

Schwingungsspektroskopie von OH-führenden Defekten in Granat

**vorgelegt von
Diplom-Mineraloge
Andreas Hösch
aus Berlin**

**Vom Fachbereich 9 – Bauingenieurwesen und Angewandte Geowissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades**

**Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -**

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Gerhard Franz (Berlin)

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Klaus Langer (Berlin)

Berichter: Prof. Dr. phil. Anton Beran (Wien)

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 21. Juni 1999

Berlin 1999

D 83

Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Zeit vom Mai 1994 bis März 1998 am Institut für Angewandte Geowissenschaften I der Technischen Universität Berlin im Rahmen des DFG-Projekts La324/32-1 und -2: „Hydroxyl-Defekte in Granat und ihre intrakristalline Verteilung in Granat-führenden Paragenesen des Erdmantels: experimentell-mineralogische, analytische, mikro-FTIR-spektroskopische und modellierende Untersuchungen zum Einbau der Komponente „Wasser““.

Herrn Prof. Dr. Klaus Langer danke ich herzlich für die Überlassung des Themas.

Ohne die Hilfe einer Vielzahl von Kolleginnen und Kollegen wäre diese Arbeit nicht durchführbar gewesen, ihnen sei hiermit herzlichst gedankt:

- Herrn Harry Reuff (TU Berlin) für die aufwendigen und schwierigen Einkristallpräparationen
- Frau Dr. rer. nat. Susanne Herting-Agthe (Kustodin der Mineralogischen Sammlung der TU Berlin), Herrn Dr. rer. nat. Christian Agthe (TU Berlin) und Frau Dr. rer. nat. Susanne Greiff (Römisch-Germanisches Zentralmuseum Mainz) für die Überlassung von Proben
- Herrn Prof. Dr. Friedrich Rauch und Herrn Dipl. Phys. Joachim Maldener (Institut für Kernphysik der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt) für die NRA-Analysen und intensiven Diskussionen
- Herrn Dipl. Ing. Matthias Michaelis und Frau Dipl. Min. Barbara Büchtemann (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Berlin) für die Durchführung der Röntgenfluoreszenzanalysen
- Herrn Dr. sc. Harry Weigt (Institut für Experimentalphysik der Universität Potsdam) für die Durchführung der Raman-Spektroskopie
- Herrn Dr. rer. nat. Michael Andrut (Institut für Mineralogie der Universität Wien) für den Austausch wissenschaftlicher und technischer Erkenntnisse und Diskussionen
- Frau Monika Günther (TU Berlin) für die Anfertigung der Photos
- Herrn Dipl. Ing. Jörg Wieneke und Herrn Dipl. Ing. Frank Koschine (BRUKER SAXONIA Analytik GmbH) für die Unterstützung und Betreuung im technischen Bereich

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einführung	1-8
2. Probenmaterial	9-14
3. Infrarotspektroskopische Messung im ν_{OH} -Bereich	15-140
3.1. Meßtechniken und Spektrenauswertung	15-19
3.2. Spektren	20-115
3.2.1. Synthetische Granat-Endglieder	20-34
3.2.1.1. Pyrop	20
3.2.1.2. Almandin	20
3.2.1.3. Spessartin	20-21
3.2.1.4. Grossular	21-22
3.2.1.5. Andradit	22
3.2.1.6. Uwarowit	22
3.2.2. Synthetische binäre Mischkristalle	35-98
3.2.2.1. Pyrop-Almandin	35-52
3.2.2.2. Pyrop-Spessartin	53-58
3.2.2.3. Almandin-Spessartin	59-67
3.2.2.4. Pyrop-Andradit	68-73
3.2.2.5. Almandin-Grossular	74-79
3.2.2.6. Spessartin-Grossular	80-89
3.2.2.7. Grossular-Andradit	90-98
3.2.3. Natürliche Granate	99-115
3.3. Quantitative Wasserbestimmung des Probenmaterials	116-132
3.3.1. Meßmethodik	116-121
3.3.2. Ergebnisse	122-132
3.4. Zusammenfassende Auswertung und Diskussion	133-140
4. Computersimulationen möglicher Defektstrukturen	141-149
4.1. Grundlagen	141-146
4.2. Ergebnisse	147-149
5. Zusammenfassung	150-153
6. Literatur	154-164

1. Einführung

Die Granate stellen eine wichtige Gruppe nominell „wasserfreier“, gesteinsbildender Minerale dar. Sie gehören zur Gruppe der Nesosilikate und kristallisieren kubisch in der Raumgruppe Ia3d (Nr.230) mit der allgemeinen Strukturformel für silikatische Granate $X_3^{2+[8]}Y_2^{3+[6]}[Si^{4+[4]}O_4]_3$, wobei X achtfach koordinierte, zweiwertige Kationen und Y sechsfach koordinierte dreiwertige Kationen sind und Si allein den tetraedrisch koordinierte Platz besetzt (**Abb.1** und **2**). Die Elementarzelle enthält $Z = 8$ Formeleinheiten. Folgende Punktlagen sind besetzt:

24 X auf 24 (c): $1/8 \ 0 \ 1/4$	Lagesymmetrie 222 (D_2)
16 Y auf 16 (a): $0 \ 0 \ 0$	Lagesymmetrie $\bar{3}$ (C_{3i})
24 Si auf 24 (d): $3/8 \ 0 \ 1/4$	Lagesymmetrie $\bar{4}$ (S_4)
96 O auf 96 (h): x, y, z	Lagesymmetrie 1 (C_1)

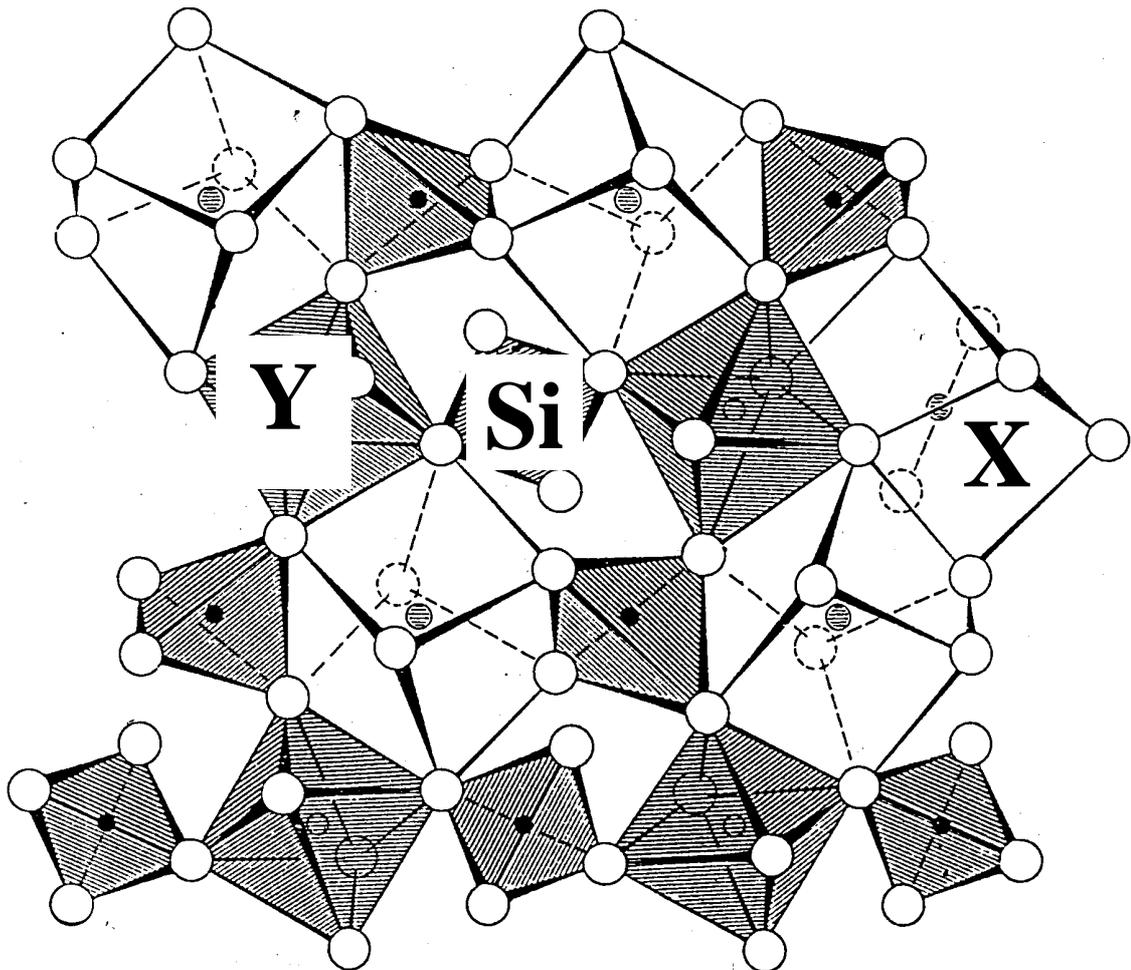


Abb.1: Großer Ausschnitt aus der Granat-Struktur (NOVAK & GIBBS 1971)

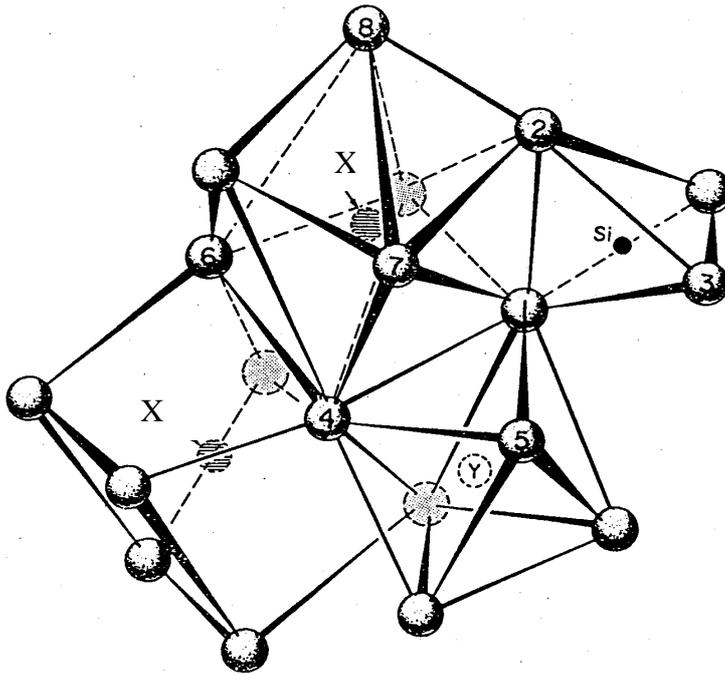


Abb.2.: Kleiner Ausschnitt aus der Granat-Struktur
(NOVAK & GIBBS 1971)

Insgesamt befinden sich in der Elementarzelle 160 Atome.

Aus der Literatur sind aber auch andere, von der oben angegebenen Idealzusammensetzung abweichende Besetzungen bekannt, wie zu Beispiel der teilweise Ersatz von Si durch Al, die kombinierte Substitution $Mg^{2+}Al^{3+}$ u.a. gegen Na^+Ti^{4+} (KÜHBERGER, FEHR, HUCKENHOLZ & AMTHAUER 1989, KHOMENKO, LANGER, BERAN, KOCH-MÜLLER & FEHR 1994) und die auch für

diese Arbeit wichtige „Hydrogranat“-Substitution $[SiO_4]$ gegen $[□O_4H_4]$ (COHEN-ADDAD, DUCROS & BERTRAUT 1967, ACKERMANN; CEMIC & LANGER 1983, GEIGER, LANGER, BELL, ROSSMAN & WINKLER (1991).

Nach WINCHELL (1958) teilt man die silikatischen Granate in zwei Gruppen ein, die durch folgende Endglieder, die mehr oder weniger lückenlos Mischkristalle miteinander bilden können, definiert sind:

Pyralspit-Gruppe (Aluminium-Granate)

Pyrop	$Mg_3Al_2[SiO_4]_3$
Almandin	$Fe_3Al_2[SiO_4]_3$
Spessartin	$Mn_3Al_2[SiO_4]_3$

Ugrandit-Gruppe (Calcium-Granate)

Grossular	$Ca_3Al_2[SiO_4]_3$
Andradit	$Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$
Uwarowit	$Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$

Nach BORN & ZEMANN (1963) bilden die isolierten $[\text{SiO}_4]$ -Gruppen leicht gestreckte tetragonale Disphenoide mit der Punktsymmetrie $\bar{4}$, werden jedoch vereinfacht als Tetraeder bezeichnet. Die Sauerstoffatome bilden um die Y-Ionen einen verzerrten Oktaeder mit der Punktsymmetrie $\bar{3}$. Den Polyeder um die X-Ionen kann man als stark verzerrten Würfel beschreiben, wobei je vier X-O-Bindungen ein steiles und ein flaches rhombisches Disphenoid mit der Punktsymmetrie 222 bilden, was zu geknickten „Würfelflächen“ führt. Die resultierenden 12 unregelmäßigen Dreiecksflächen rechtfertigen daher auch eine pauschale Beschreibung dieses Polyeders als Dodekaeder. Die Tetraeder haben mit den Dodekaedern jene Kanten gemeinsam, die senkrecht auf den $\bar{4}$ -Achsen stehen. Die Oktaeder haben mit den Dodekaedern die Kanten gemeinsam, deren Richtungen senkrecht auf den Richtungen der Raumdiagonalen der Elementarzellen stehen, während die restlichen sechs Kanten keinem weiteren Polyeder angehören. Von den 12 Kanten des Dodekaeders gehören zwei gleichzeitig zu den Tetraedern, vier gehören gleichzeitig zu den Oktaedern, vier weitere zu einem weiteren Dodekaeder und die restlichen zwei zu keinem weiteren Polyeder (**Abb.2**). Die räumliche Positionierung des Tetraeders läßt sich durch den Born'schen Orientierungswinkel α beschreiben. Er ist stark von der chemischen Zusammensetzung abhängig.

Die Strukturdaten der einzelnen Endglieder sind in den **Tab. 1-3** dargestellt.

Tab.1: Lageparameter und Gitterkonstanten der Granat-Endglieder

Typ	x(O)	y(O)	z(O)	a_0 [Å]	Autoren
Pyrop	0.03290	0.05034	0.65330	11.452	ARMBRUSTER, GEIGER & LAGER (1992)
Almandin	0.03400	0.04901	0.65278	11.525	ARMBRUSTER, GEIGER & LAGER (1992)
Spessartin	0.03510	0.04770	0.65260	11.621	MEAGHER (1975)
Grossular	0.03800	0.04500	0.65180	11.846	HAZEN & FINGER (1978)
Andradit	0.03934	0.04860	0.65534	12.063	ARMBRUSTER & GEIGER (1993)
Uwarowit	0.03991	0.04737	0.65354	11.988	MEAGHER (1975)

Eine Sonderstellung bildet die Gruppe der Hydrogossulare, gebildet aus den Endgliedern Grossular $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ und Katoit $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{O}_4\text{H}]_3$, wobei letzterer in der Natur nicht existiert, sich aber hydrothermal synthetisieren läßt. Strukturverfeinerungen wurden bereits von COHEN-ADDAD, DUCROS & BERTRAUT (1967) sowie LAGER, ARMBRUSTER & FABER (1987), sowie von LAGER, ARMBRUSTER, ROTELLA & ROSSMAN (1989) an Katoit vorgenommen; die Gitterkonstante beträgt 12.570 \AA und liegt damit deutlich höher als

Einführung

Typ	d(Si-O)	d ₁ (O-O)	Tetraeder			Drehwinkel
	[Å]	[Å]	d ₂ (O-O)	β ₁ (O-Si-O)	β ₂ (O-Si-O)	
			[Å]	[°]	[°]	[°]
Pyrop	1.634	2.497	2.751	99.61	114.62	27.50
Almandin	1.635	2.509	2.747	100.21	114.29	26.75
Spessartin	1.637	2.521	2.746	100.69	114.03	26.09
Grossular	1.643	2.559	2.743	102.30	113.17	24.62
Andradit	1.648	2.568	2.752	102.32	113.16	27.19
Uwarowit	1.644	2.578	2.736	103.27	112.66	26.16

Typ	d(Me ³⁺ -O)	d ₁ (O-O)	Oktaeder		
	[Å]	[Å]	d ₂ (O-O)	β ₁ (O-Me ³⁺ -O)	β ₂ (O-Me ³⁺ -O)
			[Å]	[Å]	[°]
Pyrop	1.886	2.617	2.716	87.86	92.14
Almandin	1.890	2.642	2.704	88.67	91.33
Spessartin	1.902	2.678	2.703	89.47	90.53
Grossular	1.929	2.761	2.694	91.40	88.60
Andradit	2.019	2.880	2.832	90.95	89.05
Uwarowit	1.984	2.844	2.768	91.55	88.45

Typ	d ₁ (Me ²⁺ -O)	d ₂ (Me ²⁺ -O)	Dodekaeder		
	[Å]	[Å]	d ₁ (O-O)	d ₂ (O-O)	d ₃ (O-O)
			[Å]	[Å]	[Å]
Pyrop	2.197	2.340	2.497	2.617	2.710
Almandin	2.221	2.371	2.509	2.642	2.764
Spessartin	2.247	2.408	2.521	2.678	2.823
Grossular	2.316	2.490	2.559	2.761	2.966
Andradit	2.362	2.502	2.568	2.880	2.937
Uwarowit	2.360	2.500	2.578	2.844	2.968

Typ	d ₄ (O-O)	d ₅ (O-O)	d ₆ (O-O)	β ₁ (O-Me ²⁺ -O)	β ₂ (O-Me ²⁺ -O)
	[Å]	[Å]	[Å]	[°]	[°]
Pyrop	2.778	3.307	3.822	69.24	70.35
Almandin	2.796	3.334	3.883	68.79	70.17
Spessartin	2.822	3.367	3.954	68.23	70.14
Grossular	2.869	3.447	4.120	67.07	70.01
Andradit	2.860	3.486	4.171	65.89	72.54
Uwarowit	2.842	3.481	4.168	66.21	71.59

Typ	β ₃ (O-Me ²⁺ -O)	β ₄ (O-Me ²⁺ -O)	β ₅ (O-Me ²⁺ -O)	β ₆ (O-Me ²⁺ -O)
	[°]	[°]	[°]	[°]
Pyrop	73.20	72.82	93.50	109.50
Almandin	73.95	72.26	93.07	109.95
Spessartin	74.58	71.75	92.59	110.40
Grossular	76.12	70.35	91.57	111.64
Andradit	74.22	69.72	91.54	112.91
Uwarowit	75.24	69.31	91.47	113.00

Tab.2: Interatomare Abstände und Bindungswinkel in den Granat-Endgliedern
(Literaturreferenz in Tab.1)

Typ	Polyeder-Volumina [\AA^3]		
	Tetraeder [SiO ₄]	Oktaeder [Me ³⁺ O ₆]	Dodekaeder [Me ²⁺ O ₈]
Pyrop	2.19	8.92	20.09
Almandin	2.20	9.00	20.82
Spessartin	2.21	9.18	21.69
Grossular	2.25	9.56	23.85
Andradit	2.27	10.98	24.56
Uwarowit	2.26	10.41	24.47

Tab.3: Volumina der Polyeder in den Granat-Endgliedern

(berechnet mit VOLCAL aus Literaturdaten, siehe Tab.1)

beim silikatischen Grossular. Es zeigte sich, daß in der Struktur [O₄H₄]-Tetraeder analog zum [SiO₄]-Tetraeder vorliegen, wobei die Protonen sich außerhalb des Tetraeders befinden, so daß COHEN-ADDAD, DUCROS & BERTRAUT (1967) nicht von [O₄H₄] als charakteristischer Baueinheit sprechen, sondern die OH-Gruppen strukturell den Oktaedern zuordneten (**Abb.3**). Es zeigte sich weiterhin, daß mit zunehmenden Si-Gehalten die H-Atome in ihrer Lage in das Innere des Tetraeder verschoben werden (LAGER, ARMBRUSTER & FABER (1987).

