

Zerstörungsfreie Simultanbestimmung von Na, K und Ba in Adular mittels Neutronenaktivierung

Autor(en): **Rybach, Ladislaus / Nissen, Hans-Ude**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **47 (1967)**

Heft 1: **Feldspäte**

PDF erstellt am: **27.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-36942>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Zerstörungsfreie Simultanbestimmung von Na, K und Ba in Adular mittels Neutronenaktivierung

Von *Ladislaus Rybach* und *Hans-Ude Nissen* (Zürich)*)

Mit 2 Textfiguren

Abstract

A rapid method of chemical analysis of feldspars is demonstrated by measurements on 13 samples, mostly adularias from the Swiss Alps. A chip (~ 50 mg) from each sample was irradiated with a thermal flux of $6 \cdot 10^{12}$ n/cm², sec for 80 minutes. A drift-stabilized RCL 512-channel gamma-ray spectrometer ($3'' \times 3''$ NaI crystal) was then used to measure the generated Na²⁴, K⁴² and Ba¹³⁹ activities. The quantities present have been calculated on an IBM 1620 computer from the photopeak areas of the spectra. An adularia crystal from Val Blenio (Southern Switzerland) contains 6.2% BaO.

1. EINLEITUNG

Die Untersuchung von Kationen im Kalifeldspat, die nicht tetraedrisch koordiniert sind, verspricht u. a. die folgenden Ergebnisse:

- a) Erkenntnisse über Kristallisationsbedingungen und Stoffwanderungen in plutonischen und metamorphen Gesteinskörpern (siehe z. B. MEHNERT, 1962),
- b) Erkenntnisse über die hydrothermale Bildung und die späteren Veränderungen in Kluftfeldspäten (z. B. Adular), sowie über Pegmatitbildung (siehe z. B. HEIER, 1962).

Eine Untersuchung dieser Art ist nur dann sinnvoll, wenn sie, über ein relativ grosses Gebiet ausgedehnt, eine grosse Anzahl von Proben erfasst, denn die Aussagen müssen statistisch gesichert sein. Solche

*) Institut für Kristallographie und Petrographie, Eidg. Technische Hochschule, Sonneggstrasse 5, CH-8006 Zürich.

Reihenanalysen erfordern eine rasche, einfache Analysentechnik. Nachstehend wird eine solche Methode beschrieben, die gegenüber nasschemischen (ABBEY, 1965) und spektrographischen (WEIBEL, 1957) Verfahren den wesentlichen Vorteil hat, dass sie zerstörungsfrei arbeitet. Damit steht die gleiche Probe für weitere Untersuchungen (Elektronendiffraktion, Elektronenmikroskopie, Röntgendiffraktion) zur Verfügung.

Mit Hilfe der Neutronen-Aktivierungsanalyse (die man sonst für die Erfassung von Spurenelementen einsetzt) wird im Probenstück die *mittlere* Konzentration bestimmt, was eine willkommene Ergänzung zu Microprobe-Analysen (SMITH and RIBBE, 1966) bedeutet. Selbstverständlich kann mit kleinen Probestücken die Homogenität der Kationenverteilung innerhalb des Kristalls untersucht werden. Die für jede Probe notwendige Zeit (inkl. Probearbeitung, Messung und Auswertung, jedoch ohne Bestrahlung) kann meist sehr kurz gehalten werden, was für Reihenanalysen von grossem Vorteil ist. In unserem Fall betrug der Zeitaufwand ca. 5 Minuten für eine Probe.

Um diese Methode an Kalifeldspäten zu erproben, wählten wir alpine Adulare aus. Diese enthalten nach WEIBEL und MEYER (1957) an Kationen mit grossem Ionenradius ausser K vor allem Na und Ba. Das nachstehend beschriebene Analysenverfahren ist deshalb auf diese drei Elemente ausgerichtet.

