenelementanalytik mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)“.

In obiger Abbildung ist zu erkennen, dass bei einer Doppelbrechung von -0.006 ein Minimum an Gehalten von Alkalien+Fe+Zn vorliegt. Bei Abweichung von diesem „Minimum“ an Doppelbrechung nehmen die Elementgehalte wieder zu. Die hier besprochene Grafik zeigt zweierlei, nämlich dass bei höherer Doppelbrechung das Gefälle zwischen Fe+Zn gegen Kanal-Ionen weiter auseinander geht und dass bei höheren Gehalten von Kanal-Ionen der Gehalt von Fe oder Zn nicht notwendigerweise zunimmt (beachte besonders die blauen und schwarzen Klammern/Proben). Vergleicht man die roten Klammern, erkennt man diesen Trend. Die roten Klammern verdeutlichen geringe Konzentrationen von Spurenelementen bei stark unterschiedlicher Doppelbrechung, aber eine Erhöhung des beschriebenen „Kanal-Ionen gegen Fe+Zn-Gefälles“ bei höherer Doppelbrechung. Der Übersicht halber sind nur repräsentative Werte verdeutlicht, der Trend ist reproduzierbar.

Es ist somit eine Charaktereigenschaft der Doppelbrechung, mit dem „Gefälle“ aus (Fe+Zn) -Gehalt gegenüber Kanal-Ionen-Gehalt zu korrelieren. Dies erscheint logisch, wenn man die nächste Abbildung 15 mit einbezieht. Cerny & Hawthorne (1976) zeigten keine Steigerung der Doppelbrechung mit steigendem Alkaliengehalt.

Um weitere Zusammenhänge der Lichtbrechung und Spurenelementchemie zu untersuchen, sei an dieser Stelle ein Zusammenhang zwischen den schwereren Elementen Fe und Zn sowie den Kanal-Ionen angeführt und auf Abbildung 14 sowie vorweg auf die Messungen im Kapitel „Spurenelementanalytik mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)“ verwiesen.

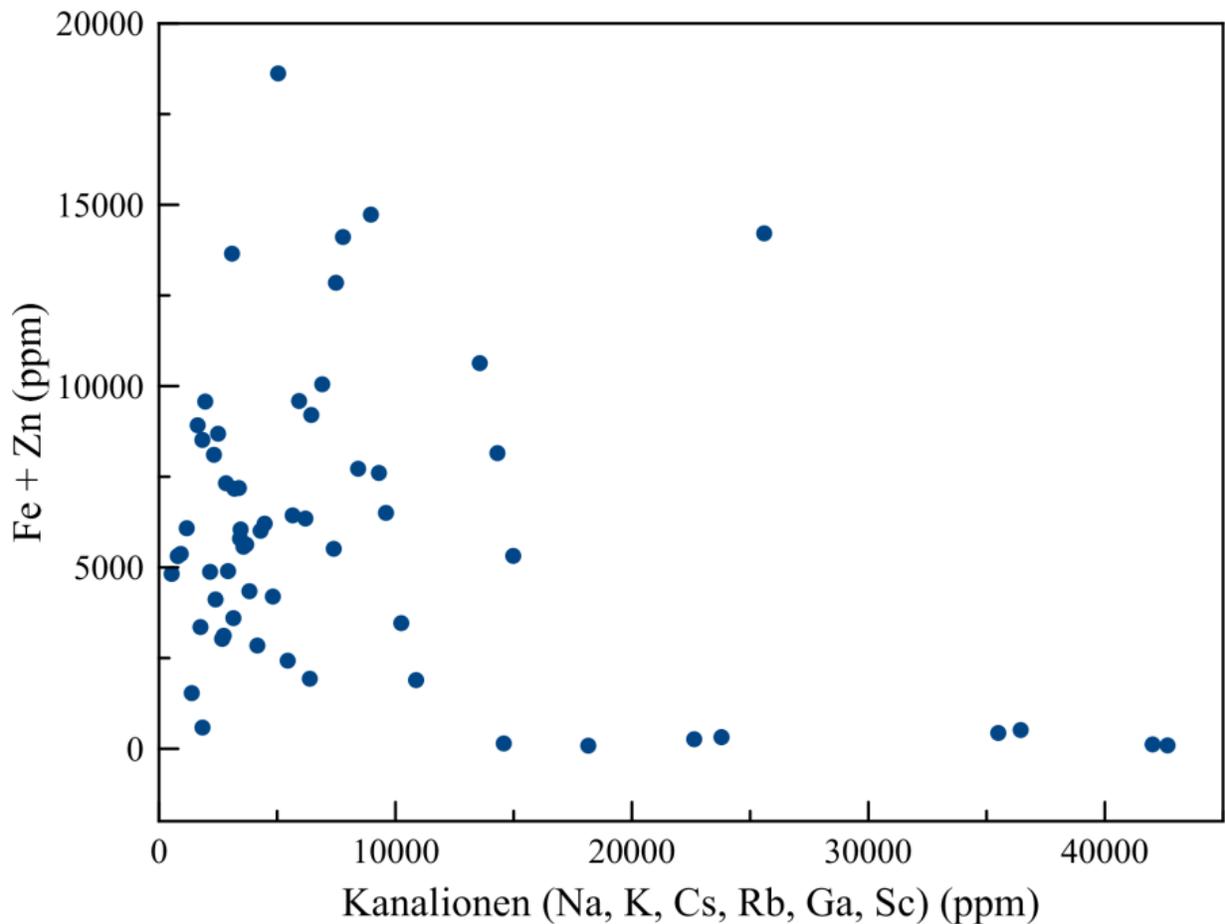


Abbildung 15: Korrelation des Gehaltes von Kanal-Ionen mit Ionen in potentiell oktaedrischer wie auch tetraedrischer Koordination (Fe+Zn) von allen untersuchten Beryllen. Erkennbar ist kein eindeutig korrelierendes Verhalten. Die Ausreißer oben rechts sowie im mittleren Bereich der Grafik besitzen überdurchschnittlich hohe Werte an Cs. Chemische Daten siehe Kapitel „Spurenelementanalytik mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)“. Eine Auftragung von Fe + Zn gegen Li zeigt keine nennenswerte Änderung der Korrelationsqualität, siehe Abbildung 26, was aufzeigt, dass Lithium ein passender quantitativer Indikator für Alkalien sein könnte. Eine positive Korrelation wird in Tabelle 33 bestätigt.

Mikroskopie

Kleine, nadelartige Kristalle, schneeflockenartige Einschlüsse, Negativkristalle, Fluidröhren, Fluidfahnen, Heilungsrisse, Apatit, Quarz, Graphit und Schichtsilikate sind von Beryllen unterschiedlicher Herkunft u.a. in Mohsen, M.D. (2009) beschrieben. Schneeflocken-Einschlüsse, auch als "Chrysanthemen-Einschlüsse" bekannt, stellen entweder kleinste Minerale oder schichtartig eingeregelt Fluiden dar, die so fein sind, dass sie diffus reflektieren. Die in dieser Arbeit untersuchten Berylle enthielten meist Fluideinschlüsse, Hohlkanäle und unvollkommene Spaltrisse sowie Brüche. Weitere untypische Einschlüsse sowie Einschlussbeschreibungen aus nicht beschriebenen Gebieten finden sich im Kapitel „Einschlussuntersuchungen“.

Spezifisches Gewicht der untersuchten Berylle

Hydrostatische Wägungen wurden an nahezu gleich großen, abgeschliffenen Stückchen aller Proben durchgeführt, dabei wurde darauf geachtet, möglichst einschlussfreie Proben zu messen.

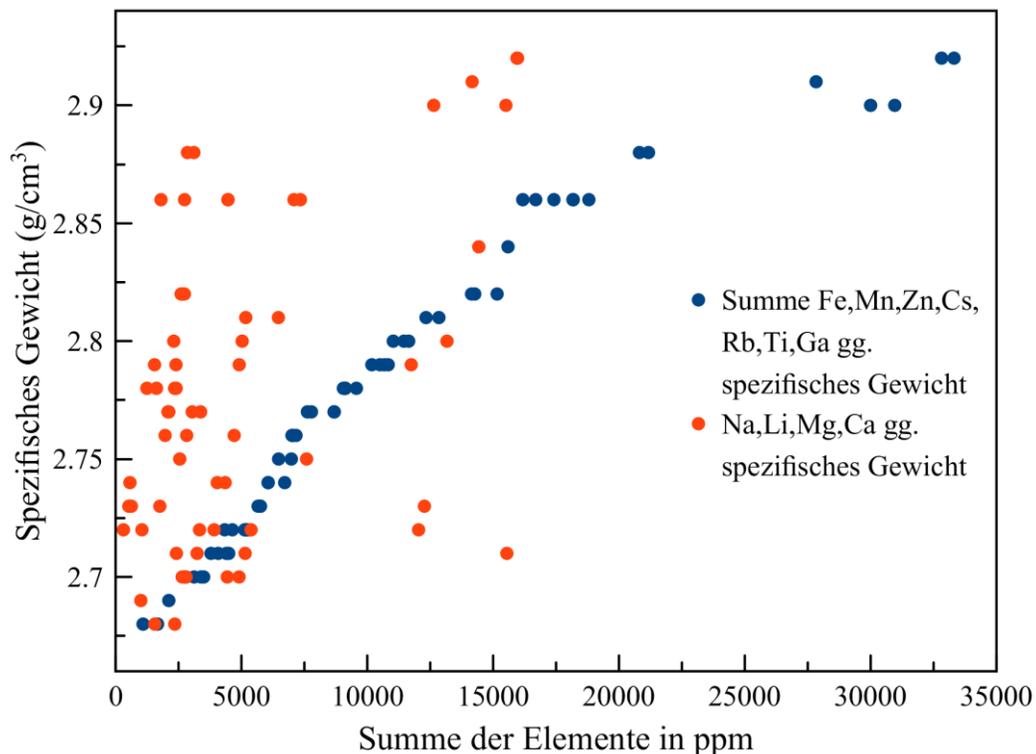


Abbildung 16: Im Vorgriff auf das spätere Kapitel „Spurenelementanalytik mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)“ ist hier ein „Dichte – Spurenelement“ – Diagramm aufgelistet, welches erwartungsgemäß eine gute Korrelation zwischen der gemessenen Dichte und dem Gehalt an schwereren Elementen in den schleifwürdigen Beryll-Proben aufzeigt. Die Korrelation der Dichte mit leichten Elementen ist erwartungsgemäß schlechter.

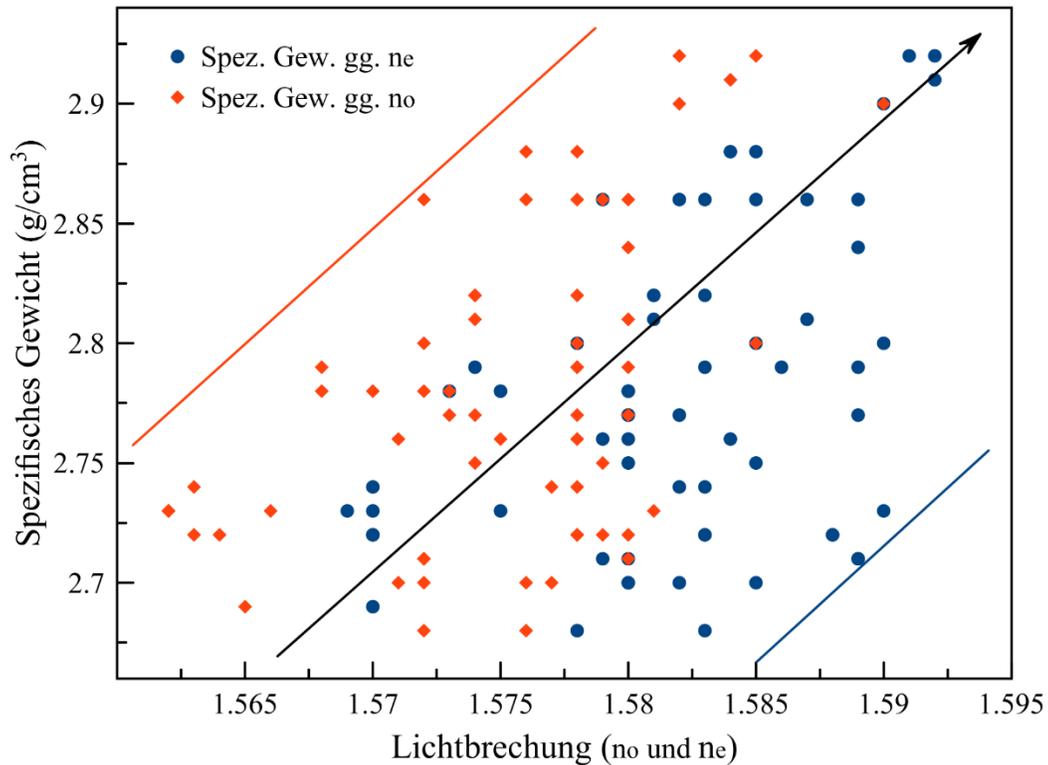


Abbildung 17: Auftragung der ordentlichen und außerordentlichen Lichtbrechungsindizes gegen das spezifische Gewicht. Erkennbar ist, dass höheres spezifisches Gewicht niedrigere Lichtbrechungswerte ausschließt. Es existiert eine starke Streuung um die Regressionsgerade (Pfeil).

Aus Abbildung 16 und Abbildung 17 wird deutlich, dass steigende Gehalte an oktaedrisch koordinierten, schwereren Elementen zwar einen kohärenten Einfluss auf das spezifische Gewicht haben, jedoch nicht in dieser Art entsprechend auf die Lichtbrechung. Dies liegt zum einen am weiteren Ersatz des Al auf gleichwertiger Position, zum anderen an dem Einfluss von im Kanal gebundenen Ionen sowie deren Wechselwirkung mit strukturell eingebauten Ionen, siehe Abbildung 14. Wenn die in Beryll strukturell inkorporierbaren, oktaedrischen Elemente gegen die Lichtbrechung (n_e) aufgetragen werden, ergibt sich zwar eine etwas reproduzierbarere, aber immer noch nicht eindeutige Korrelation (siehe Abbildung 13, dort $Fe+Mn+Zn+Ti$ gegen n_e). Dies könnte an den unterschiedlichen Wassergehalten, Bindungsstärken und sogar der Ordnung im Kristall jeder einzelnen Probe liegen.

Spurenelementchemische Analytik mit der Elektronenstrahlmikrosonde

Es folgen die Ergebnisse der EMS-Untersuchung in zwei Tabellen. Die erste enthält die spurenchemischen EMS-Daten der Aquamarine, die folgende zweite Tabelle die Ergebnisse anderer Varietäten. In dieser Arbeit wird erstmals gelber Beryll aus Madagaskar spurenelementchemisch mit der Elektronenmikroskonde (EMS) charakterisiert. Aquamarin aus Vietnam wird aus statistischen Gründen mit aufgenommen, obwohl solches Material schon von Huang et al. (2011) beschrieben wurde.

Tabelle 12: Spurenelementchemische Daten (EMS) der untersuchten Aquamarine, nach Herkunftsland geordnet

(Gew.-%)	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MgO	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	Cs ₂ O
Mosambik									
z4	1.536	0.405	0.022	0.003	0.092	0.011	0.018	0.050	0.263
z5	1.168	0.505	0.032	0.003	0.416	0.008	0.015	0.031	0.081
z19	0.748	0.294	0.023	0.001	0.164	0.007	0.014	0.018	0.071
9b	1.009	0.231	0.014	0.005	0.015	0.005	0.024	0.031	0.032
2a	1.756	0.478	0.018	0.001	0.168	0.004	0.019	0.040	0.326
2b	0.808	0.194	0.024	0.009	0.016	0.008	0.020	0.029	0.347
3a	0.933	0.178	0.025	0.001	0.020	0.008	0.018	0.022	0.170
D6	2.020	0.420	0.020	0.000	0.050	0.010	0.020	0.050	0.090
D7	1.560	0.560	0.040	0.000	0.390	0.000	0.020	0.040	0.160
Namibia									
z24	0.612	0.020	0.021	0.004	0.003	0.006	0.024	0.009	0.027
z19	0.683	0.052	0.005	0.004	0.022	0.007	0.016	0.008	0.026
5c	1.116	0.252	0.009	0.007	0.046	0.012	0.024	0.007	0.025
7b	0.690	0.062	0.007	0.006	0.019	0.004	0.013	0.008	0.026
Nigeria									
7a	0.664	0.394	0.024	0.005	0.083	0.003	0.017	0.022	0.026
z22	1.130	0.126	0.010	0.006	0.006	0.010	0.016	0.012	0.037
Simbabwe									
z17	0.700	0.393	0.016	0.002	0.097	0.005	0.019	0.019	0.012
z20	0.690	0.595	0.030	0.003	0.285	0.004	0.015	0.016	0.090
6b	0.606	0.342	0.020	0.014	0.044	0.005	0.030	0.021	0.045
Madagaskar									
1a	1.089	0.173	0.013	0.004	0.033	0.012	0.025	0.015	0.033
Sambia									
z21	1.755	0.190	0.019	0.001	0.016	0.006	0.006	0.016	0.020
5a	2.389	4.410	0.057	0.005	0.009	0.011	0.017	0.047	0.210
4d	1.882	0.798	0.065	0.004	0.424	0.009	0.022	0.045	0.197
Äthiopien									
9a	0.371	1.056	0.042	0.001	0.037	0.001	0.011	0.018	0.169

Fortsetzung Tabelle 12	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MgO	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	Cs ₂ O
Indien									
z27	1.355	1.669	0.031	0.004	1.704	0.019	0.011	0.041	0.055
Vietnam									
D1	0.700	0.380	0.000	0.000	0.020	0.000	0.020	0.010	0.110
Brasilien									
z25	0.066	0.516	0.033	0.002	0.002	0.017	0.014	0.012	0.381
z30	0.877	0.318	0.018	0.003	0.135	0.006	0.013	0.018	0.031
z36	0.799	0.202	0.017	0.002	0.024	0.003	0.010	0.026	0.445
z37	1.191	0.539	0.026	0.003	0.169	0.006	0.015	0.027	0.149
z3	0.664	0.202	0.017	0.003	0.004	0.005	0.003	0.023	1.378
z6	1.036	0.215	0.018	0.001	0.007	0.007	0.005	0.040	1.223
z11	0.881	0.356	0.014	0.002	0.169	0.008	0.013	0.020	0.013
2c	0.778	0.201	0.019	0.004	0.011	0.011	0.013	0.031	0.249
1b	1.253	0.527	0.032	0.011	0.220	0.005	0.010	0.033	0.224
4a	0.823	0.232	0.020	0.004	0.010	0.017	0.022	0.019	0.740
D8	1.040	0.290	0.020	0.000	0.020	0.000	0.010	0.030	0.160
D4	1.450	0.560	0.030	0.000	0.220	0.010	0.010	0.040	0.280
D5	0.800	0.220	0.020	0.000	0.000	0.010	0.000	0.030	
Afghanistan									
z12	0.377	0.293	0.029	0.005	0.276	0.009	0.016	0.014	0.021
8a	0.383	0.289	0.029	0.003	0.283	0.006	0.012	0.017	0.028
6a	0.224	0.154	0.010	0.000	0.005	0.005	0.020	0.016	0.334
USA									
z33	0.166	0.952	0.043	0.003	0.004	0.004	0.013	0.013	0.228
5b	1.224	0.137	0.012	0.005	0.086	0.013	0.012	0.014	0.036

Tabelle 13: Spurenelementchemische Daten (EMS) der untersuchten Berylle gelber, grüner, pinker und farbloser Varietät, nach Herkunftsland geordnet, in Gew.-%.

Chemie (Gew.-%) : Probe:	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MgO	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	Cs ₂ O
Mosambik									
Heliodor, 18	0.716	0.260	0.023	0.004	0.137	0.006	0.020	0.014	0.101
Grüner Beryll, 4b	0.966	0.246	0.012	0.001	0.020	0.008	0.012	0.025	0.714
Namibia									
Grüner Beryll, z32	0.779	0.026	0.009	0.004	0.008	0.006	0.017	0.006	0.057
Simbabwe									
Heliodor, z28	0.533	0.373	0.015	0.001	0.013	0.006	0.012	0.020	0.066
Heliodor, z15	0.530	0.562	0.016	0.002	0.101	0.004	0.014	0.012	0.029
Madagaskar									
Morganit, z35	0.014	1.264	0.041	0.003	0.003	0.013	0.015	0.014	0.382
Vietnam									
Heliodor, z7	0.187	0.086	0.005	0.000	0.006	0.008	0.014	0.007	0.042
Brasilien									
Goshenit, z9	0.064	0.898	0.037	0.001	0.029	0.006	0.000	0.016	2.965
Morganit, z10	0.020	1.082	0.036	0.001	0.002	0.003	0.000	0.013	2.644
Grüner Beryll, 3b	0.357	0.492	0.014	0.002	0.053	0.003	0.024	0.011	0.026
Morganit, 4c	0.026	1.057	0.035	0.008	0.003	0.005	0.009	0.012	1.437
Afghanistan									
Morganit, z29	0.014	1.159	0.032	0.001	0.002	0.010	0.000	0.012	3.066
Heliodor, z2	0.607	0.197	0.019	0.006	0.024	0.019	0.015	0.022	0.069
Heliodor, bestrahlt, z13	0.296	0.508	0.015	0.001	0.017	0.005	0.015	0.014	0.148
Grüner Beryll, z14	0.448	0.348	0.008	0.003	0.256	0.014	0.025	0.012	0.007
Heliodor, bestrahlt, z16	0.032	0.507	0.013	0.002	0.002	0.002	0.002	0.013	1.821
Morganit, 11a	0.011	1.153	0.035	0.000	0.005	0.005	0.002	0.014	3.152
Russland									
Grüner Beryll, z34	0.423	0.079	0.016	0.002	0.002	0.008	0.010	0.007	0.077

Spurenelementanalytik mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)

Zuerst erfolgt eine tabellarische Darstellung der Ergebnisse der ICP-MS-Messungen. Dabei werden zuerst die Aquamarine, dann die Heliodore und abschließend die Morganite aufgeführt. Die spurenelementchemischen Daten werden anschließend mit dem Programm „KNIME“ ausgewertet und einer statistischen Korrelationsanalyse unterworfen. In dieser Analyse prüft das Programm, ob es einen Zusammenhang von verschiedenen Elementen gibt, also Konzentrationen voneinander abhängig sind. Zuerst konzentriert sich die Analyse auf alle untersuchten Berylle, egal welcher Varietät, dann auf jede der Varietäten Aquamarin, Heliodor sowie Morganit. Dann werden Beryll-Proben spurenelementchemisch beschrieben, von denen es bisher keine aktuellen spurenelementchemischen Literaturdaten gibt. Anschließend wird die chemische Zonierung ausgewählter Proben betrachtet und abschließend eine Korrelationsbetrachtung ausgewählter Elemente vorgenommen.

Messergebnisse (ICP-MS)

Tabelle 14: Aquamarine aus Brasilien, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm

Probe / Element	Aquam. Brasilien	Aquam. Brasil.						
	2c	4a	z11	z25	z3	z6	1b	z37
Li	396.98	601.65	150.53	73.58	918.16	736.12	629.81	608.48
Na	1526.53	1742.72	2519.66	1102.5	1435.87	1623.19	4035.52	3911.05
Mg	66.54	36.59	934.78	22.96	22.11	52.88	1204.25	918.01
K	146.36	140.87	106.01	48.78	130.8	154.01	248.36	218.72
Ca	269.39	240.55	596.26	326.57	250.53	333.72	251.61	285.09
Sc	12.95	18.52	7.3	24.9	12.3	22.94	95.85	98.99
Ti	16.32	20.13	14.95	18.78	25.71	21.45	18.72	30.16
Ga	63.9	43.47	51.13	47.93	31.45	43.93	58.5	57.25
Rb	121.49	120.69	49.35	13.76	105.25	151.02	107.38	91.07
Cs	2474.88	7434.1	153.28	325.18	13146.66	12138.41	2354.35	1481.71
Zn	154.1	100.78	339.23	64.19	153.76	96.55	307.56	326.67

Tabelle 15: Aquamarine aus Mosambik, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm

Probe / Element	Aquam., Mosambik						
	2a	2b	3a	9b	z19	z4	z5
Li	267.56	431.85	238.81	63.74	160.18	358.83	125.14
Na	3769.15	1551.58	1273.99	1741.2	2078.54	2944.08	3929.72
Mg	960.78	94.64	82.69	109.22	879.26	470.32	2281.38
K	186.85	148.45	299.59	61.94	197.18	171.05	297.5
Ca	235.95	262.46	259.44	239.43	383.66	985.21	553.04
Sc	33.11	14.02	121.99	32.13	187.64	628.81	591.78
Ti	17.95	15.84	16.13	13.72	18.56	18.17	19
Ga	34.11	62.97	113.03	92.41	49.14	126.06	94.98
Rb	46.95	130.2	215.04	75.49	84.1	218.83	271.3
Cs	3661.87	3632.15	851.74	146.02	669.19	2582.81	999.97
Zn	461.69	152.36	64.73	262.71	227.08	909.3	120.31

Tabelle 16: Aquamarine aus Afghanistan, respektive Pakistan, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm, siehe Tabelle 12.

Probe / Element	Aquamarin, Afghanistan, Pakistan	Aquamarin, Afghanistan, Pakistan	Aquamarin, Afghanistan, Pakistan
	6a	8a	z12
Li	508.38	121.45	93.57
Na	1198.96	2131.94	1946.22
Mg	5.14	1386.34	1328.32
K	53.24	245.83	219.85
Ca	197.54	300.35	380.79
Sc	5.02	82.29	113.64
Ti	11.35	17.63	18.77
Ga	55.55	33.39	38.29
Rb	31.24	30.8	29.49
Cs	4889.73	160.03	164.81
Zn	182.95	139.27	95.26

Tabelle 17: Aquamarine aus Namibia, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm

Probe / Element	Aquamarin, Namibia	Aquamarin, Namibia	Aquamarin, Namibia	Aquamarin, Namibia
	5c	7b	z1	z24
Li	313.65	50.58	45.78	12.76
Na	1730.74	320.88	294.18	31.87
Mg	236.65	132.33	110.99	20.82
K	74.6	17.04	13.58	70.38
Ca	280.89	230.01	163.65	187.35
Sc	151.23	75.69	71.27	60.66
Ti	25.74	15.38	17.53	17.84
Ga	38.82	30.96	30.09	39.08
Rb	40.86	11.1	9.67	18.76
Cs	257.38	254.18	227.9	199.24
Zn	11.61	2.88	2.54	60.36

Tabelle 18: Aquamarine aus Nigeria, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm

Probe / Element	Aquamarin, Nigeria	Aquamarin, Nigeria	Aquamarin, Nigeria
	7a	z22	z31
Li	918.63	92	1217.27
Na	3017.48	823.02	3008.72
Mg	455.05	51.18	66.39
K	165.63	90.69	166.59
Ca	245.71	230.1	314.73
Sc	4.56	54.69	3.7
Ti	11.83	22.11	16.86
Ga	17.48	70.78	30.85
Rb	48.1	29.93	88.96
Cs	240	428.05	851.19
Zn	406.24	133.55	613.91

Tabelle 19: Aquamarine aus Sambia, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm

Probe / Element	Aquamarin, Sambia	Aquamarin, Sambia	Aquamarin, Sambia
	4d	5a	z21
Li	380.15	87.24	87.41
Na	5895.65	2280.92	1388.01
Mg	2282.76	36.64	88.68
K	564.11	484.05	165.81
Ca	242.47	250.16	1005.23
Sc	502.31	340.12	347.74
Ti	17.73	18.1	16.91
Ga	64.22	79.24	71.9
Rb	122.44	78.47	80.98
Cs	2133.65	2009.07	193.17
Zn	99.28	52.77	10.27

Tabelle 20: Aquamarine aus Simbabwe, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm

Probe / Element	Aquamarin, Simbabwe	Aquamarin, Simbabwe	Aquamarin, Simbabwe
	6b	z17	z20
Li	487.36	490.76	788.08
Na	2478.27	2894.95	4365.2
Mg	261.46	602.36	1520.54
K	119.76	126.42	229.59
Ca	243.48	520.21	2201.8
Sc	3.81	4.41	4.26
Ti	12.5	14.74	16.62
Ga	13.29	12.21	7.54
Rb	33.03	37.69	52.54
Cs	147.44	216.93	760.92
Zn	186.45	187.58	143.46

Tabelle 21: Aquamarine unbekannter Herkunft, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm

Probe / Element	Aquamarin, unbekannte Herkunft	Aquamarin, unbekannte Herkunft
	z26	z8
Li	2160.2	5294.93
Na	3813.96	8855.97
Mg	3.98	388.46
K	274.82	1044.15
Ca	213.88	313.27
Sc	7.7	136.37
Ti	19.19	41.79
Ga	40.77	44.78
Rb	202.45	622.46
Cs	4144.49	15618.9
Zn	108.36	254.96

Es wurden weiterhin **Heliodore** verschiedener Provenienzen untersucht, die teilweise laut Auskunft der Händler bestrahlt seien:

Tabelle 22: Heliodore aus Mosambik, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm

Probe / Element	Heliodor, Mosambik	Heliodor, Mosambik
	4b	z18
Li	522.76	167.79
Na	1699.44	1931.16
Mg	107.44	763.99
K	139.2	177.76
Ca	234.46	265.73
Sc	27.29	170.67
Ti	22.21	17.41
Ga	43.02	58.11
Rb	119.32	93.72
Cs	7176.37	906.58
Zn	96.83	225.04

Tabelle 23: Heliodore (z.T. bestrahlt) unterschiedlicher Herkunft, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm

Probe / Element	Heliodor Simbabwe	Heliodor Simbabwe	Heliodor Afghanistan	Bestrahlter Heliodor Pakistan	Bestrahlter Heliodor Vietnam	Heliodor Brasilien
	z15	z28	z2	z16	z7	3b
Li	759.28	656.4	160.87	2405.63	157.63	765.98
Na	4165.27	2835.02	1173.68	3605.78	600.88	3709.82
Mg	547.52	66.61	87.36	10.14	27.97	384.58
K	137.99	110.51	103.57	111.89	22.13	150.23
Ca	315.11	306.63	311.67	1213.62	214.71	274.6
Sc	4.14	3.85	8.9	24.06	73.66	4.53
Ti	14.92	16.79	35	23.39	25.21	11.18
Ga	10.26	15.02	26.68	45.3	27.33	9.52
Rb	29.11	44.23	33.97	71.37	11.56	24.66
Cs	291.84	619.47	606.74	17672.84	458.32	138.51
Zn	74.97	198.98	158.31	12.1	82.60	71.2

Es wurden **Morganite** verschiedener Provenienzen mit der ICP-MS untersucht und das Augenmerk auf den hohen Gehalt an Spurenelementen gelegt. Besonders hohe Cs-Gehalte zeichnen die Morganite im Vergleich mit den anderen Varietäten des Berylls aus.

Tabelle 24: Morganite unterschiedlicher Herkunft, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm

Probe / Element	Morganit, Brasilien	Morganit, Brasilien	Morganit, Madagaskar	Morganit, Afghanistan	Morganit, Afghanistan
	4c	z10	z35	11a	z29
Li	5439.96	5667.07	4835.23	6089.91	6244.71
Na	8194.89	7825.95	9740.36	8976.47	9054.51
Mg	4.95	2.91	3.47	6.23	4.46
K	376.57	293.7	352.26	319.92	310.77
Ca	417.84	376.82	617.75	562.63	360.51
Sc	2.68	5.26	3.35	2.97	3.71
Ti	8.78	21.65	14.13	10.45	14.98
Ga	29.04	16.51	32.9	11.72	12.12
Rb	455.7	913.19	422.68	526.36	531.67
Cs	14688.85	26354.64	3763.5	32570.59	32056.49
Zn	117.43	279.7	38.59	9.72	12.02

Computergestützte Auswertung der spurenelementchemischen Messdaten

Möglichst viele Elementkonzentrationen einer zu untersuchenden Proben-Gesamtheit werden miteinander verglichen. Auf einem Messpunkt werden beliebig viele Elemente gemessen und die Elementkonzentrationen dann paarweise kombiniert. Dies wird wiederholt, auf einer Probe an mehreren Messpunkten, sowie auf weiteren Proben mit möglichst vielen Messpunkten, um die Statistik zu erhöhen. Über die gesamte Datenmenge hinweg werden die Unterschiede der Element-Paare zueinander in Bezug gesetzt. Dabei können Element-Paare in allen Messpunkten ähnliche, keine oder entgegengesetzte Konzentrationsabhängigkeiten zeigen. Dies wird hier als „Varianz“ bezeichnet. Eine Varianz ist somit eine gegenseitige Beeinflussung, hier von zwei Elementen. Zeigen zwei Element-Konzentrationen eine gleiche Varianz, somit eine gemeinsame Konzentrationssteigerung oder Konzentrationsabnahme, dann sprechen wir von positiv korrelierendem Verhalten. Negativ korrelierendes Verhalten tritt ein, wenn die Konzentrationszunahme eines bestimmten Elements mit der Konzentrationsabnahme eines bestimmten anderen Elementes zusammenhängt. Es ist möglich, dass zwei Elemente keine Varianz besitzen, dann sind beide Elemente in ihrer Konzentration unabhängig voneinander. Das Computerprogramm „KNIME“ ist ein Freeware-Programm mit intuitiver Benutzeroberfläche und wird hier ähnlich dem Prinzip der „multivariaten Analyse“ (ähnlich dem Programm SPSS) genutzt. Alle Berylle werden hier in die Datenerhebung mit einbezogen. Es sollen Korrelationen von Elementen (positiv wie negativ) ermittelt werden.

Der Download-Pfad ist: <https://www.knime.org/knime-analytics-platform>

Grafische Darstellungen vereinfachen die Zusammenhänge, weshalb auf dieses Programm im Besonderen zurückgegriffen wurde. Mit einem Korrelationskoeffizienten wird dargestellt, wie ähnlich sich zwei Funktionen verhalten, bzw. ob zwei Zahlenreihen ähnliche Trends aufweisen. Werte in der Nähe von -1 oder +1 bedeuten einen wahrscheinlichen Zusammenhang zwischen den betrachteten Reihen.

Daraus folgt:

Positive Werte (blaue Boxen) sagen: Steigt a, steigt auch b; sinkt a, sinkt b mit; Proportional

Negative Werte (rote Boxen) bedeuten: steigt a, sinkt b; sinkt a, steigt b; Antiproportional

0 (neutrales Weiss) bedeutet: Die Funktionen sind unabhängig voneinander.

Mit der Intensität der Farbe (**blau** oder **rot**) kann der Korrelationsfaktor (0 bis 1 oder -1) ausgesagt werden. Es gilt zuerst der Wert der Abszisse, der zugehörige Wert der Ordinate wird dann zugeordnet.

In der Matrix sind diese Korrelationskoeffizienten für die Messwerte in allen Observationen berechnet.

Jede Zelle der Matrix stellt die Korrelation zwischen allen Messwerten für je zwei Elemente dar - deshalb ist die erhaltene Matrix symmetrisch zur Diagonale und die Korrelation zwischen Messwerten z.B. von Na zu Li ist gleich der Korrelation von Li zu Na (siehe folgende Abbildung und Abbildung 79).

Die Elemente, die untersucht werden, wurden mit der ICP-MS gemessen. Pro Betrachtung wird das Element Al, gemessen mit der Elektronenmikrosonde, umgerechnet auf ppm miteinbezogen, um eine strukturelle Betrachtung des oktaedrischen Ersatzes zuzulassen. In diesen Untersuchungen zeigen sich in allen Beryllen positive Korrelationen der Elemente Li, Na, K, Rb, Cs, Zn untereinander und negative Korrelationen des Elementpaares Mg-Al. Varietätsabhängige Beobachtungen sind folgende Korrelationen:

Aquamarin: Zn-Li und Zn-Na korrelieren positiv, Li-Sc korreliert negativ, Rb-K korreliert negativ. (Siehe Abbildung 19)

Heliodor: Ca-Li, Rb-K korrelieren positiv, Ti-Na, Li-Sc und Zn-Li und Zn-Na korrelieren negativ. (Siehe Abbildung 20)

Morganit: Li-Sc korreliert positiv, Rb-K, Zn-Li, Zn-Na sowie Ga-Cs korrelieren negativ. Auffällig sind die hohen Cs-Gehalte aller gemessenen Morganite, (Siehe Tabelle 24 und Abbildung 21).

Auswertung der spurenelementchemischen Messdaten aller Berylle

Spurenchemische Korrelationsmatrix aller Beryll-Varietäten

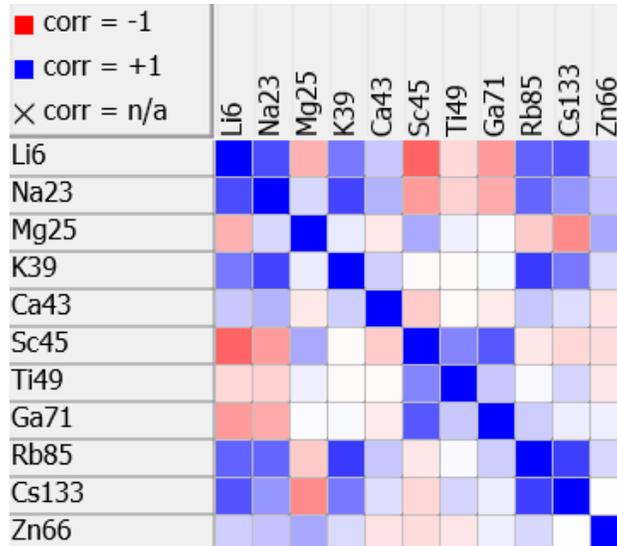


Abbildung 18: Korrelationsmatrix (KNIME) von Beryllen (60 Proben, 600 Messpunkte): Ersichtlich gute Korrelation zwischen den Kanal-Ionen und interessanterweise zwischen Sc/Li, Cs/Li sowie stark zwischen K/Rb, Al/Mg, Na/Li, Cs/Rb, K/Na. Silizium wird nicht betrachtet, da es interner Standard ist und somit eine Korrelation nicht reproduzierbar ist. Korrelationen im Mineralchemismus zeichnen u.U. Korrelationen im Gesteinschemismus wie K/Rb- und K/Na-Verhältnisse nach.

Spurenchemische Korrelationsmatrix aller gemessenen Aquamarine

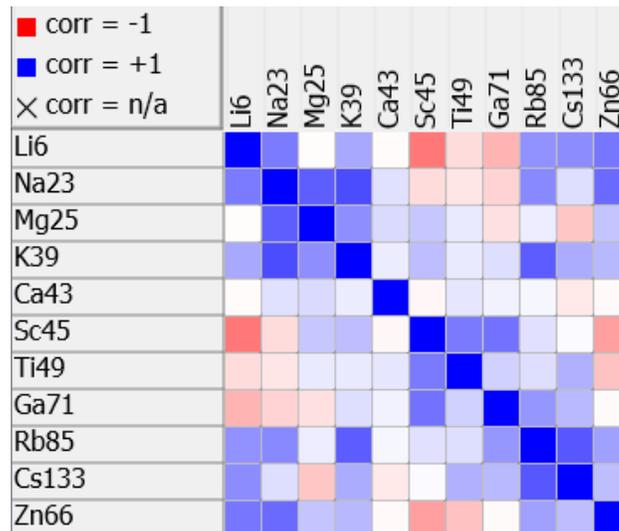


Abbildung 19: : Korrelationsmatrix (KNIME) von Aquamarinen (37 Proben, 370 Messpunkte): Ersichtlich gute Korrelation zwischen den Kanal-Ionen und interessanterweise zwischen Sc/Li, Cs/Li sowie stark zwischen K/Rb, Al/Mg, Na/Li, Cs/Rb, K/Na, Zn/Na, Zn/Li, Mg/Na. Silizium wird nicht berücksichtigt, da es interner Standard ist und somit eine Korrelation nicht reproduzierbar ist. Im Vergleich dieser Korrelation der Aquamarine gegenüber der allgemeinen Korrelation (alle Varietäten, siehe oben) ist eine intensivere Korrelation zwischen Zink, Rubidium und Natrium sichtbar.

Spurenchemische Korrelationsmatrix aller gemessenen Heliodore

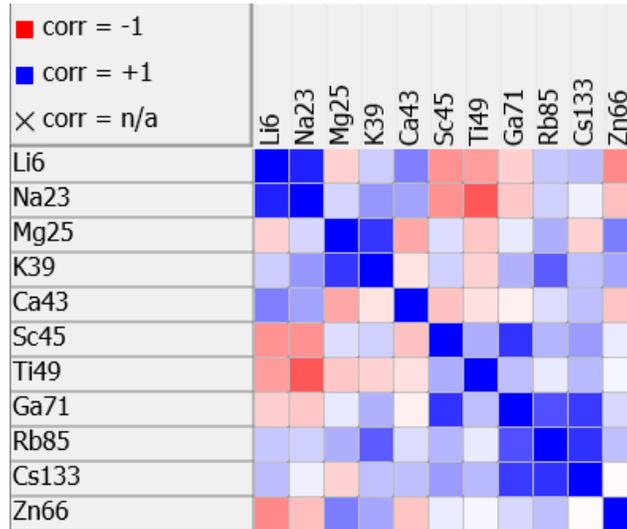


Abbildung 20: Korrelationsmatrix (KNIME) von Heliodoren (8 Stück, jeweils 10 Messpunkte): Erkennbar positive Korrelationen bei Lithium/Natrium, sowie Cäsium, Gallium und Rubidium untereinander. Interessanterweise korreliert von den genannten dreien (Rb, Cs, Ga) nur das Rb stark mit Kalium positiv, die anderen beiden schwach positiv. Negative Korrelationen bei Na/Ti sowie bei Al/Mg. Si als interner Standard wird nicht betrachtet.

Spurenchemische Korrelationsmatrix aller gemessenen Morganite

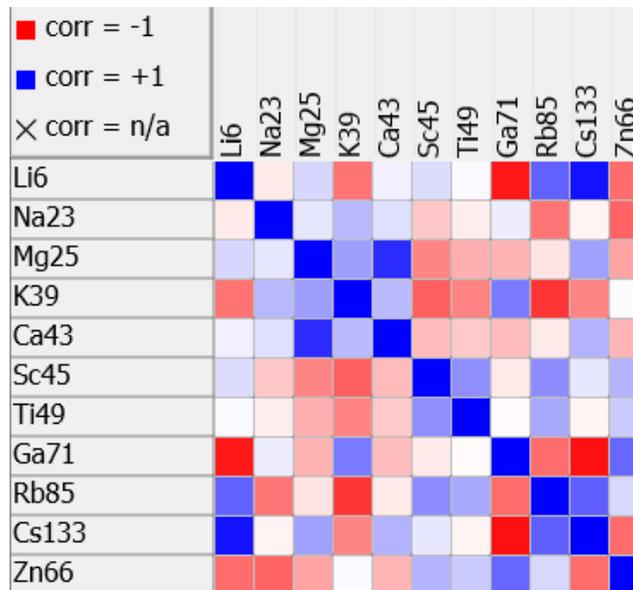


Abbildung 21: Korrelationsmatrix (KNIME) von Morganiten (5 Stück, jeweils 10 Messpunkte): Zu erkennen sind negative Korrelationen des Elementes Cäsium gegen Gallium sowie positive Korrelationen Cäsium gegen Lithium. Silizium als interner Standard wird nicht betrachtet. Eine weitere positive Korrelation besteht zwischen Magnesium und Calcium. Die intensiven Farben der Grafik symbolisieren eine recht gute Korrelation. Dies ist zwar einmal den wenigen Proben insgesamt geschuldet, jedoch ist die hohe Messpunktanzahl ausgleichend, wenn es um eine Betrachtung der Probe intern geht.

Wenn alle vier Korrelationsmatrizen betrachtet werden, fallen Unterschiede in den Varietäten auf. Zudem besteht ein Risiko in der Interpretation „aller“ Berylle, denn in dieser Tabelle werden die Unterschiede der einzelnen Varietäten nicht berücksichtigt. Dies wird bei der Betrachtung Aluminium gegen Natrium deutlich. In der Gesamt-Beryll-Auswertung ist der Zusammenhang „Weiss“ gehalten, also keine Korrelation abzeichnend, wogegen das Gegenteil in den einzelnen Varietäten der Fall ist: Eine positive Korrelation zeichnet sich in den Morganiten und teilweise den Heliodoren ab, eine negative hingegen bei den Aquamarinen.

Untersuchungen an bisher spurenelementchemisch nicht beschriebenen Beryllen

Gatta et al. (2006) beschrieben farblosen Beryll aus dem Gebiet Haramosh, den Gilgit-Bergen in Nordpakistan. Zudem ist bekannt, dass dortiges Material einer Bestrahlung unterworfen werden kann, um die Farbe, je nach Intensität und anschließender Erhitzung, auf gelb oder pink umschlagen zu lassen. Es werden hier die Spurenelementmessungen von 8 Proben aus Afghanistan oder Pakistan vorgestellt. Mitunter ist nicht eindeutig, ob das Material entweder aus Pakistan oder Afghanistan stammt.



Abbildung 22: Bestrahlte Heliodore aus Pakistan, Probe z16 entnommen aus linkem Stück.

Tabelle 25: Spurenelemente gemessener Berylle aus Afghanistan, resp. Pakistan, ICPMS, Programm „Glitter“, interner Standard Si, externer Standard NIST SRM 610, Fe und Mn sind mit der Elektronenmikrosonde gemessen worden und in ppm beigefügt.

Probe / Element	Morganit/ Pakistan	Aquamarin/ Pakistan	Aquamarin/ Pakistan	Aquamarin/ Pakistan	Heliodor/ Pakistan	Heliodor/ Pakistan	Heliodor/ Pakistan	Morganit/ Pakistan
	11a	6a	8a	z12	z13	z16	z2	z29
Li	6089.91	508.38	121.45	93.57	1119.12	2405.63	160.87	6244.71
Na	8976.47	1198.96	2131.94	1946.22	3688.27	3605.78	1173.68	9054.51
Mg	6.23	5.14	1386.34	1328.32	86.42	10.14	87.36	4.46
K	319.92	53.24	245.83	219.85	101.77	111.89	103.57	310.77
Ca	562.63	197.54	300.35	380.79	231.71	1213.62	311.67	360.51
Sc	2.97	5.02	82.29	113.64	4.81	24.06	8.9	3.71
Ti	10.45	11.35	17.63	18.77	14.92	23.39	35	14.98
Ga	11.72	55.55	33.39	38.29	18.44	45.3	26.68	12.12
Rb	526.36	31.24	30.8	29.49	37.79	71.37	33.97	531.67
Cs	32570.59	4889.73	160.03	164.81	1464.74	17672.84	606.74	32056.49
Zn	9.72	182.95	139.27	95.26	125.31	12.1	158.31	12.02
Fe	82.55	1747.16	2977.95	2933.37	2302.74	248.64	4719.55	105.6
Mn	110.59	121.98	133.05	107.8	104.75	97.72	170.15	94.52



Abbildung 23: Aquamarine aus Pakistan, rechts Probe 6a

Mashkovtsev & Solntsev (2002) beschreiben die durchschnittlichen Ammoniumgehalte (NH₃) in einem russischen Beryll (ohne Angabe der Farbe). Spinolo et al. (2007) erwähnen den Eisengehalt in einem russischen Beryll und untersuchten ihn spektroskopisch. Über indische Berylle ist dem Verfasser keine Literatur bekannt, daher wird hier eine Spurenelementanalyse einer solchen Probe (blaugrüner Beryll) vorgestellt. Parkin et al. (1977), Hänni & Krzemnicki (2003), Goldman et al. (1978), sowie Staatz et al. (1965) beschreiben Berylle verschiedener Varietäten aus den USA. In dieser Arbeit werden zwei weitere Fundgebiete untersucht, die Ocean-View-Mine in Kalifornien, aus der auch pinkfarbene Turmaline im Handel begehrt sind, sowie eine Lagerstätte in Oregon. Äthiopischer Aquamarin sowie Aquamarin aus Madagaskar sind bis dato noch nicht näher spurenchemisch untersucht worden, in unten angefügter Tabelle sind die in dieser Arbeit gemessenen chemischen Daten aufgeführt. Makro- und Mikrobilder der Proben sind im Kapitel „Einschlussuntersuchungen“ zu finden.

Tabelle 26: Spurenelemente gemessener Berylle bisher unbeschriebener Vorkommen, ICPMS, Programm „Glitter“, interner Standard Si, extern NIST SRM 610. Die Werte für Fe und Mn sind mit der Elektronenmikrosonde gemessen und in ppm beigefügt.

Rechts: Probe Unten: Element [ppm]	Indien Blaugrüner Beryll z27	USA Kalifornien Ocean View Mine Natürlicher Aquamarin z33	USA Oregon – Aquamarin 5b	Russland Grüner Beryll z34	Madagaskar Aquamarin 1a	Madagaskar Aquamarin 10a	Äthiopien Aquamarin 9a
Li	70.2	3910.46	70.46	119.95	73.49	151.92	3767.85
Na	12505.9	7479.51	1061.35	548.93	1143.62	1896.98	7921.8
Mg	9711.75	9.63	561.56	3.14	174.33	809.79	233.03
K	229.93	375.89	124.2	112.83	133.11	77.61	371.97
Ca	358.67	270.17	284.15	255.74	266.37	282.87	206.16
Sc	31.06	3.53	166.06	57.35	27.76	17.97	8.97
Ti	19.96	14.72	48.73	27.71	15.05	16.16	14.85
Ga	38.25	20.04	27.55	73.69	52.17	37.87	16.1
Rb	126.88	283.92	37.89	73.99	44.63	51.78	198.48
Cs	505.81	2815.81	379.19	745.36	302.11	104.07	1893.64
Zn	99.97	597.11	57.19	67.42	43.41	150.79	578.35
Fe	10532.5	1294.38	9516.06	3287.21	8471.9	3965.91	2884.44
Mn	318.61	95.41	110.75	54.68	115.94	69.78	142.58

Chemische Zonierung

Bei Proben mit sichtbaren Kristallflächen kann eine chemische Zonierung während des Wachstums durch mehrere, einer Linie folgenden Spurenelementanalysen von innen nach außen interpretiert werden. Nicht alle Proben sind dafür geeignet, denn viele Proben in Edelsteinqualität sind „vorgeklopft“. Eine sichtbare Zonierung wurde mit dem Auge nicht erkannt. Neiva & Neiva (2005) beschreiben den zonierten Aufbau in Beryllen von Pegmatiten in Alto Ligonha, Mozambik, worin sie auf steigende Verhältnisse von Li, Na, Cs und steigende Verhältnisse von $Al/(Fe+Mn+Mg)$ von innen nach außen eingehen. Zudem sinken die Verhältnisse von Be, Be/Li , Na/Li , Li/Cs , $Be/(Na+Cs)$ und $Be/(Li+Na+Cs)$ vom inneren in den äußeren Bereich des Pegmatites (gesamtchemisch). Ob dieses Verhalten sich in später gebildeten Beryllen der Randzone widerspiegelt, also für Berylle in Edelsteinqualität gilt, soll hier untersucht werden. Shoji et al. (1975) untersuchten die spurenelementchemische Zonierung in einem bläulichen, ägyptischen Beryll und nahmen fünf Messpunkte mit folgendem Ergebnis: Cäsium nimmt nach außen hin zu, Lithium nimmt nach außen hin ab. Alle anderen Elemente (inkl. Fe, Zn, Mg) schwanken. In dieser Arbeit sollen an einer größeren Datenmenge an ausgewählten makroskopischen Proben mit induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektroskopie 10 Messpunkte von innen nach außen gelegt werden, um die spurenchemische Zonierung und Elementkorrelation zu bestimmen. In unseren Messungen (siehe Abbildung 24) wird deutlich, dass nur Natrium, Lithium und Cäsium sich von innen nach außen stetig verändern: Lithium und Natrium nehmen ab, Cäsium nimmt zu. Alle anderen Elemente können in ihrer Konzentration ab- und zunehmen, was von dem Elementeintrag der Schmelze abhängt. Vermutlich können Li, Na und Cs relativ gut in die Beryllstruktur eingebaut werden und aus der Schmelze abgezogen werden, was sich an deren Konzentrationen insgesamt und dem kohärenten Verhältnis in Abbildung 93 zeigt.

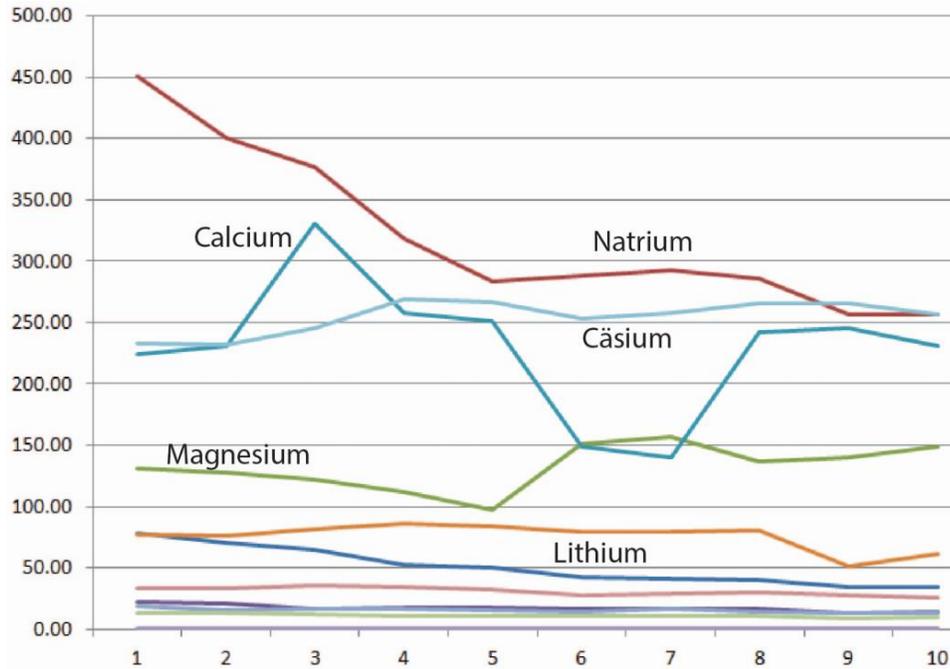


Abbildung 24: Chemische Zonierungsmessung an dem Aquamarin 7b, Namibia, von innen (Punkt 1) nach außen (Punkt 10). Dies ist eine repräsentative Messung, welche darstellt, dass Natrium (rote Linie) nach außen hin (nach rechts hin, Punkte 1 bis 10) abgereichert wird - genauso wie Lithium (dunkelblaue Linie), nur verhältnismäßig schneller. Cs (hellblaue Linie) steigt von innen nach außen.

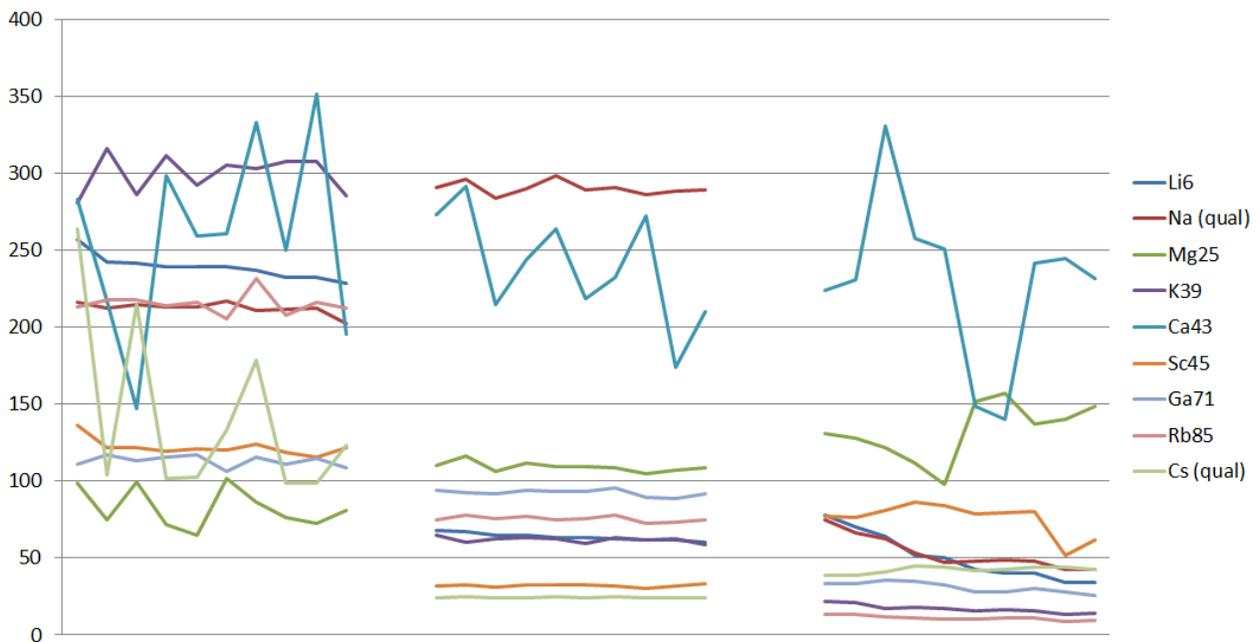


Abbildung 25: Drei Proben (Aquamarine 3a, 7b, 9b, Mosambik und Namibia) und ihre chemische Zonierung von innen nach außen, entsprechend von links nach rechts wandernd (10 Messpunkte gesamt). Na und Cs wurden in ihrer Konzentration zur besseren Übersicht normiert. Na und Cs wurden zur besseren Darstellung in der Graphik qualitativ angepasst.

Korrelationsbetrachtung ausgewählter Elemente (K, Rb, Zn, Cs, Li)

Die Untersuchungen von Ahrens et al. (1952) zeigen ein konstantes K/Rb Verhältnis in Chondriten und magmatischen Gesteinen wie Graniten, Diabasen, Basalten, Gabbros – (siehe a.a.O, S. 240). Bei der gesamtchemischen Betrachtung von Gesteinen fiel auf, dass das K zu Rb-Verhältnis in den meisten Fällen 90 beträgt - mit Abweichungen je nach Gesteinstyp von ca. 20%. Auch bei Übergängen von einer Gesteinsart in eine andere aus gleicher Schmelzzufuhr (Skaergaard-Intrusion) bleibt das Verhältnis (K/Rb = 90) gleich. Es wird daher das K/Rb Verhältnis untersucht, um die „Reife“ des Berylls zu charakterisieren, da sich Beryll in der schnell abkühlenden Restschmelze mit anderen K- und Rb-reichen Mineralen wie Feldspat und Glimmern bildet (Bowen-Prinzip). Ergänzende Untersuchungen der Nebengesteinsminerale der untersuchten Berylle wären hier von Vorteil und Gegenstand weiterer Forschung. In untenstehender Abbildung ist erkennbar, dass das Rb/K – Verhältnis bei allen gemessenen Beryllen zwischen 0.5 und 4 schwankt, für die meisten Proben aber zwischen 0.5 und 2 liegt.

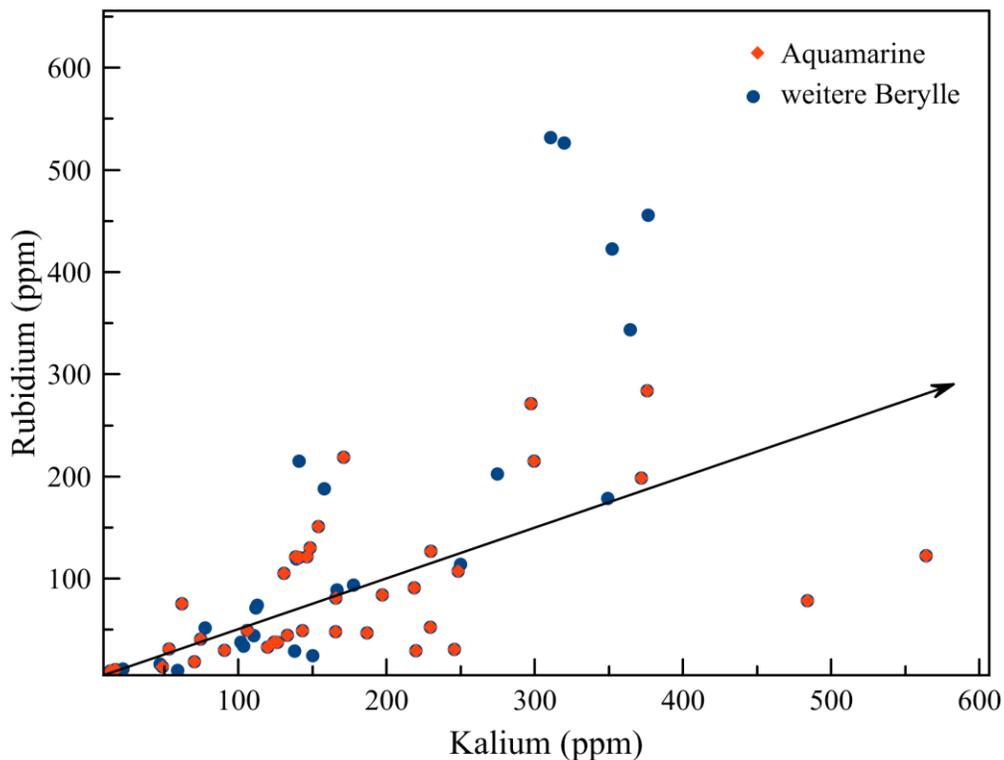


Abbildung 26: Gemittelte chemische Konzentration von Kalium gegen Rubidium in allen gemessenen Beryllen mit jeweils zehn Messpunkten. Erkennbar ist, dass eine positive Korrelation vorherrscht, wie von Ahrens et al. (1952) für Gesteine beschrieben. Die rot herausgehobenen Messpunkte sind Aquamarine, alle blauen Punkte sind andere Varietäten.

Morteani et al. (2000) beschrieben, dass Muskovite in einem brasilianischen Pegmatit im gesamten Bereich eine negative Korrelation von Zink gegen K/Rb besitzen. Dass das Verhältnis von K/Rb nicht konstant ist, gerade in Pegmatiten, wurde oben gezeigt; dahingehend wurde im Rahmen dieser Untersuchungen Zink und das Kalium/Rubidium-Verhältnis betrachtet und keine Korrelation festgestellt. Wie im Kapitel „Bildungsbedingungen“ erwähnt, werden Rb und Zn zum jüngeren Teil eines abkühlenden Pegmatits angereichert, K hingegen abgereichert. Für charakteristische Untersuchungen der Lagerstätten wäre es vonnöten zu wissen, in welchem Bereich Berylle aus dem jeweiligen Pegmatit ausgehoben werden und wie groß der Kristallisationshorizont im jeweiligen Pegmatit ist.

Eine zusätzliche Auftragung von Eisen und Zink gegen Lithium, Abbildung 27, verdeutlicht die Ähnlichkeit mit der Abbildung 15 ((Fe+Zn) gegen Kanal-Ionen). Ein Grund für den gleichen Verlauf könnte der gleichmäßige Einbau von Lithium mit Kanal-Ionen sein. Der Verlauf der Punkte zeigt sich derart, dass bei höheren negativen Ladungen ($\text{Fe}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ für Al^{3+} oktaedrisch ersetzt) das Lithium abnimmt (und im Gegensatz dazu durch z.B. das größere Cs kompensiert wird). Die Abbildung weist darauf hin, dass Li im Kanal vorkommen kann, weitere Korrelationen werden gesucht, siehe z.B. Abbildung 93, und im Kapitel „Auswertung – Computergestützte Korrelationsbetrachtung für die Bestimmung von Farbursachen, kristallchemischen Eigenschaften - besonders der Ionen im Kanal - und der Provenienz“ behandelt.

Im gesamten orangefarbenen Feld sind bis auf einen kleinen Bereich keine naturfarbenen Aquamarine zu finden, sondern Morganite, Goshenite und sogar zwei fragwürdige Proben z8 und z23. Von diesen beiden Aquamarinen ist vom Händler gemutmaßt worden, sie seien künstlich bestrahlt. Zwei leicht blaue Proben aus USA und Äthiopien plotten bei 3900 ppm Li (blaue kleine Box). Alle weiteren Aquamarine besitzen Li-Gehalte unter 2000 ppm.

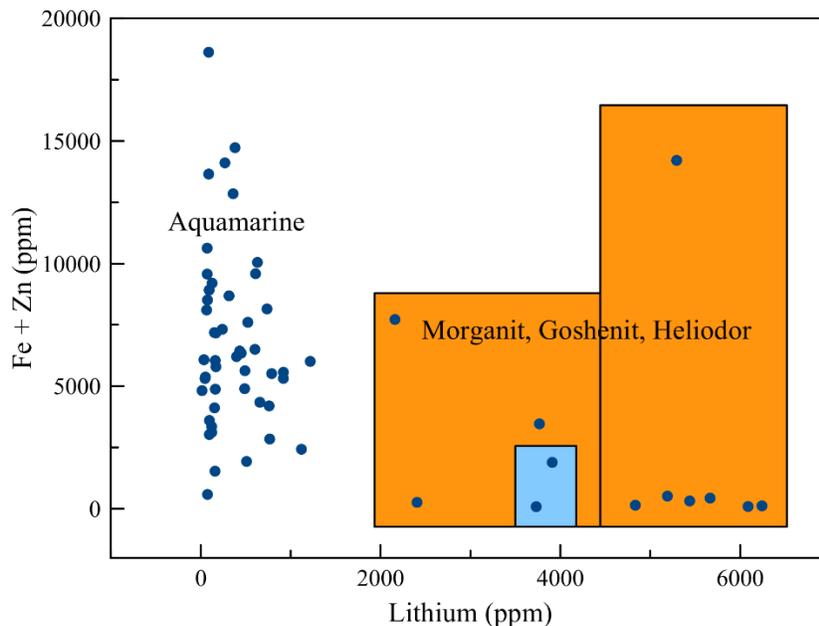


Abbildung 27: Spurenelementchemische Werte (in ppm) von Eisen und Zink gegen Lithium von allen 60 Proben aufgetragen. Alle Aquamarine plotten im Bereich unter 2000 ppm Li, jedoch mit Ausnahme von zwei leicht blauen Proben (USA und Äthiopien), diese besitzen nahezu 4000 ppm. Siehe dazu Abbildung 19.

Korrelationsbetrachtung von spurenelementchemischen Daten in Heliodoren

Obwohl nur eine bestrahlte Probe eines Heliodors (nach Auskunft des Händlers) sowie eine vermutlich bestrahlte Probe (z7) in der Probenmenge ist und als Vergleich herangezogen werden, könnten folgende Unterschiede für zukünftige Betrachtungen relevant sein. Das Alkali-Ionen/Fe- Verhältnis ist in der bestrahlten Probe z16 weitaus höher (mindestens doppelt so hoch wie das höchste Verhältnis in den natürlichen Heliodoren). Eine weitere Beobachtung: Die vermutlich bestrahlte Probe z7 liegt mit ihrem Fe-Gehalt (wie auch die bestrahlte Probe) unter 1500 ppm. Weitere Untersuchungen von Heliodoren, bestrahlten Heliodoren und deren Fe- und Alkalien-Gehalten sollten in Zukunft getätigt werden, zumal dies zerstörungsfrei geleistet werden kann.

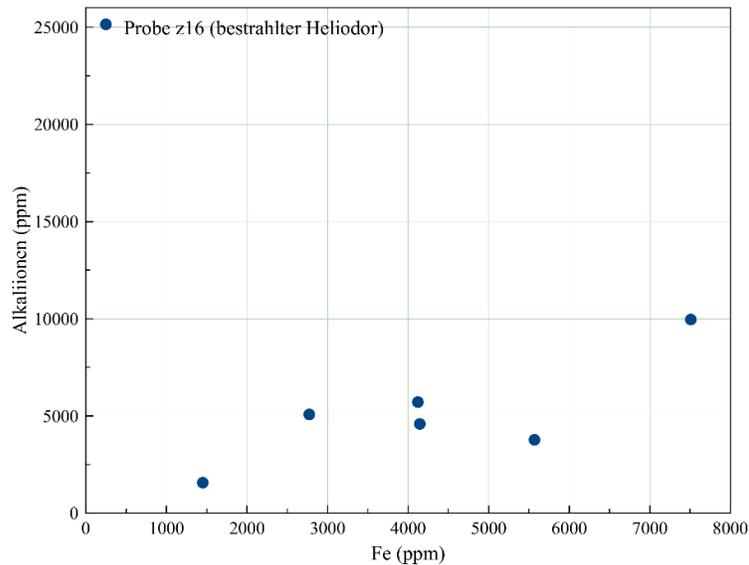


Abbildung 28: Heliodore verschiedener Vorkommen – die bestrahlte Probe z16 hat ein höheres Alkali/Fe-Verhältnis.

Röntgenbeugung an Heliodoren

Es wurden sieben Heliodore unterschiedlicher Herkunft und Farbe (einer bestrahlt) sowie ein Aquamarin (Probe 5b, USA) mithilfe der Röntgenbeugung charakterisiert. Ein Vergleich der Elementarzellkonstanten mit spurenmessenden Daten soll korrelierende oder nicht korrelierende Eigenschaften aufzeigen.

Tabelle 27: Relevante Daten aus der Röntgenbeugung an sieben Heliodoren und einem Aquamarin

Probennummer, Herkunft	a_0 bzw. b_0 -Achse (nm)	c_0 -Achse (nm)	Volumen (nm ³)
3b, Brasilien	0.9185	0.9231	0.6744
4b, Mosambik	0.9182	0.9216	0.6730
z28, Simbabwe	0.9183	0.9208	0.6726
z15, Simbabwe	0.9194	0.9155	0.6702
z16, Afghanistan	0.9195	0.9154	0.6703
z7, Vietnam	0.9196	0.9180	0.6723
Z18, Mosambik	0.9200	0.9154	0.6710
5b, USA	0.9206	0.9185	0.6742

Tabelle 28: Relevante spurenmessende Daten in ppm der o.g. Heliodore und des Aquamarins

Probennummer, Herkunft	Si [ppm]	Al [ppm]	Fe [ppm]	Alkalien [ppm]	Cs+Li [ppm]
3b, Brasilien	305065	94973	2773	5077	904
4b, Mosambik	303695	90782	7508	9961	7699
z28, Simbabwe	297934	94725	4144	4591	1275
z15, Simbabwe	305750	94187	4121	5713	1051
z16, Afghanistan	303242	96379	248	25150	20078
z7, Vietnam	310062	96143	1451	1566	615
Z18, Mosambik	303826	92407	5568	3771	1074
5b, USA	310553	93195	9516	2150	449

Es kann anhand der erhaltenen Daten keine lineare Korrelation herausgearbeitet werden. Die einzige hypothetische Betrachtung wäre eine positive Korrelation von Silizium und der a_0 -Achse, jedoch kann diese hier nicht wissenschaftlich nachgewiesen werden, da Si als interner Standard vorgegeben ist. Nunmehr lässt sich durch die berechnete Idealisierung der Formel vermuten, dass der Si-Ersatz eine Rolle bei der Morphologie (stärkere Ausprägung der c-Achse) spielt. Nach de Almeida et. al. (1973) sollte eine positive Korrelation des Eisengehaltes (additiv in geringer Menge Mn und Mg) und der Länge der a_0 - bzw. b_0 -Achse ersichtlich sein. Dies trifft in seinen Untersuchungen auf Aquamarine zu.

In dem hier untersuchten Fall der Heliodore mit höheren Alkaligehalten wird durch das Al-Fe-Verhältnis deutlich, dass Fe oktaedrische Positionen besetzt, jedoch (siehe Abbildung 29) gibt es keine messbare Vergrößerung der Elementarzelle allein durch den Eisengehalt (auch wenn Mn und Mg (theoretisch oktaedrisch) addiert werden). Weitere Untersuchungen, welche die Position des Eisens (Kanal) berücksichtigen, könnten zusätzliche Aufschlüsse bieten. Zudem muss der Alkalienghalt (ladungskompensierend für Eisen) und der Gehalt des Cäsiums (besonders hoch bei Heliodoren im Gegensatz zu Aquamarinen) als ein starker Einflussfaktor auf die Elementarzelle angesehen werden. In Abbildung 29 wird daher auch der Cs- und Li- Gehalt in die Korrelation eingebunden. Im Vergleich mit Literaturdaten, u.a. Aquamarine aus der Arbeit von de Almeida (1973) sind auch Fe-ärmere Aquamarine vertreten, die eine größere Elementarzelle, größere a_0 - bzw. b_0 -Achse haben als die hier gemessenen Heliodore. Es ist daher davon auszugehen, dass im Aquamarin, trotz weniger Alkalien, die strukturelle Position des Fe (Oktaeder) einen stärkeren Einfluss auf die Elementarzelle hat, als die Kanalposition und davon beeinflusste Faktoren.

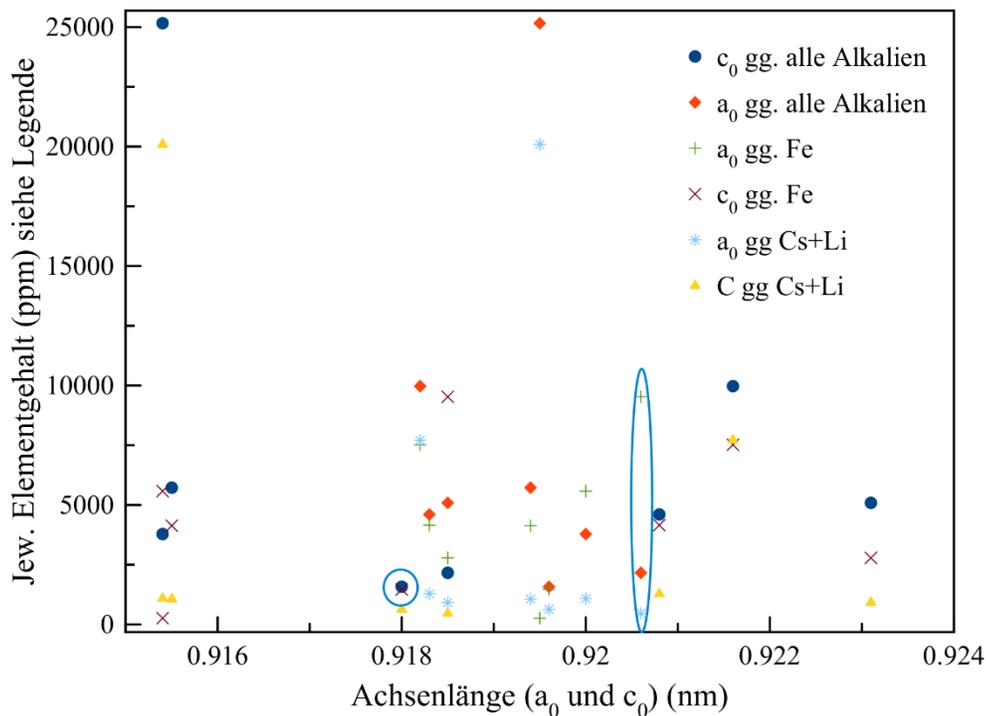


Abbildung 29: Auftragung der Achsenlänge (a_0 , äquivalent b_0) gegen alle Alkalien, Eisen sowie Cs und Li von Heliodoren. Im blau umrandeten Bereich ist der Datensatz eines untersuchten Aquamarins (Probe 5b) hervorgehoben. Erkennbar ist keine Korrelation der Heliodore untereinander, wie von früheren Autoren de Almeida et al (1973) bei Aquamarinen postuliert. Die vier Ausreißer-Werte im oberen Bereich (hohe ppm-Gehalte an Alkalien sowie Cs+Li) gehören zu dem bestrahlten Heliodor (Probe z16).

Im der obigen Abbildung wird ersichtlich, dass Eisen und der Gehalt an Alkali-Ionen eine größere Bandbreite in Bezug auf die c_0 -Achse hat als in Bezug auf die a_0 -Achse. Mit steigendem Alkali-Gehalt reduziert sich die Größe der A/B-Achse. Eine bemerkenswerte Ausnahme existiert, nämlich die „Ausreißer“ im oberen, linken Bereich von Abbildung 29, welche eine Probe mit hohem Cs-Gehalt (ca. 17000 ppm) repräsentieren. Diese Probe (z16, Afghanistan) ist ein bestrahlter Heliodor.

Unter Berücksichtigung der Beobachtung, dass Morganite, welche sehr hohe Cs-Gehalte aufweisen, tafelig ausgeprägt sind (kleinere C-Achse) ist dieser Trend anhand dieser Probe, einem vormals farblosen tafelig ausgeprägten, nun gelben Berylls, zu bestätigen. Diese bestrahlte Probe besitzt eine besonders kleine C-Achsenlänge in Bezug zum hohen Gehalt an Cäsium. Die Position des Cs sowie das Verhältnis aus hohem Cs zu geringem Eisengehalt dürfte einen starken Einfluss auf die morphologische tafelige Ausprägung haben. Tatsächlich ist diese untersuchte Rohstein-Probe tafelig ausgeprägt. Die Auftragung einzelner spurenelementchemisch gemessener Elemente gegen die Elementarzelle, das Verhältnis von C-Achse zu A/B-Achse brachten keine Ergebnisse. Es ist daher davon auszugehen, dass es die Wechselwirkung einzelner Elemente (Cs-Li-Fe), (Fe-Mg-Mn, oktaedrischer Ersatz) mit kompensierenden Positionen aus strukturell gebundenen Elementen und kanalgebundenen Elementen ist, die eine wichtige Rolle bei der Ausprägung der Elementarzelle spielen. Der blaue Umrandung in folgender Abbildung symbolisiert die Messdaten des untersuchten Aquamarins (Probe 5b). Siehe Kapitel „Atom aufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie von Heliodor und Aquamarin“, da die Probe 5b dort untersucht wurde. Die dort beschriebenen Proben besitzen geringere Alkaligehalte als die naturgelben Heliodore. Zukünftig sinnvoll wäre eine synthetische Herstellung möglichst alkalifreier Berylle mit steigendem Fe-Gehalt, um die Änderung der Elementarzelle durch diesen Faktor näher zu untersuchen.

UV-VIS-Spektroskopie

In erster Linie wird auf Unterschiede in den einzelnen Varietäten eingegangen und typische Merkmale herausgearbeitet. Korrelationen mit der Spurenelementchemie werden im Kapitel „Auswertung – Computergestützte Korrelationsbetrachtung für die Bestimmung von Farbursachen, kristallchemischen Eigenschaften - besonders der Ionen im Kanal - und der Provenienz“ dargestellt. Die erhaltenen UV-VIS-Absorptionsspektren wurden in ihre Absorbanz umgerechnet, indem der Weg des Messstrahls durch die Probe (Probendicke) mit einkalkuliert wurde. Zur Messung der Probendicke wurde ein Messschieber mit digitaler Anzeige genutzt.