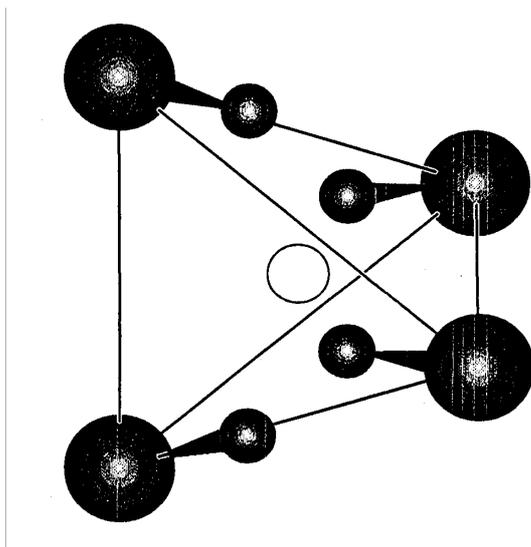


Abb.3: [O₄H₄]-Tetraeder in Katoit (Daten von LAGER et al. 1989)

Granate haben ihre Hauptverbreitung im Bereich der metamorphen Gesteine.

So sind zum Beispiel Pyrope in ultrabasischen Hochdruckgesteinen wie Granatperidotiten und Eklogiten zu finden.

Almandine treten häufig in Schiefen auf, die aus regionalmetamorph überprägten tonigen Sedimenten entstanden bzw. entstehen bei einer höhergradigen Metamorphose aus dem Abbau von Chlorit. Zusätzlich ist er ebenfalls in Granuliten und Migmatiten zu finden und ist auch im Bereich der Kontaktmetamorphose, sowie in sauren Plutoniten und Vulkaniten nicht ungewöhnlich.

Spessartine sind weniger weit verbreitet. Granate mit einem hohen Anteil an Spessartin-Komponente treten in Skarnen und manganreichen Assoziaten auf, sowie als Produkt von metasomatischen Prozessen im Gefolge von magmatischen Intrusionen und granitischen Pegmatiten.

Grossulare sind typische Minerale in thermisch und regional metamorphisierten calciumreichen Gesteinen und treten ebenfalls mit anderen Calciumsilikaten in Skarnen auf. Weiter findet man sie im Bereich pneumatolytisch-pegmatischer Zonen. In den gleichen Bereichen treten ebenfalls die Andradite auf, deren Verbreitung allerdings auch auf Alkalivulkanite ausgedehnt ist.

Am seltensten ist der Uwarowit zu finden, dessen Verbreitung vorwiegend auf chromreiche, hochtemperierte Gesteine, häufig in Kontakte mit Chromerzkörpern begrenzt ist.

Wegen des Auftretens in Hochtemperatur- und Hochdruckgesteinen, ihrer dichten Struktur und trotz des Auftretens in relativ wasserreichen Gesteinen galten die Granate lange Zeit als „wasserfreie“ Silikate, wie oben bereits beschrieben. Die einzige Ausnahme stellte die Gruppe der Hydrogrossulare mit ihren Gliedern Hibscht, Plazolith und Katoit dar, bei denen bis zu einem Drittel der $[\text{SiO}_4]$ -Gruppen durch $[\text{O}_4\text{H}_4]$ -Gruppen ersetzt sind. Aufgrund ihres sehr eingeschränkten Auftretens in metamorphisierten, calciumreichen Mergeln wurde ihre Existenz mehr als Ausnahmeerscheinung angesehen.

Es zeigte sich jedoch, daß bei Durchführung von chemischen Analysen an „wasserfreien“ Granaten immer wieder zu geringe Gehalte an Silicium bzw. Gesamtsummen in der chemischen Analyse ungleich 100 % bestimmt wurden (DEER, HOWIE & ZUSSMAN 1962).

Bei späteren IR-spektroskopischen Untersuchungen an Pyropen wurden im Bereich von 4000-3000 cm^{-1} zwei Absorptionsbanden entdeckt, die sehr denen ähnelten, wie sie bereits von COHEN-ADDAD, DUCROS & BERTRAUT (1967) und anderen bei den Hydrogrossularen festgestellt wurden. Diese beiden Banden wurden von GEIGER, LANGER, BELL,

ROSSMAN & WINKLER (1991) strukturell gebundenen, tetraedrischen $[O_4H_4]$ -Gruppen zugeordnet, analog zu der Struktur der Hydrogrossulare. Dies stimmt auch mit den gruppentheoretischen Überlegungen von HARMON, GABRIELE & NUTTALL (1982) für den tetraedrischen $[O_4H_4]$ -Cluster überein. Sie sagten voraus, daß bei einem solcher Cluster der Symmetrie T_d eine T_2 -Bande unter den Symmetrien D_{2d} oder S_4 eine Aufspaltung in B_2+E oder $B+E$ zeigt, was das Auftreten von bis zu zwei IR-aktiven Banden erwarten läßt.

Eine Untersuchung mit Hilfe der Mikro-IR-Spektroskopie an synthetischen Pyropen von ACKERMANN, CEMIC & LANGER (1983), sowie nachfolgende Untersuchungen auch an solchen aus Gesteinen des oberen Erdmantels von AINES (1984), AINES & ROSSMAN (1984) und anderen zeigten auf, daß nahezu alle Granate im ppm-Bereich Wasser in Form von OH-Gruppen einbauen können. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Spektren in Bezug auf die Bandenanzahl von ν_{OH} und deren spezifischer Intensitäten eine enorme Variabilität zeigen können, was Zweifel an einer ausschließlichen klassischen „Hydrogrossular“-Substitution aufwarf. Einwände, daß die Absorptionsbanden im ν_{OH} -Bereich nicht intrinsischer Natur sind, sondern nur durch Oberflächeneffekte verursacht werden oder an Versetzungen in der Kristallstruktur gebunden sind, konnten durch entsprechende Untersuchungen wie z.B. mit dem TEM widerlegt werden (Komm. LANGER 1993).

ALLEN & BUSECK (1988) versuchten das Auftreten von bis zu zwölf OH-Banden in natürlichen Grossularen darauf zurückzuführen, daß die Struktur der Grossulare nicht kubisch, sondern niedersymmetrisch verzerrt ist, was wiederum seine Ursache im Einbau von OH-Gruppen haben soll. Diese strukturelle Verzerrung soll generell die Ursache für komplexe IR-Spektren von Granaten im ν_{OH} -Bereich sein. Diese Möglichkeit ist zwar prinzipiell denkbar und möglicherweise in der Natur verwirklicht, jedoch zeigten zahlreiche andere Untersuchungen, ebenfalls in Kombination von Röntgen- und Neutronenstrukturbestimmung mit spektroskopischen Methoden, wie von GEIGER, LANGER, BELL, ROSSMAN & WINKLER (1991), LANGER, ARMBRUSTER, ROTELLA & ROSSMAN (1989), ROSSMAN (1996), ROSSMAN & AINES (1991) u.a., daß dies nicht der alleinige Grund für die Spektrenkomplexität sein kann. Andererseits zeigen natürliche Granate aus diamant-führenden Höchstdruckgesteinen einfache OH-Spektren analog zu den von $[O_4H_4]$ herrührenden bei natürlichen und synthetischen Pyropen (KHOMENKO, LANGER, BERAN, KOCH-MÜLLER & FEHR 1994).

Wegen der Bedeutung der Anwesenheit von Wasser bei Mineralreaktionen unter erhöhten Drucken und Temperaturen, seiner Verteilung in unterschiedlicher Form in den Mineralen und die Schwierigkeit, wasserstoffhaltige Spezies geochemisch zu erfassen, sind IR-spektroskopische Untersuchungen an dieser Stelle notwendig. Dies trifft um so mehr zu, als Granate zu den Hauptmineralen des Oberen Erdmantels gehören und mit ihren OH-Gehalten einen wichtigen Beitrag zum Wasserhaushalt des Oberen Erdmantels beitragen können.

Um zur Klärung diesen komplexen Bereichs beizutragen, hatte die vorliegende Arbeit folgende Ziele:

- Von einer Vielzahl von synthetischen Granaten mit Endglied-Zusammensetzung und binären Mischkristallen, d.h. von Proben mit definierter chemischer Zusammensetzung, die unter kontrollierten p-T-Bedingungen synthetisiert wurden, sollen Mikro-IR-Spektren im ν_{OH} -Bereich aufgenommen werden. Die Messungen sollen sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei T_{LN_2} durchgeführt werden. Dies soll der Beschreibung von Substitutionsmechanismen und der Aufstellung einer Systematik des OH-Einbaus in Granat unter Berücksichtigung des Chemismus dienen
- Die IR-Spektren sollen qualitativ und quantitativ einer Bandenanalyse unterzogen und die gewonnen Parameter zwecks struktureller Zuordnung der Absorptionsbanden miteinander verglichen werden.
- Mit Hilfe von geeigneten Eichproben, die chemisch definiert sind, an denen die gleichen spektroskopischen Untersuchungen wie bei den synthetischen Kristallen durchgeführt werden und deren Wassergehalt absolut bestimmt wird, sollen die integralen molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_i bestimmt werden, um eine IR-spektroskopische Bestimmung von Wasser in Granaten zu ermöglichen.
- Die Wassergehalte der synthetischen Granate mit Endgliedzusammensetzung und die binären Mischkristalle sollen IR-spektroskopisch bestimmt und Korrelationen mit den Synthesebedingungen sowie den OH-Spektren der Granate geprüft werden.
- An einer ausgewählten Anzahl natürlicher Granate sollen alle oben beschriebenen Messungen und Analysen wiederholt und mit den Ergebnissen der synthetischen Kristalle verglichen werden.
- Es soll versucht werden, die die OH-Spektren verursachenden Mechanismen durch Computer-Berechnungen zu simulieren.

2. Probenmaterial

Für diese Untersuchungen standen Einkristalle aus 30 Proben der synthetischen Endglieder Pyrop (PY), Almandin (AL), Spessartin (SP), Grossular (GR), Andradit (AN) und Uwarowit (UW) zur Verfügung sowie synthetische Einkristalle der binären Mischkristallreihen Pyrop-Almandin (PYAL), Pyrop-Spessartin (PYSP), Almandin-Spessartin (ALSP), Pyrop-Andradit (PYAN), Almandin-Grossular (ALGR), Spessartin-Grossular (SPGR) und Grossular-Andradit (GRAN) zur Verfügung. Diese Proben wurden mit Ausnahme der Pyrope und des Uwarowits 1980 von FRENTRUP im Rahmen einer Dissertation an der Universität Bonn bei $p_{\text{H}_2\text{O}}=p_{\text{tot}}$ hydrothermal in einer Stempel-Zylinder-Anlage (NEUHAUS & STEFFEN 1970) synthetisiert. Die genauen Synthesebedingungen sind in der **Tab.4** dargestellt. Es ist zu erkennen, daß diese Proben unter relativ einheitlichen p-T-Bedingungen synthetisiert wurden. Sämtliche Proben wurden von FRENTRUP (1980) röntgenographisch sowie die Fe-haltigen Proben zum Teil Mößbauerspektroskopisch charakterisiert.

Der **Pyrop P56/2**, synthetisiert von GEIGER, LANGER, BELL, ROSSMAN & WINKLER (1991) bei 4 GPa ($p_{\text{H}_2\text{O}}=p_{\text{tot}}$), 1173 K in 15 Stunden aus einer oxidischen Mischung, hat eine Dicke von 565 μm , ist farblos und zeigt im Innern eine Ansammlung von einigen Flüssigkeitseinschlüssen. Der **Pyrop P85**, synthetisiert von GEIGER (1983) bei 2.2 GPa ($p_{\text{H}_2\text{O}}=p_{\text{tot}}$), 1073 K in 12 Stunden aus einer oxidischen Mischung, hat eine Dicke von 601 μm , ist farblos und zeigt im Innern eine Ansammlung von einigen Flüssigkeitseinschlüssen.

Der **Almandin PF86** wurde von FRENTRUP (1980) bei 2.5 GPa und 1423 K in 17 Stunden aus einem Gel-Hydroxid-Gemisch unter Verwendung eines internen Puffers in einer Goldkapsel synthetisiert. Die Kapsel war zum Teil geschmolzen, die Probe enthielt neben zum Teil sehr inhomogenen, bräunlich gefärbten Almandinen mit bis zu 600 μm Durchmesser die Nebenphasen Disthen und „Abschreckphase“. Die Untersuchung von FRENTRUP (1980) zeigten die Ergebnisse aus der ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie und der Mikrosondenanalyse ein $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ -Verhältnis kleiner 0.02 sowie keine eisenhaltigen Fremdphasen. Für die IR-Messung wurden homogene Kristalle mit 60-80 μm Durchmesser herausgesucht, die jedoch alle mehr oder weniger zahlreiche Flüssigkeitseinschlüsse auf wiesen.

Der **Spessartin PF81** wurde bei 1.5 GPa und 1073 K innerhalb von 4.5 Stunden aus einem Gel-Hydroxid-Gemisch in einer Goldkapsel unter Verwendung eines internen Puffers (mit einer Oxidationsreaktion von Mn zu Mn^{2+}) von FRENTRUP (1980) synthetisiert, wobei rosafarbene Kristalle mit einer Größe von 20-60 μm entstanden. Auch diese Kristalle enthielten mehr oder

Tab.4. Übersicht über die untersuchten Granat-Kristalle (Kristallzuchtexperimente von FRENTRUP (1980) bei $p_{H_2O}=p_{tot}$)

Typ	Probe	p [GPa]	T [K]	t [h]	Puffer	Gitterkonstante* [Å]	Optische Qualität	Größe [µm]
Py	P56/2	4.0	1173	15.0	keiner	11.458	++	565
Py	P85	2.2	1073	12.0	keiner	11.457	++	601
Al	PF86	2.5	1423	17.0	Fe/FeO	11.537	++	70
Sp	PF81	1.5	1123	4.5	Mn/MnO	11.620	++	60
Gr	PF56	2.0	1193	28.0	keiner	11.852	++	50
An	PF108	1.5	1123	1.0	keiner	12.059	++	80
Uw	UW	0.0	1473	36.0	keiner	11.989	-	20
Py ₂₀ Al ₈₀	PF106	2.5	1298	2.8	Fe/FeO	11.517	++	85
Py ₂₀ Al ₈₀	PF106	2.5	1298	2.8	Fe/FeO	11.517	o	70
Py ₂₀ Al ₈₀	PF95	1.5	1173	0.8	Fe/FeO	11.516	-	60
Py ₄₀ Al ₆₀	PF113	2.5	1273	2.0	Fe/FeO	11.500	+	60
Py ₆₀ Al ₄₀	PF91	2.5	1323	0.8	Fe/FeO	11.494	+	60
Py ₆₀ Al ₄₀	PF91	2.5	1323	0.8	Fe/FeO	11.494	-	80
Py ₆₀ Al ₄₀	PF91	2.5	1323	0.8	Fe/FeO	11.494	-	70
Py ₈₀ Al ₂₀	PF89	2.5	1323	1.5	FeFeO	11.474	-	60
Py ₆₀ Sp ₄₀	PF121	2.5	1373	2.0	keiner	11.508	-	120
Py ₈₀ Sp ₂₀	PF114	2.5	1223	1.0	keiner	11.496	-	60
Al ₈₀ Sp ₂₀	PF116	2.5	1253	1.7	Fe/FeO, Mn/MnO	11.548	-	90
Al ₈₀ Sp ₂₀	PF116	2.5	1253	1.7	Fe/FeO, Mn/MnO	11.548	+	70
Al ₆₀ Sp ₄₀	PF123	2.5	1573	1.0	Fe/FeO, Mn/MnO	11.574	+	80
Py ₈₀ An ₂₀	PF130	2.5	1253	1.0	keiner	11.571	-	120
Py ₈₀ An ₂₀	PF130	2.5	1253	1.0	keiner	11.571	-	90
Al ₈₀ Gr ₂₀	PF115	2.5	1293	1.6	Fe/FeO	11.610	+	80
Al ₈₀ Gr ₂₀	PF115	2.5	1293	1.6	Fe/FeO	11.610	+	80
Sp ₆₇ Gr ₃₃	PF78	1.0	1073	71.0	Mn-RedOx	11.702	--	70
Sp ₅₀ Gr ₅₀	PF132	1.3	1073	64.0	Mn-RedOx	11.743	--(R)	40
Sp ₄₇ Gr ₅₃	PF68	1.5	988	24.0	keiner	-	--(R)	30
Sp ₃₃ Gr ₆₇	PF74	1.5	1023	18.0	Mn-RedOx	-	--	50
Gr ₉₀ An ₁₀	PF69	1.0	993	2.5	keiner	-	o(+R)	10
Gr ₈₀ An ₂₀	PF120	2.5	1273	2.0	keiner	-	o(+R)	20
Gr ₅₀ An ₅₀	PF126	2.5	1233	2.4	keiner	-	-(+R)	10

(++) = sehr gut,

(+) = gut

(o) = mäßig

(-) = schlecht

(--) = sehr schlecht

(+R) = zusätzlich Pulvermessung

weniger große Anteile an Flüssigkeitseinschlüssen.