2. AKTIVIERUNG (PRINZIP)

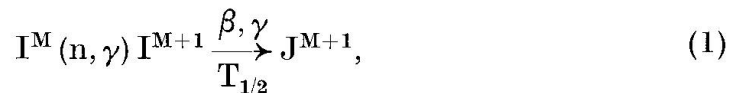
Es bedeuten:

- I^M = Isotop des Elementes I, charakterisiert durch die Massenzahl M (stabil)
- I^{M+1} = durch (n, γ)-Prozess aktiviertes Radioisotop (instabil)
- $T_{1/2}$ = Halbwertszeit des I^{M+1} [min]
- A = induzierte Aktivität des I^{M+1} [dpm]¹⁾
- N = Anzahl der I^M -Atome in der Probe
- ϕ = Neutronenflussdichte [n/cm², min] im Reaktor
- σ = Aktivierungsquerschnitt [barn, 10⁻²⁴ cm²]
- T = Bestrahlungsdauer [min]
- t = Wartezeit (Abklingzeit) seit Bestrahlungsende [min]
- p = prozentualer Anteil der γ -Linie E_γ im Zerfallsschema
- g = Menge des Elementes I in der Probe [mg]

¹⁾ dpm: „disintegration per minute“, Zerfälle/min.

- G = Probenmenge [mg]
 c = 100 g/G, Konzentration des I in der Probe [Gew.-%]
 f = Isotopenhäufigkeit des I^M [%]
 L = Avogadro'sche Zahl

Infolge Neutronenbestrahlung entsteht im Probestück die folgende Reaktion:



wobei das gebildete I^{M+1} unter γ - und/oder β -Emission zu J^{M+1} zerfällt. Die Aktivität des I^{M+1} ist messbar und kann angegeben werden (siehe z. B. SCHMEISER 1963, S. 175) als

$$A = N \phi \sigma (1 - e^{-\frac{0,693 T}{T_{1/2}}}) e^{-\frac{0,693 t}{T_{1/2}}} = N \phi \sigma \varphi(T) \psi(t). \quad (2)$$

Wird die Aktivität durch γ -Messungen bestimmt, so erhält man

$$A_\gamma = p N \phi \sigma \varphi(T) \psi(t), \quad (3)$$

wo

$$N = f \frac{L}{M} g = f \frac{L}{M} c G. \quad (4)$$

Damit ist

$$A_\gamma \propto c, \quad (5)$$

d. h. zwischen der gemessenen und der gesuchten Grösse besteht eine direkte Proportionalität, denn die Funktionen $\varphi(T)$ und $\psi(t)$ haben für ein bestimmtes T und t feste Werte, und ausser ϕ können sämtliche Konstanten, die nur für das Isotop I^M charakteristisch sind, in $k(I^M)$ zusammengefasst werden. Um die Aktivität von der Probengrösse unabhängig zu machen, wird α eingeführt:

$$\alpha = \frac{A_\gamma}{G} = k(I^M) \phi \varphi(T) \psi(t) c. \quad (6)$$

3. VORBEREITUNG

3.1. Planung der Bestrahlung und der γ -Messung

Über die stattfindenden bzw. die verwendeten Kernreaktionen gibt Tab. 1 Auskunft. Darin sind auch die Daten der Radioisotope angegeben, so z. B. die Lage der zu messenden γ -Linie. Man sieht, dass die Empfindlichkeit für Na viel grösser ist als für K, da f und p linear in (3) eingehen.

Tabelle 1. *Kernphysikalische Daten für die Aktivierung von Ba, Na und K*

I^M [Isotop]	f [%]	Reaktion	σ [barn]	$T_{1/2}$ [h]	E_γ [MeV]	p [%]
Ba ¹³⁸	71,7	Ba ¹³⁸ (n, γ) Ba ¹³⁹	0,5	1,42	0,163	65,7
Na ²³	100	Na ²³ (n, γ) Na ²⁴	0,5	15,0	1,37	100
K ⁴¹	6,7	K ⁴¹ (n, γ) K ⁴²	1,0	12,4	1,52	10,9

Bei den noch zu beschreibenden experimentellen Bedingungen sind keine Störreaktionen (z. B. solche mit schnellen Neutronen) zu erwarten; die Aktivität der Matrix (Al²⁸, Si³¹) ist vernachlässigbar klein.

