

Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie
Band: 53 (1973)
Heft: 2

Artikel: Optische und röntgenographische Untersuchungen am System BaSO₄-SrSO₄ (Baryt-Coelestin)
Autor: Burkhard, Andreas
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-41379>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 27.01.2026

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

Optische und röntgenographische Untersuchungen am System BaSO_4 – SrSO_4 (Baryt-Coelestin)

Von *Andreas Burkhard* (Basel)*)

Mit 6 Figuren und 1 Tabelle im Text

Abstract

(Ba,Sr) SO_4 solid solution crystals have been grown by careful evaporation of BaSO_4 and SrSO_4 dissolved in concentrated sulfuric acid. Crystals of nine different compositions over the whole range have been prepared, including the pure end members BaSO_4 (barite) and SrSO_4 (celestite). Electron microprobe analysis has shown that the molar composition of solid solution crystals equals that of the mother liquor. The clear, colourless crystals have well developed faces and are up to 2 mm in length. X-ray diffraction and electron microprobe analyses proved that the crystals represent homogeneous solid solutions. Lattice parameters were determined by single crystal X-ray diffraction. They are in excellent agreement with published powder data. Refractive indices n_α , n_β , n_γ and optical angle $2V_\gamma$, measured on a universal stage, are correlated to chemical data. The optical angle shows a marked dependence on chemical composition with a distinct maximum value at 50 mole per cent SrSO_4 .

1. EINLEITUNG

Für die Untersuchung von natürlichen Barytkristallen war es nötig, Vergleichsmaterial von genau bekannter Zusammensetzung verwenden zu können. Zu diesem Zweck musste ein Verfahren gefunden werden, das erlaubt, künstlich makroskopische Baryt-Einkristalle herzustellen. Durch den gezielten Einbau von Fremdelementen in das Kristallgitter sollte es möglich sein, deren Einfluss auf die Eigenschaften der Barytkristalle zu bestimmen. Im folgenden soll über die Ergebnisse im System BaSO_4 – SrSO_4 (Baryt-Coelestin) berichtet werden.

BaSO_4 und SrSO_4 bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, wie von GRAHMANN (1920) durch thermische Analyse sowie von SABINE und

*) Adresse des Autors: A. Burkhard, Mineralogisch-Petrographisches Institut, Bernoullianum, CH-4056 Basel.

YOUNG (1954) und BOSTRÖM, FRAZER und BLANKENBURG (1967) durch Röntgenpulveraufnahmen gezeigt wurde. Diese Mischkristallbildung ist für die Geochemie von Baryt sehr wichtig. Aus diesem Grund erschien es angebracht, ihren Einfluss auf die optischen Grössen (Achsenwinkel $2V_\gamma$, Brechungsindizes n_α , n_β , n_γ) zu untersuchen.

2. HERSTELLUNG UND BESCHREIBUNG DER MISCHKRISTALLE

Die Kristalle wurden nach einer von GAUBERT (1909) beschriebenen Methode hergestellt durch Eindampfen einer Lösung von BaSO_4 und SrSO_4 in konzentrierter H_2SO_4 . Zahlreiche Versuche, Kristalle aus wässriger Lösung oder aus der Schmelze zu züchten, lieferten keine brauchbaren Einkristalle.

Herstellung

Das verwendete BaSO_4 bzw. SrSO_4 wurde aus analysenreinem BaCl_2 bzw. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und Na_2SO_4 durch langsames Ausfällen aus heisser wässriger Lösung hergestellt. Nach dem Filtrieren und Trocknen wurden die beiden Substanzen im gewünschten Mengenverhältnis eingewogen und durch längeres Erhitzen in analysenreiner konz. H_2SO_4 vollständig gelöst. Wenige ml dieser Lösung wurden in einem Becherglas bei einer Temperatur von etwa 160°C langsam eingedampft. Nach einigen Stunden bildeten sich am Boden des Becherglases kleine Kristalle, die bei sorgfältiger Durchführung des Versuchs bis 2 mm gross wurden. Nach dem Abkühlen wurden die Kristalle zuerst mit konz. H_2SO_4 , dann mit H_2O gespült und mit Aceton und Äther getrocknet. Durch Verbessern der Wachstumsbedingungen gelang es, die Ausbeute an gutausgebildeten Kristallen gegenüber den trüben, unbrauchbaren zu erhöhen.

Beschreibung

Die erhaltenen gutausgebildeten Kristalle sind farblos und klar und besitzen glänzende Kristallflächen sowie scharfe Kanten. In Fig. 1 sind einige typische Kristalle mit Zusammensetzungen über den ganzen Mischungsbereich abgebildet. Mit zunehmender Entfernung von den Endgliedern sind die Kristalle weniger ideal ausgebildet und kleiner; die Maximalgrösse der klaren, gutausgebildeten Kristalle liegt je nach Zusammensetzung zwischen 0,5 und 2 mm. Mit zunehmendem SrSO_4 -Gehalt der Mischkristalle ändert sich der Kristallhabitus, wie auch aus Fig. 1 hervorgeht. Darauf soll aber in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden.

Im Gegensatz zu den Beobachtungen von GAUBERT (1909) besitzen alle Kristalle, die aus derselben Lösung gezüchtet wurden, in engen Grenzen die gleiche Zusammensetzung. Zudem sind auch Kristalle aus der Mitte der Mischungsreihe homogen aufgebaut (vgl. Kap. 5).