Die Auswertung der Absorptionsspektren der Berylle erfolgte mit der Software „MagicPlot pro“: <https://magicplot.com>

Mit diesem Programm wurden die aufgenommenen Spektren spektral gefittet. Hierbei wird versucht, das Spektrum mit Hilfe vieler Einzelkurven (Gauß- bzw. Lorentzkurven, aber auch Konstanten) möglichst exakt mathematisch zu beschreiben. Dadurch können innerhalb der Absorbanz Intensitäten und Halbwertsbreiten (Full Width at Half Maximum, kurz FWHM) miteinander korreliert werden. Zuerst werden die einzelnen Varietäten besprochen (Aquamarin, Heliodor sowie Morganit) und Unterschiede in den Spektren erarbeitet. In diesem Zusammenhang wird auf die Farbmeterik der Aquamarine eingegangen. Dann werden in einer Grafik die UV-VIS-Spektren von spektroskopisch unbeschriebenen Beryllen dargestellt. Zum Fitten der Spektren im UV-VIS-Bereich sei auf das Kapitel „Farbursachen“ verwiesen, dort sind die Absorptionspeaks für die jeweilige Varietät aufgelistet.

Aquamarin (UV-VIS)

Es wurden 12 Aquamarine im Bereich von 200 bis 1200 nm polarisiert gemessen. Es wurden zwei Spektrometer verwendet. Die folgenden Messungen wurden mit dem Mikroskop-Spektrometer durchgeführt (siehe Kapitel „Material und Methoden“), um die exakte Aufhellung und Auslöschung unter gekreuzten Polarisationsfiltern und somit die Orientierung der C-Achse zu garantieren. Alle Aquamarine wurden mit dem im Kapitel „Material und Methoden“ erwähnten UV-VIS-Spektrometer gemessen, bei dem die Orientierung um ca. 3° abweichen kann. Alle diese Spektren fließen in die Korrelationsbetrachtung, Kapitel „Korrelationsbetrachtung der Spurenelementchemie und spektroskopische Charakteristika in Aquamarinen“, mit ein. Es sei auf Tabelle 4 verwiesen.

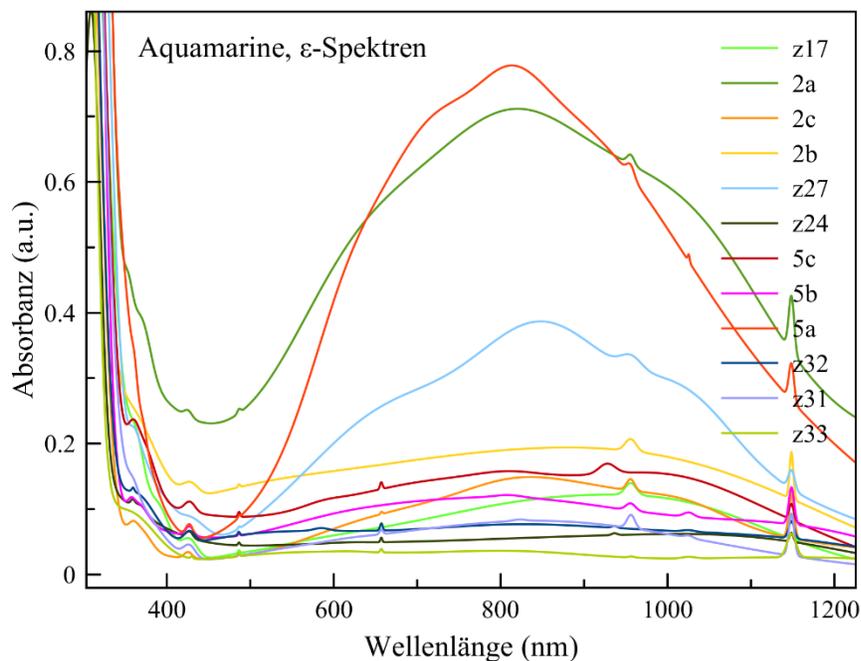


Abbildung 30: UV-VIS-Spektren der untersuchten Aquamarine (ϵ -Spektrum). Es sei auf Tabelle 4 verwiesen (Farbursachen der Berylle). Das Minimum zwischen 400 und 500 nm bedingt hier die blaue Farbe. Im Vergleich mit dem π -Spektrum ist das Blau in dieser Richtung „intensiver“.

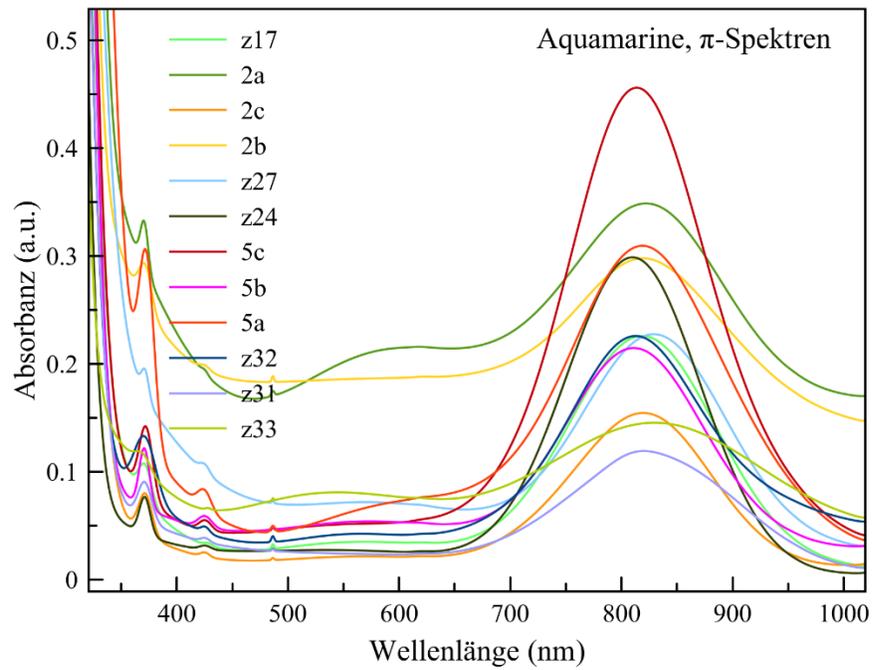


Abbildung 31: UV-VIS-Spektren der untersuchten Aquamarine (π -Spektrum). Es sei auf Tabelle 4 verwiesen. Erkennbar ist das Minimum hier breiter als im ϵ -Spektrum. Daher ist in dieser Richtung die blaue Farbe nicht intensiv ausgeprägt und besitzt häufig einen Stich von Gelb oder Grün.

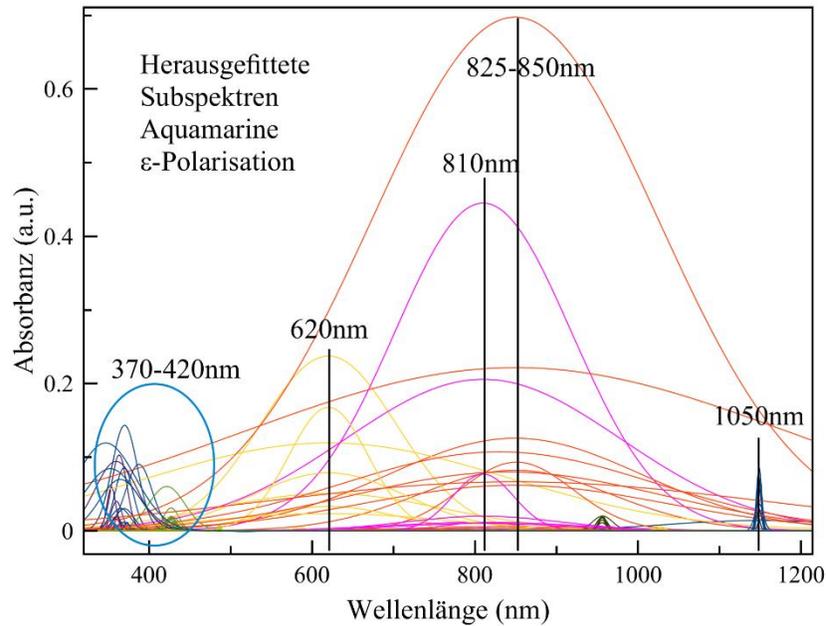


Abbildung 32: Gefittete Absorptionen der UV-VIS-Spektren der obigen Aquamarine, ϵ -Spektrum. Zur besseren Darstellung sind jene Bereiche markiert, welche im Fortlauf sowie im Kapitel „Korrelationsbetrachtung der Spurenelementchemie und spektroskopische Charakteristika in Aquamarinen“ näher aufgelöst werden und mit der Chemie korreliert werden.

Als pinke und rote Sub-Spektren in Abbildung 32 sind die Kanal-bezogenen Fe-Absorptionsspektren herausgefittet (siehe Abbildung 78 in Kapitel „Korrelationsbetrachtung der Spurenelementchemie und spektroskopische Charakteristika in Aquamarinen“). Ebenso sind bei 620 nm als gelbe gefittete Kurven weitere Fe-Absorptionen erkennbar. Ebenso nur im ϵ -Spektrum messbar sind bei 950 nm (sehr klein) und 1150 nm noch zu diskutierende Absorptionsbanden, sowohl spinerlaubt (950nm) als auch spinverboten (1150nm). Siehe 950 nm Bande in Abbildung 46.

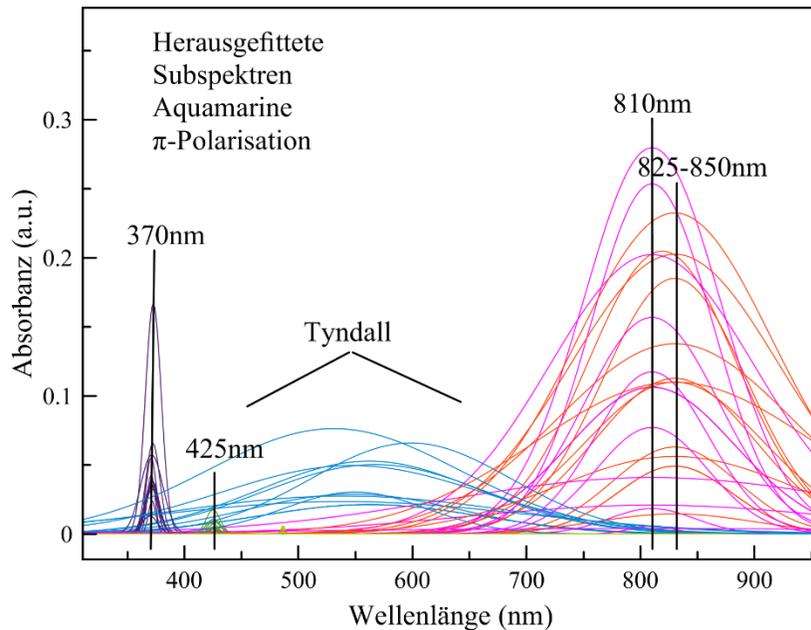


Abbildung 33: Gefittete Absorptionen der UV-VIS- π -Spektren der Aquamarine. Die Eisenpeaks bei 370 und 425nm sowie die Eisen-abhängigen Peaks bei 810 und 825-850nm wurden beim Fitting berücksichtigt und Korrelationen herausgearbeitet.

Abbildung 33 zeigt die herausgefitteten Sub-Spektren in Polarisation des E-Vektors parallel der C-Achse. Die Absorption zwischen 500 und 610nm ist vermutlich ein Tyndall-Effekt aufgrund von feinen Partikeln, die Halbwertsbreite dieser Banden reicht bis zu 150. Im ϵ -Spektrum ist er vergleichsweise sehr gering in Bezug auf die strukturebundenen Absorptionen. Der Tyndall-Effekt kann durch Wassereinlagerungen hervorgerufen werden. Da sie unter Umständen submikroskopisch länglich entlang der C-Achse eingeregelt sind, kann dies die Vorzugsabsorption im π -Spektrum hervorrufen. Auch mikroskopisch sind größere Fluideinschlüsse immer entlang der C-Achse eingeregelt. Im Kapitel „Einschlussuntersuchungen“ werden mikroskopisch sichtbare Mehrphaseneinschlüsse (größtenteils mit Fluiden) beobachtet. In den π sowie ϵ -Spektren der Aquamarine können entweder die 810 nm oder die 820-850 nm Bande jeweils stärker ausgeprägt sein, in den meisten Fällen ist die 820-850 nm Bande stärker ausgeprägt. Es ist nie der Fall, dass nur im ϵ -Spektrum allein die 810 nm stärker als die 820-850 nm Bande ausgeprägt ist, falls doch, dann auch im π -Spektrum. Die Absorptionsbande zwischen 820 und 850 nm besitzt eine höhere Variabilität in ihrer Wellenlänge als die 810 nm Bande, dies ist im ϵ -Spektrum stärker als im π -Spektrum ausgeprägt (vgl. mit Abb. π -Spektrum, 810, 850nm).

Tabelle 29: ϵ -Spektren der mit dem Mikroskop-UV-VIS-Spektrometer gemessenen Aquamarine, aufgelöst nach den herausgefitteten Absorbanzen, ihren Intensitäten und Halbwertsbreiten. Farbig dargestellt sind die Ursachen sowie resultierende Farbeindrücke nach Literaturdaten (siehe Tabelle 4). Gelb und grün dominieren nicht, die Proben sind allesamt blau, können aber den Farbeindruck beeinflussen.

	Fe ³⁺ (okt)	Fe ³⁺ (okt)	Fe ³⁺ (okt)	Okt-Kanal-WW Fe ³⁺ -Kanal-Cs-WW?	Fe ²⁺ (okt)/ Fe ³⁺ (ZwG)	Fe ²⁺ (?)/()IVCT	Fe ²⁺ (Kanal) und Fe ³⁺ (okt) & Fe ²⁺ (okt)/ Fe ³⁺ (ZwG) ? Fe ²⁺ Kanal mit ()IVCT?					
E-Spektrum												
	370 nm-INT	370 nm-HM	428 nm-INT	428-HM	486 nm-INT	486-HM	620 nm-INT	620-HM	810-INT	810-HM	825-850-INT	825-850-HM
2c	0,016	7,08	0,009	5,5	0,003	1,47	0,033	98,6	0,011	57,6	0,125	183,6
2a	0,085	13,05	0,01	5,5	0,006	2,4	0,24	98,6	0,44	127	0,22	395
5c	0,09	17,5	0,016	7,47	0,007	1,57	0,05	157,5	0,008	41,7	0,13	220
5b	0,03	13,9	0,014	5,5	0,003	1,48	0,023	172	0,0035	19,3	0,1	223
z27	0,04	7,8	0,06	26,08	0,003	1,47	0,078	112	0,2	199	0,093	81
z17	0,103	11,060	0,031	11,130	0,004	1,470	0,050	163,440	0,003	172,670	0,082	137,740
2b	0,070	29,800	0,018	10,820	0,004	1,470	0,120	258,300	0,000	0,000	0,062	216,000
z24	0,013	8,6	0,01	4,5	0,0044	1,47	0,001	0,001	0,011	137	0,0058	142
5a	0,011	3,78	0,02	5,13	0,0037	1,47	0,167	57,56	0,077	44,3	0,697	206,8
z32	0,094	30	0,017	7,58	0,0052	1,477	0,043	10,62	0,01	124	0,066	360
z31	0,126	35	0,018	8,136	0,0021	0,92	0,001	0,001	0,0023	9,7	0,08	223
z33	0,0806	39	0,0034	1,67	0,0047	1,75	0,001	0,001	0,02	111	0,0025	120

INT = Intensität ; HM = Halbwertsbreite ; WW = Wechselwirkung ; okt = oktedrisch ; ZwG = Zwischengitterplatz

Tabelle 30: π -Spektren der mit dem Mikroskop-UV-VIS-Spektrometer gemessenen Aquamarine, aufgelöst nach den herausgefitteten Absorbanzen, ihren Intensitäten und Halbwertsbreiten. Farbig dargestellt sind die Ursachen sowie resultierende Farbeindrücke nach Literaturdaten (siehe Tabelle 4). Gelb und grün dominieren nicht, die Proben sind allesamt blau, können aber den Farbeindruck beeinflussen. Siehe zum Vergleich Tabelle 29.

	Fe ³⁺ (okt)	Fe ³⁺ (okt)	Fe ³⁺ (okt)	Okt-Kanal-WW Fe ³⁺ -Kanal-Cs-WW??	Fe ²⁺ (okt)/ Fe ³⁺ (ZwG)	Fe ²⁺ (?)/()IVCT	Fe ²⁺ (Kanal) und Fe ³⁺ (okt) & Fe ²⁺ (okt)/ Fe ³⁺ (ZwG) ? Fe ²⁺ Kanal mit ()IVCT?					
	π -Spek											
	370 nm- INT	370 nm- HM	428 nm- INT	428- HM	486 nm- INT	486- HM	620 nm-INT	620-HM	810- INT	810- HM	825-850- INT	825-850- HM
2c	0,038	7,14	0,0040	4,7	0,002	1,3	nicht messbar		0,1	85	0,049	59
2a	0,042	4,13	0,009	4,6	0,004	1,5			0,2	105	0,063	64
5c	0,053	8	0,009	6,1	0,0033	1,15			0,25	62,3	0,2	107
5b	0,05	5,5	0,01	7,3	0,002	1,6			0,16	64	0,06	121
z27	0,023	3,91	0,007	5,15	0,002	1,32			0,04	212	0,185	74
z17	0,032	7	0,002	4,1	0,0042	1,22			0,028	191	0,205	76
2b	0,037	6,6	0,004	5,5	0,0054	1,17			0,018	44,2	0,112	82,2
z24	0,034	5,73	0,0035	5,8	0,0019	1,16			0,28	70,5	0,0144	82,75
5a	0,166	8,2	0,017	7,2	0,006	2,2			0,077	57,5	0,23	100
z32	0,057	11,5	0,005	4,6	0,0054	1,57			0,1173	58,2	0,11	143
z31	0,035	7,3	0,004	4,87	0,002	1,16			0,0057	23,12	0,11	91,8
z33	0,013	7,8	0,0016	2,78	0,0022	0,65			0,0038	342	0,137	121

INT = Intensität ; HM = Halbwertsbreite ; WW = Wechselwirkung ; okt = oktedrisch ; ZwG = Zwischengitterplatz

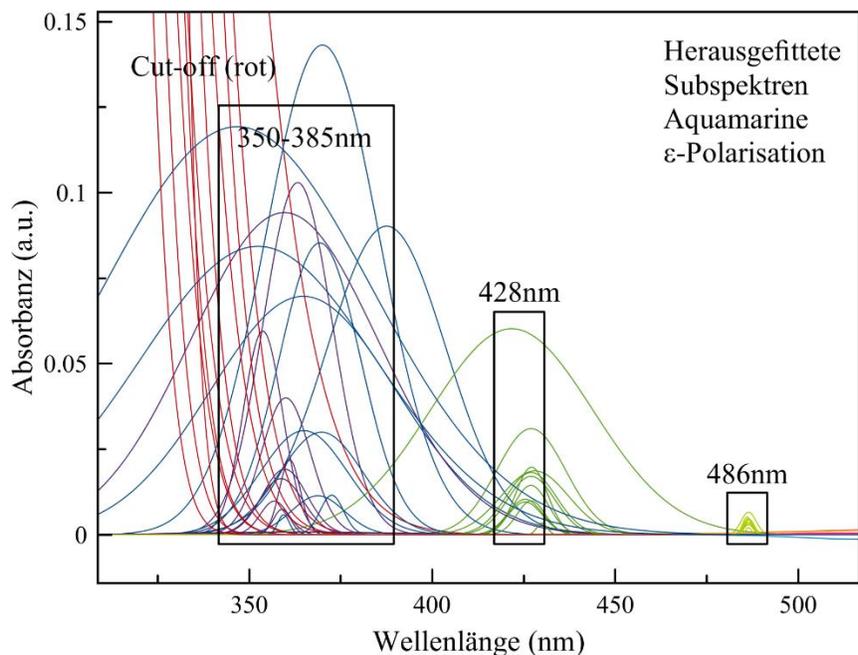


Abbildung 34: Gefittete Absorptionen der ϵ -Spektren im Bereich um 350-370 nm, 428 nm und 486 nm der in dieser Arbeit gemessenen Aquamarine. Zu beachten ist, dass der gemessene Peak einer Probe im Bereich von 350-385nm nicht unterhalb des Cut-Offs der betreffenden Probe liegt.

Besonders bemerkenswert in Abbildung 34 ist der Versatz der Wellenlänge vom 350-370 nm Peak (Fe^{2+}) und des 428 nm Peaks (Fe^{2+}) und deren unterschiedliche Halbwertsbreiten. Dies kann auf unterschiedliche Kristallfelder zurückzuführen sein, welche stark divergent verzerrt sein können. Es zeigt sich (Kapitel „Korrelationsbetrachtung der Spurenelementchemie und spektroskopische Charakteristika in Aquamarinen“), dass deren Intensitäten und Halbwertsbreiten mit denen der kanalgebundenen Fe-Atome in Beziehung stehen. Analog dazu sind nur im ϵ -Spektrum mehrere spinverbotene, scharfe Übergänge wie z.B. bei 636 nm (vermutlich vom Fe der 620 nm Bande) und 1150 nm (siehe Kapitel „Heliodor (UV-VIS)“) messbar. Ebenso als rote Kurven dargestellt sind die „cut-offs“ zum UV-Bereich hin. Diese sind unterschiedlich und hängen direkt mit der Bande um 350 bis 370 nm zusammen. Bei 486nm zeigt sich ein kleiner Absorptionsbereich, welcher auch in den π -Spektren (siehe folgende Abbildung) herausgefittet wurde.

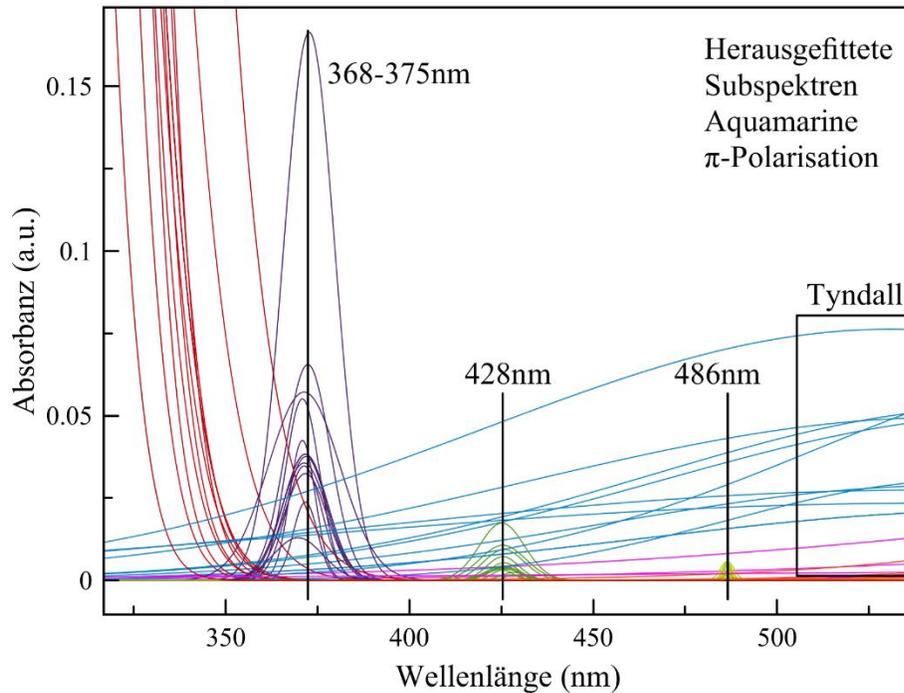


Abbildung 35: Gefittete Absorptionen der π -Spektren um 350-370 nm, 428 nm und 486 nm der in dieser Arbeit gemessenen Aquamarine. Zu beachten ist, dass der gemessene Peak einer Probe im Bereich von 368-375nm nicht unterhalb des Cut-Offs der betreffenden Probe liegt.

In obiger Abbildung 35 zeigen Proben Z17 und 2b vergleichsweise langwellige „Cut-Offs“ bis ca. 370 nm und somit den Bereich der Absorption von Fe (okt.) bei 370nm beeinflussen. Gleichzeitig sind es die zwei Proben, deren 620 nm-Absorption im ϵ -Spektrum, siehe Abbildung 32, die größten Halbwertsbreiten bilden. Dies verwundert nicht, so ist besonders in Heliodoren zu beobachten (siehe unten), dass sie langwelligere „Cut-Offs“ und intensivere 370 nm-Absorptionen besitzen und gleichzeitig besonders schwache 620 nm Absorptionen mit großen Halbwertsbreiten zeigen. Besondere Beachtung verdient hier, dass der Bereich von 350 nm bis 370 nm nicht so stark differenziert ausgebildet ist wie in den ϵ -Spektren aller Aquamarine, siehe Abbildung 34. Dies kann an der Polarisierbarkeit des Kristallfeldes der Oktaederpositionen liegen, in der Richtung des π -Spektrums liegen energetisch ähnliche Bindungen vor.

Unterschiede zwischen Aquamarinen aus Brasilien und Mosambik

Die beiden folgenden Abbildungen zeigen die UV-VIS-Spektren von blauen bis tiefblauen Aquamarinen aus Mosambik (orange), Brasilien (alle Fundorte, blau) sowie von einer Probe aus Santa Maria de Itabira in Minas Gerais (grünes Spektrum). Zu erkennen sind ähnliche Verläufe, wie ein ähnlicher Schulterverlauf. Jedoch sind einige Aquamarine aus Mosambik besonders charakterisiert durch eine höhere Schulter bei 620 nm im ϵ – polarisierten Spektrum und einem vergleichsweise niedrigeren Absorptionsverhalten bei ca. 810 und 820 nm im π – polarisierten Spektrum. Für die Beschreibung der ϵ - und π – Polarisation siehe Kapitel „Theoretischer Hintergrund der instrumentellen Analytik“. Für eine Unterscheidung der Aquamarine tiefblauer Farbe ist die Betrachtung beider polarisierter Spektrentypen wichtig und Überlappungen (Abbildung 36 und Abbildung 37) können vorkommen. Der Vergleich beider Spektren und somit der z.T. visuell erkennbar stärkere Pleochroismus in Proben aus Mosambik (Abbildung 38) ist hilfreich. Zuletzt wird das UV-VIS-Spektrum einer Probe aus Santa Maria de Itabira (grüner Graph) betrachtet: Betrachtet man beide polarisierten Spektren wird ersichtlich, dass prägnante Absorptionspeaks im Bereich 400-500 nm fehlen.

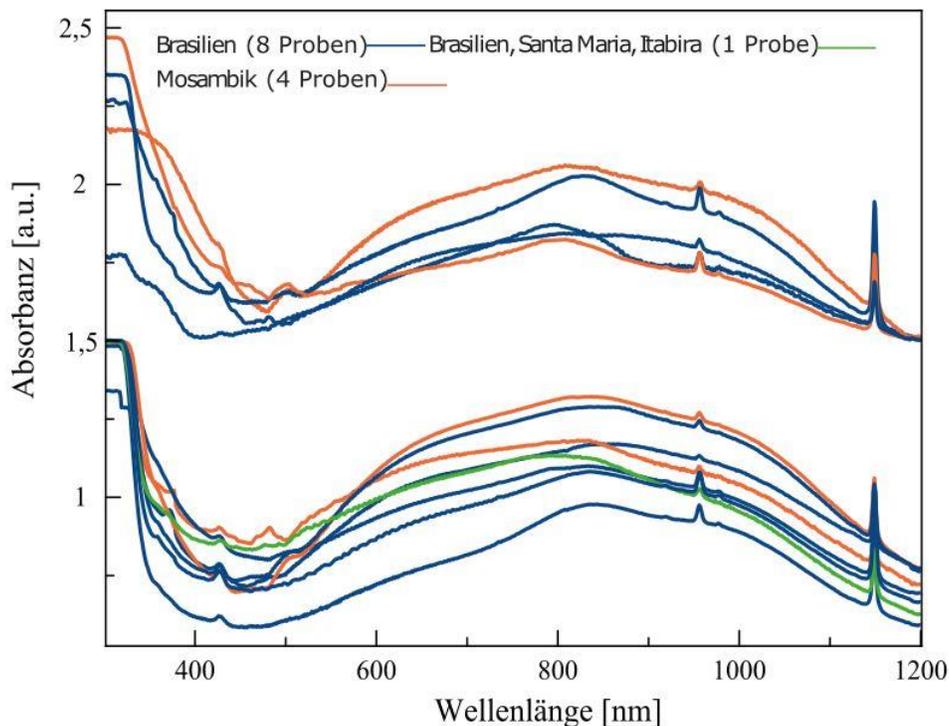


Abbildung 36: UV-VIS-Spektren polarisiert (ϵ – Spektrum) von Aquamarinen.

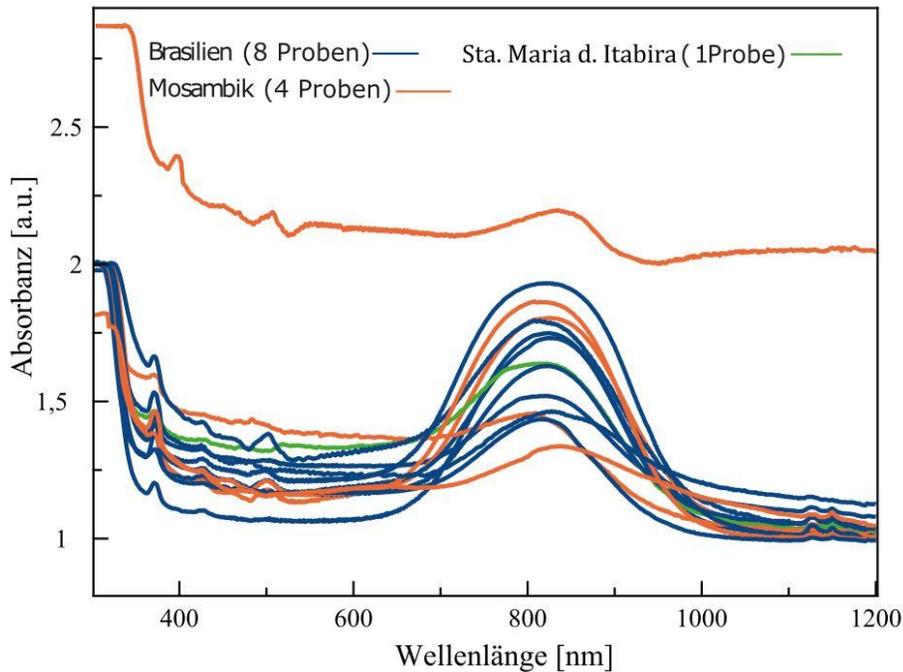


Abbildung 37: UV-VIS-Spektren polarisiert (π – Spektrum) von Aquamarinen.

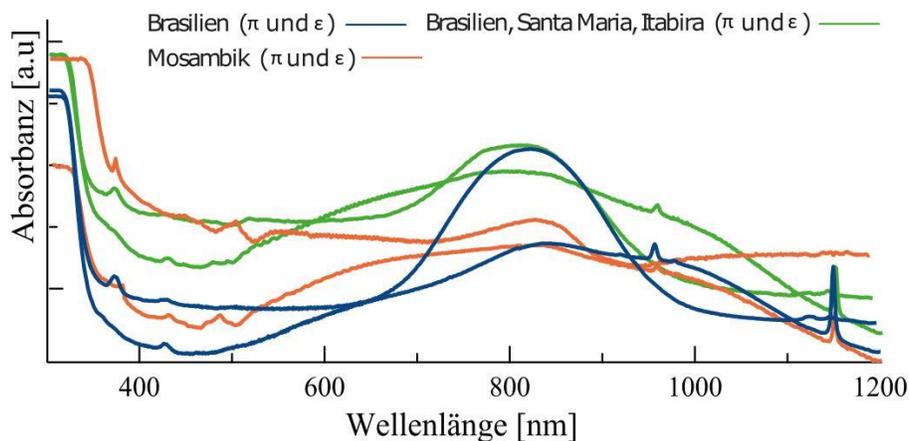


Abbildung 38: Prinzipielle Darstellung von drei repräsentativen Aquamarinen (polarisiert gemessen, ϵ – Spektrum und π – Spektrum gleichfarbig) aus Brasilien (blau, Probe z6), Mosambik (orange, Probe z4) und dem Vorkommen aus Brasilien (Santa Maria de Itabira) (grün, Probe 1b) im UV-VIS-Spektrum. Die Spektren, welche das Maximum bei 800 nm haben, sind die π -Spektren und liegen in ihrer Absorbanz höher, als wenn sie 90° dazu polarisiert sind. (Daraus resultiert der Pleochroismus mit tiefblauer Farbe in Richtung senkrecht zur C-Achse)

In obiger Abbildung ist erkennbar, dass ein Unterschied zwischen diesen drei Aquamarinen im Bereich 400 nm bis 520 nm existiert und zwar, dass der Aquamarin aus Mosambik prägnantere Minima aufweist (460 nm, 500 nm) und die Absorbanz des ϵ -Spektrums stärker variiert im Verhältnis zu seinem π -Spektrum als es für die beiden brasilianischen Aquamarine der Fall ist.

Farbmimetrik der Aquamarine

Die polarisierten Spektren wurden einer kolorimetrischen Farbauswertung unterworfen. Dies ist eine (L,a,b)-(CIE)-Normierung, um kolorimetrische Daten (Helligkeit, Sättigung, Farbton) möglichst nahe an die Absorption eines gemessenen „farbigen“ VIS-Spektrums anzugleichen. Dafür wurde das jeweils gemessene Spektrum vornormiert (Absorbanz) und es können qualitativ die Farbtöne untereinander abgeglichen werden. „L“ umfasst den Wert der Helligkeit, „a“ umfasst den Farbvektor von Grün bis Rot, „b“ beschreibt den Farbvektor von Blau bis Gelb. Somit können in einem genormten CIE-Farbraum durch diese drei Angaben alle Farben abgetragen werden. Die EN ISO 11664-4 nutzt den (CIE) L,a,b Farbraum (kurz CIELAB) zur Farbkommunikation. Da es sich um Probenplättchen handelt, können interne Reflexe und damit einhergehende Unterschiede zum realen Farbeindruck der Proben untereinander vernachlässigt werden. In den folgenden Darstellungen werden pro Farbkreis zwei Punkte aufgetragen, das ϵ -Spektrum ist jenes, welches einen höheren negativen „b“-Wert, somit höheren Blauwert aufweist. Zudem plottet dieser Punkt bei einem negativen „a“-Wert, somit einem höheren Grünwert (vgl. mit Abbildung 79).

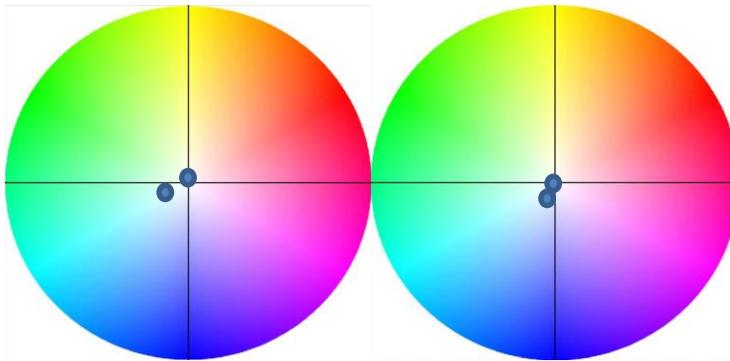


Abbildung 39: L-a-b (Intensitäts-, Farbton-, Sättigungs-) Farbkreis für den in Abbildung 40 genannten Aquamarin aus Brasilien (linker Farbkreis, Probe z6) sowie einen weiteren Aquamarin aus Brasilien (rechter Farbkreis, Probe D5). Vergleiche die Abstände der darstellenden Farbpunkte mit den Abständen der unteren Grafiken. Das schwarze Kreuz ist ein a-b-(Farbwert+Sättigung)-Koordinatensystem. Farbkoordinaten des ϵ -Spektrums sind als „unterer“ Punkt aufgetragen, die Farbkoordinaten des π -Spektrums als „oberer“ Punkt.

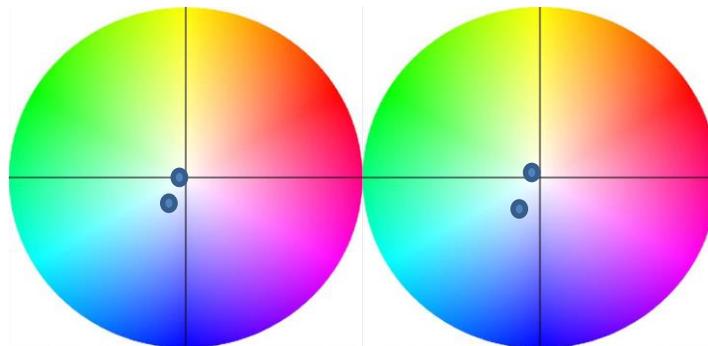


Abbildung 40: L-a-b (Intensitäts-, Farbton-, Sättigungs-) Farbkreis für den in Abbildung 40 genannten Aquamarin aus Mosambik (linker Farbkreis, Probe z4) sowie einen weiteren aus Mosambik (rechter Farbkreis, Probe z5). Im Vergleich zu den Farbkreisen aus Brasilien (s.o) ist der Abstand der beiden Punkte größer. Diese Tendenz ist für alle Aquamarine aus Mosambik und Brasilien festgestellt worden. Das schwarze Kreuz ist ein a-b-(Farbwert+Sättigung)-Koordinatensystem. Farbkoordinaten des ϵ -Spektrums sind als „unterer“ (mehr „blauer“) Punkt aufgetragen, die Farbkoordinaten des π -Spektrums als „oberer“ Punkt.

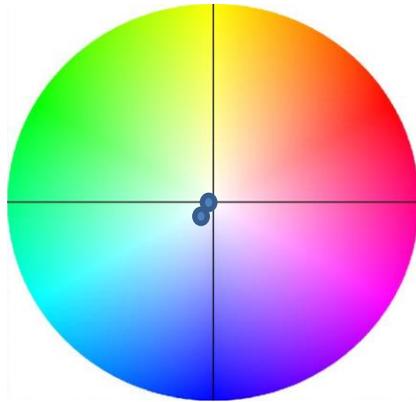


Abbildung 41: L-a-b (Intensitäts-, Farbton-, Sättigungs-) Farbkreis für den in Abbildung 40 genannten Aquamarin aus Santa Maria do Itabira (Brasilien, Probe 1b). Vergleiche der Abstände der darstellenden Farbpunkte mit den Abständen der Farbpunkte in Aquamarinen aus Mosambik zeigen, dass jene größer sind. Das schwarze Kreuz ist ein a-b-(Farbwert+Sättigung)-Koordinatensystem. Farbkoordinaten des ϵ -Spektrums sind als „unterer“ Punkt mit höherem Blauwert (kleinerer b-Wert) aufgetragen die Farbkoordinaten des π -Spektrums als „oberer“ Punkt. Es wird deutlich, dass der Begriff „Santa Maria“ zwar auf eine (ehemalige) Lagerstätte hinweist, jedoch mit dem Begriff in Bezug auf Farbsättigung zurückhaltender umgegangen werden sollte.

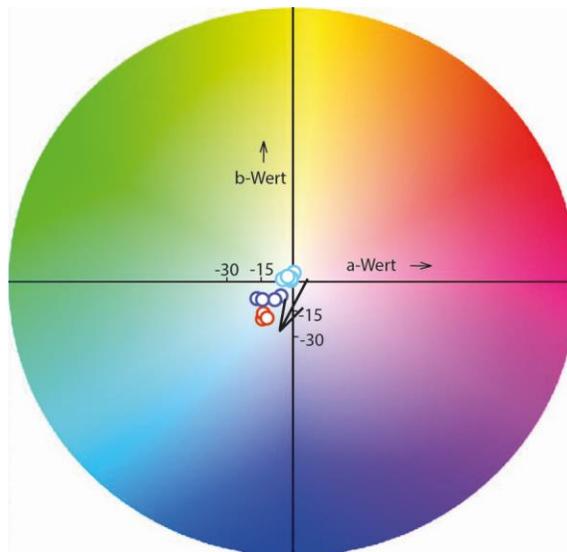


Abbildung 42: L-a-b (Intensitäts-, Farbton-, Sättigungs-) Farbkreis für ausgewählte, tiefblaue Aquamarine aus Brasilien und Mosambik. Die darstellenden Punkte der π -Spektrums sind in hellblauen Kreisen übereinanderliegend dargestellt und unterscheiden sich kaum. Beim Vergleich von Aquamarinen aus Brasilien und Mosambik wird eines erkennbar: Die besonders weit im „blauen“ Feld plottenden roten Punkte stellen die Farbe der ϵ -Spektrums der vorwiegend aus Mosambik stammenden Aquamarine dar. Lediglich eine Probe aus Brasilien plottet mit ihrem ϵ -Spektrum dort. Die dunkelblauen darstellenden Punkte markieren die ϵ -Spektrums, sowohl von allen Aquamarinen aus Brasilien als auch der Hälfte derer aus Mosambik.

Heliodor (UV-VIS)

Es wurden künstlich bestrahlte gelbe Berylle und naturfarbene gelbe Berylle unterschiedlicher Herkunft polarisiert gemessen.

Die Banden um 350 nm bis 370 nm (π - und ε -polarisiert messbar, in der unteren Grafik rote, durchgehende Banden) sind in allen Heliodoren mitverantwortlich für den starken gelben Farbeindruck. Diese Banden besitzen zudem unterschiedliche Halbwertsbreiten. Zudem konnten im π - und ε -Spektrum farbverursachende Banden zwischen 480 nm und 510 nm herausgefittet werden (in der unteren Grafik orange markiert und schwarz umrandet), nach Laurs et al. (2003) könnten diese Banden Mn zugeordnet werden. Der Gehalt des Mn der Heliodore ist ähnlich dem der Morganite. Dies ist wichtig, da es hier zu einer geringeren Ausprägung dieser Banden kommt als in den Heliodoren – damit muss die Banden-/Farbursache an einer Kopplung des Mn mit einem Element liegen, welches im Morganit weitaus häufiger oder in einer anderen Koordination vorkommt, als im Heliodor – dies könnte Cäsium sein, vgl. mit Kapitel „Spurenelementanalytik mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)“.

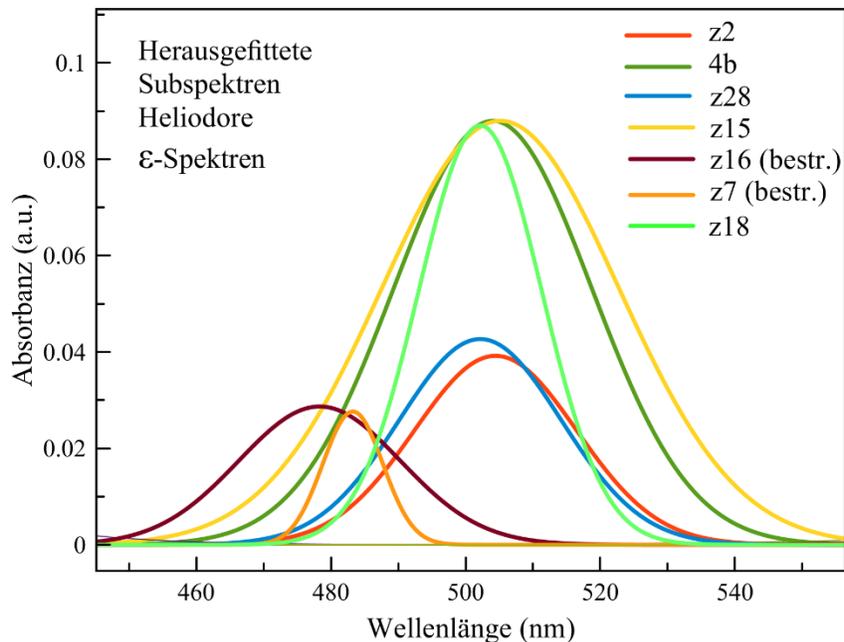


Abbildung 43: Grafik oben: Heliodore, ε -Subspektren, herausgefittete Absorptionsbanden zwischen 478 und 505 nm. Siehe auch Abbildung 44. Diese könnten nach Laurs et al. (2003) Mn zugeordnet werden oder aber Cäsium und gekoppelt Mn oder Fe oder Li. Die bestrahlten Heliodor-Proben zeigen ihre Absorption bei geringeren Wellenlängen.

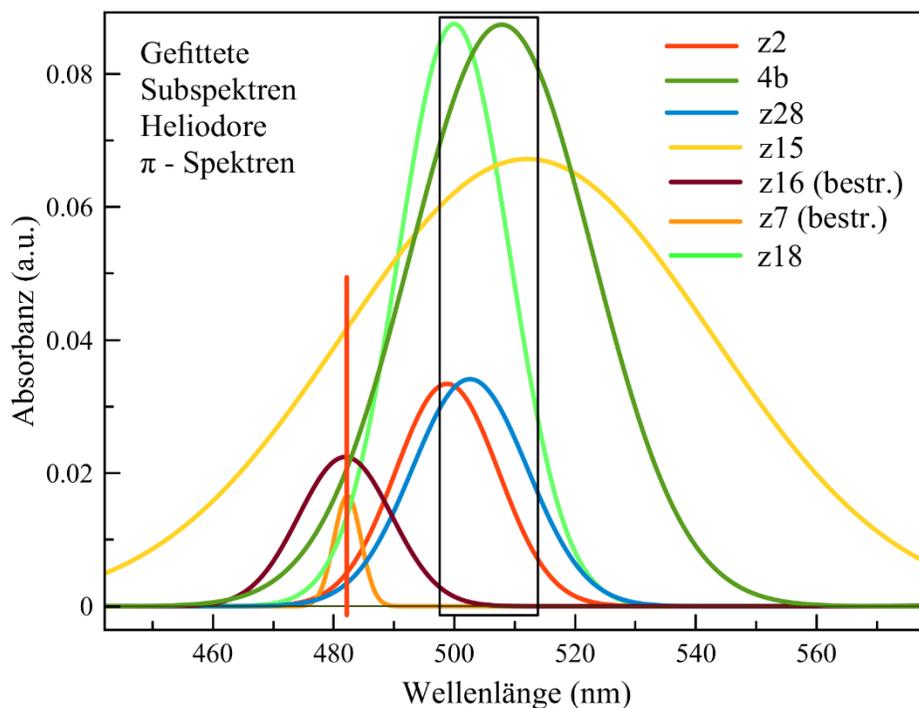


Abbildung 44: Heliodore, π -Subspektren, die Banden bei 485 nm (roter Strich) gehören zu den orange- und bordeaux-farbenen Spektren der Proben z7 und z16. Diese beiden Proben sind die einzigen bestrahlten Heliodore aus der Probenmenge. Alle anderen Heliodore haben ihre herausgefittete Absorptionsbanden zwischen ca. 498 und 510nm. Diese könnten nach Laurs et al. (2003) Mn zugeordnet werden oder aber Cäsium und gekoppelt Mn oder Fe oder Li.

Probe z16 war vorher farblos, Probe z7 war vermutlich leicht blau. Probe z7 könnte vor der Bestrahlung leicht blauer Aquamarin gewesen sein, denn diese Probe zeigt noch die typische Fe-Bande des Aquamarins bei 375 nm im π - sowie ϵ -Spektrum (dies zeigt keiner der unbestrahlten Heliodore). Ebenso besitzt die vormals farblose Probe z16 eine Reliktabsorption des Fe^{3+} bei gleicher Position (vgl. Abbildung 45). Diese Absorption stammt von oktaedrisch koordiniertem zweiwertigem und dreiwertigem Eisen. Alle Heliodore besitzen von 400 nm bis 470 nm breite Fe-Absorptionsbanden, wodurch die gelbe Farbe dominiert. Es kann vermutet werden, dass die Intensität der Bande, gering in Aquamarinen, hoch in Heliodor, von dem Wertigkeitsverhältnis $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und der Gesamtmenge an Eisen abhängig ist. Die Proben z7 und z16 haben einen geringen oktaedrischen Ersatz des Aluminiums (mit der Elektronenmikrosonde wurde die Abweichung vom idealen Formelgehalt gemessen). Die Verschiebung zu höheren Wellenlängen sowie höhere FWHM kann durch mehrere Faktoren bedingt sein, wie Fernwirkung der Oktaeder untereinander (Verzerrung, IVCT) oder Wechselwirkungen mit dem Kanal (Verzerrung, IVCT), oder dass mehr Eisen auf Al-Position oktaedrisch eingebaut ist und dadurch die Verzerrung und weitere IVCT verursacht. Vergleiche dafür mögliche Positionen des Eisens im Kapitel „Atom aufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie von Heliodor und Aquamarin“.

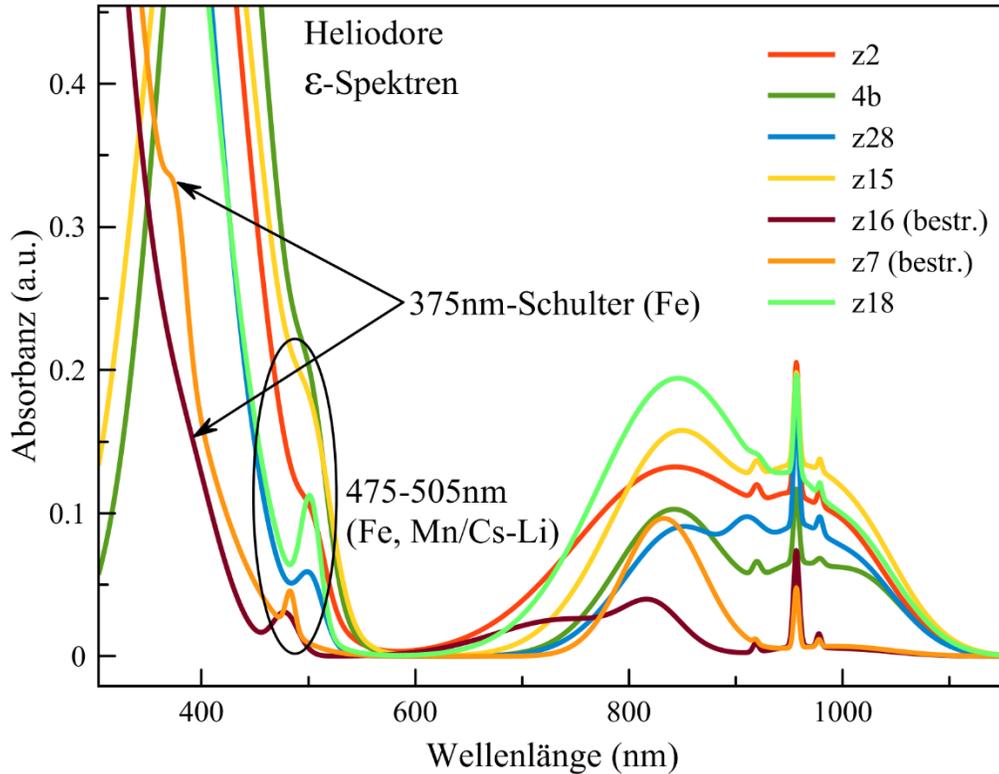


Abbildung 45: Heliodore, ϵ -Spektren, besonders gut erkennbar sind die noch nicht diskutierten Peaks bei ca. 950nm. Die Spektren von Probe z16 und z7 besitzen Fe-Absorptionen bei ca. 375nm und deren Absorptionskanten liegen bei geringeren Wellenlängen.

Probe z16 besitzt im Vergleich zu den andern Spektren einen ungewöhnlichen Verlauf um 750nm in Abbildung 45. Dies ist eine Probe, welche vorher farblos war und durch Bestrahlung gelb wurde. Es stellt sich hier die Frage ob das Gelb (Absorption bei 750 nm sowie um 370nm) durch Induktion von Defekten, Farbzentren oder Wertigkeitsänderungen des Eisens (Oxidation) oder allem gekoppelt herrührt. Daraus kann ein Fe-Fe-IVCT resultieren, der dann der 750 nm Bande zugeordnet werden kann (und ggf. weiteren, niedrigeren Wellenlängen). Stützend dafür ist, dass diese Probe insgesamt wenig Eisenpeaks besitzt und die kurzwelligste Absorptionskante aller Heliodore besitzt. Siehe auch zugehöriges π -Spektrum in Abbildung 44. Die Proben z7 und z16 (bestrahlte Heliodore) besitzen versetzte Fe-Absorptionen bei 820 nm anstatt 830 nm in dieser Polarisationsrichtung, jedoch eine gleiche Absorptionswellenlänge im π -Spektrum. Ebenso haben beide bestrahlten Proben eine schwache 1000 nm Absorption. Die Absorptionskanten sind weiter in den kurzwelligen Bereich, zu ca. 440 nm verschoben, im Gegensatz zu den anderen Heliodoren, wo die Absorption bis über 520 nm hinaustreten kann (auf hohe Eisengehalte und $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Verhältnis zurückzuführen).

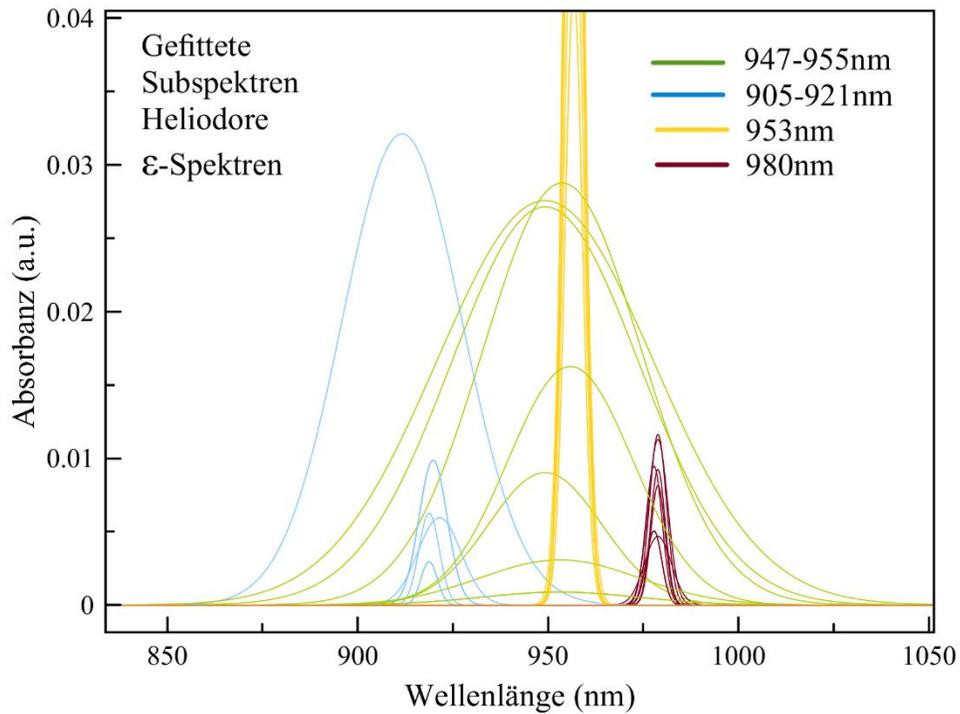


Abbildung 46: Heliodore, ϵ -Spektren. Es finden sich starke, spinverbotene Absorptionspeaks bei 953 nm (gelbe Kurven), welche nur gefittet untergeordnet in Aquamarinen nachgewiesen werden können. Bei 920 nm (blaue Kurven), 950 nm (hellgrüne Kurven) und 980 nm (bordeauxfarbene Kurven) finden sich im ϵ -Spektrum der untersuchten Heliodore ebenso markante Absorptionspeaks.

Die Absorption im Bereich um 950 nm bis 953 nm in Abbildung 46 ist in spinerlaubte (hellgrüne Kurven) und spinverbotene (gelbe Kurven) Absorptionen aufgeteilt. Die hellgrünen, gefitteten Kurven um 950nm in Abbildung 46 sind spinerlaubte Übergänge und dominieren erwartungsgemäß flächenmäßig und von der Intensität her die Absorbanz in diesem Bereich. Die gelben, sehr eng aneinander liegenden Spektren bei 953 nm sind spinverboten. Interessant ist, dass die 953 nm Banden der bestrahlten Heliodore besonders schwach im Vergleich zu denen der naturfarbenen Heliodore ausgeprägt sind.

Morganit (UV-VIS)

Es werden vier polarisiert gemessene Morganit-Spektren verglichen. Grundsätzlich ist anzumerken, dass die Morganit-Spektren etwas „rauschhafter“ sind, als jene anderer Beryll-Varietäten, was ein spektrales Fitting schwieriger gestaltete. In der folgenden Tabelle 31 sind die wichtigsten (häufigsten) ersetzenden Elemente aufgelistet, Cs, Fe und Mn. Mn (zwei- und dreiwertig) kann farbgebend sein (siehe Kapitel „Farbursachen“). Man erkennt, dass die Konzentrationen des Mangans recht gering sind (um 100 ppm in allen Proben). Der Lithiumgehalt aller hier besprochenen Proben liegt zwischen 5800 und 6000 ppm, der Alkaliengehalt ist in der Summe ähnlich in allen vier hier besprochenen Proben. Deshalb werden diese Proben für die Interpretationen von Mn, Cs und der korrespondierenden Peaks genutzt.

In dem ϵ -Spektrum von Probe z35 sind die Absorptionspeaks bei 460, 500 und 505 nm deutlich ausgeprägt und die Absorptionskante zum UV-Bereich beginnt bei ca. 400nm. Hingegen besitzt diese Probe den geringsten Cs-Gehalt der hier untersuchten Morganite. Diese Probe stammt aus Madagaskar und ist laut Aussage des Händlers unbehandelt. In den ϵ -Spektren der drei weiteren Morganit Proben sind die Konzentrationen des Mn, Fe und Cs ähnlich. Jedoch sind die Absorptionskanten zum UV hin unterschiedlich. Probe z10 stammt aus Brasilien und besitzt eine ähnliche Absorptionskante wie Probe z35 (Madagaskar). Proben 11a und z29 stammen aus dem Gebiet Pakistan/Afghanistan und besitzen im ϵ - wie auch im π -Spektrum eine Absorptionskante bei niedrigeren Wellenlängen. Besonders interessant ist der Spektrenverlauf dieser beiden Proben, denn der Bereich zwischen 450 und 600 nm verläuft „abgeflachter“ als in den anderen beiden Proben. Weitere Untersuchungen sollten diese Beobachtungen untermauern, gerade in Hinblick auf natürliche und künstliche Bestrahlung.

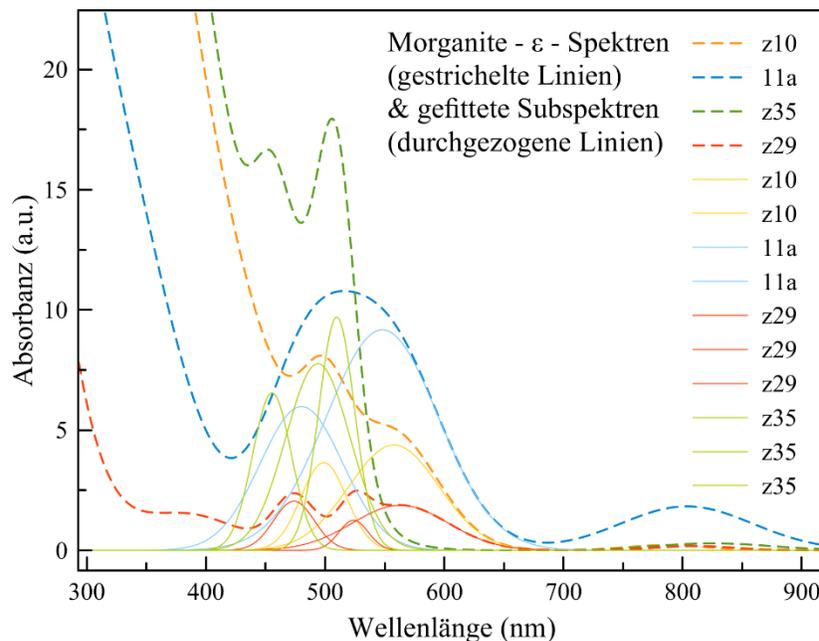


Abbildung 47: Vier UV-VIS-Spektren von Morganiten, polarisiert (ϵ -Spektren). Die durchgezogenen Linien in einer Farbe markieren ausgewählte gefittete Subspektren jeweils einer Probe.

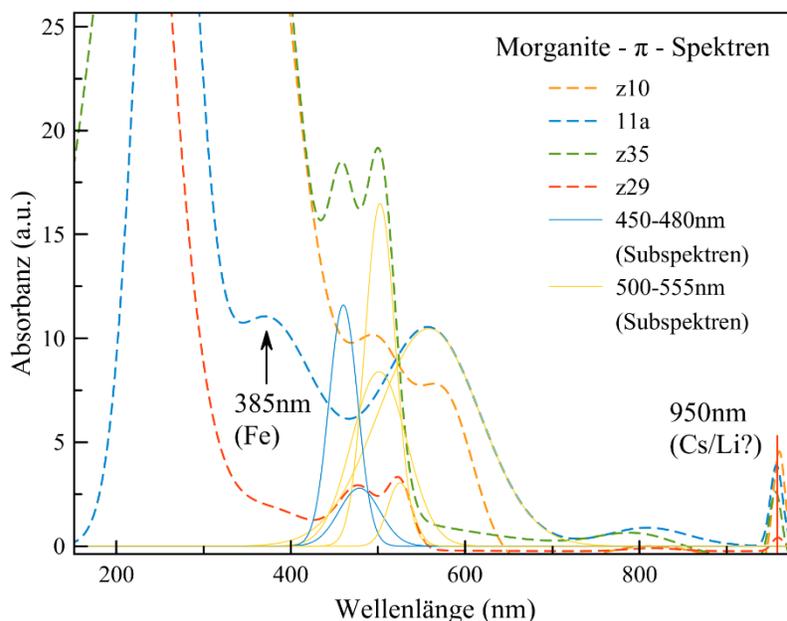


Abbildung 48: Vier UV-VIS-Spektren von Morganiten, polarisiert (π -Spektrum). In vier Proben findet sich eine gefittete Absorptionsbande zwischen 500 und 555nm. Hingegen findet sich nur bei zwei Proben eine gefittete Absorptionsbande bei 450nm bzw. 480nm. Probe 11a zeigt bei 385nm eine differenziertere Fe-Absorption trotz sehr geringem Fe-Gehaltes, vergleiche dazu Abbildung 45. Wie schon in den Heliodoren erkennbar, finden sich in allen ϵ - als auch π -Spektren der Morganite Absorptionen um 950nm.

Probe 11a (Pakistan/Afghanistan) besitzt im π -Spektrum keine Bandenschulter oder signifikanten Peak bei 505 nm, jedoch vor der Absorptionskante eine ausgeprägtere Absorption bei 370nm. Probe z35 (Madagaskar) besitzt eine besonders starke Bande bei 470 nm, obwohl der Mn-Gehalt dieser Probe ähnlich dem der anderen Proben und ihr Cs-Gehalt am geringsten ist. Erwartungsgemäß müsste diese Bande geringer ausgeprägt sein, es sei denn der Peak stammt von einem Charge-Transfer und die Kristallgitter-Position des Mn und ggf. Cs spielen hier eine übergeordnete Rolle. Die Möglichkeit einer tetraedrischen Position des Mn in pinken Beryllen ist von Hänni & Krzemnicki (2003 (B)) sowie Laurs et al. (2003) erwähnt. Bei Wellenlängen von 470 und 505 nm sind in den π -Spektren von Probe z35 (Madagaskar) und Probe z29 (Pakistan/Afghanistan) zwei zueinander ähnlich intensive Peaks (Intensitäts-Verhältnis) zu erkennen. Hingegen besitzen Probe z10 (Brasilien) und Probe 11a (Pakistan/Afghanistan) Peaks bei höheren Wellenlängen - im Bereich von 550 bis 570 nm. Dies entspricht auch den Peaks in Cs-reichen Pezzotaiten aus Madagaskar, welche von Laurs et al. (2003) untersucht wurden. Die Lichtbrechungswerte der Cs-ärmeren Probe z35 (Madagaskar) sind im Vergleich zu den drei anderen Proben leicht verringert, die Doppelbrechung jedoch ähnlich der Probe 11a. Die madagassische Probe z35 zeigt die geringsten FWHM ihrer Peaks, was durch den geringen Cs-Gehalt verursacht sein könnte. Insgesamt deutet dies auf einen farbverursachenden Charge-Transfer von kanalgebundenem Cs hin.

Tabelle 31: Vier Morganite, Spurenelementchemie (Mn, Fe, Cs in ppm) und Lichtbrechungswerte, im obigen Text beschrieben.

Element [ppm]:	Mn	Fe	Cs	n _o	n _ε	Doppelbrechung Δn
Probe:						
Z10	99	154	26300	1,592	1,584	-0.008
11a	110	82	32570	1,591	1,582	-0.009
Z35	111	106	3763	1,589	1,580	-0.009
Z29	95	105	32056	1,592	1,585	-0.007

UV-VIS-spektroskopisch bisher in der Literatur nicht beschriebene Berylle

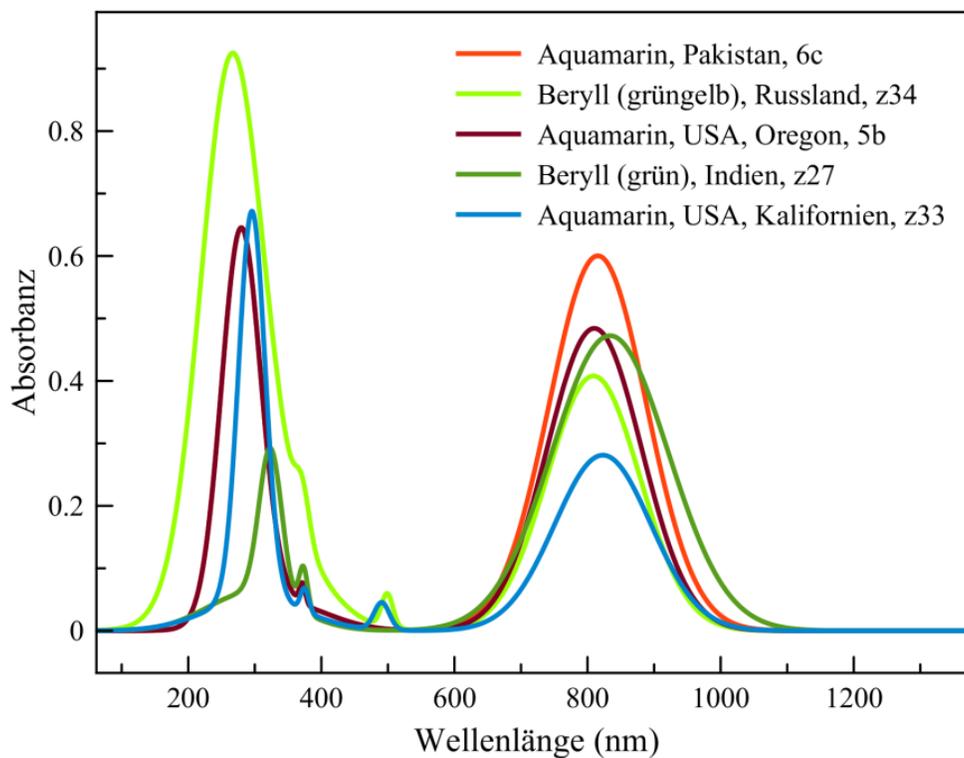


Abbildung 49: UV-VIS-Spektren (polarisiert, π -Spektrum) von bisher spektroskopisch unbeschriebenen Beryllen, drei Aquamarine, ein gelber, ein blaugrüner Beryll.

Berylle aus Pakistan wurden im vorigen Abschnitt im Rahmen der chemischen und spurenelementchemischen Untersuchungen in Tabelle 16, Tabelle 23, Tabelle 24 und Tabelle 25 angeführt. In obiger Abbildung werden ein Aquamarin aus Afghanistan, zwei Aquamarine aus den USA, ein blaugrüner Beryll aus Indien sowie ein gelbgrüner Beryll aus Russland beschrieben. Erkennbar ist die starke Absorption bei 485 nm der Li- und Cs-reichen Proben z33 und z34. Li- und Cs-reiche Morganite zeigen genau diesen Peak bei 487 nm verstärkt, siehe Kapitel „Farbursachen“, dieser wird dem Mn zugeschrieben. Interessant ist, dass wir hier das π -Spektrum betrachten, aber dieser Peak bei Morganiten bisher nur dem ϵ -Spektrum zugeschrieben wurde.

Spektroskopische Untersuchungen im nahen Infrarot (NIR)

Wie im Kapitel „UV-VIS-Spektroskopie“ bereits beschrieben, erfolgte die Auswertung der Absorptionsspektren mit der Software „MagicPlot pro“. Mit diesem Programm wurden die aufgenommenen Spektren mathematisch „gefittet“ (angenähert), siehe Kapitel „UV-VIS-Spektroskopie“. Es sei auf das Kapitel „Kanal-Ionen“ verwiesen, in dem die Absorptionspeaks des Wassers sowie Na-Cs aufgeführt sind. An den Peaks in Polarisation des E-Vektors senkrecht der C-Achse (ϵ -Spektrum) wurde sich beim Fitting der Absorptionspeaks orientiert. Das Hauptaugenmerk wird daher auf die ϵ - Spektren gelegt, da der Unterschied von Typ-I und Typ-II-Wassermolekülen im Spektrum erkennbar ist und in dieser Orientierung beide relativ ähnlich stark angeregt werden können (konzentrationsabhängig).

In diesem Messbereich sollen Wasserschwingungen, Orientierungen der Wassermoleküle und OH-gebundene Schwingungen herausgearbeitet werden, interessante Beobachtungen verdeutlicht und die Datenmenge im Fortlauf einer statistischen Auswertung, gekoppelt mit den spurenelementchemischen Messdaten, unterzogen werden. Die spätere statistische Auswertung wurde mit dem Programm KNIME durchgeführt, siehe zur Beschreibung auch die Kapitel „Computergestützte Auswertung der spurenelementchemischen Messdaten“ und Kapitel „Auswertung – Computergestützte Korrelationsbetrachtung für die Bestimmung von Farbursachen, kristallchemischen Eigenschaften - besonders der Ionen im Kanal - und der Provenienz“.

Beispielhaft werden die ϵ - Spektren mehrerer Aquamarine sowie eines grünen Berylls „gefittet“, die dergestalt noch nicht beschrieben sind (siehe Abbildung 49). In die spätere statistische Analyse gehen alle Berylle mit ein. Weiterhin wurden ein alkaliärmer sowie ein alkalireicher Aquamarin erstmalig in 10°-Schritten polarisiert gemessen, um hier auch die Anisotropie der Absorption von eingeregelt OH-Gruppen zu beschreiben (was für weitergehende Untersuchungen relevant ist).

Aquamarin (NIR)

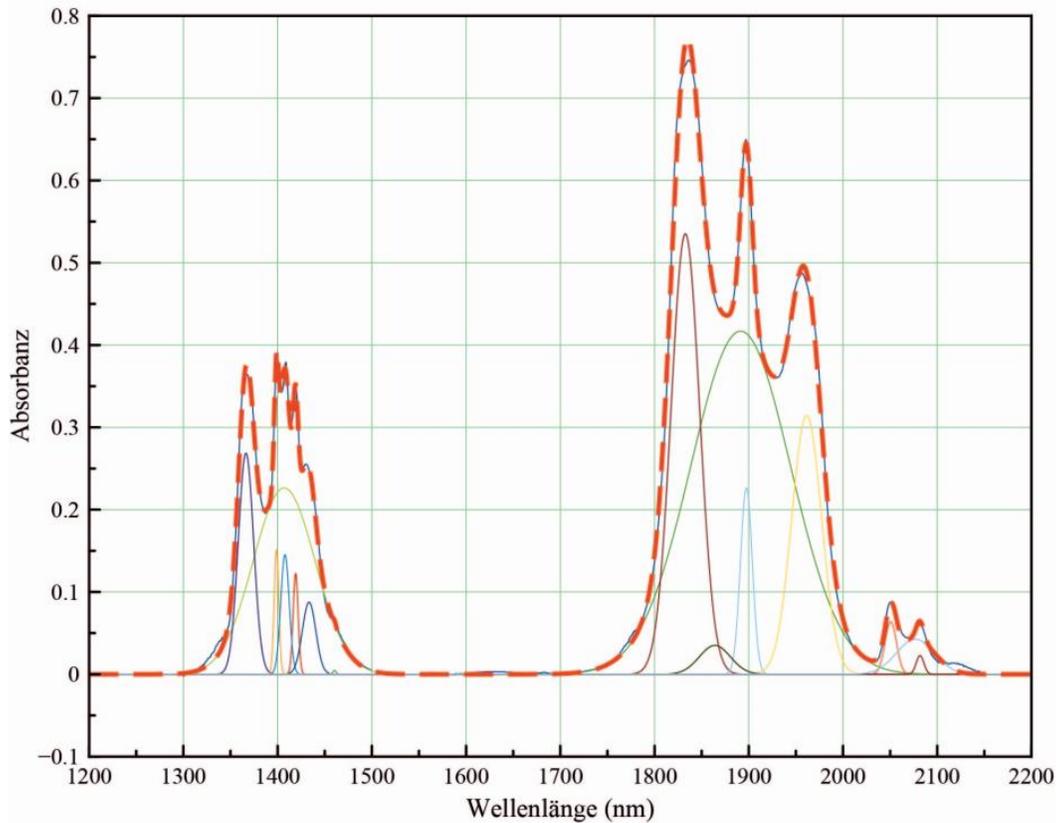


Abbildung 50: NIR-Spektrum, Pakistanischer Aquamarin, 6a, senkrecht der C-Achse (ϵ -Spektrum), polarisiert gemessen.

Für obigen Aquamarin gilt: Fe+Mn+Zn+Ti = ca. 2060 ppm, Alkali-Ionen = ca. 6900 ppm. Die Absorptionsbereiche kommen gut heraus. Der Aquamarin besitzt Schleifwürdigkeit, vergleiche mit Tabelle 16. Die Absorptionspeaks ab 2000 nm sind nicht eindeutig beschrieben, können vermutlich aber einer Fe-Fe-Wechselwirkung zugeschrieben werden. Korrelationsanalysen für diesen Wellenlängenbereich haben keine Korrelation ergeben, weshalb der absolute Gehalt des Wassers, der hier nicht betrachtet wird, als mitverursachend in Frage kommt. Die Absorbanz der gefitteten 1833nm-Bande (Typ-I) beträgt 0,53.

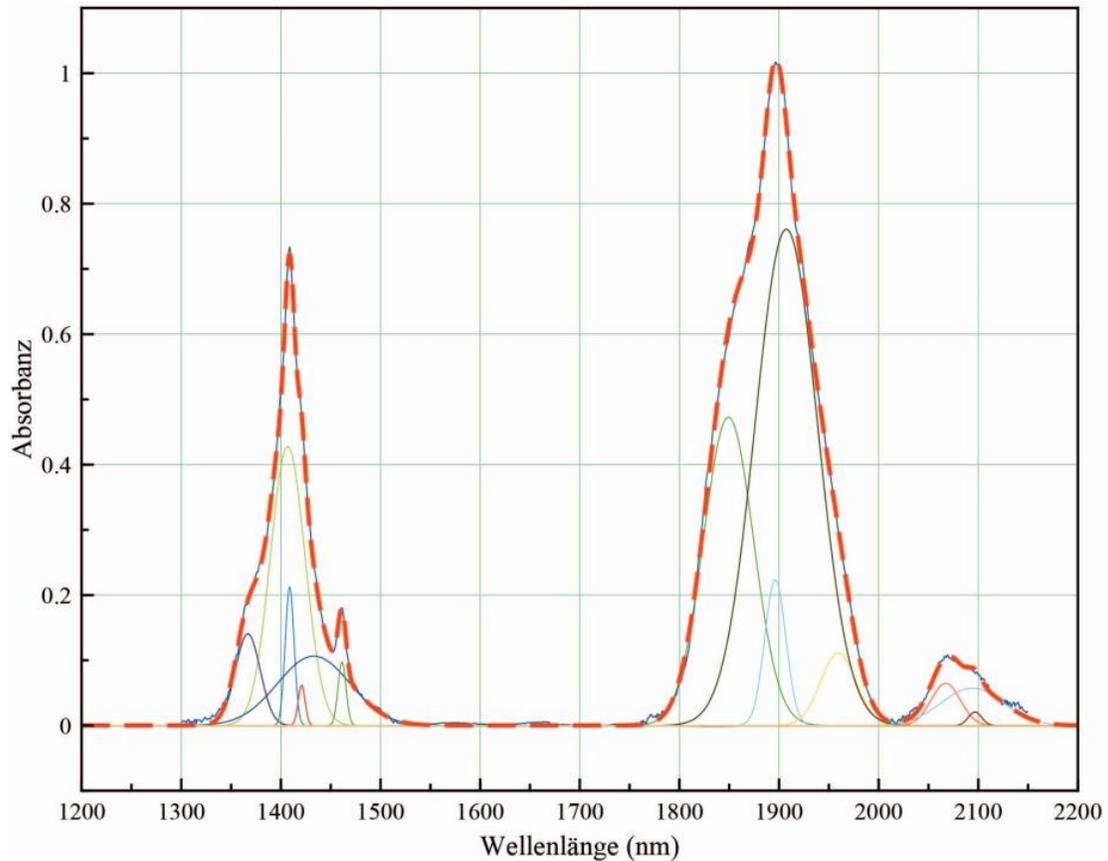


Abbildung 51: NIR-Spektrum, blaugrüner Beryll, Indien, Orissa, z27, senkrecht der C-Achse (ϵ -Spektrum), polarisiert gemessen. Erkennbar ist der Unterschied des Spektrenverlaufes im Gegensatz zu dem der Aquamarine. Dieser hier erinnert seiner Form nach an Morganit, was mit dem hohen Gehalt an Alkali-Ionen, besonders Natrium und Cäsium, zu tun hat, wodurch die einzelnen Peaks auf einem höheren Untergrund „aufsitzen“.

Für obigen grünen Beryll gilt: $\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Zn}+\text{Ti} = \text{ca. } 10970 \text{ ppm}$, Alkali-Ionen = ca. 13860 ppm. Die Absorptionsbereiche „verschmelzen“. Dies kann an der höheren Anzahl von Alkalien liegen, welche auf viele kleine Untergrundpeaks oder Verbreiterung durch mehrere Koordinationsmöglichkeiten der Alkalien im Kanal zurückgeführt werden könnte. Dieser Beryll besitzt keine Schleifwürdigkeit, er ist trüb, was durch Wassereinlagerungen und inkongruentes Wachstum bedingt sein könnte (siehe Abbildung 118). Die Absorbanz der gefitteten 1895nm-Bande (in Abbildung 51 blau) beträgt 0,215.