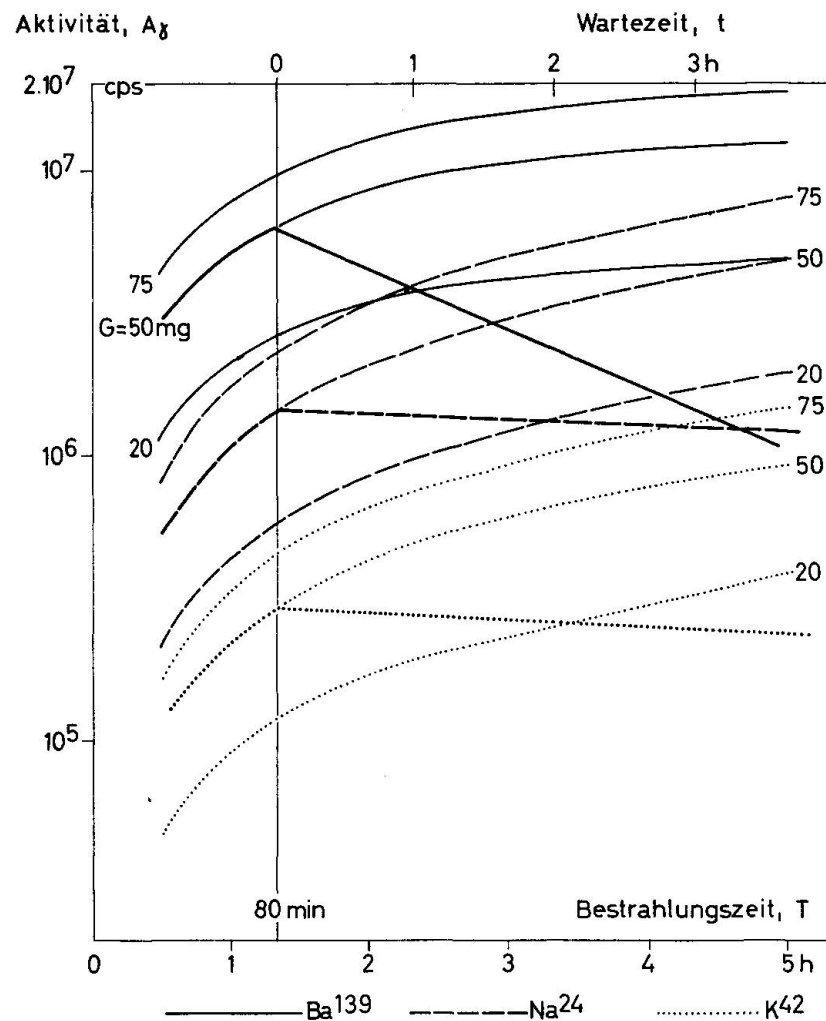


Fig. 1. Die mit $\phi = 6 \cdot 10^{12}$ n/cm², sec induzierte Aktivität A_γ als Funktion der Probengröße G und der Bestrahlungszeit T für die Zusammensetzung 0,8% Na₂O, 15% K₂O und 0,5% BaO. (Alle Konzentrationen in dieser Arbeit sind in Gewichtsprozenten).

3.2. Probenmenge, Bestrahlungszeit

Will man die für jede Probe notwendige Messzeit nach Möglichkeit kurz halten, was schon wegen des rel. raschen Abklingens der Ba^{139} -Aktivität erforderlich ist, so müssen die Proben nach Bestrahlung eine gewisse Mindest-Aktivität ($A_\gamma \sim 10^6$ cps) aufweisen²⁾. In (3) können nur die Grössen G , T und t durch das Experiment gewählt werden (ϕ ist in den zur Verfügung stehenden Bestrahlungspositionen gegeben und konstant). Um eine geeignete Probenmenge G und eine zweckmässige Bestrahlungszeit T festzulegen, wurde A_γ für eine mittlere Adular-Zusammensetzung von 0,8% Na_2O , 15% K_2O und 0,5% BaO gemäss (3) berechnet, wobei für jedes Radioisotop in φ (T) und ψ (t) die entsprechenden Halbwertszeiten einzusetzen sind. A_γ ist als Funktion von T und G in Fig. 1 dargestellt; ferner sind in Fig. 1 die Abklingkurven der Ba^{139} -, Na^{24} - und K^{42} -Aktivitäten für das gewählte Probengewicht (50 mg) und die Bestrahlungszeit (80 min) eingezeichnet. Die gewählte Probengrösse, mit der zur nasschemischen Analyse notwendigen Menge vergleichbar, ist leicht zu handhaben. Bei dieser Grösse ist die Absorption der Neutronen