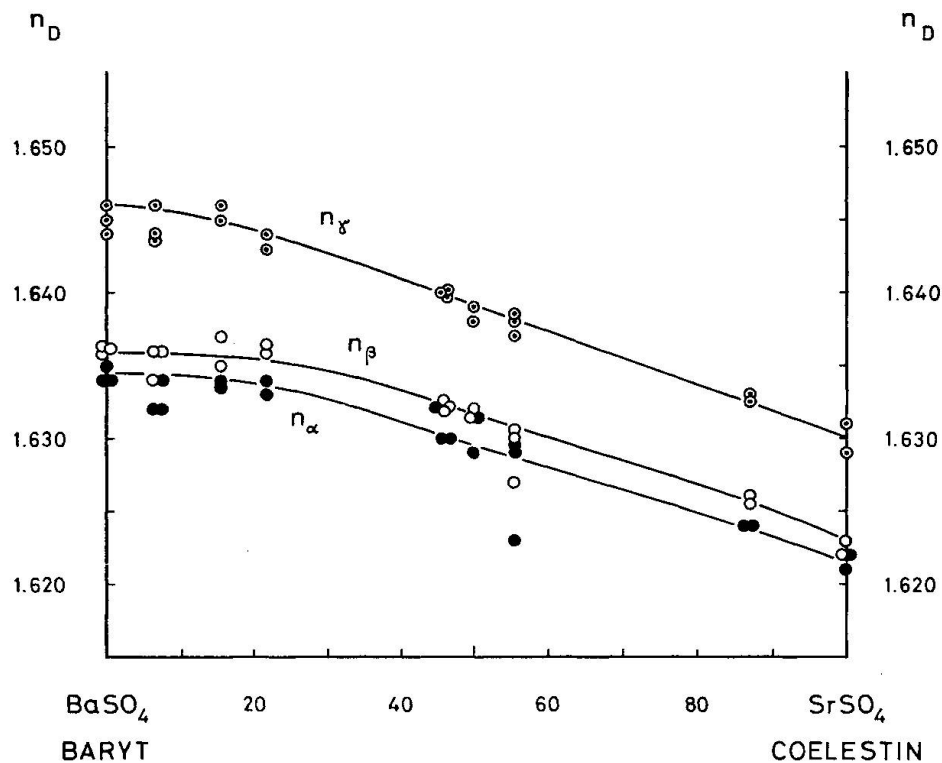


Fig. 2. Abhängigkeit der Brechungsindizes n_α , n_β und n_γ , gemessen mit Na_D -Licht, von der Zusammensetzung der Mischkristalle (in Mol-% SrSO_4).

meln aus den Messwerten des Achsenwinkels berechnet und so lange variiert, bis eine bestmögliche Anpassung an die gemessenen Brechungsindizes erreicht war. Um die Übereinstimmung der gemessenen Brechungsindizes mit dem dazugehörigen Achsenwinkel zu überprüfen, war mit Hilfe der exakten Formeln aus n_α , n_β und n_γ für jeden Kristall das dazugehörige $2V_\gamma$ berechnet worden. Diese berechneten Werte wichen aber erheblich von den gemessenen ab. Der Grund dafür liegt in der ungenügenden Genauigkeit bei der Messung von n_α , n_β und n_γ , die sich besonders stark auswirkt, weil in die Rechnung die Differenzen der Indizesquadrate eingehen. So kann eine Veränderung eines der drei Brechungsindizes um weniger als 0,001, also innerhalb der Fehlergrenze, eine Zu- bzw. Abnahme von $2V_\gamma$ um mehr als 10° bewirken. Dies bedeutet, dass aus den Brechungsindizes der Achsenwinkel nicht berechnet werden darf, dass aber andererseits aus gemessenem $2V_\gamma$ Rückschlüsse auf n_α , n_β bzw. n_γ gezogen werden können.

In Fig. 3 sind zu jeder untersuchten Kristallzusammensetzung die Achsenwinkel der gemessenen Kristalle eingetragen (vgl. Tabelle 1). Die Übereinstimmung dieser Werte ist sehr gut und liegt innerhalb der Fehlergrenze. Die daraus resultierende Kurve besitzt überraschenderweise ein stark ausgeprägtes Maximum, dessen Scheitel bei einem SrSO_4 -Gehalt der Mischkristalle von 50 Mol-% liegt. Dadurch ergibt sich ein Variationsbereich für $2V_\gamma$ von mehr