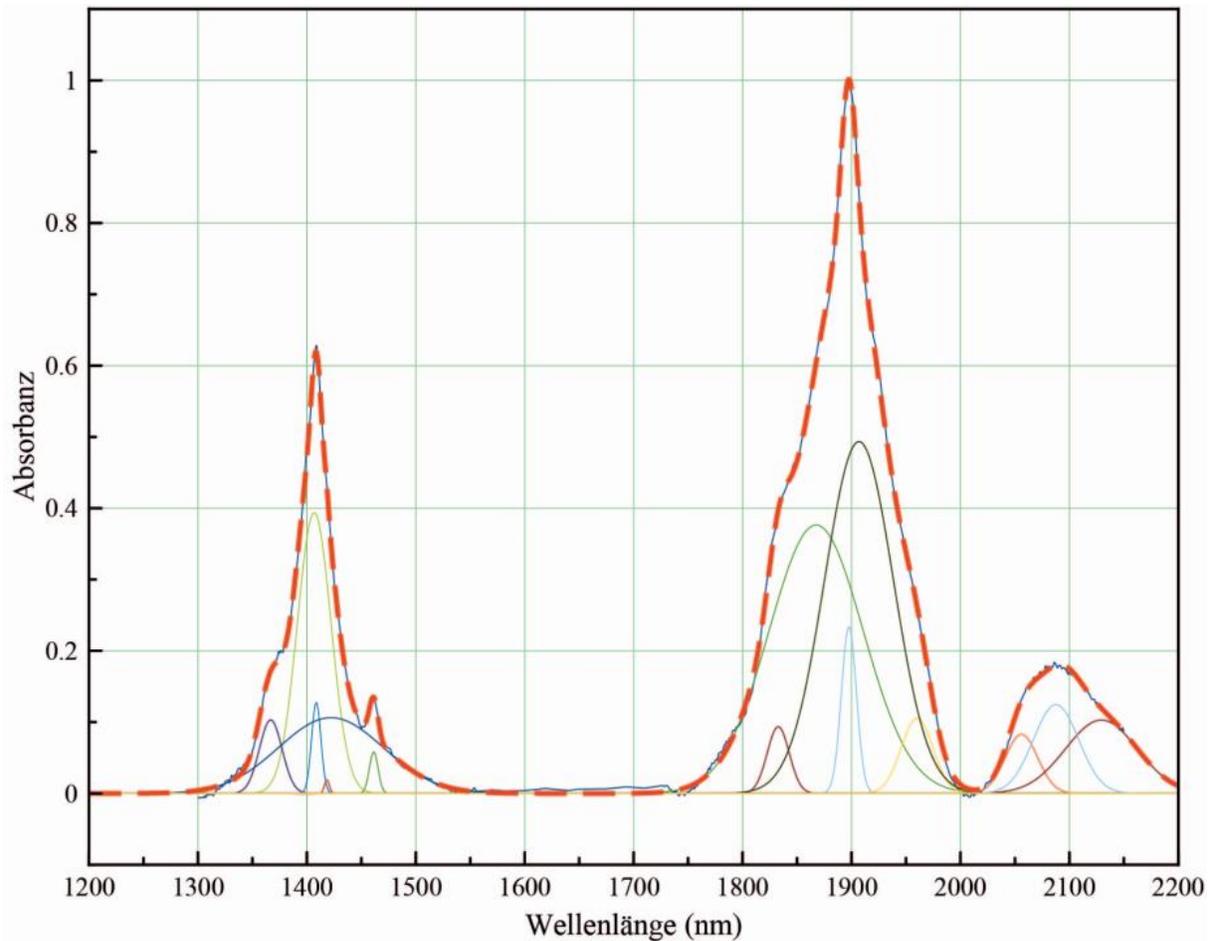


Abbildung 52: NIR-Spektrum Aquamarin, USA, Kalifornien, z33, senkrecht der C-Achse (ϵ -Spektrum), polarisiert gemessen.

Für obigen Aquamarin gilt: $\text{Fe}+\text{Mn}+\text{Zn}+\text{Ti} = \text{ca. } 2000 \text{ ppm}$, Alkali-Ionen = ca. 15160 ppm. Im Vergleich mit Abbildung 51 erkennt man eine Verbreiterung der gefitteten Spektrenkurven, die nicht auf den geringeren Gehalt an oktaedrisch ersetzenden Elementen oder Alkali-Ionen zurückgeführt werden kann. Der Peak bei 1830nm ist noch nicht eingeregeltetes Typ-I-Wasser, somit ist die Gesamtmenge von Wasser in der Probe höher. Die Absorbanz der gefitteten 1833nm-Bande (Typ-I) beträgt 0,09, die der 1895nm-Bande 0,22.

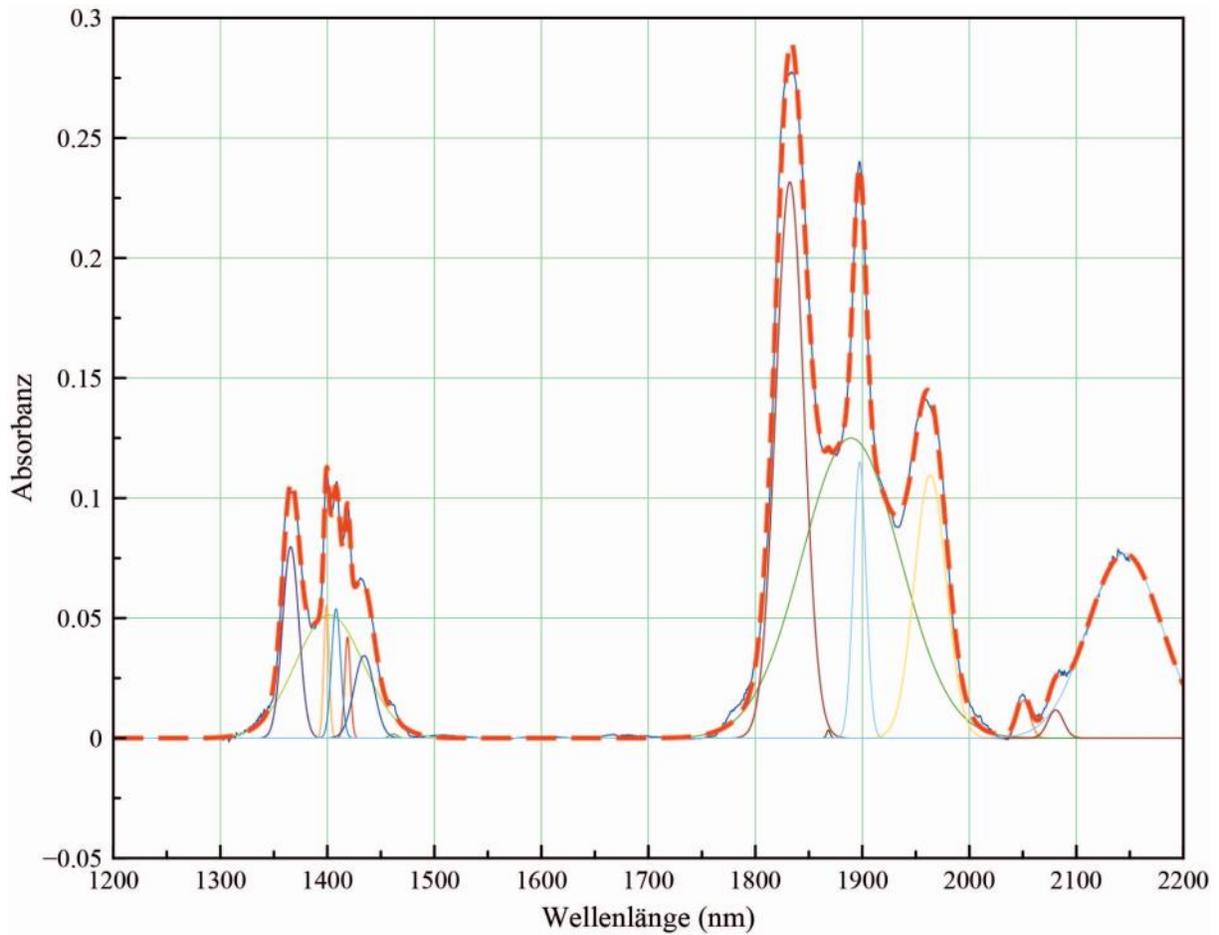


Abbildung 53: NIR-Spektrum, Aquamarin, USA, Oregon, 5b, senkrecht der C-Achse (ϵ -Spektrum), polarisiert gemessen.

Für obigen Aquamarin gilt: Fe+Mn+Zn+Ti = ca. 9730 ppm, Alkali-Ionen = ca. 2150 ppm. Vgl. mit Tabelle 26. Erneut sind in diesem alkaliarmen Aquamarin die Peaks schärfer ausgeprägt. Die Absorbanz der gefitteten 1833nm-Bande (Typ-I) beträgt 0,23.

Im Rahmen der Untersuchung eines grünen Berylls aus Russland sei an dieser Stelle dessen NIR-Bereich beschrieben, da es noch keine detaillierte chemische und spektroskopische Beschreibung darüber gibt:

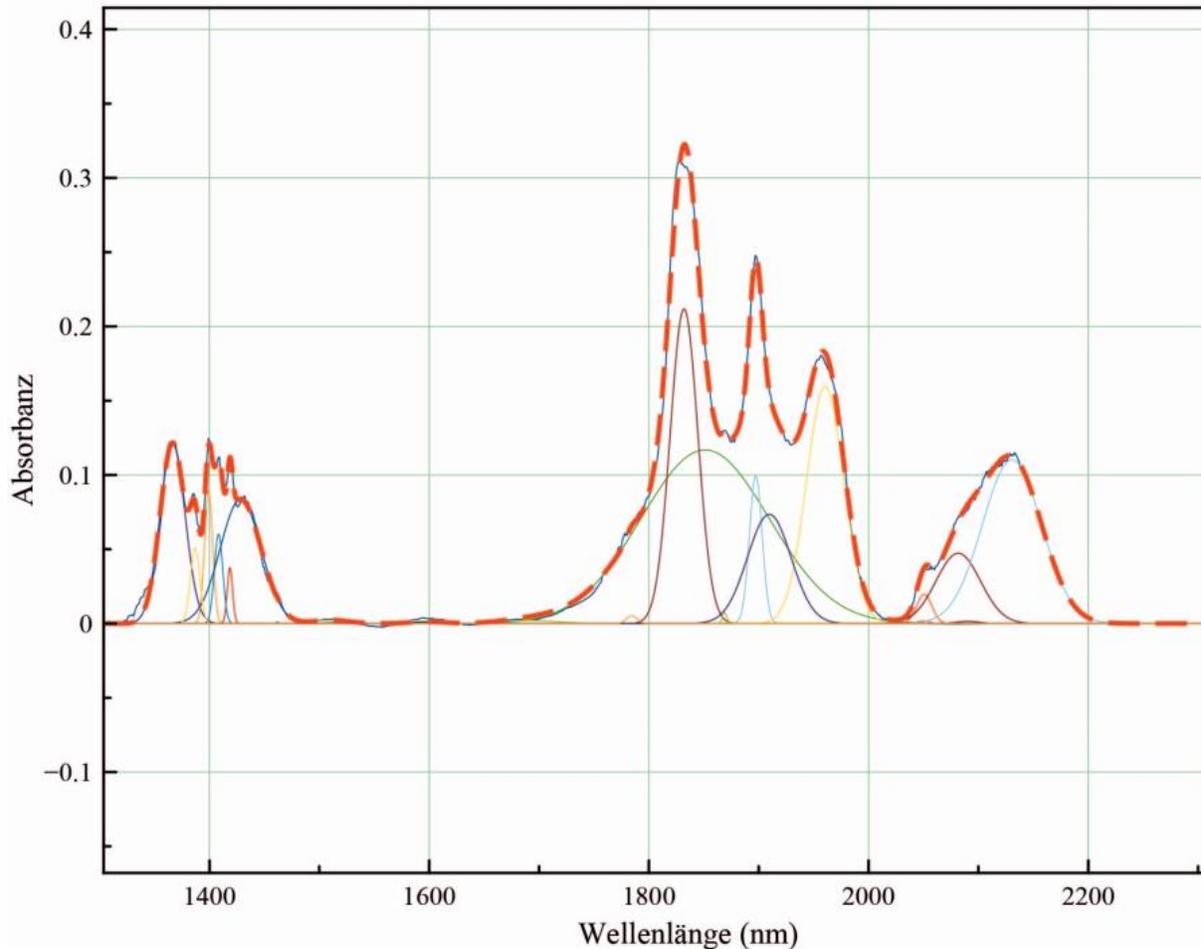


Abbildung 54: NIR-Spektrum, Beryll, grünlich, Russland, z34, senkrecht der C-Achse (ϵ -Spektrum), polarisiert gemessen.

Für obigen grünen Beryll gilt: Fe+Mn+Zn+Ti = ca. 3440 ppm, Alkali-Ionen = ca. 2000 ppm. Gerade im Bereich um 1400 nm ist eine schärfere Ausprägung der Absorptionspeaks erkennbar, im Vergleich mit Abbildung 50 und Abbildung 53 ist hier ein Peak bei ca. 1385 nm zu erkennen, welcher nicht in den Aquamarinen aus Pakistan und Oregon vorkommt. Bezogen auf die anderen Vergleichsspektren lässt sich aufgrund des starken Untergrundes und der damit verbundenen schwierigen Fittings ohne präzise Vorabkenntnis einzelner Peaks kein Vergleich ziehen. Spurenchemische Besonderheiten sind im Vergleich mit Aquamarinen nicht zu erkennen, weshalb der Peak bei 1385 nm, wie auch der Bereich um 2050 bis 2200 nm, einer bestimmten Eisenwertigkeit zugeordnet werden könnte. Die Intensitäten der Absorptionspeaks korrelieren mit dem Gehalt an Alkali-Elementen. Die Absorbanz der gefitteten 1833nm-Bande (Typ-I) beträgt 0,21. Abschließend lassen sich Konzentrationen des Alkali-gehaltes unter 7000 ppm mit der gefitteten Typ-I-Bande bei 1833nm darstellen, hingegen bei Konzentrationen über 13000 ppm mit der gefitteten Typ-II-Bande. Umfassendere Untersuchungen sind nötig, um einen Zusammenhang darzustellen.

Heliodor (NIR)

In der folgenden Grafik sind die NIR-Banden der in Abbildung 45 beschriebenen Heliodore und bestrahlten gelben Berylle angeführt. Sie zeichnen sich durch die typischen Wasserbanden, beschrieben im Kapitel „Kanal-Ionen“ aus. Zu erkennen sind die unterschiedlichen Intensitäten der Sigma (ϵ)-Schwingungen (senkrecht C-Achse des Berylls) des Typ-II-Wassers (siehe Tabelle 7). Besonders interessant ist der ähnliche Verlauf im Bereich 1350 bis 1450 nm sowie die Fe-Absorbanz im Bereich zwischen 2000 und 2200 nm. Auch hier zeigt sich der 1385 nm-Peak, welcher nicht in der Varietät Aquamarin gefittet werden konnte, jedoch in grünem Beryll (vgl. Abbildung 54). Dies liegt vermutlich an der Ursache einer gewissen Gelbkomponente im letzteren. Wodurch der Peak verursacht wird, muss untersucht werden. Spekulativ kommen eine Schwingung zwischen tetraedrisch koordiniertem Eisen und Sauerstoff oder eine Alkali-Ion-Eisen-Schwingung in Betracht, welche in Aquamarin nicht dominieren.

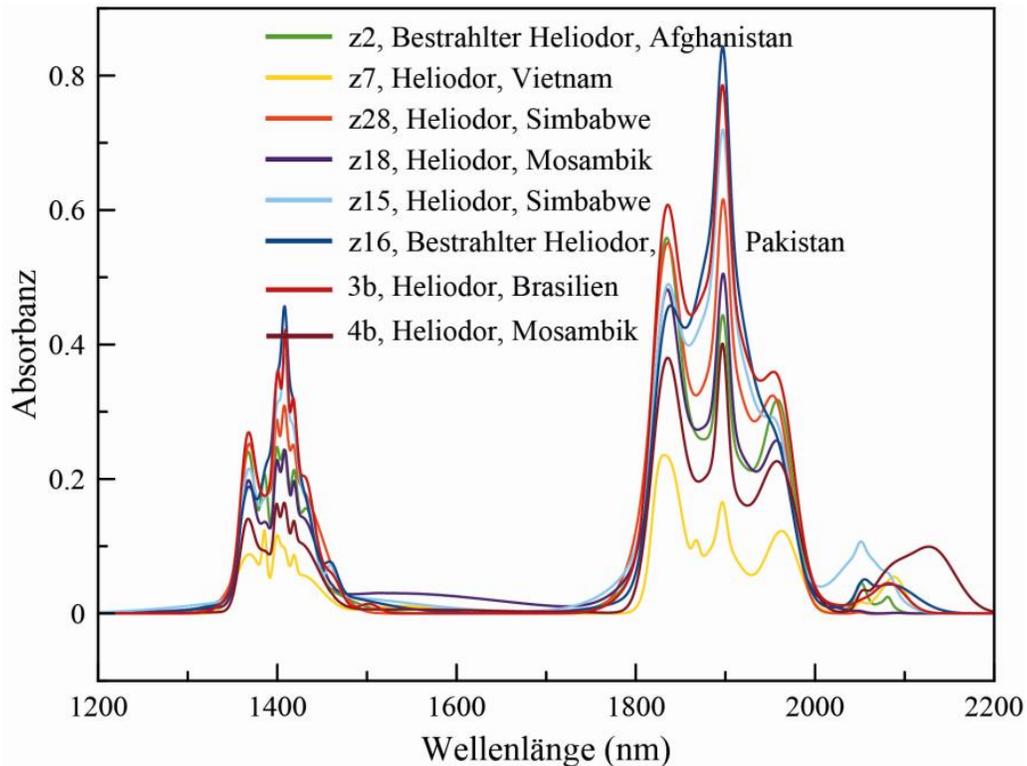


Abbildung 55: Absorptionsspektren, ϵ -polarisiert, von Heliodoren und bestrahlten gelben Beryllen unterschiedlicher Herkunft. Zwischen 2000 und 2200 nm liegen Eisen-Absorptions-Peaks. Unterschiedliche Wechselwirkungen (ähnlich dem 1385 nm-Peak) bedingen unterschiedliche Intensitäten.

Interessant ist die Korrelation aus Spurenelementgehalten der Heliodore im Kanal und der Intensität der 1400 nm- und Typ-II-Wasser-Bande bei 1897 nm. Erstere spricht im ϵ -Spektrum für nicht eingeregelteres Wasser. Beides korreliert positiv. Erst mit mehr Probenmaterial kann dieser Zusammenhang näher beleuchtet werden. Eine Mutmaßung wäre, dass (für Heliodore – genesebedingt?) mit Zunahme des Wassergehaltes der Alkaliengehalt zunimmt.

Siehe auch Abbildung 58, darin zeigen Heliodore recht ähnliche Gehalte an ihren Kanal-Ionen. Für andere Varietäten ist dieser Zusammenhang nicht zu erkennen, da auch der gesamte Wassergehalt mit einbezogen werden müsste und ein „Fitting“ der Halbwertsbreiten der Banden mit der Spurenelementchemie keine Korrelation erbrachte.

Morganit (NIR)

Mehrere Morganite wurden spektroskopisch miteinander verglichen. Die orientiert geschliffenen Proben wurden polarisiert (E-Vektor senkrecht der C-Achse, somit das ε -Spektrum) gemessen: Dieses Verhalten der Peaks gleicht dem von Aurisicchio et al. (1994) klassifizierten O-Beryll mit breiter Absorptionsbande in den unten gezeigten Absorptionsbereichen. Alle gemessenen und in der Literatur dargestellten Morganite zeichnen sich im Vergleich zu anderen Beryll-Varietäten dadurch aus, dass ihre NIR-Banden (s.u.) relativ breit sind. Zusätzlich ist hier von starker Untergrundaufspaltung auszugehen. Der Peak bei 1407/1408 ist gesplittet in zwei Banden (grüne und blaue Kurven), welche sehr eng (1 nm) aneinander liegen. Ebenso ist der Peak bei 1896/1897 in Abbildung 57 in zwei Peaks aufgesplittet (siehe a.a.O. grüne und blaue Kurven). Beide Absorptionsbereiche sind die Absorptionen von Wasser des Typ-II im ε -Spektrum. Die Aufspaltung lässt sich durch partiellen „Shift“ erklären, welcher mit der Bindung an Na oder Cs-Atome erklärbar wäre. Wie bei den Heliodoren (siehe Abbildung 55) gibt es bei orientierten, polarisierten Messungen unterschiedliche Verhältnisse der einzelnen Absorptionen von Wasser des Typ-II. Ein zusätzlicher Peak bei 1465 nm ist ein Wasserpeak, welcher in Polarisation senkrecht der C-Achse angeregt wurde und durch Wassermoleküle, welche nicht entlang des Kanals orientiert sind, verursacht wird. Zur Darstellung werden nur die gefitteten Peaks der angesprochenen Wasserbanden dargestellt.

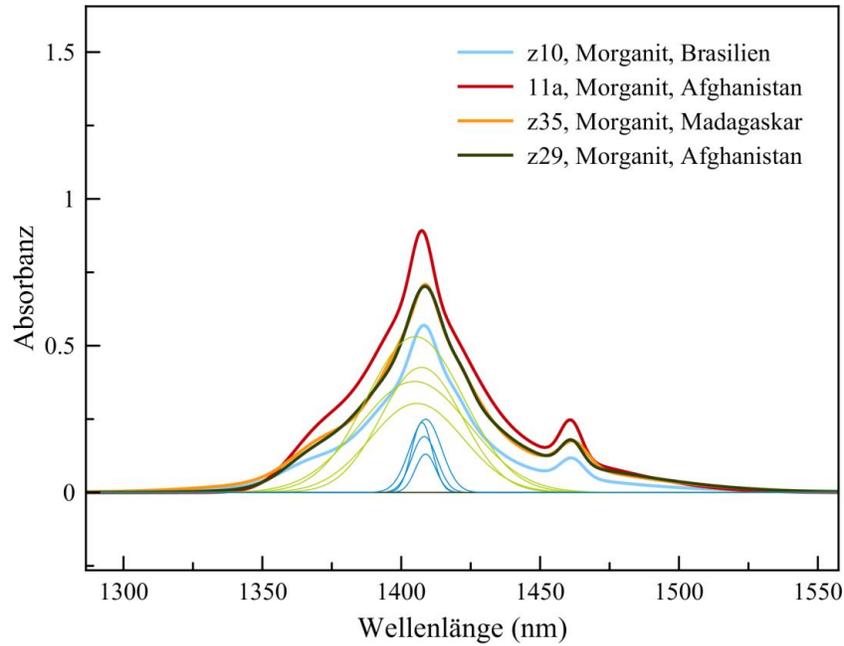


Abbildung 56: Gefittete Absorptionsspektren von Morganiten unterschiedlicher Herkunft senkrecht der C-Achse (ϵ -Spektrum) polarisiert gemessen. Grüne Kurven besitzen Halbwertsbreiten von 17 bis 23, blaue Kurven sind Peaks von Typ-II-Wasser bei 1407/1408 nm mit Halbwertsbreiten von 4 bis 7.

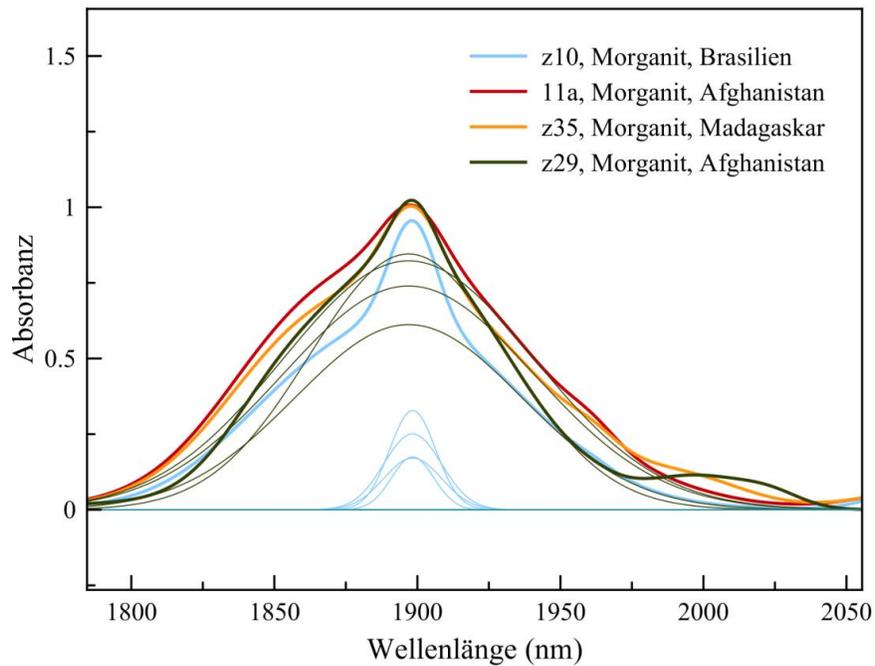


Abbildung 57: Gefittete Absorptionsspektren von Morganiten unterschiedlicher Herkunft senkrecht der C-Achse (ϵ -Spektrum) polarisiert gemessen. Grüne Kurven besitzen Halbwertsbreiten von 40 bis 52, blaue Kurven sind Peaks von Typ-II-Wasser bei 1897 nm mit Halbwertsbreiten von 8 bis 12. Auffällig ist, dass die Wellenlängen dieses Absorptionsbereiches weniger gestreut sind als der des Typ-II-Wassers bei 1407/1408 in Abbildung 56, trotz gleicher Messbedingungen und Proben.

Tabelle 32: Spurenelemente (ppm) und Absorbanzen (Int.) sowie FWHM entsprechender Absorptionspeaks (nm) der untersuchten Morganite in Abbildung 56 und Abbildung 57

					1407nm		1408nm		1896nm		1897nm		Int.
Probe	Mn	Fe	Cs	Int.	FWHM	Int.	FWHM	Int.	FWHM	Int.	FWHM	Alkalis*	1408
Z10	99	154	26300	0,3	19,73	0,19	5,36	0,61	46,64	0,33	9,49	35786	0,49
11a	110	82	32570	0,53	20,55	0,23	4,35	0,82	51,63	0,17	11,87	42970	0,76
Z35	111	106	3763	0,42	17,23	0,13	4,35	0,74	51,63	0,25	11,86	14932	0,55
Z29	95	105	32056	0,37	23,3	0,25	6,7	0,84	40,6	0,17	8,7	42329	0,63

Int. = Intensität, FWHM = Halbwertsbreite

Je höher der Alkaliengehalt in den Morganiten ist, desto höher ist die Halbwertsbreite und die Peak-Aufspaltung in einen breiten Untergrund und prägnanten Peak bei 1407/1408 nm (Typ-II-Wasser). Trotz geringem Cs-Gehalt und geringerem Alkaliengehalt zeigt Probe z35 einen ähnlichen Verlauf wie die anderen Morganit-Proben im NIR-Bereich, ihre Typ-II-Peaks sind weniger intensiv. Das könnte bedeuten, dass einerseits weniger Wassermoleküle zugegen sind und sich andererseits diese im Kanal mit den Alkalien genauso relativ häufig verbinden wie in den anderen Proben. Es ist hier keine Korrelation vom Gehalt an Kanal-Ionen (Alkalis*) und der Absorbanz im Bereich von 1900 nm zu erkennen.

Der Gehalt an Ionen im Beryll-Kanal wirkt sich laut Wood & Nassau (1967) auf die Absorbanz der 1897 nm (Typ-II-Wasser)-Bande aus. Hingegen unberücksichtigt blieben in ihren Untersuchungen die Gehalte an Wasser insgesamt. Für weitere Untersuchungen, inwiefern und in welcher Menge Kanal-Ionen mit Wasser interagieren und zu einer Steigerung der besagten Absorbanz beitragen, müssen weitere, nicht in dem Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchungen getätigt werden. Die nachfolgende Betrachtung gliedert jedoch die Farbe (Varietät) mit ein. Sie verdeutlicht, dass frühpegmatitische gelbe und grüne Berylle, früh- bis spätpegmatitische Aquamarine sowie spätpegmatitische Morganite sich graphisch unterteilen lassen über das Verhältnis aus der Absorbanz des 1897 nm-Peaks und dem Alkali-Ionen-Gehalt. Der Wassergehalt ist auch eine abhängige Größe einer pegmatitischen Schmelze. Korrelationen der spektral „gefitteten“ Halbwertsbreiten, Intensitäten einzelner Wasser-Absorbanzen gegen spurenelementchemische Gehalte zeigten im NIR-Bereich keine nennenswerten Zusammenhänge.

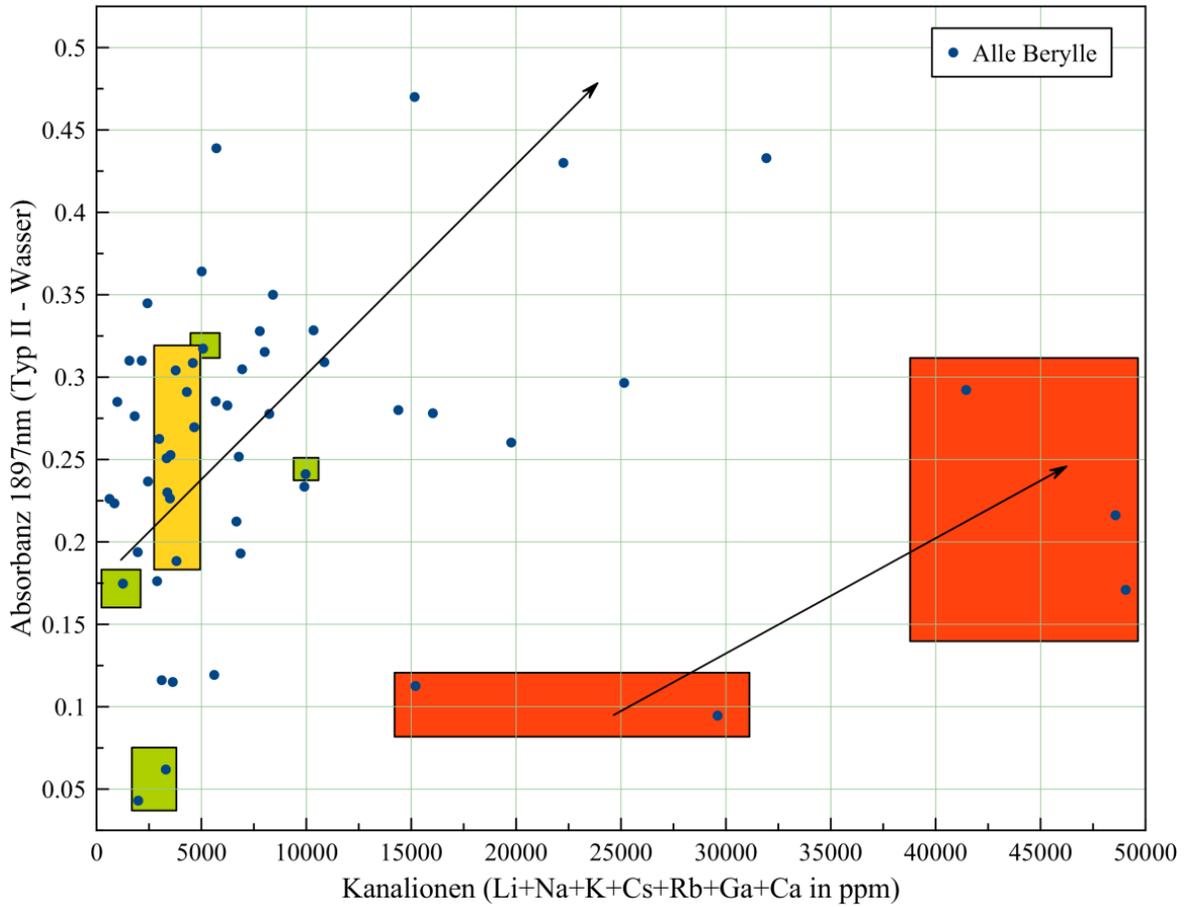


Abbildung 58: Korrelation der Kanal-Ionen gegen die Absorbanz des 1897 nm- Peaks (Typ-II-Wasser) in den gemessenen Beryllen. Der gelb markierte Bereich umfasst die gelben Berylle (z.T. bestrahlt), zwei der blauen Punkte darin stellen Aquamarine dar. Rote markierte Bereiche der Grafik umfassen die Morganite. Die grünen Bereiche stellen grüne Berylle dar. Alle anderen blauen Punkte ausserhalb der genannten Felder sind Aquamarine. Insgesamt korreliert der Typ-II-Wasser-Peak positiv mit steigendem Alkali-Gehalt. Der obere schwarze Pfeil markiert die Regressionsgerade für Aquamarine, der untere eine Tendenz für Morganite. Die Bildung von Morganit tendiert sichtbar zu einem höheren Fraktionierungsgrad der Schmelze.

Anisotrope Eigenschaften des Wassers im nahen Infrarotbereich

Nach Wang et al. (2006) gibt es keine gleichmäßige Polarisierbarkeit sondern strukturabhängige Intensitäten der Absorbanz von Wassermolekülen in Kristallen, in jenem Falle Quarz und Lithiumniobat. Gezeigt wird es in der vorliegenden Arbeit an Beryll. Es wurden ein alkaliarmer und ein alkalireicher Aquamarin gewählt, um zu erkennen, welche Anisotropie der Absorbanzen von Typ-I und Typ-II-Wasser im Kanal beim Polarisationsverlauf vorherrscht. Es wurde zuerst eine alkaliarme Aquamarin-Probe aus Namibia (7b) in 10 Winkelgrad-Schritten (von parallel bis senkrecht der optischen Achse schwingend, π - nach ϵ - Spektrum) polarisiert gemessen. Alle gemessenen Aquamarine aus Namibia haben die vergleichsweise niedrigsten Kanal-Ionen-Gehalte. Diese Probe hat einen gemessenen Gesamt-Kanal-Ionen-Gehalt von rund 1000 ppm. Zum Vergleich: Der Durchschnitt aller Proben für diesen Wert liegt bei ca. 4000 ppm. Die folgenden Abbildungen behandeln die Anisotropie des Typ-I-Wasser-Peaks unter Polarisationsänderung eines alkaliarmen Aquamarins aus Namibia. Folgende Gradangaben sind Winkelgradangaben.

Überlegungen zu „freiem Wasser“ in Beryll:

Man nehme an, dass submikroskopische Fluide im Beryll vorhanden sind. Solche Fluide richten sich als Fluidkanäle der C-Achse nach aus, sind also wassergefüllte Negativkristalle, meist stängelig (Abbildung 120) oder auch plattig, der Teilbarkeit des Berylls folgend (Abbildung 117) oder ungeordnet. In allen drei Fällen nehme man an, dass ab einer gewissen Größe des Fluides, submikroskopisch jedoch, die Wassermoleküle isotrop zueinander liegen, wie in „freiem Wasser“. Nun ziehe man in Betracht, dass der IR-Strahl einen kleinen Teil dieses freien Wassers ebenfalls mit anregt, wie das eingeregelt Wasser in den nanometergroßen Kanälen. Da jedoch das freie Wasser statistisch gesehen die gleiche Menge Typ-I und Typ-II-Wasser besitzt (nicht eingeregelt, sondern frei in dieser Position), erhöht dies lediglich den Gesamtuntergrund, jedoch nicht das Verhältnis der in Kanälen eingeregelt Wasser-moleküle. Die Absorbanz der π -Schwingungen sowie die Absorbanz der restlichen Intensitäten von in Kanälen sitzenden Typ-I und Typ-II-Wassermolekülen zusammen, müsste mit dem Gesamtwassergehalt korrelieren. Es gibt Wellenlängenbereiche, in denen π - und ϵ -Schwingungen eng beieinander liegen. Um Typ-I und Typ-II-Schwingungen zu vergleichen, ist es daher notwendig, Wellenlängenbereiche zu wählen, die isoliert mit wenig Fehlerstatistik genau einer Typ-Schwingung zugeordnet werden können. Dafür eignet sich zum Beispiel die Typ-I-Schwingung bei 1466 nm. Für den Typ-II ist der 1408 nm Peak sinnvoll. Problematisch ist es, Wellenlängen im Bereich um 1895 nm zu charakterisieren. Wie gezeigt, liegen Typ-I und Typ-II-Schwingungen des Wassers in diesem Bereich nur wenige nm voneinander entfernt, ihre Halbwertsbreite sowie Position ändern sich zudem mit unterschiedlichen Alkali-Gehalten.

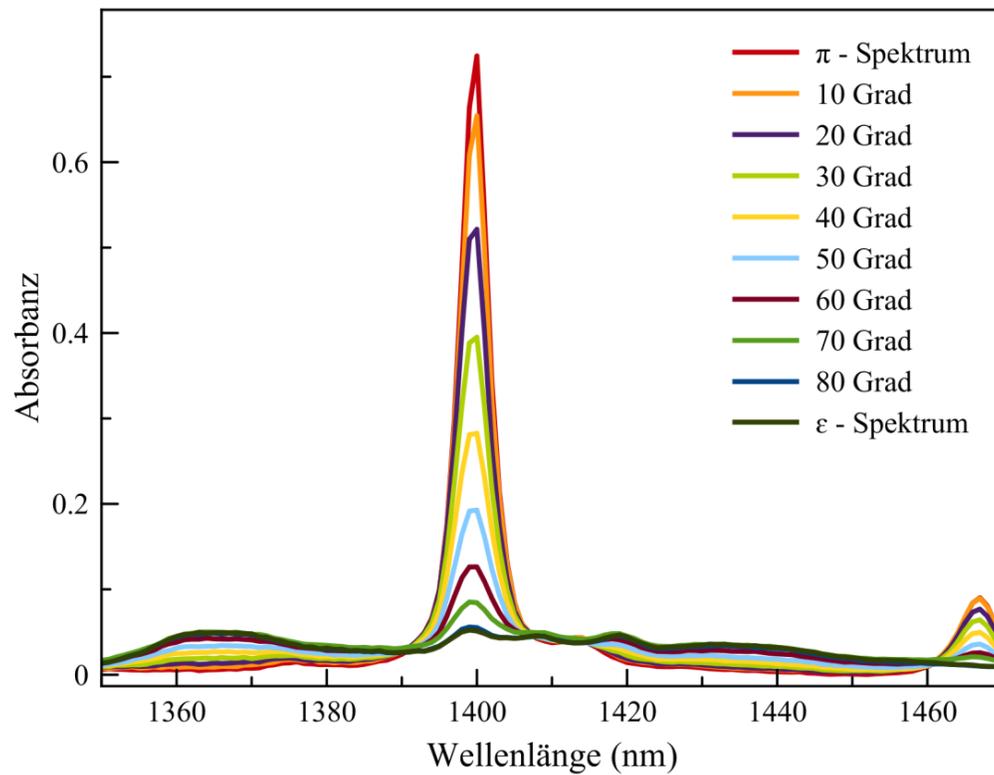


Abbildung 59: Anisotrope Veränderung der Absorbanz der Probe im Bereich von 1300 bis 1500 nm in 10 Grad- Schritten - korrespondierend mit der Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π - Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum). Bei 1398 nm ist die π -Schwingung des Typ-I-Wassermoleküls am stärksten sichtbar, hingegen bei 1408 nm und 1460 nm (rechts unten im Bild) wird die ϵ -Schwingung des Typ-II-Wassermoleküls sichtbar.

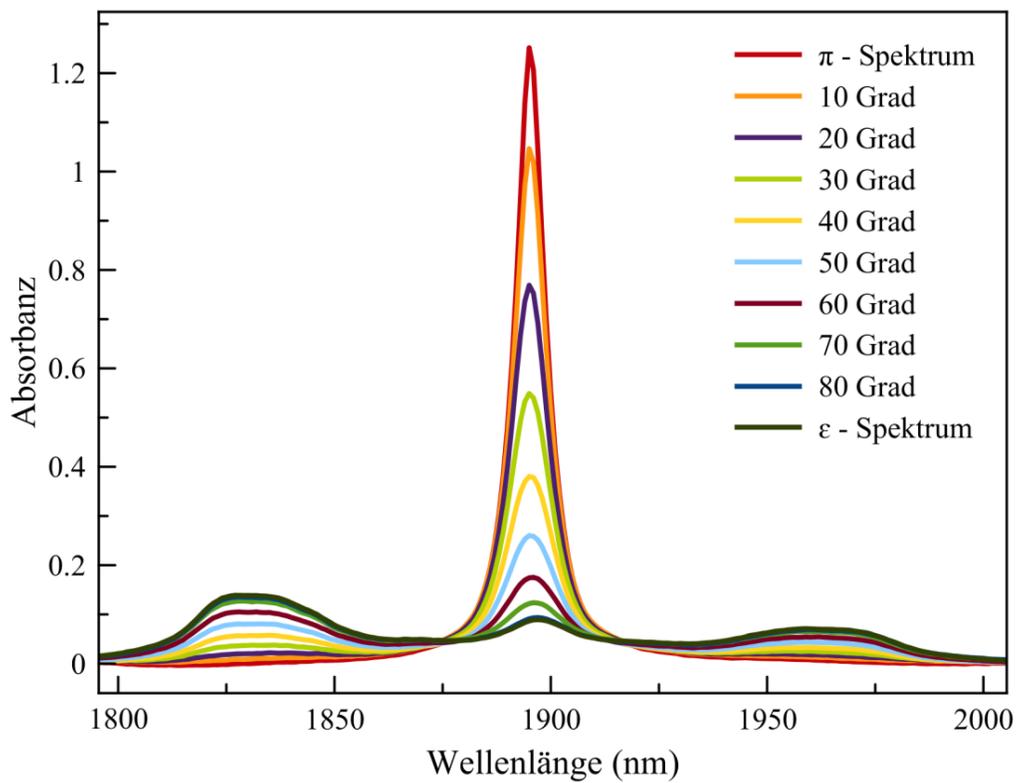


Abbildung 60: Anisotrope Veränderung der Absorbanz der Probe im Bereich von 1800 bis 2000 nm in 10 Grad- Schritten - korrespondierend mit der Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π - Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum). Bei 1895 nm ist die π -Schwingung des Typ-I-Wassermoleküls am stärksten sichtbar, bei 1833 nm und 1958 nm wird die ϵ -Schwingung des Typ-I-Wassermoleküles stärker (vgl. Kapitel „Kanal-Ionen“).

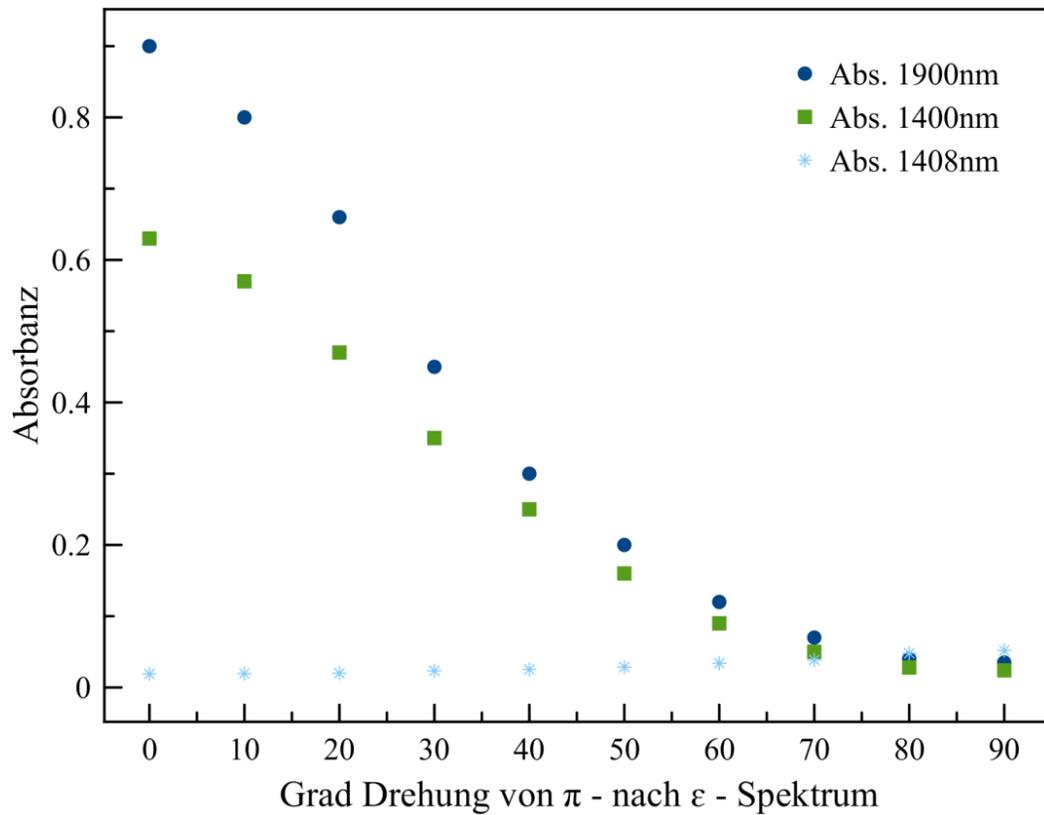


Abbildung 61: Auftragung der gemessenen Absorbanzen der Typ-I-Schwingungen bei 1400 und 1900 nm sowie der Typ-II-Schwingung bei 1408 nm in Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π - Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum) in alkaliarmen Aquamarin Probe 7b. Zu erkennen ist, wie erwartet, ein Sinken der Intensitäten der Typ-I-Wasserschwingungen. Die Absorbanz der Typ-II-Wasser-Peaks bei 1408 nm ändert sich im Vergleich zu denen des Typ-I-Wassers (1900 nm und 1400 nm) weniger. Dies liegt am geringen Alkalien-Gehalt. Der Kurvenverlauf des Typ-I-Wassers erinnert an einen Bogen.

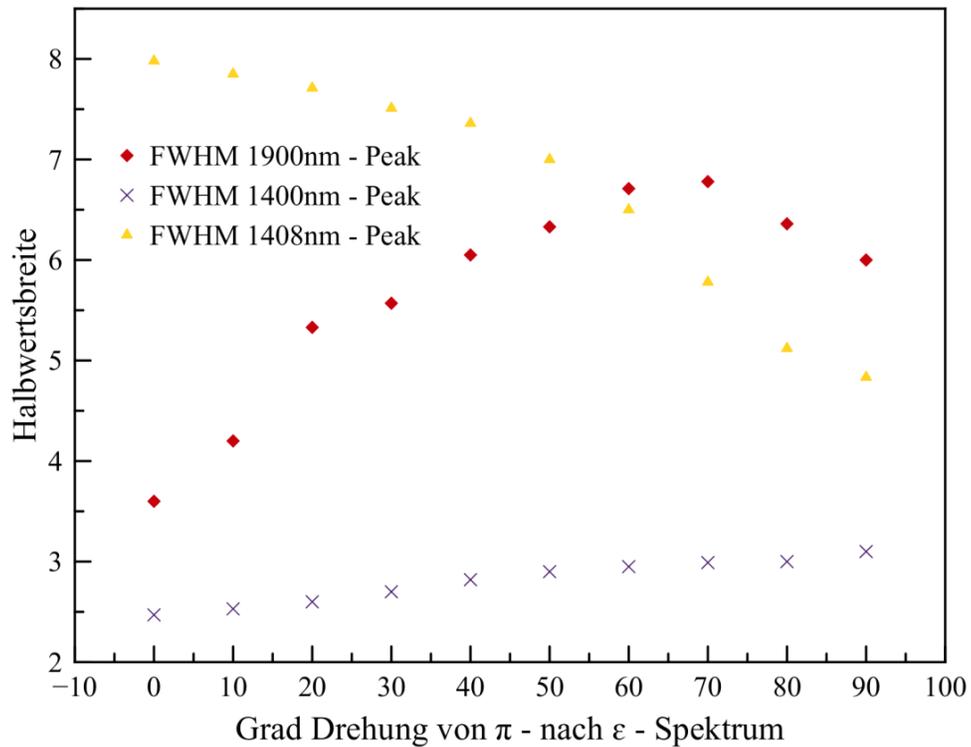


Abbildung 62: Auftragung der gemessenen Halbwertsbreiten der Typ-I-Schwingungen bei 1400 und 1900 nm sowie der Typ-II-Schwingung bei 1408 nm in Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π - Spektrum ; 90 Grad = ϵ - Spektrum). Zu erkennen ist ein Maximum an Halbwertsbreite bei ca. 70 Grad für den 1900 nm- Peak. Die Halbwertsbreiten des Typ-I-Wassers (1400 nm und 1900 nm) nehmen zu, bei 70 Grad knickt die Halbwertsbreite des 1900 nm-Peaks ein, was an unzureichender Auflösung des Untergrundfittings mit dem naheliegenden Typ-II-Peak liegen kann, aber auch an der anisotropen Absorption des Wassers mit Maximum bei 60-70° im Vergleich zur Basis des Ringkanals. Letztere Vermutung wird gestützt durch die konstant sinkende Absorbanz des 1900 nm Peaks in Abbildung 61.

Die Halbwertsbreite des Typ-II-Wasser-Peaks bei 1408 nm im alkaliarmen Aquamarin ändert sich im Vergleich zu derer des Typ-I-Wassers (bei 1900 nm und 1400 nm) weniger. Der Kurvenverlauf ist in allen Fällen nicht linear, sondern unrythmisch. Die 1900 nm – Bande besitzt ein Maximum bei 70 Grad Polarisationswinkel (Anteil ϵ -Polarisation dominiert ab dann).

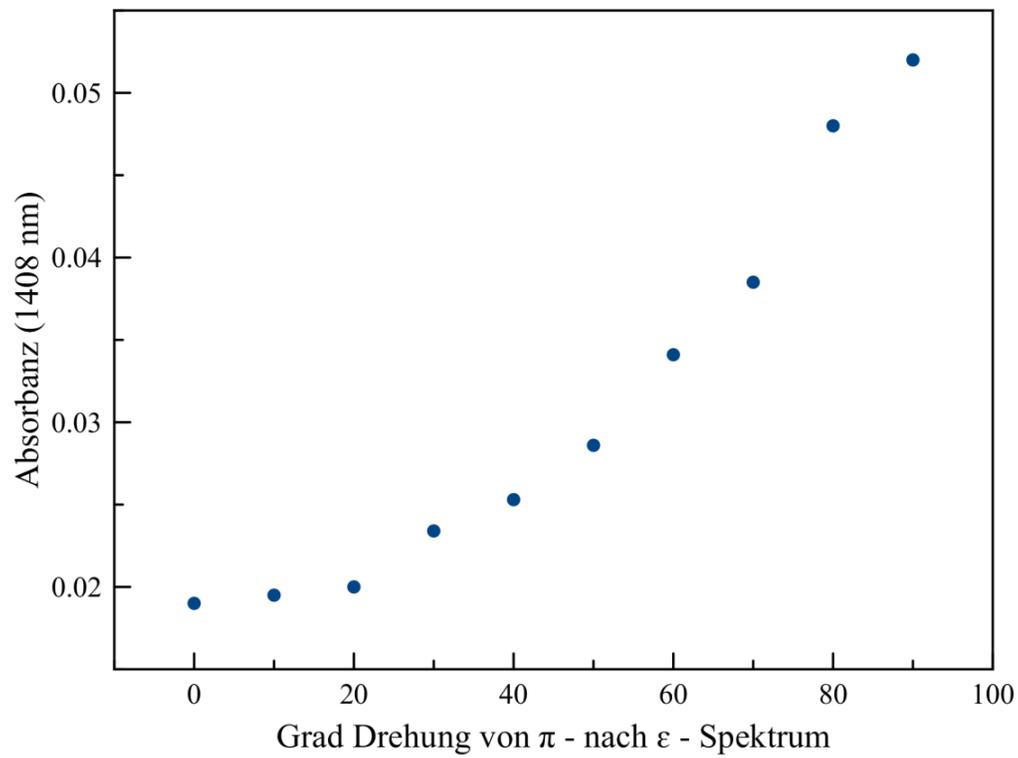


Abbildung 63: Absorbanz der 1408 nm (Typ-II-Wasser) – Bande in alkaliarmen Aquamarin aus Namibia in Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π – Spektrum; 90 Grad = ϵ – Spektrum). Vergleiche mit alkalireichem Aquamarin in Abbildung 71.

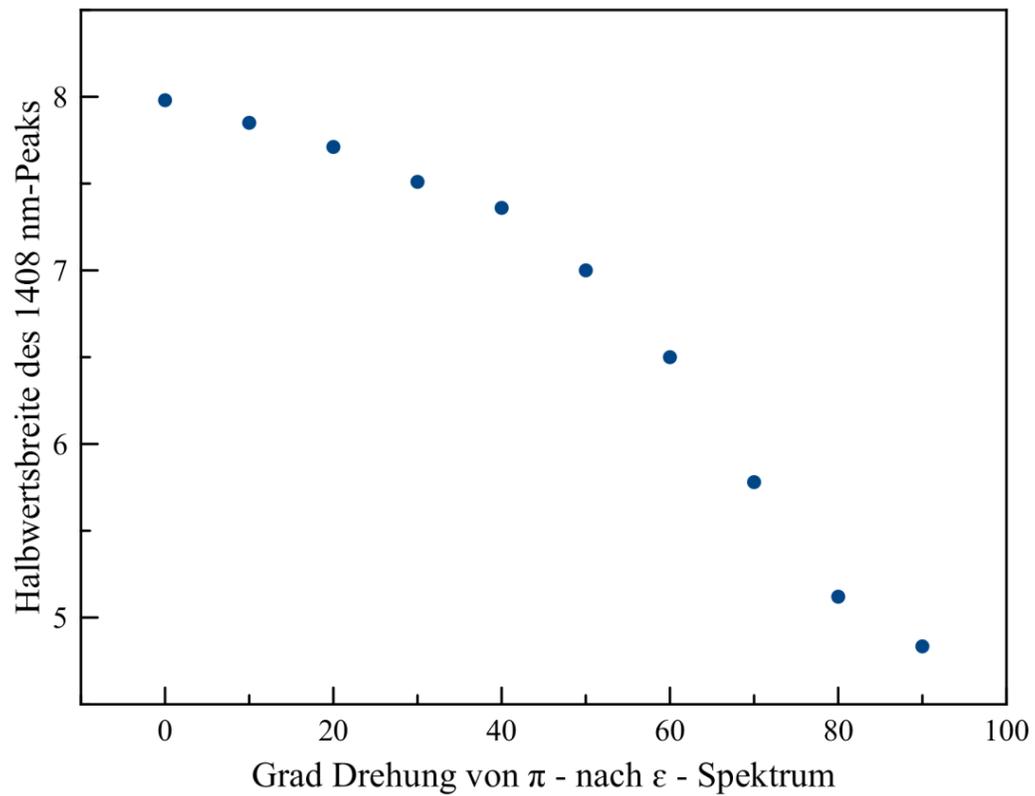


Abbildung 64: Halbwertsbreite der 1408 nm (Typ-II-Wasser-Bande) in alkaliarmen Aquamarin aus Namibia in Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π - Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum). Vergleiche mit alkalireichem Aquamarin in Abbildung 72.

Zudem wurde ein **alkalireicher Aquamarin aus Mosambik (D7)** in 10 Winkelgrad-Schritten (von parallel bis senkrecht der optischen Achse schwingend, π - nach ϵ -Spektrum) polarisiert gemessen. Diese Probe hat einen vergleichsweise hohen Natrium-Gehalt, der Gehalt von Kanal-Ionen wird durch eine EMS-Messung mit ca. 6000 ppm bestimmt. Zum Vergleich: Der Durchschnitt aller Proben für diesen Wert liegt bei ca. 4000 ppm (jedoch gemessen mit der ICP-MS).

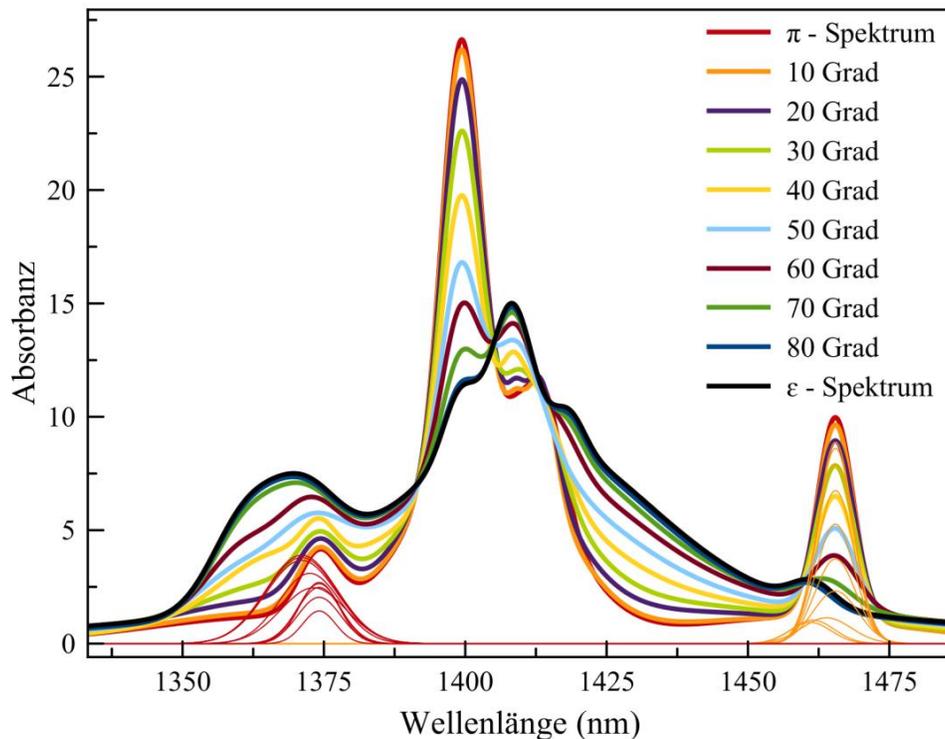


Abbildung 65: Anisotrope Veränderung der Absorbanz der Probe D7 im Bereich von 1300 bis 1500 nm in 10°-Grad Schritten - korrespondierend mit der Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π -Spektrum; 90 Grad = ϵ -Spektrum). Die Graphen für 80 Grad und das ϵ -Spektrum überdecken sich fast.

Im Bereich von 1408 nm bis 1418 nm existiert ein Duplett (s.u., Abbildung 66). Zu erkennen sind in Abbildung 65 die sich verschiebenden Peaks um 1365 nm (ϵ - Typ-I) und 1460 nm (ϵ - Typ-II). Aufgelöst (s.u.) zeigt sich, dass der Anteil von Typ-I-Wasser abnimmt und der gemessene Typ-II-Wasser-Anteil zunimmt, deren Absorbanz-Maxima liegen nahe beieinander. An dieser Grafik ist erkennbar, dass erst bei einer Drehung von ca. 70 Grad eine merkliche Änderung des Charakters des Spektrums einsetzt, ab dann entwickelt sich bei 1460 nm die Typ-II-Wasserbande deutlich aus. Bei 70 Grad Polarisation ist die ϵ -Typ-I-Wasserbande um 1365 nm markant in den Hintergrund getreten und es dominiert die Typ-II-Wasserbande bei 1360 nm (wandernd nach niedrigeren Wellenlängen).

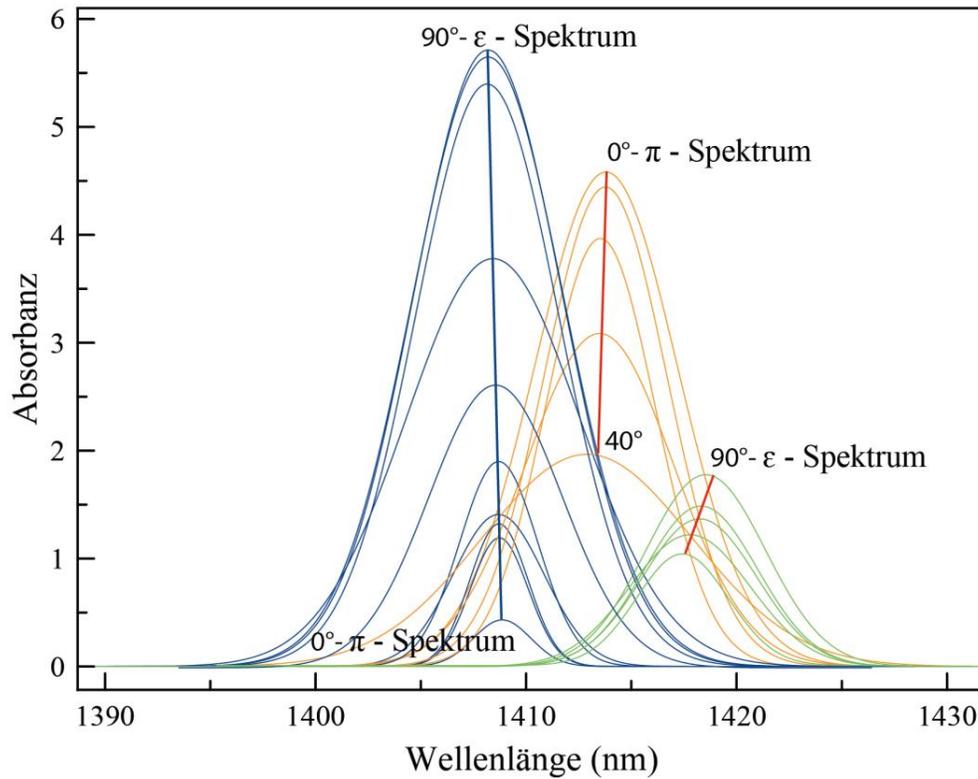


Abbildung 66: Probe D7, alkalireicher Aquamarin: Aufspaltung des Absorptionspeaks des Typ-II-Wassers um 1408 bis 1418 nm in Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π - Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum). Erkennbar ist die Entwicklung des 1408 nm - Peaks (blau) zu höherer Absorption und kleinerer Halbwertsbreite sowie die Entwicklung des Peaks über 1412 nm (orange und grün): Dieser entwickelt sich erst zu kleineren Absorbanzen und niedrigeren Wellenlängen (bis 40 Grad, orange), um dann zu höheren Wellenlängen hin intensiver zu werden (bis 90 Grad, grün).

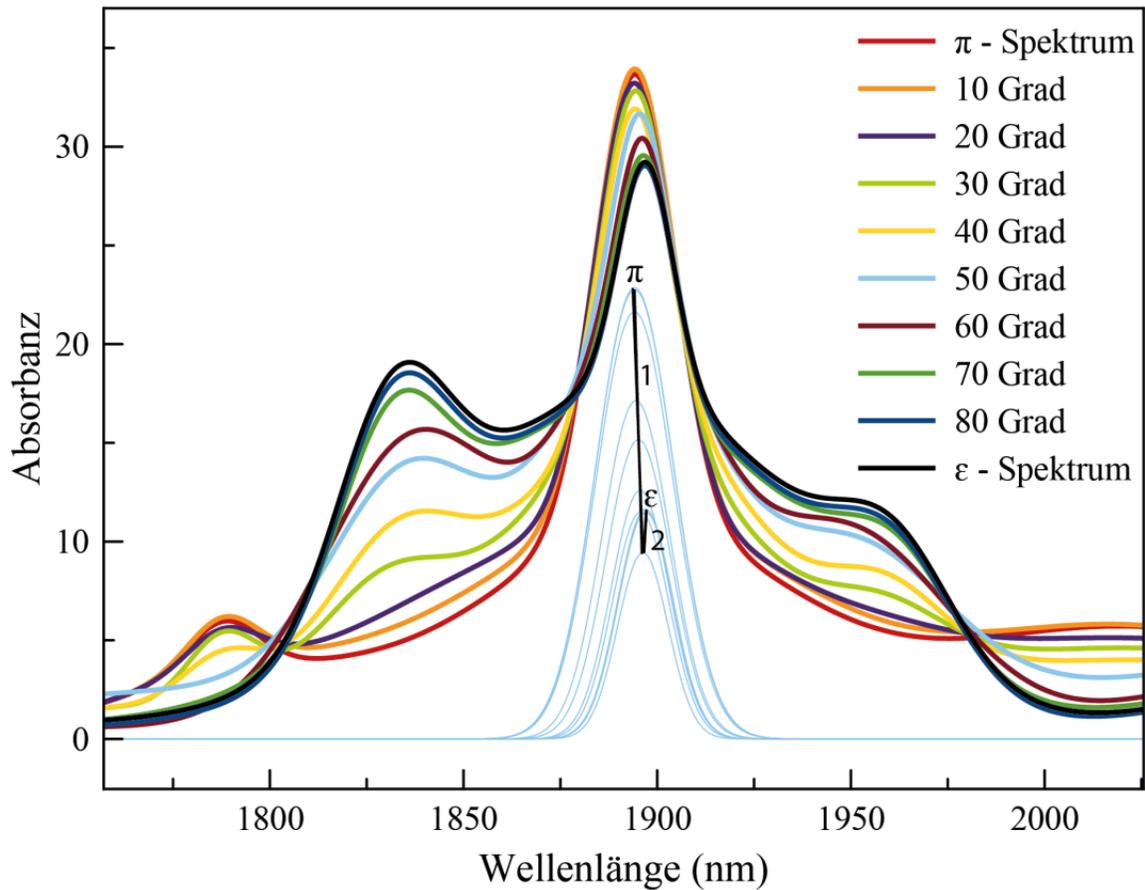


Abbildung 67: Anisotrope Veränderung der Absorbanz des Typ-II-Wasser-Peaks der Probe D7 (alkalireich) im Bereich von 1800 nm bis 2000 nm in 10-Grad Schritten - korrespondierend mit der Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π -Spektrum; 90 Grad = ϵ -Spektrum).

Gefittet wurden die Peaks bei 1833 nm (Typ-I-Wasser), bei 1958 nm sowie in Abbildung 67, mittig zu sehen, der 1895 nm-Peak. Dieser „wandert“ immer weiter bis zu 1896,5 (Schwarzer Weg als „1“ markiert) und die Intensität nimmt ab 70° Grad Polarisation (20° bevor ϵ -Stellung) zu (ab 1896,5 nm, dies als „2“ markiert), was darauf schließen lässt, dass dies nun das gemessene Typ-II-Wasser ist. Weiter lassen sich die Peaks nicht auflösen, der Untergrund ist durch die naheliegenden Peaks von Typ-I- und Typ-II- Wasser (1895 nm und 1897 nm) schwierig aufzulösen. Es muss daher auch die Entwicklung der Gesamtintensität des Spektrums berücksichtigt werden.

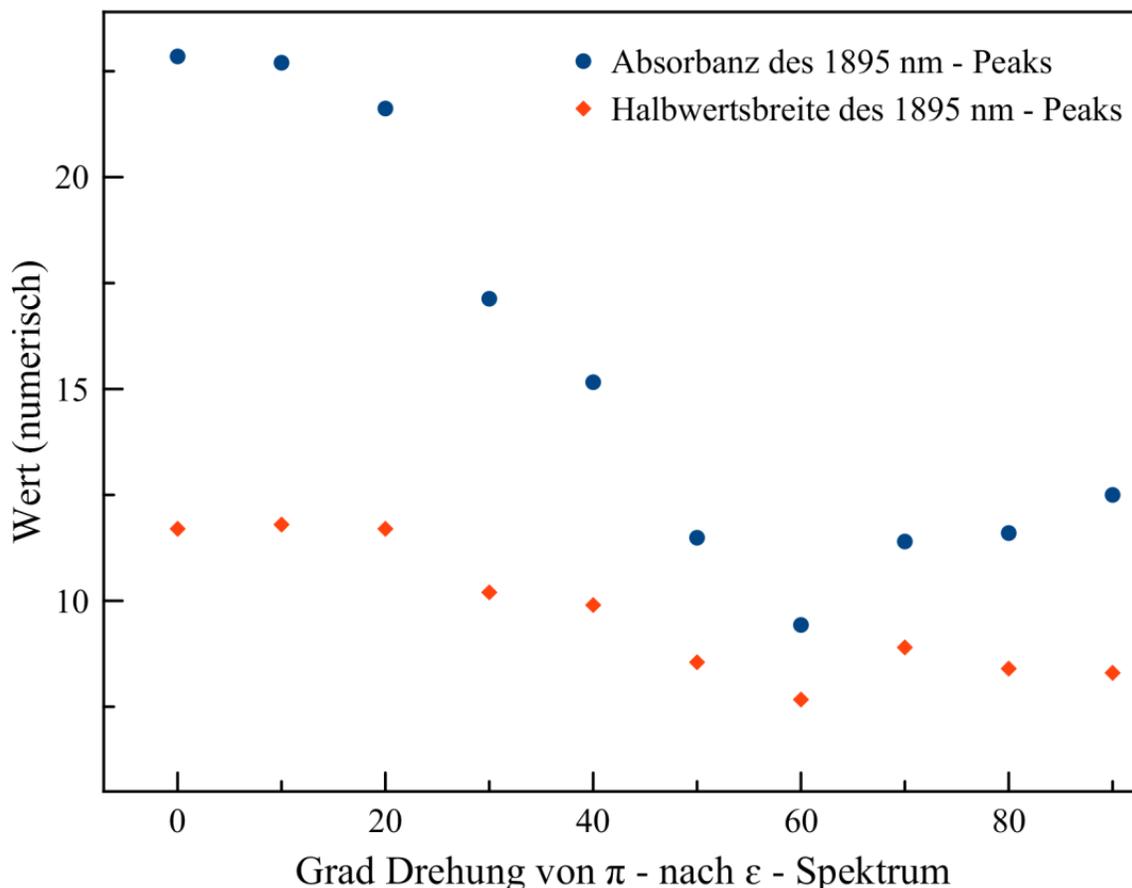


Abbildung 68: Alkalireicher Aquamarin, Probe D7: Absorbanz und Halbwertsbreite des Typ-I-Wasserpeaks (1895 nm) in Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π - Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum), deren Werte erst sinken und dann steigen.

Der Vergleich mit Abbildung 61 und Abbildung 62 zeigt einen spiegelverkehrten Verlauf der FWHM. Dies kann an der anisotropen Absorbanz von Typ-I-Wasser durch Alkali-Ionen und Kanal-Ionen (Fe) liegen (Verkipfung) oder eine nicht perfekte Auflösung des in der Nähe liegenden Typ-II-Wasser-Peaks sein (Fehlerquelle). Da die Absorbanz zunimmt und die FWHM ab 70° leicht abnimmt kann hier von Typ-II-Wasser ausgegangen werden, dessen Peaks hier in den Bereich der 1900 nm Bande beeinflussen.

Durch Auseinanderselektieren des Untergrundes ist es zwar nicht möglich, beide Peaks nebeneinander herzuleiten, jedoch verdeutlicht die wieder steigende Intensität möglicherweise das steigende Verhältnis von Typ-II- zu Typ-I-Wasser ab einer Polarisation von 60 Grad.

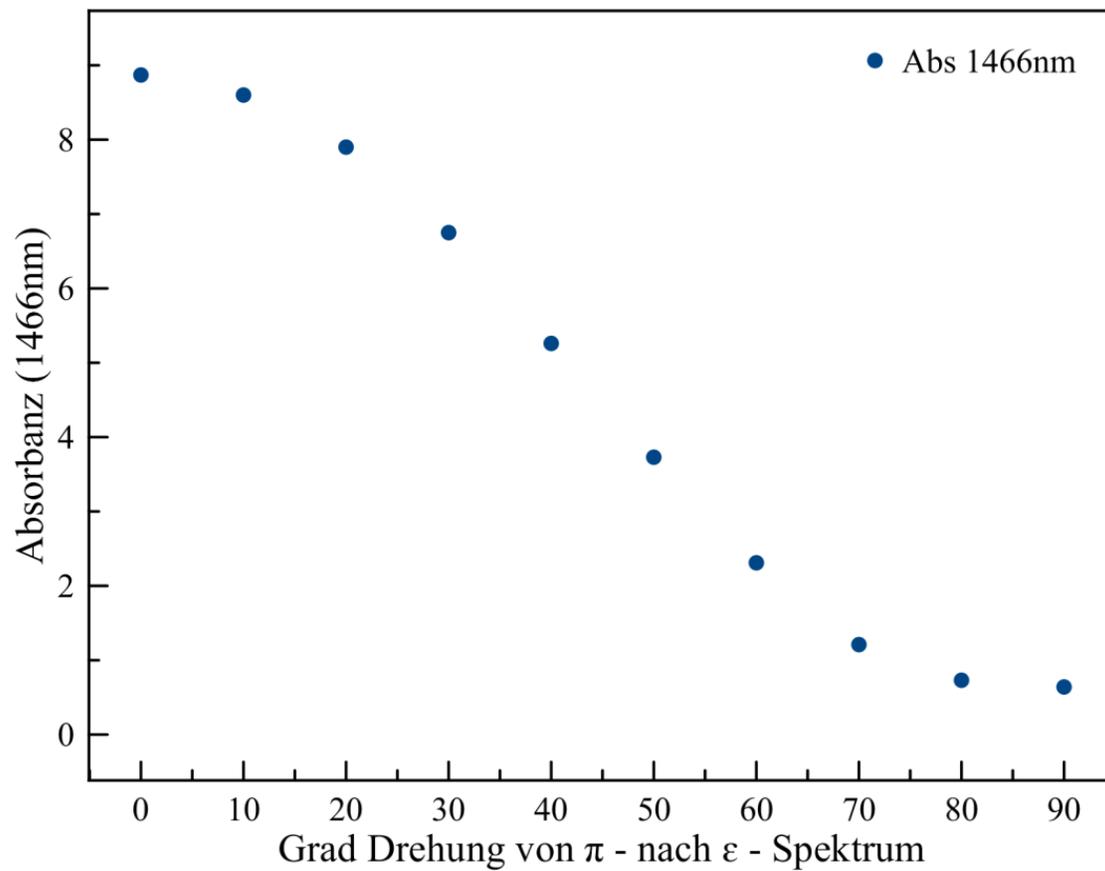


Abbildung 69: Auftragung der gemessenen Absorbanz der Typ-I-Wasserschwingungen bei 1466 nm in Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π - Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum) in alkalireichem Aquamarin, Probe D7. Deutlich ist ein Wendepunkt bei ca. 60 Grad zu erkennen. Dazu sei verwiesen auf Abbildung 61 über die polarisationsabhängige Absorbanz bei 1400 nm und bei 1900 nm (Typ-I-Wasser) eines alkaliarmen Aquamarins. Diese zeigt einen ähnlichen Verlauf.

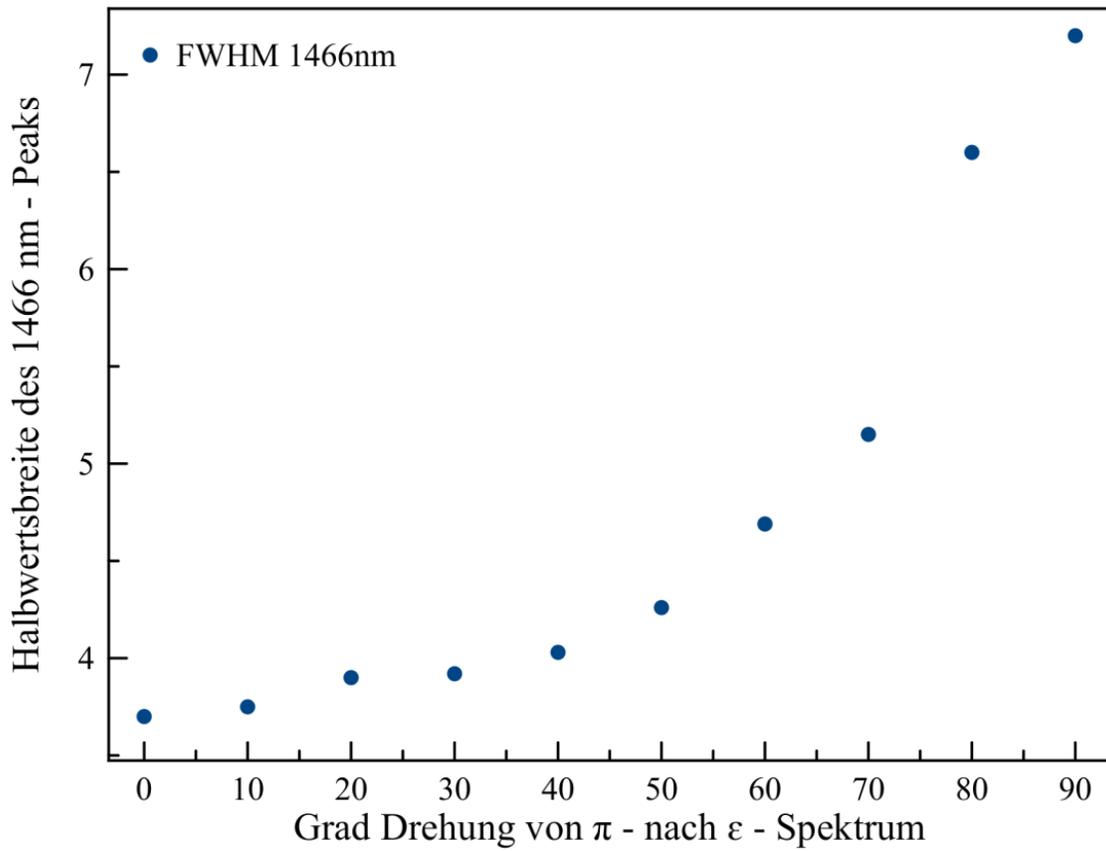


Abbildung 70: Auftragung der gemessenen Halbwertsbreiten der Typ-I-Wasserschwingungen bei 1466 nm in Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π - Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum) in alkalireichem Aquamarin, Probe D7. Zu erkennen ist ein kurvenartiger Verlauf, ähnlich der in diesem Kapitel besprochenen Kurve des Typ-II-Wassers in alkaliarmen Aquamarin (vgl. mit der FWHM des 1408 nm (Typ-II) - Peaks in Abbildung 72).