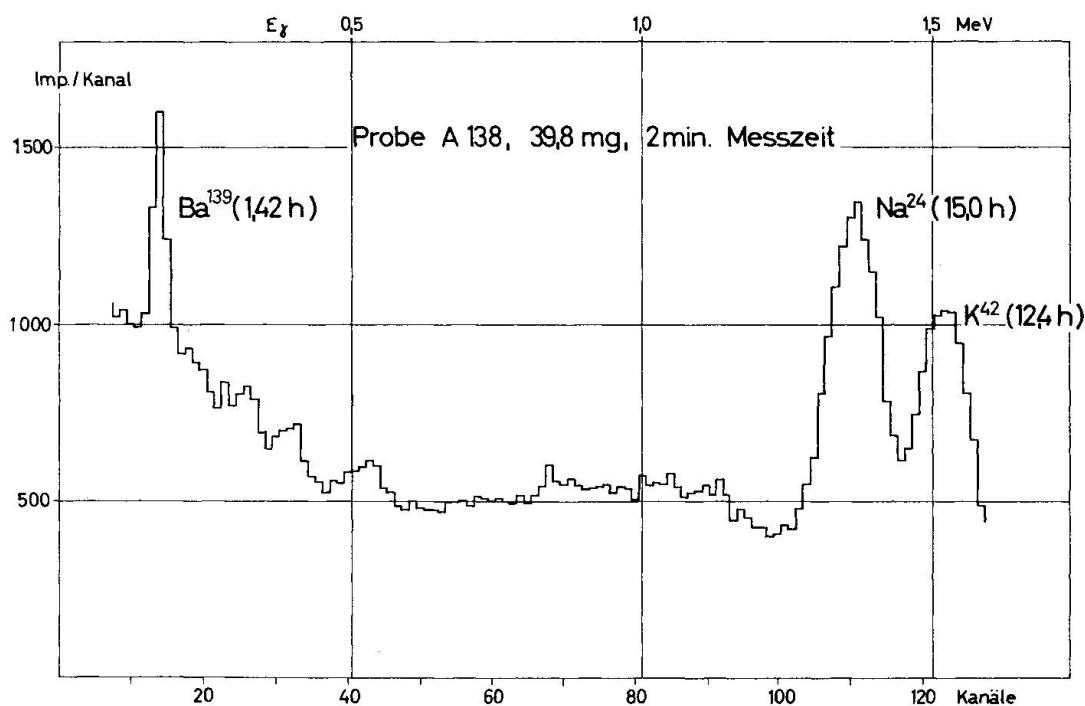


Fig. 2. Gamma-Spektrum einer Adularprobe mit Ba-, Na- und K-Photopeaks. Der kleine Peak bei Kanal 68 rührt von Mn-Spuren in der Probe her.

²⁾ Davon wird in der nachstehend beschriebenen Messanordnung nur ein Bruchteil gemessen.

innerhalb des Probenstückes vernachlässigbar klein. Die Bestrahlungszeit bleibt dabei noch relativ kurz.

4. EXPERIMENTELLES

Die Proben (Bruchstücke um 50 mg aus den zu untersuchenden Kristallen) wurden in einem Reflektorkanal des Schwerwasser-Reaktors DIORIT (Eidg. Inst. für Reaktorforschung, Würenlingen) bestrahlt, wo neben den thermischen Neutronen der schnelle Neutronenfluss sehr schwach ist. Einzelheiten über Probevorbereitung sind in RYBACH and NISSEN (1965) angegeben.

Unmittelbar nach Bestrahlungsende wurden die γ -Spektren (gleichzeitige Erfassung der Radioisotope und deren Trennung nach γ -Energie) aufgenommen. Die Strahlenbelastung bei der Manipulation der Proben betrug während eines Arbeitstages 8 mr (nach schweizerischen Vorschriften sind max. 33 mr/Tag zulässig). Für die Messungen wurde ein stabilisierter RCL-512-Kanal-Analysator mit $3'' \times 3''$ NaJ-Kristall verwendet³⁾. Der Abstand Probe-Detektor betrug 30 cm. Das Spektrum wurde zwischen 0 und 1,6 MeV in den ersten 128 Kanälen in digitaler Form festgehalten. Weitere Einzelheiten sind in RYBACH (1964) aufgeführt. Ein typisches Spektrum ist in Fig. 2 dargestellt.