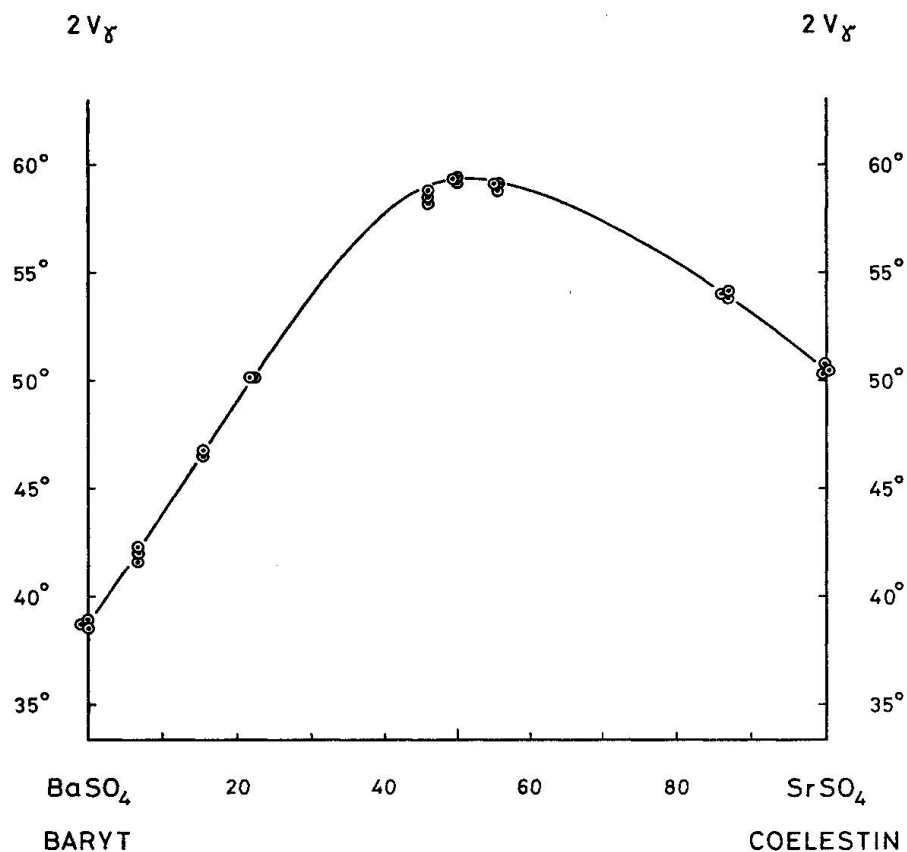


Fig. 3. Abhängigkeit des optischen Achsenwinkels $2V_\gamma$, gemessen mit Na_D -Licht, von der Zusammensetzung der Mischkristalle (in Mol-% SrSO_4).

als 20° , der sich gut für analytische Zwecke verwenden lässt. Besonders bei Mischkristallen mit einem SrSO_4 -Gehalt < 50 Mol-% kann durch Messen des Achsenwinkels (bei gleichzeitiger Bestimmung der Lichtbrechung) die Zusammensetzung rasch und genau ermittelt werden.

Der in Fig. 3 dargestellte Zusammenhang zwischen Achsenwinkel $2V_\gamma$ und chemischer Zusammensetzung gilt exakt nur für Mischkristalle, die ausser Ba^{2+} und Sr^{2+} keine weiteren Kationen enthalten. Im Anschluss an diese Arbeit soll deshalb untersucht werden, welchen Einfluss die in natürlichen Baryt- und Coelestinkristallen vorkommenden Fremdelemente auf die optischen Eigenschaften ausüben.

4. RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG

Von den Kristallen aller untersuchter Zusammensetzungen wurden sowohl Pulver- als auch Einkristallaufnahmen hergestellt. Damit sollte geprüft werden, ob es sich bei den gezüchteten Kristallen um wirkliche Mischkristalle und nicht um bloße Verwachsungen von Baryt mit Coelestin handelt. Zudem konnte die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Zusammensetzung

Tabelle 1. Zusammenstellung der optischen und röntgenographischen Daten

Kristall	Mol-% SrSO ₄	n_α	n_β	n_γ	$2 V_\gamma$	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)
Cb 1	0	1,635	1,636	1,646	38,7°	8,903	5,495	7,171
Cb 2	0	1,634	1,636	1,644	39,0°			
Cb 4	0	1,634	1,636	1,645	38,5°			
Dc 3	6,7	—	—	—	—	8,863	5,445	7,154
Dc 1	6,7	1,632	1,634	1,644	41,6°			
Dc 2	6,7	1,632	1,636	1,646	42,4°			
Dc 4	6,7	1,634	1,636	1,643 ₅	41,9°			
Ea 1	15,3	—	—	—	—	8,806	5,480	7,123
Eb 1	15,3	1,633 ₅	1,635	1,645	46,7°			
Eb 2	15,3	1,634	1,637	1,646	46,5°			
Fb 1	21,7 ₅	1,633	1,636	1,644	50,2°	8,764	5,463	7,098
Fb 2	21,7 ₅	1,634	1,636	1,643	50,2°			
Lba 1	45,9	1,632	1,632 ₅	1,640	58,2°	8,638	5,460	7,012
Lc 1	45,9	1,630	1,632	1,640	58,5°			
Lc 2	45,9	1,630	1,632	1,640	58,9°			
Kd 2	50,0	1,631	1,632	1,638	59,2°	8,580	5,440	7,005
Kc 1	50,0	1,629	1,631 ₅	1,639	59,5°			
Kc 4	50,0	—	—	—	59,3°			
Ga 3	55,3	1,629 ₅	1,630	1,638	58,5°	8,522	5,422/5,430	6,983
Ga 2	55,3	1,623	1,627	1,638 ₅	58,9°			
Ga 4	55,3	1,629	1,630	1,637	58,9 ₅ °			
Ha 2	86,8	1,624	1,625 ₅	1,633	53,9°	8,405	5,413	6,893
Ha 3	86,8	—	—	—	54,0°			
Ha 4	86,8	1,624	1,626	1,632 ₅	53,9°			
Ma 2	100	1,621	1,622	1,629	50,3 ₅ °	8,370	5,395	6,877
Ma 1	100	—	—	—	50,4 ₅ °			
Ic 1	100	1,622	1,623	1,631	50,8 ₅ °			

ermittelt werden. Durch den Vergleich der gemessenen Gitterkonstanten mit den von BOSTRÖM, FRAZER und BLANKENBURG (1967) veröffentlichten Daten war es möglich, die Zusammensetzung der Mischkristalle zu bestimmen und mit den Werten der chemischen Analyse (Kap. 5) zu vergleichen.