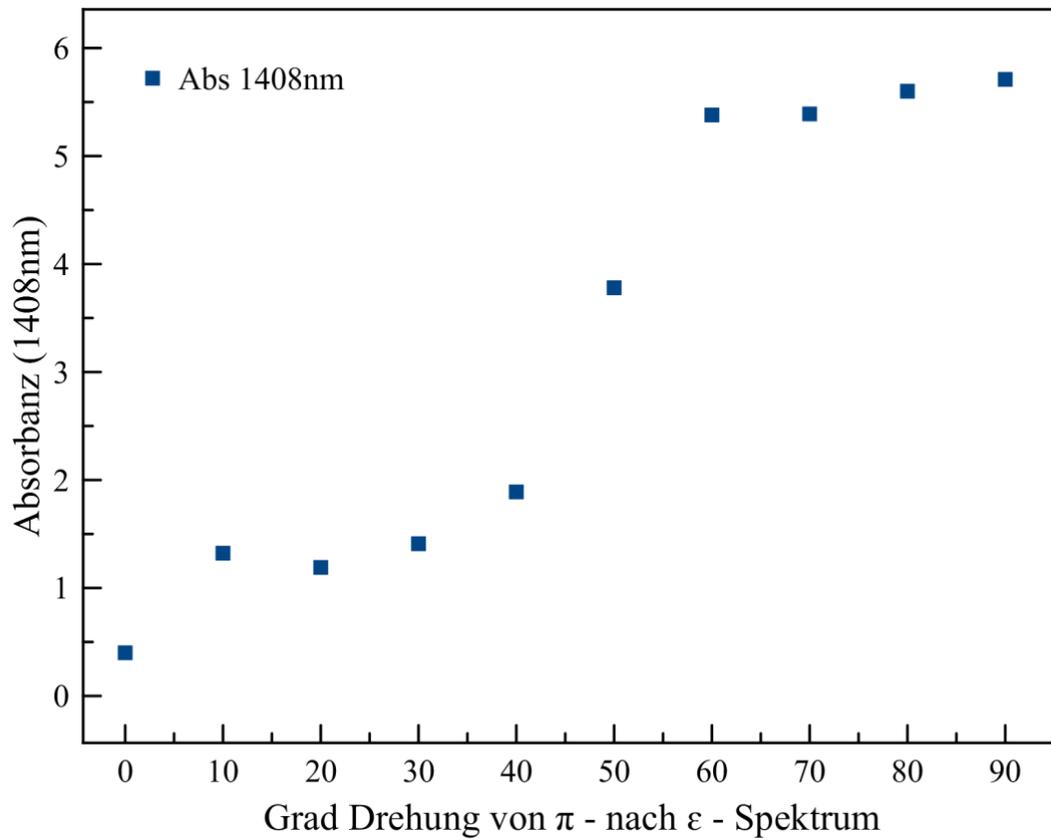


Abbildung 71: Absorbanz von 1408: ϵ -Typ-II-Wasser in alkalireichem Aquamarin in Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π - Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum) in Probe D7. Deutlich ist der un stetige Verlauf der Absorbanz zu erkennen, mit einem „Wendepunkt“ bei 45 Grad. Im Gegensatz dazu sei verwiesen auf Abbildung 63.

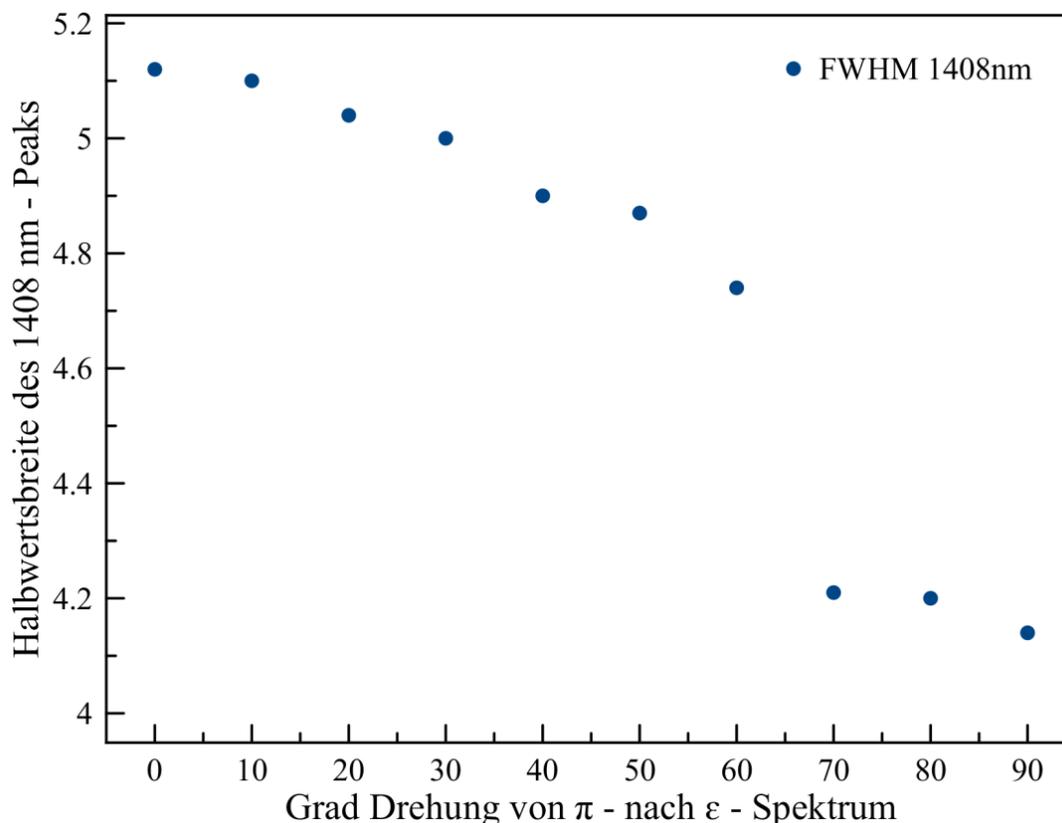


Abbildung 72: Halbwertsbreite von 1408: ϵ -Typ-II-Wasser in alkalireichem Aquamarin in Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π - Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum) in Probe D7. Bei einer Orientierung von 70 Grad fällt die Halbwertsbreite ab. Vergleiche mit alkaliarmen Aquamarin in Abbildung 64.

Die Unterschiede zwischen dem alkaliarmen (Probe 7b) und dem alkalireichen Aquamarin (Probe D7) liegen in den Formen der Spektren in den angesprochenen Wellenlängenbereichen. Unabhängig vom Gesamt-Wassergehalt bleibt festzuhalten, dass die Typ-II-Absorbanzen in alkalireichen Aquamarinen sowohl absolut als auch relativ höher sind und sich die Absorptionspeaks der Wassermoleküle im alkalireichen Aquamarin polarisationsabhängig weiter „verschieben“ als im alkaliarmen. Zudem ist der Untergrund in alkalireichem Beryll höher, die Peaks im ϵ -Spektrum besitzen eine größere Halbwertsbreite mit steigendem Alkaligehalt, vgl. dazu die gefitteten Spektren am Anfang dieses Kapitels.

Die Banden bei 1365 nm und 1460 nm verschieben sich zu niedrigeren Wellenlängen von π - nach ϵ -Polarisation im alkalireichen Beryll stärker, was mit den Bindungsmöglichkeiten des Wassers im Kanal zusammenhängt (siehe Abbildung 65). Wasser kann mehrere Bindungsoptionen (einfache, zweifache Bindung, gekoppelt (Kolesnikov et al., 2016)) eingehen, welche unterschiedliche Absorbanzmaxima hervorrufen (Na-OH-Bindungen in Kapitel „Kanal-Ionen“ beschrieben) – der Verfasser geht davon aus, dass auch andere im Kanal sitzende Ionen mit Wassermolekülen Bindungen eingehen und diese in den Bereich 1360-1365 nm und 1460-1466 nm fallen, wodurch eine Verbreiterung der Banden der genannten Peaks im alkalireichen Aquamarin einsetzt.

Auswertung - Computergestützte Korrelationsbetrachtung für die Bestimmung von Farbürsachen, kristallchemischen Eigenschaften - besonders der Ionen im Kanal - und der Provenienz

Curado et al. (2014) beschreiben Elementverteilungen in Smaragden. Anhand der Elemente wie Zn, Bi, Pb, Sr, Mn und Ti konnten sie provenienzrelevante Korrelationen herausarbeiten. Es existieren weitere Arbeiten u.a. von Huong, L.T. (2008), Cronin & Rendel (2013), Fallick & Barros (1987) und Giuliani et al. (1997), die sich mit der Herkunftsbestimmung von Smaragden beschäftigen. Für andere Beryll-Varietäten liegt dem Verfasser keine Literatur bezüglich der Spurenelementchemie zur Provenienzbestimmung vor. Im Folgenden soll zuerst eine Korrelation von spurenchemischen und spektroskopischen Daten erzeugt werden. Der Focus wird erst auf einer 2-dimensionalen Darstellung liegen bzw. auf Korrelationen, die nur zwei sich verknüpfende Werte einbeziehen. Anschließend soll mit statistischen Methoden die Herangehensweise erweitert werden auf mehrere miteinander verknüpfte Elemente. In Abbildung 73 verdeutlicht ein Pfeil die Änderung des „kolorimetrischen A- und B-Wertes/Grün-Blau-Wertes“ mit steigendem Fe-Gehalt in den ϵ -Spektren von Aquamarinen. Keine Korrelation gibt es bezüglich des Eisengehaltes und dem „Grün/Blau-Eindruck“ im π -Spektrum sowie mit der Farbintensität gesamt. Also erzeugt Fe zwar ein „schärferes Absorbanzminimum im Blau“, jedoch nicht notwendigerweise einen intensiveren Gesamteindruck der Farbe.

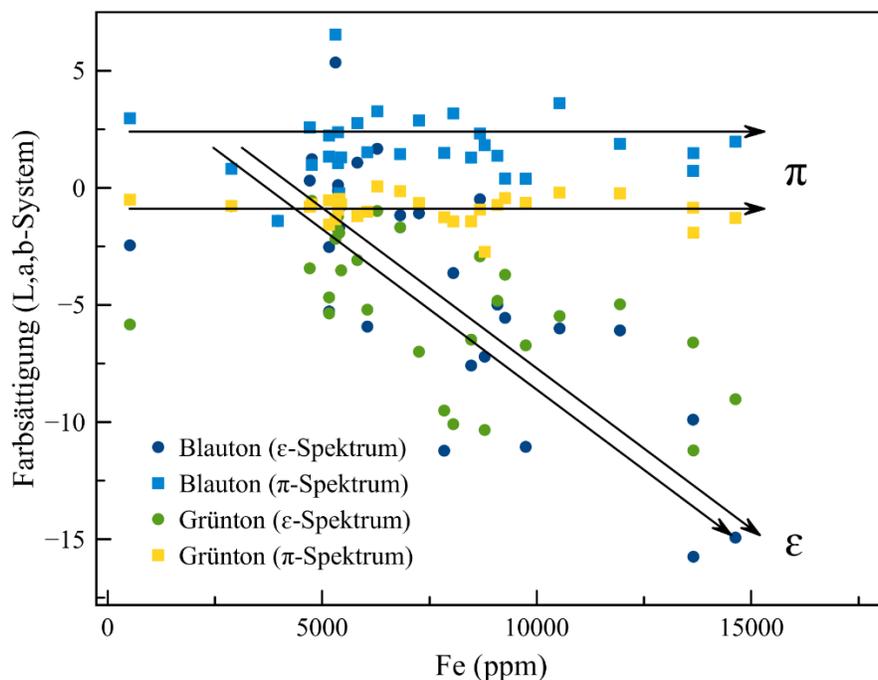


Abbildung 73: Als Beispiel für Korrelationsbetrachtungen sei hier genannt: Der Farbwert des „Blautones“ sowie des „Grüntones“ von den darstellenden Punkten der ϵ -polarisierten UV-VIS-Spektren der hier gemessenen Aquamarine korreliert mit dem Gehalt an Eisen (siehe Abbildung 39 ff.).

Korrelationsbetrachtung der Spurenelementchemie und spektroskopische Charakteristika in Aquamarinen

Der Eisengehalt in Aquamarinen korreliert nahezu mit der Summe der Absorbanzen der einzelnen Fe-abhängigen Spektren, was nicht heißt, dass alles Eisen farbwirksam ist.

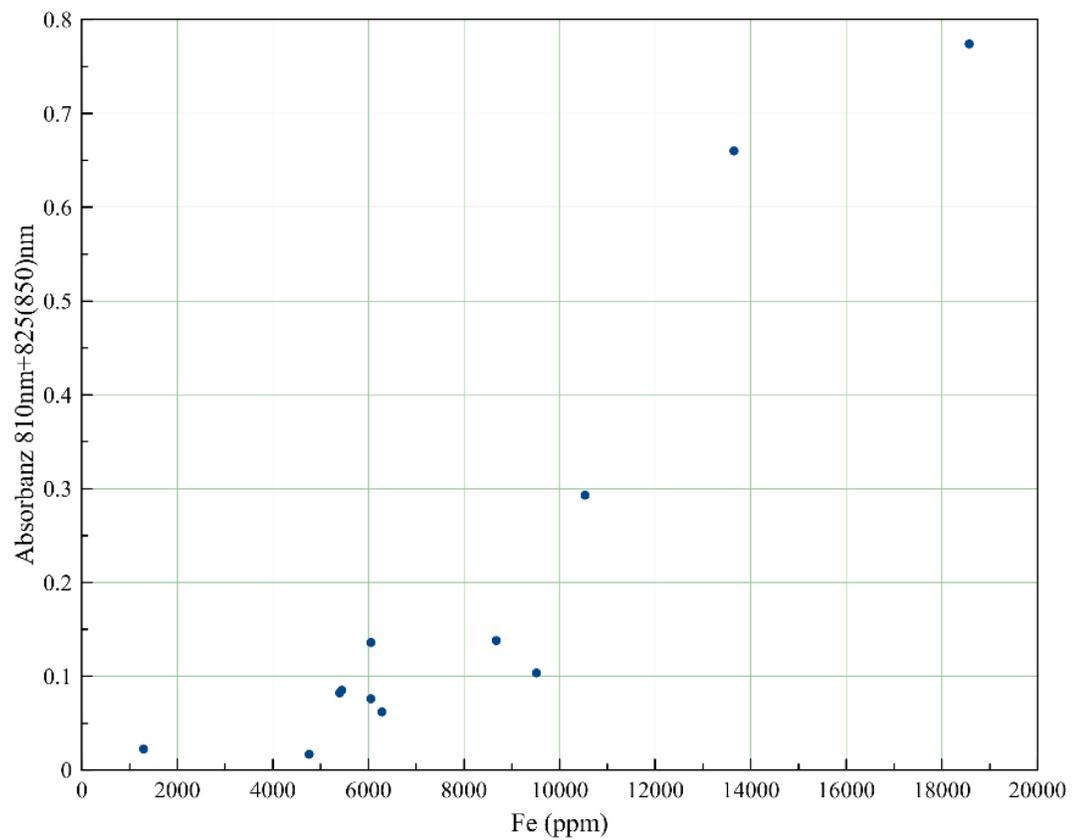


Abbildung 74: Fe (ppm) gegen Absorbanz des Fe im Kanal (810 und 825 nm, Summe aus ϵ - und π -Spektren).

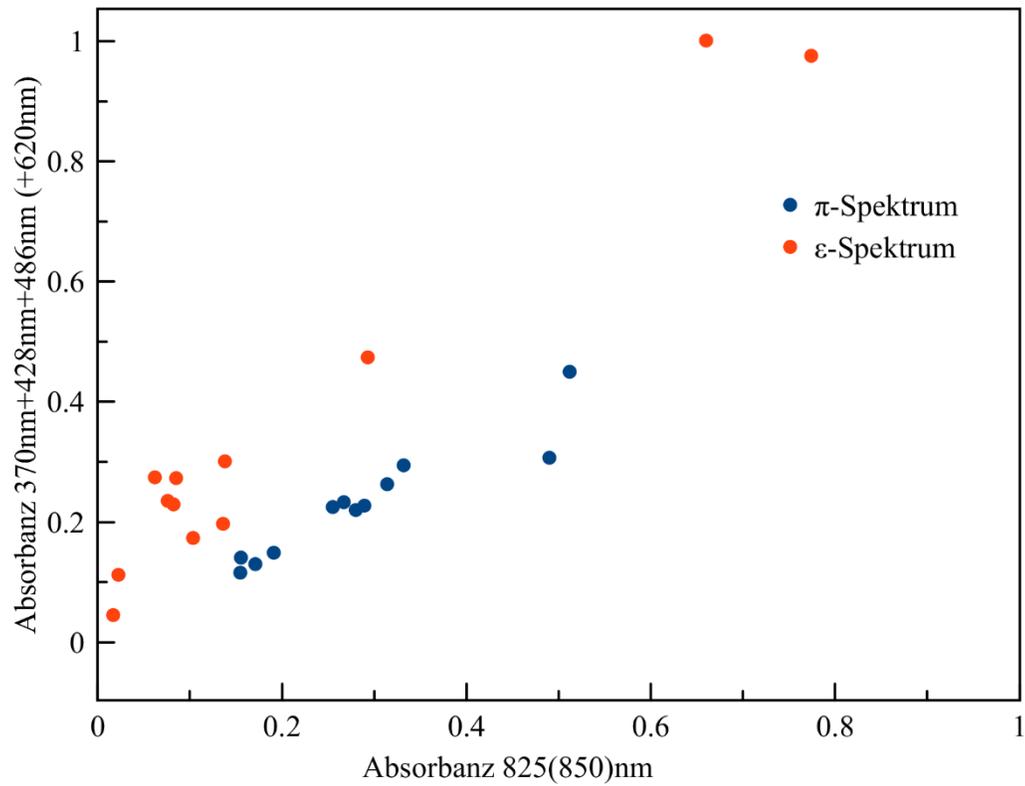


Abbildung 75: Es werden die Summen der Absorbanzen des gittergebundenen Fe in den untersuchten Aquamarinen (separiert nach ϵ - und π -Spektrum) gegen die kanalabhängigen Eisenbanden bei 825 bis 850 nm der gleichen Proben aufgetragen. In beiden Fällen zeigt sich, dass unabhängig von der Menge des Eisens bzw. der farbverursachenden Intensität der Absorbanzen eine positive Korrelation existiert. Somit wird mit zunehmendem Eisengehalt in der Struktur kontinuierlich mehr Eisen im Kanal „angesammelt“. Daraus lässt sich schließen, dass alles Eisen im Kanal auch farbwirksam wird bzw. das Eisen sukzessive farbwirksam wird.

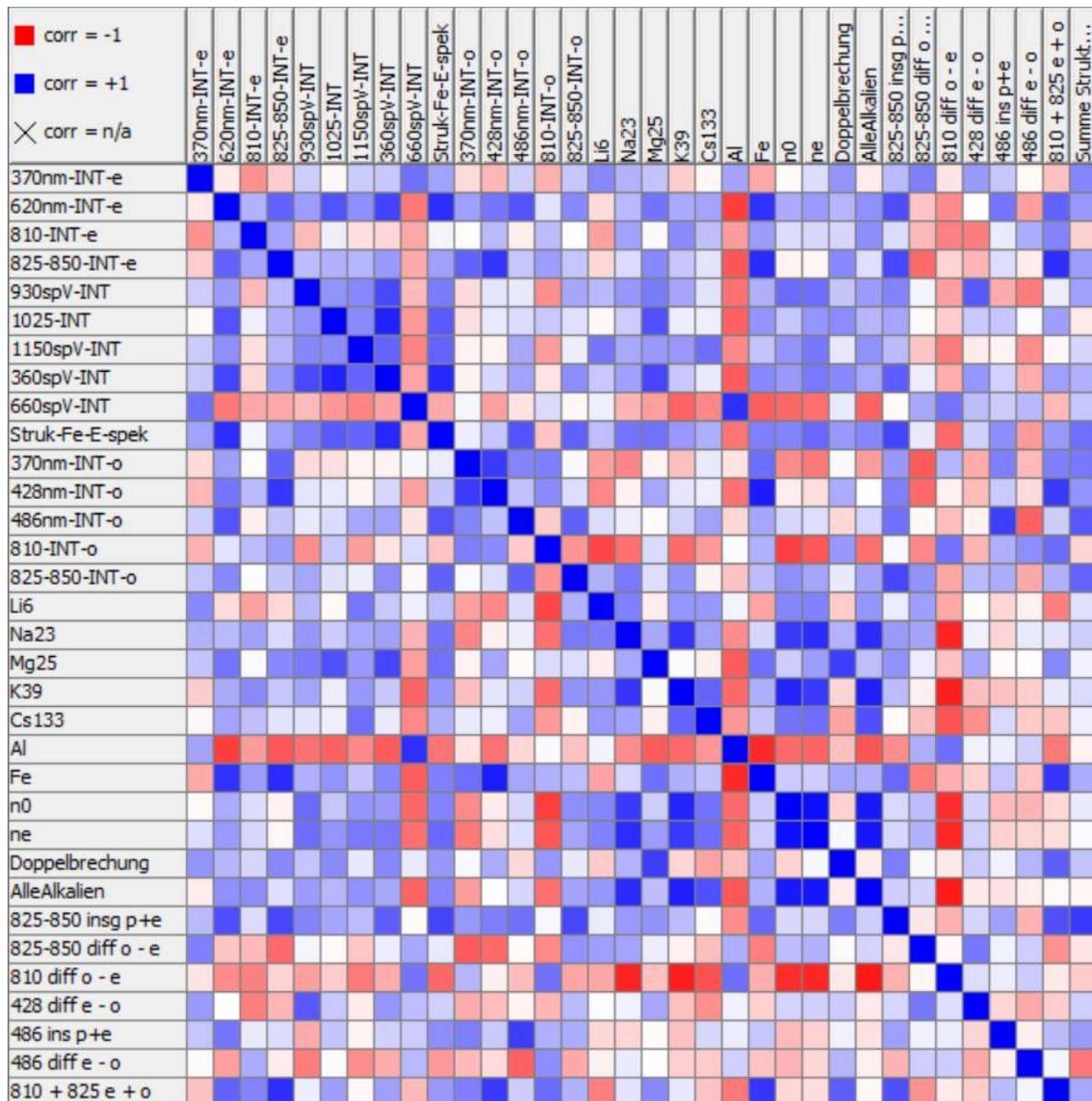


Abbildung 76: Korrelationsmatrix der chemischen und spektroskopischen Charakteristika der untersuchten Aquamarine. Besondere Aufmerksamkeit verdient die Korrelation der Polarisationsabhängigkeit der 810nm-Bande (810 diff o-e, siehe Grafik) mit den Alkalien bzw. dem Fe-Gehalt. Je mehr Alkalien vorhanden sind, desto geringer ist die Unterschied von ϵ - und π -Spektrum der 810nm Bande und könnte mitverursachend für den unterschiedlichen Pleochroismus in Aquamarinen sein. Interessant ist dahingehend, dass eine solche Korrelation nicht für die Bande um 825-850nm existiert. Die Lichtbrechungsindizes korrelieren positiv mit dem Na- und K-Gehalt und somit negativ mit der Polarisierbarkeit der 810nm-Bande.

Tabelle 33: Die wichtigsten Korrelationen aus spurenelementchemischen und spektroskopischen Daten. Eine grafische Darstellung (Korrelationsmatrix) ist in Abbildung 76 & Abbildung 79. Fett gedruckt sind die besonders beachtenswerten Beobachtungen.

	Korreliert positiv mit:	Korreliert negativ mit:
1150 nm Bande	930 nm Bande FWHM	
1150 nm Bande FWHM	Cs-Gehalt	Si-Gehalt, Alkalien-Gehalt , 810 nm Differenz aus ϵ & π Spektren-Intensitäten
Fe Gehalt	810 nm-Differenz aus ϵ & π Spektren , 930 nm-Bande FWHM ϵ - Spektrum	Mn-Gehalt , K-Gehalt, 810 Intensität ϵ-Spektrum , 370 nm FWHM ϵ-Spektrum
Alkalien Gesamtgehalt	Ga-Gehalt 810 nm-Differenz aus ϵ & π Spektren-Intensitäten N σ und Ne Li-Gehalt	Ca-Gehalt 1833/1895 nm Verhältnis
660 nm Intensität	Al- & Na-Gehalt	Li-Gehalt
930 nm Intensität	Cs-Gehalt	Sn-Gehalt
850 nm Differenz aus ϵ & π Spektren-Intensitäten	N ϵ , 370-Intensität- ϵ	428 nm- ϵ FWHM 428 nm- π -FWHM 428 nm- π -Intensität 370 nm- π -Intensität
850 nm Summe der ϵ & π Spektren-Intensitäten	428 nm- ϵ Intensität 620 nm Intensität 428 nm- Summe der ϵ & π Spektren-Intensitäten 370 nm- Summe der ϵ & π Spektren-Intensitäten 360 nm spinverboten-Intensität	Tyndall-Effekt Al-Gehalt
Doppelbrechung	428 nm- Differenz aus ϵ & π Spektren	Tyndall-Effekt
810 nm Intensität-o	428 nm Intensität-o 370 nm- Differenz aus ϵ & π Spektren-Intensitäten	
810 nm Intensität-e		Fe-Gehalt
850 nm Intensität-e	428 π Int, 486 nm π FWHM, Li- Gehalt	Al-Gehalt

Fortsetzung der Tabelle 33:	Korreliert positiv mit:	Korreliert negativ mit:
850 nm Intensität-o	486 nm Int- π	Tyndall-Effekt
810 nm Differenz aus ϵ & π Spektren-Intensitäten	Si-Gehalt, Fe-Gehalt	Alkaliengehalt, 1150 nm Bande FWHM, $N\sigma$ und $N\epsilon$
810 nm Summe der ϵ & π Spektren-Intensitäten		1150 nm Int. 370 nm Differenz aus ϵ & π Spektren-Intensitäten
850 nm – e - FWHM	360 nm FWHM 1025 nm FWHM Cs-Gehalt	486 nm int e
850 nm – o – FWHM		Li-Gehalt
810- e – FWHM	428 nm- ϵ -FWHM 360 nm-FWHM	428 nm- ϵ -Int.
810-o-FWHM	428- π -FWHM	370- ϵ -Int 370 - Differenz aus ϵ & π Spektren-Intensitäten
Differenz 850 zu 810 nm Bande-o-Int	850 nm- π -Intensität	
Differenz 850 zu 810 nm Bande - e-Int	850 nm- ϵ -Intensität Li-Gehalt	370 nm- ϵ -FWHM
428 nm- Differenz aus ϵ & π Spektren-Intensitäten	Doppelbrechung ΔN	
Zn	486 nm Differenz aus ϵ & π Spektren-Intensitäten	486 nm Summe der ϵ & π Spektren-Intensitäten 930 nm-FWHM

Als wichtigste Beobachtung muss die Abhängigkeit der Halbwertsbreite der 825-850 nm Bande (Fe-Kanal) von dem Cs und Li-Gehalt genannt werden. Ein von Andersson (2013) postulierter Fe-Li Transfer im sichtbaren Energiebereich in der Beryll-Struktur wird hier unterstützt. In Tabelle 33 ist ersichtlich, dass der Gehalt beider Elemente Einfluss auf die Halbwertsbreite sowie auf den Unterschied der 810 nm und 850 nm Bande hat. Da die Herkunft der Banden umstritten ist, kann hier vermutet werden, dass auch die 810 nm-Bande einem Fe einer anderen Position im Kanal als das Fe der 825-850 nm Bande zuzuordnen ist. Dies wird dadurch gestützt, dass die Polarisierbarkeit der 810 nm Bande sich mit steigendem Alkaliengehalt (Kanal“füllung“) vergrößert und somit das Fe in stärker anisotroper Umgebung im Kanal liegt. Cs und Li, im Kanal situiert sowie strukturell gebunden, können das Kristallfeld des Fe oktaedrisch und im Kanal beeinflussen und somit die Fe-Fe Wechselwirkung zu unterschiedlichen Wellenlängen beeinflussen. Dies könnte die starke Temperaturabhängigkeit der Mössbauer-Spektren in der Arbeit von Viana et al. (2002) erklären.

Dort ermittelten sie eine starke Temperaturabhängigkeit des Aufsplittens in zwei Umgebungen des zweiwertigen Eisens im Kanal. Temperatur beeinflusst die Charge-Transfers und besonders die Bindungen der Alkalien im Kanal – sie werden schon bei 550 Grad Celsius aus dem Kanal „herausgelöst“.

Die 1150 nm Bande könnte über die Korrelation einer Fe-Fe-Wechselwirkung oder einer Cs-Fe-Wechselwirkung zugeschrieben werden. Da die Alkalien einen konsolidierenden Effekt im Kanal auf die Wasser-, Cäsium- und Fe-Atome haben, entspricht dies der in Tabelle 33 ersichtlichen negativen Korrelation aus der Halbwertsbreite der 1150 nm-Bande und den Alkalien. Die Vermutung einer verstärkten Ausrichtung von Molekülen und Orbitalen im Kanal (nicht nur des Wassers) wird dadurch gestützt, dass mit zunehmendem Alkaligehalt die Polarisierbarkeit der 810 nm-Absorptionsbande (Fe im Kanal) zunimmt.

Die Doppelbrechung korreliert positiv mit der Polarisierbarkeit der 428 nm-Bande (Fe strukturell gebunden und farbrelevant). Dadurch kann ein starker Pleochroismus in einem Aquamarin auch einer hohen Doppelbrechung zugeordnet werden, diese Erfahrung macht man besonders bei brasilianischen tiefblauen, stark pleochroitischen Aquamarinen (aus der Provinz Tatu in Brasilien z.B.).

Die Bande zwischen 825 und 850 nm korreliert negativ mit der Intensität der Tyndall-Absorbanz (siehe Abbildung 33), was darauf schließen lässt, dass mehr Eisen im Kanal weniger Wasser bedingt. Zudem korreliert diese Bande negativ mit Aluminium, also positiv mit dem oktaedrischen Ersatz (Fe), was ein Hinweis ist, dass die 825-850 nm Bande eine Wechselwirkung zwischen Fe im Kanal und oktaedrisch gebundenem Fe ist.

Die Spektren-Intensitäten der π - und ϵ - Spektren der 428 nm-Bande korrelieren positiv mit der Gesamtintensität der 850 nm-Bande. Dies ist insofern erwartbar, als mit steigendem Eisengehalt strukturelles und kanalgebundenes Eisen kohärent eingebaut wird.

Die Differenz aus den π - und ϵ - Spektren (Polarisierbarkeit) der 825-850 nm Bande korreliert negativ mit den Halbwertsbreiten der π - und ϵ - Spektren der 428 nm Bande. Dies lässt darauf schließen, dass bei höherer Ordnung der Oktaederpositionen im Beryll-Gerüst (niedrigere FWHM) mehr Fe im Kanal ist (höhere Polarisierbarkeit), daher auch die Bande von 810 nm (Fe Wechselwirkung Kanal mit Struktur) mit zunehmendem Fe-Gehalt polarisierbarer wird.

Interessant ist die Tatsache, dass die 810 nm Bande, welche mit dem Fe-Gehalt korrelierbar ist, mit zunehmendem Eisengehalt auch eine steigende Polarisierbarkeit zeigt!

Da die Gesamtintensität von ϵ - und π - Spektrum der 486 nm-Bande (Fe-oktaedrisch) negativ mit Zink korreliert, kann angenommen werden, dass Zink eine oktaedrische Position, weil Eisen-ersetzende Position einnimmt. Die Polarisierbarkeit der 486 nm Bande (Differenz aus ϵ & π Bandenintensitäten) korreliert positiv mit Zink, was durch den Ersatz eine Anisotropie im Kristallfeld bedeutet.

Eisen korreliert negativ mit Mn – was Mn auf oktaedrischer Position als Ersatz vermuten lässt, ähnlich wie es Zink ist. Die Werte der Lichtbrechung, n_e und n_o , korrelieren negativ mit der Polarisierbarkeit der 810 nm-Bande und der 825-850 nm Fe-Kanal-Banden.

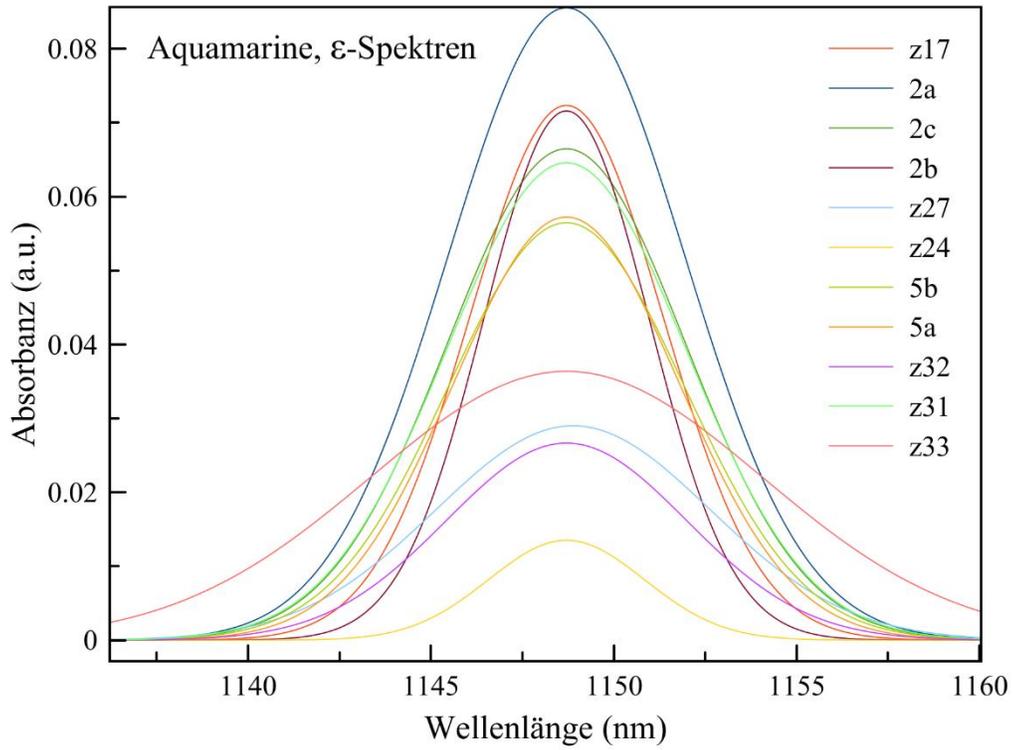


Abbildung 77: Erweiterte Ansicht aus Abbildung 30, hier der Bereich um 1150 nm. Die Halbwertsbreite korreliert nicht mit Eisengehalten, aber wie in der Tabelle 33 ersichtlich, positiv mit Cäsium-Gehalten und negativ mit dem Alkaliengehalt und Silizium (also positiv mit dessen Ersatz). Interessant ist, dass die 1150 nm- Intensität negativ mit der Polarisierbarkeit (Differenz aus ϵ & π Spektren-Intensitäten) der 810 nm-Bande korreliert.

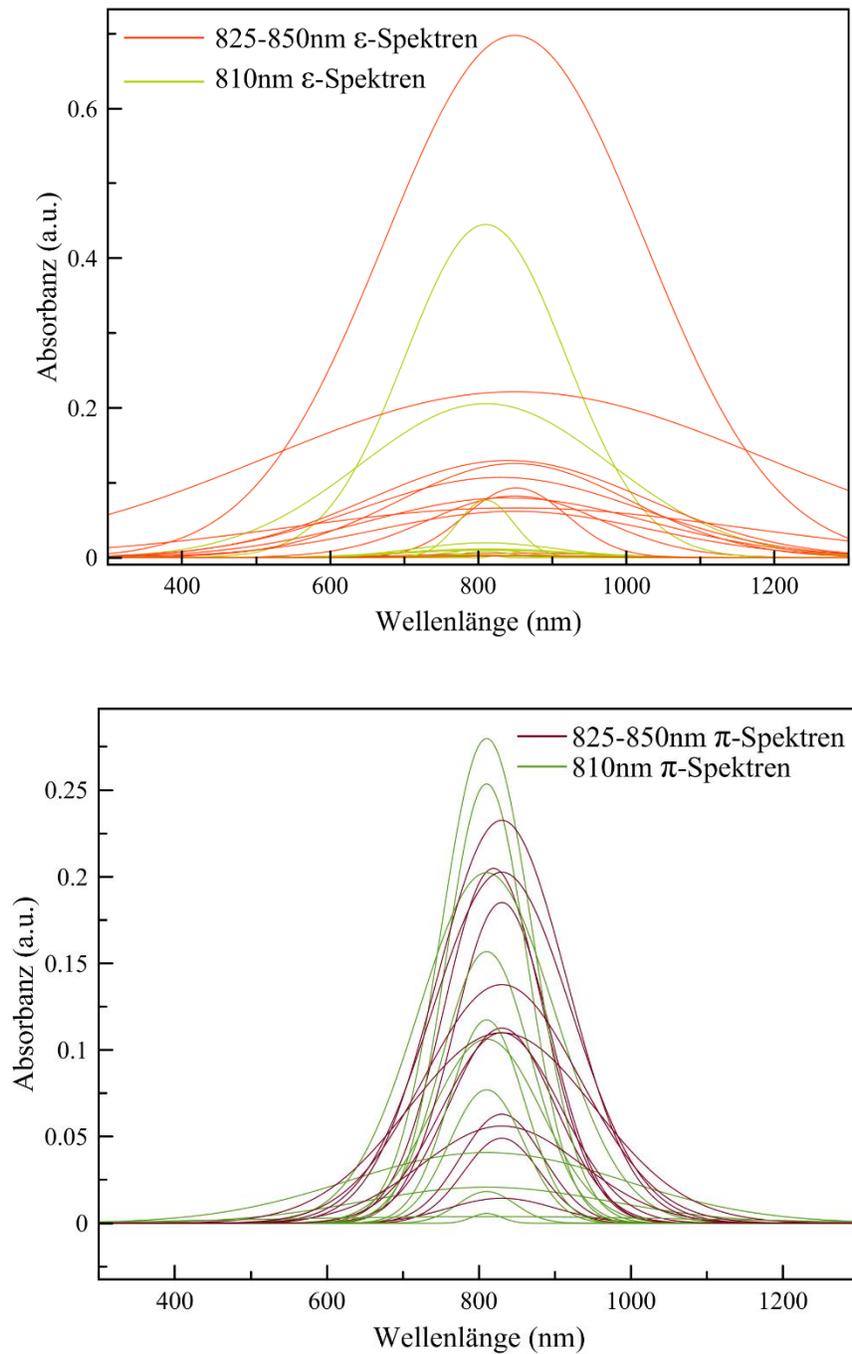


Abbildung 78: Beide obigen Grafiken verdeutlichen die starke Polarisationsabhängigkeit der Halbwertsbreiten und Absorbanzen der Aquamarin-Proben im Bereich um 400 bis 1200 nm. Zudem zeigen die Spektren beider Polarisationsrichtungen (s.o.) ein Aufspalten in Peaks um 810 sowie um 825-850 nm. Besonders die 810nm-Bande ist Polarisationsabhängig und verstärkt im π -Spektrum zu sehen. Die Differenzen der Bandenintensitäten von 810 nm und 850 nm hängen nicht mit dem Gehalt von Eisen, sondern mit den Alkalien zusammen. Über die Intensität der herausgefitteten 810 nm-Bande (im ϵ -Spektrum) kann korrelativ und bis hierhin nur qualitativ der Eisengehalt abgeleitet werden.

Erkennbar ist eine kleinere FWHM bei steigender Intensität (Absorbanz) beider Eisenbanden, 810 nm und 850 nm (im ϵ - und π -Spektrum). Das bedingt einen höheren Ordnungsgrad in der Kristallstruktur, also kommen nur distinkte Plätze in Frage.

Dies können naheordnete Kanalplätze oder auch regelmäßige Abstände der Kanal-Ionen zu oktaedrischen Plätzen sein. Eine Wechselwirkung zwischen Kanal-Eisen und strukturellem Eisen kann daher angenommen bzw. bestätigt werden als ursächlich für die 810 nm und 850 nm Bande.

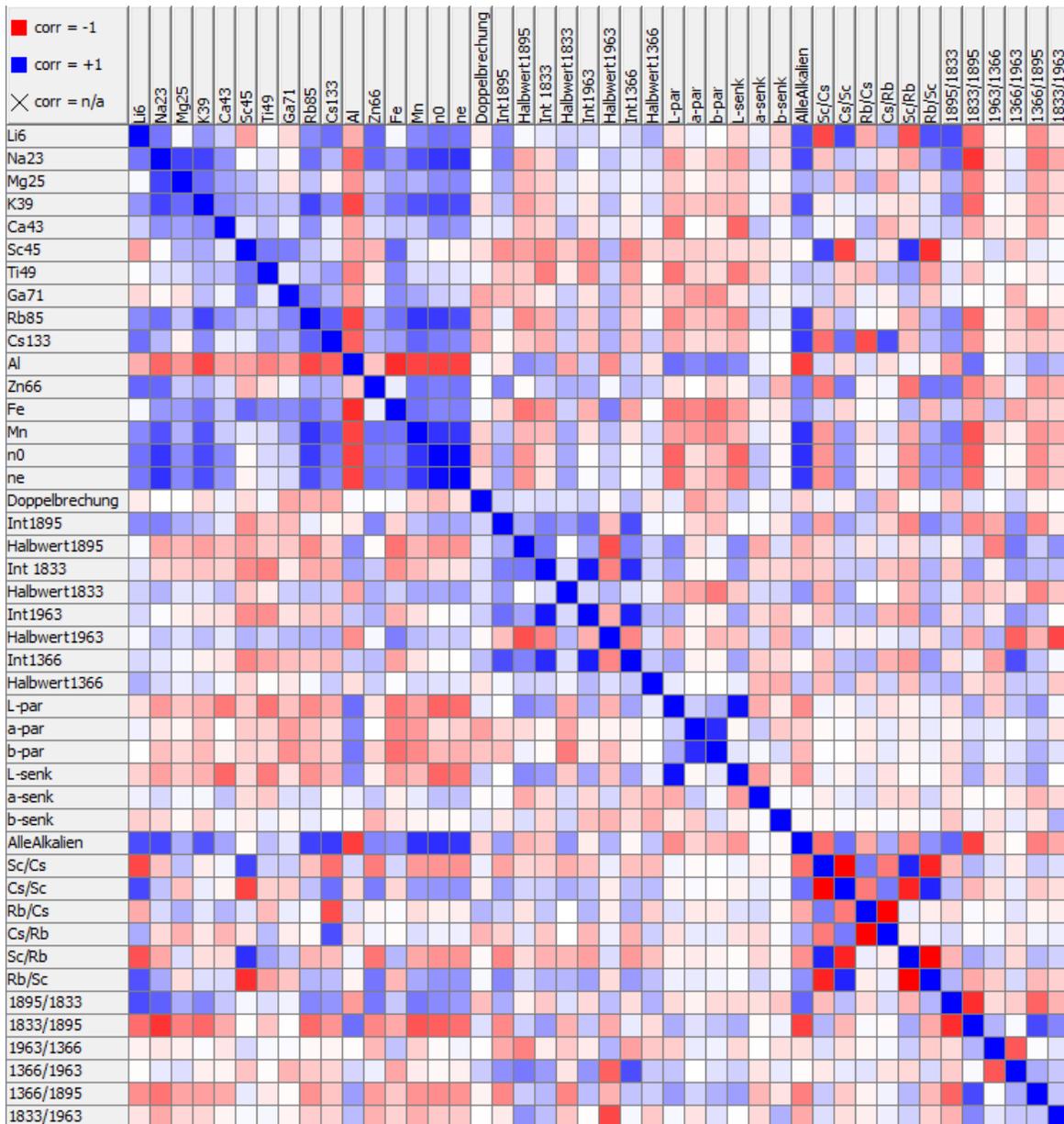


Abbildung 79: Korrelationsmatrix der gemessenen Aquamarine, alle Messpunkte von jeder Probe (jeweils 10) wurden gemittelt. Die Korrelationen einzelner spurenelementchemischer sowie spektroskopischer, kolorimetrischer Eigenschaften und Verhältnisse werden durch Farbintensitäten in Blau (positiv) und Rot (negativ) dargestellt. Absorbanz-Peaks werden durch „Int“ beschrieben, die Verhältnisse der Absorbanz-Peaks zueinander sind in den Zeilen unten sowie rechts (z.B. 1897/1366) ersichtlich. Die Farbwerte (L,a,b sowie deren Orientierung (parallel oder senkrecht der C-Achse)) sind abgekürzt dargestellt. Beachte, die Daten von Al, Fe, Mn wurden mit der Elektronenmikrosonde gemessen und in ppm umgerechnet.

Korrelationsbetrachtung der Spurenelementchemie und spektroskopischer Charakteristika in Heliodor

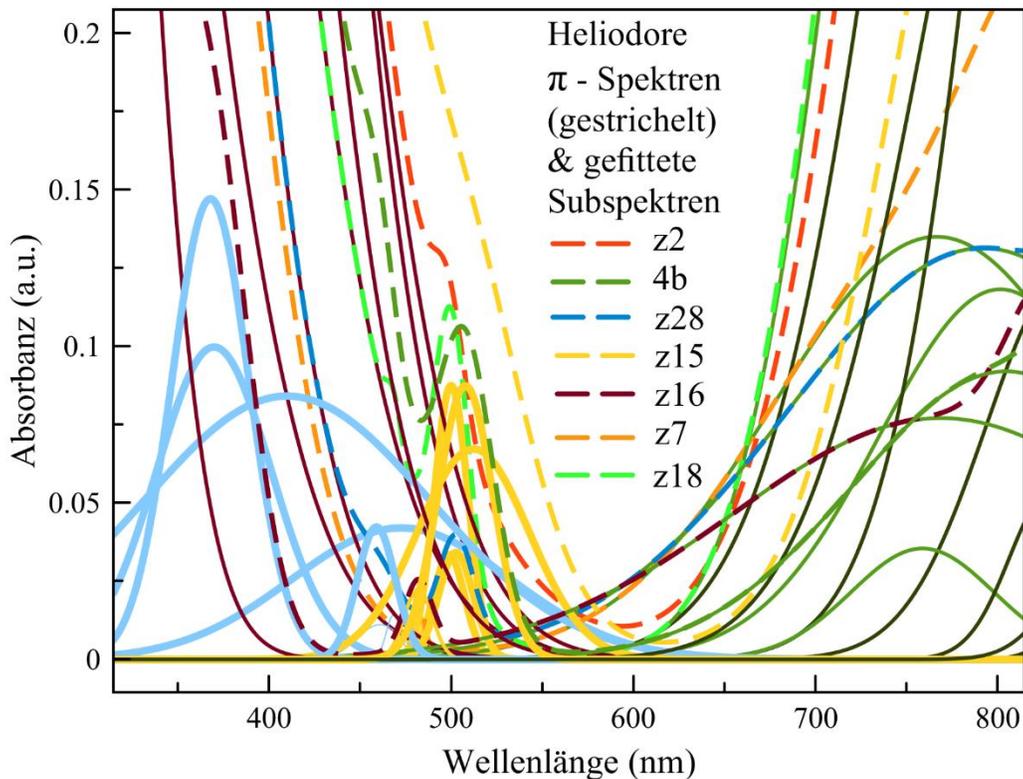


Abbildung 80: Heliodore, π -Spektren. Sichtbar sind im Bereich um 370 nm bis 450 nm unterschiedliche Eisen-Absorptionen (in blau herausgefittet). Von 475 nm bis 505 nm (als gelbe gefittete Kurven) sind die angesprochenen Absorptionen von entweder Mn (Laurs et al., 2003) oder Cs, Fe, Li oder deren Wechselwirkungen erkennbar.

Dass die Schultern bei 700-750 nm der Proben z7 und z16 von Wechselwirkungen des Eisens mit Kanallonen herrühren, kann man diskutieren, da Probe z7 sehr geringe (ca. 1500 ppm), Probe z16 sehr hohe (ca. 25000 ppm) Alkaliengehalte aufweisen. Jedoch besitzen diese beiden Proben sowie Probe z28 höhere Cs-Gehalte als die anderen Heliodore und der Autor hält die Möglichkeit eines Charge-Transfers mit Cäsium für nicht ausgeschlossen. Eine Idar-Obersteiner Firma (pers. Mitteilung) bestrahlt farblose Berylle aus Nigeria zu gelb und pink. Diese kommen aus einem Vorkommen mit hohen Cäsium-Gehalten. Der Autor hält eine synthetische Herstellung mit unterschiedlichen Cs- und Fe-Zugaben und anschließender Bestrahlung für eine Möglichkeit, hier weiter zu forschen. Vergleiche mit Abbildung 43 sowie Abbildung 45.

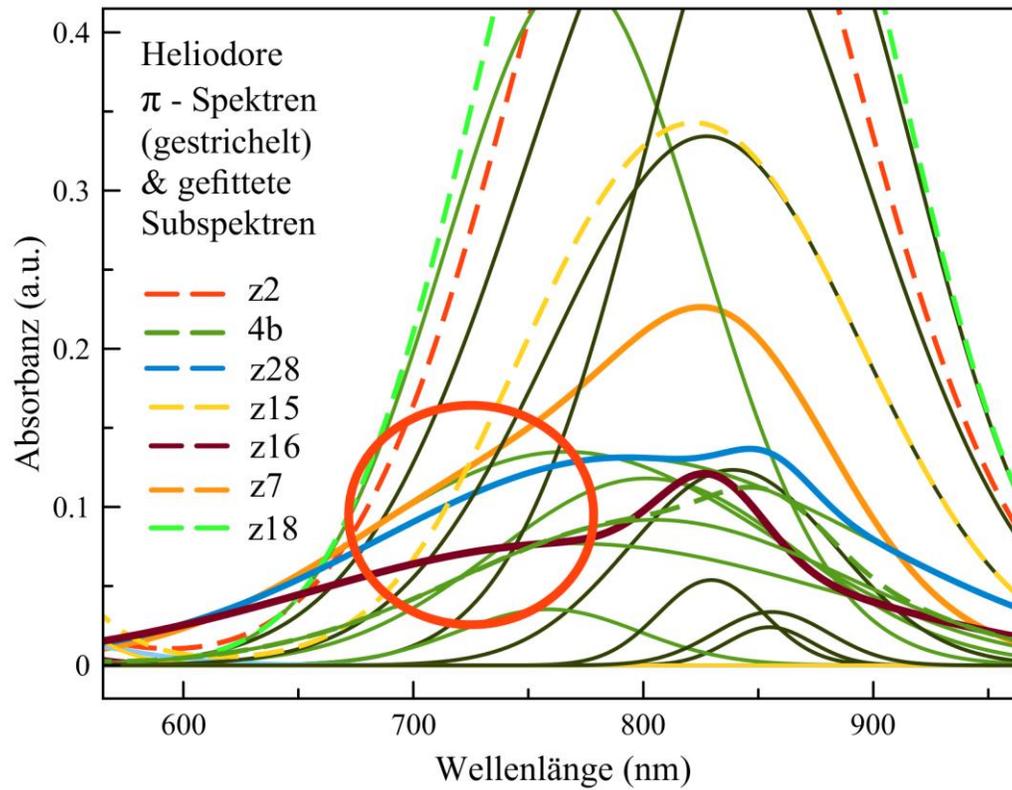


Abbildung 81: Heliodore, π -Spektren. Gleiche Messungen wie in Abbildung 80. Es dominiert den Bereich um 750 nm eine Schulter in drei Spektren (z7,z16, z28 (orange, bordeaux, blau)). Vergleiche hier auch Abbildung 45. Die Schultern von Proben z7, z16 und z28 bei 765 nm sind möglicherweise eine Kopplung unterschiedlicher Fe-Wertigkeiten oder Charge-Transfers mit Li oder Cs oder Fe, siehe Andersson L. O. (2013).

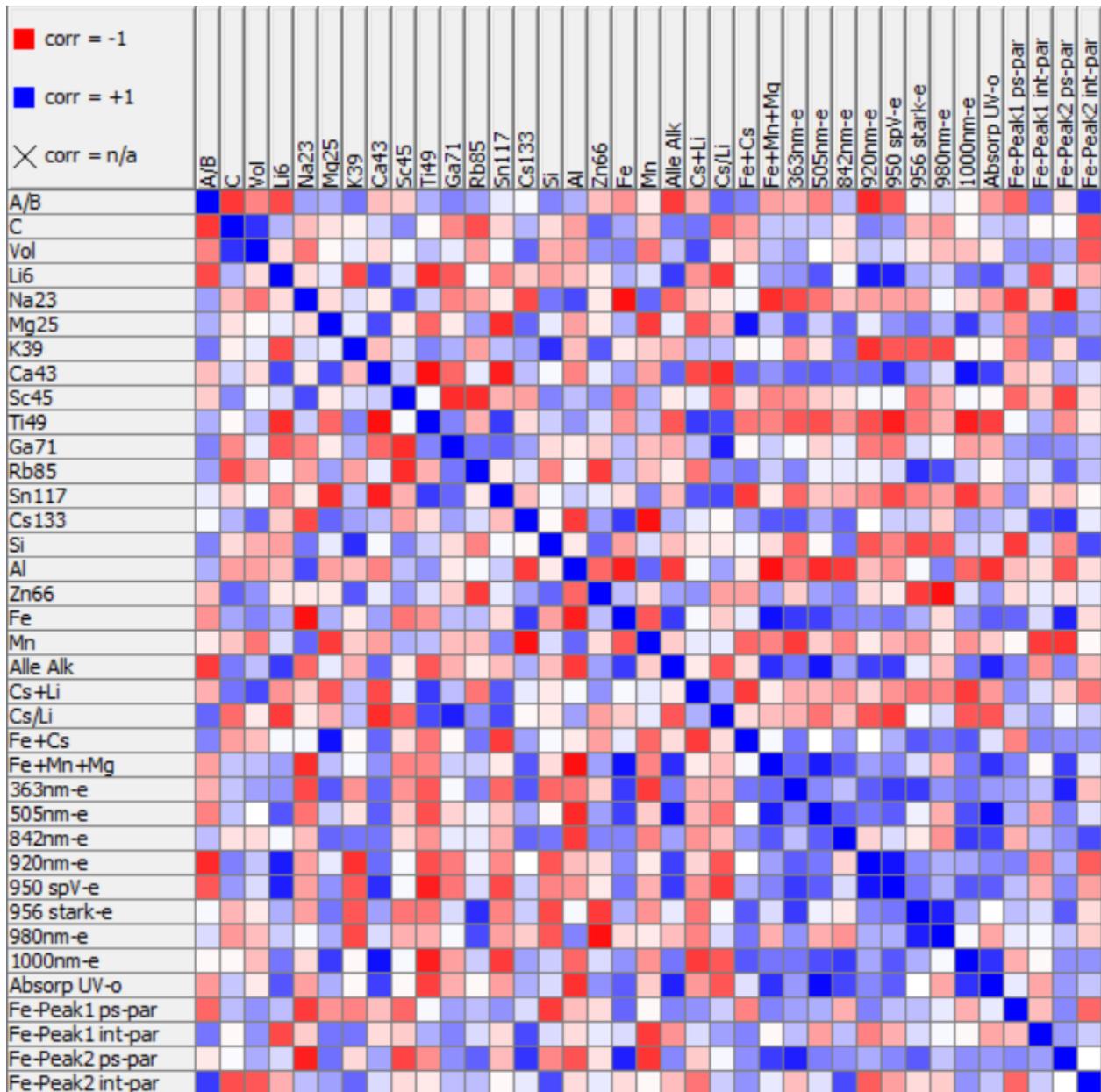


Abbildung 82: Korrelationsmatrix Spurenelementchemie gegen UV-VIS-Spektren der untersuchten Heliodore. Blaue Quadrate symbolisieren eine positive, rote Quadrate eine negative und farblose Quadrate graduell eine nicht vorhandene Korrelation. „-e“ kennzeichnet die Intensität der entsprechenden Bande des ϵ -Spektrums. -par kennzeichnet die Intensität von 810 nm (Peak 1) und 825-850 nm (Peak 2) mit π -Polarisation. ps = Positionsverschiebung (Entfernung von 810 bzw. 825), int = Intensität.

Experimenteller Teil und Auswertung - Korrelationsbetrachtung der Spurenelementchemie und spektroskopischer Charakteristika in Heliodor

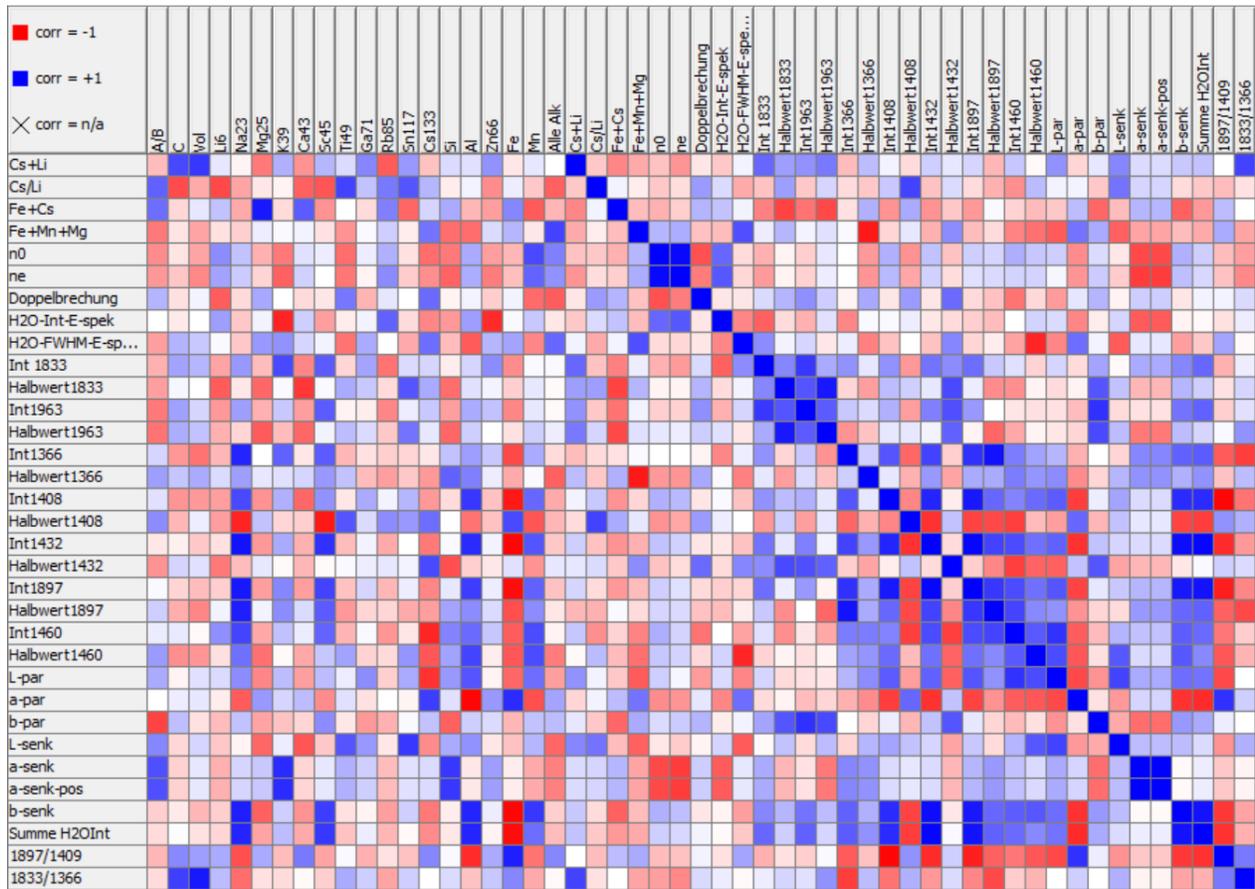


Abbildung 83: Korrelationsmatrix der Chemie, optischen Eigenschaften, Intensitäten und FWHM der Wasserbanden sowie optischer Farbfaktoren (genormt a,b,L Werte) in Heliodoren. L,a,b kennzeichnen die Farbvektoren im CIE-System. Par = π -Spektrum, senk = ϵ -Spektrum. Halbwert = FWHM, Int = Intensität.

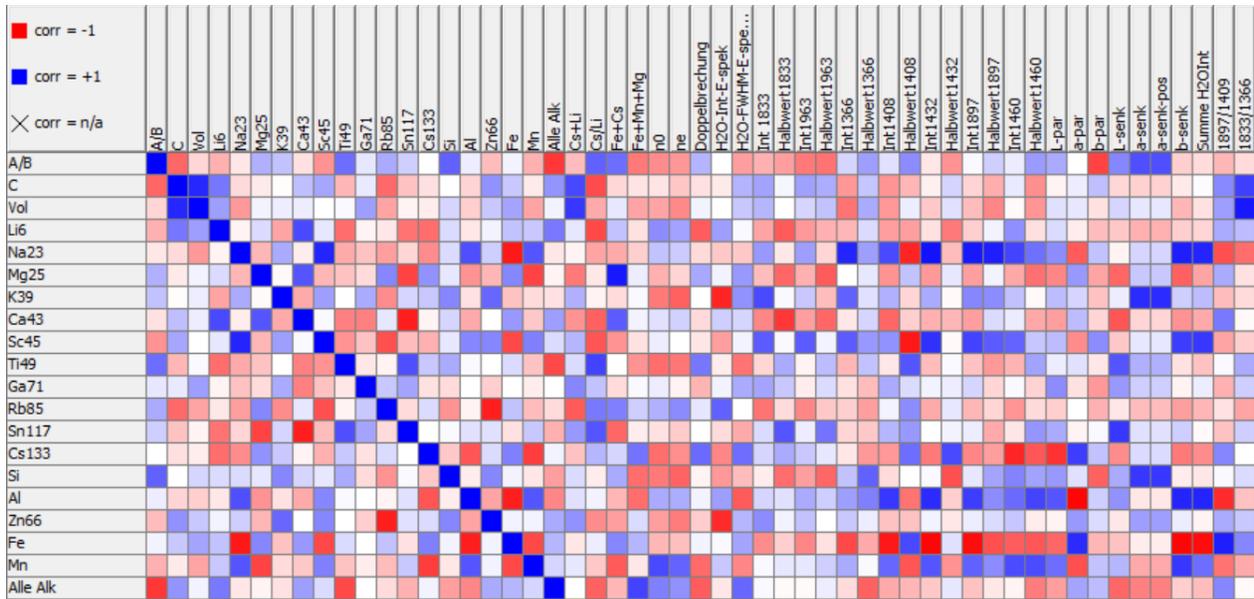


Abbildung 84: Korrelationsmatrix der Elementarzelle, Spurenelementchemie, Intensitäten und FWHM der Wasserbanden sowie optischer Farbfaktoren (genormt L-,a-,b- Werte) in Heliodoren.

Als einziges relevantes Merkmal bei der Korrelationsbetrachtung zeigt sich, dass Lithium eine positive Korrelation mit dem 920 nm- und dem spinverbotenen 950 nm Peak besitzt. Gleichzeitig korreliert Lithium negativ mit den Fe-Fe Banden um 800 bis 850nm. Cäsium korreliert nicht mit Li oder Fe direkt. Da die Probenmenge mit fünf Proben sehr gering ist, sollte diese Untersuchung bzgl. der Farbverursachung von Li (gekoppelt mit Cs oder Fe) fortgeführt werden. Peaks um 505 nm, 956 nm und 1000 nm sind spinverboten und wurden im Kapitel „Heliodor (UV-VIS)“ und Kapitel „Korrelationsbetrachtung der Spurenelementchemie und spektroskopischer Charakteristika in Heliodor“ besprochen.

Das Verhältnis aus den Wasserpeaks von 1833 nm und 1366 nm korreliert mit dem Elementarzellen-Volumen sowie der Länge der C-Achse positiv. Beide Peaks sind Typ-I-Wasserpeaks. Gegebenenfalls ist mit Zunahme der Alkalien bzw. des Eisengehaltes eine Reduzierung der Freiheitsgrade und daher Dominanz von 1833 nm-Schwingungen der Fall. Der Eisengehalt in Heliodoren verhält sich proportional zu dem Verhältnis der 1897/1409-Peaks – diese sind als scharfe distinkte Banden eines Triplettes (siehe Kapitel „Kanal-Ionen“) ausgeprägt. Auch hier können die Freiheitsgrade dieser Typ-II-Banden durch Fe im Kanal beeinflusst werden.

Es zeigt sich bei sieben Proben die Korrelation, dass mit zunehmendem Alkalien-Gehalt die A-/B-Achsenlänge abnimmt und gleichzeitig die C-Achsenlänge zunimmt. Auch dadurch kann theoretisch eine Stabilisierung von Typ-I-Wasser im Kanal gewährleistet sein. Ein interessanter Verweis ist hier die schrittweise polarisierte NIR-Untersuchung an alkaliarmen und alkalireichen Aquamarin (nicht Heliodor) in dieser Arbeit (Kapitel „Anisotrope Eigenschaften des Wassers im nahen Infrarotbereich“). In dieser zeigt sich, dass die Polarisation von Typ-I- und Typ-II-Wasser nicht kohärent sondern asymmetrisch verläuft.

Dies wird gestützt durch die o.a. Beobachtung der „Verlängerung der C-Achse“, bevor die Wassermoleküle teilweise „einknicken“ und Typ-II bilden können. Weitere Untersuchungen, gerade auch temperaturabhängige, in dieser Richtung wären interessant, um Informationen über die Permeabilität und Stabilität des Berylls als Kationenaustauscher zu erfahren.

Einfache Darstellung für die Provenienzbestimmungen

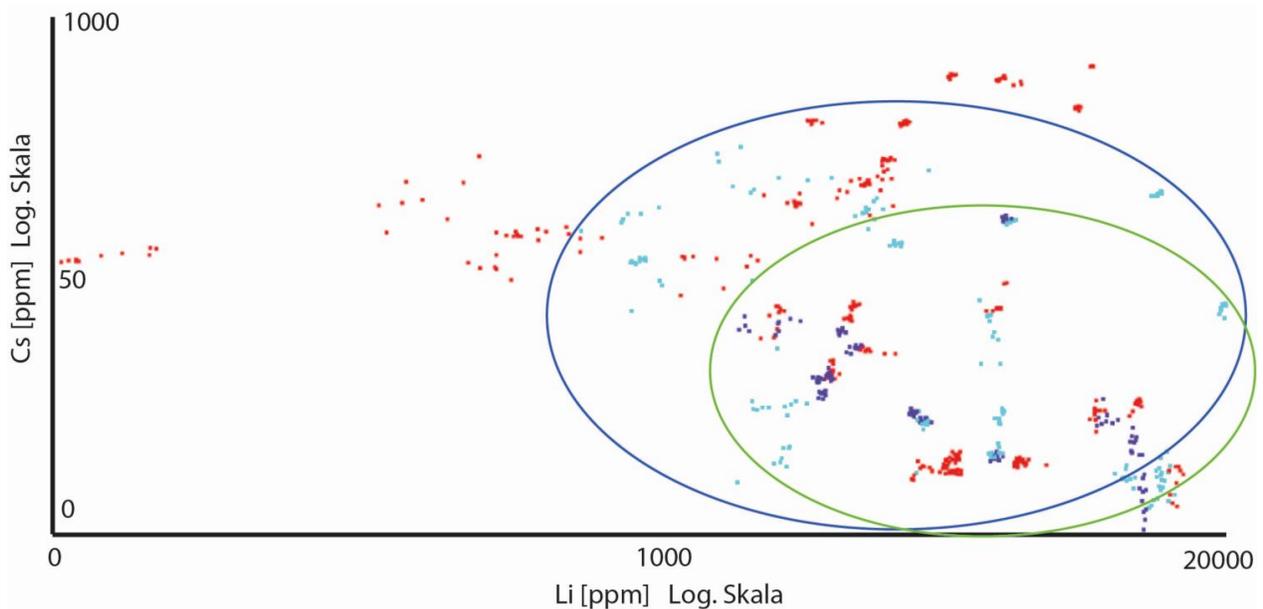


Abbildung 85: Hier sind Lithium- gegen Cäsiumgehalte aller gemessenen Beryll-Proben aufgetragen. Hellblaue Punkte bezeichnen brasilianische Proben, rote Punkte bezeichnen alle afrikanischen Proben und violette Punkte bezeichnen alle weiteren Beryll-Proben außerhalb Brasiliens und Afrikas. In der blauen Ellipse befinden sich alle brasilianischen Proben, welche sich mit allen anderen Provenienzen überschneiden. In der grünen Ellipse befinden sich alle Proben außerhalb von Brasilien oder Afrika und zeigen keine so große Bandbreite wie in Afrika, was wohl der kleinen Probenmenge geschuldet ist.

Aus Abbildung 79 sowie der Abbildung 85 wird ersichtlich, dass 2-dimensionale Zusammenhänge zwar für kristallchemische Betrachtungen des Minerals Beryll herausgearbeitet werden können, jedoch noch kein reproduzierbarer Zusammenhang zwischen der Spurenelementchemie und den kolorimetrischen Daten und spektralen Daten für eine Provenienzbestimmung herausgearbeitet werden kann. Im Gegensatz dazu zeigt Abbildung 92 einen 3-D-Ansatz, in dem solche gekoppelten Zusammenhänge besser darstellbar und schlüssiger erfasst werden.

Ternäre Darstellungen für die Provenienzbestimmungen

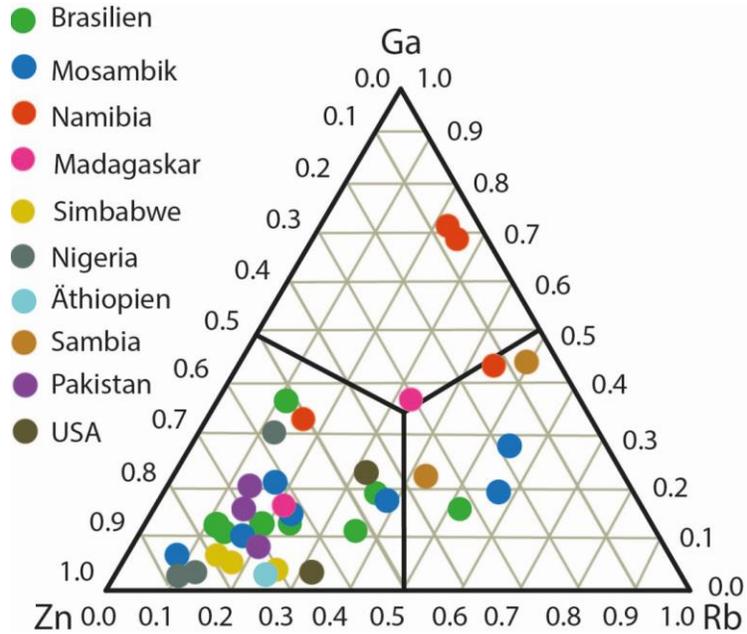


Abbildung 86: Rb-Ga-Zn-Diagramm (Verhältnisse in ppm zueinander) für Aquamarin-Proben unterschiedlicher Herkunft.

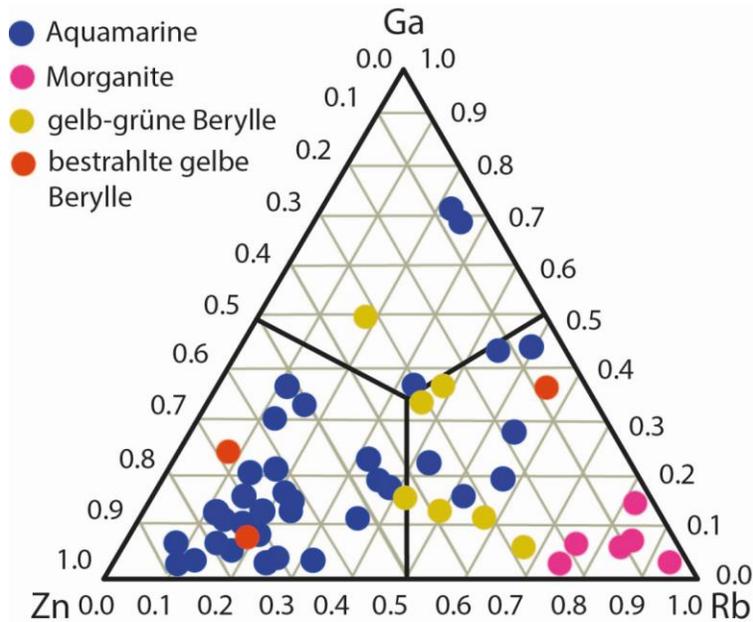


Abbildung 87: Rb-Ga-Zn-Diagramm (Verhältnisse in ppm zueinander) für alle Beryll-Proben (Varietäten). Zu erkennen ist die chemische Richtung von Morganit (Rb-lastig) und dass bestrahlte gelb-grüne Berylle auch im Zn-Bereich plotten, wogegen naturfarbene (und eine bestrahlte Probe) gelb-grüne Berylle im mittleren Bereich plotten.

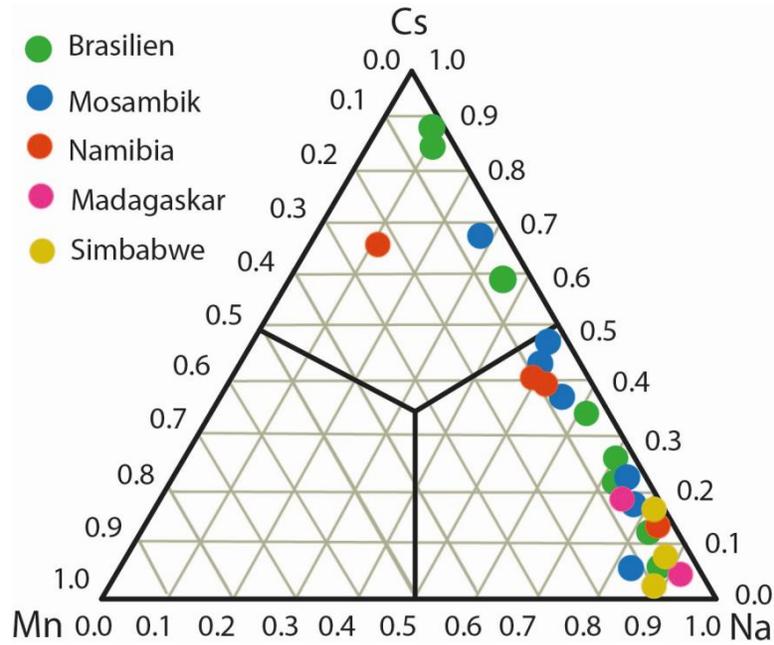


Abbildung 88: Na-Cs-Mn-Diagramm (Verhältnisse in ppm zueinander) für Aquamarin-Proben unterschiedlicher Herkunft. Zu erkennen ist eine Variationsbreite zwischen Na-Cs und eine geringe Abweichung in Richtung des Mn-Anteils, von dem die Aquamarine relativ wenig inkorporieren.

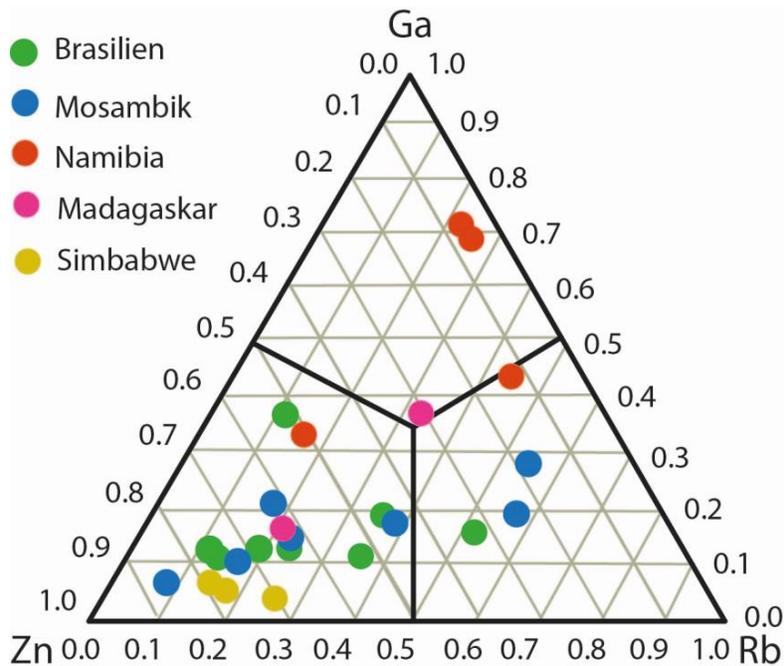


Abbildung 89: Rb-Ga-Zn-Diagramm (Verhältnisse in ppm zueinander) für Aquamarin-Proben aus Brasilien und Afrika mit intensiver blauer Farbe. Zu erkennen ist eine Variationsbreite zwischen allen drei Elementen, besonders aber Ga-dominierte Aquamarine aus Namibia und Zn-dominierte Aquamarine aus Simbabwe. Die Aufschlüsselung von Aquamarinen aus Brasilien und Mosambik gelingt mit ternären Diagrammen nicht.

3-D-Darstellungen für die Provenienzbestimmungen

Wie durch Abbildung 79 und Abbildung 85 angedeutet, benötigt man für komplexere chemische Abhängigkeiten bei der Provenienzanalytik einen multi-dimensionalen (mehr-Elemente-einbeziehenden) Ansatz. Dies würde bedeuten, dass „einfache“ 3-D-Plots nicht mehr die reproduzierbare Gewichtung in solchen Betrachtungen haben. Es sei dennoch hier hervorgehoben, dass 3-D-Plots im Falle der Berylle, besonders der Aquamarine, eine Bedeutung haben, nämlich für das Vorgeben von „Richtungen“ der Abhängigkeiten. Dies lässt vermuten, welche Elemente primär in herkunftsanalytische Betrachtungen einfließen sollen, bevor sie statistisch in ein PC-Programm als „Black Box“ einfließen. Die folgenden 3-D-Darstellungen wurden statistisch aus den chemischen Daten aller Proben generiert, um die Möglichkeiten und Grenzen der „Trennung“ von Provenienzen aufzuzeigen. Andere Element-Kombinationen wären theoretisch möglich, lassen aber mit den vorliegenden chemischen Daten keine bessere Provenienzbeschreibung zu. Zur Verbesserung der Statistik sowie der Qualität der 3-D-Plots müssten mehr Daten aus mehr Vorkommen vorliegen. Durch mehr Daten können neue 3-D-Plots mit weiteren Elementen generiert werden, da im 3-D-Raum ein Freiheitsgrad mehr vorliegt.