Der **Grossular PF56** wurde bei 2 GPa und 1193 K innerhalb von 28 Stunden von FRENTRUP (1980) aus einem Gel in einer Goldkapsel synthetisiert, wobei Kristalle von 20-50 μm mit Spuren von Zoisit entstanden.

Der **Andradit PF108** wurde aus einem Gel in einer Silberkapsel bei 1.5 GPa und 1123 K in 1 Stunde von FRENTRUP (1980) synthetisiert. Es entstanden bis zu 80 μm große Kristalle, die einen leicht grünlichen Farbstich aufwiesen sowie winzige Flüssigkeitseinschlüsse aufwiesen.

Der **Uwarowit UW** wurde aus einer gepreßten oxidischen Mischung in einem Platintiegel bei 0.0001 GPa und 1473 K innerhalb von 72 Stunden in einem normalen Laborofen synthetisiert. Es entstanden smaragdgrüne Kristalle mit einer Größe um 60 μm .

Aus der **Pyrop-Almadin-Mischkristallreihe** wurden die von FRENTRUP (1980) synthetisierten Kristalle aus den Proben **PF106 (Py₂₀Al₈₀)**, **PF 95 (Py₂₀Al₈₀)**, **PF113 (Py₄₀Al₆₀)**, **PF 91 (Py₆₀Al₄₀)** und **PF89 (Py₈₀Al₂₀)** untersucht. Synthetisiert wurden diese Proben aus Gel/Hydroxid-Mischungen unter Verwendung eines internen Puffers bei 1.5-2.5 GPa und 1173-1323 K, wobei die Reaktionszeiten zwischen 36-138 min. betragen. Die dabei entstehenden Kristalle wiesen Größen bis zu 600 μm auf und zeigten eine mehr oder weniger stark ausgeprägte bräunliche Farbe, die jedoch bei den meisten Kristallen nicht homogen verteilt zu sein schien. Besonders die großen Kristalle zeigten diese Farbzonierung sowie viele große Flüssigkeitseinschlüsse. Nach den Untersuchungen von FRENTRUP (1980) treten nach Betrachtung der Mikrosondenanalysen und den Ergebnissen aus der ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ -Verhältnisse < 0.05 auf. Schwache Banden im Mößbauer-Spektrum, die auf Fe^{2+} in [6]-Koordination hindeuten, wurden von FRENTRUP (1980) auf Verunreinigungen durch Orthopyroxene zurückgeführt, die sich allerdings röntgenographisch nicht nachweisen ließen. Bei den meisten Proben lagen auch geringe Gehalte an Nebenphasen wie Spinell und glasige „Abschreckprodukte“ vor.

Aus der binären Mischkristallreihe **Pyrop-Spessartin** standen nur Kristalle aus zwei Mg-reiche Proben zur Verfügung: **PF114 (Py₈₀Sp₂₀)** und **PF121 (Py₆₀Sp₄₀)**.

Diese beiden Proben wurden von FRENTRUP (1980) bei 2.5 GPa und 1523 K synthetisiert, wobei PF114 in einer Goldkapsel innerhalb von einer Stunde und PF121 in einer Platinkapsel innerhalb von zwei Stunden ohne Verwendung eines Puffers aus einer Kombination von metallischen Mangan, Magnesiumoxid, Aluminiumhydroxid und SiO₂-Gel synthetisiert wurden. Die oben angegebene Temperatur wurde nicht während der gesamten Versuchszeit konstant

gehalten, sondern innerhalb einer halben Stunde gegen Ende der Synthese auf 1173 K abgesenkt. Während bei PF114 homogene, rosa gefärbte, relativ wenig Flüssigkeitseinschlüsse enthaltende Kristalle bis 150 µm Durchmesser entstanden, liegen in der Probe PF 121 farblich zonierte bzw. unterschiedlich stark gefärbte Kristalle bis 800 µm Durchmesser vor, die wegen der sehr hohen Konzentration an Flüssigkeitseinschlüssen trübe erscheinen. Bei beiden Experimenten traten neben den Granaten noch Spuren einer „Abschreckphase“ auf. Berechnungen von FRENTRUP (1980) aus der Mikrosondenanalyse ergaben keine Gehalte an Mn^{3+} .

Zu der binären Mischkristallreihe **Almandin-Spessartin** gehören die Proben **PF116** ($\text{Al}_{80}\text{Sp}_{20}$) und **PF123** ($\text{Al}_{60}\text{Sp}_{40}$). Beide Proben wurden von FRENTRUP (1980) bei einem Druck von 2.5 GPa synthetisiert, die Synthesetemperatur lag für PF116 bei 1253, für P123 bei 1573 °C. Die Reaktionszeit betrug bei beiden um 105 min. Als Kapselmaterial wurde für PF116 Gold, für PF123 Platin benutzt, das Ausgangsmaterial für beide Proben war ein Gemisch aus Fe/Mn-Metall, Aluminiumhydroxid und SiO_2 -Gel. Bei der Synthese entstanden 200-400 µm große Kristalle von rosa bis bräunlicher Farbe, wobei die Farbverteilung sehr inhomogen war. Neben Flüssigkeitseinschlüssen in den Kristallen traten nach FRENTRUP (1980) auch Nebenphasen wie Korund, Glas und „Abschreckphase“ auf.

Aus der Mischkristallreihe **Pyrop-Andradit** stand mit **PF130** ($\text{Py}_{80}\text{An}_{20}$) nur eine einzige, sehr Mg-reiche Probe zur Verfügung. Diese wurde von FRENTRUP (1980) ungepuffert aus einem Gemisch von Magnesium-/Eisenoxid, Aluminiumhydroxid und SiO_2 -Gel in einer Goldkapsel innerhalb von einer Stunde bei 2.5 GPa und 1253 K synthetisiert. Dabei entstanden schwach bräunliche Kristalle mit einem Durchmesser bis 120 µm Durchmesser mit Spuren von „Abschreckphase“ auf. Leider zeigten diese Kristalle hohe Konzentrationen an Flüssigkeitseinschlüssen. Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen von FRENTRUP (1980) zeigten kein Fe^{2+} in der [8]-Koordination.

Wie bei Pyrop-Andradit-Mischkristallreihe standen auch bei den **Almandin-Grossular-Mischkristallen** nur Kristalle einer einzigen Zusammensetzung zur Verfügung: **PF 115** ($\text{Al}_{80}\text{Gr}_{20}$). Dieser Mischkristall wurde von FRENTRUP (1980) aus einer Mischung von Calciumcarbonat, metallischem Eisen, Aluminiumhydroxid und SiO_2 -Gel in einer Goldkapsel bei 2.5 GPa und 1293 K innerhalb von 100 min. synthetisiert. Die entstehenden rötlich gefärbten Kristalle zeigten Durchmesser bis zu 1000 µm und wiesen farbliche Inhomogenitäten auf. Zum Teil sind die Kristalle mehr oder weniger stark von CO_2 - und H_2O -gefüllten Blasen

durchzogen. Der für Messung ausgesuchte Kristall von 80 μm Durchmesser zeigte allerdings im Gegensatz zu der oben genannten Eigenschaften eine gute optische Qualität.

An **Spessartin-Grossular-Mischkristallen** standen für die Messungen zur Verfügung: **PF78** (**Sp₆₇Gr₃₃**), **PF132** (**Sp₅₀Gr₅₀**), **PF68** (**Sp₄₇Gr₅₃**) und **PF74** (**Sp₃₃Gr₆₇**). Synthetisiert wurden die Proben von FRENTRUP (1980) in Goldkapseln bei relativ einheitlichen p-T-Bedingungen von 1.0-1.5 GPa und 988-1073 K, die Reaktionsdauer variierte zwischen 18-71 Stunden. Das Ausgangsmaterial bestand aus einer Mischung von Rhodonit, Gehlenit und Zoisit. Diese Substanzen enthalten Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Ionen, welche während der Synthese langsam zu Mn^{2+} reduziert werden. Diese Methode nach LANGER & ABS-WURMBACH (1975) hat zwar den Vorteil, daß die Kristalle aufgrund der dadurch bedingten Reaktionsverlangsamung größer werden, jedoch können dabei zum einen eine Reihe unerwünschter Nebenprodukte entstehen, zum anderen können die Granat-Mischkristalle chemische Zonierungen durch Reste von Mn^{3+} zeigen, die sich farblich gut erkennen lassen (unterschiedlich intensive Rosatöne). Nach FRENTRUP (1980) treten in den Proben Nebenphasen wie Korund, Braunit, Johannsenit und Piemontit, die sich häufig im Kern der bis zu 500 μm großen Granat-Mischkristalle befinden. Außerdem zeigen sich, besonders in den großen Kristallen, enorme Mengen an Flüssigkeitseinschlüssen, die sich ebenfalls vorwiegend im Kern konzentrieren.

An **Grossular-Andradit-Mischkristallen** standen die Proben **PF69** (**Gr₉₀An₁₀**), **PF120** (**Gr₈₀An₂₀**) und **PF126** (**Gr₅₀An₅₀**) zur Verfügung. Die Synthese dieser Mischkristalle durch FRENTRUP (1980) erfolgte jedoch unter doch sehr unterschiedlichen p-T-Bedingungen ohne Verwendung eines Puffer in Goldkapseln sowie mit unterschiedlichen Ausgangssubstanzen. PF69 wurde bei 1.0 GPa und 993 K aus einer rein oxidischen Mischung ohne Verwendung eines Puffers innerhalb von 150 min. synthetisiert. Die dabei entstanden Kristalle wiesen eine maximale Größe von nur 10 μm auf, neben Spuren von Magnetit. Die Granate selbst wiesen farblich einen extrem schwachen Grünstich auf. PF120 wurde dagegen aus einem $\text{CaCO}_3/\text{Al}/\text{Fe}/\text{TEOS}$ -Gemisch bei 2.5 GPa und 1273 K innerhalb von 2 Stunden synthetisiert, wobei die entstehenden Kristalle ebenfalls nur Größen bis zu 10 μm aufwiesen. 10 μm große Kristalle von PF126 entstanden bei 2.5 GPa und 1233 K innerhalb von 140 min. aus einem $\text{CaO}/\text{CaCO}_3/\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Gel-Gemisch mit Spuren von Hämatit.

An natürlichen Proben standen Granate in Edelsteinqualität zur Verfügung, d.h. sie zeigten keine Einschlüsse, Risse und Zonierungen. Die Fundortangaben sind leider nur großräumig bekannt. Die Kristalle weisen Durchmesser bis zu 5000 μm auf und wurden zusätzlich für die

quantitative Wasserbestimmung mit der NRA-Methode benutzt (siehe Kap.3.3). Sie wurden zu planparallelen, beidseitig polierten Platten präpariert. Nach den Untersuchungen der Einkristallplatten mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (BRUKER SRS3400, Rh-Röhre, Vakuum, LiF/PE/Pb-Stearat, U = 60 kV, externe silikatische BAM-Standards) (**Tab.5**) lassen sie sich chemisch in drei Gruppen einteilen: Pyrop-Almandine, Spessartine und Grossulare.

Komponente	Chemismus	HAI (mol%)	RAI (mol%)	PYALTAN (mol%)	RHOTAN1 (mol%)	RHOTAN2 (mol%)	GTALX (mol%)
Pyrop	Mg ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	45.07	41.70	71.04	74.94	70.22	40.31
Almandin	Fe ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	53.91	53.59	24.21	21.76	25.69	35.31
Spessartin	Mn ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	0.40	2.25	0.75	0.36	0.68	16.76
Grossular	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	0.56	2.37	3.77	2.66	3.21	2.78
Andradit	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.45
Uwarowit	Ca ₃ Cr ₂ (SiO ₄) ₃	0.06	0.09	0.14	0.22	0.11	1.39
Goldmanit	Ca ₃ V ₂ (SiO ₄) ₃	0.00	0.00	0.09	0.06	0.09	0.00
Brechzahl n		1.793	1.793	1.756	1.758	1.767	1.770
Farbe		braunrot	braunrot	blutrot	blutrot	blutrot	violett/rot
Dicke [µm]		4015	4021	1985	4550	2525	2015
Herkunft		Pakistan	Indien	Tansania	Tansania	Tansania	Sri Lanka

Komponente	Chemismus	BK1 (mol%)	SPESSOR (mol%)	MALI (mol%)	GRMALI (mol%)	HESS1 (mol%)	TSAV (mol%)
Pyrop	Mg ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	7.02	8.42	3.10	2.45	0.00	2.41
Almandin	Fe ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	12.56	2.75	0.00	0.00	0.00	0.00
Spessartin	Mn ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	79.31	86.57	0.33	0.18	0.00	0.99
Grossular	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	0.97	1.98	74.04	64.99	87.27	77.64
Andradit	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃	0.00	0.00	21.62	31.81	10.98	0.00
Uwarowit	Ca ₃ Cr ₂ (SiO ₄) ₃	0.14	0.28	0.91	0.57	1.75	2.67
Goldmanit	Ca ₃ V ₂ (SiO ₄) ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	16.29
Brechzahl n		1.800	1.798	1.760	1.762	1.749	1.749
Farbe		orangebraun	orange	grasgrün	gelbgrün	rotbraun	smaragdgrün
Dicke [µm]		970	2009	2516	2000	312/165	515
Herkunft		unbekannt	Namibia	Mali	Mali	Tansania	Kenia

Tab.5: Chemische Zusammensetzung und Eigenschaften der verwendeten natürlichen Granate

3. Infrarotspektroskopische Messungen im ν_{OH} -Bereich

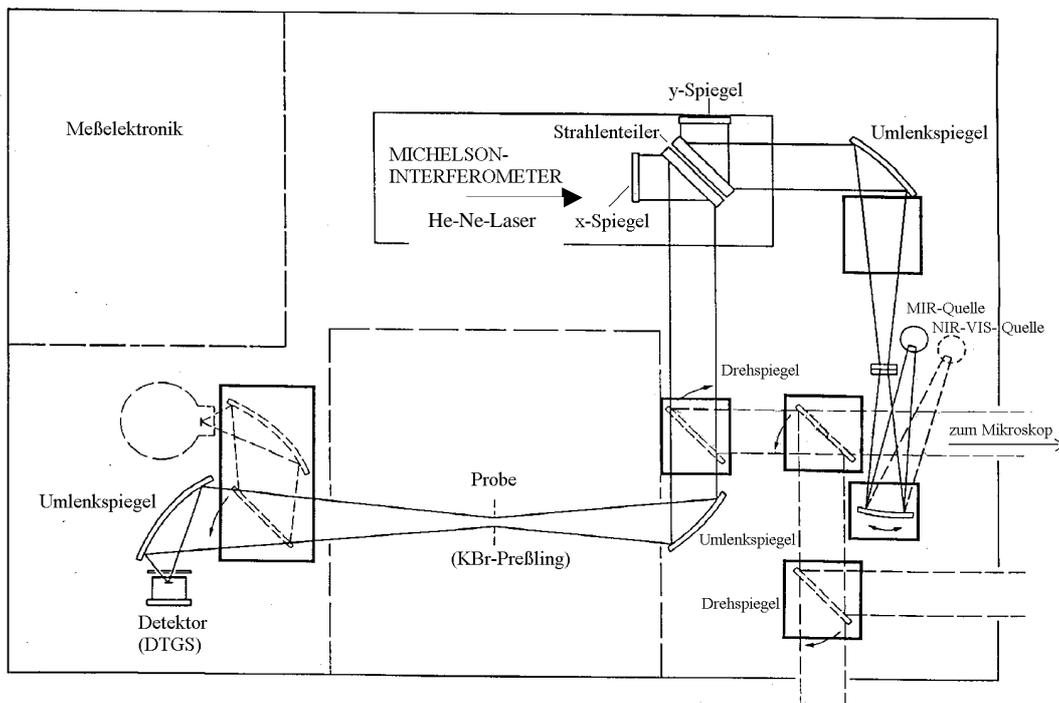
3.1. Meßtechnik und Spektren-Auswertung

Die infrarotspektroskopischen Messungen wurden mit einem FTIR-Spektrometer des Typs IFS 66 der Firma BRUKER durchgeführt, gekoppelt mit dem IR-Mikroskop IRScope I. Messung und Auswertung wurden mit der mitgelieferten Software OPUS 2.0 unter dem Betriebssystem OS/2 2.1 gesteuert (**Abb.4** und **Abb.5**).

Als Detektor stand ein mit LN_2 gekühlter MCT (Quecksilbercadmiumtellurid-Halbleiterdetektor) und als Lichtquelle ein Globar zur Verfügung. Der Strahlenteiler im Interferometer bestand aus Kaliumbromid KBr. Verwendet wurde weiterhin ein 15 x-Cassegrain-Objektiv und 10x-Glasokulare.

Der gesamte Strahlengang des Mikroskops wurde mit Schweißargon der Firma LINDE mit einem Überdruck von 200 kPa, das Spektrometer selbst mit 120 kPa unter Verwendung von getrockneter, CO_2 -freier Luft aus dem Laborgaserzeuger 74 50-41 der Firma BALSTON gespült.