Messmethode

Pulveraufnahmen wurden mit einer Bradley-Kamera und Cu_{K α} -Strahlung hergestellt.

Einkristallaufnahmen wurden mit einer Precession- und einer Weissenberg-Kamera am selben Kristall hergestellt. Alle Kristalle waren vorher optisch gemessen worden. Mit der Precession-Kamera wurden je zwei Äquator- und zwei erste Schichtebenen zur Kontrolle der Raumgruppe aufgenommen. Alle Kristalle lieferten sehr gute Einkristallaufnahmen, wobei die Reflexe von Kristallen intermediärer Zusammensetzung etwas weniger scharf ausgebildet sind als die der reinen Endglieder.

a_0 und c_0 wurden aus Weissenberg-, b_0 aus Schwenkaufnahmen bestimmt. Aus diesem Grund ist der Messfehler für b_0 etwas grösser als für a_0 und c_0 . Die auf dem Film gemessenen θ -Werte wurden nach dem von CHRIST (1956) angegebenen Verfahren für Filmschrumpfung (Eichung mit Ag-Standard) und Absorption (Extrapolation auf $\theta = 90^\circ$) korrigiert.

Ergebnisse

Pulver- und Einkristallaufnahmen beweisen klar, dass die untersuchten Proben einwandfreie Mischkristalle darstellen.

Die gemessenen Gitterkonstanten (vgl. Tabelle 1) sind in den Fig. 4a bis 4c gegen die mit der Röntgenmikrosonde bestimmte chemische Zusammensetzung (vgl. Kap. 5) aufgetragen. Zum Vergleich sind die von BOSTRÖM, FRAZER und BLANKENBURG (1967) veröffentlichten Kurven mit eingezeichnet. Diese wurden von den erwähnten Autoren aus Pulveraufnahmen von Mischkristallpulver ermittelt, das aus wässriger Lösung ausgefällt worden war. Ihre auf völlig verschiedene Weise ermittelten Daten stimmen ausgezeichnet mit den Messwerten dieser Arbeit überein.

5. CHEMISCHE ANALYSE

Ziel der analytischen Untersuchungen war es, die Zusammensetzung der Mischkristalle zu bestimmen. Weiter sollte ihre Reinheit überprüft und abgeklärt werden, ob die Kristalle zonar gebaut sind.

Die Prüfung auf Verunreinigungen erfolgte spektralanalytisch. Die übrigen Bestimmungen wurden mit der Röntgenmikrosonde an mehr als 20 Kristallen vorgenommen, von denen die meisten vorher optisch gemessen worden waren.

Messmethode

Die Spektralanalyse wurde nach dem von SCHWANDER, HUNZIKER und STERN (1968) angegebenen Verfahren für Spurenelemente ausgeführt.

Die Mikrosonden-Untersuchungen erfolgten auf einem Jeol-Gerät Typ JXA-3A. Es wurden mehrere Mess-Serien bei unterschiedlichen Anregungsbedingungen aufgenommen. Die für Fig. 5 und Fig. 6 verwendeten Werte wurden bei folgenden Bedingungen gemessen:

20 kV Anregungsspannung, 0,1 μ A Probenstrom, Strahldurchmesser ca. 1 μ m, Integrationszeit 30 sec.

Ba	Qz	48° 52' L_{α_1} ,
Sr	KAP	29° 46' L_{α_1} .

Bedampfung: einige Å C + ca. 200 Å Au. Alle Messungen, auch die der Konzentrationsprofile, erfolgten punktweise.