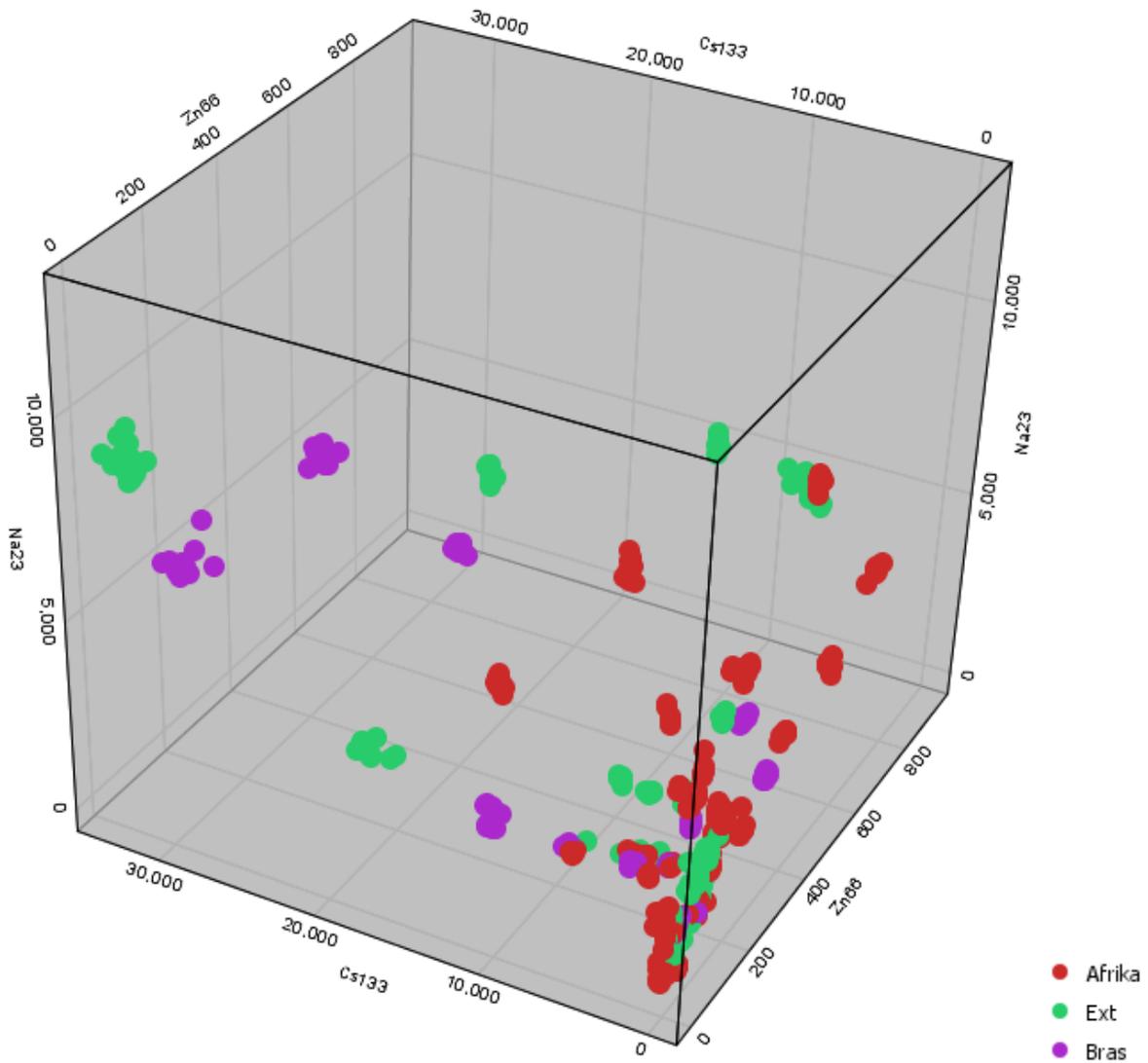


Abbildung 90: Cs-Na-Zn-Diagramm aller 47 Aquamarine (jew. 10 Messpunkte) in drei Gruppen (Brasilien, Afrika, restliche Fundgebiete („ext“)). Besonders auffällig sind die beiden lila Streugebiete im Bild links, dies sind Aquamarine aus Rio Grande do Norte (Brasilien), welche einen vergleichsweise hohen Cs-Gehalt besitzen. Die Streubreite der Messwerte für die hier dargestellten Elemente (Cs,Na,Zn) ist durch solch eine Darstellung gut zu erkennen.

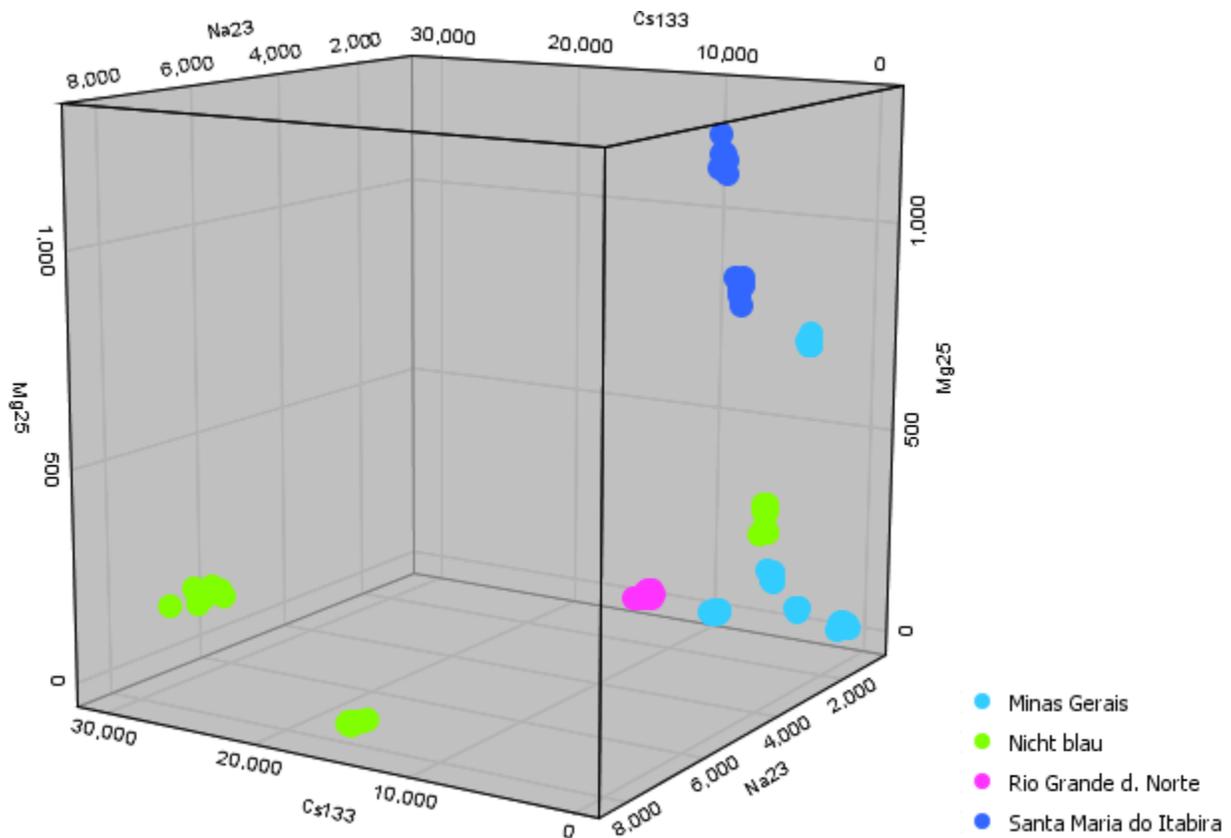


Abbildung 91: Brasilianische Berylle (12 Proben, jew. 10 Messpunkte) im Na-Cs-Mg-Diagramm aufgetragen.

Auffällig in Abbildung 91 sind die höheren Mg-Werte der beiden Proben aus Santa Maria de Itabira (dunkelblaue Punkte), die übrigens ganz in der Nähe von Aquamarinen aus Mosambik plotten würden, wodurch es chemisch in dieser Darstellung keine Unterscheidungsmerkmale gibt. Purpurfarbene Proben sind aus Rio Grande do Norte und markieren die Cs-reichsten Aquamarine. Hellblaue Punkte markieren restliche Aquamarin-Proben aus Minas Gerais. Die grünen Punkte sind brasilianische Berylle anderer Farbe als blau und plotten bis auf eine Probe abseits der Aquamarine.

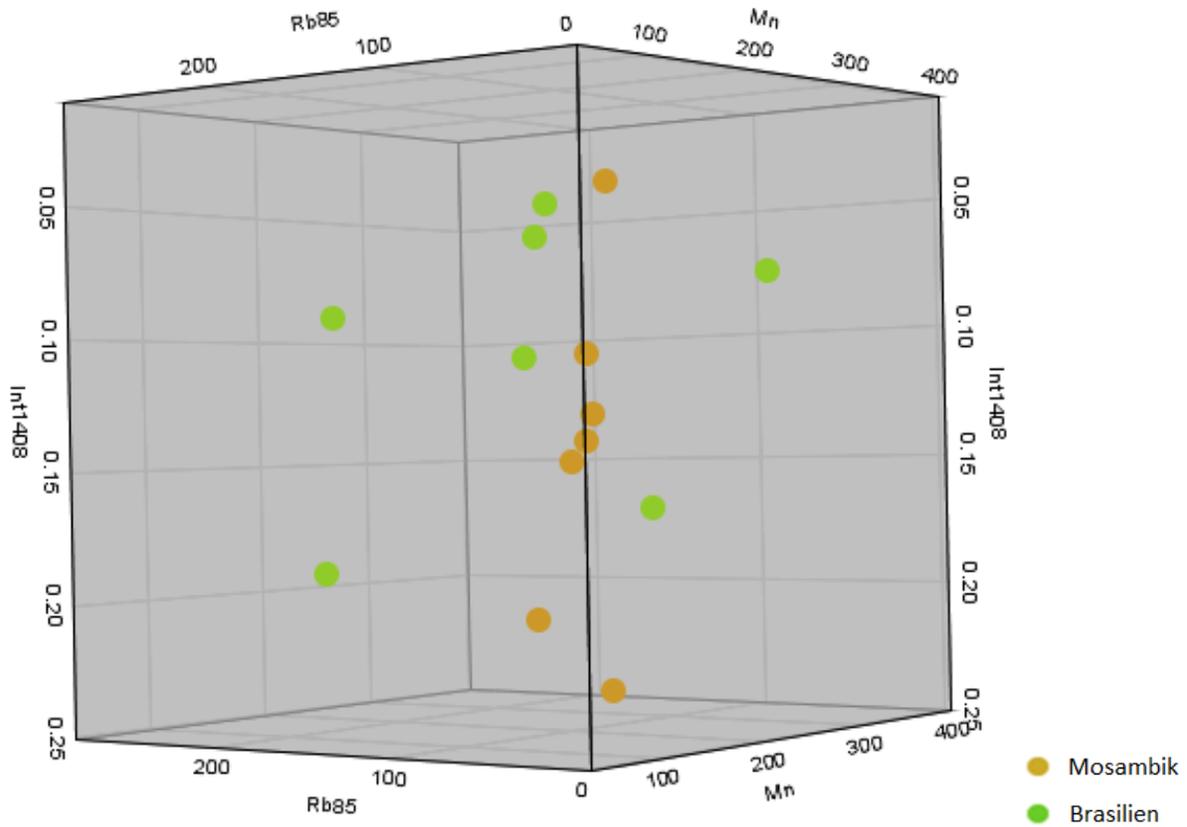


Abbildung 92: Aquamarin-Proben aus Brasilien (grün) und Mosambik (gelb) im 3-D-Modell, nach Rb, Mn und der Absorbanz vom 1408 nm-Peak (Typ-II-Wasser) im ϵ -Spektrum aufgetragen. Dies liefert in dieser Ansicht ein enges Muster für Aquamarine aus Mosambik, hingegen eine breitere Streuung für brasilianische Proben.

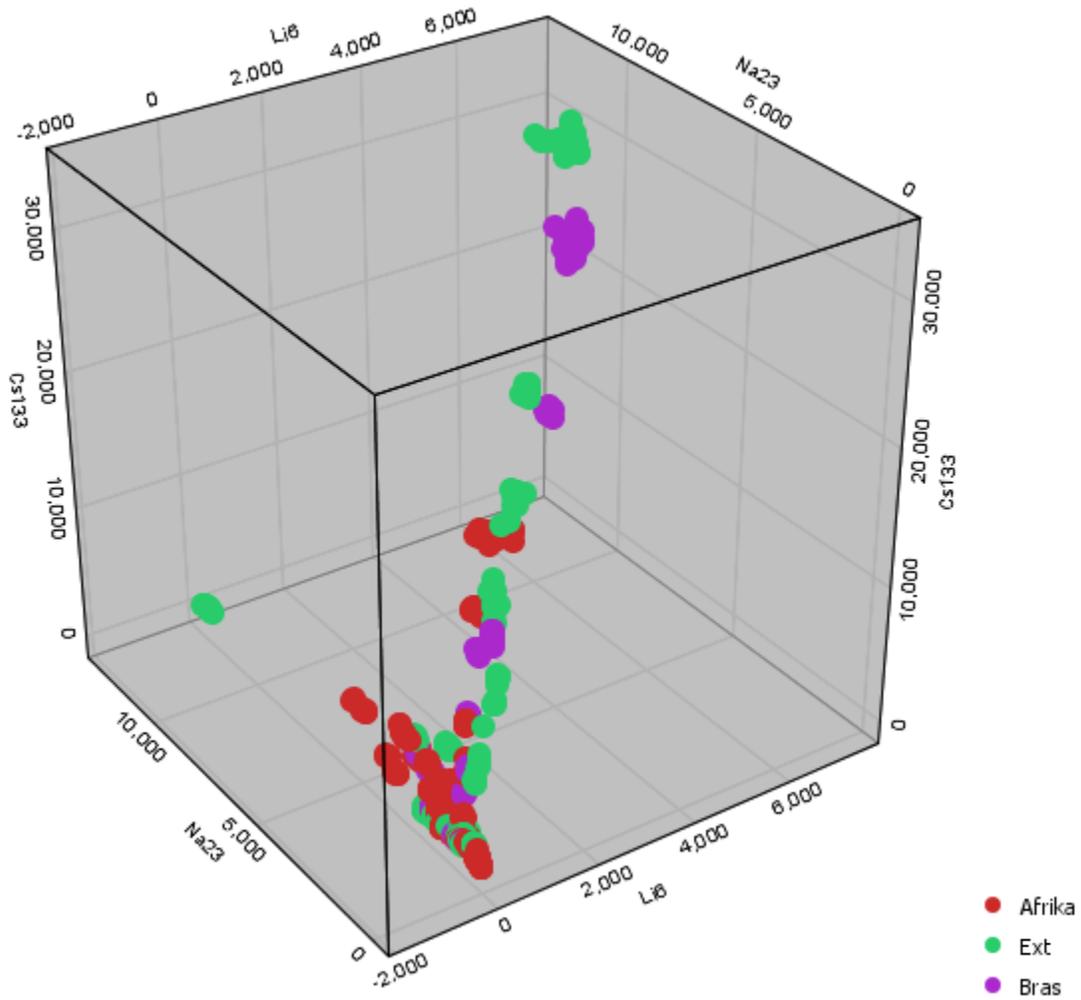


Abbildung 93: Als weiterführende Ergänzung eine kristallchemische Betrachtung: Cs-Na-Li-Diagramm aller 47 Aquamarine in drei Gruppen (Brasilien, Afrika, weitere Gebiete). Von jeder Probe wurden 10 Messungen (ICP-MS) aufgenommen. Ein interessanter Zusammenhang besteht zwischen diesen drei Elementen, eine Ebene spannt den 3-D-Raum auf, es ersetzen sich Na, Cs und auch Li fließend, was darauf hindeutet, dass Li auch im Kanal des Berylls vorkommen sollte.

Erweiterung der statistischen Methodik durch Abhängigkeiten mehrerer Elemente für die Provenienzbestimmungen

Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass durch 2-D-Modelle mit nur zwei voneinander unabhängigen Daten in einer einzigen Darstellung eine Zerlegung des Datensatzes (ganz oder teilweise) nach der Provenienz nicht möglich ist. Aus diesem Grund würde sich eventuell eine Zerlegung in mehrere Teilschritte als geeignet erweisen. Um dies zu überprüfen wird das multivariate System des „Entscheidungsbaum-Prinzips“ angewandt, die sog. „Decision Tree-Classification“.

Decision Tree Classification: Diese Methode prüft, mit welchem minimalen Satz an Attributen und ihren Werten sich eine vorherzusagende Klasse (Herkunft) beschreiben lässt. Auf dem dieser Arbeit beigefügten Datenträger sind ZIP-Dateien mit exportierten Dateien (sog. „workflows“), um das nachzuvollziehen. Neben den direkt ableitbaren Interpretationen und Korrelationen der Messergebnisse sollen diese mit einem statistischen PC-Programm „KNIME“ aufgeschlüsselt werden, sodass auch indirekte Korrelationen und Bezüge hergestellt werden können. Viele Messergebnisse und Datenmengen sowie Datentypen sind für eine „trial-and-error“ – Variante zu unpraktisch. Programm und Prinzip sind im Kapitel „Auswertung – Computergestützte Korrelationsbetrachtung für die Bestimmung von Farbursachen, kristallchemischen Eigenschaften - besonders der Ionen im Kanal - und der Provenienz“ beschrieben.

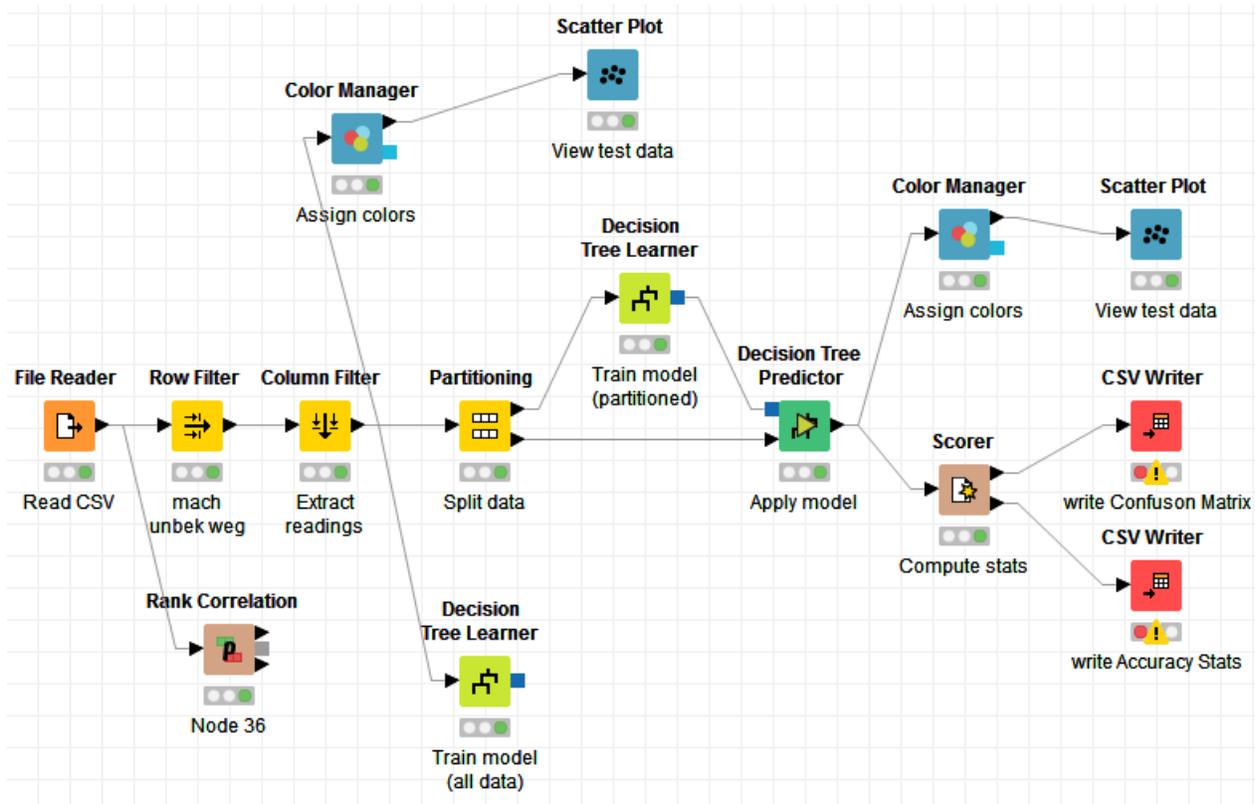


Abbildung 94: Datenauswertung (von links nach rechts, den Pfeilen folgend) von einem Datensatz mit dem Programm KNIME (siehe Text)

Abbildung 94 beschreibt von links nach rechts den Pfeilen folgend die statistische Aufarbeitung eines Datensatzes. In den File-Reader werden die Charakterklassen mit ihren Werten eingegeben (z.B. Element Cs und der Gehalt). Ein sog. Row-Filter und Column-Filter filtern „leere“ Datensätze heraus oder solche, die nicht eingelesen werden können. Der gelbe Sektor „Partitioning“ zerlegt die Datenmenge in eine zufällig zusammengestellte Auswahl vorgegebener Größe. Das Programm nutzt die Hälfte der Daten zur „Übung“ (Blindprobe) und die andere Datenmenge zur tatsächlichen Durchführung einer Voraussage. Es kommt immer darauf an, ob Klassen weiter diversifiziert werden oder nicht. Der Sektor „Decision Tree Learner“ erzeugt ein Korrelationsmodell, um z.B. Vorhersagen und Codes/Zusammenhänge zu entwerfen. Danach wird dieses Modell auf die verbliebene Menge an Daten, welche nicht in der ersten Auswahl waren, angewandt („Decision Tree Predictor“). Der „Scorer“ untersucht, wie genau das erst erzeugte Modell mit dem Resultat übereinstimmt und ob es auf weitere „neue“ Datenmengen für gleiche Zwecke angewandt werden kann (siehe Kapitel „Fehlerbetrachtung“). Der „Scatter Plot“ und der Sektor „Rank Correlation“ sind keine Modelle sondern lediglich Darstellungsmöglichkeiten (2-D).

Auf diese Weise und mit diesem Programm durchgeführte Analysen mit den Komponenten:

- Kolorimetrische Daten
- Intensitätsmaxima von polarisiert gemessenen Wasserbanden (Typ-I und Typ-II)
- deren Halbwertsbreiten (Typ-I und Typ-II)
- Verhältnisse der Wasserbanden korreliert mit spurenchemischen sowie kolorimetrischen Daten

Diese führten zu keiner diskutablen Provenienzcharakterisierung, weder für alle Berylle, noch einzelne Varietäten (siehe Abbildung 58), noch für einzelne Länder. Lediglich die reine Betrachtung der spurenchemischen Daten war nutzbar, mit möglichst wenig Daten und daraus geringer Korrelationszahl zueinander zu einer Aussage über mögliche Provenienzen zu gelangen.

Nachfolgend, ab Abbildung 95, ist ein Beispiel für die spurenchemische (ICP-MS) Unterteilung von Aquamarinen aus Brasilien, Mosambik, Simbabwe und Namibia dargestellt.

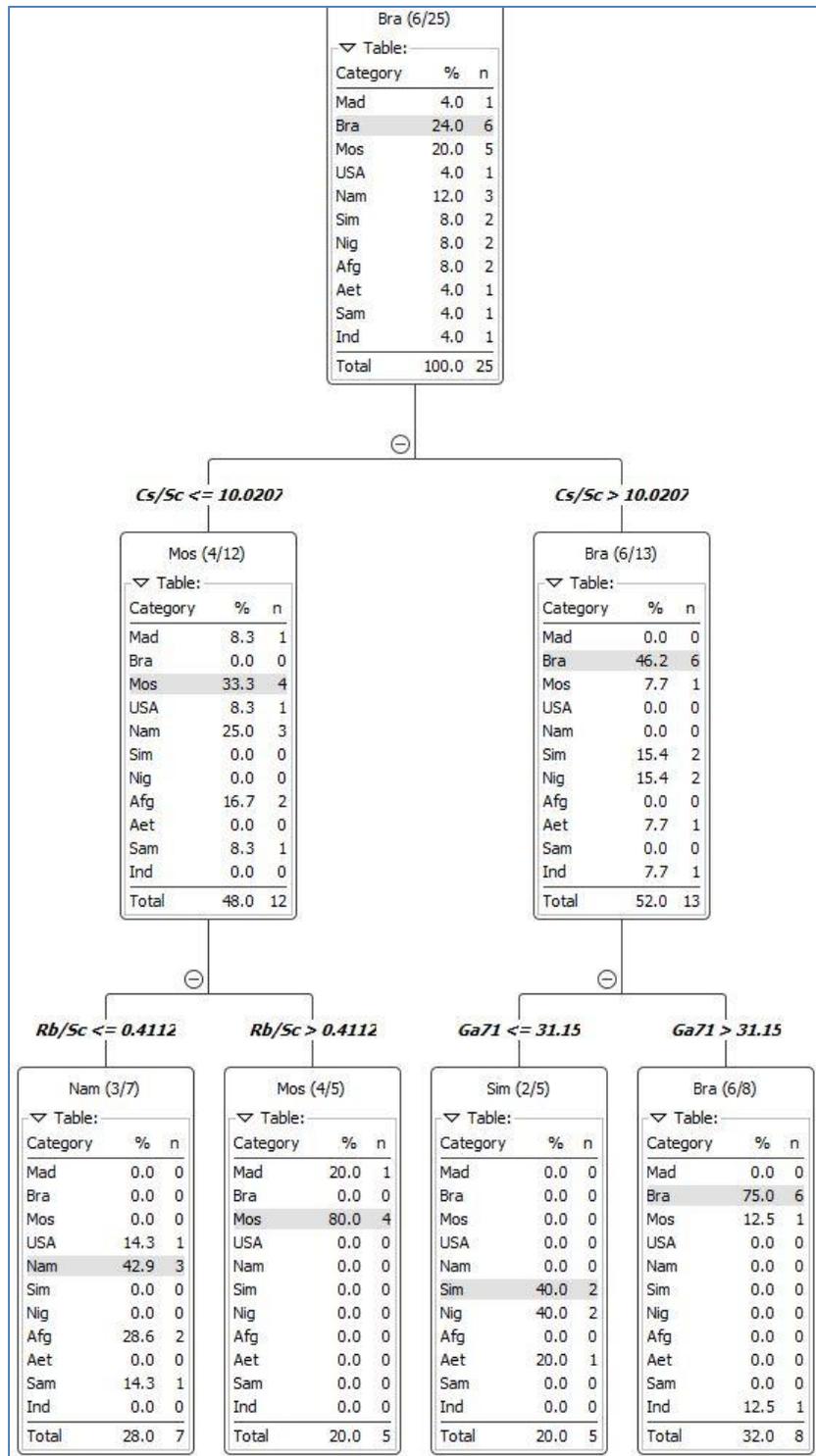


Abbildung 95: Ausschnitt aus dem „Entscheidungsbaum“ im Rahmen der Provenienzbestimmung aller gemessenen Berylle unterschiedlicher Farbe: Unterschiede afrikanischer und brasilianischer Aquamarine von mittlerer bis hoher Farbintensität sichtbar anhand der Cs/Sc-, Rb/Sc- Verhältnisse und Galliumgehalte. Bra = Brasilien, Mos = Mosambik, Nam = Namibia, Sim = Simbabwe

Experimenteller Teil und Auswertung - Erweiterung der statistischen Methodik durch Abhängigkeiten mehrerer Elemente für die Provenienzbestimmungen

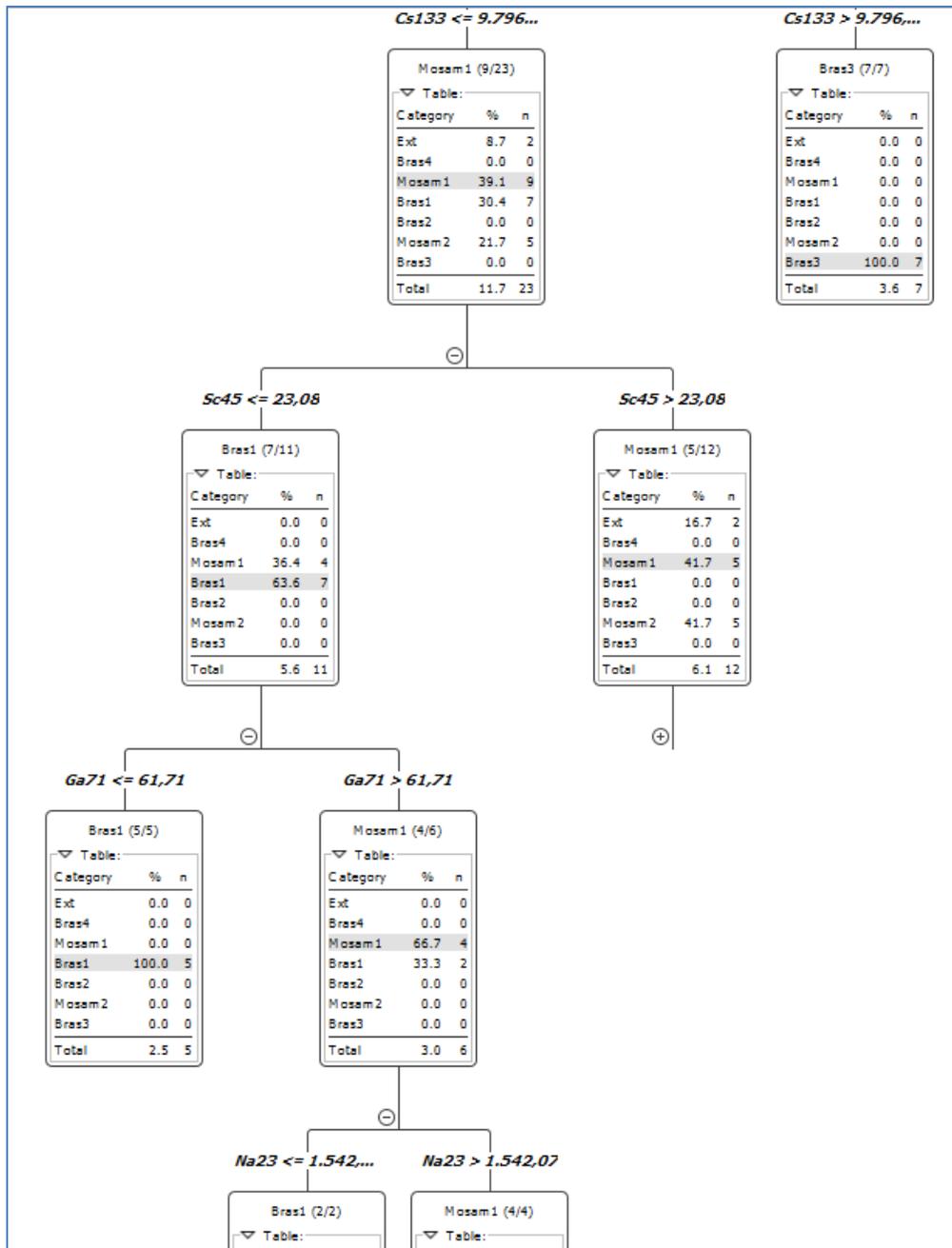


Abbildung 96: Unterscheidung von Aquamarinen aus Brasilien, Mosambik und allen weiteren Proben anhand der Gehalte an Cs, Sc, Ga, Na. Vorher genutzt wurden Rb und Ga, um weitere „Äste“ zu selektieren; dieses Bild verdeutlicht nur einen Ausschnitt. Je mehr Proben einfließen, desto verästelter wird der Entscheidungsbaum und desto reproduzierbarer und genauer werden vorherige Voraussagen.

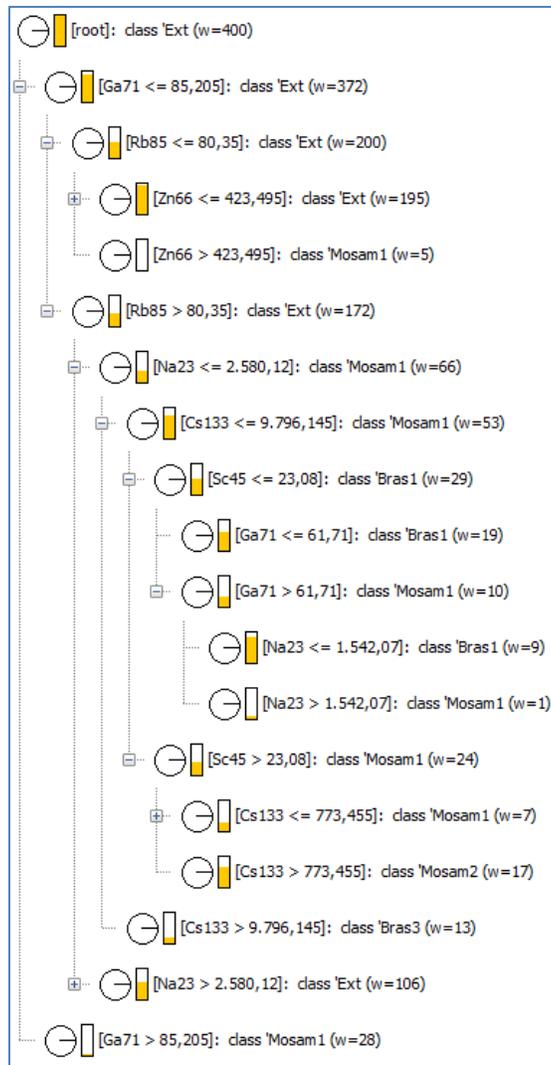


Abbildung 97: Vereinfachte Darstellung eines „Entscheidungsbaumes“: Die Elementkonzentrationen und die Probenanzahl, welche durch die betreffende Größe heraus charakterisiert werden können. Je filigraner die Verästelungen werden, desto mehr Probenmaterial ist für Reproduzierbarkeit nötig und desto mehr Informationen müssen für eine Provenienzbestimmung beschafft werden.

Experimenteller Teil und Auswertung - Erweiterung der statistischen Methodik durch Abhängigkeiten mehrerer Elemente für die Provenienzbestimmungen

Herausfor...	Ext	Bras4	Mosam1	Bras1	Bras2	Mosam2	Bras3
Ext	234	0	0	0	15	1	0
Bras4	0	12	0	0	0	0	0
Mosam1	0	0	38	5	0	1	0
Bras1	11	0	0	29	0	0	0
Bras2	2	0	0	0	17	0	0
Mosam2	0	0	0	0	0	22	0
Bras3	0	0	0	0	0	0	13

Correct classified: 365	Wrong classified: 35
Accuracy: 91.25 %	Error: 8.75 %
Cohen's kappa (κ) 0.851	

Abbildung 98: Vorhersage über Berylle verschiedener Farbe, ob sie aus Mosambik oder Brasilien stammen. „Ext“ sind alle anderen Provenienzen. Die Zahl 234 ist die verwertete zu klassifizierende Datenmenge, alle anderen Proben wurden vorher für die „Blindprobe“ und den Bau des Algorithmus „verwendet“.

Nur Ga, Sc, Zn, Cs, K, Na, Rb sind die einzigen sieben Elemente, nach denen das Programm alle gemessenen Aquamarine ihrem Herkunftsland (Brasilien in 4 Teileinheiten für höhere Präzision eingeteilt) mit einer angegebenen Genauigkeit von 86 % zuordnet (hier aus darstelltechnischen Gründen nicht abgebildet). Bei einer Probenmenge von mehr als 60 Beryllen könnte die Statistik verbessert und der inhärente Fehler minimiert werden, ebenso bei einer Präzisierung von Farbe und lokaler Fundorteingabe.

Fehlerbetrachtung

Eine Überprüfung der Genauigkeit ist direkt von der Stichprobenanzahl abhängig und von der ausgewählten zu betrachtenden Datenmenge (Provenienz). Es sei für die Fehlerbetrachtung zwischen dem direkten Messfehler der spurenchemischen Gehalte und dem programm-basierten „Stichprobenfehler“ unterschieden – dem Kappa-Wert. Dieser basiert auf folgendem: Eine Blindprobe wird generiert und mehrere Folgen und Reihen entwickeln eine Vorhersage. Das Programm entscheidet mit den zugrundeliegenden Daten, ob eine „Klasse“ eigenständig abgrenzbar von den anderen ist.

Col16 \ Pre...	Afrika	Ext	Bras
Afrika	144	0	5
Ext	13	66	6
Bras	10	0	55

Correct classified: 265 Wrong classified: 34
 Accuracy: 88.629 % Error: 11.371 %
 Cohen's kappa (κ) 0.814

Abbildung 99: Auszug aus der multivariaten Analyse von Aquamarinen aus drei Gebieten (Brasilien, Afrika gesamt und weitere (z.B. Vietnam)). Dabei wird unter „wrong classified“ deutlich, dass nicht alle Proben eindeutig zugeordnet werden. In dem „Decision Tree“ würde man erkennen, welche Proben gleiche Attribute und Korrelationen haben.

Der Unterschied wird deutlich, wenn die Klasse „Afghanistan“ als eigenständig angenommen wird, so dass die statistische Wertigkeit insgesamt erhöht wird (93%) da Afghanistan überdurchschnittlich gut (>93%) vorausgesagt wird. Es kann sich z.B. auch um einen Ausreißer handeln. Dies würde die Klasse Afghanistan nur durch deutlich mehr Proben besser bestimmen. Das verdeutlicht untere Grafik:

Col16 \ Pre...	Afrika	Afghan	Ext	Bras
Afrika	120	0	1	4
Afghan	3	28	1	2
Ext	3	0	34	1
Bras	1	1	0	53

Correct classified: 235 Wrong classified: 17
 Accuracy: 93.254 % Error: 6.746 %
 Cohen's kappa (κ) 0.898

Abbildung 100: Gleiche multivariate Analyse von Aquamarinen aus drei Provenienzen (s.o). Da Afghanistan als kleine Probenmenge mit besonders „eigenen“ Attributen separat herausgefiltert werden soll, ist die Gesamtstatistik vom Fehler her geringer.

Dieses in Abbildung 95ff. dargestellte „Ast-Prinzip“ ist ein im Informationsbereich genutztes und nun auf die Gemmologie übertragenes Verfahren, welches den Gehalt von Spurenelementen durch einen „Ja – Nein“ – Verlauf in Klassen einteilt. Der intrinsische Fehler ist variabel, da die Prüfung eines „Entscheidungsbaumes“ von den verwendeten Blindproben abhängt, welche immer neu „ausgelost“ werden. Mit zunehmender Probenmenge wird sich der Fehler zwar 0 annähern, aber mindestens so groß sein, wie die Unsicherheit bei der Element-Gehalt-Messung und der Fortpflanzung dieser Messfehler sowie dem notwendigen Generieren von Elementverhältnissen. Das Programm KNIME nimmt die gemessenen Elementgehalte als absolut sicher an. Je mehr Elemente genutzt werden, umso größer wird die Summe. Je weniger Probandaten zur Verfügung stehen, desto unsicherer ist eine Klasse (z.B. Ga) und wenn eine Klasse sogar zweimal im Entscheidungsbaum genutzt werden muss, wird der Fehler erneut fortgepflanzt, somit prinzipiell als eigene Klasse erneut zu addieren sein. Eine geringere Fehlereinschätzung im Rahmen des Entscheidungsbaumes ergibt sich durch allgemeinere Fragestellungen (z.B. ist der Aquamarin aus Afrika oder nicht) und eine größere Fehlereinschätzung ergibt sich bei „präziseren Fragen“ (Mosambik oder nicht), wo die Datenmenge der zu klassifizierenden Klasse einen sehr geringen Teil der Gesamtmenge ausmacht. Hilfreich zur Fehlerminimierung ist das Einbeziehen möglichst vieler Elemente. Es zeigt sich nun, dass der „Fehler“ der Aussage, welche Provenienz in Frage kommt, unterschiedlich ist, je nachdem, wie viele Elemente gekoppelt betrachtet werden müssen. Die Gauss'sche Fehlerfortpflanzung wäre die Wurzel aus der Addition aller dieser Fehler unter der Annahme, dass sich reale Fehler, die messbar sind, im Hauptbereich einer Gausskurve „sammeln“ und Quantile nur „Ausreisser“ markieren und weniger berücksichtigt werden. Dies ist in der Gemmologie jedoch riskant, da eine einzige Probe mit 100% Sicherheit vorauszusagen sein sollte. Dies kann, wie im Fortlauf erwähnt, nicht geleistet werden, denn es wird bei geringer Probenmenge für das Programm zumindest kurzfristig immer eine „neue“ Probe geben und vielleicht ist diese Probe gerade ein Ausreisser in einem peripheren Gauss-Quantil.

Die Fehler der Elemente Cs, Sc, Ga, Na und Rb liegen in Bezug auf Beryll und den Standard NIST SRM 610 jeweils unter 5%. Somit unterliegt eine lineare Betrachtung nach Gauss bei fünf Elementen des Entscheidungsbaumes in einer Kopplung untereinander und nur durch eine Ja/Nein-Entscheidung gekoppelt bei $\sqrt[5]{5 + 5 + 5 + 5 + 5} = 5,5\%$. Der sich fortplanzende Fehler muss natürlich größer als der messtechnisch induzierte Fehler sein. Dieser ist zu addieren (10%) und bedeutet den Fehler der Güte! Es ist durchaus theoretisch möglich, dass eine Probe existiert, die Elementgehalte an den „Grenzen“ der Klasse-Grenzen hat (also es braucht nicht viel Änderung, um bei einer Ja/Nein-Entscheidung doch falsch abgebildet zu werden), und dies geschieht fünfmal hintereinander. Dann wäre es bei dieser einen Probe eine weit abseits liegende Endklasse. Noch nicht einmal bei einer Änderung von 10% von **einem** Element würde es in die richtige Klasse eingeteilt werden. Dies muss berücksichtigt werden! 10% sind ein Güte-Fehler, der fest beinhaltet, dass ein Fehler nur **selten** hintereinander gemacht wird – dies bildet die „Blindprobe“ im Programm als statistische Verteilung nach, oben zwischen 6 und 11 %. Im „worst case“ liegt somit der durch messtechnische Fehler und „zu-wenige-Proben“-basierte Gesamtfehler (Technik, mittlere Güte, Blindprobe/Realprobe) **zwischen 16 und 21 %**. Bei der Frage, ob Mosambik in Frage kommt oder nicht, muss im Entscheidungsbaum die Anzahl der „Abbiegungen“, also der Klassenmengen genommen werden: $\sqrt[3]{35} = 5.91\%$ und noch 5% (Messfehler), d.h. Gütefehler ca. 11 %. Zudem muss die blindprobenbasierte Ungenauigkeit addiert werden, welche, wie gesagt, durch mehr Proben reduziert würde. In Abbildung 99 werden nur Brasilien, Afrika und die Klasse „weitere Provenienzen (ext)“

unterschieden, jedoch sind einzelne Proben inkludiert, die die Statistik „brechen“ und einen recht hohen Fehlerwert von 11.3% (Gesamtfehler somit 21%) begründen. Sollten z.B. mehr Proben aus Vietnam, Pakistan und weiteren Ländern mit inkludiert werden, würden diese statistisch Teil der Blindproben werden und insgesamt für die Fragestellung „Brasilien-Afrika-Weitere Länder“ diesen Fehlerwert reduzieren. Es verbleibt somit für diese Arbeit ein statistischer Aussagefehler des Entscheidungsbaumes innerhalb einer Gaussverteilung von rund 15%. In Bezug auf die 3D-Darstellungen (Abbildung 85, Abbildung 87, Abbildung 91 und folgende) werden für die korrelierenden darstellenden Punkte Unsicherheiten von $\sqrt{5 + 5 + 5} = 3.8\%$ in alle Richtungen angenommen, also nimmt im 3-D-Modell die „Fehlerkugel“ eine Ellipse von ca. 8% der angegebenen Gehalte pro Achse ein. Dies markiert erneut den „häufigsten Bereich der Gaussverteilung mit immer noch möglichen Ausreißern fernab.

Im Zuge der gemmologischen Anforderungen und Sinnhaftigkeit dieses Programms ist es daher wichtig

- | |
|--|
| <ul style="list-style-type: none">- Genügend Probenmaterial sowie- Eine klare Zielvorgabe, was vorausgesagt werden soll |
|--|

zu besitzen.

Insgesamt ist das Programm aber sinnvoll, um eine Richtung für chemische Untersuchungen vorzugeben, welche Elemente untersucht werden sollten und für welche Elemente der Standard bei spurenchemischen Untersuchungen besonders sorgfältig ausgewählt werden sollte im Hinblick auf eine Herkunftsbetrachtung.

Atomaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie von Heliodor und Aquamarin

Abschließend werden im Rahmen dieser Arbeit die ersten atomaufgelösten Bilder der Kanalstrukturen in einem Heliodor aus Vietnam (Probe z 7) sowie in einem Aquamarin aus Oregon, USA (5b) dargestellt und interpretiert. Der Verfasser hat dies in Bezug auf den Heliodor als Co-Erstautor („contributed equally“) in Arivazhagan et al. (2016) veröffentlicht und mit Präparation, der chemischen Untersuchung sowie der Interpretation des erhaltenen Bildes erstmals Eisen im Kanal nachgewiesen. Die Publikation ist unter <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/jmi.12493/full> einsehbar und es sei aus Übersichtsgründen dorthin verwiesen. Die Messungen am TEM wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Bodil Holst (Universität Bergen) sowie Dr. Per Erik Vullum (SINTEF, Trondheim) durchgeführt. Physikalische Messungen wurden zusammen durchgeführt, Interpretation der Atompositionen vom Autor.

Es wurden erstmalig ablenkungskorrigierte, atomaufgelöste „kritischer Winkel im Dunkelfeld“ (high-angle annular darkfield / HAADF) transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen im Flächenscan-Modus (STEM) eines natürlichen Berylls (Probendicke zwischen 20 und 40 nm) aufgenommen. Diese Technik besitzt eine große räumliche Auflösung und der starke Kontrast macht es möglich, zwischen den Unterschieden einzelner durchschnittlicher Atomgewichte zu unterscheiden, und zwar von den Atomen, die den Kanal ausmachen, als auch denen, die im Kanal sitzen. Ein wichtiger Schritt in dieser Untersuchung ist die Probenpräparation, wie im angegebenen Artikel beschrieben. Die allgemeine chemische Analyse wurde mittels einer energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse an einer Elektronenmikrosonde durchgeführt und die spurenelementchemische Zusammensetzung mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) bestimmt. Die spurenelementchemische Messung vermittelt einen chemischen Gesamtgehalt, die TEM-Untersuchung visualisiert die lokale Variation der Atomgewichte und die optische Bildauswertung (s.u.) lässt die Interpretation zu, dass als einziges schwereres Element mit ausreichender Konzentration das Eisen im Kanal in Betracht kommen muss. Die Probe wurde aufgrund geringer spurenelementchemischer Konzentration bei gleichzeitig vorhandenem durchschnittlichem Eisengehalt im Vergleich zu weiteren Proben ausgewählt.

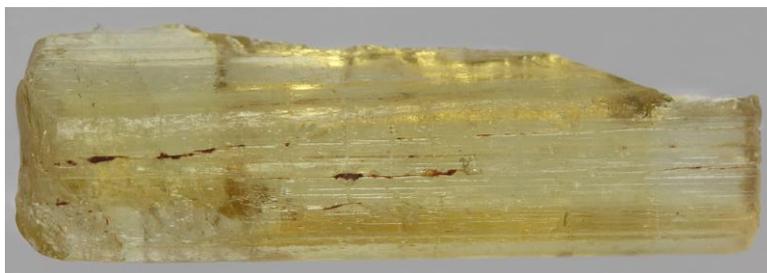


Abbildung 101: Die untersuchte Probe (Heliodor aus Vietnam), mit geringem spurenelementchemischen Gehalt (siehe Tabelle 34)

Tabelle 34: Chemische Daten (EMS oben und ICP-MS unten) der untersuchten Heliodor-Probe (siehe Text)

EMS (EDX)					
Element-oxide	Konzentration in Oxiden [Gew.-%]	Fehler [Gew.-%]	Element	Element-Konzentration [Gew.-%]	Fehler [Gew.-%]
SiO ₂	66.3	0.2	Si	30.99	0.09
Al ₂ O ₃	18.1	0.1	Al	9.58	0.06
Fe ₂ O ₃	0.23	0.03	Fe	0.16	0.02
Na ₂ O	0.085	0.01	Na	0.063	0.007
-	-	-	Cs	0.04	0.015
<i>BeO und H₂O geschätzt</i>	<i>13 (BeO) 2 (H₂O)</i>		<i>Be H</i>	<i>4.68 0.11</i>	
<i>Summe</i>	<i>99.7</i>	<i>0.35</i>			
ICP-MS					
Element	Element-Konzentration [ppm]	Fehler [ppm]			
Li	340	20			
Na	600	60			
Mg	5	1			
Sc	18.5	4			
Ti	45	3			
Zn	26	2			
Ga	15	1			
Rb	4.1	0.2			
Cs	325	20			
<i>Summe ohne Na</i>	<i>780</i>	<i>40</i>			

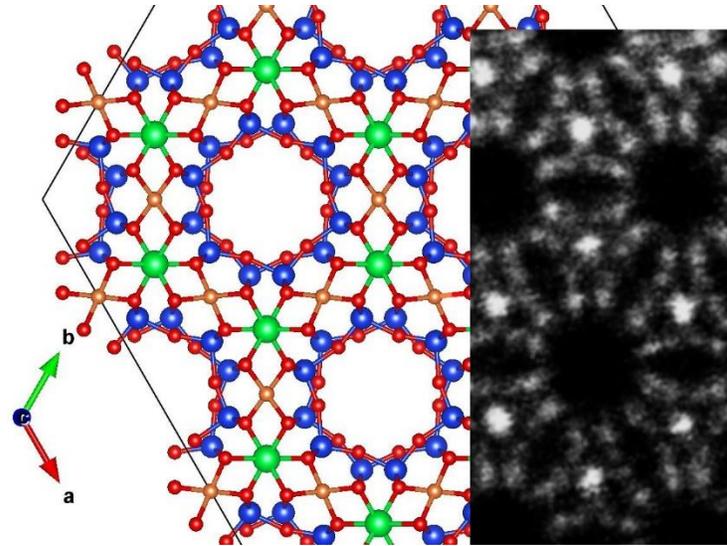


Abbildung 102: Vergleich der idealisierten, errechneten Beryll-Struktur (Programm Vesta) mit der TEM-Aufnahme des Heliodors, vgl. mit Abbildung 112. Die orangefarbenen Atome in der errechneten Struktur sind die Beryllium-Atome mit sehr geringem Atomgewicht und daher keiner signifikanten Sichtbarkeit im TEM-Bild.

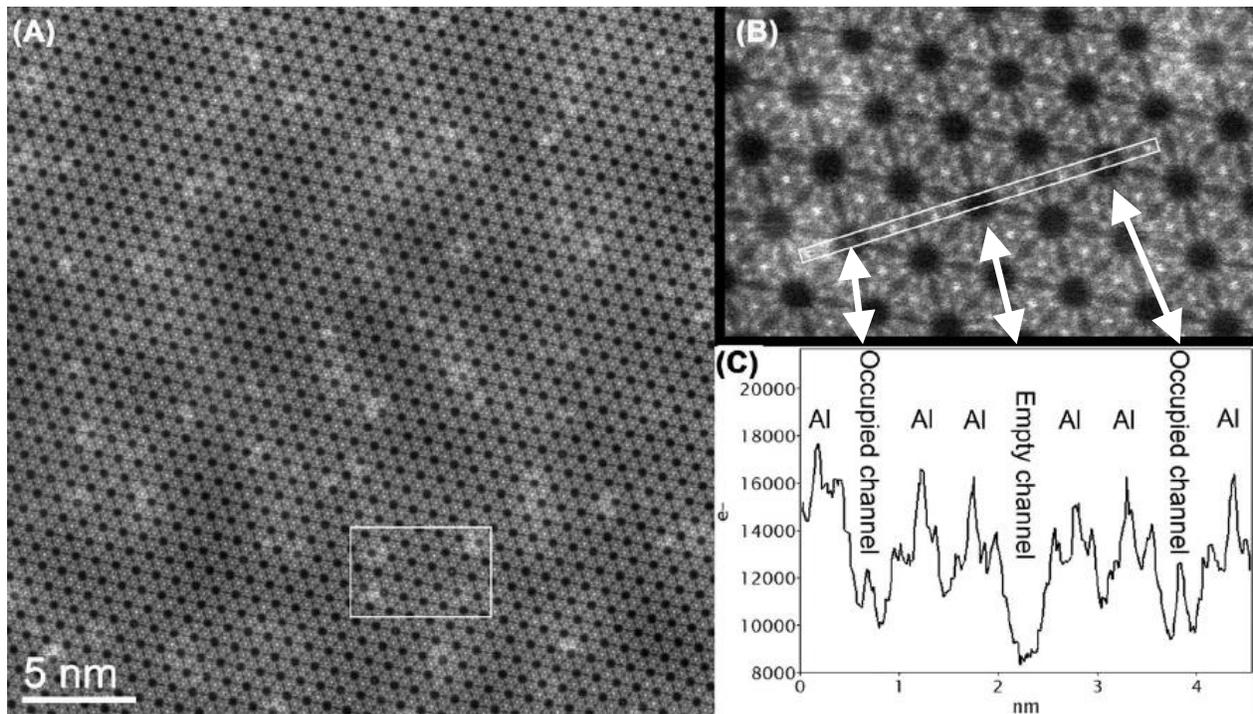


Abbildung 103: Atomaufgelöste Dunkelfeld Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines natürlichen Heliodor-Kristalls, parallel der C-Achse betrachtet. Einzelne Atome können differenziert werden in dem Zentrum der einzelnen Nano-Kanäle. Zudem ist rechts oben eine Linien-Messung (weiss = hohe Atomzahl) mit relativen Kerngewichtskomponenten zu sehen, wobei somit ein weisser Punkt innerhalb eines Kanals ein Atom mit höherer Kernzahl gegenüber einem „leeren“ Kanal ohne Atome jedweder Kernzahl darstellt. Eine Interpretation diesbezüglich liefert das Bild unten rechts, aus Arivazhagan et al. (2016)

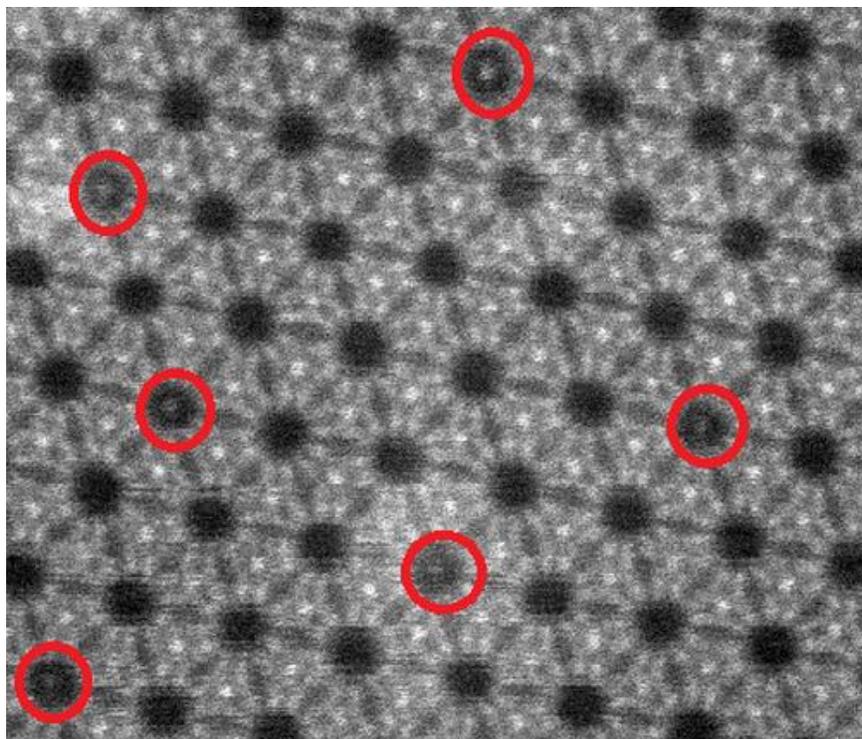


Abbildung 104: Bildauswertung der Kanalstrukturen im untersuchten Heliodor. Erkennbar in den roten Kreisen sind Elemente mit hohem Elektronenkontrast, nur Eisen kommt durch die chemische Analytik und die Häufigkeit in Frage. Bildbreite 7 Nanometer. Aus Arivazhagan et al. (2016)

Wie in dem Kapitel „Kanal-Ionen“ dargestellt, können Kanäle sowohl leer als auch Positionen von schweren Elementen wie Eisen sein. Von den alkalischen Elementen lässt die chemische Elementanalytik entsprechend nur Elemente wie Natrium, Cäsium und Lithium in den Kanälen zu. Wie oben beschrieben wird spekuliert, ob Eisen (Ordnungszahl $Z = 26$) in den Kanälen eingebaut werden kann. Lithium ist ein zu leichtes Element, um diesen Elektronenkontrast zu übertragen, selbst durch HAADF-STEM. Cäsium wiederum ist schwerer (höhere Atomzahl), aber (gemessen durch die ICP-MS) in geringerer Konzentration vorhanden. Natrium ist „leichter“ als Aluminium; Silizium und einzelne Natrium-Atome hätten nicht die Elektronen-Streukraft, diesen „hellen“ Kontrast innerhalb der Kanäle zu verursachen, es sei denn alle Kanäle wären durchweg gefüllt durch Na-Atome. Jedoch kann dieser spezielle Fall ausgeschlossen werden durch den gemessenen Gehalt an Natrium. Ungefähr ein Natrium-Atom würde in jedem 32sten Kanal-Ring sitzen. Säßen hingegen einige Na-Atome mit hoher Streukraft untereinander, wären wiederum deutlich weniger helle Punkte in Abbildung 103 zu erkennen. Eisen ist das in Frage kommende einzige Element, welches sowohl die Elektronen-Streukraft ($Z = 26$) besitzt als auch die mögliche Präsenz in Abbildung 103 (statistisch ein Eisen-Atom alle 35 Kanal-Ringe). Grundsätzlich kann nicht ausgeschlossen werden, dass einzelne Natrium und/oder Cäsium-Atome zu dem „hellen“ Kontrast innerhalb der Kanäle beitragen, diese somit teilweise füllen. Eisen als solches kann direkt innerhalb dieser Messreihe nicht bestimmt werden, da es eine relativ geringe Visualisierungsstärke für ein präzises Atomgewicht besitzt (Atomhülle weit vom Kern entfernt), noch dazu eine geringe „kritische Dosis“ für Bestrahlung aufweist und die Anregung auf die Umgebung „abgeleitet“ würde, die Visualisierung würde „verschwimmen“.

Untersuchungen an Aquamarin

Weitergehende Untersuchungen wurden an einem Aquamarin (Probe 5b) systematisiert. Relevant ist folgendes: Eine Aquamarinprobe (andere Farbe/unterschiedliche Farbursache als Heliodor) mit ähnlicher qualitativer und quantitativer Spurenelementchemie aber einem signifikant höherem Eisengehalt wie der eben besprochene Heliodor, wird ebenfalls mittels TEM untersucht. Auf der einen Seite kann das Eisen im Kanal erneut bestätigt werden. Schwere Elemente sind, wie oben beschrieben, durch hellere Punkte repräsentiert.

Tabelle 35: Chemische Daten (EMS oben und ICP-MS unten) der untersuchten Aquamarin-Probe

EMS (EDX)					
Element-oxide	Konzentration in Oxiden [wt.%]	Fehler [wt.%]	Element	Element-Konzentration [wt.%]	Fehler [wt.%]
SiO ₂	66.43	0.3	Si	31.05	0.15
Al ₂ O ₃	17.6	0.1	Al	9.31	0.05
Fe ₂ O ₃	1.224	0.07	Fe	0.95	0.05
Na ₂ O	0.136	0.01	Na	0.10	0.007
-	-	-	Cs	0.03	0.005
<i>BeO und H₂O geschätzt</i>	<i>13 (BeO) 2 (H₂O)</i>		<i>Be H</i>	<i>4.68 0.11</i>	
<i>Summe</i>	<i>99.7</i>	<i>0.35</i>			
ICP-MS					
Element	Element-Konzentration [ppm]	Fehler [ppm]			
Li	70	10.4			
Na	1061	230			
Mg	560	135			
Sc	166	56			
Ti	48	40			
Zn	57	9			
Ga	28	2			
Rb	38	22			
Cs	379	138			
<i>Summe ohne Na</i>	<i>2407</i>	<i>71</i>			



Abbildung 105: Links: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der hier besprochenen Probe des Aquamarins (Probe 5b), unten links im Bild ist der Platinhalter zu sehen, an welchen ein Teil der orientierten Probe herangeschmolzen wurde. Rechts: Die Probe, eingebettet zur Untersuchung mit der Elektronenmikrosonde (BB 2,5 cm). Deutlich erkennt man, dass trotz der dünnen Schichtdicke ein blauer Farbton überwiegt, was eine hohe Farbdichte darstellt.

Besonders beachtenswert ist, dass trotz einer sechsmal höheren Eisenkonzentration sich nicht sechsfach mehr helle Kontraste in den Kanälen befinden als sie im Heliodor vorliegen. Da Cäsium aufgrund der geringen Konzentration (welche in beiden Proben nahezu gleich hoch ist) ausgeschlossen wird, kann das Eisen in den Gerüststrukturen (z.B. Al-Position) – repräsentiert durch höhere Intensitäten - vermutet werden. Dies wird dadurch gestützt, dass der Aquamarin 3000 ppm weniger Aluminium besitzt als der Heliodor.

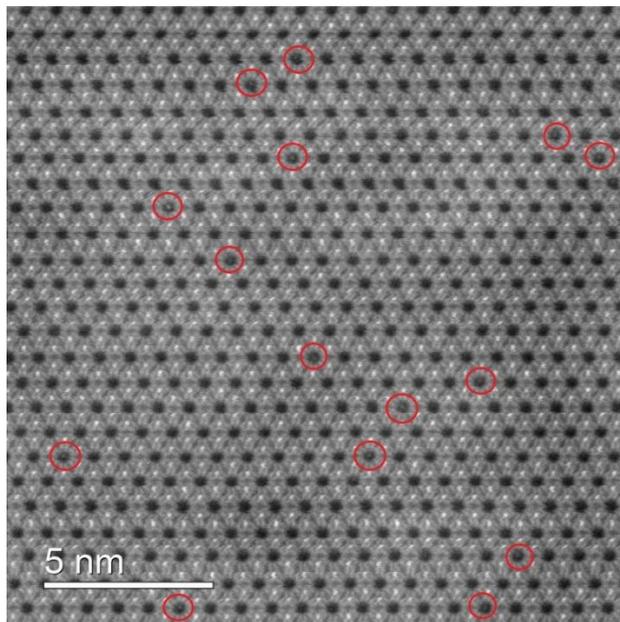


Abbildung 106: TEM-Aufnahme eines Aquamarins (Probe 5b) in Richtung [0001]. Rot markiert sind gefüllte Kanalpositionen. Vergleiche mit Abbildung 110.

Für eine nähere Bestimmung wird dieser Aquamarin „von der Seite“ untersucht, um Fe-Positionen einzugrenzen. Bestätigt werden Intensitätskontraste (Fe-Al-Ersatz) durch eine Intensitätsanalyse des TEM-Bildes sowie Delokationen, welche farbverändernd sein können. Es wurden zwei Blickrichtungen senkrecht der C-Achse als relevant erachtet: Zum einen die Blickrichtung $[1-100]$, entlang der Oktaeder- und Silikat-Tetraeder-Wechsellagen; zudem die Blickrichtung $[1-210]$, senkrecht auf die Wechselfolge Kanal und Oktaederlücken blickend.

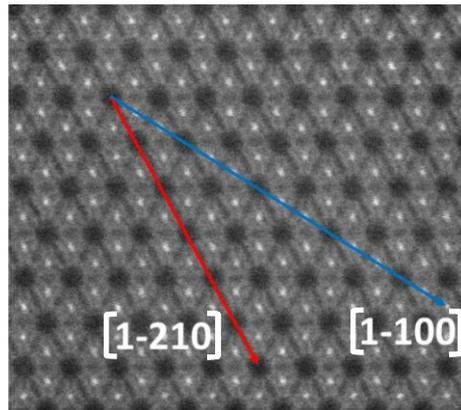


Abbildung 107: BB 5 nm, markiert in blau ist die Blick- und Messrichtung $[1-100]$, in deren Richtung werden die Kanäle von den hellen Oktaederpositionen verdeckt sein. Die rot markierte Blick- und Messrichtung $[1-210]$ wird erlauben, in die Kanäle zu blicken, auch wenn einige Si-Tetraeder-Brücken in dieser Richtung liegen.

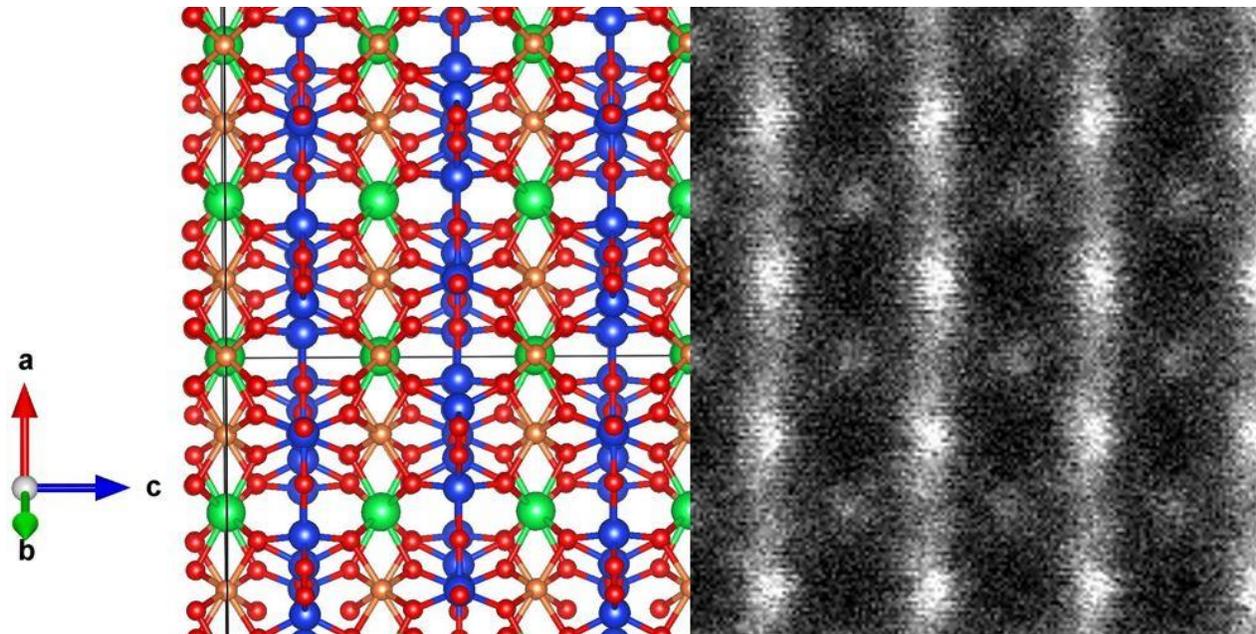


Abbildung 108: Blickrichtung $[1-100]$: C-Achse verläuft nach rechts bzw. links im Bild, BB ca. 1,8 nm. Silizium-Positionen (blaue Atome) sind durch das von oben nach unten verlaufende linienartige Gitter charakterisiert. Aluminiumpositionen sind in dem idealisierten Strukturbild grün markiert, sie nehmen im TEM-Bild die stark beugenden hellen Bereiche zwischen dem Si-Liniennetz ein. Im linken Bild symbolisieren die roten Atome den Sauerstoff, welcher zu leicht ist, um im TEM starke Kontraste zu verursachen. Orangefarbene Atome sind Be-Positionen.

Beobachtungen in Blickrichtung [1-100]: Die markantesten Intensitäten werden durch die Silikattetraeder verursacht, in dieser Blickrichtung befinden sich mehrere Si-Atome „hintereinander“ in einer Reihe.

Die Aluminiumpositionen sind z.T. unterschiedlich intensiv, was auf einen Ersatz durch Eisen schließen lässt, da kein anderes schweres Element in dieser statistischen Häufigkeit in Frage kommt. Die Kanalposition, welche von Eisen gefüllt sein kann, liegt hinter/vor der Aluminiumposition in dieser Blickrichtung. Die Kanalposition ist in dieser Blickrichtung hinter den Oktaederpositionen verdeckt! Selbst Positionen, die mit Eisen gefüllt sind (durch Messung in [0001]-Richtung bewiesen) tragen nicht dominierend zu den häufigen Intensitätskontrasten auf Al-Positionen bei. Dafür ist die Menge, welche in Richtung [0001] in den Kanälen sichtbar ist, nicht ausreichend. Somit muss es das Fe und dieses vermehrt (!) auf oktaedrischer Position sein, welches die hellen Kontraste in dieser Blickrichtung bildet. Auf der Be-Position zwischen den intensitätsstarken Oktaederpositionen befinden sich in dieser Blickrichtung keine intensiven Reflexe, was darauf hindeutet, dass die tetraedrische Position von entweder sehr wenig oder keinem schweren Element (Eisen) besetzt ist.

Rot markiert sind in folgender Abbildung die stärkeren Streuungseffekte (über dem „Grundrauschen“), die durch Eisen auf Aluminium-Position (im Oktaeder aus Sauerstoff) verursacht werden. Blau markiert in folgender Abbildung ist eine besonders erwähnenswerte Beobachtung, nämlich dass dergestalt zwei Al-Positionen in nächster identischer Nachbarschaft mit einem schweren Element besetzt sind. Dies könnte ggf. zu einer vermuteten Fe-Fe-Kopplung (Fe^{2+} - Fe^{3+} , oktaedrisch koordiniert) im sichtbaren Bereich führen.

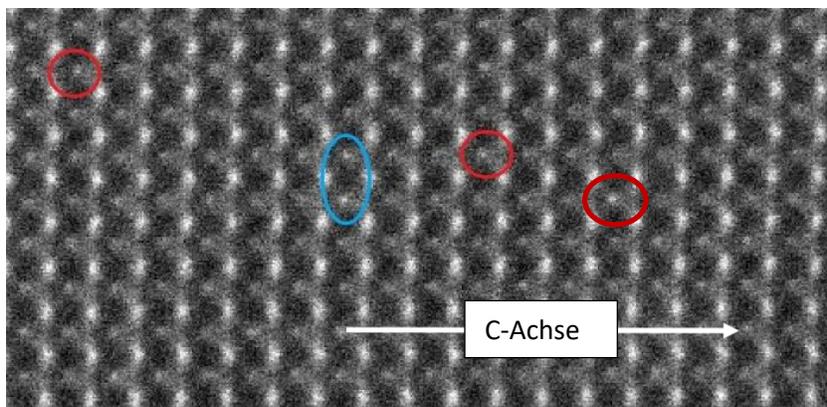


Abbildung 109: TEM-Aufnahme, BB 8,5 nm. Blickrichtung [1-100]. Erkennbar in roten Keisen und blauer Ellipse: Oktaederposition sowie Kanalposition sind von schwereren Elementen besetzt. Tetraedrische Positionen (inmitten der blauen Ellipse) sind nicht von Eisen oder schwereren Elementen gefüllt. Kanalposition und oktaedrische Position überschneiden sich in dieser Blickrichtung.

Bei Betrachtung des gesamten durch TEM untersuchten Feldes in Richtung [1-100] wird deutlich, dass einige der besprochenen Intensitätsdichten der Oktaederpositionen leicht delokalisiert sind, siehe dazu bitte Abbildung 109 und Abbildung 110. In Richtung der C-Achse ist das Intensitätsmaximum nicht immer exakt auf der Al-Position, sondern entlang der C-Achse verschoben. Dies kann entweder ein delokalisiertes Fe-Atom im Kanal sein (auf Höhe der Oktaederposition in Richtung der C-Achse) oder ein Fe auf Oktaederposition, welches durch Wechselwirkungen delokalisiert ist.

Normalerweise würde man vermuten, dass das große Platzangebot im Kanal das Eisen eher delokalisieren lässt als die oktaedrische Position, jedoch müssen kompensierende Elemente des Kanals berücksichtigt werden, welche die umgebende Ladung des Kanal-Fe ausgleichen können. Die Position des „schichtartigen“ Oktaeders ist eher prädestiniert, darin ein Fe (wie in Schichtsilikaten) versetzen zu lassen. Bisherige Mössbauer-Untersuchungen, wie von Viana et al. (2002), gehen von mehreren Umgebungen des Eisens in oktaedrischer Umgebung aus, was somit hiermit bekräftigt wird. Es kommt eine Wechselwirkung mit dem Silikatring oder dem Kanal (Fe, Wasser oder Alkalien), theoretisch auch mit der Be-Position in Frage (dort zwar keine Intensitätserhöhung, es kann jedoch dort eine höhere Ladungsdichte vorliegen als in der ursprünglichen tetraedrischen Umgebung). Letztere Vermutung stimmt mit noch unbekanntem Ladungsdichten überein, welche auf Tetraederposition für Helidore gefunden wurden (Götz, 2018). Eine Wechselwirkung der Oktaederpositionen innerhalb der Ebene senkrecht C ist möglich, diese müsste in Blickrichtung [0001] auch sichtbar sein. Da in Blickrichtung [0001] tatsächlich einige Fe Atome im Kanal delokalisiert sind, kann dies die Folge einer Delokalisation des oktaedrischen Fe sein. Wie in den UV-VIS-Messungen herausgearbeitet, korreliert der oktaedrische Fe-Gehalt mit dem Kanal-Fe Gehalt („gleiche Bauhöhe in Richtung C“).

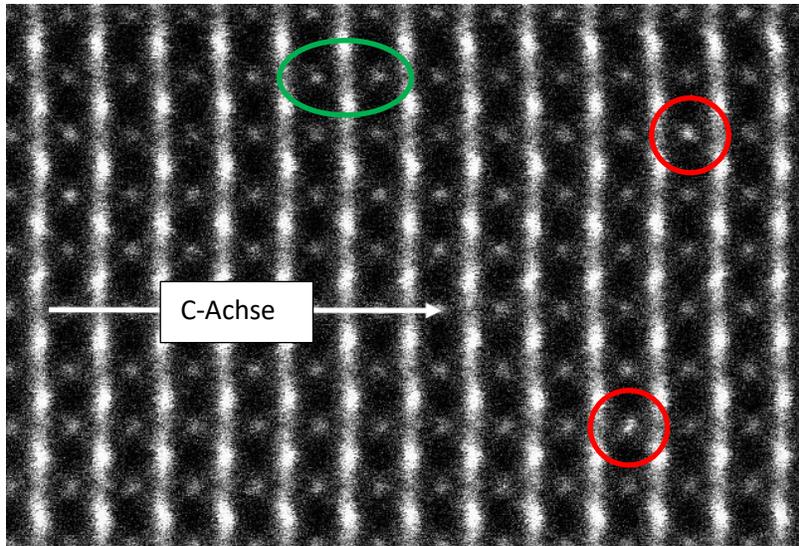


Abbildung 110: TEM-Aufnahme von Aquamarin in Richtung [1-100], BB 6 nm. Delokalisation der Oktaeder/Kanalposition in Richtung C-Achse (grüne Ellipse) und Fe auf Oktaeder- bzw. Kanalpositionen (rote Kreise). Zur Interpretation siehe vorangegangener Text.

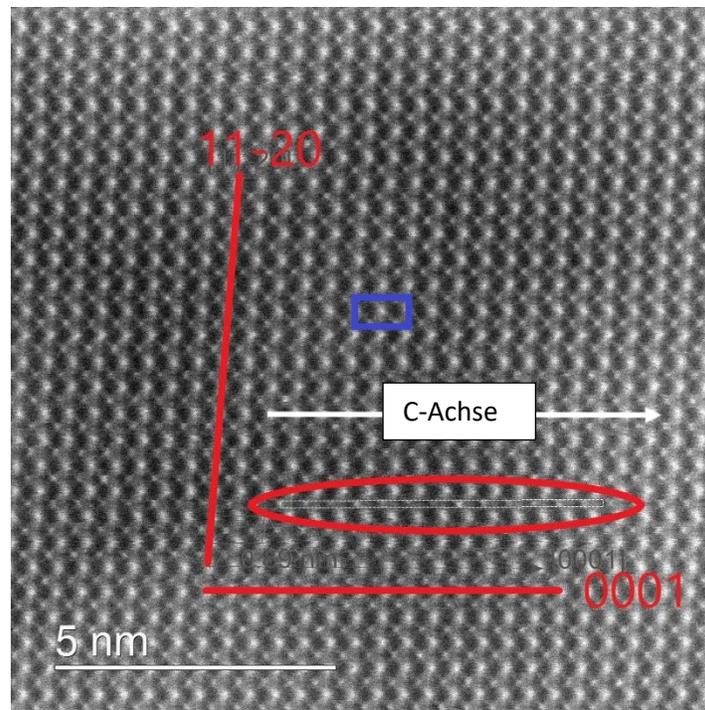


Abbildung 111: TEM Aufnahme von Aquamarin (Probe 5b) Blickrichtung in $[1-100]$. Erkennbar ist als blaue Fläche die Elementarzelle mit einer Ausdehnung in C-Richtung von ca. 0,9 nm sowie einige Intensitätsunterschiede der Oktaederpositionen in der roten Ellipse (siehe vorherige Abbildung).

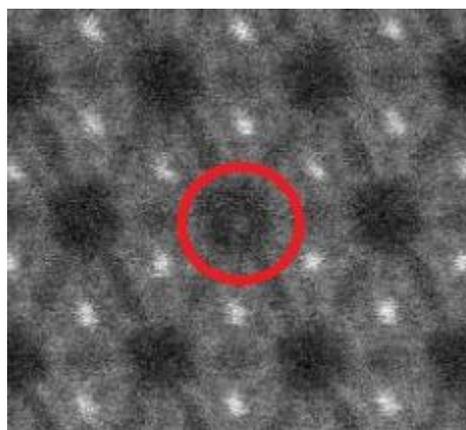


Abbildung 112: Bildbreite 2,5 nm: TEM Aufnahme parallel der C-Achse. Dislokation von Fe im Kanal senkrecht der C-Achse kann durch dieses Bild bestätigt werden. Vergleiche mit Abbildung 110.

Blickrichtung [1-210]

In Blickrichtung [1-210] werden die Aluminium-Positionen differenziert dargestellt, auch zur Klärung des o.g. Sachverhaltes der Delokalisation und statistischen Verteilung. Eine statistische „Durchmischung“ liegt beim Blick entlang der C-Achse vor, jedoch kann im Blick seitlich darauf auf mehrere Momente „Gleichen Wachstums“ geschaut werden – dies differenziert die abgrenzbaren Fe-reichen Bereiche im TEM-Bild. Eisen ist im Kanal zu sehen, jedoch nicht delokalisiert im Kanal. Dies bewirkt eine starke Al-Fe bzw. Fe-Fe Bindung, durch letztere gegebenenfalls eine Dezentrierung der oktaedrischen Position. Erkennbar ist zudem, auch durch die u.a. Simulation, dass die Oktaeder aus Sauerstoff, in dem sich das potenzielle Eisen befindet, eine Art Schicht aufbauen mit einem großen Feld von Elektronendichte. Dies liegt an der höheren Sauerstoff-Menge um die oktaedrischen (Al)-Plätze im Gegensatz zu den verknüpfenden Sauerstoffen am Rande des Kanals. Schwere Elemente auf der tetraedrischen Be-Position sind nicht gemessen worden.