Abb.4: Schematischer Aufbau des FTIR-Spektrometers BRUKER IFS66



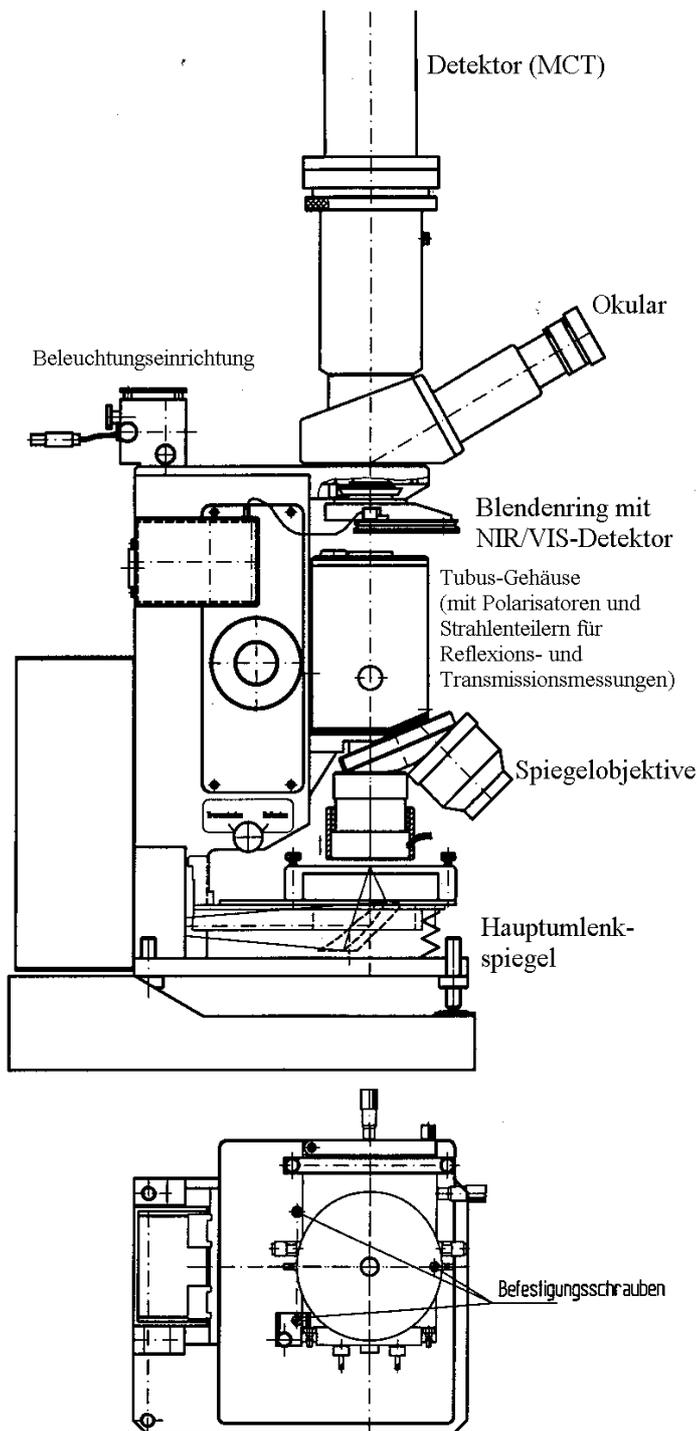


Abb.5: Schematischer Aufbau des IR-Mikroskops BRUKER IRScope I

Jede Probe wurde bei 298 und bei 93 K gemessen. Für die Tieftemperaturmessungen stand ein Heizkühltisch des Typs FTIR 600 der Firma LINCAM zur Verfügung (mit LN_2 gekühlter Silber-Block). Der Innenraum des Heizkühltisches sowie das Boden- und das Deckfenster, bestehend aus runden, 1 mm dickem SUPRASIL 300 der Firma HERAEUS, wurden zur Verhinderung von Beschlagen mit Kondenswasser bzw. zur Verhinderung von Vereisungen ebenfalls mit Argon gespült.

Im Gegensatz zu ROSSMAN (1988) und anderen Autoren wurden für die Messungen keine planparallelen, doppelseitig polierten Kristallplatten verwendet, da dies wegen der meistens zu

geringen Kristallgröße von weniger als 100 μm technisch nicht möglich war. Da die untersuchten Kristalle alle als kleine Rhombendodekaeder vorlagen, wurden diese auf eine 1 mm dicke Platte aus SUPRASIL 300 aufgelegt und die Messungen durch zwei planparallel verlaufende Kristallflächen durchgeführt. Zur Verhinderung von Interferenzerscheinungen zwischen der Glasoberfläche und der Kristallfläche wurden die Kristalle in einen Film von Polychlortrifluorethylen-Öl (MERCK Uvasol PCTFE) eingebettet. Der Meßfleck wurde

entsprechend des zur Verfügung stehenden Flächenquerschnitts des Kristalls gewählt und lag zwischen 40 und 100 μm . Bei den wenigen größeren Kristallen wurden die Meßflecke derart gewählt, daß möglichst optisch klare Partien ohne Einschlüsse im Meßbereich lagen.

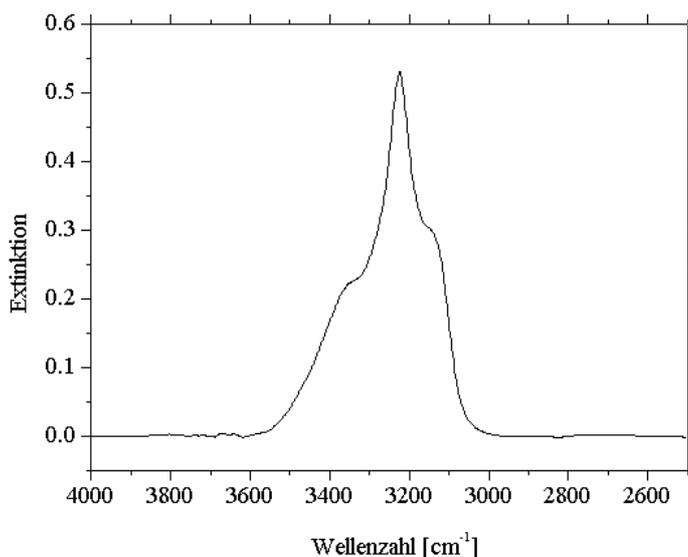
Sämtliche Spektren wurden mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} im Wellenzahlbereich von 400-7000 cm^{-1} aufgenommen. Verwendet wurden 130 Scans im Forward-Backward-Betrieb, Blackman-Harris-Drei-Terme als Apodisationsfunktion und die Mertz-Methode für die Phasenkorrektur. Die Phasenauflösung wies einen Wert von 128 auf (siehe Handbuch BRUKER OPUS)

Ein besonderes Problem stellt die Bandenauswertung dar, bezogen auf die folgenden beiden Punkte:

1. Wahl der Untergrundlinie
2. Bandenanpassung

Die Wahl der Untergrundlinie ist vor allem problematisch bei $\text{Fe}^{2+18\text{O}}$ -führenden Granaten, da die OH-Banden hier auf der niederenergetischen Flanke starker Banden liegen, die durch spinierlaubte dd-Übergänge von Fe^{2+} verursacht werden und zwischen 7000 und 4000 cm^{-1} auftreten. Daher wurde als Form der Untergrundlinie stets geneigte und durchgebogene Kurven benutzt, die dem Verlauf dieser starken elektronischen Banden folgen. Bei den

Abb.6: IR-Spektrum von Eis bei 93 K (ca. 10 μm Dicke)



Tieftemperaturmessungen trat ein Problem durch Eisbildung auf. Bei sehr starker Eisbildung, die zum Auftreten von drei Banden bei 3311, 3223 und 3137 cm^{-1} führt (**Abb.6**), resultiert für die OH-Banden ebenfalls ein stark nichtlinearer Untergrund durch die höherenergetische Flanke der Eis-

Bande bei 3311 cm^{-1} . Auch hier wurde daher die Untergrundlinie so gewählt, daß sie dem

Verlauf der gebogenen Flanke folgt. Durch diese Vorgehensweise wurden damit sowohl die elektronischen Banden, als auch die Eis-Banden von dem OH-Spektrum abgezogen.

Schwieriger gestaltet sich das Problem jedoch beim Auftreten von sogenannten „Wasserbergen“ bei Raumtemperaturmessungen, die durch molekulares Wasser aus feinverteilten Flüssigkeitseinschlüssen in den Granat-Kristallen herrühren. Diese „Berge“ überlagern die OH-Banden derart, daß die oben geschilderte Vorgehensweise sich auf die OH-Banden in Bezug auf die Intensität und Lage negativ auswirken. Daher wurden diese „Wasserberge“ meistens in Form von zwei eigenständigen Banden in die Bandenanalyse einbezogen und bis auf wenige Ausnahmen nicht vom Gesamtspektrum subtrahiert.

Problematisch für die Bandenanalyse ist auch die Wahl der Kurvenfunktion für die Anpassung an die gemessene Bande. Bis heute ist es nicht klar, welche Funktion hier die physikalisch richtige und sinnvolle darstellt; generell werden entweder Gauss- oder Lorentz-Funktionen zugrundegelegt. Die Fit-Routine der OPUS-Software bietet neben der Verfeinerung von Bandenlage, absoluter Intensität und Halbwertsbreite auf der Grundlage von Gauss- oder Lorentz-Funktionen auch die Möglichkeit, Mischfunktionen aus diesen beiden zu verwenden, wobei als zusätzlicher Parameter der Prozentanteil der jeweiligen Funktion variiert wird. Dies führt zwar zu sehr gut angepaßten Kurvenverläufen, birgt aber die Gefahr von äquivalenten Mehrfachlösungen. Man bekommt mehrere Kombinationsmöglichkeiten in Bezug auf Bandenlage, absoluter Intensität und Halbwertsbreite bei einer gleichwertigen Gesamtabweichung vom realen Kurvenverlauf, aber doch erheblichen Unterschieden in den Parametern der einzelnen Bande. Diese Gefahr ist um so größer, je größer die Bandenanzahl und je größer die Überlagerung dieser Banden ist.

Daher wurde nach mehreren Fitdurchläufen keine Mischfunktionen, sondern nur reine Gauss- und/oder Lorentz-Funktionen zugrundegelegt, wobei sich empirisch herausstellte, daß die OH-Banden bei tiefen Temperaturen als reine Lorentz-, beim Raumtemperatur jedoch eher als reine Gauss-Funktionen zu modellieren sind. Als Verfeinerungsalgorithmus wurde das Marquardt-Levenberg-Verfahren (MARQUARDT 1963) gewählt, was gegenüber der Least-Squares-Methode zwar langsamer ist, aber genauere Werte liefert.

Für den Fit-Prozeß wurde die Anzahl der vorgegeben Banden so gering wie möglich gewählt. Als Kriterien für diese Auswahl wurden nur deutlich aufgelöste Banden benutzt, deutliche Schultern und Asymmetrien an gut aufgelösten Banden sowie Abweichungen zwischen realer und angefittem Kurvenverlauf, die nur durch Einbeziehung einer weiteren Bande dargestellt

werden konnten. Banden, deren Halbwertsbreite sehr stark von denen der anderen abweichen, so daß man vermuten könnte, das es sich dabei um eine Überlagerung mehrerer einzelner Banden handeln könnte, wurden jedoch meistens als eine Bande behandelt. Solchen breiten Banden, die vor allem bei Raumtemperatur vorliegen, wurden nur dann als Überlagerung behandelt, wenn die entsprechende Messung bei 93 K durch die Andeutung von Aufspaltungen so ein Vorgehen physikalisch rechtfertigten.

Für die qualitative und quantitative Auswertung und Interpretation der Ergebnisse in Bezug auf die Bandenstruktur und die später folgende Wasserbestimmung wurden ausschließlich die Messungen bei 93 K benutzt. Die Gründe für diese Vorgehensweise liegen zum einen in der besseren Auflösung der Spektren, zum anderen wird der Absorptionsberg von molekularem Wasser, der die OH-Banden überlagert, durch die Bildung von Eis zu niedrigeren Energien verschoben.

In der **Abb. 7** wurden für den Nachweis der Temperaturunempfindlichkeit der integralen Intensitäten exemplarisch temperaturabhängige Messungen an einem synthetischen Grossular dargestellt, so daß die oben angedeutete Vorgehensweise korrekt erscheint. Der Grossular ist deswegen als Beispiel geeignet, weil er sehr bandenreiche Spektren zeigt und weil zu erwarten ist, daß $\Sigma\alpha_i$ besonders empfindlich auf Temperaturänderungen reagiert.

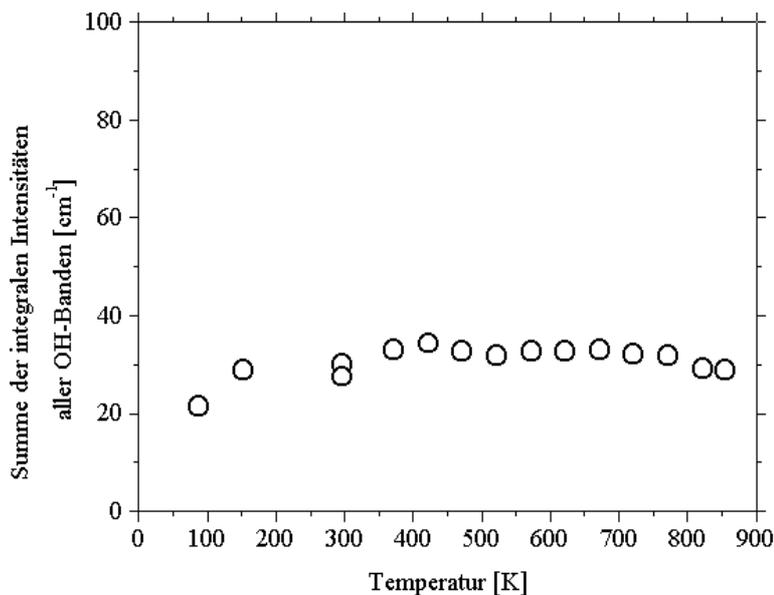


Abb. 7: Abhängigkeit der Summe der integralen Intensitäten aller OH-Banden von der Temperatur am Beispiel von synthetischem Grossular

3.2. Spektren

3.2.1. Synthetische Granat-Endglieder

3.2.1.1. Pyrop

Bei der Messung an der Probe **P56/2** bei 298 K (**Abb. 8c**) ist ein einfaches Zwei-Banden-Spektrum mit Banden bei 3632 und 3601 cm^{-1} zu erkennen, mit einem breiten „Berg“ auf der niederenergetischen Flanke, die durch molekulares Wasser aus Flüssigkeitseinschlüssen verursacht wird. Die höherenergetische Bande weist eine Halbwertsbreite von 47 cm^{-1} , die niederenergetische Bande eine Halbwertsbreite von 69 cm^{-1} auf.

Beim Abkühlen auf 93 K (**Abb. 8d**) verschwindet der breite „Wasserberg“ und die beiden OH-Banden sind deutlicher aufzulösen. Ihre Lagen werden zu höheren Energien auf 3635 bzw. 3609 cm^{-1} verschoben, ihre Halbwertsbreiten verringern sich auf 30 bzw. 37 cm^{-1} .

Sehr ähnlich sieht das Spektrum bei dem Pyrop **P85** aus. Bei 298 K (**Abb. 9c**) ist ebenfalls ein einfaches Zwei-Banden-Spektrum mit Banden bei 3629 und 3605 cm^{-1} zu erkennen, wobei diese jedoch von einem stärkeren „Wasserberg“ bei ca. 3420 cm^{-1} beeinflusst werden. Die höherenergetische Bande weist eine Halbwertsbreite von 43 cm^{-1} auf, die niederenergetische zeigt dagegen einen Wert von 92 cm^{-1} .

3.2.1.2. Almandin

Die Messung an einem Kristall der Probe **PF86** bei 298 K (**Abb. 10e**) zeigt ein Spektrum von sechs OH-Banden bei 3652, 3625, 3609, 3581, 3538 und 3444 cm^{-1} , deren Halbwertsbreiten zwischen 18 und 89 cm^{-1} betragen, mit einem mittleren Wert von 45 cm^{-1} . Überlagert werden diese OH-Banden von drei sehr breiten Banden, die den OH-Schwingungen des molekularen Wassers zugeordnet wurden.

Beim Abkühlen auf 93 K (**Abb. 10f**) lassen sich acht OH-Banden bei 3665, 3640, 3617, 3593, 3570, 3535, 3486 und 3430 cm^{-1} auflösen. Die Halbwertsbreiten liegen zwischen 7 und 60 cm^{-1} mit einem Durchschnittswert von 30 cm^{-1} .

3.2.1.3. Spessartin

Das IR-Spektrum eines Kristalls aus der Probe **PF81** bei 298 K von 3600-3000 cm^{-1} zeigt einen sehr breiten „Wasserberg“ (**Abb. 11e**), bestehend aus zwei Banden, der die strukturell bedingten OH-Banden stark überlagert. Es wurden vier OH-Banden bei 3623, 3602, 3586,

3557 cm^{-1} beobachtet, sowie eine bei 3284 cm^{-1} , wobei diese aufgrund der für OH-Banden doch sehr niedrigen Energie in der Zuordnung nicht ganz gesichert ist. Die Halbwertsbreiten schwanken von 10 bis 42 cm^{-1} mit einem durchschnittlichen Wert von 26 cm^{-1} .

Bei 93 K (**Abb. 11f**) ist der störende Einfluß des "Wasserbergs" erheblich vermindert, so daß sich sicher fünf OH-Banden bei 3656, 3630, 3605, 3582 und 3560 cm^{-1} identifizieren lassen. Niederenergetischere Banden sind nun nicht mehr festzustellen. Die Halbwertsbreiten zeigen Werte zwischen 10 und 44 cm^{-1} mit einem Durchschnittswert von 20 cm^{-1} .

3.2.1.4. Grossular

Der Kristall aus Probe **PF56** zeigt bereits bei Raumtemperatur (**Abb. 12e**) ein sehr kompliziertes, bandenreiches IR-Spektrum mit neun OH-Banden bei 3688, 3678, 3665, 3657, 3645, 3631, 3623 und 3614 cm^{-1} . Die Halbwertsbreiten sind extrem gering und betragen zwischen 2 und 20 cm^{-1} mit einem Durchschnittswert von 8 cm^{-1} .