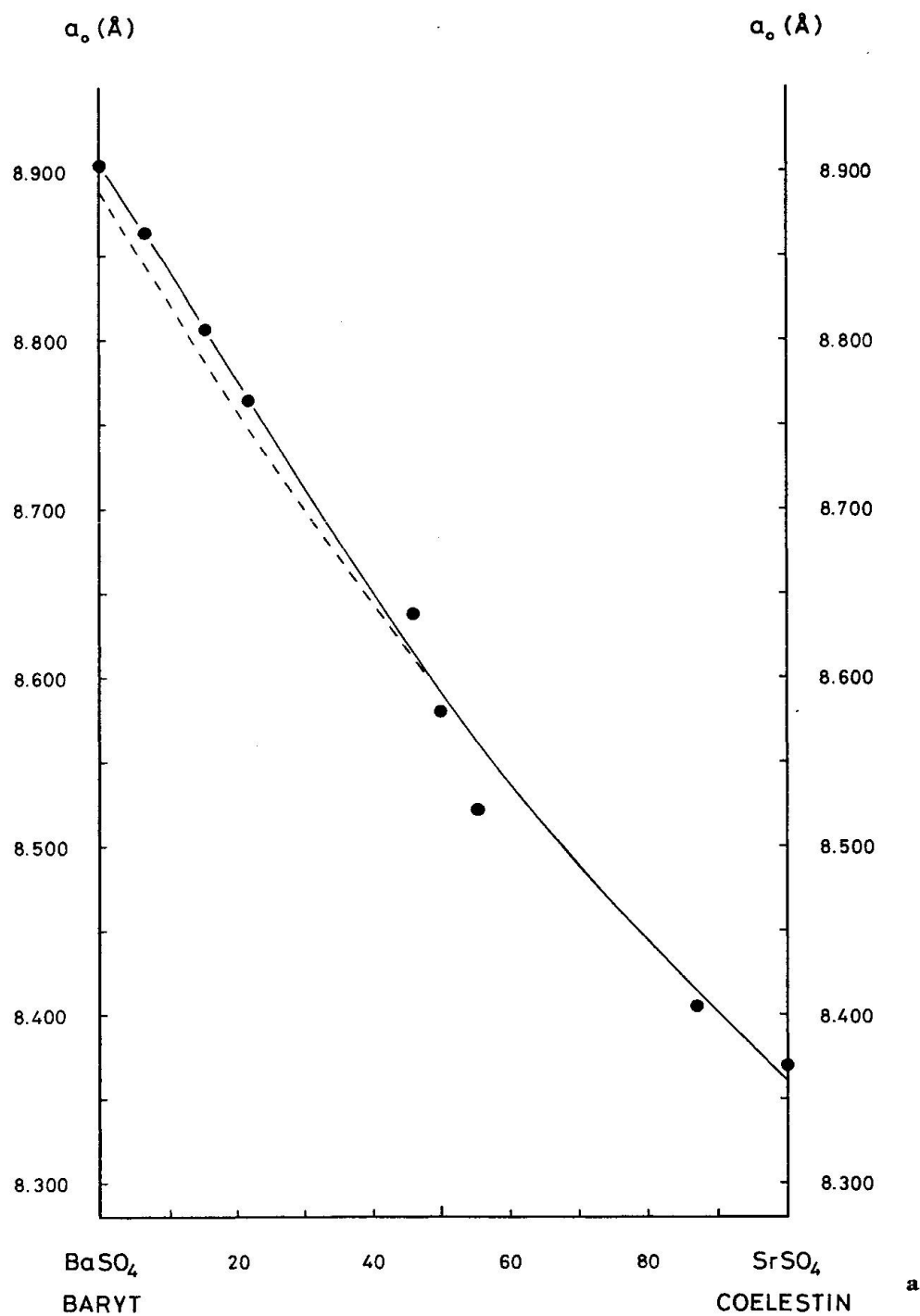
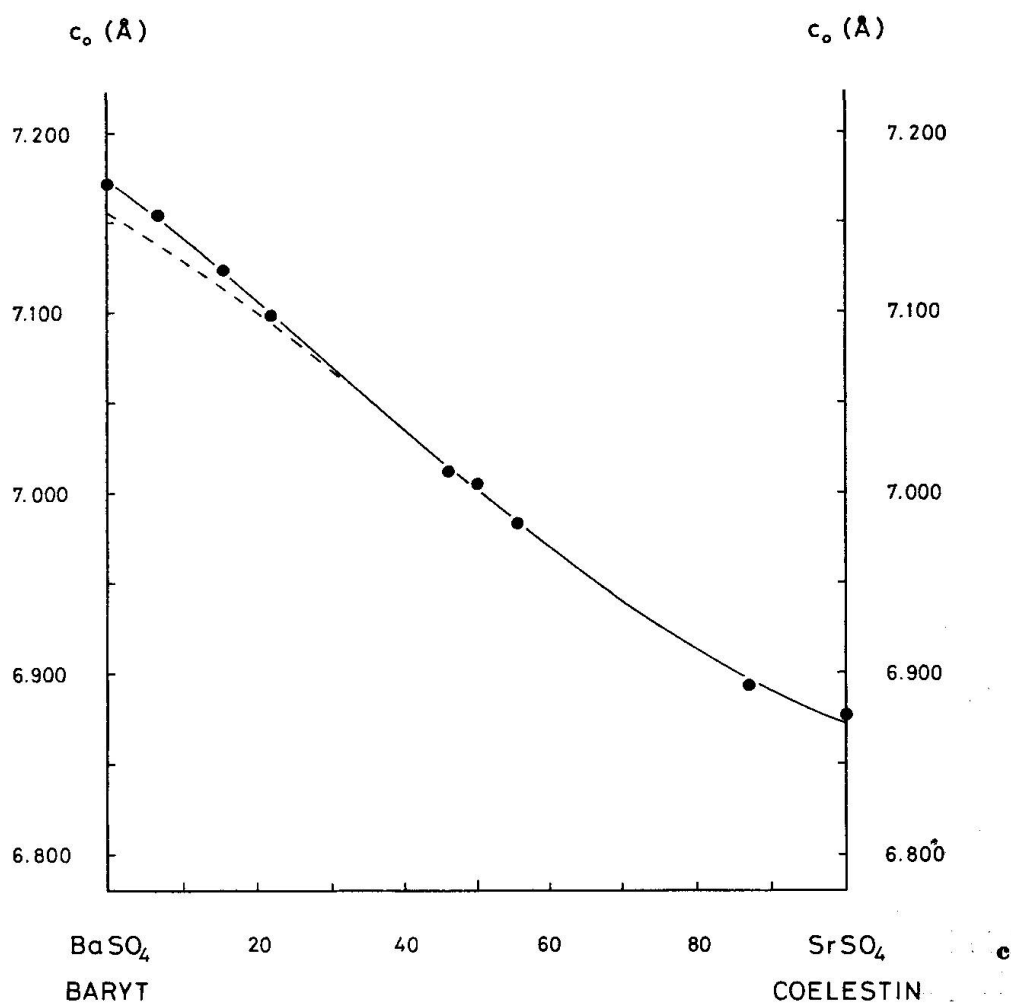