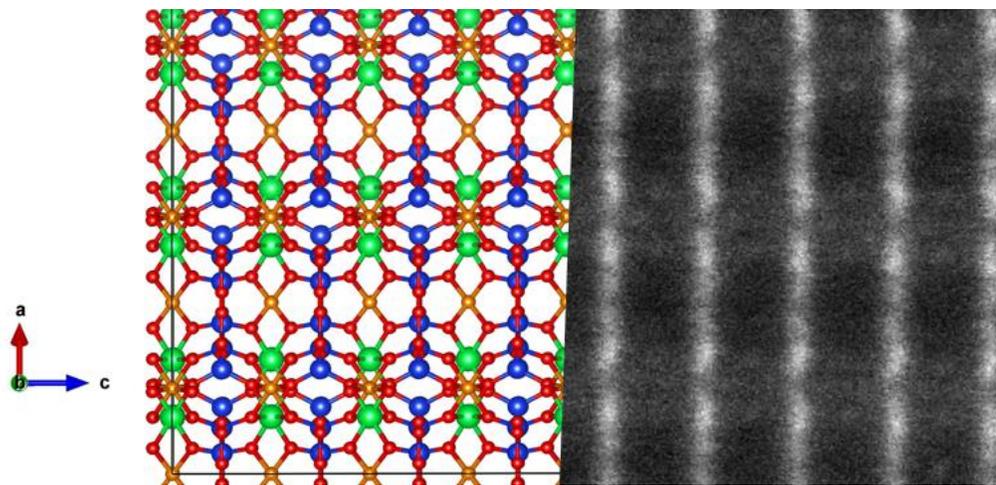


Abbildung 113: Vergleich der idealisierten, simulierten Struktur des Berylls (Programm Vesta) mit der hier durch TEM gemessenen Struktur, Blickrichtung [1-210]. Wie im Text erwähnt, bauen verknüpfte Silizium-Ringe die im Bild kontrastreichen Gitter auf (vertikal). Im obigen Bild ist unten rechts ein schweres Element im Kanal positioniert (vgl. folgende Abbildung).

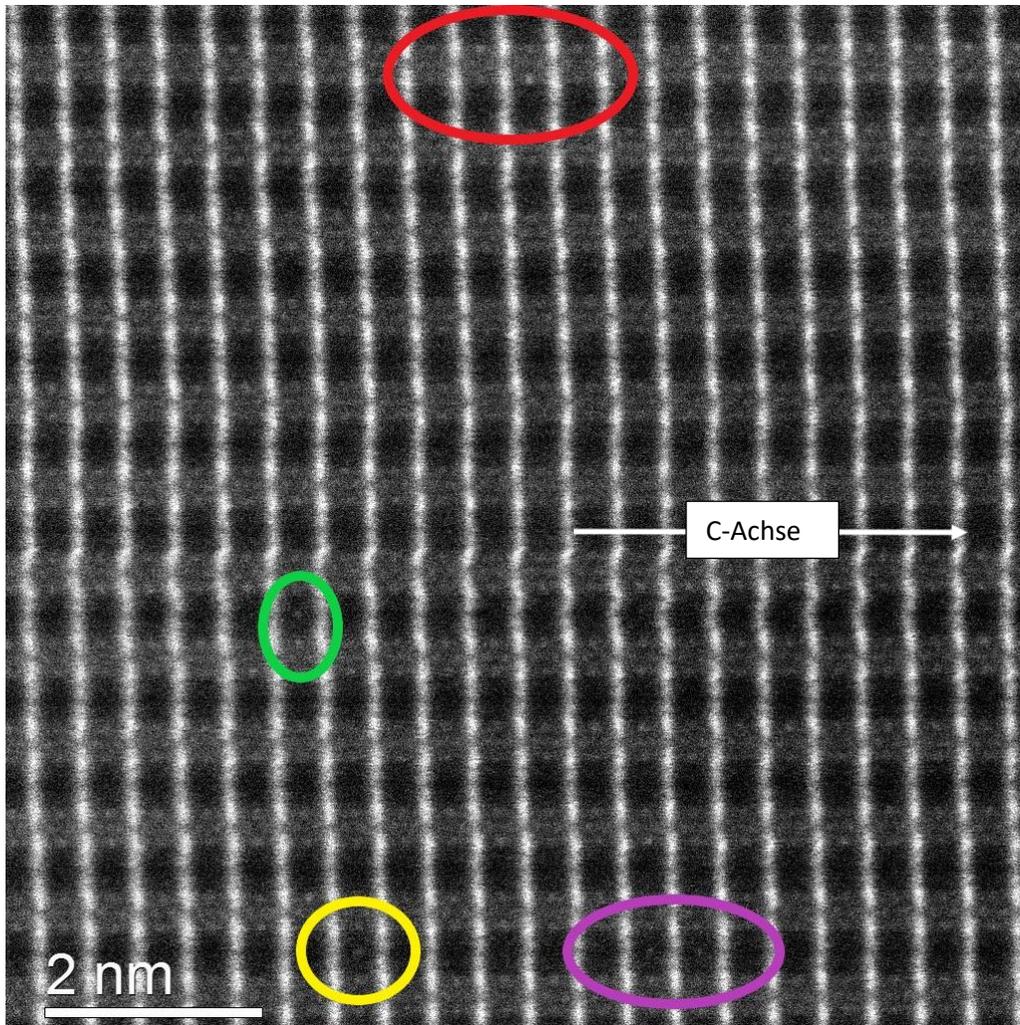


Abbildung 114: TEM-Aufnahme eines Aquamarins in Blickrichtung [1-210]. Differenzierte Nachbarschaften des Eisens im Kanal sowie der oktaedrischen Position und einhergehende Kombination sind verschiedenfarbig dargestellt. Besondere Berücksichtigung verdient der Bereich in der violetten Ellipse – eine Wechselwirkung von Fe-Fe im Kanal kann hier bestätigt werden. Ebenso wechselwirkt Fe im Kanal mit oktaedrischem Fe (grüne Ellipse). Dass eine Umgebung von zwei oktaedrischen Fe und einem kanalgebundenen Fe existiert, beweist der Bereich in der gelben Ellipse. Zuletzt ist in der roten Ellipse erkennbar, dass die oktaedrischen Fe nach rechts (C-Achse) delokalisiert sind (wie in Richtung [1-100] schon aufgenommen) und Bereiche mit höheren Atomgewichten „diagonal“ gegenüber existieren, Fe-Fe über ein Be-Polygon hinweg. Fe auf Höhe der Silikatringe ist durch die Kontraste der Si-Ringe nicht sichtbar, aber statistisch über die Bildauswertung wahrscheinlich.

Eine wichtige Beobachtung in dieser Blickrichtung ist, dass sich zwischen den Oktaederpositionen keine Intensitätserhöhungen befinden, was gegen einen Einbau von Eisen auf der eigentlich größeren Beryllium-Position sprechen würde. Dies wurde schon durch Abbildung 109 dargelegt. Eisen im Kanal ist auf Höhe der Oktaederpositionen in Richtung der C-Achse eingelagert. Das Verhältnis der Reflexe aller Messungen in Blickrichtung [0001] zu [1-210] zeigt zudem, dass Fe auch auf Höhe der Silikatringe eingebaut werden muss, hier jedoch zuwenig Kontrast zeigt. In Blickrichtung [1-210] kann Fe von Si verdeckt sein, in Blickrichtung [1-100] von Al (siehe Abbildung 110). Eine mögliche Fe-Delokalisation im Kanal ist relativ gering in Richtung der C-Achse wenn man die Delokalisationen in Abbildung 109 und Abbildung 110 als Vergleich heranzieht.

Einschlussuntersuchungen

Besondere Erwähnung finden hier solche Einschlussbilder von Beryllen, über die keine Einschlussmerkmale/-bilder jeweiliger Herkunftsorte nach Wissen des Autors publiziert sind. Blaugrüner Beryll aus Indien, gelbgrüner Beryll aus Russland, Heliodor aus Madagaskar und weiterhin vier Aquamarine aus Äthiopien, Portugal, Kalifornien sowie Pakistan werden erfasst. Abschließend wird ein seltener schwarzer Beryll aus Mosambik besprochen und seine Einschlussmerkmale chemisch und mikroskopisch charakterisiert.

Blaugrüner Beryll aus Indien (Orissa)



Abbildung 115: Aquamarin aus Indien, Orissa, Probe z27, BB 10 cm

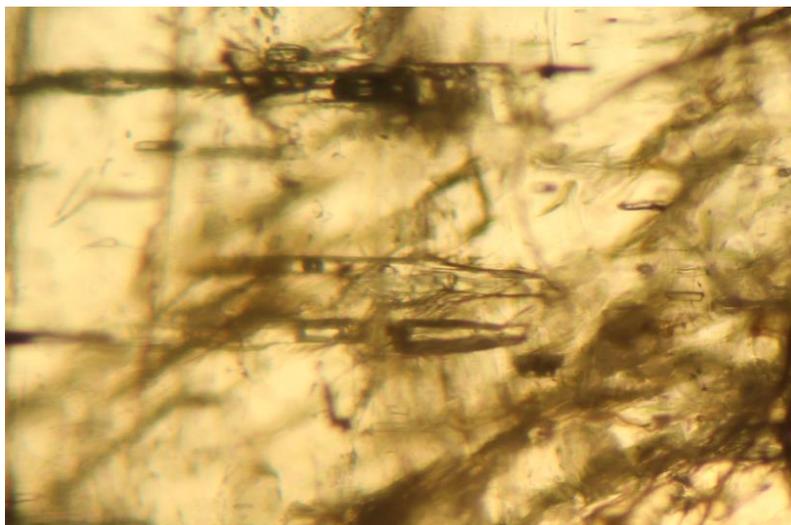


Abbildung 116: Erkennbar sind lang gestreckte Dreiphaseneinschlüsse in einem Aquamarin aus Indien. Vergrößerung 40x.

Gelbgrüner Beryll aus Russland (Sibirien)

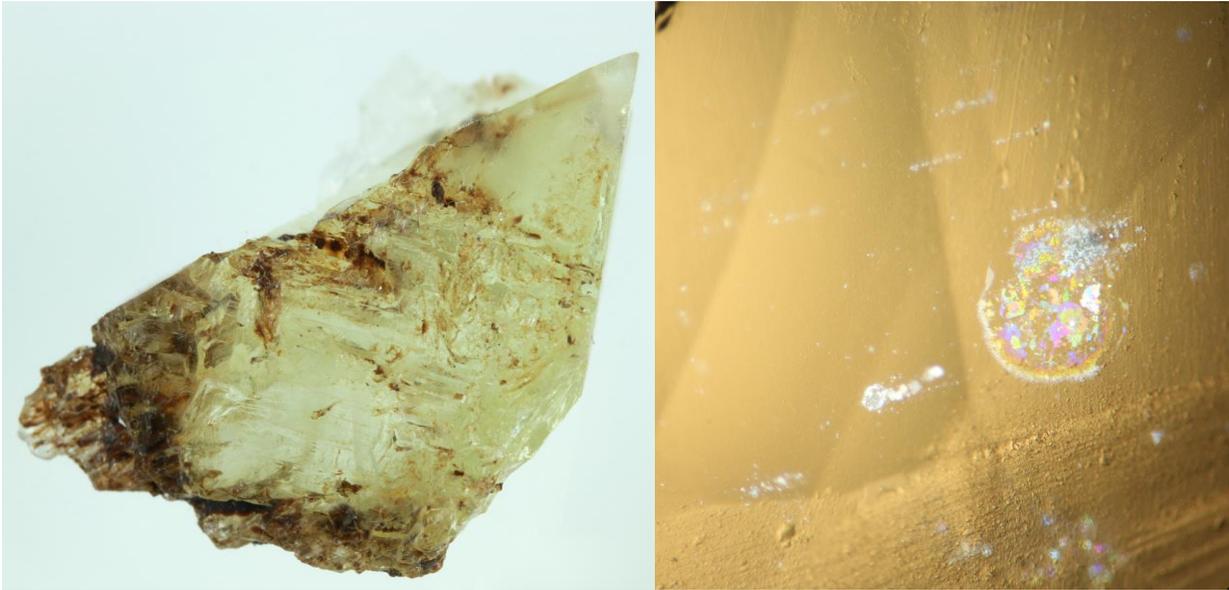


Abbildung 117: Die untersuchte Beryllprobe, Probe z34, aus Russland (links, BB 5 cm) und rechts eine mikroskopische Aufnahme (40x) mit erkennbar parallel eingeregelteten Fluidplättchen, die der C-Achsen-Orientierung folgen. Besonders groß irisiert ein Fluidfilm senkrecht dazu (der basalen Teilbarkeit nach).

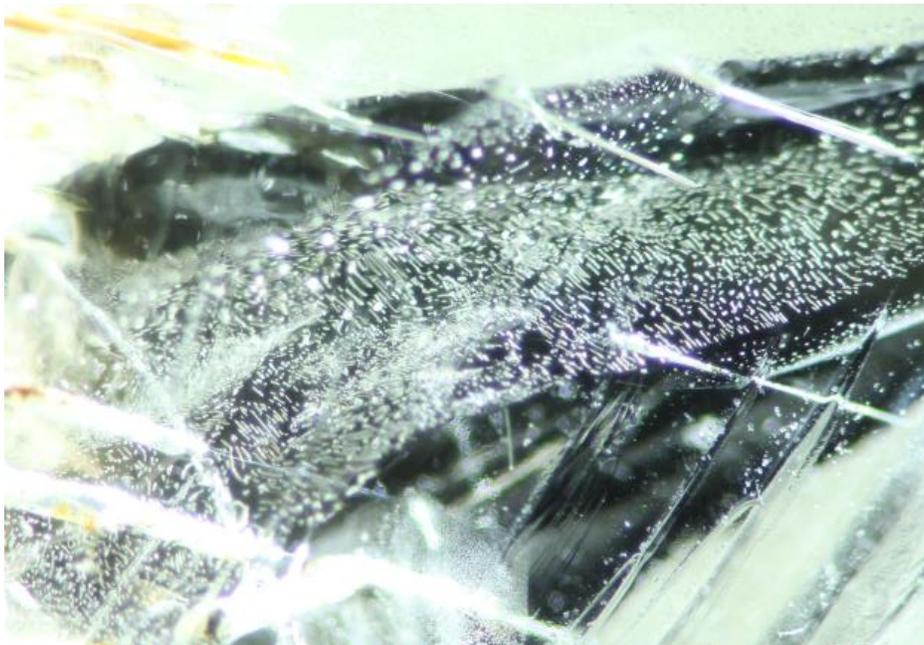


Abbildung 118: Regelmäßig eintexturierte Fluidtröpfchen, fast stäbchenartig einem Heilungsris (teppichartig) folgend in einem grünlichen Beryll aus Russland, Sibirien. Das schleierartige Aussehen ist feinen Rissen zu verdanken. Vergrößerung 30x.

Heliodor aus Madagaskar (Minenfund 2015)



Abbildung 119: Heliodor aus Madagaskar, Probe D2. Ätzstrukturen an der Außenfläche. BB 4 cm.



Abbildung 120: Zweiphaseneinschlüsse und Fluide mit „Flaschenhals-artiger“ Ausprägung in diesem madagassischem Heliodor. Vergrößerung 20x. Diese Form der Ausprägung der Fluidformen findet sich im gesamten Probenstück.

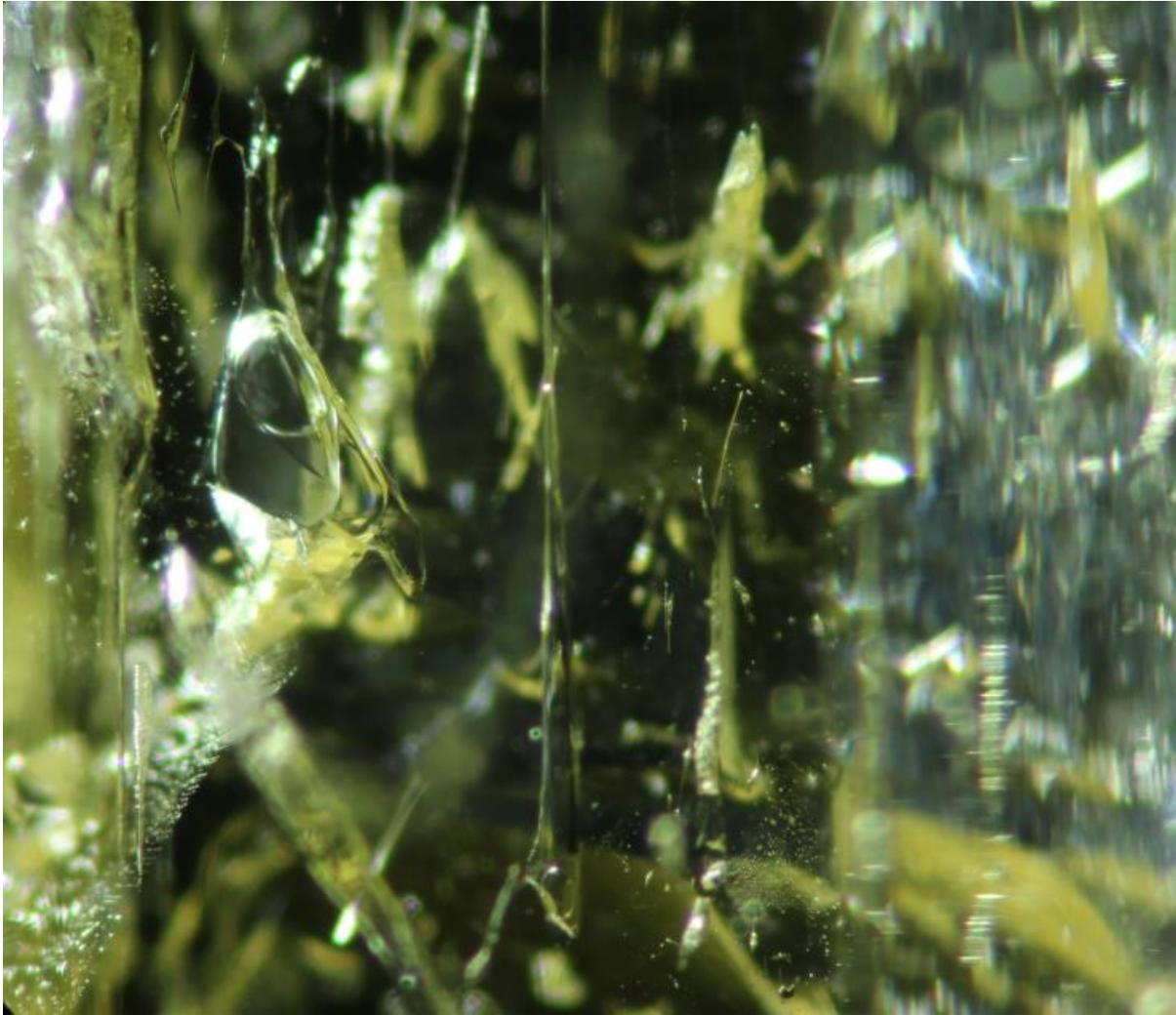


Abbildung 121: Typische Fluidform in madagassischem Heliodor: „Flaschenhals“-Fluide mit z.T. Gasblasen. Langgestreckte Fluidkanäle (keine Interferenz unter gekreuzten Polarisatoren) mit spitzzulaufendem Ende in eine Richtung. Vergrößerung 40x. Die Ursache für solche „flaschenhals-artigen“ Fluideinschlüsse könnten „dissolved dislocations“, also resorbierte Bereiche des Kristalls an Schwäche zonen, welche durch Fehlstellen (2-D-Baufehler) bedingt sein könnten.

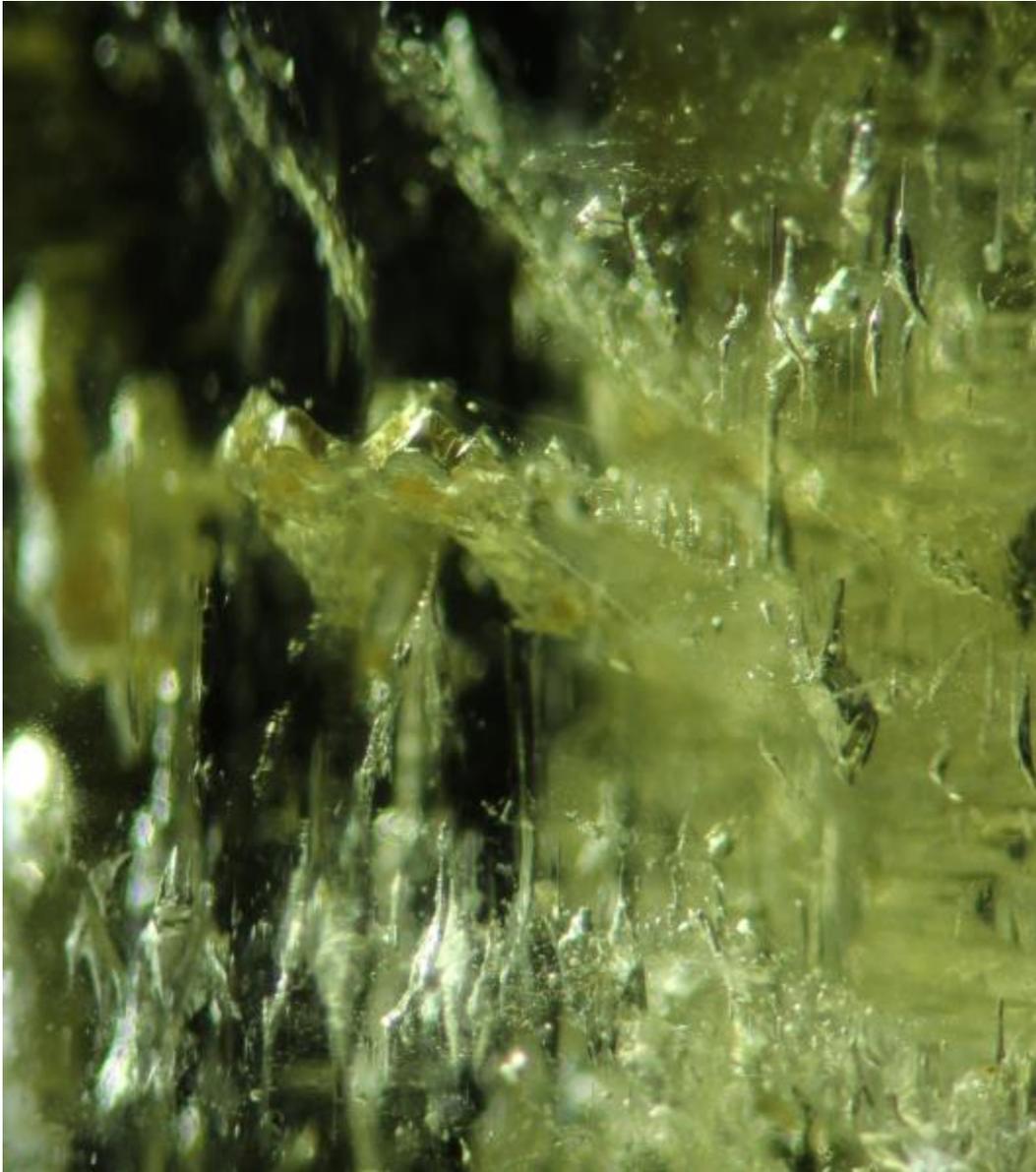


Abbildung 122: Flaschenhals-ähnliche Fluidkanäle in madagassischem Heliodor. In der Mitte des Bildes sind fast pyramidale Fluidstrukturen, im unteren Bildbereich sind die typischen Formen mit verjüngendem Hals und dies ebenso oben rechts im Bild zu erkennen. Vergrößerung 40x.

Aquamarin aus Äthiopien



Abbildung 123: Aquamarin aus Äthiopien, Probe 9a, BB 3 cm.

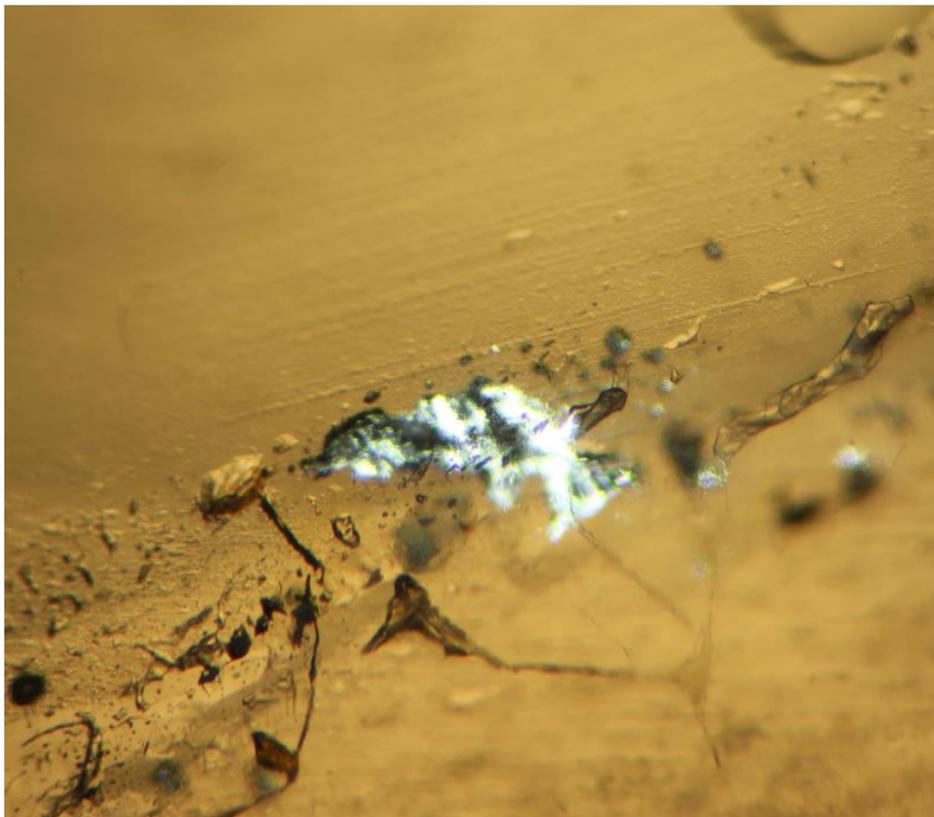


Abbildung 124: Metallisch reflektierende Einschlüsse in einem Aquamarin aus Äthiopien, Vergrößerung 40x. Mit der Elektronenmikroskopsonde wurde das metallische Material als Ilmenit bestimmt.

Aquamarin aus Portugal



Abbildung 125: Aquamarin aus Portugal, keine Schleifqualität, nahezu opak.

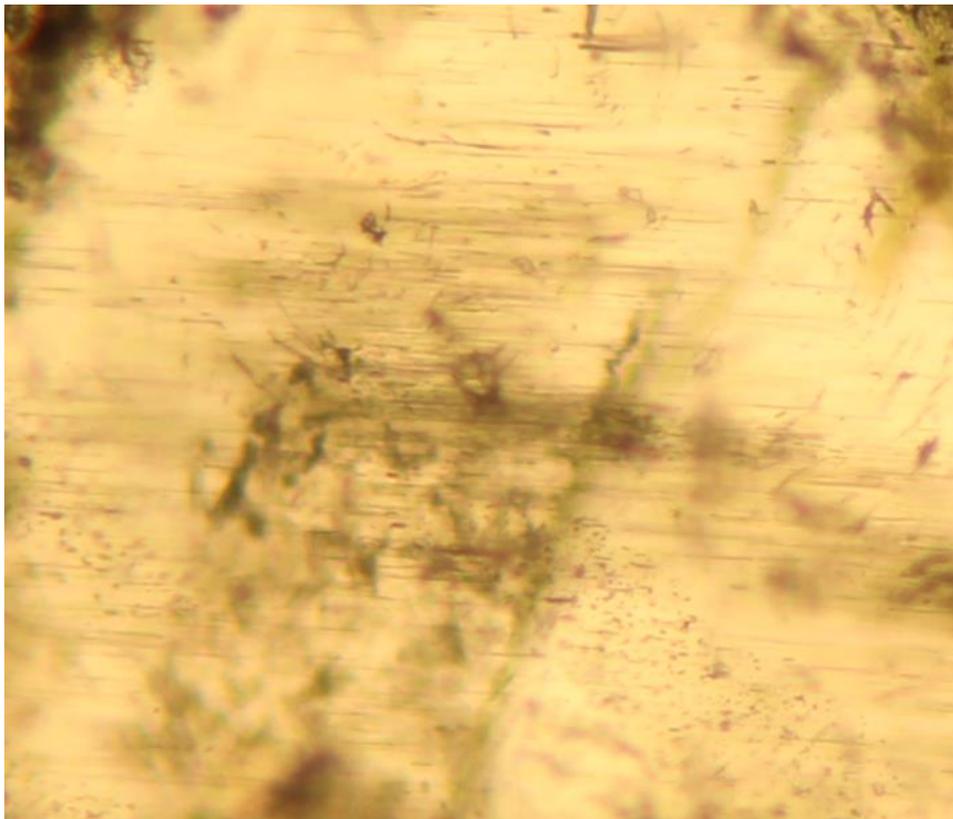


Abbildung 126: Feine, kleine, langgestreckte Hohlkanäle in einem Aquamarin aus Portugal.

Aquamarin aus den USA (Kalifornien, Ocean View Mine)



Abbildung 127: Aquamarin, USA, Kalifornien, OceanView Mine, Probe z33, BB 6 cm.

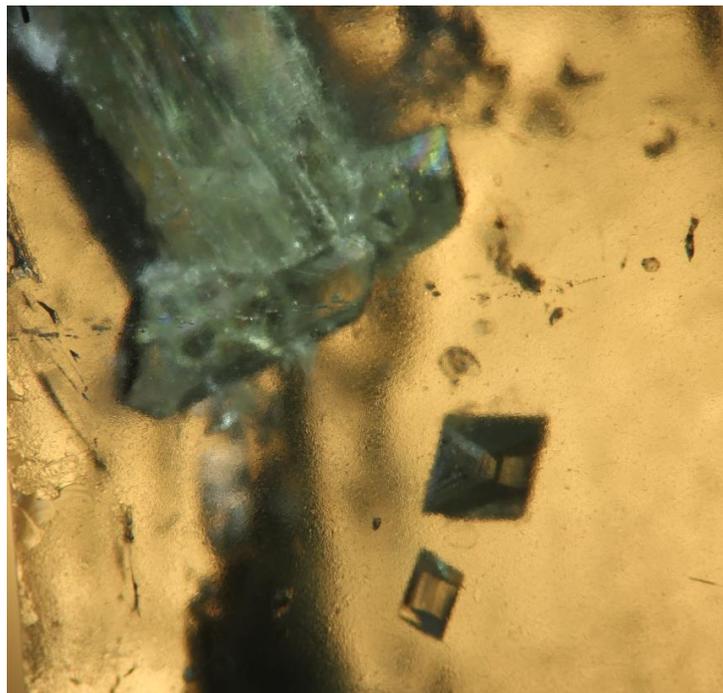


Abbildung 128: Langgestreckte sowie tabulare, monokline Spodumenkristalle, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ in einem Aquamarin aus Kalifornien, Probe z33, Ocean View Mine, USA (gemessen mit der Raman-Sonde). Vergrößerung 40x. Dem Verfasser ist Beryll in Spodumen bekannt, er hat jedoch den umgekehrten Fall, Spodumen in Beryll, bisher noch nicht gesehen.

Aquamarin aus Pakistan (Shigar Valley)



Abbildung 129: Aquamarin aus Pakistan, Shigar-Valley, BB 3 cm.

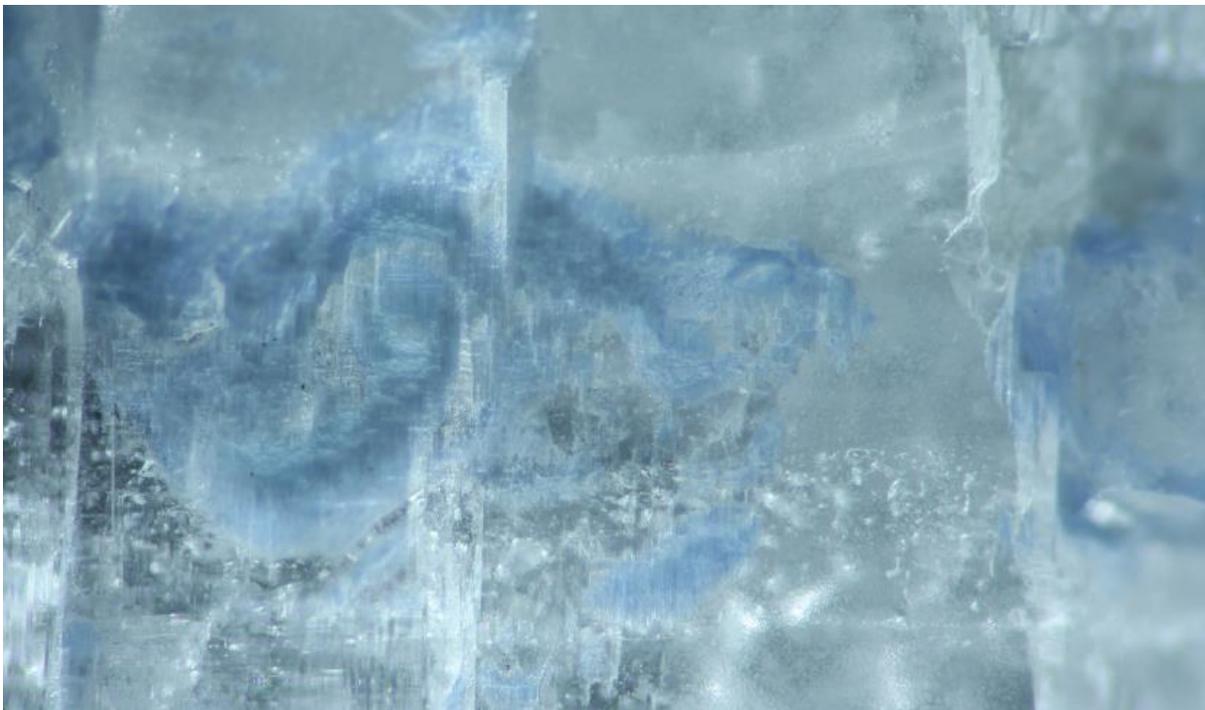


Abbildung 130: Der Aquamarin aus Shigar-Valley, Pakistan zeigt eine Besonderheit: Feine kleine blaue Zonen säumen seine äußeren, treppenartig verlaufenden Kristallflächen. Raman-Untersuchungen zeigen, dass dies kleine blaue Beryll-Kristallite sind, welche eisenreicher sind und somit blauer. Sie begrenzen die Endflächen als „Rasen“. Vergrößerung 30x.

Schwarzer Beryll aus Mosambik

Ein Stück aus der ehemaligen Privatsammlung von Prof. Dr. H. Strunz (Universität Berlin) konnte zur Untersuchung übernommen werden. Bisherige Untersuchungen von Rutland, E.H. (1956) und Sinkankas J. (1955) lassen den Schluss zu, dass die Farbe durch Einschlüsse entlang von Fissuren oder Wachstumsstrukturen erzeugt wird. Dabei spielt laut Mattson & Rossman (1987) und Cristino, C.J. (2001) ein noch unbestimmter Charge-Transfer eine Rolle. Letzterer Autor untersuchte die Lamellen mit einem Elektronenmikroskop (JEOL 5800) und bestimmte darin Eisen und Titan als chemische Bestandteile, ohne Phasenbestimmung. Um nähere Bestimmungen der Mineralphasen darin zu erhalten, wurden Mikro-Raman-Aufnahmen der Einschlussstrukturen in den braunen Lamellen gemacht sowie Mikrosondenanalysen der Oberfläche und besonders der Lamellen. Dabei stellte sich als Hauptkomponente Magnetit Fe_3O_4 heraus, untergeordnet mit geringem Ti-Gehalt. Bei optischer Betrachtung der Lamellen wird erkennbar, dass das Spektrum der dendritischen „würmchenartigen“ Einschlussstrukturen das Magnetit-Spektrum ergibt, es sind also Magnetit-Dendriten. Vereinzelt mit konfokaler Ramanspektroskopie untersuchte größere Einschlüsse stellen Gahnit (Zinkspinell, ZnAl_2O_4) und einen Granat (mit Spessartin-Almandin-Komponenten, wenn mit der Datenbank der DSEF verglichen wird) dar. Danet et al. (2012) beschreiben Ilmenit-Dendriten in madegassischem Aquamarin. Während der Anfertigung dieser Arbeit wurde der Verfasser auf schwarzen Beryll aus einem neuen Vorkommen in Kenia aufmerksam. Diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen, lassen aber vermuten, dass man hier von ähnlichem Material ausgehen kann.



Abbildung 131: Schwarzer Beryll, BB 1,4 cm aus Mosambik.



Abbildung 132: Oberflächenmikroskopisches Bild von dem beschriebenen schwarzen Beryll aus Mosambik unter 250-facher Vergrößerung. Unter starkem direktem Licht, auf ein dünnes Blättchen der Probe gerichtet, sind eisenreiche Einschlüsse „verästelt“ zu erkennen. Die als Magnetit-Dendriten bestimmten Einschlüsse liegen zwischen den parallelen Wachstumsflächen. Vereinzelt helle Einschlüsse sind Granate (Spessartin-Almandin-Mischkristalle). Durch die starke Wachstumszonierung und die Einschlüsse erscheint der Stein im Tageslicht schwarz.

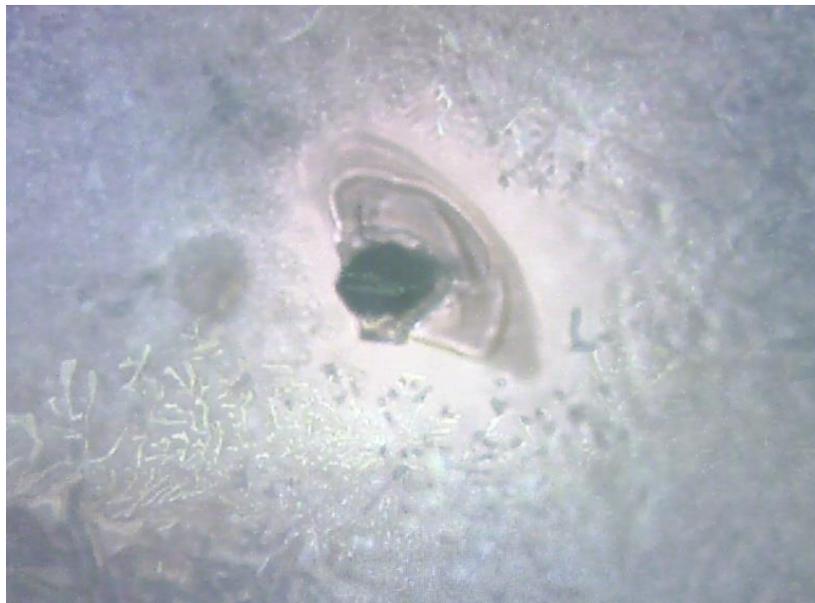


Abbildung 133: Gahnit-Kristall (xenomorph bis oktaedrisch), BB 40 µm. Peripher liegen eisenreiche Dendrite (Magnetit).

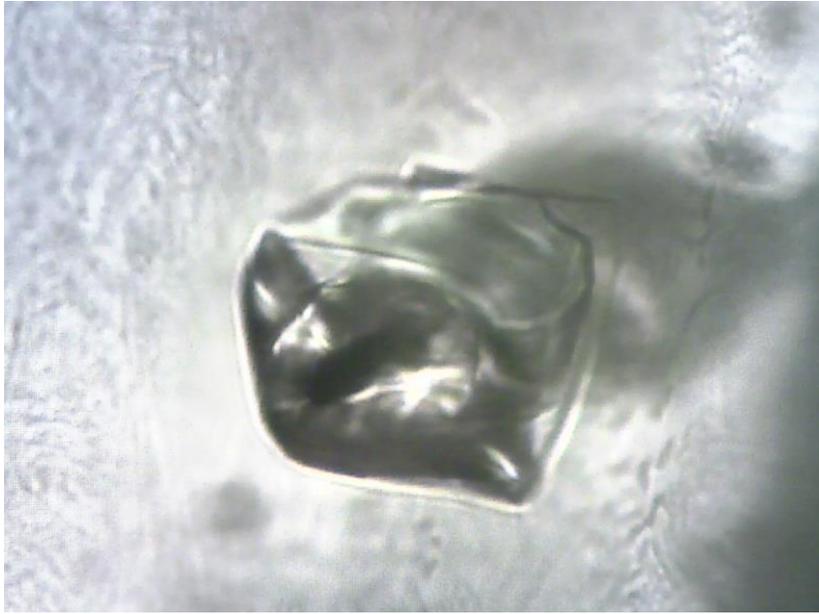


Abbildung 134: Granat-Einschluss, BB 40 μm . Peripher verlaufen eisenreiche Dendrite (Magnetit).

Diskussion und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 60 Beryll-Proben standardgemmologisch, spurenelementchemisch, UV-VIS-spektroskopisch, NIR-spektroskopisch und mikroskopisch untersucht. Dazu gehörten auch Proben, die in der Literatur noch nicht beschrieben sind. Korrelationen wurden ermittelt und Zusammenhänge auf die computergestützte Provenienzuntersuchung übertragen.

Die Doppelbrechung des Berylls korreliert nicht mit dem Gehalt von Kanal-Ionen allein oder den oktaedrisch ersetzenden Ionen wie Fe und Zn, sondern mit dem Verhältnis von Kanal-Ionen zu oktaedrisch ersetzten Ionen (Fe, Zn) (siehe Abbildung 14). Zudem ist der Gehalt an Na im Kanal weit besser mit dem Lichtbrechungsindex positiv zu korrelieren, als es mit allen möglichen Kanal-Ionen der Fall wäre, (siehe Abbildung 12 und Abbildung 13). Eine Erklärung dafür wäre, dass größere Ionen in dem Kanal in teilweise anderer Konfiguration vorliegen als Na und damit einen anderen oder geringeren Einfluss auf die Lichtbrechung haben. Andererseits kann es ein falscher „Umkehrschluss“ sein und in der Realität steigt die Lichtbrechung nicht aufgrund des zunehmenden Alkaligehaltes, sondern der Alkaligehalt steigt mit zunehmender oktaedrischer Substitution. Dies wurde aber widerlegt wie in Abbildung 15 dargelegt.

Die Gehalte der Spurenelemente von Aquamarinen (Abbildung 19), Heliodoren (Abbildung 20) und Morganiten (Abbildung 21) wurden varietätsabhängig korreliert und Gemeinsamkeiten wie auch Unterschiede herausgearbeitet. Erstere lassen sich auf das ähnliche Verhalten von Elementen bei der Kristallisation von Beryll zurückführen, letztere auf unterschiedliche Eigenschaften der Restschmelze. Morganit besitzt relativ hohe Cs-Gehalte (Tabelle 24) und negative Korrelationen dieses Elements mit K, Ga und Zn. Über die in diesem Rahmen vorgestellten Korrelationsmatrizen lassen sich Vorabvalidierungen treffen, welche Elemente für eine weitergehende Provenienzuntersuchung näher betrachtet werden sollten.

Die spurenelementchemischen Zonierungen von drei Aquamarinen zeigen, dass Na und Li nach „außen“ hin zu „jüngeren“ Teilen der Beryllstruktur abgereichert werden, hingegen Cs angereichert wird. Da Morganite überproportional hohe Cs-Werte zeigen, ist dies neben der feldgeologischen Observation ein Beweis, dass sich die Morganite in einer späteren, stärker fraktionierten Phase bilden.

Die Konzentration von Calcium variiert je nach gemessener Zone von innen nach außen, Na reichert sich graduell zur äußeren Wachstumszone ab. Obwohl beide Elemente im Beryll-Kanal Platz finden, ist ein wichtiger Unterschied die Wertigkeit von Na^+ und Ca^{2+} . Da Typ-II-Wassermoleküle mit dem Na^+ und einwertigen Ionen (Cs, Li) eine gekoppelte Ausrichtung im Beryll-Kanal eingehen können (siehe Abbildung 2), ist die Koordination für Ca^{2+} (und vermutlich auch Sr^{2+}) mit Typ-II-Wassermolekülen im Beryllkanal demzufolge ungünstiger. Die mit LA-ICP-MS gemessenen Sr-Konzentrationen besaßen einen zu großen Messfehler und wurden nicht berücksichtigt. Unter Berücksichtigung bisheriger geologischer Untersuchungen von Ahrens et al. (1952) sowie Morteani et al. (2000) wurde eine Korrelation zwischen Rb und K in pegmatitischen Schmelzen bestätigt (Abbildung 26 und Abbildung 27).

UV-VIS-Absorptionsspektren (siehe Kapitel „UV-VIS-Spektroskopie“) und die Spurenelementchemie (siehe Kapitel „Spurenelementanalytik mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)“) der einzelnen Beryll-Varietäten zeigen quantitative Zusammenhänge. Es wurden die UV-VIS-Spektren von tiefblauen Aquamarinen aus Brasilien und aus Mosambik verglichen (Abbildung 37 und Abbildung 38). Dabei gibt es Unterschiede in den Absorptionsminima, im Verhältnis der π - und ϵ -Spektren (Polarisationsverhalten). Eine Schulter bei 640 nm sowie prägnantere Absorbanzminima charakterisieren die Mehrzahl von Aquamarinen aus Mosambik – jedoch ist die Betrachtung polarisierter Spektrenverläufe insgesamt wichtig, um eine mögliche Herkunft zu klassifizieren. Darstellungen der Unterschiede des Blautons in polarisationsabhängigen Richtungen wurden kolorimetrisch durch Farbkreise erstellt (Abbildung 42). Erste Korrelationsbetrachtungen von kolorimetrischen Daten und dem Fe-Gehalt zeigen, dass der Fe-Anteil in Aquamarinen zwar ein „schärferes Absorbanzminimum im Blau im ϵ -Spektrum“ bewirkt, jedoch nicht notwendigerweise einen intensiveren Gesamteindruck der Farbe (siehe Abbildung 73).

Für die Varietät Heliodor wurde eine Probenserie aus bestrahlten und nicht bestrahlten Heliodore untersucht. Bestrahlte Heliodore zeigten geringere Fe-Gehalte als naturfarbene Heliodore. Untersuchungen des UV-VIS-Spektrenverlaufes in Abbildung 45 und Tabelle 33 zeigen, dass womöglich eine gekoppelte Farburgabe neben Fe^{3+} vorliegt, siehe Andersson (2013). Besonders zwei Fe-arme und Cs-reiche Proben mit starker Schulter bei ca. 750 nm sowie der Unterschied der ϵ -Spektren im Bereich von 500 nm aller Proben lassen Möglichkeiten zukünftiger, statistisch gestützter Untersuchungen erkennen, wenn auch nicht für die Frage der „Farbechtheit“. Weiterhin wurden die ϵ -Spektren im UV-VIS-Bereich von Morganiten mit ähnlichen Gehalten an Mn und Fe, doch stark unterschiedlichen Cs-Gehalten untersucht. Diese zeigen unterschiedliche Positionen ihres 500 nm Peaks (Abbildung 47), welcher sich mit zunehmendem Cs-Gehalt zu niedrigeren Wellenlängen verschiebt. Sowohl innerhalb der Varietäten Heliodor als auch Morganit gibt es intrinsische Unterschiede in den polarisierten UV-VIS-Spektren, welche näher untersucht werden sollten, und über die Korrelation mit der Spurenelementchemie näher in ihrer Ursache beschrieben werden könnten. Beryll aus Pakistan, Russland, USA, Indien (Abbildung 49) wurden UV-VIS-NIR-spektroskopisch erstmals beschrieben. Erstmals wurden vergleichende polarisierte Untersuchungen mehrerer Proben einer Varietät von Beryll im NIR-Bereich dargestellt. Heliodore verschiedener Provenienzen zeigen näher zu untersuchende Unterschiede im Bereich von 2000 bis 2200 nm (ϵ -Spektrum, Abbildung 55), was auf verschiedene Konzentrationen und Koordinationen von Fe zurückzuführen ist. Morganite verschiedener Provenienzen zeigen in spektral gefitteten ϵ -Spektren einen hohen Gehalt an Na und Cs sowie große Halbwertsbreiten und Aufspaltungen der Typ-II-Wasser-Peaks im nahen Infrarotbereich (Abbildung 56, Abbildung 57 und Tabelle 32), was auf verschiedene Umgebungen des Typ-II-Wassers im Beryll-Kanal schließen lässt. Selbst die Cs-ärmste Probe der Morganite, z35, enthält über 13000 ppm Alkali-Elemente. Eine im ϵ -Spektrum auftretende π -bezogene Schwingung des Typ-I-Wassers bei 1465 nm ist ungewöhnlich stark ausgeprägt, diese stellt vermutlich teilweise anders orientiertes, freies Wasser im verhältnismäßig größeren Beryllkanal der Morganite dar (durch Cs „auseinander gestreckt“). Wir messen somit in einer orientiert liegenden Probe bei polarisiertem Probenstrahl nicht nur ϵ -Schwingungen sondern auch π -Schwingungen des Untergrundes des freien Wassers.

Ob die Verbreiterung des Spektrenverlaufes durch hohe Wassergehalte, hohe Alkaligehalte gekoppelt mit Wasser oder durch einen hohen Alkaligehalt verursacht wird, sollte dahingehend zukünftig durch die Ramanspektroskopie ergänzt und der Gesamtgehalt des Wassers mit einbezogen und korreliert werden. Es stellt sich hierbei die Frage, ob es anhand der polarisierten Spektren weiterer Proben definierter Zusammensetzung und Wassergehaltes möglich ist, neue Absorptionsbereiche zu erfassen und diese anderen Typen von Schwingungen (neben Na-OH, Cs-OH und weitere) zuzuordnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde explizit auf zerstörungsfreie Analytik Wert gelegt, da dies in der Gemmologie relevant ist. NIR-spektroskopische Untersuchungen an Beryllen zeigten, dass Alkaligehalte einen starken Einfluss auf die Spektren haben, die Halbwertsbreiten sich vergrößern und Absorbanzmaxima verschieben. Erstmals in 10°-Grad-Schritten polarisierte Messungen an einem alkaliarmen (Abbildung 59 und Abbildung 60) und einem alkalireichen (Abbildung 65 und Abbildung 67) Beryll zeigten eine anisotrope Absorption von Wassermolekülen im Beryll-Kanal, welche auf unterschiedliche Bindungszustände (untereinander, mit Kanal-Ionen als auch an Kanalwänden) zurückzuführen ist. Die Aufspaltung von Peaks (Abbildung 66 und Abbildung 67) sowie die Betrachtung der Änderung der Absorbanz der π - und ϵ -Spektren (Abbildung 68 und Abbildung 71) und weitere in Kapitel „Anisotrope Eigenschaften des Wassers im nahen Infrarotbereich“ sowie die Änderungen an Halbwertsbreiten legen nahe, dass bei einer Polarisationsrichtung von 70° Typ-I-Wasserspektren nicht mehr deutlich gemessen werden, dafür aber die Typ-II-Wasser-Banden dominieren. Da die Alkalien, übergeordnet Na, einen Einfluss auf die Wasserspektren haben (siehe Kapitel „Kanal-Ionen“ und Kapitel „Spektroskopische Untersuchungen im nahen Infrarot (NIR)“), kann der Alkaliengehalt qualitativ über die NIR-Spektren korreliert werden. Dies bestätigt sich, wenn die Spurenelementchemie und die Wasser-Typ-II- ϵ -Spektren miteinander korreliert betrachtet werden.

Dies ist jedoch für eine Herkunftsbestimmung, z.B. bei Aquamarinen, nicht zielführend, da es, wie gezeigt, mehrere Fundorte von Aquamarinen ähnlicher Alkaligesamtgehalte gibt, auch in Aquamarinen aus Brasilien und Mosambik. Also verbleibt die Betrachtung der Spurenelemente, deren Auswertung belegt, dass Berylle unterschiedlicher Farbe und Herkunft spurenelementchemisch weit gefächert sind. Allgemeine statistische Korrelationen von Spurenelementchemie und spektroskopischen Eigenschaften zeigen Zusammenhänge der Spurenelementchemie, Absorbanz und Halbwertsbreite von Aquamarinen im NIR-Bereich sowie Farbwerten.

In ternären Darstellungen für die Provenienzbestimmungen plotten Morganite und Heliodore in engeren Bereichen und Aquamarine in einem größeren Bereich eines Rb-Ga-Zn-Dreiecks. Es gelingt mit diesen und Na-Cs-Mn-Diagrammen für afrikanische Proben charakteristische chemische Eigenschaften abzuleiten. Für die Zukunft sollten weitere Proben in ein Rb-Ga-Zn-Diagramm geplottet werden.

3-D-Darstellungen für die Provenienzbestimmungen lassen eine Unterscheidung von Aquamarinen innerhalb Brasiliens zu. So besitzen Aquamarine aus Rio Grande do Norte hohe Cs-Gehalte, hingegen ist für Proben aus Santa Maria de Itabira der hohe Mg-Gehalt charakteristisch (siehe Abbildung 91). Aquamarin-Proben aus Brasilien und Mosambik lassen sich im 3-D-Modell nach Rb, Mn und der Absorbanz des 1408 nm-Peaks (Typ-II-Wasser) aufgetragen unterscheiden (Abbildung 92).

Alle genannten 2-D und 3-D - Modelle sind nur durch größere Datenmengen validierbar, sind in ihrer Darstellung aber zielführend in der Aussage, dass die genannten Elemente Rb, Mn, Zn, Ga, Cs und Mg für die Provenienzbestimmung von Beryll auf spurenchemischer Seite eine wichtige Rolle spielen. Die Absorbanz des Typ-II-Wasser-Peaks wird dann statistisch verwertbar, wenn dieser mit dem Gesamt-Wassergehalt und Alkaliengehalt (oder genannten Element-Verhältnissen) korreliert quantifiziert wird. Na, Cs und Li bilden in ihrer 3-D-Matrix nach ppm (Abbildung 93) eine Ebene, was darauf hindeutet, dass sich diese Elemente gegenseitig substituieren und Li auch im Kanal des Berylls vorkommen könnte. Denn diese drei Elemente in jeweiliger 2-D-Darstellung zeigen keinen Zusammenhang.

Durch eine computergestützte multivariate Analyse ist es mit der hier präsentierten Datenmenge gelungen, Aquamarine ihrem Herkunftsland mit einem geringen Fehler (siehe Kapitel „Fehlerbetrachtung“) zuzuordnen und Aquamarine aus Brasilien sowie Mosambik zu charakterisieren (Abbildung 95 und folgende). Dabei wurden durch Aufschlüsselung der absoluten Gehalte von Rb, Ga, Cs, Sc, Zn, K und Na sowie der Verhältnisse von Rb und Ga zu Sc sog. „Entscheidungsbäume“ erzeugt. Es sei an dieser Stelle auf die Fehlerbetrachtung verwiesen. Durch Minimierung des Fehlers bei der Analytik (Verwendung von geeigneten Beryll-Standards für die Spurenelementanalytik) sowie bei der computergestützten Korrelation (höhere Probenmenge) wird es zukünftig gegebenenfalls möglich sein, für Beryll eine Provenienz mit hoher Wahrscheinlichkeit anzugeben. Zudem kann ein Provenienz-Ranking erfasst werden (z.B. Gesamtwahrscheinlichkeit Herkunft Brasilien 93% - falls definitiv nicht Brasilien, dann Wahrscheinlichkeit Mosambik 87% und so weiter).

Vom Autor in Kooperation mit einer norwegischen Forschergruppe (Universität Bergen) publizierte Ergebnisse der atom aufgelösten Transmissionselektronenmikroskopie von Heliodor wurden in dieser Arbeit zusammengefasst. Als wichtige Beobachtung in einer zweiten Messung an einem Aquamarin ist die Bestätigung von Eisen im Kanal (auf Höher der Oktaederposition) sowie auf oktaedrischer Position (z.T. delokalisiert) und die daraus gekoppelt verschiedenen Nachbarschaften zu nennen. Durch quantitative Bildauswertung muss Fe auch in den Silikaträngen vorhanden sein. Im Kanal kann Fe „seitlich“ zur C-Achse delokalisiert vorliegen. Die Bandbreite an daraus resultierenden Wechselwirkungskopplungen (siehe Abbildung 114) und deren Überlagerung verursacht die in Aquamarinen vielfältigen Farben zwischen blau und gelb und somit auch grün. Korrelationsbetrachtungen der hier untersuchten Eisenbanden in Aquamarinen sowie anderen Varietäten weisen auf mehrere IVCTs von struktur- und Kanal-gebundenen Fe-Atomen hin, vgl. Abbildung 76 und Tabelle 33. Alle diese können die Absorptionsbande verbreitern und wären Kandidaten für die unbekannte energiereiche, spinerlaubte 370 nm-Bande sowie eine Möglichkeit für die 620nm- Bande (IVCT). Erstere kommt herausgefittet in Aquamarinen und den hier untersuchten bestrahlten Heliodoren vor. Tetraedrische Positionen sind nicht, wie in der Literatur diskutiert, durch Eisen oder schwere Elemente gefüllt. Die spinverbotenen, unbekanntenen Banden im Bereich 930 und 1150 nm könnten mit den Alkalien, Wasser und Eisen im Kanal zusammenhängen. Cs und Na korrelieren positiv mit der Intensität der Bande bei 930 nm, die Halbwertsbreite von 1150 nm mit Cs. Es ist nicht auszuschließen, dass auch im Aquamarin das Cs und das Li eine entsprechende Wechselwirkung mit Fe (wie im Heliodor) in Form der unbeschriebenen Banden verursachen. Durch Verbesserung des Kontrastes und einhergehende kontrastabhängige Relaxationsuntersuchungen nach Anregung der Probe im Transmissionselektronenmikroskop könnten in Zukunft Elemente in situ charakterisiert werden und Aufschluss über die Position des Cäsiums liefern.

Wechselwirkungen von Eisen im Kanal mit Eisen im Gerüst können anhand der TEM-Bilder sowie der UV-VIS-Spektren bestätigt werden. Eine Korrelation des Aufsplittens der farbversurachenden Absorptionsbanden mit zunehmendem Eisengehalt zeigt das Kapitel „UV-VIS-Spektroskopie“. Eine wichtige Beobachtung ist, dass es zwei Banden im Bereich um 810 bis 850 nm gibt, welche sich unterschiedlich in Bezug zur Spurenelementchemie und Polarisationsverhalten zeigen. Es sind also zwei Kanal-bezogene Wechselwirkungen, ggf. mit Fe im Kanal oder mit oktaedrischer Position. Dies wird durch Untersuchungen mit dem TEM gestützt, siehe Abbildung 109, Abbildung 110 sowie Abbildung 114. Die 810 nm-Bande ist polarisationsabhängig von den Alkalien. Weiterhin kommt die 810 nm Bande als Fe-Fe Wechselwirkung im Kanal in Frage. Deren Polarisierbarkeit hängt direkt mit der Menge der im Kanal eingebauten Alkalien zusammen, wie in dieser Arbeit nachgewiesen wurde. Somit verbleibt die 825-850 nm Bande als die Wechselwirkung mit der Oktaederposition. Da es auch eisenarme blaue Berylle gibt, müssten die eisenärmeren eher durch das Eisen im Kanal gefärbt sein, um das Farbminimum im blauen Bereich zu erhalten. Eine Beobachtung für Aquamarine ist, dass je mehr Eisen im Gerüst eingebaut wird, auch mehr Eisen im Kanal eingebaut wird. Eisenreiche Aquamarine müssten gekoppelt aus den zwei bekannten Farburgsachen bestehen, nämlich der Wechselwirkung zwischen Eisen im Kanal und dem Eisen im Gerüst. Die Bande bei 620nm tritt im ϵ -Spektrum auf und korreliert positiv mit dem absoluten Fe-Gehalt, als auch mit den ϵ -Banden bei 428nm (oktaedrisches Fe) und 825nm (Kanal-Fe). Da Heliodor ebenfalls Eisen im Kanal besitzt und zusätzlich eine Fe-Konzentration im Bereich derer der untersuchten Aquamarine, kann dieses in seiner Wertigkeit und Position hier nicht stark blaufärbend sein, da sich die Farbe des Heliodors sonst zu grün wandeln würde. Es liegt die Vermutung nahe, dass mit zunehmendem Gehalt des Fe in der Struktur der Grünton des Heliodors zunehmen kann(!) und daher die grünen Berylle häufig eisenreich sind, wodurch beide Farburgsachen (blau und gelb) ausgeprägt werden. Direkte spurenchemische Untersuchungen (Kapitel „Spurenelementchemische Analytik mit der Elektronenstrahlmikrosonde“ und Kapitel „Spurenelementanalytik mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)“) bestätigen, dass die grünen Berylle zumeist alkalireich sind, dies ist aber keine allgemeine Korrelation. Eine Beobachtung des Autors und die Korrespondenz mit Händlern bestätigt, dass nach dem Brennen grüner Berylle nicht nur die grüne (eigentlich die gelbe) Komponente „eliminiert“ wird, sondern tatsächlich der blaue Farbeindruck intensiviert wird, was durchaus mit mehreren Farbfaktoren (Schwächung Cs-Fe, Fe^{3+} zu Fe^{2+} im Oktaeder, gleichzeitige Stärkung von Fe-Fe-IVCT innerhalb des Kanals sowie $\text{Fe}^{3+/2+}$ mit Fe^{2+} im Oktaeder) einhergehen kann. Essentiell ist die Beobachtung, dass Heliodor (vormals ggf. bestrahlt) auch Fe im Kanal enthält und wir für weitere Untersuchungen Material, welches definitiv unbestrahlt ist, mit dem TEM untersuchen. Eine Messreihe von grünen Proben unterschiedlicher Farbe und Fe, Cs – Gehalten mit anschließender Erhitzung zu unterschiedlichen Blautönen oder gar farblos wäre interessant.

Die gefundene Korrelation aus der Polarisationsabhängigkeit der 810 nm Bande mit den Alkalien kann u.U. genutzt werden, um ohne Messung der Spurenelementchemie auf den Alkaliengehalt zu schließen. Der Autor bezweifelt (siehe Kapitel „Unterschiede zwischen Aquamarinen aus Brasilien und Mosambik“), dass man anhand der polarisierten Spektren auf die Herkunft von Aquamarinen aus Mosambik und Brasilien schließen kann. Für weitergehende Feststellungen reichen die Datensätze gesicherter Proben (Herkunft und Behandlungsgrad) nicht aus und es müssten mehr Fittings der 810 nm Bande der bekannten Vorkommen durchgeführt werden.

Nichtdestotrotz, bei sehr intensiven blauen Aquamarinen weniger Provenienzen und hoher Unterschiede im Alkalien-Gehalt kann eine Unterscheidung durch die Fe-Bande erfolgen, was aber „nur“ eine statistische Methode ist.

„Santa Maria“

Der Frage des Edelsteinhandels, ob Santa-Maria als Varietät klassifiziert ist, muss erst die Frage der passiven Farbtönung durch Alkalien vorausgeschickt werden. Da Alkalien hier nicht farbgebend, aber farbverändernd sind und durch sie das Absorptionsspektrum von Fe verändert werden kann, siehe Tabelle 33 sowie Abbildung 77, ist der Begriff Varietät dafür nicht qualifizierbar. Nichtdestotrotz, Cäsium kann eine relevante Rolle in der aktiven Farbgestaltung auch blauer Berylle spielen (maximaler Gelbanteil, ggf. sogar Stabilisierung von unterschiedlichen Fe-Fe Zentren (siehe Abbildung 114)). Dies wäre nach Meinung des Autors als Farbursache qualifizierbar und für zukünftige Untersuchungen von Santa-Maria-Aquamarinen wäre es empfehlenswert, den Gehalt von Cs und Mg für statistische Zwecke mit zu messen. Wenn der Cäsium-Gehalt sich als relevant für die blaue Farbe herausstellt wie es beim Morganit der Fall ist, wäre eine eigene Varietät diskutierbar. Sollte Cäsium jedoch nur farbverändernd sein verbleibt nach Meinung des Autors kein Raum für eine neue Varietät.

Sollte der Begriff „Santa Maria“ als Provenienz-Beschreibung aus Itabira genutzt werden, müssen mehr Original-Proben auf ihren Magnesium-Gehalt untersucht werden. Somit ist der Begriff „Santa Maria“ weder eine Varietät, noch eine nachweisbare Provenienz, sondern lediglich ein Handelsbegriff für tiefblaue Aquamarine.

Es könnten zwei Ursachen der Intensivierung der Blaufärbung durch Brennen von Beryll in Frage kommen:

Beim Erhitzen wird die gelbe Farbe (Cs-Li-Fe) eliminiert, die reduzierende Atmosphäre reduziert Kanal-Fe-Ionen und es resultiert eine intensivere Blaufärbung.

Beim Erhitzen von grünen (gelb + blau als Farbursache) Beryllen wird die Oxidationsstufe von oktaedrisch und tetraedrisch koordinierten sowie im Kanal befindlichen Fe-Atome unterschiedlich geändert. Dabei hängt es von der Menge der kompensierenden Alkali-Ionen ab. In diesem Fall kann eine Erhitzung (natürlich oder künstlich induziert) auch zu einer Intensivierung des blauen Farbeindrucks durch Reduzierung von Kanal-Fe und oktaedrisch koordiniertem (vormals dreiwertigen, „gelben“) Fe führen. Eine Untersuchung mehrerer Erhitzungsvorgänge mit Betrachtung des Alkaligehaltes (Na,Ca,Cs) im Kanal könnte in weiteren Untersuchungen näheren Aufschluss geben, inwieweit sich die Bande der im Kanal befindlichen Fe (820 nm-830nm) im Verhältnis zu den oktaedrisch koordinierten Fe-Banden (400-450nm) verändert.

In beiden Fällen ist die Beobachtung einiger Händler interessant, dass einige brasilianische Heliodore zu blau brennen sowie vormals farblose Berylle (Vietnam) ohne und mit vorgehender Bestrahlung (dann gelb) zu blau brennen.

Zudem bekräftigt sich die Annahme von Andersson (2013), dass die gelbe Farbe des Heliadors eine weitere, eisenunabhängige Ursache besitzt – ein Farbzentrum durch eine Cs-Li-Kopplung, welche durch die in Heliodoren gemessene Spurenelementchemie wahrscheinlich ist. Das Cs besitzt im TEM einen hohen Kontrast, kann aufgrund der geringen Menge und Auflösung im TEM jedoch nicht einwandfrei lokalisiert werden.

Abschließend wurden Einschlussmerkmale von Beryllen beschrieben, von denen keine Daten vorlagen. Besonderes Augenmerk lag auf gut auskristallisiertem Spodumen in dem Aquamarin aus den USA (Kalifornien, Abbildung 128), sowie auf den besonderen Formen der Fluidkanäle in Heliodor aus Madagaskar (Abbildung 121). Schwarzer Beryll aus Mosambik wurde in seinen Farbursachen (Magnetit-Dendriten, Abbildung 134) charakterisiert. Da Beryll weltweit vorkommt und zwar in frühen als auch späten Kristallisationsphasen, sind Einschlussuntersuchungen zukünftig unumgänglich, um größere petrologische Einheiten (Mosambik-Gürtel) zu verstehen. Zusammen mit der Spurenelementchemie bietet Beryll einen hohen Informationsgehalt, um auch lokale Petrologie in größeren Zusammenhängen zu betrachten („vom Großen ins Kleine und vice versa“).

Anhang: Geologischer Hintergrund

Da diese Arbeit den Fokus auf Beryll in Edelsteinqualität legt und besonders die Unterscheidung zwischen brasilianischen und afrikanischen Vorkommen beinhaltet, beschränkt sich der Verfasser auf die Beschreibung der Beryll-Vorkommen in Brasilien sowie Mosambik, Madagaskar, Namibia, Simbabwe, Sambia und Nigeria. Es werden die allgemeinen geologischen Zusammenhänge der Vorkommen in Vietnam, Afghanistan/Pakistan, Russland, USA und Indien erläutert, da Proben aus diesen Orten gemessen wurden. Kommerziell interessante Vorkommen von Beryllen, speziell Aquamarinen befinden sich weiterhin in der Ukraine, Myanmar und China (Altay Gebirge, Xinjiang Uygur, Sichuan, Guanxi und Yunnan) siehe (Liu & Shen, 2000; Liu et al., 2012 und Henn & Milisenda, 1997). In Europa liefern Portugal und Frankreich vermehrt mindere Qualitäten (Chauris et al., 1982; Chauris & Corre, 1978; Fontan & Fransolet, 1982). In schleifbarer Qualität aber geringer Menge findet sich Beryll in Finnland (Henn et al., 1994). Aus allen europäischen Ländern sind Beryllfunde bekannt, wenn auch nicht ausführlich gemmologisch beschrieben, da die Edelsteinqualität fehlt, z.B. in Novak et al. (2011). Ebenso wurden schleifwürdige Aquamarine aus Kanada beschrieben (Radcliffe & Campbell, 1965; Cerny & Simpson, 1977; Turner et al., 2007; Beal & Lentz, 2010 (B)), kanadische Smaragde in Groat et al. (2005) und schleifwürdige Goshenite aus Kanada in Brand et al. (2009). „Eurasische“ Aquamarine in Edelsteinqualität kommen aus Manisa, Türkei (Kati et al., 2012).

Brasilien und Westafrika

Der afrikanische und der südamerikanische Kontinent besitzen mehrere gleichartige geologische Strukturen, die aus Zeiten vor und während Rodinia (vor ca. 1,1 Mrd. Jahren die größte Landmasse) stammen. Dazu zählen ein geologisch ähnliches Kraton, das „Kongo/Sao Francisco-Kraton“, sowie ehemalige Terranes und Gürtel, die die geologisch ähnlichen südamerikanische Rio Plata und afrikanische Kalahari-Kratone repräsentieren. Sogar zu Zeiten des Superkontinentes Columbia waren diese partiellen Einheiten aneinander gekoppelt, wurden im Zuge des Driftes von Terranes aber mehrfach getrennt und erneut zusammengeführt.

Gemeinsame Grundgesteine

Im mittleren Präkambrium gab es ein großorogenes Event - sowohl die Gebiete des heutigen Brasilien als auch die Seite des heutigen Westafrika waren davon betroffen - welches in Afrika als eburnaisches und in Südamerika als transamazonisches Event bezeichnet wird (Torquato & Cordani, 1981). Es ist gekoppelt mit großen mobilen Gürteln, in denen sedimentär-vulkanische Komplexe von starker Regionalmetamorphose und wiederholenden granitischen Intrusionen vor 2100-1800 Ma geprägt wurden. Diese Pegmatite sind die ältesten auffindbaren in Afrika sowie Südamerika. Der (hier nicht näher untersuchte) Jequitinhonha Komplex besteht aus plattig angeordneten Kinzigiten, Gneisen und Migmatiten mit ändernden leukokraten und melanokraten Bändern, Quarziten und Kalksilikatfels (de Almeida & Litwinski, 1984). Die modellierten Alter der Paragneisse dieser Region wurden durch Sm-Nd-Datierung auf ca. 1730-1610 Ma errechnet (Celino et al., 2000). Die Vasa Barris Gruppe in Brasilien und die Ndjole Serie von Gabun sind geologisch ähnlich.

Sie gehören beide zum stabilen, archaischen Kongo/Sao-Francisco-Kraton, waren stabil während der Pan-Afrikanischen Orogenese und gehören somit zu den ältesten Gesteinen in Afrika und Brasilien.

Ein geologischer Zusammenhang zwischen Brasilien und Afrika ist der Ribeira-Gürtel (Mantiqueira Provinz) in Brasilien und der West-Kongo Gürtel in West Afrika. Entlang der atlantischen Küste Brasiliens und Afrikas existiert ein Terrane mit archaischen Gesteinen, die während der Panafrikanischen Orogenese verjüngt wurden (Torquato & Cordani, 1981). Von Gabun bis Angola erscheinen in dieser Einheit Gneisse und Granite. Dieser Gürtel ist in Brasilien bis zu 300 Kilometer breit und umfasst große Teile von Bahia, Minas Gerais, Espirito Santo und Rio de Janeiro. Auch hier liegen Gneisse, Migmatite und Granite vor, einige Granulite wurden ebenfalls beschrieben. In vielen Plätzen wurden darin panafrikanische Alter festgestellt. Im späten Präkambrium fanden im gesamten Ribeira-Gürtel Metamorphosen und Granitisierungen statt (Cordani et al., 1973 und Torquato & Amaral, 1973). Viele Granite und Migmatite entstanden in Kombination mit dieser Regionalmetamorphose, fast überall im amphibolitfaziellen Bereich. Auf beiden Kontinenten wurde für diese geologische Einheit ein Alter der letzten größeren Abkühlung von ca. 450 Ma bestimmt (K-Ar und Rb-Sr-Datierung an Glimmern) als die panafrikanische Orogenese endete (s.u).

Überprägung durch Pegmatite während der Panafrikanischen Orogenese

Die geochronologischen Arbeiten von Hurley et al. (1968) und Tugarinov (1967) stellen wichtige Ergebnisse über die nordbrasilianische Pegmatit-Provinz dar und setzten diese in Bezug zu afrikanischen Krustenteilen:

Das westafrikanische Kraton und südamerikanische Sao Luiz Kraton sind geologisch sehr ähnlich (de Almeida & Black 1968). Sie markieren heute Rio Grande do Norte und Paraiba im Nordosten von Brasilien, die sog. „Nordbrasilianische Pegmatit Provinz“. Auf beiden Kontinenten ist der Block durchsetzt mit paläozoischen Intrusiva. Die Borborema Provinz (Cairische Faltungsgürtel) von Nordost Brasilien und der Panafrikanische Gürtel von Nigeria und Kamerun sind strukturgeologisch identisch. In beiden Gebieten gab es Orogenesen während des späten Präkambriums mit granitischen Intrusiva verschiedener Art, sodass die älteren Gesteine „verjüngt“ wurden. De Brito Neves, B.B. (1975) beschreibt weitere Ähnlichkeiten, u.a. das Gebiet Rio Piranhas und auf afrikanischer Seite Nigeria mit beiderseits ähnlichem Grundgestein und Pegmatit-Alter von 650 Ma. De Almeida & Black (1968) beschrieben kohärente Störungszonen in Nordbrasilien (Sobral-Pedro II) und Westafrika. Große tektonische Strukturen von Nordost Brasilien, die Patos (Paraiba) Störung und Pernambuco Störung können bis nach Kamerun (Foumbam und Ngaourandere Störung) verfolgt werden.

Torquato & Cordiani (1981) beschreiben die geologischen Ähnlichkeiten von Brasilien und Westafrika anhand von gemeinsamen Großeinheiten, den Imataca- und Falawatra-Komplex in dem Land Guayana, den Paraguay-Araguaia- und den Rockelide-Faltungsgürtel, das Sao Luiz Gebiet und das West- Afrikanische Kraton. All diese Einheiten sind beiderseits des Atlantiks verfolgbar. Weiterhin ist der Ribeirische Faltungsgürtel in Brasilien mit dem Westkongo- und Damara- Gürtel in West- und Südafrika geologisch konsistent.

Im Rockelide-Faltungsgürtel (Westafrika) und Paraguay-Araguaia-Gürtel (Brasilien) gibt es metasedimentäre Gürtel von panafrikanischem Alter (spätpräkambrisch bis frühpaläozoisch), worin Phyllite, Quarzite, Itabirite und Metavulkanite liegen, die über einem von der panafrikanischen Orogenese „verjüngten“ Grundgestein aus liberischen und oder eburnäischen Gesteinen liegen. Innerhalb des Paraguay-Araguai-Gürtels liegen die lithostratigraphischen Einheiten der Tocantin-Gruppe (niedrig metamorph), diese sind ähnlich den Gesteinen der Rockelide River Serie mit einem Alter von 400 bis 700 Ma. Pedrosa-Soares et al. (2011) geben einen guten Überblick über die Pegmatite der einzelnen brasilianischen Provinzen (sog. G1-G5 Supersuites) und das Aracuai-Regime. Besonders interessant darin sind die Magma-Zusammensetzungen (S-Typ und I-Typ Unterscheidung). Der Aracuai Gürtel ist ein neoproterozoischer Faltungsgürtel, der teilweise das Sao Francisco Kraton umrundet und bei ca. 21°S den Atlantischen Gürtel schneidet. Die Hauptgürtel wurden durch die brasiliano-panafrikanische Orogenese in drei Pegmatitphasen (vor, gleichzeitig, danach) vor 450 bis 650 Ma während der Kollision zwischen dem Sao Francisco- und dem West Kongo-Kraton geformt. Die Tocantin-Gruppe ist ein Teil des Paraguay-Araguaia Gürtels (Torquato & Cordani, 1981 und Pedrosa-Soares et al., 2011).

Der Ribeirische Gürtel erstreckt sich bis Uruguay, stets parallel mit seinen Strukturen an der Atlantikküste entlang. In Afrika ist das geologische Pendant davon der Damara-Gürtel und folgt der Südwest-Küste Afrikas. Die afrikanische Damaragruppe und die brasilianische Acungui-Gruppe sind somit geochronologisch und petrologisch sehr ähnlich.

Weiter südlich davon folgt der Angola-Schild, 2000 Ma alt, auf brasilianischer Seite das Gebiet um den Ribeira Gürtel und die Paraiba-Formation.