Bei 93 K (**Abb. 12f**) sind diese Banden noch deutlicher aufgelöst und liegen bei 3695, 3682, 3671, 3662, 3649, 3635, 3628, 3617 und 3607 cm^{-1} mit Halbwertsbreiten von 3 bis 6 cm^{-1} und einem durchschnittlichen Wert 4 cm^{-1} .

Deutlich zu beobachten ist auch die unterschiedliche Verschiebung der einzelnen Banden in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese werden mit abnehmender Temperatur um 3 bis 7 cm^{-1} zu höheren Energien verschoben.

Aufgrund des Bandenreichtums, der sehr guten Auflösbarkeit dieser Banden und der deutlichen Verschiebung in Abhängigkeit von der Temperatur wurden an der Probe PF56 weitergehende temperaturabhängige Messungen durchgeführt, die in **Abb. 13** dargestellt sind. Es wurden Spektren von 93 bis 857 K aufgenommen und die Bandenverschiebung und die Änderung der integralen Intensitäten beobachtet. Es zeigt sich wiederum, daß die OH-Banden sich mit steigender Temperatur zu geringeren Wellenzahlen verschieben. Diese Verschiebung erfolgt, wie bereits festgestellt wurde, nicht für alle Banden um den gleichen Betrag. Auch erfolgt die Verschiebung nur für zwei Banden in linearer Form, bei den anderen Banden läßt sich die Verschiebung nur mit Polynomen n-ten Grades beschreiben. Auch die integralen Intensitäten und die Halbwertsbreiten verhalten sich in ähnlich. Ab 523 K sind die Halbwertsbreiten derart erhöht und die Banden dermaßen verschoben, daß sich bei 857 K nur noch drei Banden bandenanalytisch erkennen lassen (daher wird in **Abb. 13b** die Temperaturabhängigkeit der Bandenlagen nur bis 523 K dargestellt). Diese Effekte sind reversibel; die Raum-

temperaturmessung nach dem Heizvorgang zeigt dasselbe Spektrum wie vor der Heizphase. Wie bereits in der Einführung beschrieben, bleibt die Summe aller integralen Intensitäten konstant, sie ist temperaturunabhängig.

3.2.1.5. Andradit

Bei Raumtemperatur (**Abb. 14e**) sind im IR-Spektrum eines Kristalls aus der Probe **PF108** fünf OH-Banden zuerkennen, wobei die niederenergetischen Banden sehr stark von einem breiten „Wasserberg“ überlagert werden. Die OH-Banden liegen bei 3613, 3612, 3582, 3564 und 3548 cm^{-1} . Die Halbwertsbreite variiert zwischen 9 und 59 cm^{-1} mit einem Durchschnittswert von 25 cm^{-1} .

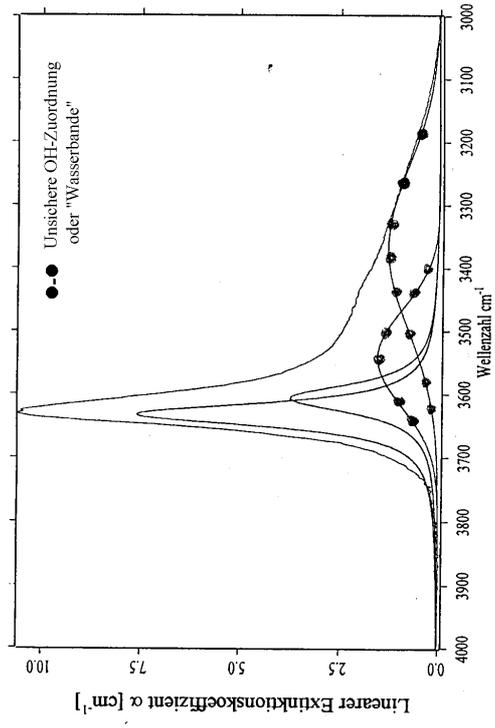
Das IR-Spektrum bei 93 K (**Abb. 14f**) zeigt ein deutlich detailreicheres Spektrum mit acht OH-Banden, die bei 3641, 3628, 3620, 3615, 3600, 3589, 3572 und 3554 cm^{-1} liegen und Halbwertsbreiten von 4-15 cm^{-1} aufweisen mit einem durchschnittlichen Wert von 9 cm^{-1} .

3.2.1.6. Uwarowit

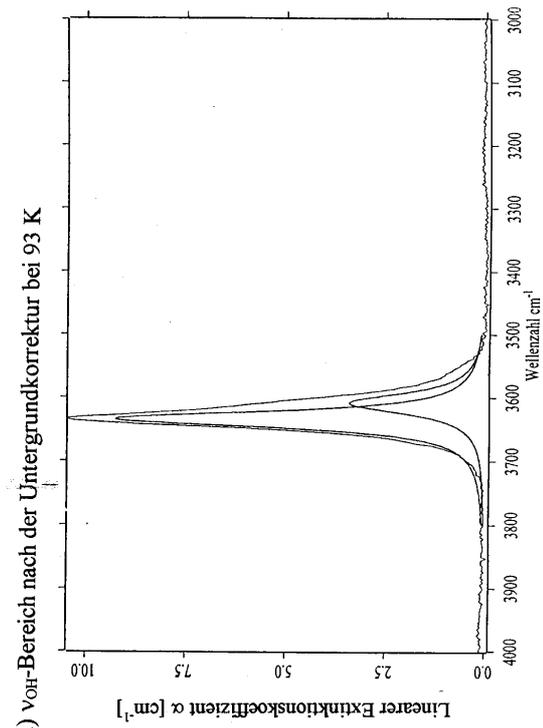
Die IR-Messung bei 298 K zeigt im Bereich von 4000-3000 cm^{-1} nur einen schwachen, undifferenzierten „Absorptionsberg“, der sich nicht weiter auflösen ließ.

Mehr Details zeigten sich im Spektrum, welches bei 93 K gemessen wurde (**Abb. 15c**). Nach Abzug der durch Eis verursachten Banden zeigten sich sechs Absorptionsbanden bei 3692, 3648, 3620, 3582, 3538 und 3484 cm^{-1} mit Halbwertsbreiten von 32 bis 70 cm^{-1} ; der durchschnittliche Wert beträgt 47 cm^{-1} .

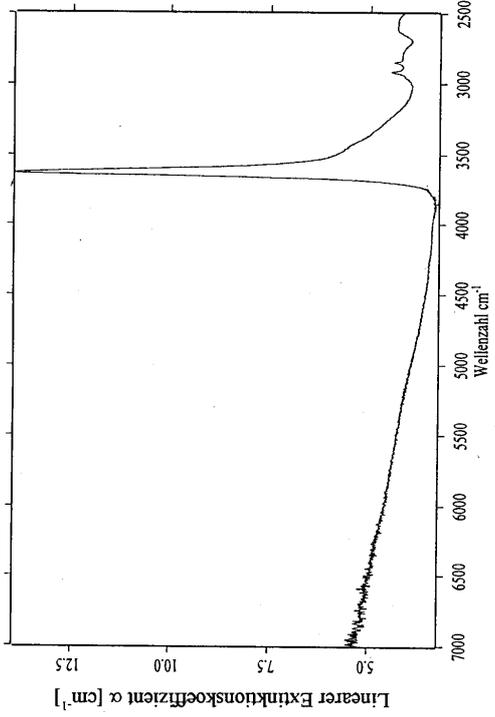
Trotz der Tatsache, dass diese Probe nicht hydrothermal synthetisiert wurde, zeigen sich damit Gehalte an OH, die nur aus Spuren gebundenen „Wassers“ in den oxidischen Ausgangsmaterialien stammen können.



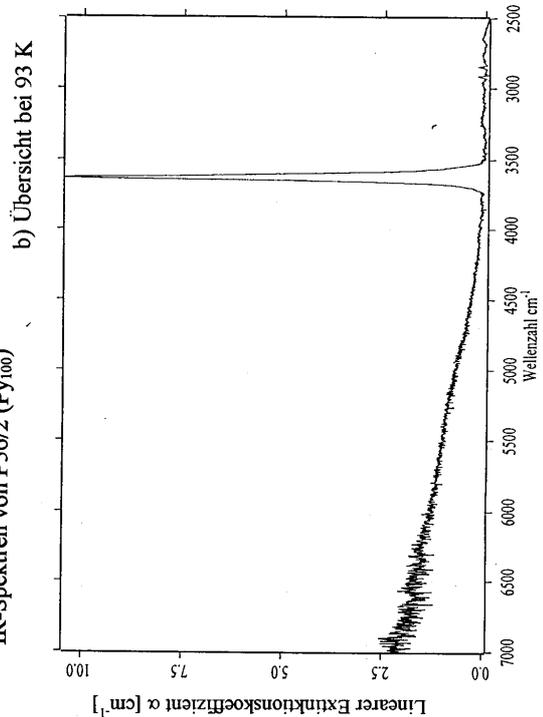
c) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K



d) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



a) Übersicht bei 298 K



b) Übersicht bei 93 K

Abb. 8
IR-Spektren von P56/2 (Py₁₀₀)

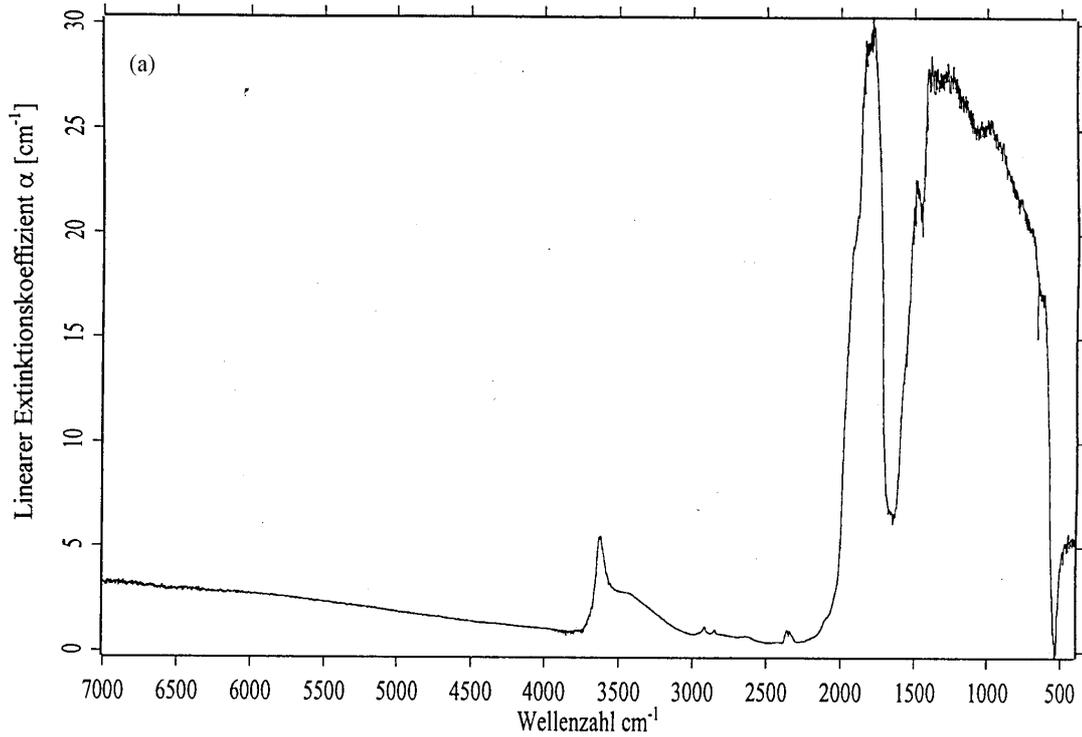
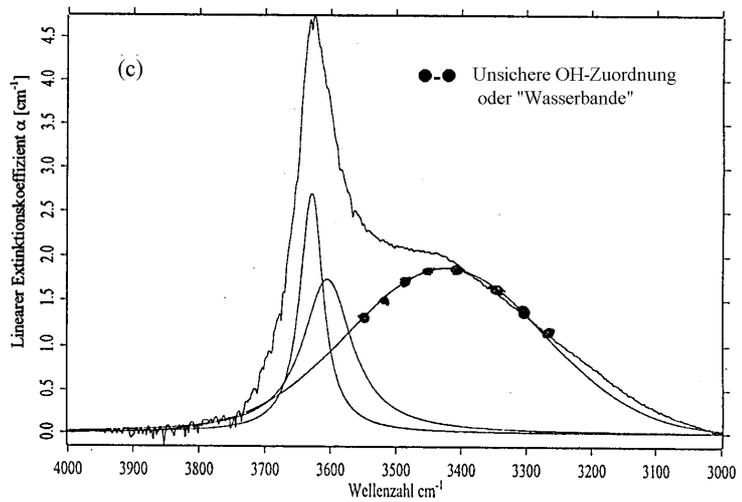
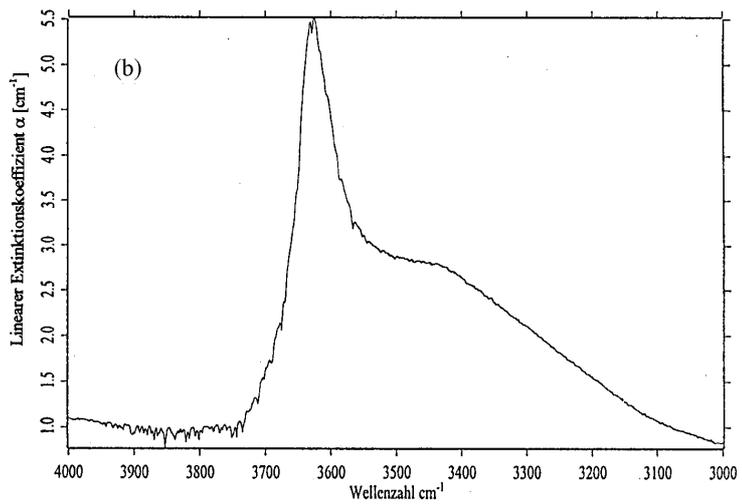


Abb. 9
IR-Spektrum der Probe P85
(Py₁₀₀), synthetisch, bei 298 K

- (a) Übersicht
- (b) ν_{OH} -Bereich
- (c) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur



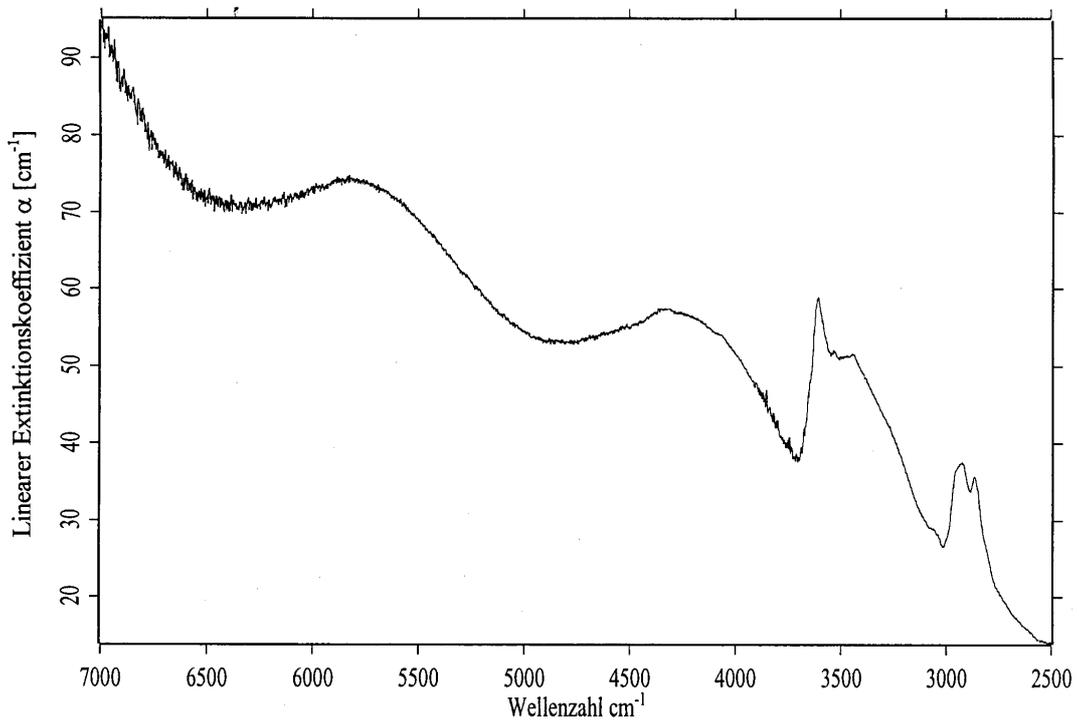
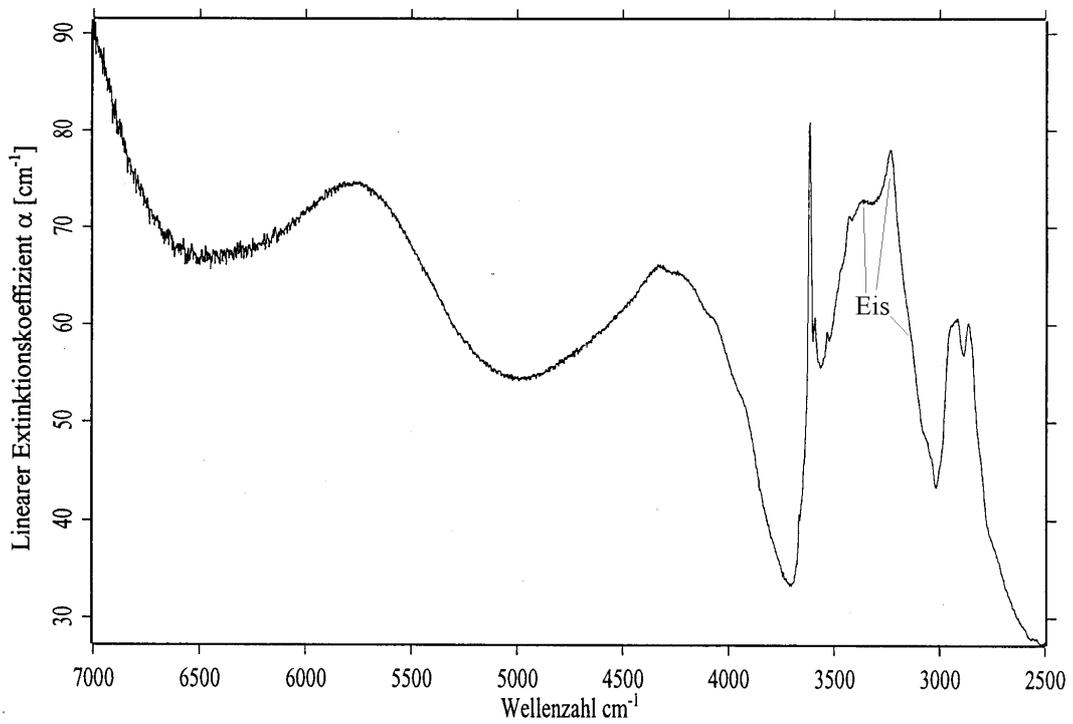
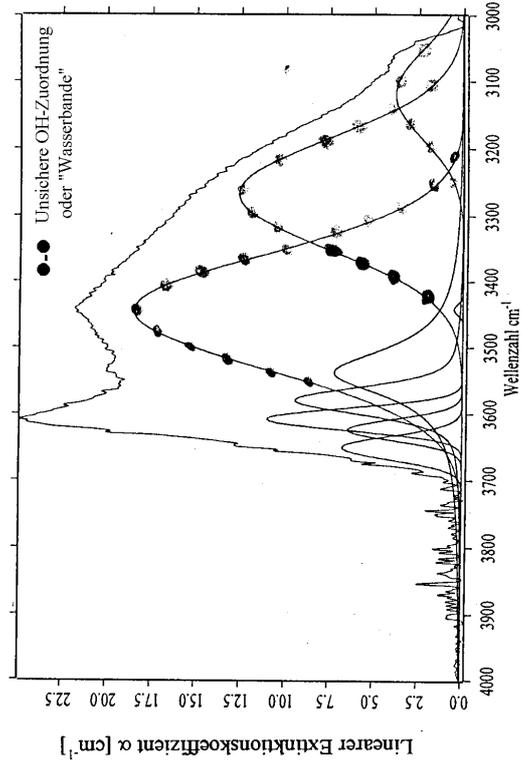