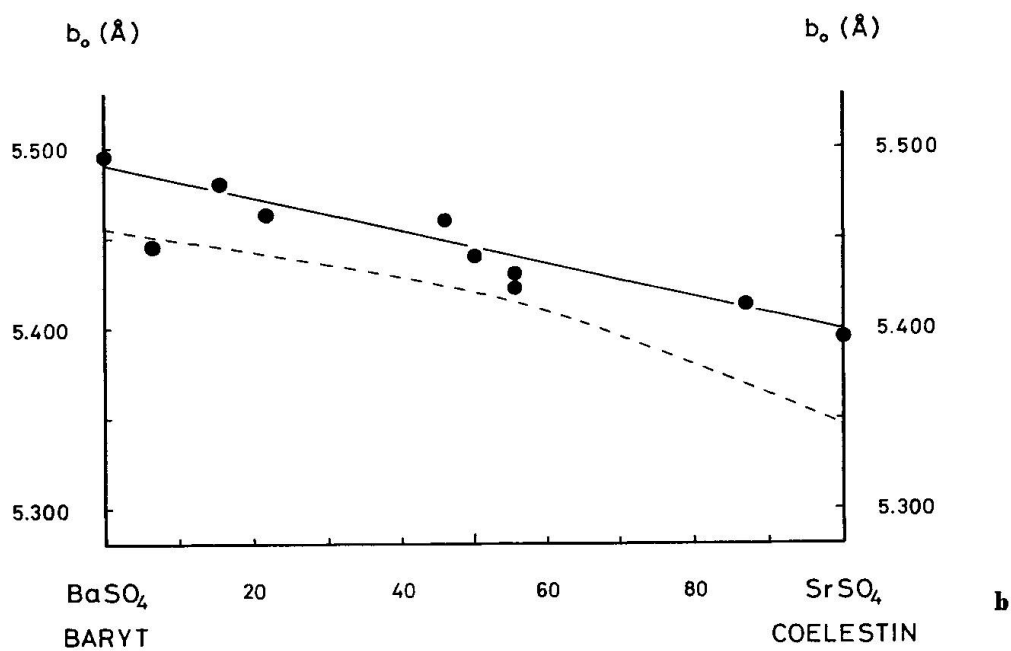