5. AUSWERTUNG

Die spezifische Aktivität α (Fläche unter dem Photopeak/Probenmenge) ist proportional zur Konzentration des betreffenden Radioisotopes. Wenn zusammen mit den Proben auch Standards bestrahlt und unter den gleichen Bedingungen gemessen werden, so kann man die Resultate in Konzentrations-Einheiten angeben. Bei der Berechnung von α muss das Abklingen der Aktivität bei jedem Isotop i berücksichtigt werden, und so hat man

$$\alpha_i = \frac{P_i e^{\frac{0,693 t}{T_{1/2}}}}{G \tau} = \frac{P_i}{\psi_i(t) G \tau} [\text{cpm/mg}], \quad (7)$$

wo τ die Messzeit⁴⁾ [min] und P_i den Flächeninhalt des betreffenden

³⁾ Die Messungen wurden im Hotlabor, Eidg. Inst. für Reaktorforschung, Würenlingen, durchgeführt. Wir danken Herrn Dr. P. TEMPUS für die Bereitstellung der Apparatur.

⁴⁾ 1—2 min in unserem Fall.

Peaks bedeuten. Letzterer wurde nach COVELL (1959) aus den gemessenen Impulszahlen berechnet, wobei der Background eliminiert wird. Sämtliche Berechnungen wurden an einem IBM-1620-Computer ausgeführt.

6. ERGEBNISSE

Die Genauigkeit der in Tab. 2 aufgeführten Resultate beträgt 5—7% des angegebenen Wertes. Dazu tragen verschiedene Fehlerquellen bei: Erstens tritt die Zählstatistik in Erscheinung, nach COVELL (1959) berechnet man für die vorliegenden Messungen Fehler von 1—2% für Ba und Na und 5% für K. Die Genauigkeit der Gehaltsangabe bei den Standards (siehe Abschnitt über die nasschemische Analyse) geht ebenfalls in das Ergebnis ein. Zeitmess- und Einwaage-Fehler kann man hinreichend klein halten.

Tabelle 2. *Ba-, Na- und K-Gehalte einiger Proben, durch nasschemische Analyse und/oder Neutronenaktivierung bestimmt (Oxyde in Gew.-%)*

Probe Nr.	Fundort	BaO	Mol-% Celsian	Na ₂ O	Mol-% Albit	Na ₂ O chemisch	K ₂ O	K ₂ O chem.
A 133	Val Blenio	0,55	1,0	1,70	15,2	—	14,2	—
A 134	Val Blenio	6,20	11,6	0,98	9,1	0,88	12,1	12,6
A 136	Stgegia, Sta. Maria	0,34	0,6	1,89	16,8	—	14,0	—
A 138	Goppenstein, Lötschental	0,89	1,6	0,65	5,8	0,65	15,2	15,2
A 141	Val Leventina	0,29	0,5	1,19	10,6	1,17	14,0	14,3
A 150	Binntal	0,14	0,3	1,19	10,6	1,19	15,0	14,3
A 151	V. Giuf, Kalkspatlücke	1,47	2,6	1,25	11,3	1,28	14,4	14,0
A 180	Alpe Camadra (milchiger Teil)	0,47	0,8	1,34	12,0	—	14,8	—
A 181	Alpe Camadra (klarer Teil)	0,46	0,8	1,38	12,3	—	14,7	—
S 1542	Furkapass	0,15	0,3	0,95	8,5	—	15,3	—
S 231	Orthoklas, Madagaskar	0,025	0,05	0,73	6,5	—	15,8	—
S 232	Orthoklas, Madagaskar	0,065	0,1	0,48	4,3	—	16,3	—
S 1396	Orthoklas, Madagaskar	0,17	0,3	0,62	5,0	—	15,0	—

Die Ba-Werte beziehen sich auf BaSO₄-Standards. Für Na und K wurden einige Proben nach der Aktivierung *nasschemisch* analysiert, und die durch Aktivierung bestimmten Na- und K-Werte in Tab. 2 beziehen sich auf Probe A 138.

Bei der nasschemischen Analyse wurde nach den Schnellmethoden von WEIBEL (1961) vorgegangen (Aufschluss: 50 mg). Die Aufnahme der Eichkurven für die flammenphotometrische Na- und K-Bestimmung erfolgte mit Eichlösungen von Na₂O : K₂O = 1 : 10, da im Adular K vorwiegt. Die Genauigkeit ist besser als 5% des angegebenen Wertes.