Abb. 10
IR-Spektren von PF86 (Al_{100})

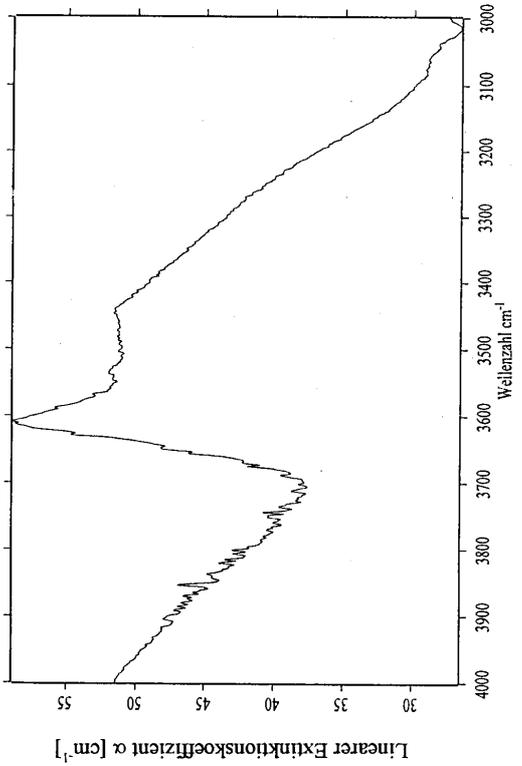
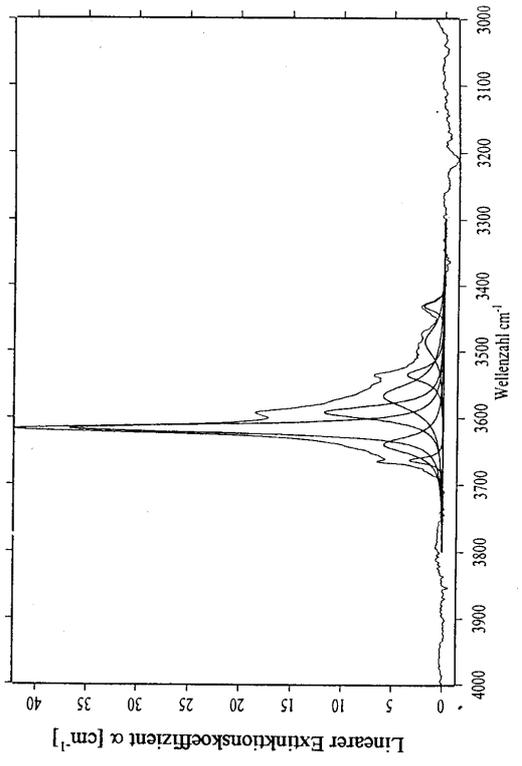
- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K





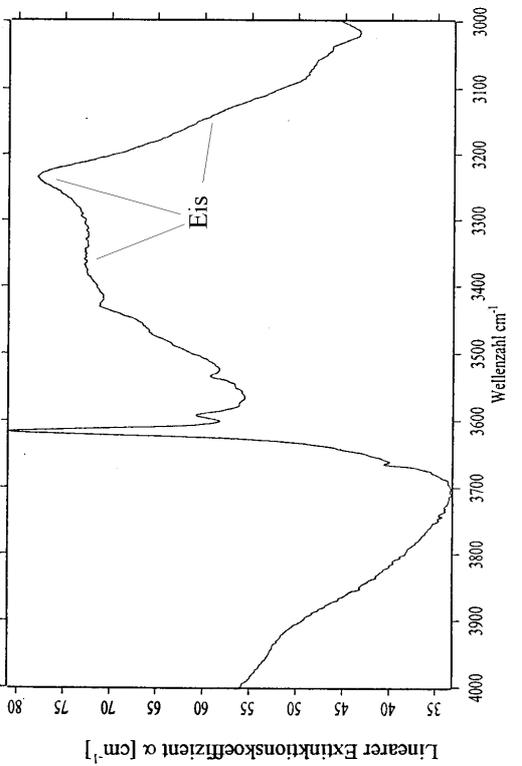
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K

(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



(c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K

(d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K



Forts. Abb. 10

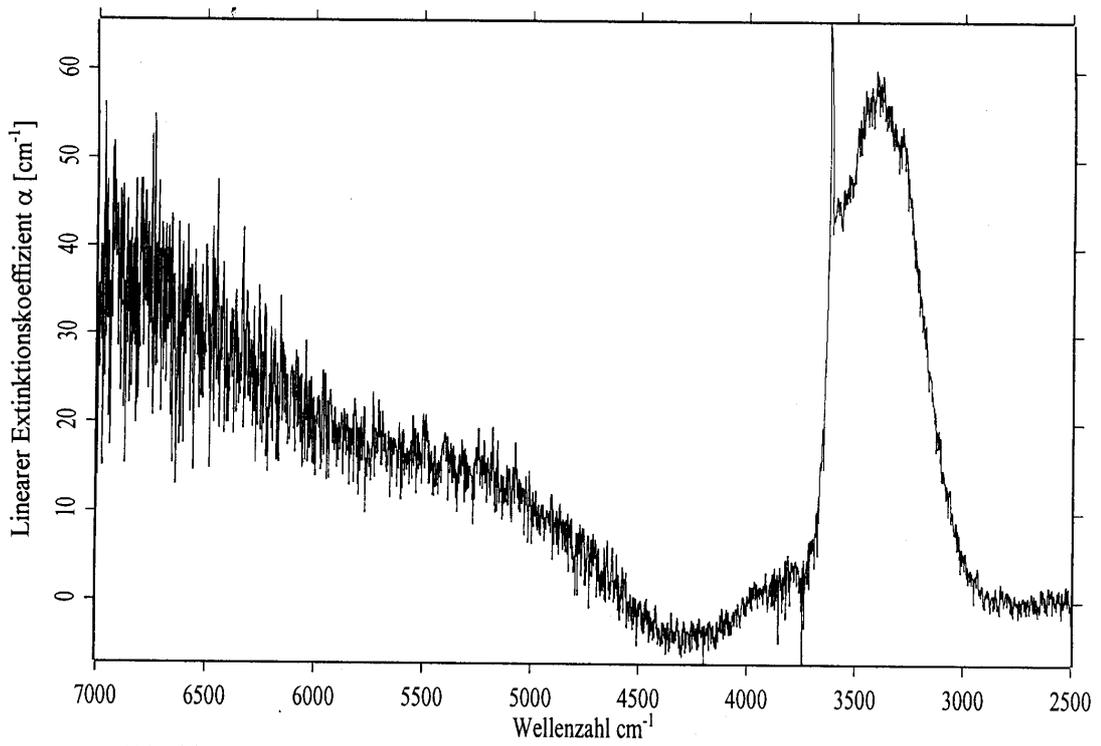
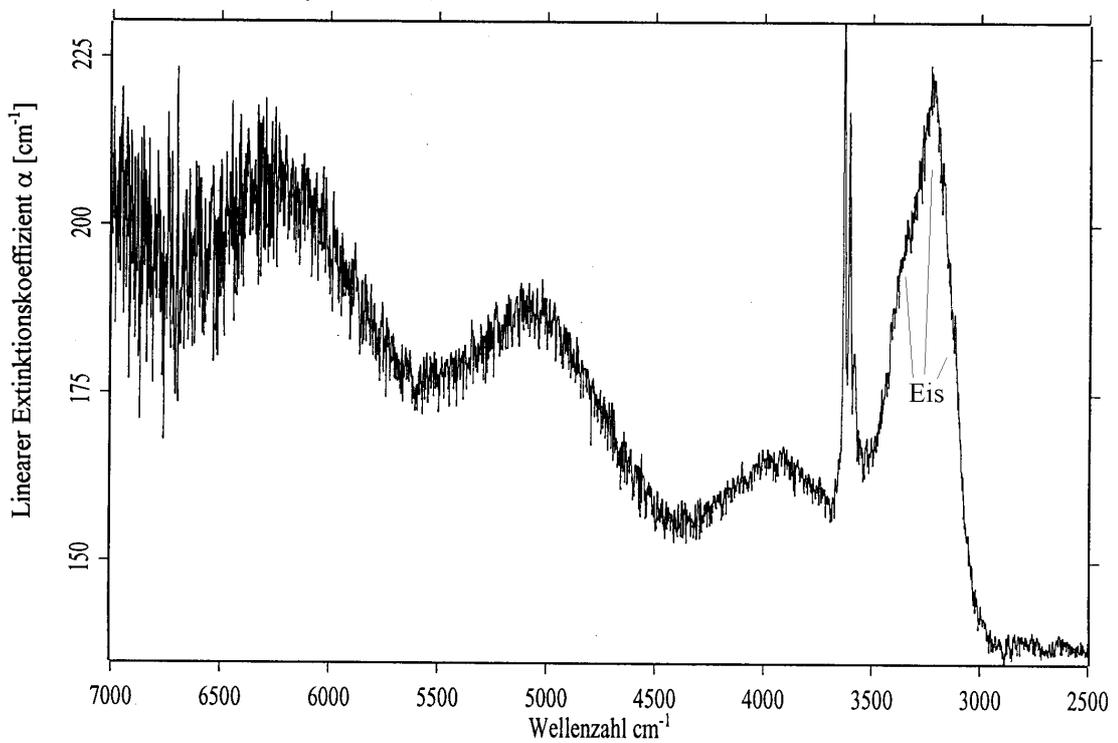
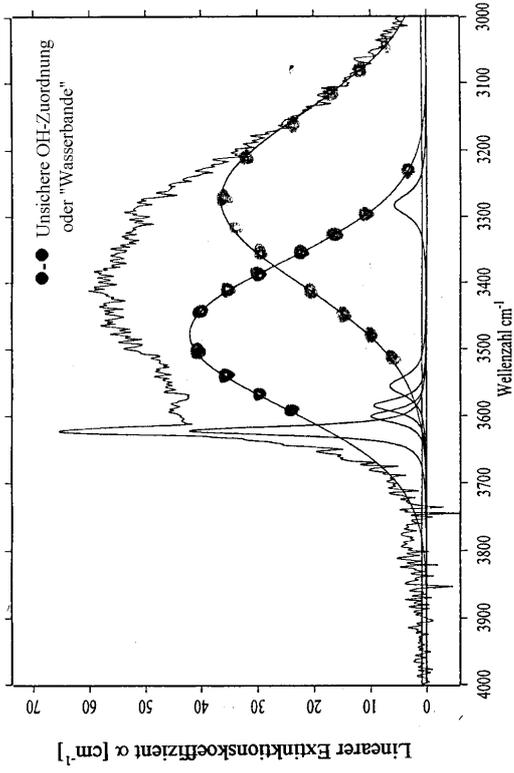


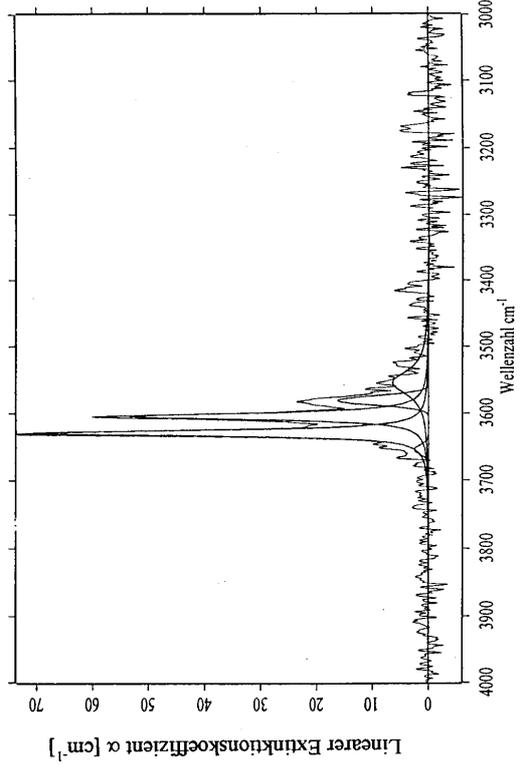
Abb. 11
IR-Spektren von PF81 (Sp₁₀₀)

- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K

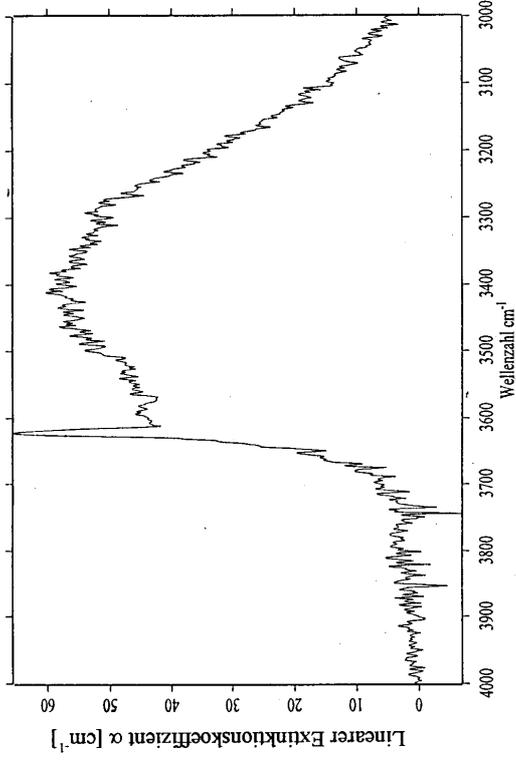




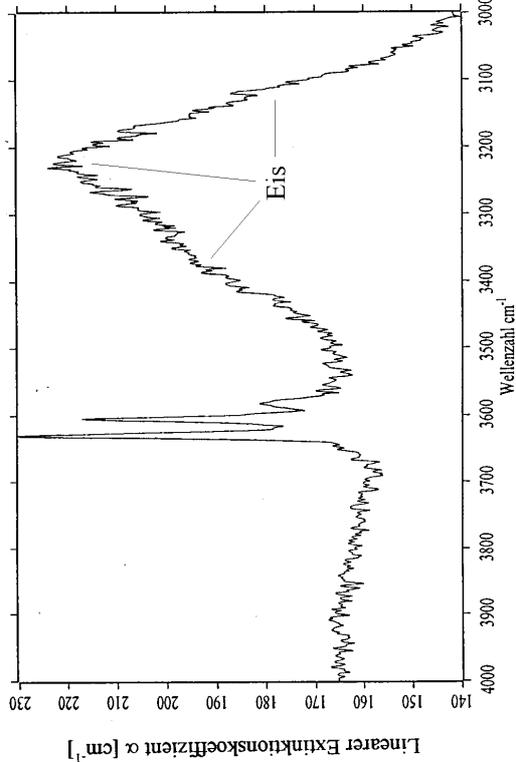
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K