Fig. 4a bis 4c. Zusammenhang zwischen den Gitterkonstanten a_0 , b_0 , c_0 und der chemischen Zusammensetzung der Mischkristalle (in Mol-% SrSO₄). Die gestrichelt eingezeichneten Kurven stellen die von BOSTRÖM, FRAZER und BLANKENBURG (1967) veröffentlichten Werte dar.



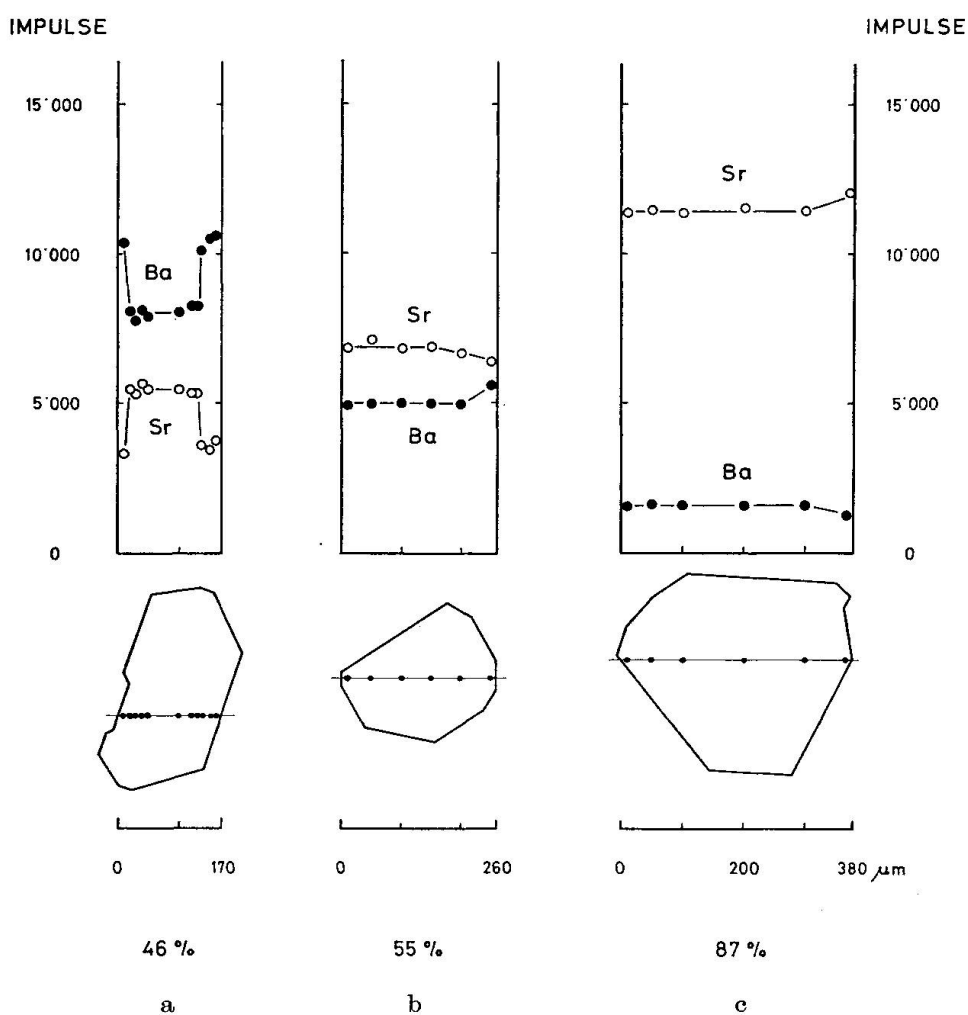


Fig. 5a bis 5c. Verteilung von Ba bzw. Sr im Innern von Mischkristallen, bestimmt mit der Röntgenmikrosonde. In den Kristallskizzen sind die Messpunkte eingezeichnet, in denen die Impulsraten für Ba bzw. Sr gemessen wurden. Die Zusammensetzung der Kristalle beträgt für Fig. 5a 46%, für Fig. 5b 55% und für Fig. 5c 87 Mol.-% SrSO_4 .

Ergebnisse

Die Kristalle weisen nur minimale Verunreinigungen auf. Die Spektralanalyse ergab Gehalte an Fe, Ca und Mg in der Grössenordnung von X0 ppm.

Die Kristalle sind homogen aufgebaut und weisen keine Zonarstruktur auf. Dies gilt auch für Kristalle intermediärer Zusammensetzung, wie die Konzentrationsprofile in Fig. 5a bis 5c zeigen. Die Schwankungen im Kristallinnern liegen innerhalb des Messfehlers. Erst in den äussersten Randpartien der Kristalle, etwa 10 bis max. 50 μm vom Rand entfernt, machen sich Abweichungen bemerkbar.

Die Ergebnisse der Mikrosondenanalysen sind in Fig. 6 zusammengefasst. Die Impulszahlen für Barium resp. Strontium eines jeden Kristalls sind gegen

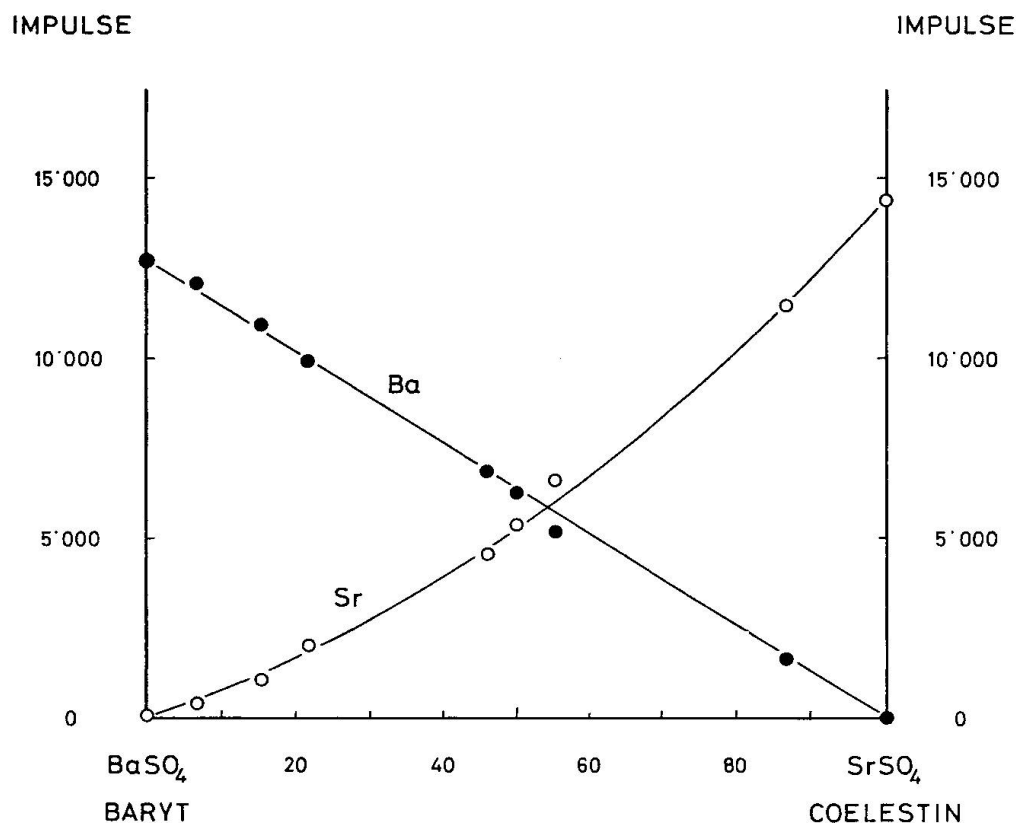


Fig. 6. Bestimmung des molekularen Verhältnisses $\text{BaSO}_4/\text{SrSO}_4$ der Mischkristalle mit Hilfe der Röntgenmikrosonde. Die Impulsraten für Ba bzw. Sr der untersuchten Kristalle sind gegen die Konzentration der Lösung (in Mol-% SrSO_4) aufgetragen, aus der die Kristalle gezüchtet wurden.

die Zusammensetzung der Lösung aufgetragen, aus welcher der Kristall gewachsen ist. Die Werte für Ba liegen auf einer Geraden, deren Steigung gegeben ist durch die Impulszahlen von reinem BaSO_4 bzw. reinem SrSO_4 . Die Krümmung der Kurve für die Sr-Impulse wird durch die Absorption der Sr-Emission durch Ba hervorgerufen.