Da die Ca-Gehalte in alpinen Adularen nach WEIBEL (1957) recht niedrig liegen (max. 0,03% CaO), wurde für die Berechnung der Molprozentage in Tab. 2 die Zusammensetzung $Cn_xAb_yOr_{[100-(x+y)]}$ angenommen.

Zum Vergleich wurden bei der Aktivierung noch drei eisenhaltige Orthoklasproben (Madagaskar) gemessen; bei diesen und einigen Adularen fiel eine z. T. sehr starke dunkelbraune Strahlungsverfärbung auf.

Eine geochemische Diskussion ist mit so wenigen Proben nicht möglich, dazu sind Reihenanalysen notwendig. WEIBEL und MEYER (1957) haben gezeigt, dass alpine Adulare z. T. hohe Ba-Gehalte aufweisen können. Für Adulare liegt die obere Grenze um 2% BaO (DEER et al., 1963, S. 35). Die Probe A 134, ein leicht trüber Kristall von Val Blenio, zeigt einen ungewöhnlich hohen BaO-Gehalt von 6,2%. Die Na-Gehalte sind z. T. ebenfalls hoch, maximal etwa 1,4% Na₂O.

Die Proben A 180 und A 181 sind Teile der gleichen morphologischen Einheit. Die Konzentrationswerte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Nach BAMBAUER und LAVES (1960) können bei Adularen im mikroskopischen und z. T. im makroskopischen Bereich (Kern-Randzone) starke Inhomogenitäten auftreten. Die Übereinstimmung der Proben A 180 und A 181 könnte daher Zufall sein oder ist durch die ausmittelnde Wirkung der relativ grossen Probenmenge bedingt. Über die chemischen Unterschiede innerhalb der morphologischen Einheit und über ihre Einflüsse auf die Gitterkonstanten ist eine weitere Untersuchung geplant.

Wir danken Herrn Prof. Dr. M. Weibel für Ratschläge zur nasschemischen Analyse und Herrn G. O. Brunner für Diskussionen.

LITERATUR

SMPM: Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen

- ABBAY, S. (1965): Determination of potassium, sodium and calcium in feldspars, *Canad. Mineral.* 8, 347—353.
- BAMBAUER, H. U. und LAVES, F. (1960): Zum Adularproblem. I. Adular vom Val Casatscha: Mimetischer Lamellenbau, Variation von Optik und Gitterkonstanten und ihre genetische Deutung. *SMPM* 40, 177—205.
- COVELL, D. F. (1959): Determination of gamma-ray abundance directly from the total absorption peak. *Anal. Chem.* 31, 1785—1790.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. and ZUSSMANN, J. (1963): *Rock forming minerals*, Vol. 4. John Wiley & Sons, New York.
- HEIER, K. S. (1962): Trace elements in feldspars — a review. *Norsk. geol. Tidsskr.* 42, 415—454.

- MEHNERT, K. R. (1962): Composition and distribution of feldspars in magmatic and metamorphic rocks. *Norsk. geol. Tidsskr.* 42, 455—466.
- RYBACH, L. (1964): Neutron activation analysis of traces of sodium in quartz. *Radiochim. Acta* 2, 138—140.
- RYBACH, L., and NISSEN, H.-U. (1965): Neutron activation of Mn and Na traces in marbles worked by the ancient Greeks. In: *Radiochem. Methods Anal., Proc. IAEA Symp. Salzburg, Vol. I*, 105—117.
- SCHMEISER, K. (1963): *Radionuklide*. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg.
- SMITH, J. V. and RIBBE, P. H. (1966): X-ray-emission microanalysis of rock forming minerals. III. Alkali feldspars. *J. Geol.* 74, 197—216.
- WEIBEL, M. und MEYER, F. (1957): Zum Chemismus der alpinen Adulare (I). *SMPM* 37, 153—158.
- WEIBEL, M. (1957): Zum Chemismus der alpinen Adulare (II). *SMPM* 37, 545—553.
- (1961): Die Schnellmethoden der Gesteinsanalyse. *SMPM* 41, 285—294.

Manuskript eingegangen am 10. Oktober 1966.