Anhang: Geologischer Hintergrund

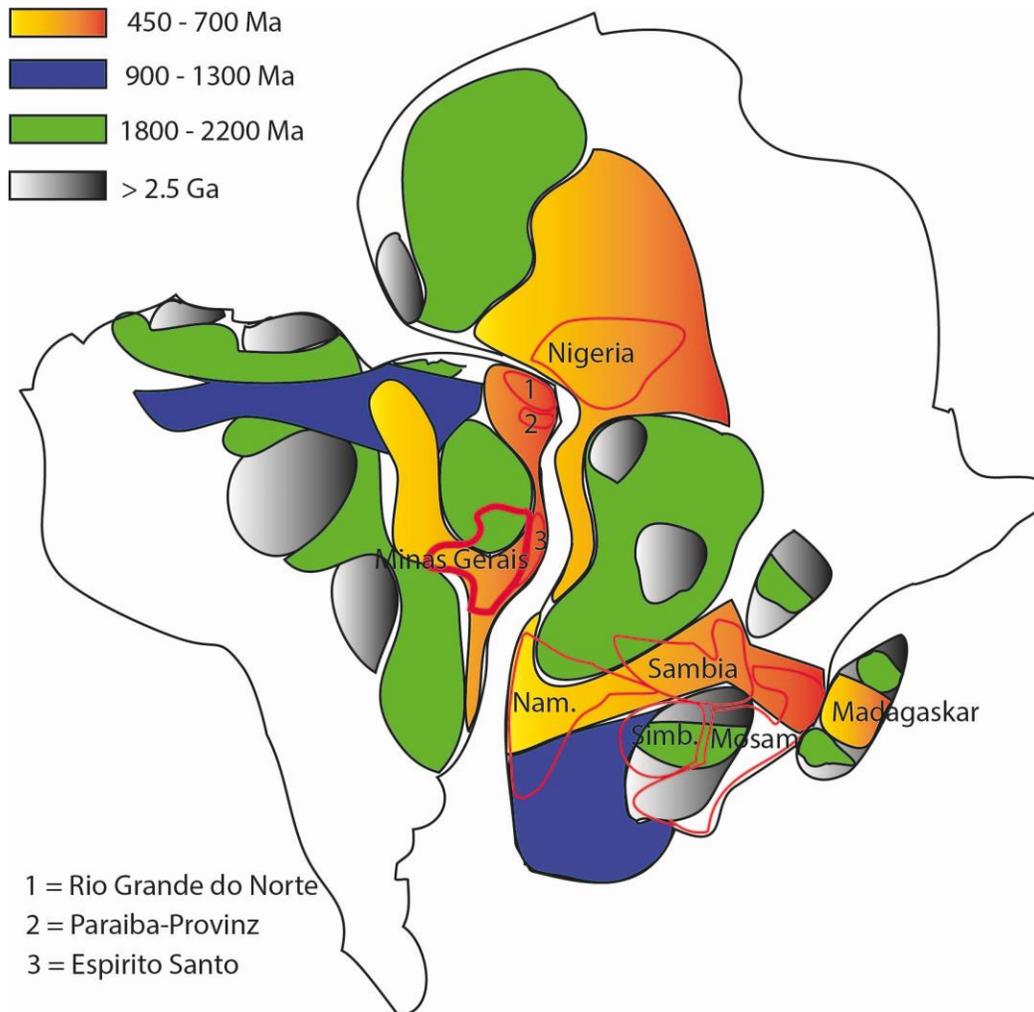


Abbildung 135: Schematischer geologischer Zusammenhang zwischen Brasilien und Afrika nach (Beurlen & Cassedanne, 1981; Leube, E., 1976 und Petrascheck & Pohl, 1982). In roten Grenzen markiert sind die Gebiete heutiger Beryll-Fundgebiete. Minas Gerais ist zur besseren Sichtbarkeit herausgehoben.

Brasilien

Brasilien gehört zu den zahlenmäßig größten Lieferanten an schleifwürdigen Beryllen in allen Varietäten (Henn & Milisenda, 2005). Cesar-Mendes et al. (2001) teilen die brasilianischen Pegmatite grob in drei Grundeinheiten ein: den Orientalischen, den Nordost-Pegmatit und den Meridional-Pegmatit. Die Orientalische Pegmatit Provinz (OPP) beinhaltet die Staaten Minas Gerais, Bahia, Espirito Santo. Die Nord-Ost-Pegmatit Provinz (NPP) beinhaltet die Bundesstaaten Ceara, Paraiba und Rio Grande do Norte. Der Meridional-Pegmatit beinhaltet aktuell wenig edelsteinführendes Material um Sao Paolo.

Die allgemeinen strukturellen Provinzen sind nach de Almeida et al. (1981) in zehn pegmatitische Hauptgebiete einteilbar, wovon für unsere Betrachtungen jene aus den „orientalischen“ und „nordöstlichen“ Provinzen die wichtigsten sind, da von deren Pegmatiten der Hauptteil der im Handel befindlichen Aquamarine kommt: die „Sao Francisco“ Provinz (z.T. staatl. Santa Maria), die Amazonas Provinz, Paraiba (in der Rio Grande do Norte)-Provinz, die Küstenprovinz und Kontinentrand-Lage (Espirito Santo), das Borborema-Massiv und das Mantiqueira-Massiv (z.T. Santa Maria), siehe Abbildung 135.

Orientalische Pegmatitprovinz Brasiliens:

In der OPP (Orientalische-Pegmatit-Provinz) sind mehr als 500 Einzel-Pegmatit-Zonen beschrieben, verteilt über ein Gebiet von ca. 800 x 150 km mit den Staaten Minas Gerais (westlich, am größten), Espirito Santo (südöstlich) und Bahia (nordöstlich), wovon Minas Gerais der gemmologisch bedeutendste ist. In der Nähe der Stadt Sao Jose da Safira liegen die Minen Morro do Cruzeiro und Chiar, nahe Coronel Murta liegt die Barra do Salinas Mine und nahe Conselheiro Pena liegen die Minen Itatiaia und Jonas. Berühmt für Aquamarine ist der Pegmatit nahe der Stadt Santa Maria do Itabira, sowie der in Espirito Santo („Pancas“) und Bahia („Medeiros Neto“).



Abbildung 136: Heliodor (rechts oben) und mit Eisenhydroxiden überzogene Bruchflächen von Quarz (oben links und unten, sog. „iron staining“) bilden fast den gleichen Farbton. Dieses Material wurde zusammen als Heliodor in einem Lot aus Sao Alto (südlich von Espirito Santo) angeboten.

Mehrere Gebirgsbildungen in der Zeit von 850 bis vor 550 Ma lieferten Pegmatite in der OPP (Oliveira et al., 1997 und Pedro-Soares et al., 2001). Die Mehrzahl der Pegmatite der OPP, oder in der Literatur auch als Eastern Brazilian Pegmatite Province benannt (EBPP), sind Granitintrusionen in den Brasiliano-Gürtel während des Zusammenfügens von Gondwana. Diese gehören sowohl dem S-Typ und I-Typ an und stellen durch Anatexis hervorgerufene Granitkörper dar (Pedrosa-Soares et al., 2011). Pegmatite in der Bahia Region können bis 2000 Ma alt sein (isotopische Reequilibration während der Brasiliano-Pan-Afrikanischen Orogenese) (Cordani & Sato, 1985). Zwei Hauptepisoden der Pegmatit-Platznahme können unterschieden werden: Eine prätektonische sowie eine syntektonische (bis vor 600 Ma) als auch eine posttektonische (560-480 Ma). Zwischen beiden gab es wohl 40 Ma lang eine tektonische Pause. Grundlagen bildeten K-Ar und Rb-Sr Mineraldatierung (Zirkon und Muskovit) sowie U-Pb-Datierung (Monazit), nach Oliveira et al. (1997) und Pedro-Soares et al. (2001).

Bekannte Abbaugebiete aus der Ostbrasilianischen Pegmatit-Provinz (OPP) sind:

Teofilo Otoni: Hier dominieren quarzarme Gneise, viele fluor- und borhaltige Silikate (Proctor, K., 1984). Topas wird hier nicht in Assoziation mit Beryll aufgefunden, wohingegen Schörl und Rauchquarz mit Beryllen in Pockets assoziiert ist. Das Gebiet wird zum Abbau von Columbit und Tantalit genutzt.

Tres Barras: Nahe dem Fluss Santa Cruz liegt das Dorf Catuji oder Catuji. Dies wurde früher „Tres barras“ genannt, dieser historische Begriff hat sich auf die dort gefundenen Aquamarine übertragen.

Das Jequitinhonha River Pegmatite Deposit wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Proctor, K. (1984) bestätigt in diesem Gebiet weniger Topase (F-ärmere-Schmelzen) und Berylle aus Pockets. Im westlichen Teil namens Maxixe, dem Piaui-Tal, wurden Berylle mit instabilen Farbzentren gefunden, siehe Kapitel „Farbursachen“.

Westlich davon, mittig im Norden von Minas Gerais liegt der *Aracuai River Pegmatite District*. Gebiete um die Städte Minas Novas, Malacacheta sind Primär- und Sekundärfundstellen für Berylle.

Staat Espirito Santo: Hier gibt es zahlreiche beryllführende Pegmatite. Darunter ist für schleifbare Aquamarine der Pegmatit von Mina de Sao Domingos, mit Topas als Hauptbegleitmineral, zu nennen (Proctor, K., 1984).

Minas Gerais wird hier näher betrachtet, da es das flächenmäßig größte Pegmatitgebiet der OPP ist:

Sinkankas, J., (1974) gibt in seiner Trilogie über brasilianische Berylle einen geologischen Überblick über Berylle aus Minas Gerais, Shigley & Kampf (1984) fassen Literatur darüber zusammen. Besonderes Augenmerk wurde den Aquamarin-Proben aus Minas Gerais gewidmet.

Bastos (1981) erwähnt über Minas Gerais:

„Es erscheint als ob nur die Inseln Ceylon und Madagaskar und vielleicht Burma solch eine Bandbreite von Edelsteinen besitzen. In dieser Gegend sind sowohl primäre als auch sekundäre Edelsteinlagerstätten vorhanden. Neunzig Prozent aller Edelsteine sind in Pegmatiten gefunden, und die größte Konzentration von Pegmatiten liegt in Minas Gerais und den umliegenden Bundesstaaten.“

Viana et al. (2003) liefern eine exzellente Übersicht über die Pegmatite von Minas Gerais. Das mittlere Alter der Pegmatite liegt bei 550 Ma. In der „Juiz de Fora (JF) – Region“ sind die Pegmatite 1000 bis 1100 Ma alt. Die berylltragenden Pegmatite sind posttektonisch intrudiert nach der Brasiliano-Orogenese.

Im Norden von Minas Gerais liegt posttektonischer, undifferenzierter Pegmatit vor, der keine Berylle trägt.



Abbildung 137: Ausschnitt aus Abbildung 135. Minas Gerais (rote Grenze), daneben Espirito Santo (blaue Grenze). Mit X markiert sind die Gebiete, aus denen für diese Arbeit brasilianisches Probenmaterial stammt. Nach Leube, E. (1976) und Petrascheck & Pohl (1982).

Der Nordosten von Minas Gerais und Südbahia besteht aus zwei Einheiten, dem Sao-Francisco-Kraton und dem Aracuai-Gürtel. Das Sao Francisco-Kraton ist ein archaischer Block in Ostbrasilien, welcher vor ca. 1700 -1800 Ma eine stabile Kruste hatte. Proctor, K. (1984) erklärt, die Pegmatite verlaufen in Richtung Nord-Süd und zeigen sich als „Inselberge“, Batholithe, welche z.T. stark erodiert sind und die Quelle der sekundär assoziierten Lagerstätten in Minas Gerais bilden. D.h. es ist kaum eine definierte chemische Provenienz-/Herkunftsanalyse möglich. Primäre Lagerstätten-Pegmatite in Minas Gerais sind um die 500 Ma alt, die angesprochenen zu Schmuckzwecken verarbeiteten Berylle formten sich meist in Pockets, selten hydrothermal in Gängen. Ein bekannter Pegmatit darin ist der von der Lagerstätte bei Itabira namens Santa Maria. Begleitminerale in den Pockets dieses Minengebietes sind Topas, Amazonit, Apatit, Wismutminerale, Columbit und Rosenquarz (Weiss et al., 2002). Ähnliches findet man im nahegelegenen Pegmatit von Brejauba, jedoch wird dort das meiste Material als von Itabira stammend angeboten. Die Lagerstätte Santa Maria de Itabira besitzt eine hohe Relevanz im Handel. Dies ist wichtig für die Begriffsbestimmung „Santa Maria“. Dieser beschreibt lediglich eine tiefblaue Farbe, unabhängig von Pleochroismus und Herkunft. Eine Zeit lang gab es den Begriff „Santa Maria Africana“, welcher für Aquamarine aus Mosambik mit ebendieser tiefblauen Farbe gebraucht wurde. Aufgrund fehlender Herkunftskarakteristika verzichteten die meisten gemmologischen Labore auf das Suffix „Africana“. Andere brasilianische Fundorte außerhalb von Santa Maria de Itabira liefern ebenfalls tiefblaue Farben, u.a. aus dem aktuell in Abbau befindlichen Gebiet um Tatu, sodass nicht einfach gesagt werden kann, dass aktuelles Material an tiefblauen Aquamarinen vollständig aus Afrika käme! Milisenda & Bank (2005) führten erste Untersuchungen an verschiedenen brasilianischen Aquamarinproben durch und unterschieden ausgewählte Proben intensiver Farbe anhand unterschiedlicher Einschlussbilder (Padre Paraiso im Vergleich zu Tatu) sowie der Lichtbrechung und Absorptionsspektren (Jakutinga im Vergleich zu Tatu).

Governador Valadarez (Minas Gerais, Südliche Pegmatitprovinz)

Biotit und Muskovit vom Ipe-Pegmatit, nahe Governador Valadares, wurden mithilfe der K/Ar Methode auf ein Alter von 575 Ma bestimmt (Viana et al., 2003). Die Abkühlungsrate lag im Schnitt bei 3.3°C / Jahr. Für andere Bereiche muss dies noch untersucht werden. Die Region um Governador Valadares besteht aus Gneissen, einer aufliegenden Schiefersequenz, Serizitquarz und intrudierten Granitoiden (Pedrosa-Soares & Wiedemann-Leonardos, 2000). Governador Valadares ist bekannt für Primär- und Sekundärfundstellen von Beryllen. Das Alter, durch die Rb-Sr-Methode bestimmt, liegt bei 560 Ma+/- 15 Ma (Da Silva Filho et al., 1997), mit der K-Ar-Methode datierte Alter reichen von 525 bis 670 Ma. Nalini-Junior et al. (2000) haben mit der U-PB Datierung ein Intrusionsalter um 600 Ma festgestellt. Der Metamorphosegrad dieser Gegend ist grünschiefer- bis amphibolitfaziell; lokal sedimentäre Turbidite sind ebenfalls auffindbar in diesem Gebiet (Pedreira et al., 1997). Die Sao Tomé Formation der Rio Doce Gruppe ist stark beryllhaltig, anzutreffende Gesteine sind Biotitgneiss, Quarzit, Turmalinite, Amphibolite, Graphitschiefer und Kalksilikatfelsen. Die Pegmatite in diesem Körper sind 650 Ma alt und begleiteten das sich zu dieser Zeit bildende Orogen. Nordöstlich von Governador Valadares liegt der Pegmatit von Aviao und Mocororo mit relevanten Aquamarinvorkommen. Darüber haben Viana et al. (2007) detaillierte petrologische Studien präsentiert. Zuerst evolvierte der Pegmatitkörper, dann wurde das Gestein überprägt durch mehrere hydrothermale Fluidsysteme.

Die wichtigste Entdeckung in diesem Pegmatitsystem war gesteinspurenchemisch: Kohärent mit Rb verhalten sich die Elemente Ga, Y, Nb, Sn, Zn, Na und Aluminium, sie reichern sich zu jüngeren Bereichen des Pegmatites an. Silizium und Titan reichern sich zu jüngeren Bereichen nicht an, Silikate und Ti-reiche Minerale fallen früher aus. Titan als immobiles Element kann aber je nach Schmelzzusammensetzung in der Konzentration stark variieren. Als messbare Elemente in höheren Konzentrationen sind hier Zink und Natrium zu nennen und eine Korrelation, bezogen auf den Fraktionierungsgrad sowie die Ausgangszusammensetzung des Pegmatits, scheint wahrscheinlich. Während der hydrothermalen Alteration der Pegmatite zeigen die gebildeten Gangfraktionierungen ebenso die oben beschriebene Korrelation.

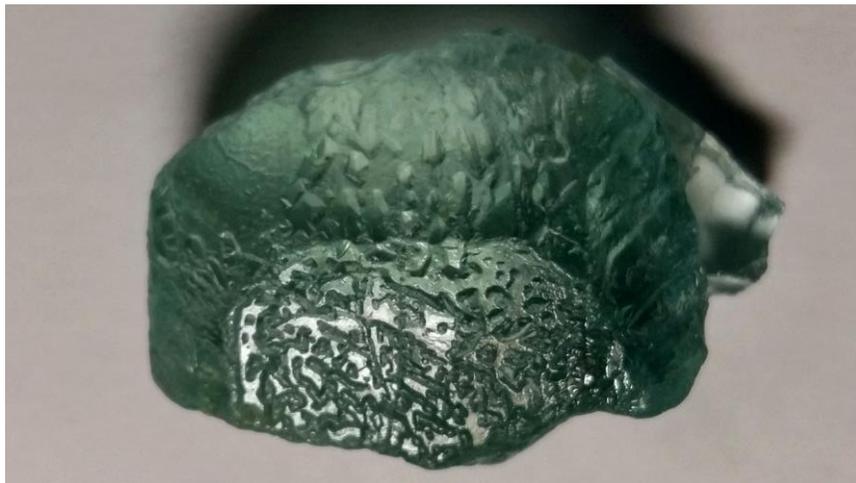


Abbildung 138: Aquamarin aus Governador Valadares mit Wachstumsätzungen (Material und Foto: R. Schulz-Güttler)

Nordbrasilianische Pegmatitprovinz:

Für den brasilianischen Nord-Ost-Pegmatit wurden mehr als 50 verschiedene Pegmatite beschrieben, welche in den Caririanischen Gürtel einbezogen sind. Dieser zieht sich in Brasilien von Nord nach Süd durch die Staaten Ceara, Rio Grande do Norte und Paraiba (Cesar-Mendes et al., 2001).



Abbildung 139: Lot von Beryllen verschiedener Varietäten aus Rio Grande do Norte (Material und Foto: R. Schulz-Güttler).

Weitere Pegmatitgebiete Brasiliens

Im Gegensatz zu den voran genannten Pegmatit-Provinzen ist die Meridional-Pegmatit-Provinz eher arm an schleifwürdigen Edelsteinen. Sie liegt als „Insel“ um Sao Paulo. Es ist ein wenig differenzierter und homogener Pegmatit-Körper, der arm an Selten-Erd-Elementen ist.

Zu dieser Arbeit:

Untersucht wurden Berylle aus Tatu (Minas Gerais), Novo Oriente De Minas (Minas Gerais), Ponte da Rail (Santa Maria, Minas Gerais), Espirito Santo, Santa Maria de Itabira (Minas Gerais), Rio Grande do Norte, Orejon, Jatoba (Santa Maria, Minas Gerais), Lerro de Paulo (Governador Valadares), Sao Jose de Safiras. Eine exakte Karte der Fundorte, von denen jede Probe kommt, ist nicht möglich. Es sei auf Abbildung 135 und Abbildung 137 verwiesen.

Siehe Kapitel „Probenmaterial“

Mosambik

Im Mosambik-Gürtel befinden sich hochmetamorphe Gneise, Granulite und Migmatite, welche während der „Lurischen Orogenese“ vor 1100-850 Ma und während des Panafrikanischen Zyklus (vor 550 bis 800 Ma), einhergehend mit magmatischen granitoiden Intrusiva überprägt wurden. Es gibt Hinweise auf Plutonismus und granulitfazielle Metamorphose vor 550-570 Ma bis in das Gebiet von Malawi hinein. Somit gibt es in Mosambik zwei relevante pegmatitische Hauptphasen für die Entstehung von Beryllen und anderen Edelsteinen. Beryll-liefernde Pegmatite liegen in zwei Regionen in Mosambik. Die erste ist Alto Ligonha, welche ca. 110 km SW von Nampula liegt. Darin gibt es wiederum zwei Pegmatit-Typen, einen stark verwitterten Columbit-führenden und einen granitischen Edelstein-führenden mit Beryll, Turmalin, Spodumen etc. Beide Pegmatite liegen im Präkambrischen Schild. Die dort gefundenen Berylle zeigen vielfältige Farben.

Der Pegmatit von Alto Ligonha liefert bis heute Berylle aller Farben (Henn & Bank, 1991) selten auch opake und schwarze (Weiss et al., 2002), von denen eine Probe in dieser Arbeit (vgl. auch Kapitel „Einschlussuntersuchungen“) auf seine Einschlüsse hin untersucht wird.

Die zweite große Pegmatitprovinz liegt westlich von Mosambik-Stadt im Monapo-Distrikt, wo granitische Pegmatite Beryll beinhalten, in direkter Amazonit-Feldspat-tragender Nachbarschaft (Henn & Bank, 1991). Henn & Bank (1992) beschreiben auch, dass Anfang der 60er Jahre primäre Lagerstätten bei Nampula-Monapo entdeckt wurden und die Fundstelle Mocuba begehrte Aquamarine in einer Farbsättigung ähnlich der von Santa Maria de Itabira lieferten.

Madagaskar

Dunkelblauer Beryll findet sich in Pegmatiten in Tsaramanga, Zentralmadagaskar. Das Grundgestein besteht aus gabbroiden Gesteinen mit Feldspat-reichen Pegmatit-Einschaltungen und großen Quarzgängen (Pezzotta, F., 2001). Geologisch gesehen ist das präkambrische Grundgestein Madagaskars ähnlich dem von Mosambik und Südindien (Isatelle, F., 2010). Kröner & Stern (2004) beschreiben dort Ortho- und Paragneise welche mit granitoiden Gesteinen archaischen bis paläoproterozoischen Alters das panafrikanische Terrane ergänzen (besonders Zentral- bis Südmadagaskar). Ein älteres Event (vor 610-660 Ma) wird als Teil der panafrikanischen Orogenese gesehen. Da verschiedene Störungszonen auf verschiedene Klein-Terranes und ehemalige geologische Gürtel (Kleinorogenesen) schließen lassen (u.a. der Betsimisaraka Gürtel), gibt es in Madagaskar eine große geologische Vielfalt. Es ist unklar, ob der jüngste Magmatismus (während der lokal genannten Kuunga Orogenese vor 530-570 Ma) syntektonischen Alters ist, denn Pegmatite verlaufen häufig entlang der jüngsten Gürtel. Nord- und Südmadagaskar sind durch die Ranotsara Störungzone getrennt, welche in Südindien weiterläuft. Pegmatite verlaufen von Tsaratanana bis Berere. Weiter südlich liegt ein edelsteinführender Pegmatit (Andriamena District). Ebenso nördlich jenes Gürtels, bei Antsahalava und im Gebiet Antsirabe bis nach Betsiriry, wurden vielfarbige Berylle entdeckt. Im Sahatany-Tal, Tsilaisina und im Analalava Pegmatit-Gebiet („Itongafeno“) werden besonders intensiv gefärbte Aquamarine gefördert, ebenso im Pegmatitgebiet von Ambositra (südlich von Antsirabe). Ca. 120 km westlich von Ambositra liegen beryllführende Pegmatite und ebenso

bei Ampandramaika und Malakialina (Weiss et al., 2002). Bei Ampangabe sollen Vorkommen dunkelgrüner und opaker Berylle liegen (Brandt & Hattori, 1965). Dunkelblauer Aquamarin wird aus einem Pegmatit bei Tsaramanga, Zentralmadagaskar im Betafo-Distrikt gefördert. Das Gebiet besteht aus gabbroiden Gesteinen, welche durch Feldspat-reiche Pegmatite und Quarzgänge durchbrochen sind. Zwei Arten von Pegmatiten finden sich dort (Muskovit-reiche und Biotit-Phlogopit-reiche). Nur in den Muskovit-reichen Pegmatiten finden sich die Aquamarine von Santa-Maria ähnlicher Farbe (Isatelle, F., 2010). Es wird über Heliodor in guter Farbe aus Madagaskar berichtet (Pers. Komm. Achim Grimm) und ein Probenstück wird in dieser Arbeit untersucht.

Sambia

Kamona, A. (1994) beschreibt den Mosambik-Gürtel in Ostsambia als Teil der Malawi-Provinz, welche in etwa von drei Seiten durch Riftzonen des Luangwa und Zambezi Tales sowie des Malawi-Sees eingegrenzt ist. Der Irumide-Faltungsgürtel liegt im Nordwesten und im Süden der Zambezi-Gürtel. Generell sind die Granite und Gneise des Grundgesteins 2050 bis 2680 Millionen Jahre alt, die teilweise erodierten Metakarbonate, Schiefer, Quarzite und Metavulkanite der Muva-Gruppe sind jünger, bis 1355 Millionen Jahre alt. Darüber lagert sich die Katanga Gruppe (656-1350 Mio. Jahre alt), in deren Formationen (Post-Muva) Gabbros und Pegmatite eingeschlossen sind, letztere edelsteinführend. In den Gebieten um Lundazi und Nyimba werden die Pegmatite nach Turmalinen und Beryllen sowie anderen Edelsteinen abgebaut. Reeve, W. (1962) beschreibt, dass die edelsteinführenden Pegmatite in Paragneisse und Schiefer des Grundgesteins sowie in Teile der Muva-Gruppe während der panafrikanischen Orogenese eingedrungen sind (vor ca. 600 Mio. Jahren). Diese Pegmatite führen Quarze, Feldspate, Muskovite und als Akzessorien Turmaline und Aquamarine sowie weitere Edelsteine. Die Vorkommen bei Nyimba, Aries, Lumimba und Somerly sind z.T. erschöpft, weitere werden aktuell exploriert. Gerade kleine Minen könnten durch moderne Abbaumethoden erweitert werden. Industriemineralien wie Lepidolit, Columbit, Samarskit, Torbernit und Rutherfordit werden ebenfalls in diesen Pegmatiten abgebaut für die Elemente Nb, Ta, Li, Cs, Y, La und Uran.

Milisenda et al. (1999) erläutern, dass die Edelsteinvorkommen Sambias und des ostafrikanischen Edelsteingürtels an wenige Gesteinsformationen mit bestimmtem geologischen Alter und Zahl von Orogenesen, Metamorphosen und thermalen Fluidereignissen gebunden sind: Das Grundgebirge Sambias umfasst aufgearbeitete Gesteine des Archaikums, Paragneisformationen des Proterozoikums, Schiefer und Gneise, welche mit der Piriwiri Gruppe in NW-Simbabwe korreliert werden können. Letztere sind ca. 1900-2300 Ma alt (Taupitz, K., 1978). Diese Formation enthält eine 10-100 m dicke Zone mit Amphiboliten, Turmaliniten und Turmalinquarziten, welche Li, B, Zn, Be liefern. In dieser Zone finden sich die wichtigsten Aquamarin-Pegmatite des Landes. Der Pegmatit ist durch bimodalen Magmatismus gekennzeichnet und Be, B und Salzverbindungen wurden in evaporitischen Seen zur Ausscheidung gebracht. Das Grundgebirge wurde von einer mehrphasigen starken Orogenese (Ubendische-/Tumbide-/Kibaran-Orogenese in Sambia, Rusizian-Kibalian-Orogenese im Kongo, Magondi-Orogenese in Simbabwe, Eburnäische Orogenese im internationalen Sprachgebrauch) vor etwa 1850-2100 Ma durch magmatische Intrusionen alteriert. Erze wurden anschließend aus diesen Pegmatiten mobilisiert.

Die „Muva-Supergroup“ überlagert das Grundgestein und wird dem mittleren, jüngeren Proterozoikum (vor 1400-1800 Ma) zugerechnet. Die Irumide-Orogenese folgte und führte mancherorts fast zur Abtragung des Deckgebirges. Die „Katanga Supergroup“ ist nach Drysdall et al. (1972) ca. 600-1300 Ma alt und enthält wichtige Cu- und Co-Lagerstätten. Diese Katanga-Gruppe wurde, beginnend vor 900 Ma, verfaltet und metamorphisiert durch mehrere orogene Zyklen (wie die sog. „Lusaka“, „Lomanian“, „Mozambician“-Zyklen). Diese Phase bildet die Hauptdeformation in Mosamik und Sambia. Damit verbunden sind Granitintrusionen und Mobilisierungen von Pegmatiten im Grundgebirge. Aber die Phase der edelsteinwürdigen Mineralgenese kam erst mit der Panafrikanischen Orogenese, welche sich in diesem Gebiet als kräftige thermale Fluidaktivität mit synmetamorphen Granitintrusionen äußerte. Mehrere Phasen, ein geringerer Metamorphosegrad zum Ende hin mit starker hydrothermaler Aktivität zeichnete diese Platznahme aus. Die Berylle bildeten sich in den Kernzonen aderähnlicher Pegmatitaufläufere, konnten daher vielfach größer auskristallisieren und zwar in Pockets, welche vom Hauptpegmatit „abgesetzt“ sind (Milisenda et al., 1999). Morganite werden nahe den Kernquarzen in dem jüngeren Grundgebirge gefördert, Aquamarine in der Nähe der Kupfergürtel der Katanga-Supergroup. Somit sind die Grundgebirge der Sambia-Pegmatite zwar älter, jedoch die Edelsteine nicht notwendigerweise aus älteren Pegmatiten generiert. Jedweder Stoffaustausch könnte einen anderen chemischen Fingerprint hinterlassen haben. Weitere Lagerstätten sind nahe Chama, Lundazi, Luangwa, Chipata in der Ostprovinz und sich fortsetzend bis Malawi (Patney & Tether, 1988). Hunderte Pegmatite von metermächtigen Kernzonen mit Aquamarin und Turmalin werden darin vermutet. Milisenda et al. (2000) beschreiben sambische Minengebiete: das Jagoda-, Hofmeyer-, Kapingkesa- und das Lundazu-Chama-Minenrevier. Die edelsteinführenden Gesteine des Jagoda Reviers im ostafrikanischen Pegmatitgürtel gehören zur Mkushi-Gneissformation (Mapani, B., 1992). Quarz-Feldspat-Gneise, Schiefer mit Biotit und Muskovit sind die vorrangigen Gesteine. Ein hornblendereicher Metavulkanit vertritt eine mineralisierte Zone im jüngeren Grundgebirge und ist Wirtsgestein der edelsteinführenden Pegmatite mit Beryll. Nach Kamona, A. (1994) zeichnen hohe Elementgehalte von Nb, Ta, Li, Cs, Y, La und U die Beryllführenden Pegmatite in Sambia aus. Dort werden ebenfalls Lepidolit, Columbit, Samarskit, Torbernit und Rutherfordit abgebaut. Insgesamt existieren in dem Gebiet Sambia hohe Sulfidkonzentrationen, Kupfer-, Gold-, Graphit- und Zink-Vorkommen.

Namibia

Schleifwürdige Aquamarinkristalle kamen in den letzten Jahren vermehrt aus dem Erongo-Massiv. Nahe der Farm Bergsig soll das Hauptabbaugebiet liegen (Weiss et al., 2002). Drei orogene Gürtel sind edelsteinführend: der intrakontinentale Damara-Gürtel, der Kaoko-Gürtel und der Gariiep-Gürtel (Porada, H., 1979; Miller, R., 1983 und Prave, A., 1996). Diese Gürtel können ein Kollisionsdreieck gebildet haben (Coward, M., 1981 & 1983; Miller, R., 1983 und Franz et al., 1999). Der intrakontinentale Damara Gürtel und die küstennahen Kaoko- und Gariiep Gürtel wurden während der Kollision der Angola-/Congo- und Kalahari Kratone in Afrika mit dem Rio de la Plata-Kraton in Südamerika geformt. Der Damara Gürtel bildete sich während des Neoproterozoikums und frühen Paläozoikums durch die Schließung des Damara-Ozeans und einhergehende Kollisionen der Angola-Kongo und Kalahari Paläokontinente (Nascimento et al., 2016).

Das Erongo-Massiv, der Brandberg sowie die kleine Spitzkoppe gehören zu den „Damaraland-Komplexen“, welche nach der gleichnamigen Orogenese vor ca. 170 bis 120 Ma und daher „post- oder anorogen“ entstanden sind. Die Bereiche stellen spätjurassische vulkano-plutonische Strukturen aus mafischen Lagen und subvulkanischen Intrusivgesteinen dar (Jahn et al., 2016). Im Bereich um Omaruru liegen zahlreiche Aquamarinminen, ebenso bei Kranzberg, der Farm Etamba sowie Neu Schwaben, Riksburg und Dobbelsberg. Vergesellschaftet mit den Berylliummineralen Bertrandit und Phenakit finden sich besonders Aquamarin und Heliodor im Vorkommen des kleinen Spitzkoppe sowie im Pegmatit von Rössing (Weiss et al., 2002). Die Miarolen des Erongo wurden während und nach ihrer Bildung durch B-, Be- und F-haltige Gase metamorphisiert und in Schörl, Beryll, Fluorit und Topas sowie Li-haltigen Muskovit umgewandelt.

Nigeria

Nach Godenough, K.M. (2014) liegt Nigeria im Panafrikanischen Gürtel, welcher sich bis in die Borborema Provinz erstreckt. Darin liegen granitische Plutone, die in zwei Gruppen eingeteilt werden: Peralumische Biotit-Muscovit Granite, welche stärkere tektonische Deformationen mitgemacht haben sowie eine undeformierte Gruppe von metalumischen Hornblende-Graniten. Die älteste magmatische Phase während der Orogenese ist 790-760 Ma alt (Kontinentverschiebung, Subduktion), die jüngste ist um 590 Ma alt (post-orogene Extension mit intervallartiger magmatischer Intrusion). Die Phase mit Pegmatiten, die 600-650 Ma alt ist, kam durch Krustenaufschmelzungen zustande. Abaa, S. (1991) beschreibt, dass Berylle in Edelsteinqualität in den Pegmatit-Pockets der erwähnten Pegmatite hydrothermal abgelagert wurden. Die Fluide waren reich an Na, K, Zr, F und Seltenerdelementen. Calcium und Aluminium wurden während der Kristallisation abgereichert. Orthoklas alterierte zu Serizit, Quarz, Beryl und Kaolinit.

Simbabwe

Berylle werden im Pegmatit der Queen Anne Mine im Urungwe District sowie im Pegmatitfeld von Bikita, östlich von Fort Victoria gefunden (Weiss et al., 2002). Der Verfasser dieser Arbeit hat in seinen Untersuchungen besonders feine Ware aus Simbabwe zur Verfügung gestellt bekommen. Die Farbintensitäten der Varietäten Heliodor und grüner Beryll aus Simbabwe sind besonders hoch!



Abbildung 140: Heliodore (links) und Aquamarine (rechts) aus Simbabwe (BB 4cm)

Vietnam

Kommerziell wichtige Vorkommen von Aquamarinen und Beryllen insgesamt befinden sich in den granitischen Pegmatiten und assoziierten sekundären Lagerstätten im Thuong Xuan Distrikt in der Thanh Hoa Provinz (Huong et al. 2011). Die The Thuong Xuan Aquamarin-Lagerstätte liegt ca. 70 km westlich der kommunalen Hauptstadt Thanh Hoa City, der naheliegende Que Phong Distrikt in der Nghe An Provinz wird ebenfalls auf Aquamarin abgebaut und zwar aus sekundären Seifenlagerstätten. Die Region um The Thuong Xuan wird von nordwest-streifenden Störungen durchzogen. Die Aquamarine befinden sich in Pegmatiten, die hauptsächlich in dem Ban Chieng und Ban Muong Granit Komplex mit einer Gesamtfläche von über 100 km² liegen. Die Pegmatite formen Linsen und Gangsysteme und bestehen hauptsächlich aus Quarz, Kali-Feldspat, Plagioklas, Muskovit und Biotit. In miarolitischen „Pockets“, ehemaligen Gashohlräumen, finden sich außer Aquamarinen auch Topase, Turmaline, Fluorite, selten Zirkone. Topas und Aquamarin werden hier nicht in den gleichen Pegmatit-Hohlräumen gefunden. Sekundäre Vorkommen sind in Ban Pang, Lang Ben, Non Na Ca und Ban Tuc; Primärgestein ist der Ban Chieng Granit (Weiss et al., 2002). Laurs B. (2010) beschreibt Aquamarine und Heliodore aus Vietnam und Kambodscha. Erstere werden in der Provinz Than Hoa (Thuong Xuan Distrikt) und Nghe An-Provinz (Que Phong Distrikt) gemint. Aus Thanh Hoa sind sie in verwitterten Pegmatiten mit Rauchquarz bekannt und zahlenmäßig der Menge aus Nghe An überlegen, im letzteren Gebiet ist ihr Blau intensiver. Heliodore aus Kambodscha werden auf vietnamesischen Märkten vertrieben und, wenn man den lokalen Händlern glauben kann, sind es bestrahlte, ehemals farblos-blaue Berylle (Cerny, P., 1968 (A) & 1975).

Indien

Die bekanntesten Beryll-Vorkommen Indiens liegen in Orissa. Eine davon sind die Badmal-Minen mit Beryllen in den Farben gelb, grün und blau (Mathew et al., 1997).

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Die Kristallstruktur von Beryll, betrachtet parallel der C-Achse. Aus Arivazhagan et al. (2016) und Gatta et al. (2006). Der Beryll besitzt kanalartig angeordnete SiO_4 -Tetraeder-Ringe. Erkennbar sind in Grün die AlO_6 -Oktaeder, die BeO_4 -Tetraeder in Hellblau, die SiO_4 -Tetraeder (ringaufbauend) in Blau sowie die rot markierten Sauerstoffe.	7
Abbildung 2: Kanalstruktur im Beryll, betrachtet in senkrechter Blickrichtung zur C-Achse. Erkennbar sind die Wasserstoff-, Kohlenstoff-, Alkalien- und Sauerstoff (Ox)-Atome sowie die beiden erwähnten Typen des Wassers. Nach Fukuda & Shinoda (2008).	15
Abbildung 3: Mögliche Schwingungen des Wassermoleküls im Beryll-Kanal (Fukuda & Shinoda, 2008). Darunter als parallele Striche markiert: Dipolmomentänderung entlang der C-Achse. Als umgedrehtes T markiert: Dipolmomentänderung senkrecht der C-Achse im Beryll.	16
Abbildung 4: Eine Darstellung der Konzentration von Be in Granitischen Schmelzen (Ordinate) wenn 6 ppm Be als Startkonzentration vorhanden ist und eine Fraktionierung stattfindet. Bei einer 75%igen Kristallisation bleiben in pegmatitischer Schmelze 36 ppm Be übrig, welche zur Bildung von Beryll notwendig sind. Nach London, D. (2015)	19
Abbildung 5: Löslichkeits-Sättigungs-Kurven für Beryll in pegmatitformenden Schmelzen aus Sicht unterschiedlicher chemischer Ausgangszusammensetzung und Temperatur. Die Daten sind aus Evensen et al. (1999) zwischen 600 und 800 Grad Celsius bei 200 MPa H_2O entnommen. Die Grafik interpoliert zu niedrigeren Temperaturen bei drei verschiedenen Startzusammensetzungen - Metalumisch, Peralumisch, Macusani Obsidian (welcher Li-reichen SEE-Pegmatiten ähnlich ist). Die Soliduskurve von Granit ist die orange Linie, somit ist die ungefähre Temperatur-Weite, bei der Pegmatite kristallisieren, erkennbar. In peralumischen Schmelzen werden demnach Beryll „schneller“ gebildet. Nach London, D. (2015).....	20
Abbildung 6: Vereinfachte Beschreibung der schrittweisen Bildung von Beryll in einem Granit-Pegmatit-System (rote Tönung). Dieses Mal aus Sicht „der Schmelze“: Eine Schmelze intrudiert in kälteres Nebengestein, kühlt ab, Beryllium wird in auskristallisierende Minerale inkorporiert, Be-Gehalt der Schmelze nimmt ab. Dies geschieht, bis bei einer Solidustemperatur, abhängig vom Be-Gehalt, in der Restschmelze das Mineral Beryll gebildet wird. Nach London, D. (2015).....	21
Abbildung 7: Phasengleichgewicht im System $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 (+\text{H}_2\text{O})$ bei 685-850°C und 200 MPa. Burt, D. (1978) und Barton, M. (1986) erstellten die thermodynamischen Zusammenhänge der Minerale. Nach Evensen et al. (1999).	21
Abbildung 8: Grafiken aus Cerny & Hawthorne (1976) und darin ersichtlicher Literatur. Ersichtlich ist die Korrelation von Natrium gegen den Wassergehalt (links) sowie der Alkaliengehalt gegen den Wassergehalt (rechts). Die Grafiken zeigen eine positive Tendenz, die aufgetragenen Punkte markieren unterschiedliche Proben nicht dokumentierter Provenienzen. Auch die Arbeiten von Aurisicchio et al. (1994) und Viana et al. (2002 (B)) waren Pioniermessungen, welche positive Korrelationen von Alkaligehalt, Lichtbrechung und relativem Typ-II-Wassergehalt erbrachten.	22
Abbildung 9: Grafiken aus Novak et al. (2011). Dargestellt sind die Verhältnisse von zweiwertigen und dreiwertigen Elementen pro Formeleinheit der jeweiligen Probe als Punkte, Dreiecke und Vierecke in den 2-D-Plots. Als Gesamtergebnis lässt sich ableiten, dass bei insgesamt drei Entnahmestellen (unterteilt in helle Dreiecke, dunkle Kreise, graue Vierecke) eine Unterteilung verschiedener Beryll je nach ihrer	

Entnahmestelle durch o.g. Plots, besonders durch Na/Fe möglich ist. Zu bedenken ist hierbei, dass alle Proben aus Skaly/Rymarov, Tschechien, kommen.	23
Abbildung 10: Absorptionsspektrum aus Wood & Nassau (1968). Darin werden die typischen Absorptionen des Berylls über einen größeren energetischen Bereich, vom sichtbaren bis knapp an den fernen Infrarot-Bereich, dargestellt. Eine erweiterte Spektren -Auswertung, auf die sich Schwingungszuordnungen stützen, wurde von Lodzinski et al. (2005) vorgenommen. Eine grundlegende Betrachtung der Grundsicherungen und dazugehörige Faktorgruppenanalyse wurde von Hofmeister et al. (1987) erarbeitet.	24
Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines 2-Kreis-Goniometers mit Strahlengang und Komponenten von A-H (s. S. 69))	35
Abbildung 12: Natriumgehalte aller gemessenen Beryllproben dieser Arbeit gegen ihre ordentlichen Lichtbrechungswerte (n_o , blau) und außerordentlichen Lichtbrechungswerte (n_e , rot) aufgetragen zeigen eine positive Korrelation. Der Unterschied liegt in der unterschiedlich großen Streubreite von ordentlichem und außerordentlichem Lichtbrechungswert. Bei gleich hohem Na-Gehalt, welches repräsentativ ist für die Alkalien im Kanal, kann der ordentliche Lichtbrechungswert stärker schwanken. Chemische Daten siehe Kapitel „Spurenelementanalytik mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)“.	41
Abbildung 13: Ionengehalte (siehe Beschreibung in der Abbildung) aller Beryllproben gegen ihre ordentlichen Lichtbrechungswerte (n_o) und außerordentlichen Lichtbrechungswerte (n_e) aufgetragen zeigen für die Kanal-Ionen (blaue und gelbe Punkte) eine positive Korrelation. Einzelne Kanal-Ionen (wie z.B. Gallium) zeigen „nur“ eine statistisch verteilte Streuung mit Ausnahme des in den Proben mengenmäßig dominierenden Natriums. Die roten und grünen Punkte zeigen keine positive Korrelation, somit keinen Einfluss von oktaedrisch ersetzenden Ionen auf die absoluten Werte der Lichtbrechung. Chemische Daten siehe Kapitel „Spurenelementanalytik mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)“.	42
Abbildung 14: : Aufstellung der Doppelbrechung gegen den Gehalt der Ionen im Kanal (blaue Punkte) als auch gegen Eisen und Zink (rote Punkte). Balken markieren Fe+Zn und Kanal-Ionengehalt innerhalb einer jeweils ausgewählten Probe. Die drei Farben werden nur zur besseren optischen Unterscheidung genutzt. Die chemischen Daten aller Proben sind zu finden in Kapitel „Spurenelementanalytik mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)“.	43
Abbildung 15: Korrelation des Gehaltes von Kanal-Ionen mit Ionen in potentiell oktaedrischer wie auch tetraedrischer Koordination (Fe+Zn) von allen untersuchten Beryllproben. Erkennbar ist kein eindeutig korrelierendes Verhalten. Die Ausreißer oben rechts sowie im mittleren Bereich der Grafik besitzen überdurchschnittlich hohe Werte an Cs. Chemische Daten siehe Kapitel „Spurenelementanalytik mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)“. Eine Auftragung von Fe + Zn gegen Li zeigt keine nennenswerte Änderung der Korrelationsqualität, siehe Abbildung 26, was aufzeigt, dass Lithium ein passender quantitativer Indikator für Alkalien sein könnte. Eine positive Korrelation wird in Tabelle 33 bestätigt.....	44
Abbildung 16: Im Vorgriff auf das spätere Kapitel „Spurenelementanalytik mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS)“ ist hier ein „Dichte – Spurenelement“ – Diagramm aufgelistet, welches erwartungsgemäß eine gute Korrelation zwischen der gemessenen Dichte und dem Gehalt an schwereren Elementen in den schleifwürdigen Beryllproben aufzeigt. Die Korrelation der Dichte mit leichten Elementen ist erwartungsgemäß schlechter.....	45

Abbildung 17: Auftragung der ordentlichen und außerordentlichen Lichtbrechungsindizes gegen das spezifische Gewicht. Erkennbar ist, dass höheres spezifisches Gewicht niedrigere Lichtbrechungswerte ausschließt. Es existiert eine starke Streuung um die Regressionsgerade (Pfeil).	46
Abbildung 18: Korrelationsmatrix (KNIME) von Beryllen (60 Proben, 600 Messpunkte): Ersichtlich gute Korrelation zwischen den Kanal-Ionen und interessanterweise zwischen Sc/Li, Cs/Li sowie stark zwischen K/Rb, Al/Mg, Na/Li, Cs/Rb, K/Na. Silizium wird nicht betrachtet, da es interner Standard ist und somit eine Korrelation nicht reproduzierbar ist. Korrelationen im Mineralchemismus zeichnen u.U. Korrelationen im Gesteinschemismus wie K/Rb- und K/Na-Verhältnisse nach.	58
Abbildung 19: : Korrelationsmatrix (KNIME) von Aquamarinen (37 Proben, 370 Messpunkte): Ersichtlich gute Korrelation zwischen den Kanal-Ionen und interessanterweise zwischen Sc/Li, Cs/Li sowie stark zwischen K/Rb, Al/Mg, Na/Li, Cs/Rb, K/Na, Zn/Na, Zn/Li, Mg/Na. Silizium wird nicht berücksichtigt, da es interner Standard ist und somit eine Korrelation nicht reproduzierbar ist. Im Vergleich dieser Korrelation der Aquamarine gegenüber der allgemeinen Korrelation (alle Varietäten, siehe oben) ist eine intensivere Korrelation zwischen Zink, Rubidium und Natrium sichtbar.....	58
Abbildung 20: : Korrelationsmatrix (KNIME) von Heliodoren (8 Stück, jeweils 10 Messpunkte): Erkennbar positive Korrelationen bei Lithium/Natrium, sowie Cäsium, Gallium und Rubidium untereinander. Interessanterweise korreliert von den genannten dreien (Rb, Cs, Ga) nur das Rb stark mit Kalium positiv, die anderen beiden schwach positiv. Negative Korrelationen bei Na/Ti sowie bei Al/Mg. Si als interner Standard wird nicht betrachtet.	59
Abbildung 21: Korrelationsmatrix (KNIME) von Morganiten (5 Stück, jeweils 10 Messpunkte): Zu erkennen sind negative Korrelationen des Elementes Cäsium gegen Gallium sowie positive Korrelationen Cäsium gegen Lithium. Silizium als interner Standard wird nicht betrachtet. Eine weitere positive Korrelation besteht zwischen Magnesium und Calcium. Die intensiven Farben der Grafik symbolisieren eine recht gute Korrelation. Dies ist zwar einmal den wenigen Proben insgesamt geschuldet, jedoch ist die hohe Messpunktzahl ausgleichend, wenn es um eine Betrachtung der Probe intern geht.	59
Abbildung 22: Bestrahlte Heliodore aus Pakistan, Probe z16 entnommen aus linkem Stück.	60
Abbildung 23: Aquamarine aus Pakistan, rechts Probe 6a	61
Abbildung 24: Chemische Zonierungsmessung an dem Aquamarin 7b, Namibia, von innen (Punkt 1) nach außen (Punkt 10). Dies ist eine repräsentative Messung, welche darstellt, dass Natrium (rote Linie) nach außen hin (nach rechts hin, Punkte 1 bis 10) abgereichert wird - genauso wie Lithium (dunkelblaue Linie), nur verhältnismäßig schneller. Cs (hellblaue Linie) steigt von innen nach außen.	64
Abbildung 25: Drei Proben (Aquamarine 3a, 7b, 9b, Mosambik und Namibia) und ihre chemische Zonierung von innen nach außen, entsprechend von links nach rechts wandernd (10 Messpunkte gesamt). Na und Cs wurden in ihrer Konzentration zur besseren Übersicht normiert. Na und Cs wurden zur besseren Darstellung in der Graphik qualitativ angepasst.....	64
Abbildung 26: Gemittelte chemische Konzentration von Kalium gegen Rubidium in allen gemessenen Beryllen mit jeweils zehn Messpunkten. Erkennbar ist, dass eine positive Korrelation vorherrscht, wie von Ahrens et al. (1952) für Gesteine beschrieben. Die rot herausgehobenen Messpunkte sind Aquamarine, alle blauen Punkte sind andere Varietäten.	65
Abbildung 27: Spurenchemische Werte (in ppm) von Eisen und Zink gegen Lithium von allen 60 Proben aufgetragen. Alle Aquamarine plotten im Bereich unter 2000 ppm Li, jedoch mit Ausnahme von zwei leicht blauen Proben (USA und Äthiopien), diese besitzen nahezu 4000 ppm. Siehe dazu Abbildung 19. 66	66

Abbildung 28: Heliodore verschiedener Vorkommen – die bestrahlte Probe z16 hat ein höheres Alkali/Fe-Verhältnis.	67
Abbildung 29: Auftragung der Achsenlänge (a_0 , äquivalent b_0) gegen alle Alkalien, Eisen sowie Cs und Li von Heliodoren. Im blau umrandeten Bereich ist der Datensatz eines untersuchten Aquamarins (Probe 5b) hervorgehoben. Erkennbar ist keine Korrelation der Heliodore untereinander, wie von früheren Autoren de Almeida et al (1973) bei Aquamarinen postuliert. Die vier Ausreißer-Werte im oberen Bereich (hohe ppm-Gehalte an Alkalien sowie Cs+Li) gehören zu dem bestrahlten Heliodor (Probe z16).....	69
Abbildung 30: UV-VIS-Spektren der untersuchten Aquamarine (ϵ -Spektrum). Es sei auf Tabelle 4 verwiesen (Farbursachen der Berylle). Das Minimum zwischen 400 und 500 nm bedingt hier die blaue Farbe. Im Vergleich mit dem π -Spektrum ist das Blau in dieser Richtung „intensiver“	72
Abbildung 31: UV-VIS-Spektren der untersuchten Aquamarine (π -Spektrum). Es sei auf Tabelle 4 verwiesen. Erkennbar ist das Minimum hier breiter als im ϵ -Spektrum. Daher ist in dieser Richtung die blaue Farbe nicht intensiv ausgeprägt und besitzt häufig einen Stich von Gelb oder Grün.	73
Abbildung 32: Gefittete Absorptionen der UV-VIS-Spektren der obigen Aquamarine, ϵ -Spektrum. Zur besseren Darstellung sind jene Bereiche markiert, welche im Fortlauf sowie im Kapitel „Korrelationsbetrachtung der Spurenelementchemie und spektroskopische Charakteristika in Aquamarinen“ näher aufgelöst werden und mit der Chemie korreliert werden.	74
Abbildung 33: Gefittete Absorptionen der UV-VIS- π -Spektrern der Aquamarine. Die Eisenpeaks bei 370 und 425nm sowie die Eisen-abhängigen Peaks bei 810 und 825-850nm wurden beim Fitting berücksichtigt und Korrelationen herausgearbeitet.	75
Abbildung 34: Gefittete Absorptionen der ϵ -Spektrern im Bereich um 350-370 nm, 428 nm und 486 nm der in dieser Arbeit gemessenen Aquamarine. Zu beachten ist, dass der gemessene Peak einer Probe im Bereich von 350-385nm nicht unterhalb des Cut-Offs der betreffenden Probe liegt.	78
Abbildung 35: Gefittete Absorptionen der π -Spektrern um 350-370 nm, 428 nm und 486 nm der in dieser Arbeit gemessenen Aquamarine. Zu beachten ist, dass der gemessene Peak einer Probe im Bereich von 368-375nm nicht unterhalb des Cut-Offs der betreffenden Probe liegt.	79
Abbildung 36: UV-VIS-Spektren polarisiert (ϵ – Spektrum) von Aquamarinen.....	80
Abbildung 37: UV-VIS-Spektren polarisiert (π – Spektrum) von Aquamarinen.	81
Abbildung 38: Prinzipielle Darstellung von drei repräsentativen Aquamarinen (polarisiert gemessen, ϵ – Spektrum und π – Spektrum gleichfarbig) aus Brasilien (blau, Probe z6), Mosambik (orange, Probe z4) und dem Vorkommen aus Brasilien (Santa Maria de Itabira) (grün, Probe 1b) im UV-VIS-Spektrum. Die Spektren , welche das Maximum bei 800 nm haben, sind die π -Spektrern und liegen in ihrer Absorbanz höher, als wenn sie 90° dazu polarisiert sind. (Daraus resultiert der Pleochroismus mit tiefblauer Farbe in Richtung senkrecht zur C-Achse).....	81
Abbildung 39: L-a-b (Intensitäts-, Farbton-, Sättigungs-) Farbkreis für den in Abbildung 40 genannten Aquamarin aus Brasilien (linker Farbkreis, Probe z6) sowie einen weiteren Aquamarin aus Brasilien (rechter Farbkreis, Probe D5). Vergleiche die Abstände der darstellenden Farbpunkte mit den Abständen der unteren Grafiken. Das schwarze Kreuz ist ein a-b-(Farbwert+Sättigung)-Koordinatensystem. Farbkoordinaten des ϵ -Spektrern sind als „unterer“ Punkt aufgetragen, die Farbkoordinaten des π -Spektrerns als „oberer“ Punkt.	82
Abbildung 40: L-a-b (Intensitäts-, Farbton-, Sättigungs-) Farbkreis für den in Abbildung 40 genannten Aquamarin aus Mosambik (linker Farbkreis, Probe z4) sowie einen weiteren aus Mosambik (rechter	

Farbkreis, Probe z5). Im Vergleich zu den Farbkreisen aus Brasilien (s.o) ist der Abstand der beiden Punkte größer. Diese Tendenz ist für alle Aquamarine aus Mosambik und Brasilien festgestellt worden. Das schwarze Kreuz ist ein a-b-(Farbwert+Sättigung)-Koordinatensystem. Farbkoordinaten des ϵ -Spektrum sind als „unterer“ (mehr „blauer“) Punkt aufgetragen, die Farbkoordinaten des π -Spektrums als „oberer“ Punkt.	82
Abbildung 41: L-a-b (Intensitäts-, Farbton-, Sättigungs-) Farbkreis für den in Abbildung 40 genannten Aquamarin aus Santa Maria do Itabira (Brasilien, Probe 1b). Vergleiche der Abstände der darstellenden Farbpunkte mit den Abständen der Farbpunkte in Aquamarinen aus Mosambik zeigen, dass jene größer sind. Das schwarze Kreuz ist ein a-b-(Farbwert+Sättigung)-Koordinatensystem. Farbkoordinaten des ϵ -Spektrum sind als „unterer“ Punkt mit höherem Blauwert (kleinerer b-Wert) aufgetragen die Farbkoordinaten des π -Spektrums als „oberer“ Punkt. Es wird deutlich, dass der Begriff „Santa Maria“ zwar auf eine (ehemalige) Lagerstätte hinweist, jedoch mit dem Begriff in Bezug auf Farbsättigung zurückhaltender umgegangen werden sollte.....	83
Abbildung 42: L-a-b (Intensitäts-, Farbton-, Sättigungs-) Farbkreis für ausgewählte, tiefblaue Aquamarine aus Brasilien und Mosambik. Die darstellenden Punkte der π -Spektren sind in hellblauen Kreisen übereinanderliegend dargestellt und unterscheiden sich kaum. Beim Vergleich von Aquamarinen aus Brasilien und Mosambik wird eines erkennbar: Die besonders weit im „blauen“ Feld plottenden roten Punkte stellen die Farbe der ϵ -Spektren der vorwiegend aus Mosambik stammenden Aquamarine dar. Lediglich eine Probe aus Brasilien plottet mit ihrem ϵ -Spektrum dort. Die dunkelblauen darstellenden Punkte markieren die ϵ -Spektren, sowohl von allen Aquamarinen aus Brasilien als auch der Hälfte derer aus Mosambik.	83
Abbildung 43: Grafik oben: Heliodore, ϵ -Subspektren, herausgefittete Absorptionsbanden zwischen 478 und 505 nm. Siehe auch Abbildung 44. Diese könnten nach Laurs et al. (2003) Mn zugeordnet werden oder aber Cäsium und gekoppelt Mn oder Fe oder Li. Die bestrahlten Heliodor-Proben zeigen ihre Absorption bei geringeren Wellenlängen.	84
Abbildung 44: Heliodore, π -Subspektren, die Banden bei 485 nm (roter Strich) gehören zu den orange- und bordeaux-farbenen Spektren der Proben z7 und z16. Diese beiden Proben sind die einzigen bestrahlten Heliodore aus der Probenmenge. Alle anderen Heliodore haben ihre herausgefittete Absorptionsbanden zwischen ca. 498 und 510nm. Diese könnten nach Laurs et al. (2003) Mn zugeordnet werden oder aber Cäsium und gekoppelt Mn oder Fe oder Li.	85
Abbildung 45: Heliodore, ϵ -Spektren, besonders gut erkennbar sind die noch nicht diskutierten Peaks bei ca. 950nm. Die Spektren von Probe z16 und z7 besitzen Fe-Absorptionen bei ca. 375nm und deren Absorptionskanten liegen bei geringeren Wellenlängen.....	86
Abbildung 46: Heliodore, ϵ -Spektren. Es finden sich starke, spinverbotene Absorptionsspeaks bei 953 nm (gelbe Kurven), welche nur gefittet untergeordnet in Aquamarinen nachgewiesen werden können. Bei 920 nm (blaue Kurven), 950 nm (hellgrüne Kurven) und 980 nm (bordeauxfarbene Kurven) finden sich im ϵ -Spektrum der untersuchten Heliodore ebenso markante Absorptionsspeaks.	87
Abbildung 47: Vier UV-VIS-Spektren von Morganiten, polarisiert (ϵ -Spektren). Die durchgezogenen Linien in einer Farbe markieren ausgewählte gefittete Subspektren jeweils einer Probe.	88
Abbildung 48: Vier UV-VIS-Spektren von Morganiten, polarisiert (π -Spektrum). In vier Proben findet sich eine gefittete Absorptionsbande zwischen 500 und 555nm. Hingegen findet sich nur bei zwei Proben eine gefittete Absorptionsbande bei 450nm bzw. 480nm. Probe 11a zeigt bei 385nm eine	

differenziertere Fe-Absorption trotz sehr geringem Fe-Gehaltes, vergleiche dazu Abbildung 45. Wie schon in den Heliodoren erkennbar, finden sich in allen ϵ - als auch π -Spektren der Morganite Absorptionen um 950nm.	89
Abbildung 49: UV-VIS-Spektren (polarisiert, π -Spektrum) von bisher spektroskopisch unbeschriebenen Beryllen, drei Aquamarine, ein gelber, ein blaugrüner Beryll.	90
Abbildung 50: NIR-Spektrum, Pakistanischer Aquamarin, 6a, senkrecht der C-Achse (ϵ -Spektrum), polarisiert gemessen.	92
Abbildung 51: NIR-Spektrum, blaugrüner Beryll, Indien, Orissa, z27, senkrecht der C-Achse (ϵ -Spektrum), polarisiert gemessen. Erkennbar ist der Unterschied des Spektrenverlaufes im Gegensatz zu dem der Aquamarine. Dieser hier erinnert seiner Form nach an Morganit, was mit dem hohen Gehalt an Alkali-Ionen, besonders Natrium und Cäsium, zu tun hat, wodurch die einzelnen Peaks auf einem höheren Untergrund „aufsitzen“.	93
Abbildung 52: NIR-Spektrum Aquamarin, USA, Kalifornien, z33, senkrecht der C-Achse (ϵ -Spektrum), polarisiert gemessen.	94
Abbildung 53: NIR-Spektrum, Aquamarin, USA, Orgegon, 5b, senkrecht der C-Achse (ϵ -Spektrum), polarisiert gemessen.	95
Abbildung 54: NIR-Spektrum, Beryll, grünlich, Russland, z34, senkrecht der C-Achse (ϵ -Spektrum), polarisiert gemessen.	96
Abbildung 55: Absorptionsspektren, ϵ -polarisiert, von Heliodoren und bestrahlten gelben Beryllen unterschiedlicher Herkunft. Zwischen 2000 und 2200 nm liegen Eisen-Absorptions-Peaks. Unterschiedliche Wechselwirkungen (ähnlich dem 1385 nm-Peak) bedingen unterschiedliche Intensitäten.	97
Abbildung 56: Gefittete Absorptionsspektren von Morganiten unterschiedlicher Herkunft senkrecht der C-Achse (ϵ -Spektrum) polarisiert gemessen. Grüne Kurven besitzen Halbwertsbreiten von 17 bis 23, blaue Kurven sind Peaks von Typ-II-Wasser bei 1407/1408 nm mit Halbwertsbreiten von 4 bis 7.	99
Abbildung 57: Gefittete Absorptionsspektren von Morganiten unterschiedlicher Herkunft senkrecht der C-Achse (ϵ -Spektrum) polarisiert gemessen. Grüne Kurven besitzen Halbwertsbreiten von 40 bis 52, blaue Kurven sind Peaks von Typ-II-Wasser bei 1897 nm mit Halbwertsbreiten von 8 bis 12. Auffällig ist, dass die Wellenlängen dieses Absorptionsbereiches weniger gestreut sind als der des Typ-II-Wassers bei 1407/1408 in Abbildung 56, trotz gleicher Messbedingungen und Proben.	99
Abbildung 58: Korrelation der Kanal-Ionen gegen die Absorbanz des 1897 nm- Peaks (Typ-II-Wasser) in den gemessenen Beryllen. Der gelb markierte Bereich umfasst die gelben Berylle (z.T. bestrahlt), zwei der blauen Punkte darin stellen Aquamarine dar. Rote markierte Bereiche der Grafik umfassen die Morganite. Die grünen Bereiche stellen grüne Berylle dar. Alle anderen blauen Punkte ausserhalb der genannten Felder sind Aquamarine. Insgesamt korreliert der Typ-II-Wasser-Peak positiv mit steigendem Alkali-Gehalt. Der obere schwarze Pfeil markiert die Regressionsgerade für Aquamarine, der untere eine Tendenz für Morganite. Die Bildung von Morganit tendiert sichtbar zu einem höheren Fraktionierungsgrad der Schmelze.	101
Abbildung 59: Anisotrope Veränderung der Absorbanz der Probe im Bereich von 1300 bis 1500 nm in 10 Grad- Schritten - korrespondierend mit der Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π – Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum). Bei 1398 nm ist	

die π -Schwingung des Typ-I-Wassermoleküls am stärksten sichtbar, hingegen bei 1408 nm und 1460 nm (rechts unten im Bild) wird die ϵ -Schwingung des Typ-II-Wassermoleküls sichtbar.....	103
Abbildung 60: Anisotrope Veränderung der Absorbanz der Probe im Bereich von 1800 bis 2000 nm in 10 Grad- Schritten - korrespondierend mit der Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π – Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum). Bei 1895 nm ist die π -Schwingung des Typ-I-Wassermoleküls am stärksten sichtbar, bei 1833 nm und 1958 nm wird die ϵ -Schwingung des Typ-I-Wassermoleküles stärker (vgl. Kapitel „Kanal-Ionen“).	104
Abbildung 61: Auftragung der gemessenen Absorbanzen der Typ-I-Schwingungen bei 1400 und 1900 nm sowie der Typ-II-Schwingung bei 1408 nm in Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π – Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum) in alkaliarmen Aquamarin Probe 7b. Zu erkennen ist, wie erwartet, ein Sinken der Intensitäten der Typ-I-Wasserschwingungen. Die Absorbanz der Typ-II-Wasser-Peaks bei 1408 nm ändert sich im Vergleich zu denen des Typ-I-Wassers (1900 nm und 1400 nm) weniger. Dies liegt am geringen Alkalien-Gehalt. Der Kurvenverlauf des Typ-I-Wassers erinnert an einen Bogen.....	105
Abbildung 62: Auftragung der gemessenen Halbwertsbreiten der Typ-I-Schwingungen bei 1400 und 1900 nm sowie der Typ-II-Schwingung bei 1408 nm in Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π – Spektrum ; 90 Grad = ϵ - Spektrum). Zu erkennen ist ein Maximum an Halbwertsbreite bei ca. 70 Grad für den 1900 nm- Peak. Die Halbwertsbreiten des Typ-I-Wassers (1400 nm und 1900 nm) nehmen zu, bei 70 Grad knickt die Halbwertsbreite des 1900 nm-Peaks ein, was an unzureichender Auflösung des Untergrundfittings mit dem naheliegenden Typ-II-Peak liegen kann, aber auch an der anisotropen Absorption des Wassers mit Maximum bei 60-70° im Vergleich zur Basis des Ringkanals. Letztere Vermutung wird gestützt durch die konstant sinkende Absorbanz des 1900 nm Peaks in Abbildung 61.	106
Abbildung 63: Absorbanz der 1408 nm (Typ-II-Wasser) – Bande in alkaliarmen Aquamarin aus Namibia in Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π – Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum). Vergleiche mit alkalireichem Aquamarin in Abbildung 71.	107
Abbildung 64: Halbwertsbreite der 1408 nm (Typ-II-Wasser-Bande) in alkaliarmen Aquamarin aus Namibia in Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π – Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum). Vergleiche mit alkalireichem Aquamarin in Abbildung 72.	108
Abbildung 65: Anisotrope Veränderung der Absorbanz der Probe D7 im Bereich von 1300 bis 1500 nm in 10°-Grad Schritten - korrespondierend mit der Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π – Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum). Die Graphen für 80 Grad und das ϵ -Spektrum überdecken sich fast.....	109
Abbildung 66: Probe D7, alkalireicher Aquamarin: Aufspaltung des Absorptionspeaks des Typ-II-Wassers um 1408 bis 1418 nm in Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π – Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum). Erkennbar ist die Entwicklung des 1408 nm – Peaks (blau) zu höherer Absorption und kleinerer Halbwertsbreite sowie die Entwicklung des Peaks über 1412 nm (orange und grün): Dieser entwickelt sich erst zu kleineren Absorbanzen und niedrigeren Wellenlängen (bis 40 Grad, orange), um dann zu höheren Wellenlängen hin intensiver zu werden (bis 90 Grad, grün).	110
Abbildung 67: Anisotrope Veränderung der Absorbanz des Typ-II-Wasser-Peaks der Probe D7 (alkalireich) im Bereich von 1800 nm bis 2000 nm in 10-Grad Schritten - korrespondierend mit der Abhängigkeit des	

Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π – Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum).....	111
Abbildung 68: Alkalireicher Aquamarin, Probe D7: Absorbanz und Halbwertsbreite des Typ-I-Wasserpeaks (1895 nm) in Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π – Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum), deren Werte erst sinken und dann steigen.	112
Abbildung 69: Auftragung der gemessenen Absorbanz der Typ-I-Wasserschwingungen bei 1466 nm in Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π – Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum) in alkalireichem Aquamarin, Probe D7. Deutlich ist ein Wendepunkt bei ca. 60 Grad zu erkennen. Dazu sei verwiesen auf Abbildung 61 über die polarisationsabhängige Absorbanz bei 1400 nm und bei 1900 nm (Typ-I-Wasser) eines alkaliarmen Aquamarins. Diese zeigt einen ähnlichen Verlauf.	113
Abbildung 70: Auftragung der gemessenen Halbwertsbreiten der Typ-I-Wasserschwingungen bei 1466 nm in Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π – Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum) in alkalireichem Aquamarin, Probe D7. Zu erkennen ist ein kurvenartiger Verlauf, ähnlich der in diesem Kapitel besprochenen Kurve des Typ-II-Wassers in alkaliarmen Aquamarin (vgl. mit der FWHM des 1408 nm (Typ-II) – Peaks in Abbildung 72).....	114
Abbildung 71: Absorbanz von 1408: ϵ -Typ-II-Wasser in alkalireichem Aquamarin in Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π – Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum) in Probe D7. Deutlich ist der unstetige Verlauf der Absorbanz zu erkennen, mit einem „Wendepunkt“ bei 45 Grad. Im Gegensatz dazu sei verwiesen auf Abbildung 63.	115
Abbildung 72: Halbwertsbreite von 1408: ϵ -Typ-II-Wasser in alkalireichem Aquamarin in Abhängigkeit des Anteils von ordentlichem zu außerordentlichem Schwingungsanteil (0 Grad = π – Spektrum; 90 Grad = ϵ - Spektrum) in Probe D7. Bei einer Orientierung von 70 Grad fällt die Halbwertsbreite ab. Vergleiche mit alkaliarmen Aquamarin in Abbildung 64.	116
Abbildung 73: Als Beispiel für Korrelationsbetrachtungen sei hier genannt: Der Farbwert des „Blautones“ sowie des „Grüntones“ von den darstellenden Punkten der ϵ -polarisierten UV-VIS-Spektren der hier gemessenen Aquamarine korreliert mit dem Gehalt an Eisen (siehe Abbildung 39 ff.).....	117
Abbildung 74: Fe (ppm) gegen Absorbanz des Fe im Kanal (810 und 825 nm, Summe aus ϵ - und π -Spektren).	118
Abbildung 75: Es werden die Summen der Absorbanzen des gittergebundenen Fe in den untersuchten Aquamarinen (separiert nach ϵ - und π -Spektrum) gegen die kanalabhängigen Eisenbanden bei 825 bis 850 nm der gleichen Proben aufgetragen. In beiden Fällen zeigt sich, dass unabhängig von der Menge des Eisens bzw. der farbverursachenden Intensität der Absorbanzen eine positive Korrelation existiert. Somit wird mit zunehmendem Eisengehalt in der Struktur kontinuierlich mehr Eisen im Kanal „angesammelt“. Daraus lässt sich schließen, dass alles Eisen im Kanal auch farbwirksam wird bzw. das Eisen sukzessive farbwirksam wird.	119
Abbildung 76: Korrelationsmatrix der chemischen und spektroskopischen Charakteristika der untersuchten Aquamarine. Besondere Aufmerksamkeit verdient die Korrelation der Polarisationsabhängigkeit der 810nm-Bande (810 diff o-e, siehe Grafik) mit den Alkalien bzw. dem Fe-Gehalt. Je mehr Alkalien vorhanden sind, desto geringer ist die Unterschied von ϵ - und π -Spektrum der 810nm Bande und könnte mitverursachend für den unterschiedlichen Pleochroismus in Aquamarinen	

sein. Interessant ist dahingehend, dass eine solche Korrelation nicht für die Bande um 825-850nm existiert. Die Lichtbrechungsindizes korrelieren positiv mit dem Na- und K-Gehalt und somit negativ mit der Polarisierbarkeit der 810nm-Bande.....	120
Abbildung 77: Erweiterte Ansicht aus Abbildung 30, hier der Bereich um 1150 nm. Die Halbwertsbreite korreliert nicht mit Eisengehalten, aber wie in der Tabelle 33 ersichtlich, positiv mit Cäsium-Gehalten und negativ mit dem Alkaliengehalt und Silizium (also positiv mit dessen Ersatz). Interessant ist, dass die 1150 nm- Intensität negativ mit der Polarisierbarkeit (Differenz aus ϵ & π Spektren-Intensitäten) der 810 nm-Bande korreliert.....	124
Abbildung 78: Beide obigen Grafiken verdeutlichen die starke Polarisationsabhängigkeit der Halbwertsbreiten und Absorbanzen der Aquamarin-Proben im Bereich um 400 bis 1200 nm. Zudem zeigen die Spektren beider Polarisationsrichtungen (s.o.) ein Aufspalten in Peaks um 810 sowie um 825-850 nm. Besonders die 810nm-Bande ist Polarisationsabhängig und verstärkt im π -Spektrum zu sehen. Die Differenzen der Bandenintensitäten von 810 nm und 850 nm hängen nicht mit dem Gehalt von Eisen, sondern mit den Alkalien zusammen. Über die Intensität der herausgefitteten 810 nm-Bande (im ϵ -Spektrum) kann korrelativ und bis hierhin nur qualitativ der Eisengehalt abgeleitet werden.....	125
Abbildung 79: Korrelationsmatrix der gemessenen Aquamarine, alle Messpunkte von jeder Probe (jeweils 10) wurden gemittelt. Die Korrelationen einzelner spurenelementchemischer sowie spektroskopischer, kolorimetrischer Eigenschaften und Verhältnisse werden durch Farbintensitäten in Blau (positiv) und Rot (negativ) dargestellt. Absorbanz-Peaks werden durch „Int“ beschrieben, die Verhältnisse der Absorbanz-Peaks zueinander sind in den Zeilen unten sowie rechts (z.B. 1897/1366) ersichtlich. Die Farbwerte (L,a,b sowie deren Orientierung (parallel oder senkrecht der C-Achse)) sind abgekürzt dargestellt. Beachte, die Daten von Al, Fe, Mn wurden mit der Elektronenmikrosonde gemessen und in ppm umgerechnet.	126
Abbildung 80: Heliodore, π -Spektren. Sichtbar sind im Bereich um 370 nm bis 450 nm unterschiedliche Eisen-Absorptionen (in blau herausgefittet). Von 475 nm bis 505 nm (als gelbe gefittete Kurven) sind die angesprochenen Absorptionen von entweder Mn (Laurs et al., 2003) oder Cs, Fe, Li oder deren Wechselwirkungen erkennbar.	127
Abbildung 81: Heliodore, π -Spektren. Gleiche Messungen wie in Abbildung 80. Es dominiert den Bereich um 750 nm eine Schulter in drei Spektren (z7,z16, z28 (orange, bordeaux, blau)). Vergleiche hier auch Abbildung 45. Die Schultern von Proben z7, z16 und z28 bei 765 nm sind möglicherweise eine Kopplung unterschiedlicher Fe-Wertigkeiten oder Charge-Transfers mit Li oder Cs oder Fe, siehe Andersson L. O. (2013).	128
Abbildung 82: Korrelationsmatrix Spurenelementchemie gegen UV-VIS-Spektren der untersuchten Heliodore. Blaue Quadrate symbolisieren eine positive, rote Quadrate eine negative und farblose Quadrate graduell eine nicht vorhandene Korrelation. „-e“ kennzeichnet die Intensität der entsprechenden Bande des ϵ -Spektrums. -par kennzeichnet die Intensität von 810 nm (Peak 1) und 825-850 nm (Peak 2) mit π -Polarisation. ps = Positionsverschiebung (Entfernung von 810 bzw. 825), int = Intensität.	129
Abbildung 83: Korrelationsmatrix der Chemie, optischen Eigenschaften, Intensitäten und FWHM der Wasserbanden sowie optischer Farbfaktoren (genormt a,b,L Werte) in Heliodoren. L,a,b kennzeichnen die Farbvektoren im CIE-System. Par = π -Spektrum, senk = ϵ -Spektrum. Halbwert = FWHM, Int = Intensität.	130

Abbildung 84: Korrelationsmatrix der Elementarzelle, Spurenelementchemie, Intensitäten und FWHM der Wasserbanden sowie optischer Farbfaktoren (genormt L-,a-,b- Werte) in Heliodoren.	131
Abbildung 85: Hier sind Lithium- gegen Cäsiumgehalte aller gemessenen Beryll-Proben aufgetragen. Hellblaue Punkte bezeichnen brasilianische Proben, rote Punkte bezeichnen alle afrikanischen Proben und violette Punkte bezeichnen alle weiteren Beryll-Proben außerhalb Brasiliens und Afrikas. In der blauen Ellipse befinden sich alle brasilianischen Proben, welche sich mit allen anderen Provenienzen überschneiden. In der grünen Ellipse befinden sich alle Proben außerhalb von Brasilien oder Afrika und zeigen keine so große Bandbreite wie in Afrika, was wohl der kleinen Probenmenge geschuldet ist.	132
Abbildung 86: Rb-Ga-Zn-Diagramm (Verhältnisse in ppm zueinander) für Aquamarin-Proben unterschiedlicher Herkunft.	133
Abbildung 87: Rb-Ga-Zn-Diagramm (Verhältnisse in ppm zueinander) für alle Beryll-Proben (Varietäten). Zu erkennen ist die chemische Richtung von Morganit (Rb-lastig) und dass bestrahlte gelb-grüne Berylle auch im Zn-Bereich plotten, wogegen naturfarbene (und eine bestrahlte Probe) gelb-grüne Berylle im mittleren Bereich plotten.	133
Abbildung 88: Na-Cs-Mn-Diagramm (Verhältnisse in ppm zueinander) für Aquamarin-Proben unterschiedlicher Herkunft. Zu erkennen ist eine Variationsbreite zwischen Na-Cs und eine geringe Abweichung in Richtung des Mn-Anteils, von dem die Aquamarine relativ wenig inkorporieren.	134
Abbildung 89: Rb-Ga-Zn-Diagramm (Verhältnisse in ppm zueinander) für Aquamarin-Proben aus Brasilien und Afrika mit intensiver blauer Farbe. Zu erkennen ist eine Variationsbreite zwischen allen drei Elementen, besonders aber Ga-dominierte Aquamarine aus Namibia und Zn-dominierte Aquamarine aus Simbabwe. Die Aufschlüsselung von Aquamarinen aus Brasilien und Mosambik gelingt mit ternären Diagrammen nicht.	134
Abbildung 90: Cs-Na-Zn-Diagramm aller 47 Aquamarine (jew. 10 Messpunkte) in drei Gruppen (Brasilien, Afrika, restliche Fundgebiete („ext“)). Besonders auffällig sind die beiden lila Streugebiete im Bild links, dies sind Aquamarine aus Rio Grande do Norte (Brasilien), welche einen vergleichsweise hohen Cs-Gehalt besitzen. Die Streubreite der Messwerte für die hier dargestellten Elemente (Cs,Na,Zn) ist durch solch eine Darstellung gut zu erkennen.	136
Abbildung 91: Brasilianische Berylle (12 Proben, jew. 10 Messpunkte) im Na-Cs-Mg-Diagramm aufgetragen.	137
Abbildung 92: Aquamarin-Proben aus Brasilien (grün) und Mosambik (gelb) im 3-D-Modell, nach Rb, Mn und der Absorbanz vom 1408 nm-Peak (Typ-II-Wasser) im ϵ -Spektrum aufgetragen. Dies liefert in dieser Ansicht ein enges Muster für Aquamarine aus Mosambik, hingegen eine breitere Streuung für brasilianische Proben.	138
Abbildung 93: Als weiterführende Ergänzung eine kristallchemische Betrachtung: Cs-Na-Li-Diagramm aller 47 Aquamarine in drei Gruppen (Brasilien, Afrika, weitere Gebiete). Von jeder Probe wurden 10 Messungen (ICP-MS) aufgenommen. Ein interessanter Zusammenhang besteht zwischen diesen drei Elementen, eine Ebene spannt den 3-D-Raum auf, es ersetzen sich Na, Cs und auch Li fließend, was darauf hindeutet, dass Li auch im Kanal des Berylls vorkommen sollte.	139
Abbildung 94: Datenauswertung (von links nach rechts, den Pfeilen folgend) von einem Datensatz mit dem Programm KNIME (siehe Text)	140
Abbildung 95: Ausschnitt aus dem „Entscheidungsbaum“ im Rahmen der Provenienzbestimmung aller gemessenen Berylle unterschiedlicher Farbe: Unterschiede afrikanischer und brasilianischer Aquamarine	

von mittlerer bis hoher Farbintensität sichtbar anhand der Cs/Sc-, Rb/Sc- Verhältnisse und Galliumgehalte. Bra = Brasilien, Mos = Mosambik, Nam = Namibia, Sim = Simbabwe	142
Abbildung 96: Unterscheidung von Aquamarinen aus Brasilien, Mosambik und allen weiteren Proben anhand der Gehalte an Cs, Sc, Ga, Na. Vorher genutzt wurden Rb und Ga, um weitere „Äste“ zu selektieren; dieses Bild verdeutlicht nur einen Ausschnitt. Je mehr Proben einfließen, desto verästelter wird der Entscheidungsbaum und desto reproduzierbarer und genauer werden vorherige Voraussagen.	143
Abbildung 97: Vereinfachte Darstellung eines „Entscheidungsbaumes“: Die Elementkonzentrationen und die Probenanzahl, welche durch die betreffende Größe heraus charakterisiert werden können. Je filigraner die Verästelungen werden, desto mehr Probenmaterial ist für Reproduzierbarkeit nötig und desto mehr Informationen müssen für eine Provenienzbestimmung beschafft werden.....	144
Abbildung 98: Vorhersage über Berylle verschiedener Farbe, ob sie aus Mosambik oder Brasilien stammen. „Ext“ sind alle anderen Provenienzen. Die Zahl 234 ist die verwertete zu klassifizierende Datenmenge, alle anderen Proben wurden vorher für die „Blindprobe“ und den Bau des Algorithmus „verwendet“	145
Abbildung 99: Auszug aus der multivariaten Analyse von Aquamarinen aus drei Gebieten (Brasilien, Afrika gesamt und weitere (z.B. Vietnam)). Dabei wird unter „wrong classified“ deutlich, dass nicht alle Proben eindeutig zugeordnet werden. In dem „Decision Tree“ würde man erkennen, welche Proben gleiche Attribute und Korrelationen haben.	146
Abbildung 100: Gleiche multivariate Analyse von Aquamarinen aus drei Provenienzen (s.o). Da Afghanistan als kleine Probenmenge mit besonders „eigenen“ Attributen separat herausgefiltert werden soll, ist die Gesamtstatistik vom Fehler her geringer.....	146
Abbildung 101: Die untersuchte Probe (Heliodor aus Vietnam), mit geringem spurenelementchemischen Gehalt (siehe Tabelle 34).....	149
Abbildung 102: Vergleich der idealisierten, errechneten Beryll-Struktur (Programm Vesta) mit der TEM-Aufnahme des Heliodors, vgl. mit Abbildung 112. Die orangefarbenen Atome in der errechneten Struktur sind die Beryllium-Atome mit sehr geringem Atomgewicht und daher keiner signifikanten Sichtbarkeit im TEM-Bild.	151
Abbildung 103: Atomaufgelöste Dunkelfeld Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines natürlichen Heliodor-Kristalls, parallel der C-Achse betrachtet. Einzelne Atome können differenziert werden in dem Zentrum der einzelnen Nano-Kanäle. Zudem ist rechts oben eine Linien-Messung (weiss = hohe Atomzahl) mit relativen Kerngewichtskomponenten zu sehen, wobei somit ein weisser Punkt innerhalb eines Kanals ein Atom mit höherer Kernzahl gegenüber einem „leeren“ Kanal ohne Atome jedweder Kernzahl darstellt. Eine Interpretation diesbezüglich liefert das Bild unten rechts, aus Arivazhagan et al. (2016).....	151
Abbildung 104: Bildauswertung der Kanalstrukturen im untersuchten Heliodor. Erkennbar in den roten Kreisen sind Elemente mit hohem Elektronenkontrast, nur Eisen kommt durch die chemische Analytik und die Häufigkeit in Frage. Bildbreite 7 Nanometer. Aus Arivazhagan et al. (2016)	152
Abbildung 105: Links: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der hier besprochenen Probe des Aquamarins (Probe 5b), unten links im Bild ist der Platinhalter zu sehen, an welchen ein Teil der orientierten Probe herangeschmolzen wurde. Rechts: Die Probe, eingebettet zur Untersuchung mit der	