Die Messwerte zeigen, dass es mit dem gewählten Verfahren möglich ist, Kristalle über den ganzen Mischungsbereich herzustellen. Aus dem linearen Verlauf der Ba-Impulszahlen kann man ersehen, dass die Zusammensetzung der gebildeten Kristalle – innerhalb der Messgenauigkeit – identisch ist mit derjenigen der Wachstumslösung. Die Analyse verschiedener Kristalle eines Züchtungsversuchs ergab ferner, dass alle Kristalle, die aus der gleichen Lösung gewachsen sind, dieselbe Zusammensetzung besitzen. Es ist somit möglich, nach diesem Verfahren gezielt Mischkristalle irgend einer gewünschten Zusammensetzung herzustellen.

6. ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

Durch sorgfältiges Eindampfen einer Lösung von BaSO_4 und SrSO_4 in konzentrierter Schwefelsäure lassen sich makroskopische $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{SO}_4$ -Mischkristalle von beliebigem Mischungsverhältnis und über den ganzen Mischungsbereich herstellen. Die Zusammensetzung der gebildeten Kristalle ist dabei identisch mit dem molekularen Verhältnis $\text{BaSO}_4/\text{SrSO}_4$ der Lösung.

Die Kristalle sind grösstenteils klar und morphologisch gut ausgebildet. Es sind echte Mischkristalle ohne Zonarstruktur.

Während die Brechungsindizes n_α , n_β und n_γ nur wenig und relativ gleichförmig von Baryt zu Coelestin hin abnehmen, ändert sich der Achsenwinkel $2 V_\gamma$ stark und unter Ausbildung eines Maximums bei 50 Mol-% SrSO_4 . Aus diesem Grund lässt sich $2 V_\gamma$ gut zum Ermitteln der Zusammensetzung von $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{SO}_4$ -Mischkristallen verwenden.

Während es im Experiment gelingt, Mischkristalle über den ganzen Mischungsbereich herzustellen, sind in der Natur Mischkristalle intermediärer Zusammensetzung äusserst selten. Obwohl Baryt und Coelestin häufig vergesellschaftet sind, beschränkt sich die in natürlichen Kristallen gefundene Mischbarkeit auf je etwa 10 Mol-% Coelestin bzw. Baryt.

Bei den synthetisch hergestellten Mischkristallen wurde festgestellt, dass sich der Kristall-Habitus mit der Zusammensetzung ändert. Diese Tatsache steht in Einklang mit der Beobachtung, dass auch natürliche Barytkristalle verschiedene Habitus-Arten, oft verbunden mit charakteristischer Färbung, aufweisen. Durch weitere Untersuchungen soll abgeklärt werden, in welcher Weise diese Eigenschaften vom Chemismus der Kristalle bestimmt werden.

Ebenso soll geprüft werden, welchen Einfluss die in natürlichen Barytkristallen vorhandenen Spurenelemente auf die optischen Grössen n_α , n_β , n_γ und $2 V_\gamma$ ausüben. Insbesondere soll der Einfluss des CaSO_4 untersucht werden, das eine beschränkte Mischbarkeit mit dem System BaSO_4 - SrSO_4 besitzt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn PD Dr. S. Graeser, unter dessen Leitung diese Arbeit entstanden ist. Er hat die Untersuchungen mit grossem Interesse verfolgt, mir viele Anregungen gegeben und auch beim Verfassen des Textes mitgeholfen. Weiter danke ich Herrn Prof. Dr. H. Schwander für die Ausführung der Röntgenmikrosonden-Untersuchungen sowie für viele wertvolle Hinweise. Herrn Prof. Dr. L. Jenny danke ich für die Möglichkeit, seine Einrichtungen zum Herstellen der Mikroaufnahmen benützen zu können. Für die Durchsicht des Manuskriptes danke ich Herrn Prof. Dr. E. Wenk bestens.

LITERATUR

- BOSTRÖM, K., FRAZER, J. and BLANKENBURG, J. (1967): Subsolidus phase relations and lattice constants in the system $\text{BaSO}_4\text{-SrSO}_4\text{-PbSO}_4$. *Arkiv Mineral. Geol.* 4, 477–485.
- CHRIST, C. L. (1956): Precision determination of lattice constants of single crystals using the conventional Weissenberg camera. *Amer. Mineral.* 41, 569–580.
- DEAN, R. B., and DIXON, W. J. (1951): Simplified statistics for small numbers of observations. *Anal. Chem.* 23, 636–638.
- GAUBERT, P. (1909): Sur la reproduction artificielle de la barytine, de la célestine, de l'anglésite, de l'anhydrite et de l'hydrocyanite, et sur les modifications de leurs formes dominantes. *Bull. Soc. franç. Minéral.* 32, 139–149.
- GRAHMANN, W. (1920): Über Barytocölestin und das Verhältnis von Anhydrit zu Cölestin und Baryt. *N. Jb. Mineral.* 1, 1–23.
- SABINE, P. A. and YOUNG, B. R. (1954): Cell-size and composition of the baryte-celestine isomorphous series. *Acta Cryst.* 7, 630.
- SCHWANDER, H., HUNZIKER, J. und STERN, W. (1968): Zur Mineralchemie von Hellglimmern in den Tessiner Alpen. *SMPM* 48, 357–390.
- STECK, A. und GLAUSER, E. (1968): Universaldrehtisch für optische Untersuchungen von Mineralkörnern. *SMPM* 48, 815–820.

Manuskript eingegangen am 31. Mai 1973.