(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



(c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K



(d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K

Forts. Abb. 11

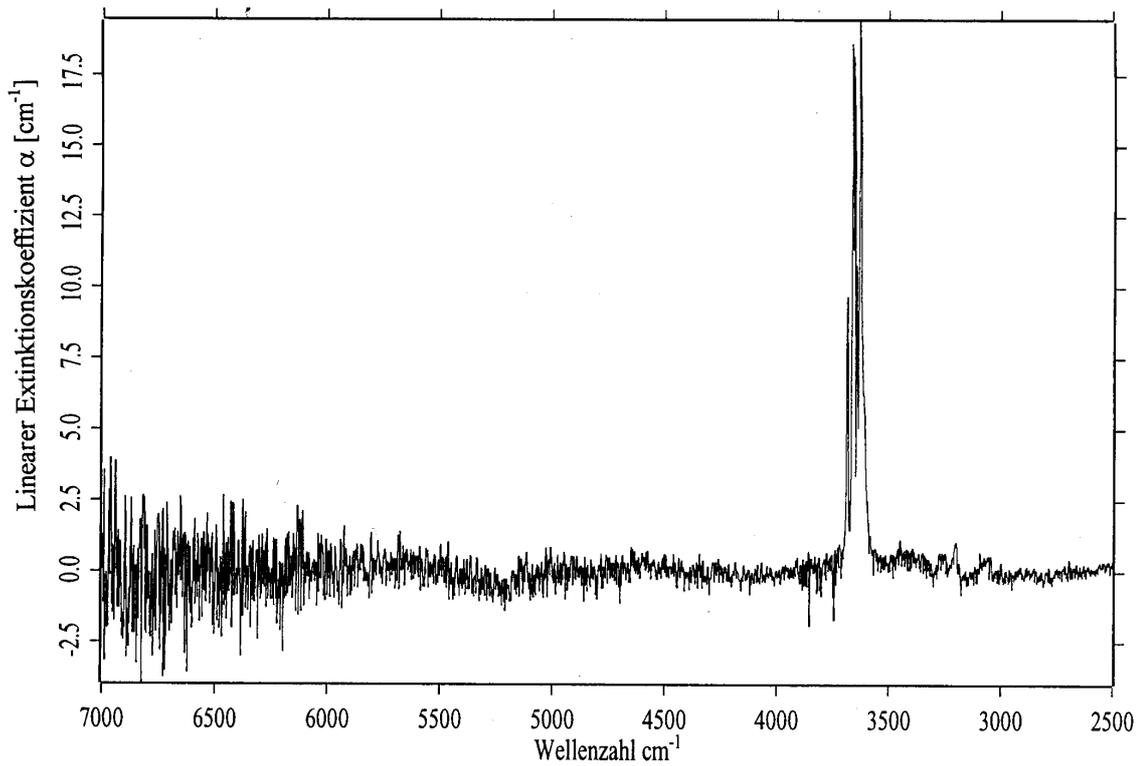
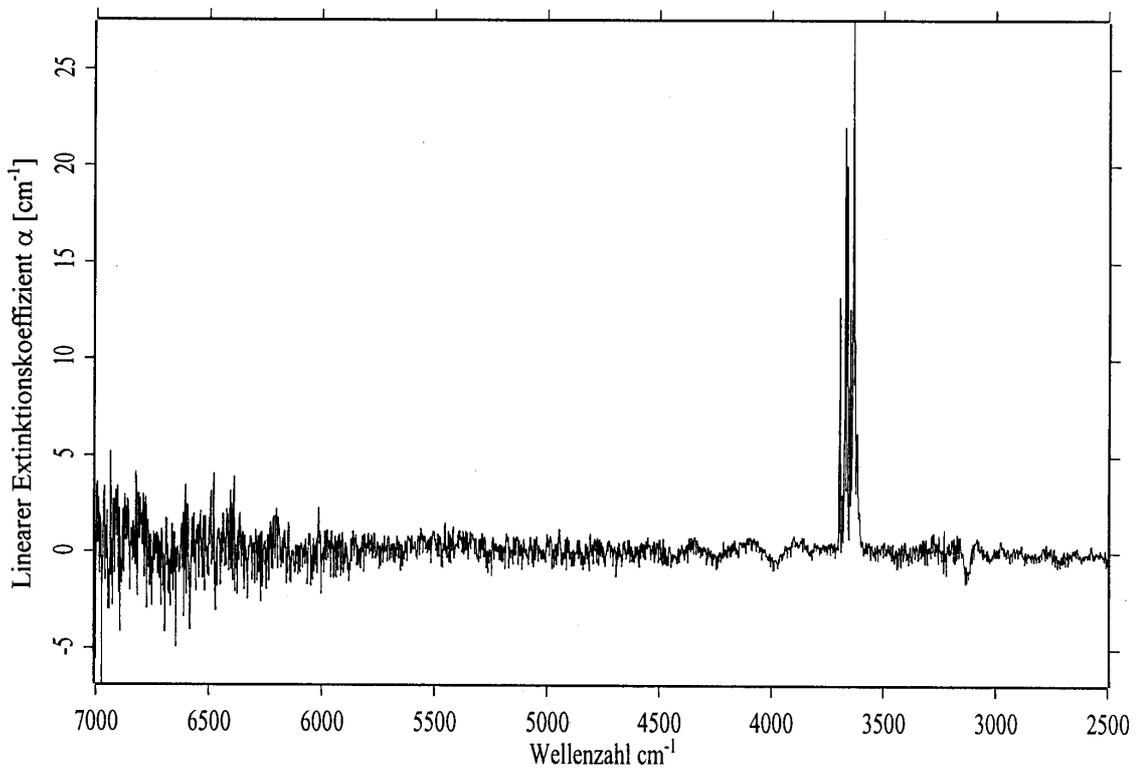
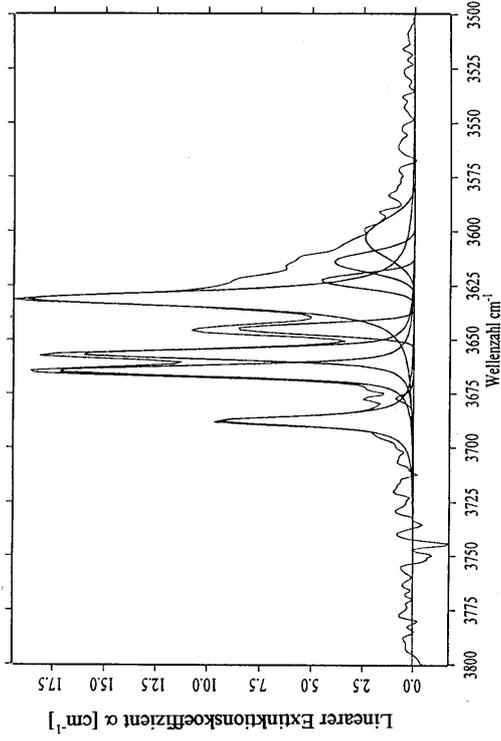


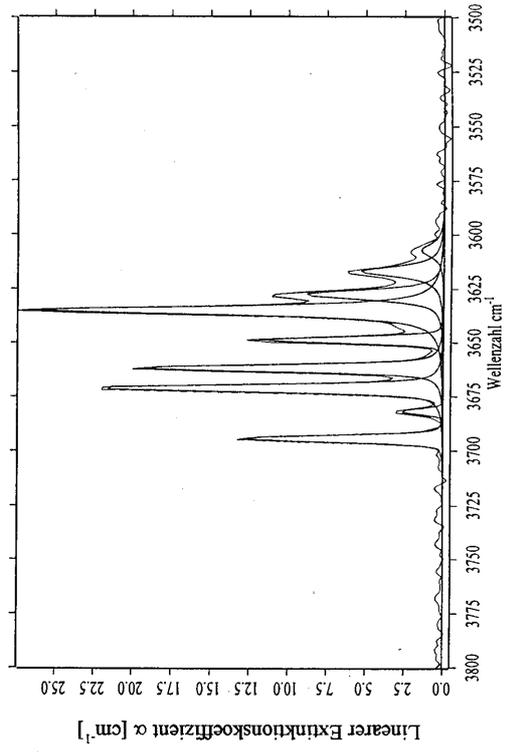
Abb. 12
IR-Spektren von PF56 (Gr_{100})

- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K

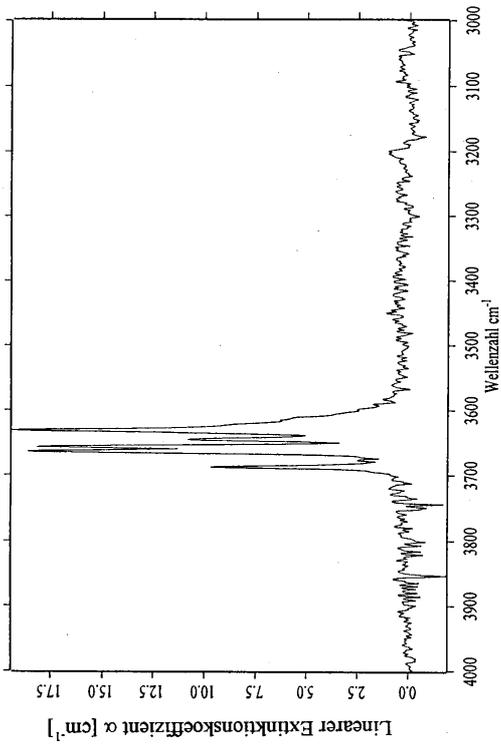




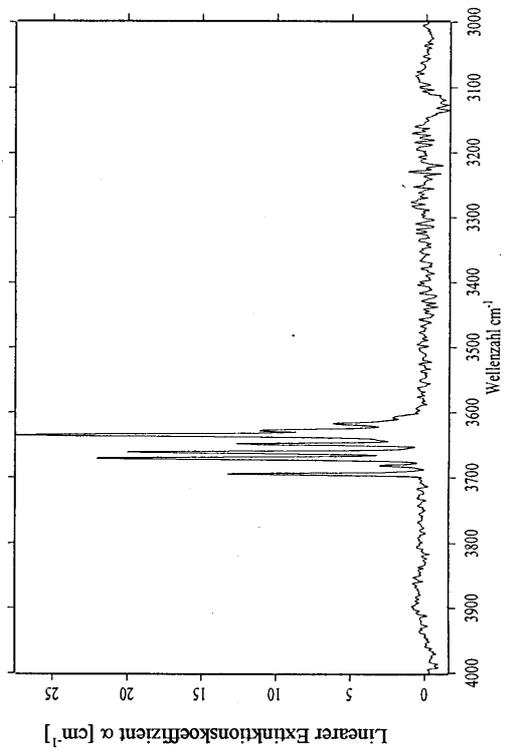
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K



(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



(c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K



(d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K

Fortf. Abb. 12

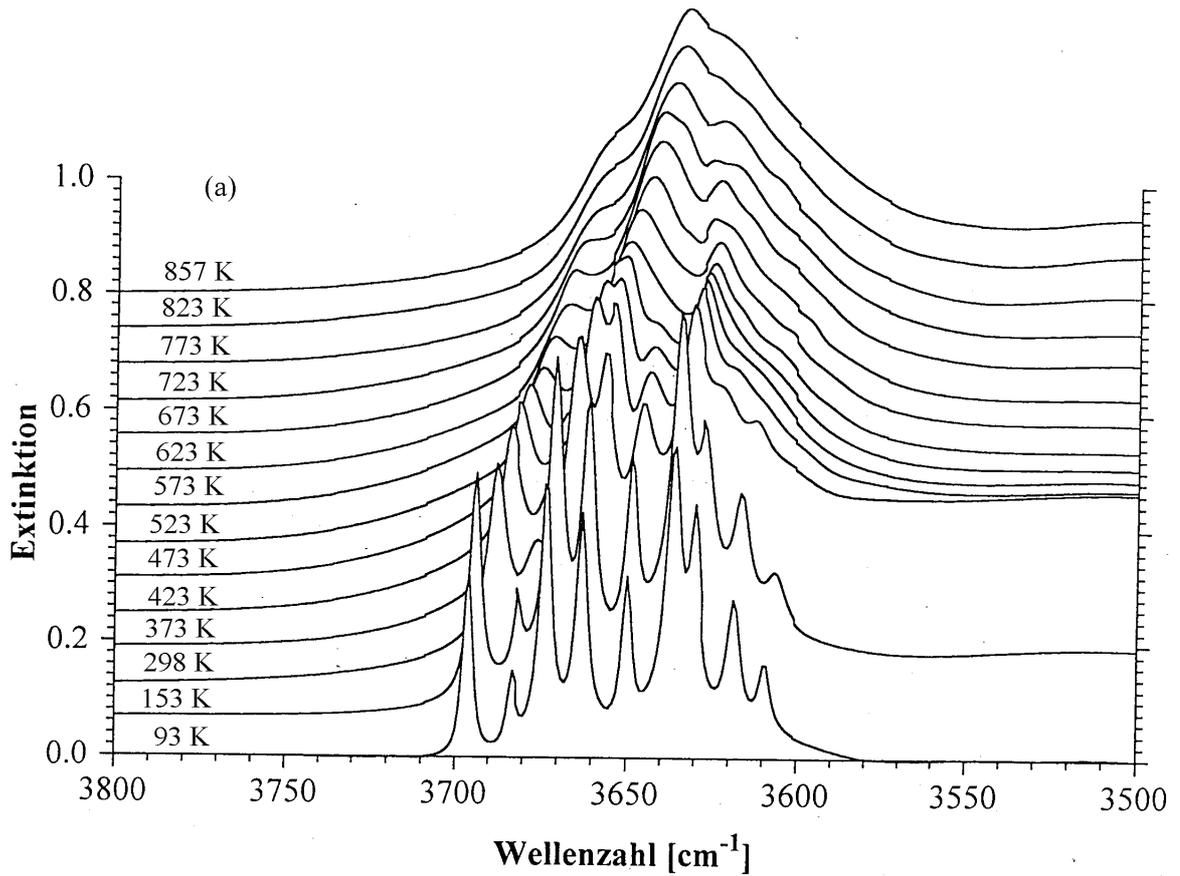
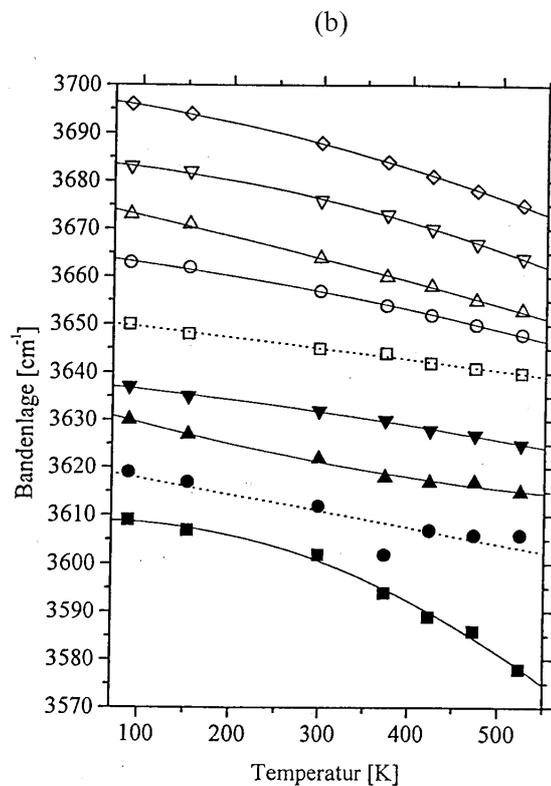


Abb.13: IR-Spektren des synthetischen Grossulars PF56 (Gr_{100}) bei Temperaturen von 93-857 K (45 μm Dicke)

- (a) Spektrenübersicht (gestapelte Spektren, Verschiebungsbetrag 0.035 Extinktionseinheiten)
 (b) Temperaturabhängigkeit der OH-Bandenlagen im Temperaturbereich 93-523 K



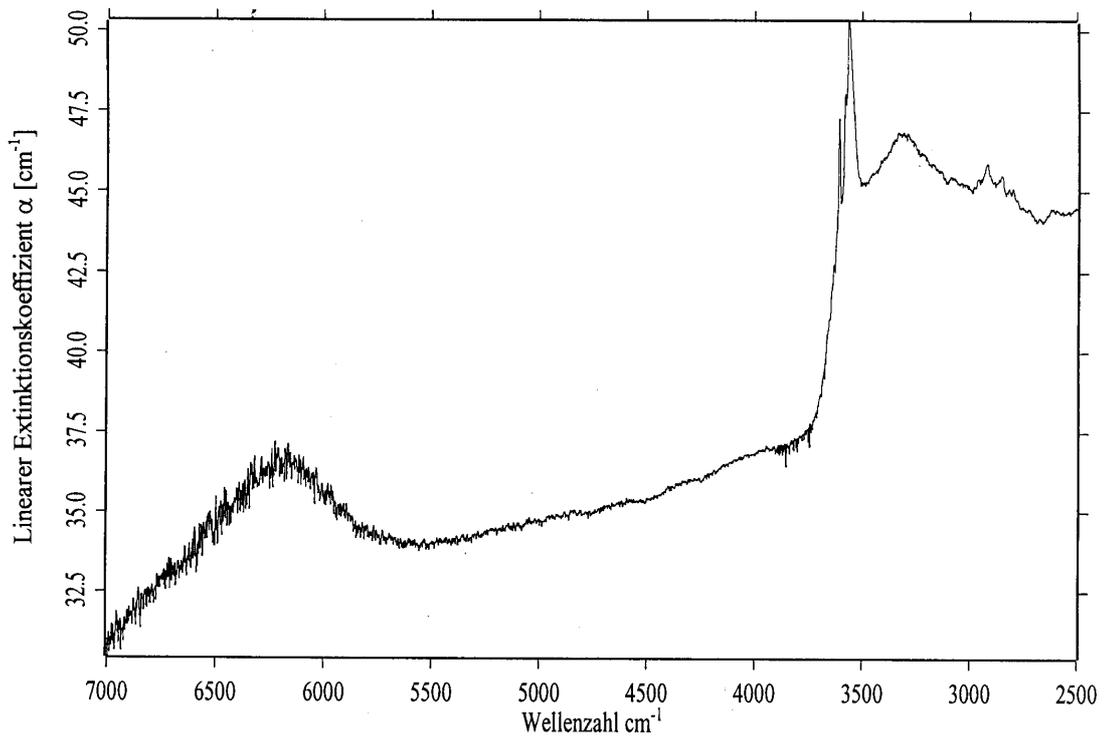
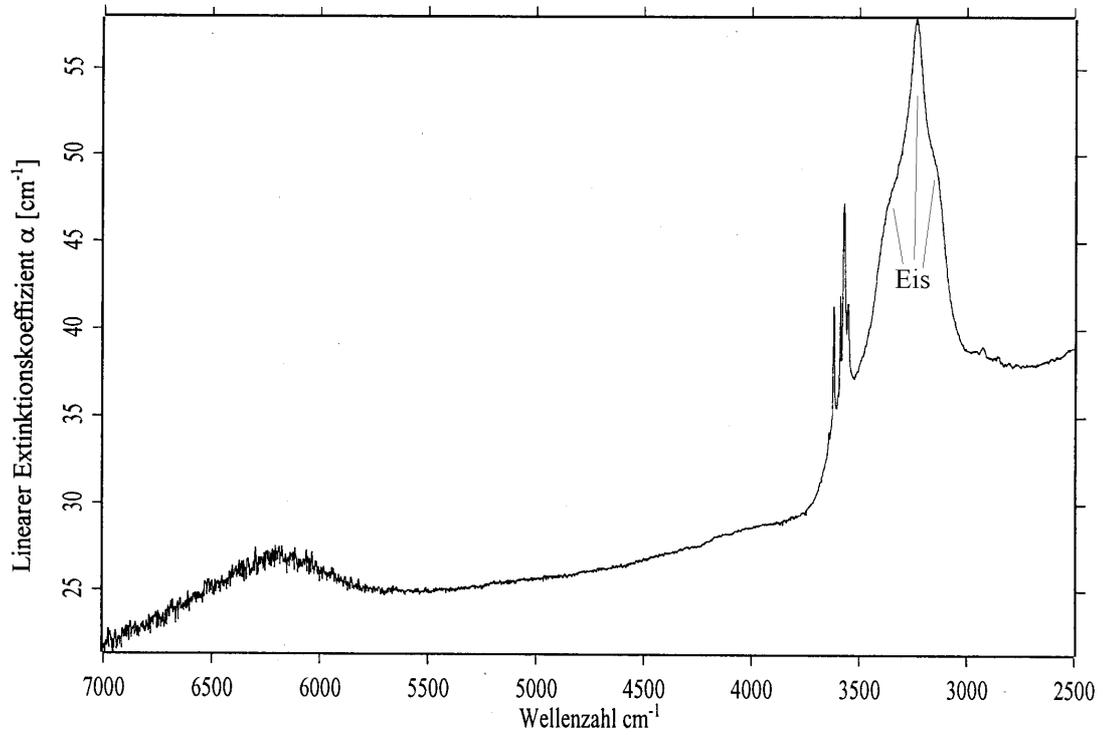
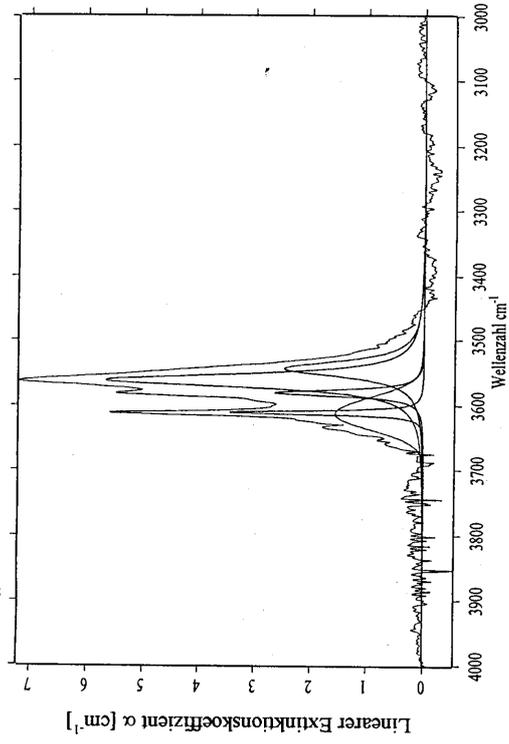