Elektronenmikrosonde (BB 2,5 cm). Deutlich erkennt man, dass trotz der dünnen Schichtdicke ein blauer Farbton überwiegt, was eine hohe Farbdichte darstellt.	154
Abbildung 106: TEM-Aufnahme eines Aquamarins (Probe 5b) in Richtung [0001]. Rot markiert sind gefüllte Kanalpositionen. Vergleiche mit Abbildung 110.	154
Abbildung 107: BB 5 nm, markiert in blau ist die Blick- und Messrichtung [1-100], in deren Richtung werden die Kanäle von den hellen Oktaederpositionen verdeckt sein. Die rot markierte Blick- und Messrichtung [1-210] wird erlauben, in die Kanäle zu blicken, auch wenn einige Si-Tetraeder-Brücken in dieser Richtung liegen.	155
Abbildung 108: Blickrichtung [1-100]: C-Achse verläuft nach rechts bzw. links im Bild, BB ca. 1,8 nm. Silizium-Positionen (blaue Atome) sind durch das von oben nach unten verlaufende linienartige Gitter charakterisiert. Aluminiumpositionen sind in dem idealisierten Strukturbild grün markiert, sie nehmen im TEM-Bild die stark beugenden hellen Bereiche zwischen dem Si-Liniennetz ein. Im linken Bild symbolisieren die roten Atome den Sauerstoff, welcher zu leicht ist, um im TEM starke Kontraste zu verursachen. Orangefarbene Atome sind Be-Positionen.	155
Abbildung 109: TEM-Aufnahme, BB 8,5 nm. Blickrichtung [1-100]. Erkennbar in roten Keisen und blauer Ellipse: Oktaederposition sowie Kanalposition sind von schwereren Elementen besetzt. Tetraedrische Positionen (inmitten der blauen Ellipse) sind nicht von Eisen oder schwereren Elementen gefüllt. Kanalposition und oktaedrische Position überschneiden sich in dieser Blickrichtung.	156
Abbildung 110: TEM-Aufnahme von Aquamarin in Richtung [1-100], BB 6 nm. Delokalisation der Oktaeder/Kanalposition in Richtung C-Achse (grüne Ellipse) und Fe auf Oktaeder- bzw. Kanalpositionen (rote Kreise). Zur Interpretation siehe vorangegangener Text.	157
Abbildung 111: TEM Aufnahme von Aquamarin (Probe 5b) Blickrichtung in [1-100]. Erkennbar ist als blaue Fläche die Elementarzelle mit einer Ausdehnung in C-Richtung von ca. 0,9 nm sowie einige Intensitätsunterschiede der Oktaeder-Positionen in der roten Ellipse (siehe vorherige Abbildung).	158
Abbildung 112: Bildbreite 2,5 nm: TEM Aufnahme parallel der C-Achse. Dislokation von Fe im Kanal senkrecht der C-Achse kann durch dieses Bild bestätigt werden. Vergleiche mit Abbildung 110.	158
Abbildung 113: Vergleich der idealisierten, simulierten Struktur des Berylls (Programm Vesta) mit der hier durch TEM gemessenen Struktur, Blickrichtung [1-210]. Wie im Text erwähnt, bauen verknüpfte Silizium-Ringe die im Bild kontrastreichen Gitter auf (vertikal). Im obigen Bild ist unten rechts ein schweres Element im Kanal positioniert (vgl. folgende Abbildung).	159
Abbildung 114: TEM-Aufnahme eines Aquamarins in Blickrichtung [1-210]. Differenzierte Nachbarschaften des Eisens im Kanal sowie der oktaedrischen Position und einhergehende Kombination sind verschiedenfarbig dargestellt. Besondere Berücksichtigung verdient der Bereich in der violetten Ellipse – eine Wechselwirkung von Fe-Fe im Kanal kann hier bestätigt werden. Ebenso wechselwirkt Fe im Kanal mit oktaedrischem Fe (grüne Ellipse). Dass eine Umgebung von zwei oktaedrischen Fe und einem kanalgebundenen Fe existiert, beweist der Bereich in der gelben Ellipse. Zuletzt ist in der roten Ellipse erkennbar, dass die oktaedrischen Fe nach rechts (C-Achse) delokalisiert sind (wie in Richtung [1-100] schon aufgenommen) und Bereiche mit höheren Atomgewichten „diagonal“ gegenüber existieren, Fe-Fe über ein Be-Polygon hinweg. Fe auf Höhe der Silikatringe ist durch die Kontraste der Si-Ringe nicht sichtbar, aber statistisch über die Bildauswertung wahrscheinlich.	160
Abbildung 116: Aquamarin aus Indien, Orissa, Probe z27, BB 10 cm	161

Abbildung 117: Erkennbar sind lang gestreckte Dreiphaseneinschlüsse in einem Aquamarin aus Indien. Vergrößerung 40x.....	161
Abbildung 117: Die untersuchte Beryllprobe, Probe z34, aus Russland (links, BB 5 cm) und rechts eine mikroskopische Aufnahme (40x) mit erkennbar parallel eingeregelt Fluidplättchen, die der C-Achsen-Orientierung folgen. Besonders groß irisiert ein Fluidfilm senkrecht dazu (der basalen Teilbarkeit nach).	162
Abbildung 118: Regelmäßig eintexturierte Fluidtröpfchen, fast stäbchenartig einem Heilungsriß (teppichartig) folgend in einem grüngelben Beryll aus Russland, Sibirien. Das schleierartige Aussehen ist feinen Rissen zu verdanken. Vergrößerung 30x.....	162
Abbildung 120: Heliodor aus Madagaskar, Probe D2. Ätzstrukturen an der Außenfläche. BB 4 cm.....	163
Abbildung 120: Zweiphaseneinschlüsse und Fluide mit „Flaschenhals-artiger“ Ausprägung in diesem madagassischen Heliodor. Vergrößerung 20x. Diese Form der Ausprägung der Fluidformen findet sich im gesamten Probenstück.....	163
Abbildung 121: Typische Fluidform in madagassischem Heliodor: „Flaschenhals“-Fluide mit z.T. Gasblasen. Langgestreckte Fluidkanäle (keine Interferenz unter gekreuzten Polarisatoren) mit spitzzulaufendem Ende in eine Richtung. Vergrößerung 40x. Die Ursache für solche „flaschenhals-artigen“ Fluideinschlüsse könnten „dissoluted dislocations“, also resorbierte Bereiche des Kristalls an Schwächezonen, welche durch Fehlstellen (2-D-Baufehler) bedingt sein könnten.....	164
Abbildung 122: Flaschenhals-ähnliche Fluidkanäle in madagassischem Heliodor. In der Mitte des Bildes sind fast pyramidale Fluidstrukturen, im unteren Bildbereich sind die typischen Formen mit verjüngendem Hals und dies ebenso oben rechts im Bild zu erkennen. Vergrößerung 40x.....	165
Abbildung 124: Aquamarin aus Äthiopien, Probe 9a, BB 3 cm.....	166
Abbildung 124: Metallisch reflektierende Einschlüsse in einem Aquamarin aus Äthiopien, Vergrößerung 40x. Mit der Elektronenmikrosonde wurde das metallische Material als Ilmenit bestimmt.	166
Abbildung 126: Aquamarin aus Portugal, keine Schleifqualität, nahezu opak.	167
Abbildung 127: Feine, kleine, langgestreckte Hohlkanäle in einem Aquamarin aus Portugal.	167
Abbildung 128: Aquamarin, USA, Kalifornien, OceanView Mine, Probe z33, BB 6 cm.	168
Abbildung 128: Langgestreckte sowie tabulare, monokline Spodumenkristalle, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ in einem Aquamarin aus Kalifornien, Probe z33, Ocean View Mine, USA (gemessen mit der Raman-Sonde). Vergrößerung 40x. Dem Verfasser ist Beryll in Spodumen bekannt, er hat jedoch den umgekehrten Fall, Spodumen in Beryll, bisher noch nicht gesehen.	168
Abbildung 130: Aquamarin aus Pakistan, Shigar-Valley, BB 3 cm.....	169
Abbildung 130: Der Aquamarin aus Shigar-Valley, Pakistan zeigt eine Besonderheit: Feine kleine blaue Zonen säumen seine äußeren, treppenartig verlaufenden Kristallflächen. Raman-Untersuchungen zeigen, dass dies kleine blaue Beryll-Kristallite sind, welche eisenreicher sind und somit blauer. Sie begrenzen die Endflächen als „Rasen“. Vergrößerung 30x.	169
Abbildung 132: Schwarzer Beryll, BB 1,4 cm aus Mosambik.	170
Abbildung 132: Oberflächenmikroskopisches Bild von dem beschriebenen schwarzen Beryll aus Mosambik unter 250-facher Vergrößerung. Unter starkem direktem Licht, auf ein dünnes Blättchen der Probe gerichtet, sind eisenreiche Einschlüsse „verästelt“ zu erkennen. Die als Magnetit-Dendriten bestimmten Einschlüsse liegen zwischen den parallelen Wachstumsflächen. Vereinzelt helle Einschlüsse	

sind Granate (Spessartin-Almandin-Mischkristalle). Durch die starke Wachstumszonierung und die Einschlüsse erscheint der Stein im Tageslicht schwarz. 171

Abbildung 133: Gahnit-Kristall (xenomorph bis oktaedrisch), BB 40 µm. Peripher liegen eisenreiche Dendrite (Magnetit). 171

Abbildung 135: Granat-Einschluss, BB 40 µm. Peripher verlaufen eisenreiche Dendrite (Magnetit). 172

Abbildung 135: Schematischer geologischer Zusammenhang zwischen Brasilien und Afrika nach (Beurlen & Cassedanne, 1981; Leube, E., 1976 und Petrascheck & Pohl, 1982). In roten Grenzen markiert sind die Gebiete heutiger Beryll-Fundgebiete. Minas Gerais ist zur besseren Sichtbarkeit herausgehoben. 183

Abbildung 136: Heliodor (rechts oben) und mit Eisenhydroxiden überzogene Bruchflächen von Quarz (oben links und unten, sog. „iron staining“) bilden fast den gleichen Farbton. Dieses Material wurde zusammen als Heliodor in einem Lot aus Sao Alto (südlich von Espirito Santo) angeboten. 184

Abbildung 137: Ausschnitt aus Abbildung 135. Minas Gerais (rote Grenze), daneben Espirito Santo (blaue Grenze). Mit X markiert sind die Gebiete, aus denen für diese Arbeit brasilianisches Probenmaterial stammt. Nach Leube, E. (1976) und Petrascheck & Pohl (1982)..... 186

Abbildung 139: Aquamarin aus Governador Valadares mit Wachstumsätzungen (Material und Foto: R. Schulz-Güttler)..... 188

Abbildung 140: Lot von Beryllen verschiedener Varietäten aus Rio Grande do Norte (Material und Foto: R. Schulz-Güttler)..... 189

Abbildung 141: Heliodore (links) und Aquamarine (rechts) aus Simbabwe (BB 4cm)..... 194

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kristallographische Daten eines alkaliarmen Berylls nach Gatta et al. (2006)	8
Tabelle 2: Atomradien innerhalb der Beryllstruktur nach Wood & Nassau (1967) und Huheey et al. (2006)	10
Tabelle 3: Chemischer Ersatz von Elementen der Beryll-Hauptformel, nach Novak et al. (2011) und Cerny (2002)	11
Tabelle 4: Auflistung der Beryll-Varietäten, deren Farbursache, charakteristische Absorptionsdaten sowie zugehörige Literatur, ϵ = senkrecht der C-Achse polarisiert, π = parallel der C-Achse polarisiert.	13
Tabelle 5: Vibrationsmodi der Wassermoleküle in unterschiedlicher Ausrichtung im Beryll-Kanal und entsprechende Absorption im Infrarotbereich. Abgeleitet aus Aines & Rossman (1984). Vergleiche mit Abbildung 3, die Bilder sind dort gleich geordnet.....	16
Tabelle 6: Weitere Absorptionsbereiche des Berylls, die durch eingebaute Alkalien in Kombination mit Wassermolekülen zustande kommen	16
Tabelle 7: Wassereinbau im Beryll-Kanal (Typ-I oben & Typ-II unten): Absorptionsbereiche in cm^{-1} sowie in nm im mittleren IR-Bereich. Die rechte Spalte zeigt die Orientierung des E-Vektors an, in dem die Molekülschwingung absorbiert. π Polarisation bedeutet, der E-Vektor ist parallel der C-Achse orientiert, ϵ Polarisation bedeutet, der E-Vektor ist senkrecht der C-Achse polarisiert. Hierbei sind nur Peaks berücksichtigt, welche in einer Polarisationsrichtung des E-Vektors angeregt werden.....	17
Tabelle 8: Partitionskoeffizienten für Beryllium zwischen Mineralphase und granitische Schmelze, nach Evensen & London (2003)	20
Tabelle 9: Tabelle übernommen aus de Almeida et al. (1973). Sie beschreibt gemessene Korrelationen in Beryll, A-Achse bedeutet hierbei die Vergrößerung a_0 -Achse und C-Achse bedeutet hier die Vergrößerung der c_0 -Achse. Vergleiche mit Kapitel „Röntgenbeugung an Heliodoren“ und Tabelle 33.....	23
Tabelle 10: Probenmaterial, nach Herkunft sortiert, Probenbezeichnungs-Kürzel	27
Tabelle 11: Probenbeschreibung, Lichtbrechung und Doppelbrechung der untersuchten Beryll-Proben.	39
Tabelle 12: Spurenelementchemische Daten (EMS) der untersuchten Aquamarine, nach Herkunftsland geordnet	47
Tabelle 13: Spurenelementchemische Daten (EMS) der untersuchten Berylle gelber, grüner, pinker und farbloser Varietät, nach Herkunftsland geordnet, in Gew.-%.....	49
Tabelle 14: Aquamarine aus Brasilien, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm	50
Tabelle 15: Aquamarine aus Mosambik, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm.....	51
Tabelle 16: Aquamarine aus Afghanistan, respektive Pakistan, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm, siehe Tabelle 12.....	51
Tabelle 17: Aquamarine aus Namibia, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm	52
Tabelle 18: Aquamarine aus Nigeria, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm	52
Tabelle 19: Aquamarine aus Sambia, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm	53
Tabelle 20: Aquamarine aus Simbabwe, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm	53
Tabelle 21: Aquamarine unbekannter Herkunft, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm	54
Tabelle 22: Heliodore aus Mosambik, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm.....	54

Tabelle 23: Heliodore (z.T. bestrahlt) unterschiedlicher Herkunft, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm	55
Tabelle 24: Morganite unterschiedlicher Herkunft, Spurenelementanalyse (ICP-MS) in ppm.....	55
Tabelle 25: Spurenelemente gemessener Berylle aus Afghanistan, resp. Pakistan, ICPMS, Programm „Glitter“, interner Standard Si, externer Standard NIST SRM 610, Fe und Mn sind mit der Elektronenmikrosonde gemessen worden und in ppm beigefügt.....	61
Tabelle 26: Spurenelemente gemessener Berylle bisher unbeschriebener Vorkommen, ICPMS, Programm „Glitter“, interner Standard Si, extern NIST SRM 610. Die Werte für Fe und Mn sind mit der Elektronenmikrosonde gemessen und in ppm beigefügt.	62
Tabelle 27: Relevante Daten aus der Röntgenbeugung an sieben Heliodoren und einem Aquamarin	68
Tabelle 28: Relevante spurenchemische Daten in ppm der o.g. Heliodore und des Aquamarins.....	68
Tabelle 29: ϵ -Spektren der mit dem Mikroskop-UV-VIS-Spektrometer gemessenen Aquamarine, aufgelöst nach den herausgefitteten Absorbanzen, ihren Intensitäten und Halbwertsbreiten. Farblich dargestellt sind die Ursachen sowie resultierende Farbeindrücke nach Literaturdaten (siehe Tabelle 4). Gelb und grün dominieren nicht, die Proben sind allesamt blau, können aber den Farbeindruck beeinflussen.	76
Tabelle 30: π -Spektren der mit dem Mikroskop-UV-VIS-Spektrometer gemessenen Aquamarine, aufgelöst nach den herausgefitteten Absorbanzen, ihren Intensitäten und Halbwertsbreiten. Farblich dargestellt sind die Ursachen sowie resultierende Farbeindrücke nach Literaturdaten (siehe Tabelle 4). Gelb und grün dominieren nicht, die Proben sind allesamt blau, können aber den Farbeindruck beeinflussen. Siehe zum Vergleich Tabelle 29.	77
Tabelle 31: Vier Morganite, Spurenelementchemie (Mn, Fe, Cs in ppm) und Lichtbrechungswerte, im obigen Text beschrieben.	90
Tabelle 32: Spurenelemente (ppm) und Absorbanzen (Int.) sowie FWHM entsprechender Absorptionspeaks (nm) der untersuchten Morganite in Abbildung 56 und Abbildung 57.....	100
Tabelle 33: Die wichtigsten Korrelationen aus spurenchemischen und spektroskopischen Daten. Eine grafische Darstellung (Korrelationsmatrix) ist in Abbildung 76 & Abbildung 79. Fett gedruckt sind die besonders beachtenswerten Beobachtungen.	121
Tabelle 34: Chemische Daten (EMS oben und ICP-MS unten) der untersuchten Heliodor-Probe (siehe Text).....	150
Tabelle 35: Chemische Daten (EMS oben und ICP-MS unten) der untersuchten Aquamarin-Probe	153

Literaturverzeichnis

- Abaa, S. (1991). Hydrothermal fluids responsible for the formation of precious minerals in the Nigerian Younger Granite Province. *Mineralium Deposita*, 26, S. 34-39.
- Abrecht, J., & Hänni, H. (1979). Eine Beryll-Phenakit (Be_2SiO_4)-Paragenese aus dem Totondo-Granit. *Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen*, 59, S. 1-4.
- Adamo, I., Gatta, G., Rotiroti, N., Diella, V., & Pavese, A. (2008 (B)). Gemmological investigation of a synthetic blue beryl: a multi-methodological study. *Mineralogical Magazine*, 72(3), S. 799-808.
- Adamo, I., Pavese, A., Prosperi, L., Diella, V., Ajo, D., Gatta, G. D., & P., S. C. (2008 (A)). Aquamarine, Maxixe-Type Beryl, and Hydrothermal synthetic blue beryl: Analysis and Identification. *Gems & Gemology*, 44(3), S. 214-226.
- Adamo, I., Pavese, A., Prosperi, L., Diella, V., Merlini, M., Gemmi, M., & Ajo, D. (2005). Characterization of the new Malossi hydrothermal synthetic emerald. *Gems & Gemology*, 4, S. 328-338.
- Ahrens, L., Pinson, W., & Kearns, M. M. (1952). Association of rubidium and potassium and their abundance in common igneous rocks and meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2, S. 229-242.
- Aines, R., & Rossman, G. (1984). The high temperature behavior of water and carbon dioxide in cordierite and beryl. *American Mineralogist*, 69, S. 319-327.
- Andersson, L. O. (2006). The positions of H^+ , Li^+ and Na^+ impurities in beryl. *Phys Chem Minerals*, 33, S. 403-416.
- Andersson, L. O. (2011). A Russian Maxixe beryl? *The Journal of Gemmology*, 32(5-8), S. 145-149.
- Andersson, L. O. (2013). The yellow color center and trapped electrons in beryl. *The Canadian Mineralogist*, 51(1), S. 15-27.
- Anovitz, L., Mamontov, E., Ishai, P., & Kolesnikov, A. (2013). Anisotropic dynamics of water ultraconfined in macroscopically oriented channels of single-crystal beryl: a multifrequency analysis. *Physical Review E*, 88, S. 1-16.
- Arivazhagan, V., Schmitz, F., Vullum, P., van Helvoort, A., & Holst, B. (2016). Atomic resolution imaging of beryl: an investigation of the nano-channel occupation. *Journal of Microscopy*, 265(2), S. 245-250.
- Artioli, G., Rinaldi, R., Stahl, K., & Zanazzi, P. (1993). Structure refinements of beryl by single-crystal neutron and X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 78, S. 762-768.
- Aurischio, C., Grubessi, O., & Zecchini, P. (1994). Infrared spectroscopy and crystal chemistry of the beryl group. *The Canadian Mineralogist*, 32, S. 55-68.

- Bakakin, V., & Belov, N. (1962). Crystal chemistry of beryl. *Geochemistry*, S. 484-500.
- Bank, H. (1974). Hochlichtbrechender vanadiumhaltiger Beryll aus Minas Gerais/Brasilien. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 23(3), S. 212-213.
- Bank, H. (1974). Über Brechungsindizes brasilianischer Smaragde. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 23(4), S. 297-299.
- Bank, H. (1980). Seltene Aquamarinparagenese mit Granat und Einschlüssen von Columbit-Tantalit. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 29(1/2), S. 92-93.
- Bank, H. (1981). Aventurisierender Beryll aus Norwegen. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 30(2), S. 107-108.
- Bank, H., & Henn, U. (1990). Physical and chemical data of gem aquamarines from nigeria. *Canadian Gemologist*.
- Banko, A., Brandstätter, F., & Niedermayr, G. (1997). Ungewöhnliche Mineraleinschlüsse in den Beryllen aus Nigeria. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 46(1), S. 13-20.
- Barabanov, V. F. (1980). Geochimie et typomorphisme des aigues-marines zonees (engl. Geochemistry and typomorphism of zoned aquamarine). *Bull. Mineral.*, 103, S. 79-87.
- Barton, M. (1986). Phase equilibria and thermodynamic properties of minerals in the BeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (BASH) system, with petrologic applications. *American Mineralogist*, 71, S. 277-300.
- Barton, M., & Young, S. (2002). Non-pegmatitic deposits of beryllium: Mineralogy, Geology, Phase equilibria and origin. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 50, S. 591-690.
- Bastos, F. (1981). Emeralds from Itabira, Minas Gerais, Brazil. *Lapidary Journal*, 35(9), S. 1842-1848.
- Beal, K., Lentz, D., Hall, D., & Dunning, G. (2010 (A)). Mineralogical, geochronological and geochemical characterization of Early Devonian aquamarine-bearing dykes of the Zealand Station beryl and molybdenite deposit, west central New Brunswick. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 47(6), S. 859-874.
- Beal, K.-L., & Lentz, D. R. (2010 (B)). Aquamarine beryl from Zealand Station, Canada: a mineralogical and stable isotope study. *Journal of Geosciences*, 55, S. 57-67.
- Beaton, D. (2007). Large Cat's eye aquamarine. *Gems & Gemology*, 43, S. 244-245.
- Befi, R. (2009). Aquamarine with ocean-themed inclusions. *Gems & Gemology*, 45(3), S. 215-216.
- Befi, R. (2012). Trapiche aquamarine from Namibia. *Gems & Gemology*, 2, S. 143-144.
- Bergerhoff, G., & Nowacki, W. (1955). Über die Kristallstruktur des Bazzit und ihre Beziehungen zu der des Beryll. *Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen*, 35, S. 410-421.
- Beurlen, H., & Cassedanne, J. P. (1981). The brazilian mineral resources. *Earth-Science Reviews*, 17, S. 177-206.

- Beus, A. (1960). Geochemistry of beryllium, genetic types of beryl deposits. *Izdanie Akademii Nauk SSSR*.
- Bhaskara Rao, A. (2002). Silica enrichment, graphic granite and aquamarine growth: a new exploration guide. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, 74(3), S. 533-538.
- Bin, L., & Kun, S. (2000). Characteristics, formation conditions and distinguishing specialization of inclusions in the aquamarines in Xinjiang. *Acta Petrologica Sinica*, 16(4), S. 633-638.
- Bocchio, R., Adamo, I., & Caucia, F. (2009). Aquamarine from the Masino-Bregaglia Massif, Central Alps, Italy. *Gems & Gemology*, 45(3), S. 204-207.
- Bongiolo, E., Renac, C., de Almeida, F., de Toledo Piza, P., da Silva Schmitt, R., & Sampaio Mexias, A. (2015). Origin of pegmatites and fluids at Ponta Negra (RJ, Brazil) during late - to post - collisional stages of the Gondwana Assembly. *Lithos*, 240-243, S. 259-275.
- Bragg, W., & West, J. (1926). The structure of beryl, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, S. 691-714.
- Brand, A. A., Groat, L. A., Linnen, R. L., Garland, M. I., Breaks, F. W., & Giuliani, G. (2009). Emerald mineralisation associated with the mavis lake pegmatite group, near Dryden, Ontario. *The Canadian Mineralogist*, 47, S. 315-336.
- Brandt, W., & Hattori, M. (1965). Composite diffusion mechanisms and diffusional anisotropy of helium in beryl, aquamarine, quartz and related glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 42(5), S. 1826-1829.
- Brown, G. (1993). Maxixe-type Beryls: Ghosts from the past. *Australian Gemmologist*, 7, S. 215-221.
- Brown, G., & Gibbs, G. (1969). Oxygen Coordination and the Si-O Bond. *The American Mineralogist*(54), S. 1528-1539.
- Burns, R. (1993). Mineralogical Applications of Crystal Field Theory. *Cambridge Topics of Mineral Physics and Chemistry*, 2.
- Burt, D. (1978). Multisystems analysis of beryllium mineral stabilities: $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *American Mineralogist*, 63, S. 664-676.
- Celino, J., Botelho, N., & Pimentel, M. (2000). Genesis of Neoproterozoic Granitoid Magmatism in the Eastern Aracuai Fold Belt, Eastern Brazil: Field, Geochemical and Sr-Nd Isotopic Evidence. *Revista Brasileira de Geociencias*, 30, S. 135-139.
- Cerny, P. (1968 (A)). Berylliumminerale in Pegmatiten von Vezna und ihre Umwandlungen. *Berichte der deutschen Gesellschaft für geologische Wissenschaften*, 13/B(5), S. 565-578.
- Cerny, P. (1968 (B)). Berylliumwandlungen in Pegmatiten - Verlauf und Produkte. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*, 108(2), S. 166-180.

- Cerny, P. (1975). Alkali Variations in Pegmatitic Beryl and their Petrogenetic Implications. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*, 123(2), S. 198-212.
- Cerny, P. (2002). Mineralogy of beryllium in granitic pegmatites (In: Beryllium - mineralogy, petrology and geochemistry (Ed: Grew, E.S.) . *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 50, S. 405-444.
- Cerny, P., & Hawthorne, F. C. (1976). Refractive indices versus alkali contents in beryl: General limitations and applications to some pegmatitic types. *Canadian Mineralogist*, 14, S. 491-497.
- Cerny, P., & Simpson, F. (1977). The Tanco Pegmatite at bernic lake, Manitoba. IX. Beryl. *Canadian Mineralogist*, 15, S. 489-499.
- Cerny, P., & Turnock, A. (1975). Beryl from the granitic pegmatites at greer lake, southeastern manitoba. *Canadian Mineralogist*, 13, S. 55-61.
- Cerny, P., Anderson, A., Tomascak, P., & Chapman, R. (2003). Geochemical and morphological features of beryl from the Bikita granitic pegmatite, Zimbabwe. *Canadian Mineralogist*, 41, S. 1003-1011.
- Cesar-Mendes, J., Jort-Evangelista, H., & Wegner, R. (2001). Tourmaline and aquamarine deposits from Brazil. *Australian Gemmologist*, 21, S. 3-6.
- Charoy, B., Donato, P. d., & Barres, O. P.-C. (1996). Channel occupancy in an alkali-poor beryl from Serra Branca (Goias, Brazil): Spectroscopic characterization. *American Mineralogist*, 81, S. 395-403.
- Chauris, L., & Corre, Y. (1978). Une pegmatite a gros beryls sur léstran de l'île de Batz (Finistere, France). *Bull. Mineral.*, 101, S. 575.
- Chauris, L., Corre, Y., & Cotten, J. (1982). Donnees chimiques sur les pegmatites potassiques de l'île de Batz (Finistere, France). *Bull. Mineral.*, 105, S. 395-396.
- Chithambo, M., Raymond, S., Calderon, T., & Townsend, P. (1995). Low temperature luminescence of transition metal-doped beryls. *Journal of African Earth Sciences*, 20, S. 53-60.
- Choudhary, G. (2014). Aquamarine with unusually strong dichroism. *Gems & Gemology*, 50, S. 244-245.
- Cordani, U., & Sato, K. (1985). The geologic evolution of the ancient granite-greenstone terrane of central-southern Bahia, Brazil. *Precambrian Research*, 27, S. 187-213.
- Cordani, U., Delhal, J., & Ledent, O. (1973). Orogeneses superposees dans le Precambrien du Bresil sud-oriental (Etats du Rio de Janeiro et de Minas Gerais). *Revista Brasileira de Geociencias*, 3(1), S. 1-22.
- Coward, M. (1981). The junction between the Pan-African mobile belts in Namibia - Its structural history. *Tectonophysics*, 76, S. 59-73.
- Coward, M. (1983). The tectonic history of the Damaran belt. In R. Miller, *Evolution of the Damara Orogen Special Publication of the Geological Society of South Africa* (Bd. 11, S. 409-421).

- Cristino, C. (2001). *Utilisation des techniques de laboratoire de gemmologie sur quelques gemmes bresiliennes*. Universite de Gemmologie. University of Nantes, France.
- Cronin, P., & Rendel, A. (2013). Determining the geographical origins of natural emeralds through nondestructive chemical fingerprinting. *Gems & Gemology*, 49, S. S 5.
- Curado, J., Radtke, M., Buzanich, G., Reinholz, U., Riesemeier, H., Schultz-Guettler, R., & Rizzutto, M. (2014). μ -SrXRF characterization of Brazilian emeralds. *Journal of Physics - conference series*, 499, S. 1-5.
- da Costa, G., de Oliveira Polli, G., Kahwage, M., de Grave, E., Soares Sabioni, A., & Mendes, J. C. (2006). The effect of thermal treatment on the 57-Fe Mössbauer spectrum of beryl. *Phys Chem Minerals*, 33, S. 161-166.
- Da Silva Filho, A., Van Schmus, W., Guimaraes, I., & Luna, E. (1997). Nd signature of PE-AL massif late tectonic granitic rocks, NE Brazil: evidence of successive crustal accretion during the Proterozoic. *First South American Symposium on Isotope Geology*, S. 304-306.
- Danet, F., Schoor, M., Boulliard, J.-C., Neuville, D. R., Beyssac, O., & Bourgoïn, V. (2012). Inclusions in Aquamarine from Ambatofotsikely, Madagascar. *Gems & Gemology*, 48(3), S. 205-208.
- de Almeida Sampaio Filho, H., Sighinolfi, G., & Galli, E. (1973). Contribution to the crystal chemistry of beryl. *Contr. Mineral. and Petrol*, 38, S. 279-290.
- de Almeida, F., & Black, R. (1968). Geological comparison of Northeastern South America and Western Africa. *Anales de la real academia Brasil Ciencia*, 40, S. 317-319.
- de Almeida, F., & Litwinski, N. (1984). Provincia Mantiqueira: Setor setentrional. In F. H. Almeida, *O Pre-Cambriano do Brasil* (S. 282-307). Sao Paulo: Edgard Blücher Ltda.
- de Almeida, F., Hasui, Y., & de Brito Neves, B. (1976). The upper precambrian of South America. *Boletim IG. Instituto de Geociencias, USP.*, 7, S. 45-80.
- de Almeida, F., Hasui, Y., de Brito Neves, B., & Fuck, R. (1981). Brazilian Structural Provinces: An Introduction. *Earth-Science Reviews*, 17, S. 1-29.
- de Brito Neves, B. (1975). *Regionalizacao Geotectonica do Precambriano Nordeste (Doktorarbeit)*. Instituto de Geociencias-USP, Sao Paulo: Universität Sao Paulo.
- de Oliveira Polli, G., & Roeser, H. M. (2007). Thermal treatment of brazilian beryls. *Z. Dt. Gemmol. Ges*, 56(1/2), S. 47-50.
- Deer, W., Howie, R., & Zussman, J. (1986). *Rock forming minerals: Disilicates and ring silicates* (2 Ausg.). London: Longman Scienific & Technical.
- DeGhionno, D., McClure, S., Fritsch, E., Hänni, H., & Schmetzer, K. (1997). Treatments - a new emerald filler. *Gems & Gemology*, 33, S. 148.

- Della Ventura, G., Rossi, P., Parodi, G., Mottana, A., Raudsepp, M., & Prencipe, M. (2000). Stoppaniite, a new mineral of the beryl group from Latium (Italy). *European Journal of Mineralogy*, 12, S. 121-127.
- Doelter, C. (1893). *Edelsteinkunde*. Leipzig.
- Downs, J. W., & Gibbs, G. (1981). The role of the BeOSi bond in the structures of beryllosilicate minerals. *American Mineralogist*(66), S. 819-826.
- Drysdall, A., Johnson, R., Moore, T., & Thieme, J. (1972). Outline of the geology of Zambia. *Geologie en Mijnbouw*, S. 265-276.
- Duroc-Danner, J. (2006). The identification value of the 2293cm⁻¹ infrared absorption band in natural and hydrothermal synthetic emeralds. *Journal of Gemmology*, 30(1/2), S. 75-82.
- Edgar, A., & Vance, E. (1977). Electron paramagnetic resonance, optical absorption, and magnetic circular dichroism studies of the CO₃⁻ molecular-ion in irradiated natural beryl. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1(2), S. 165-178.
- Eeckhout, S. G., Neisius, T., & Castaneda, C. (2005). Oxidation effects in beryl induced by synchrotron radiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 229, S. 73-77.
- Eppler, W. (1974). Einschlüsse im Vanadium-Beryll. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 23(4), S. 300-303.
- Evensen, J., & London, D. (2003). Experimental partitioning of Be and other trace elements between cordierite and silicic melt, and the chemical signature of S-type granite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*(144), S. 739-757.
- Evensen, J., London, D., & Wendlandt, R. (1999). Solubility and stability of beryl in granitic melts. *American Mineralogist*, 84, S. 733-745.
- Fallick, A., & Barros, J. (1987). A stable-isotope investigation into the origin of beryl and emerald from the porangatu deposits, Goiás State, Brazil. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 66, S. 293-300.
- Feklichev, V. (1963). Chemical composition of minerals of the beryl group. *Geochemistry*, S. 410-421.
- Ferraris, G., Prencipe, M., & Rossi, P. (1998). Stoppaniite, a new member of the beryl group: crystal structure and crystal-chemical implications. *European Journal of Mineralogy*, 10, S. 491-496.
- Figueiredo, M., Pereira da Silva, T., Veiga, J., Leal Gomes, C., & De Andrade, V. (2008). The blue colouring of beryls from Licungo, Mozambique: an X-ray absorption spectroscopy study at the iron K-edge. *Mineralogical Magazine*, 72(1), S. 175-178.
- Fleury Curado, J. (2014). Estudo de Procedencia de Gemas Brasileiras e materiais associados. *Programa de Pos-Doutorado no Exterior - Ciencia sem Fronteiras*.

Folinsbee, R. (1941). Optic properties of cordierite in relation to alkalis in the cordierite-beryl structure. *American Mineralogist*, 26, S. 485-500.

Fontan, F., & Fransolet, A.-M. (1982). Le beryl bleu riche en Mg, Fe et Na de la mine de Lassur, Ariège, France. *Bull. Mineral.*, 105, S. 615-620.

Franco, R. (1981). Brazilian Gemstones. *Earth-Science Reviews*, 17, S. 207-219.

Franz, G., & Morteani, G. (1981). The system BeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O: Hydrothermal investigation of the stability of beryl and euclase in the range from 1 to 6 kb and 400 to 800 °C. *Neues Jahrbuch der Mineralogie*, 140(3), S. 273-299.

Franz, L., Romer, R., & Dingeldey, D. (1999). Diachronous Pan-African granulite-facies metamorphism (650 Ma and 550 Ma) in the Kaoko belt, NW Namibia. *European Journal of Mineralogy*, 11, S. 167-180.

Fridrichova, J., Bacik, P., Rusinova, P., Antal, P., Soda, R., Biovska, V., & Miglierini, M. (2015). Optical and crystal-chemical changes in aquamarines and yellow beryls from Thanh Hoa province, Vietnam induced by heat treatment. *Phys Chem Minerals*(42), S. 287-302.

Fritsch, E., & Rossman, G. R. (1987). An update on color in gems. part 1: introduction and colors caused by dispersed metal ions. *Gems & Gemology*, 23, S. 126-139.

Fritsch, E., & Rossman, G. R. (1988 (A)). An update on color in gems. part 2: colors involving multiple atoms and color centers. *Gems & Gemology*, 24, S. 3-15.

Fritsch, E., & Rossman, G. R. (1988 (B)). An update on color in gems. part 3: colors caused by band gaps and physical phenomena. *Gems & Gemology*, 25, S. 81-102.

Fukuda, J., & Shinoda, K. (2008). Coordination of water molecules with Na cations in a beryl channel as determined by polarized IR spectroscopy. *Phys Chem Minerals*, 35, S. 347-357.

Fukuda, J., Shinoda, K., Nakashima, S., Miyoshi, N., & Aikawa, N. (2009). Polarized infrared spectroscopic study of diffusion of water molecules along structure channels in beryl. *American Mineralogist*, 94, S. 981-985.

Fukuda, J.-I. (2012). Water in Rocks and Minerals - Species, distributions and temperature dependences. In T. Theophile, *Infrared spectroscopy - materials science, engineering and technology* (S. 77-96). InTech (online).

Gatta, G., Adamo, I., Meven, M., & Lambruschi, E. (2012). A single-crystal neutron and X-ray diffraction study of pezzottaite, Cs(Be₂Li)Al₂Si₆O₁₈. *Physics and Chemistry of Minerals*, 39, S. 829-840.

Gatta, G., Nestola, F., Bromiley, G., & Mattauch, S. (2006). The real topological configuration of the extra-framework content in alkali-poor beryl: A multi-methodological study. *American Mineralogist*, 91, S. 29-34.

- Gatter, I., Preinfalk, C., & Morteani, G. (2000). The fluid inclusions of pegmatites with lithium mineralisation of the Aracuai Pegmatite District (Eastern Pegmatite Province, Minas Gerais, Brazil). *Chemie der Erde*, 59(4), S. 307-327.
- Gervais, F., & Piriou, B. (1973). Etude par reflexion infrarouge des modes internes et externes de quelques silicates. *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, 96, S. 81-90.
- Gibbs, G., Breck, D., & Meagher, E. (1968). Structural refinement of hydrous and anhydrous synthetic beryl, $\text{Al}_2(\text{Be}_3\text{Si}_6)\text{O}_{18}$ and Emerald, $\text{Al}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}(\text{Be}_3\text{Si}_6)\text{O}_{18}$. *Lithos*, S. 275-285.
- Ginzburg, A. (1955). On the question of the composition of beryl (in Russian). *Trans. Min. Mus. Acad. Sci. USSR*, 7, S. 56-69.
- Gits-Leon, S., Robert, M.-C., & Zarka, A. (1978). Defauts de croissance produits durant des periodes de dissolution dans des cristaux synthetique et naturel. *Bull. Mineral.*, 101, S. 399-402.
- Giuliani, G., France-Lanord, C., Zimmermann, J., Cheilletz, A., Arboleda, C., Charoy, B., . . . Giard, D. (1997). Fluid composition, dD of Channel H₂O and d₁₈O of Lattice Oxygen in Beryls: Genetic implications for brazilian, colombian and afghanistani emerald deposits. *International Geology Review*, 39, S. 400-424.
- Godenough, K., Lusty, P., Roberts, N., Key, R., & Garba, A. (2014). Post-collisional Pan-African granitoids and rare metal pegmatites in western Nigeria: Age, petrogenesis, and the "pegmatite conundrum". *Lithos*, 200-201, S. 22-34.
- Goldman, D., Rossman, G., & Parkin, K. (1978). Channel Constituents in Beryl. *Phys. Chem. Minerals*, 3, S. 225-235.
- Gorshunov, B., Zhukova, E., Torgashev, V., Lebedev, V., Shakurov, G., Kremer, R., . . . Dressel, M. (2013). Quantum behavior of water molecules confined to Nanocavities in Gemstones. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(12), S. 2015-2020.
- Götz, E. (2018). Untersuchung eigenschaftsdirigierender Ordnungsphänomene mit Hilfe der Elektronenmikroskopie. (Masterarbeit, TU Darmstadt).
- Graziani, G., & Di Giulio, V. (1979). Some genetic considerations on a brazilian aquamarine crystal. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 137(2), S. 198-207.
- Graziani, G., & Lucchesi, S. (1979). Einschlüsse und Genese eines Vanadiumberylls von Salininha, Bahia, Brasilien. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 28(3), S. 134-145.
- Groat, L. A., Hart, C. J., Lewis, L. L., & Neufeld, H. L. (2005). Emerald and Aquamarine Mineralization in Canada. *Geoscience Canada*, 32(2), S. 65-76.
- Hagemann, H., Lucken, A., Bill, H., Gysler-Sanz, J., & Stalder, H. (1990). Polarized Raman spectra of beryl and bazzite. *Physics and chemistry of minerals*, 17, S. 395-401.

Hänni, H. (Februar 1992). Blue-green Emerald from Nigeria (A consideration of terminology). *Australian Gemmologist*, S. 16-17.

Hänni, H., & Klein, H. (1982). Ein Smaragdorkommen in Madagaskar. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 31(1/2), S. 71-77.

Hänni, H., & Krzemnicki, M. (2003 (A)). Caesium-rich morganite from Afghanistan and Madagascar. *Journal of Gemmology*, 28(7), S. 417-429.

Hänni, H., & Krzemnicki, M. (2003 (B)). Cäsiumreiche Morganite aus Afghanistan und Madagaskar. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 52(2/3), S. 67-80.

Hawthorne, F., & Cerny, P. (1977). The alkali-metal positions in Cs-Li Beryl. *Canadian Mineralogist*, 15, S. 414-421.

Hawthorne, F., & Huminicki, D. (2002). The crystal chemistry of beryllium. In E. Grew, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry - Beryllium* (Bd. 50, S. 333-404). Mineralogical Society of America.

Henn, U. (1992). Über die Farbe und Farbursachen grüner Berylle und ihre nomenklatorische Abgrenzung. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 41, S. 156-158.

Henn, U. (1999). Synthetische Aquamarine im Handel. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, 48(3), S. 163-165.

Henn, U. (2002). Zweifarbige Berylle. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 51, S. 9-10.

Henn, U., & Bank, H. (1991). A study of blue, green and yellow beryls from Mozambique. *Canadian Gemmologist*, 12(3), S. 73-77.

Henn, U., & Bank, H. (1992). Aquamarine aus Mocambique. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, 41(2/3), S. 107-110.

Henn, U., & Bank, H. (1997). Beryll-Katzenaugen und Sternberyll. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 46(2), S. 113-117.

Henn, U., & Becker, G. (1995). Rote Berylle aus Utah, USA - Neue Beobachtungen. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 44(2/3), S. 55-60.

Henn, U., & Milisenda, C. (1997). Smaragde aus China. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 46, S. 109-112.

Henn, U., & Milisenda, C. (1999). Synthetische rote Berylle aus Russland. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 48, S. 97-104.

Henn, U., & Milisenda, C. (2005). Aquamarine aus Brasilien. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 54(2/3), S. 69-70.

Henn, U., Bank, H., & Milisenda, C. (1994). Gemmologische Kurzinformationen - Beryll aus Finnland, Smaragde aus der Türkei, Synthetische Smaragde aus USA. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 43, S. 1-4.

- Hofmeister, A., Hoering, T., & Virgo, D. (1987). Vibrational spectroscopy of beryllium aluminosilicates: Heat capacity calculations from band assignments. *Phys Chem Minerals*, 14, S. 205-224.
- Holzhey, G. (1993). Aquamarin aus Irfersgrün, Sachsen. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, 42(2/3), S. 123-127.
- Horstman, E. (1957). The distribution of lithium, rubidium, and caesium in igneous and sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12, S. 1-28.
- Huheey, J., Keiter, E., & Keiter, R. (2006). *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. New Jersey: Pearson Education.
- Huong, L. T. (2008). Microscopic, chemical and spectroscopic investigations on emeralds of various origins. *Dissertationschrift University of Mainz - Geosciences and Gem research*.
- Huong, L. T.-T., Häger, T., & Hofmeister, W. (2010). Confocal micro-Raman spectroscopy: A powerful tool to identify natural and synthetic emeralds. *Gems & Gemology*, 46, S. 36-41.
- Huong, L. T.-T., Hofmeister, W., Häger, T., Khoi, N. N., Nhung, N. T., Atichat, W., & Pisutha-Arnond, V. (2011). Aquamarine from the Thuong Xuan District, Thanh Hoa Province, Vietnam. *Gems and Gemology*, 47(1), S. 42-48.
- Hurley, P., Melcher, G., & Pinson, W. F. (1968). Some orogenic episodes in South America by K-Ar and whole-rock Rb-Sr dating. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 5, S. 633-638.
- Ibragimova, E., Mukhamedshina, N., & Islamov, A. (2009). Correlations between admixtures and color centers created upon irradiation of natural beryl crystals. *Inorganic Materials*, 45(2), S. 162-167.
- Isatelle, F. (2010). Dark blue aquamarine from Tsaramanga, Madagascar. *Gems & Gemology*, 4, S. 312-313.
- Isotani, S., Furtado, W. W., Antonini, R., & Luis Dias, O. (1989). Line-shape and thermal kinetics analysis of the Fe²⁺ band in Brazilian green beryl. *American Mineralogist*, 74, S. 432-438.
- Jacob, D. (2006). High Sensitivity Analysis of Trace Element-Poor Geological Reference Glasses by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). *Geostandards and Geoanalytical Research*, 30(3), S. 221-235.
- Jahn, M. N. (2016). *Namibia - Zauberwelt edler Steine und Kristalle* (Bd. 2). (Bahmann, Hrsg.) Bode Verlag.
- James, A., & Lord, M. (1992). *Macmillan's Chemical and Physical Data*. Basingstoke: Macmillan Press.
- Jianjun, L., Yuan, S., Wangjiao, H., Han, L., Youfa, C., Huafeng, L., . . . Chengxing, F. (2009). Polymer-filled aquamarine. *Gems & Gemology*, 45, S. 197-199.
- Johnson, M., Elen, S., & Muhlmeister, S. (1999). On the identification of various emerald filling substances. *Gems & Gemology*, 35, S. 82-107.

- Kammerling, R., Koivula, J., Kane, R., Maddison, P., Shigley, J., & Fritsch, E. (1991). Fracture filling of emeralds - opticon and traditional "oils". *Gems & Gemology*, 27, S. 70-85.
- Kamona, A. (1994). Mineralization types in the Mozambique Belt of eastern Zambia. *Journal of African Earth Sciences*, 19(3), S. 237-243.
- Kati, M., Türemis, M., Keskin, I., Tastekin, B., Kibar, R., Cetin, A., & Can, N. (2012). Luminescence behaviour of beryl (aquamarine variety) from Turkey. *Journal of Luminescence*, 132, S. 2599-2602.
- Kim, C. C., Bell, M., & McKeown, D. (1995). Vibrational analysis of beryl (Be₃Al₂Si₆O₁₈) and its constituent ring (Si₆O₁₈). *Physica B*, 205, S. 193-208.
- Koivula, J. (1986). Three-phase inclusions in "Regency" synthetic hydrothermal emerald. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, 35, S. 97-99.
- Koivula, J. I., & Tannous, M. (2005). Spiral in aquamarine. *Gems & Gemology*, 41, S. 64.
- Koivula, J., & Fyer, C. (1986). Blue-green zircon in Pakistani beryl. *Z. Dt. Gemmol. Ges*, 35(3/4), S. 101-103.
- Koivula, J., & Inns, A. (2008). Aquamarine with Kelp-Like inclusions. *Gems & Gemology*, 44, S. 66.
- Koivula, J., Kammerling, R., Fritsch, E., Johnson, M., & DeGhionno, D. G. (1994). New emerald treatment/polishing systems from Israel - new emerald imitations - Gem News. *Gems & Gemology*, 30, S. 129-130.
- Kolesnikov, A. I., Reiter, G. F., Choudhury, N., Prisk, T. R., Mamontov, E., Podlesnyak, A., . . . Anovitz, L. M. (2016). Quantum Tunneling of Water in Beryl: A new state of the water molecule. (A. P. Society, Hrsg.) *Physical Review Letters*, 167802, S. 1-6.
- Kolesov, B. (2008). Vibrational states of H₂O in beryl: Physical aspects. *Phys Chem Minerals*, 35, S. 271-278.
- Kolesov, B., & Geiger, C. (2000). The orientation and vibrational states of H₂O in synthetic alkali-free beryl. *Phys Chem Minerals*, 27, S. 557-564.
- Kröner, A., & Stern, R. (2004). Pan-African orogeny. In R. Selley, L. Cocks, & I. Plimer, *Encyclopedia of Geology* (Bd. 1, S. 1-11).
- Kurbatov, J., & Kargin, W. (1927). Über die Verwandlung der grünen Färbung des Berylls in eine bläuliche. *Zentralblatt für Mineralogie,- Abt. A*, S. 361-362.
- Laur, B. (2005 (A)). Aquamarine from Mt. Antero, Colorado. *Gems & Gemology*, 41, S. 55.
- Laur, B. (2005 (B)). Saturated blue aquamarine from Nigeria. *Gems & Gemology*, 41, S. 56.
- Laur, B. (2010). Aquamarine and heliodor from Indochina. *Gems & Gemology*, 4, S. 311-312.

- Laur, B. (2012 (B)). Aquamarine from Mavuco, Mozambique. *Gems & Gemology*, 2, S. 55.
- Laur, B. M. (2012 (A)). Aquamarine from San Bernardino County, California. *Gems & Gemology*, 2, S. 143.
- Laur, B. M., Simmons, W. B., Rossman, G. R., Quinn, E. P., McClure, S. F., Peretti, A., . . . Grobety, B. (2003). Pezzottaite from Ambatovita, Madagascar: A new gem mineral. *Gems & Gemology*, 4, S. 284-301.
- Leube, E. (1976). Geologische Schriften über Afrika (Podiumsschrift). (Ö. A. Wissenschaften, Hrsg.) *Erdwissenschaftliche Schriften*.
- Libowitzky, E., & Rossman, G. (1997). An IR absorption calibration for water in minerals. *American Mineralogist*, 82, S. 1111-1115.
- Lin, J., Chen, N., Huang, D., & Pan, Y. (2013). Iron paris in beryl: New insights from electron paramagnetic resonance, synchrotron X-ray absorption spectroscopy and ab initio calculations. *American Mineralogist*, 98, S. 1745-1753.
- Lind, T., Schmetzer, K., & Bank, H. (1984). Schleifwürdige blaue und grüne Berylle (Aquamarine und Smaragde) aus Nigeria. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, 33(3/4), S. 128-138.
- Liu, B., & Shen, K. (2000). Characteristics, formation conditions and distinguishing specialization of inclusions in the aquamarines in Xinjiang. *Acta Petrologica Sinica*, 16, S. 633-638.
- Liu, Y., Deng, J., Shi, G., & Sun, D. (2012). Geochemical and morphological characteristics of coarse-grained tabular beryl from the Xuebaoding W-Sn-Be deposit, Sichuan Province, western China. *International Geology Review*, 54(14), S. 1673-1684.
- Lodzinski, M., Sitarz, M., Stec, K., Kozanecki, M., Fojud, Z., & Jurga, S. (2005). ICP, IR, Raman, NMR investigations of beryls from pegmatites of the Sudety Mts. *Journal of Molecular Structure*, 744-747, S. 1005-1015.
- Loeffler, B., & Burns, R. (1976). Shedding light on the color of gems and minerals. *American Scientist*, 64, S. 636-647.
- London, D. (2005). Geochemistry of alkalis and alkaline earths in ore-forming granites, pegmatites, and rhyolites. In R. Linnen, & I. Samson, *Rare-element geochemistry and ore deposits, short course notes 17* (S. 25-79). Geological Association of Canada.
- London, D. (2008). Pegmatites. *Canadian Mineralogist Special Publication 10*.
- London, D. (2013). Crystal filled cavities in granitic pegmatites - bursting the bubble. *Rocks & Minerals*, 88, S. 527 - 534.
- London, D. (2015 (A)). Reading Pegmatites - What Beryl Says. *90*(March/April), S. 138-149.

- London, D. (2015 (B)). Reply to Thomas and Davidson on "A petrologic assessment of internal zonation in granitic pegmatites" (London, 2014a). *Lithos*, 212-215, S. 469-484.
- London, D., & Evensen, M. (2002). Beryllium in silicic magmas and the origin of beryl-bearing pegmatites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 50(1), S. 445-486.
- Mandarino, J. (1976). The gladstone-dale relationship - part I: Derivation of new constants. *Canadian Mineralogist*, 14, S. 498-502.
- Manier-Glavinaz, V., Couty, R., & Lagache, M. (1989). The removal of alkalis from beryl: structural adjustments. *Canadian Mineralogist*, 27, S. 663-671.
- Mapani, B. (1992). Stratigraphy and correlation of the Serenje and adjoining areas. *Zambian Journal of Applied Earth Sciences*, 6(1), S. 1-8.
- Markl, G., & Schumacher, J. (1997). Beryl stability in local hydrothermal and chemical environments in a mineralized granite. *American Mineralogist*, 82, S. 194-202.
- Mashkovtsev, R. I., & Smirnov, S. Z. (2004). The nature of channel constituents in hydrothermal synthetic emerald. *Journal of Gemmology*, 29(4), S. 215-227.
- Mashkovtsev, R., & Lebedev, A. (1993). Infrared Spectroscopy of Water in Beryl. *Journal of structural chemistry*, 33(6), S. 930-933.
- Mashkovtsev, R., & Solntsev, V. (2002). Channel constituents in synthetic beryl: ammonium. *Phys Chem Minerals*, 29, S. 65-71.
- Mashkovtsev, R., & Thomas, V. (2005). Nitrogen atoms encased in cavities within the beryl structure as candidates for qubits. *Applied Magnetic Resonance*, 28, S. 401-409.
- Mathew, G., Karanth, R., Gundu Rao, T., & Deshpande, R. (1997). Channel constituents of alkali-poor Orissan beryls: An FT-IR spectroscopic study. *Current Science*, 73, S. 1004-1011.
- Mathew, G., Karanth, R., Gundu Rao, T., & Deshpande, R. (1998). Maxixe-type colour centre in natural colourless beryl from Orissa, India: an ESR and OA investigation. *The Journal of Gemmology*, 26(4), S. 238-251.
- Matthew, G., Karanth, V., & Rao, G. (2000). Colouration in natural beryls: A spectroscopic investigation. *Journal Geological Society of India*(56), S. 285-303.
- Mattson, M., & Rossman, G. (1987). Identifying characteristics of charge transfer transitions in minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 14, S. 94-99.
- McClure, S. F. (1999). Beryl with unusual eye. *Gems & Gemology*, 35, S. 202.
- McManus, C., De Lucia, F., Harmon, R., McMillan, N., & Whitmore, R. (2005). Trace element geochemistry of gem beryl. *Goldschmidt Conference Abstracts 2005*, S. A 281.

- Milisenda, C. (2007). Neues Smaragdorkommen in Brasilien - Bestrahlte gelblich-grüne Berylle - Bestrahltes Beryll-Katzenauge - Quarz - Beryll - Triplette als Imitation für zweifarbige Turmaline - Gemmologie Aktuell. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 56(3/4), S. 79-82.
- Milisenda, C., & Bank, H. (2005). Aquamarine aus neuen Vorkommen in Brasilien. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 54(1), S. 47-51.
- Milisenda, C., Malango, V., & Taupitz, K. (1999). Edelsteine aus Sambia - Teil 1: Smaragd / Gemstones from Zambia - part 1 : emerald. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 48, S. 9-28.
- Milisenda, C., Malango, V., & Taupitz, K. (2000). Edelsteine aus Sambia - Teil 2: Turmalin und Aquamarin. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, 49(1), S. 31-48.
- Miller, R. (1983). The Pan-African Damara Orogen of Southwest Africa/Namibia. *Evolution of the Damara Orogen, Special Publication of the Geological Society of South Africa*, 11, S. 431-515.
- Mohsen, M.-D. (2009). *Dictionary of Gems and Gemology*. Springer Berlin Heidelberg.
- Morteani, G., Preinfalk, C., & Horn, A. (2000). Classification and mineralization potential of the pegmatites of the Eastern Brazilian Pegmatite Province. (Springer, Hrsg.) *Mineralium Deposita*(35), S. 638-655.
- Nakamoto, K., Margoshes, M., & Rundle, R. (1955). Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds. *Journal of the American Chemical Society*, 77(24), S. 6480-6486.
- Nalini-Junior, H., Bilal, E., Paquette, J., Pin, C., & Machado, R. (2000). Geochronologie U-Pb et géochimie isotopique Sr-Nd des granitoides néoproterozoïques des suites Galileia et Urucum, vallée du Rio Doce, Sud-Est du Brésil. *Comptes Rendus Academie Science Paris*, 331, S. 459-466.
- Nascimento, D., Ribeiro, A., Trouw, R., Schmitt, R., & Passchier, C. (2016). Stratigraphy of the Neoproterozoic Damara Sequence in northwest Namibia: Slope to basin sub-marine mass-transport deposits and olistolith fields. *Precambrian Research*, 278, S. 108-125.
- Nassau, K., & Prescott, B. (1981). Nonfading maxixe-type beryl? *Gems & Gemology*, 17, S. 217-219.
- Nassau, K., Prescott, B. E., & Wood, D. L. (1976). The deep blue Maxixe-type color centre in Beryl. *American Mineralogist*, 61, S. 100-107.
- Neiva, A. M., & Neiva, J. M. (2005). Beryl from the granitic pegmatite at Namivo, Alto Ligonha, Mozambique. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 181(2), S. 173-182.
- Novak, M., Gadas, P., Filip, J., Vaculovic, T., Prikryl, J., & Fojt, B. (2011). Blue, complexely zoned, (Na,Mg,Fe,Li)-rich beryl from quartz-calcite veins in low-grade metamorphosed Fe-deposit Skaly near Rymarov, Czech Republic. *Mineralogy and Petrology*, 102, S. 3-14.
- Oliveira, M., Féboli, W., & Pinto, C. (1997). Geologia estrutural e tectonica Projeto Leste. Provincia Pegmatitica oriental. *Programa de Levantamento Geologico Basico do Brasil, CPRM*, S. 98-119.

- Parkin, K., Loeffler, B., & Burns, R. (1977). Mössbauer Spectra of kyanite, aquamarine and cordierite showing intervalence charge transfer. *Physics and chemistry of minerals*, 1, S. 301-311.
- Patney, R., & Tether, J. (1988). The gem bearing pegmatites of eastern Zambia. *Zambian Journal of Applied Earth Sciences*, 2(2), S. 41-53.
- Pedreira, A., Vieira, V., & Signorelli, N. (1997). Turbiditos do setor oriental da Faixa Aracuai, Minas Gerais. *Terra em Revista*, 3, S. 28-33.
- Pedrosa-Soares, A., & Wiedemann-Leonardos, C. (2000). Evolution of the Aracuai Belt and its connection to the Ribeira Belt, Eastern Brazil. In U. Cordani, E. Milani, A. Thomaz-Filho, & D. Campos, *Tectonic Evolution of South America* (S. 265-285). Sao Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia.
- Pedrosa-Soares, A., De Campos, C. P., Noce, C., Carlos Silva, L., Novo, T., Roncato, J., . . . Alkmim, F. (2011). Late Neoproterozoic-Cambrian granitic magmatism in the Aracuai orogen (Brazil), the Eastern Brazilian Pegmatite Province and related mineral resources. *Special Publications of the Geological Society of London*, 350, S. 25-51.
- Pedrosa-Soares, A., Pinto, C., Netto, C., Araujo, M., Castaneda, C., Achtschin, A., & Basilio, M. (2001). A Provincia Gemologica Oriental do Brasil. In C. Castaneda, J. Addad, A. Liccardo, & S. B.-N. Gerais (Hrsg.), *Gemas de Minas Gerais* (S. 16-33). Belo Horizonte.
- Petrascheck, W., & Pohl, W. (1982). *Lagerstättenlehre*. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
- Petrey, I. (1978). The divided structure of crystals I. Lineage and sectoral in pyrite and beryl. *American Mineralogist*, 63, S. 725-731.
- Pezzotta, F. (2001). Madagascar, a mineral and gemstone paradise. *Extra Lapis in English*, 1.
- Pilati, T., Demartin, F., & Gramaccioli, C. (1997). Lattice-dynamical evaluation of thermodynamic properties and atomic displacement parameters for beryl using a transferable empirical force field. *American Mineralogist*, 82, S. 1054-1062.
- Platonov, A., Polshin, E., & Taran, M. (1979). On types of iron in beryls (in Russian). *Zap Vses Mineral Obshchest*, 108, S. 725-730.
- Platonov, A., Taran, M., & Klyakhin, V. (1989). On two colour types of Mn³⁺ bearing beryls. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 38(4), S. 147-154.
- Platonov, A., Taran, M., Minko, O., & Polshyn, E. (1978). Optical Absorption Spectra and Nature of Color of Iron-Containing Beryls (A). *Phys. Chem. Minerals*, S. 87-88.
- Porada, H. (1979). The Damara-Ribeira orogen of the Pan-African Brasiliano cycle in Namibia (South-West Africa) and Brazil as interpreted in terms of continental collision. *Tectonophysics*, 57, S. 237-265.

- Prave, A. (1996). Tale of three cratons: Tectonostratigraphic anatomy of the Damara orogen in northwestern Namibia and the assembly of Gondwana. *Geology*, 24, S. 1115-1118.
- Price, D., Vance, R., Smith, G., Edgar, A., & Dickson, B. (1976). Mössbauer effect studies of beryl. *Journal de Physique*, 37(12), S. (C6)811-817.
- Proctor, K. (1984). Gem pegmatites of Minas Gerais, Brazil: exproation, occurrence, and aquamarine deposits. *Gems & Gemology*(2), S. 78-100.
- Radcliffe, D., & Campbell, F. (1965). Beryl from birch portage, Saskatchewan. *The Canadian Mineralogist*, S. 493-505.
- Rand, H., & Mabesoone, J. (1982). Northeastern brazil and the final separation of south america and africa. *Palaeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 38, S. 163-183.
- Reeve, W. (1962). The geology and mineral resources of Northern Rhodesia. *Geological Survey of Northern Rhodesia Bulletin*, 1, S. 213.
- Robert, D. (1993). Colour Treatment of Common Beryls. *Australian Gemmologist*, 7, S. 231-234.
- Roedder, E. (2002). Fluid Inclusions. In R. Meyers, *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (3 Ausg., Bd. 6, S. 71-77). Academic Press.
- Ross, M. (1964). Crystal chemistry of beryllium. *Geological Survey Professional Paper* 468, 5-6.
- Rossman, G. (1981). Color in Gems. *Gems & Gemology*, 17, S. 63-64.
- Rutland, E. (1956). An unusual brown beryl. *The Gemmologist*, 25(304), S. 191-192.
- Ruzeng, Y., Hongyi, X., & Minjie, L. (2007). The effect of heat treatment on colour, quality and inclusions of aquamarine from China. *Journal of Gemmology*, 30(5/6), S. 297-301.
- Samoilovich, M., Tsinober, L., & Dunin-Barkovskii, R. (1971). Nature of the coloring in iron-containing beryl. *Soviet Physics, Crystallography*, 16, S. 147-150.
- Sandell, E. (1952). The beryllium content of igneous rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2, S. 211-216.
- Scandale, E., Lucchesi, S., & Graziani, G. (1984). Optical Anomalies of Beryl Crystals. *Phys Chem Minerals*, 11, S. 60-66.
- Schiffmann, C. (1977). Gemmologische Studie an einem Original-Maxixe-Beryll. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 26, S. 135-141.
- Schlenker, J. L., Gibbs, G., Hill, E. G., Crews, S. S., & Myers, R. (1977). Thermal expansion coefficients for Indialite, Emerald and Beryl. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1, S. 243-255.

- Schmetzer, D. K., Kiefert, D. L., & Hänni, P. D. (2004). Asterism in beryl, aquamarine and emerald - an update. *Journal of Gemmology*, 29(2), S. 65-71.
- Schmetzer, K. (1982). Untersuchungen an Exemplaren der "Smaragd-Vollsynthese" von Lechleitner. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 31(1/2), S. 79-80.
- Schmetzer, K., & Kiefert, L. (1990). Water in beryl - a contribution to the separability of natural and synthetic emeralds by infrared spectroscopy. *Journal of Gemmology*, 22(4), S. 215-223.
- Schmetzer, K., Berdesinski, W., & Bank, H. (1974). Über die Mineralart Beryll, ihre Farben und Absorptionsspektren. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 23(1), S. 5-39.
- Schmetzer, K., Berdesinski, W., & Bank, H. (1975). Farbveränderungen von Edelsteinen der Beryllgruppe. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 24(2), S. 81-87.
- Schmetzer, K., Erel, E., & Schwarz, D. (2008). Colour-change Beryl from Brazil. *THE Journal of the Gemmological Association of Hong Kong*, 29, S. 71-75.
- Schmetzer, K., Kiefert, L., Bernhardt, H.-J., & Beili, Z. (1997). Characterization of Chinese Hydrothermal Synthetic Emerald. *Gems & Gemology*, 4, S. 276-291.
- Schmetzer, K., Schwarz, D., Bernhard, H.-J., & Häger, T. (2006). A new type of Tairus hydrothermally-grown synthetic emerald, coloured by vanadium and copper. *Journal of Gemmology*, 30(1/2), S. 59-74.
- Schwarz, D. (1990). Turmalin als Einschluss in Beryll. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 39, S. 191-192.
- Sherriff, L., Grundy, H., Hartmann, J., Hawthorne, F., & Cerny, P. (1991). The incorporation of alkalis in beryl: multi-nuclear MAS NMR and crystal-structure studies. *Canadian Mineralogist*, 29, S. 271-285.
- Shigley, J., & Foord, E. (1984). Gem-quality red beryl from the Wah-Wah Mountains, Utah. *Gems & Gemology*, 20(4), S. 208-221.
- Shigley, J., & Kampf, A. (1984). Gem-bearing pegmatites: a review. *Gems & Gemology*, 20(2), S. 64-77.
- Shoji, T., Hirahara, Y., & Murota, M. (1975). Determination of trace elements in zoned beryl by laser and ion microprobe analyzers. *Mining Geology*, 134(25), S. 411-416.
- Sinkankas, J. (1955). Some freaks and rarities among gemstones. *Gems & Gemology*(Herbstausgabe), S. 197-202.
- Sinkankas, J. (1974). Beryl in Brazil, Parts I - III. *Lapidary Journal*, 28(2,3,4), S. 324-332, 506-515, 646-655.
- Sinkankas, J. (1981). *Emerald and other beryls* (Bd. 1). Chilton Book Company.
- Smith, J., & Bailey, S. (1963). Second Review of Al-O and Si-O tetrahedral distances. *Acta Crystallographica*, 16, S. 801-811.

- Snee, L., Peters, S., & Orris, G. (2007). Precious and Semi-Precious Stones. In S. Peters, S. Ludington, G. Orris, D. Sutphin, J. Bliss, & J. Rytuba, *Preliminary Non-Fuel Mineral Resource Assessment of Afghanistan 2007* (S. 703-719). US Geological Survey.
- Solntsev, V., & Bukin, G. (1997). The color of natural beryls from rare-metal Mozambique pegmatites. *Russian Geology and Geophysics*, 38, S. 1661–1668.
- Spinolo, G., Fontana, I., & Galli, A. (2007). Optical absorption spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ in beryl crystals. *physica status solidi*, 244(12), S. 4660-4668.
- Staatz, M. H., Griffitts, W. R., & Barnett, P. R. (1965). Differences in the minor element composition of beryl in various environments. *The American Mineralogist*, 50, S. 1783-1795.
- Sugitani, Y., Nagashima, B., & Fujiwara, S. (1966). The NMR Analysis of the Water of Crystallization in Beryl. *Bulletin of the chemical society of japan*, 39(4), S. 672-674.
- Sun, Q., & Qin, C. (2011). Raman OH stretching band of water as an internal standard to determine carbonate concentrations. *Chemical Geology*, 283, S. 274-278.
- Taran, M., & Rossman, G. (2001). Optical spectroscopic study of tuhualite and a re-examination of the beryl, cordierite and osumilite spectra. *American Mineralogist*, 86(9), S. 973-980.
- Taran, M., Klyakhin, V., Platonov, A., Pol'shin, E., & Indutny, V. (1989). Optical spectra of natural and artificial iron-containing beryls at 77 - 297 K. *Soviet Physics Crystallography*, 34, S. 882-884.
- Taupitz, K. (1978). Die erzführenden Pegmatite des "Zambezi Mobile Belt". *Erzmetall*, 31, S. 133-137.
- Taupitz, K. (2003). Geochemie und Geologie von Smaragdorkommen - Erfahrungen aus dem Smaragdbergbau in Sambia und Simbabwe - Teil 1: Kafubu, Sambia. *Z. Dt. Gemmol. Ges.*, 52(2/3), S. 97-114.
- Taylor, R., Fallick, A., & Breaks, F. (1992). Volatile evolution in archaic rare-element granitic pegmatites: evidence from the hydrogen isotopic composition of channel H₂O in beryl. *Canadian mineralogist*, 30, S. 877-893.
- Torquato, J., & Amaral, G. (1973). Algumas idades K-Ar do magmatismo mesozoico de Angola e sua correlacao com o correspondente ao sul do Brasil. *Boi. Inst. Inv. Cient. de Angola*, 10, S. 3-10.
- Torquato, J., & Cordani, U. (1981). Brazil-Africa Geological Links. *Earth-Science Reviews*, 17, S. 155-176.
- Tugarinov, A. (1967). Geochronology of West Africa and Northeast Brazil. *Geokhimiya*, 11, S. 1336-1349.
- Turner, D., Groat, L., Hart, C., Mortensen, J., Linnen, R., Giuliani, G., & Wengzynowski, W. (2007). Mineralogical and geochemical study of the True Blue aquamarine showing, Shark Property, souther Yukon Territory. *Canadian Mineralogist*, 45(2), S. 203-227.
- Viana, R. R., Evangelista, H. J., & Stern, W. B. (2007). Chemical zoning of muscovite megacrystal from the Brazilian Pegmatite Province. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, 79(3), S. 431-439.

- Viana, R., Costa, G., De Grave, E., Evangelista, H., & Stern, W. (2001). The unusual Mössbauer Spectrum of Beryl. *Hyperfine Interactions*(134), S. 193-197.
- Viana, R., da Costa, G., De Grave, E., Jordt-Evangelista, H., & Stern, W. (2002 (A)). Characterization of beryl (aquamarine variety) by Mössbauer spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals*, 29, S. 78-86.
- Viana, R., Jordt-Evangelista, H., Magela da Costa, G., & Stern, W. (2002 (B)). Characterization of beryl (aquamarine variety) from pegmatites of Minas Gerais, Brazil. *Phys Chem Minerals*, 29, S. 668-679.
- Viana, R., Mänttari, I., Kunst, H., & Jordt-Evangelista, H. (2003). Age of pegmatites from eastern Brazil and implications of mica intergrowths on cooling rates and age calculations. *Journal of South American Earth Sciences*, 16, S. 493-501.
- Vianna, C., & Blak, A. R. (1995). Thermally stimulated depolarization currents in natural beryl. In *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology* (Bd. 134, S. 315-319). London: Mortimer House.
- Vogel, P. (1934). Optische Untersuchungen am Smaragd und einigen anderen durch Chrom gefärbten Mineralien. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie*, A68, S. 401-438.
- Vorma, A., Sahama, T., & Haapala, I. (1964). Alkali position in the beryl structure. *Suomen Geologinen Seura, Geologiska Sällskapet i Finland*, 37, S. 119 - 129.
- Vry, J., Brown, P., & Valley, J. (1990). Cordierite volatile content and the role of CO₂ in high-grade metamorphism. *American Mineralogist*, 75, S. 71-88.
- Walke, H. (1935). The Helium Content of Beryls. *Physical Review*, 47, S. 969.
- Wang, T., Guo, S., Chen, L., Cao, L., Li, H., Liu, Z., & Tan, C. (2006). Dichroic property of the H₂O-Groups in alpha-quartz, LiNbO₃ and LiTaO₃ in the infrared range. *Optic-International Journal for Light and Electron Optics*, 118, S. 604-606.
- Weiss, S., Ansermet, S., Appiani, R., Scovil, J., Hochleitner, R., & Schmetzer, K. (2002). *Aquamarin & Co: Aquamarin, Goshenit, Heliodor, Morganit und Roter Beryll (Extra Lapis)* (Bd. 23). München: Christian Weise Verlag.
- Wickersheim, K. A., & Buchanan, R. A. (1959). The Near Infrared Spectrum of Beryl. *The American Mineralogist*, 44, S. 440-445.
- Wirsching, U. (1973). Farbübergänge bei natürlich und künstlich gefärbten Fe-haltigen Beryllen dargestellt anhand der systematischen Veränderung ihrer Transmissionskurven. *Z. Dt. Gemmol. Ges*, 22, S. 128.
- Wood, D., & Nassau, K. (1967). Infrared Spectra of Foreign Molecules in Beryl. *The Journal of Chemical Physics*, 47(7), S. 2220-2228.

- Wood, D., & Nassau, K. (1968). The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy. *The American Mineralogist*, 53, S. 777-800.
- Yakubovich, O., Pekov, I., Steele, I., Massa, W., & Chukanov, N. (2009). Alkali Metals in Beryl and their role in the formation of derivative structural motifs: comparative crystal chemistry of Vorobyevite and Pezzottaite. *Crystallography Reports*, 54(3), S. 399-412.
- Yoon, H. S., & Newnham, R. (1973). The elastic properties of beryl. *Acta Crystallographica, A* 29, S. 507-509.
- Zhukova, E., Torgashev, V., Gorshunov, B., Lebedev, V., Shakurov, G., Kremer, R., . . . Dressel, M. (2014). Vibrational states of a water molecule in a nano-cavity of beryl crystal lattice. *Journal of Chemical Physics*, 140(22), S. 1-43.
- Zoltai, T. (1960). Classification of silicates and other minerals with tetrahedral structures. *The American Mineralogist*, 45, S. 960-973.
- Zwaan, J. (2007). Models of emerald formation: a new perspective. *Gemmologie - Zeitschrift der deutschen Gemmologischen Gesellschaft*, 56(1/2), S. 71ff.

Danksagung

Danksagung

Es sei allen Personen und Firmen gedankt, die mir Probenmaterial überlassen haben sowie allen fachlichen Weggefährten, welche in dieser digitalen Version nicht persönlich benannt sein dürfen.

Ebenso danke ich meinen Eltern und meinen Freunden für ihre stetige Unterstützung.