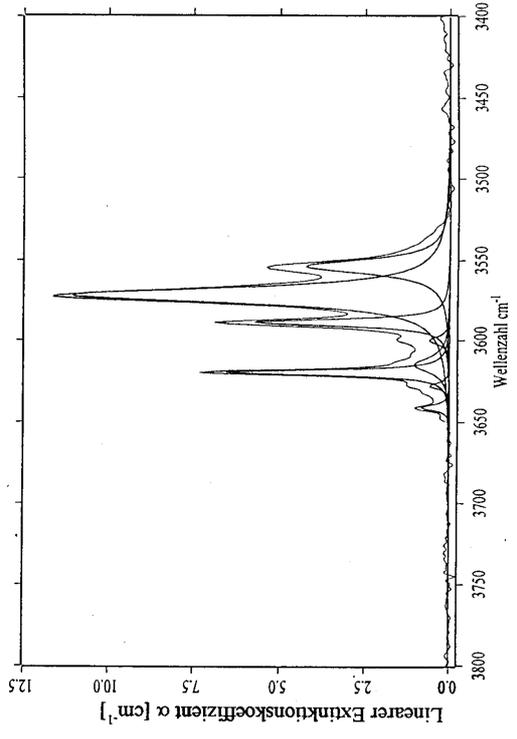
Abb. 14
IR-Spektren von PF108 (An_{100})

- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K

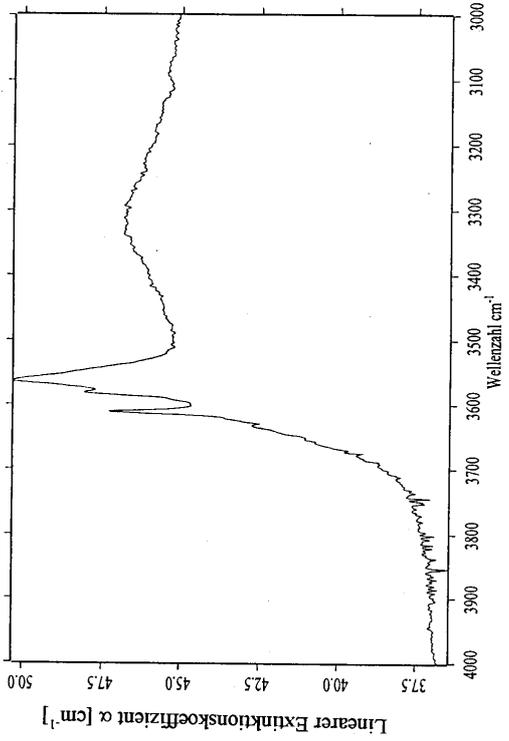




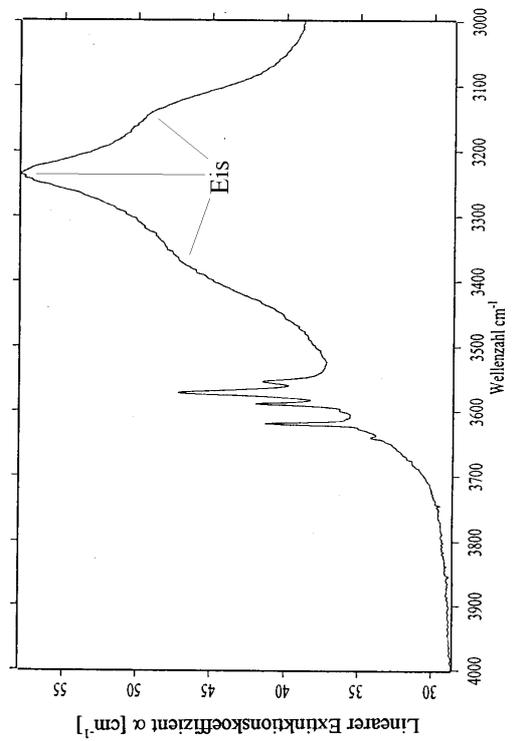
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K



(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



(c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K



(d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K

Fort. Abb. 14

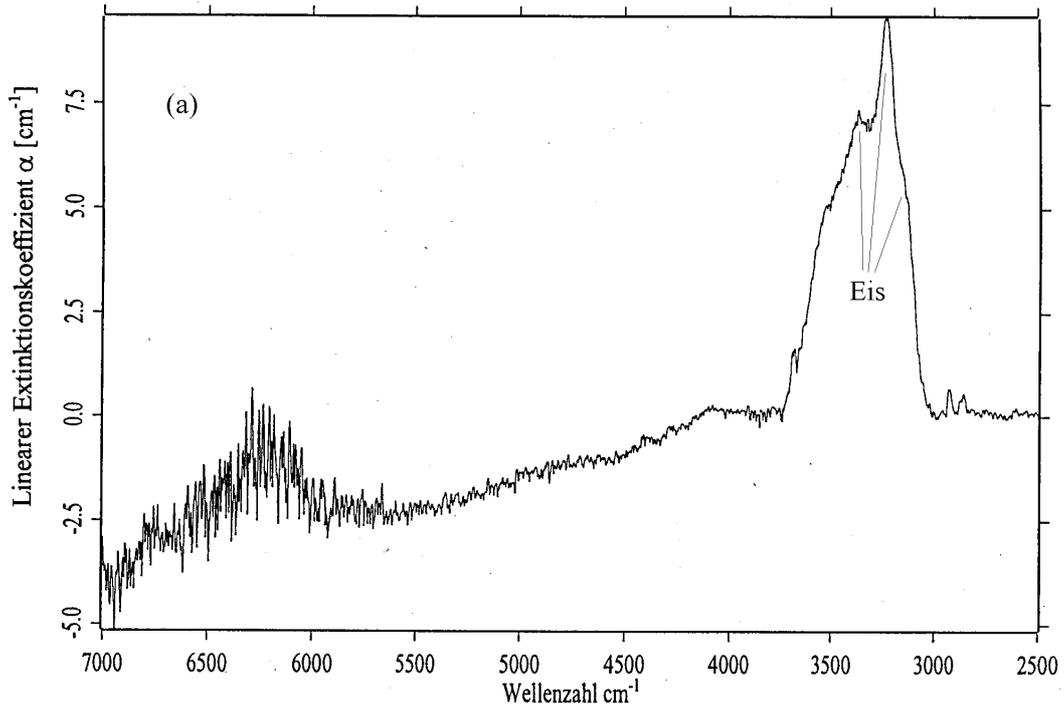
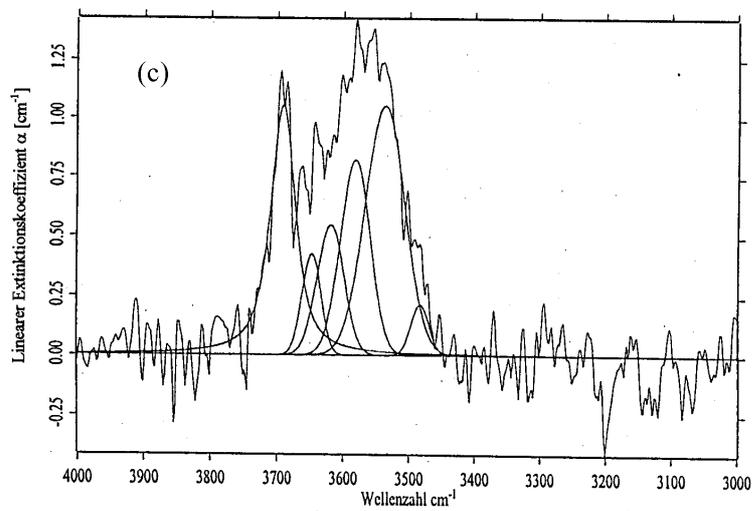
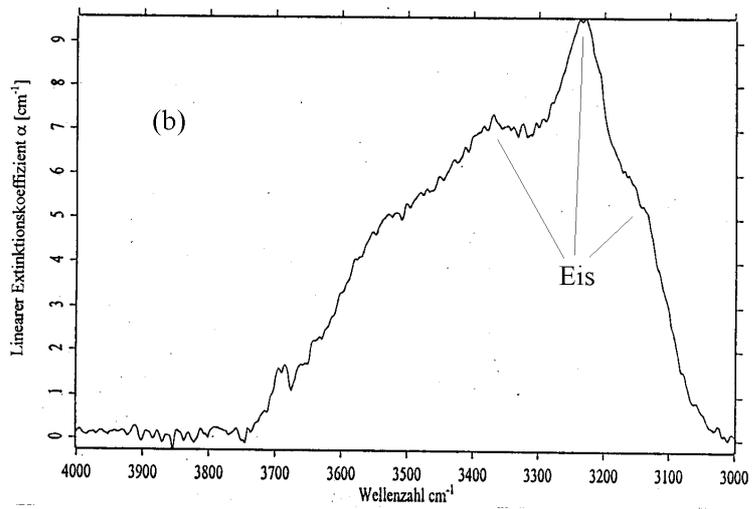


Abb.15
IR-Spektrum der Probe UW
(UW₁₀₀) bei 93 K

- (a) Übersicht
- (b) ν_{OH} -Bereich
- (c) ν_{OH} -Bereich nach der
Untergrundkorrektur



3.2.2. Synthetische binäre Mischkristallreihe

3.2.2.1. Pyrop-Almandin

Der Kristall aus der Mg-reiche Probe **PF89** (**Py₈₀Al₂₀**) (**Abb. 16e**) zeigt bei Raumtemperatur im ν_{OH} -Bereich ein sehr einfaches Spektrum, ähnlich des Pyrops, mit Banden bei 3619 und 3548 cm^{-1} . Diese Banden sind im Vergleich zu denen des Pyrops deutlich zu geringeren Energien verschoben. Eine dritte Bande, die um 3450 cm^{-1} sichtbar ist, als „Wasser“-Bande interpretiert. Die Halbwertsbreiten liegen zwischen 65 und 112 cm^{-1} mit einem mittleren Wert von 89 cm^{-1} , wobei dieser Wert deutlich höher ist als bei den beiden Endgliedern.

Bei 93 K (**Abb. 16f**) ist die Bande bei 3450 cm^{-1} verschwunden, dafür lassen sich zwei zusätzliche OH-Banden identifizieren, so daß ein Vier-Banden-Spektrum mit Banden bei 3643, 3621, 3595 und 3569 cm^{-1} vorliegt. Die oben erwähnte Verschiebung der Banden zu geringeren Energien im Vergleich zum Pyrop ist allerdings nicht mehr eindeutig festzustellen. Die Halbwertsbreiten betragen zwischen 18 und 49 cm^{-1} mit einem Mittelwert von 32 cm^{-1} , was größenordnungsmäßig den entsprechenden Werten für die Endglieder entspricht.

In den **Abb.17e** und **18e** sind jeweils eine Messung an zwei Kristallen aus der Probe **PF 91** (**Py₆₀Al₄₀**) dargestellt, die sich, was die Bandenanzahl angeht, z.T. deutlich unterscheiden. Auch ist bei diesen Proben die Bandenzuordnung zu OH und H₂O und die Bestimmung von deren Lagen bei Raumtemperatur sehr schwierig, da die gegenseitige Überlagerung sehr stark ist. Es läßt sich daher pauschal nur aussagen, das bei 298 K im Prinzip sehr einfache Zwei- und Drei-Banden-Spektren vorliegen, deren Bandenlagen bei Kristall A bei 3628 und 3602 bzw. Bei Kristall B bei 3663, 3629 und 3585 cm^{-1} liegen. Die durchschnittlichen Halbwertsbreite beträgt 47 cm^{-1} mit einer Varianz von 24-89 cm^{-1} .

Wie zu erwarten war, ließen sich die Spektren bei 93 K (**Abb. 17f** und **18 f**) besser analysieren. Das Zwei-Banden-Spektrum von Kristall A zeigte keine weitere Differenzierungen, sondern weiterhin zwei Banden bei 3630 und 3604 cm^{-1} mit Halbwertsbreiten von 27 und 37 cm^{-1} , was gemittelt bei 32 cm^{-1} beträgt. Dagegen sind bei Kristall B fünf Banden bei 3656, 3630, 3606, 3565 und 3493 cm^{-1} zu identifizieren, deren Halbwertsbreiten von 31-91 cm^{-1} mit einem Mittel von 60 cm^{-1} variieren. Trotz dieser Varianz ist zu erkennen, das auch bei 93 K die Bandenlagen relativ ähnliche Werte aufweisen.

Die bei der Probe PF91 beschriebenen Zuordnungsprobleme der Banden treten auch bei dem Kristall aus der Probe **PF113** (**Py₄₀Al₆₀**) auf. Die Bandenanalyse zeigt im Spektrum bei Raumtemperatur (**Abb. 19e**) zunächst vier Banden bei 3628, 3609, 3548 und 3486 cm^{-1} mit

Halbwertsbreiten von 34-84 cm^{-1} , Durchschnittswert 55 cm^{-1} , auf, wobei besonders die energieärmste Bande Zweifel an der Zuordnung zu OH-Gruppen aufzeigt, da bei 93 K (**Abb. 19f**) sind nur noch drei Banden bei 3628, 3601 und 3481 cm^{-1} zu erkennen sind. Die Daten der Tieftemperaturmessung sind jedoch aufgrund der besseren Auflösung als zuverlässiger einzustufen. Die Halbwertsbreiten betragen 26-40 cm^{-1} , was durchschnittlich 33 cm^{-1} entspricht.

Das Raumtemperaturspektrum des Kristalls aus der Probe **PF 95 (Py₂₀Al₈₀)** (**Abb. 20e**) zeigt einen extrem stark ausgeprägten breiten, durch Flüssigkeitseinschlüsse verursachten Absorptions-„berg“. Es läßt sich nur eine einzige Bande als OH-Bande bei 3621 cm^{-1} und einer Halbwertsbreite von 97 cm^{-1} angeben. Durch das Abkühlen auf 93 K (**Abb. 20f**) läßt sich dieser Absorptions„berg“ durch die Entstehung von Eis und die dadurch bedingte Verschiebung der Banden zu geringeren Energien gut von den strukturellen OH-Banden abtrennen. Das Spektrum zeigt nun vier Banden bei 3656, 3622, 3600 und 3581 cm^{-1} , die eine Halbwertsbreite von 25-56 cm^{-1} zeigen; der mittlere Wert liegt bei 45 cm^{-1} .

An zwei Kristallen aus der sehr eisenreichen Probe **PF106 (Py₂₀Al₈₀)** wurden Messungen durchgeführt. Die Spektren haben aufgrund gering konzentrierter Flüssigkeitseinschlüsse eine sehr gute Qualität. Das Raumtemperaturspektrum von Kristall A zeigt drei relativ scharfe OH-Banden bei 3633, 3615 und 3592 cm^{-1} mit Halbwertsbreiten von 27-41 cm^{-1} , was einem Durchschnitt von 33 cm^{-1} entspricht (**Abb. 21e**). Eine etwas breitere Bande auf der niederenergetischen Flanke wurde als „Wasserbande“ aus Flüssigkeitseinschlüssen gedeutet. Beim Abkühlen auf 93 K (**Abb. 21f**) treten in diesem Bereich zwei zusätzliche intensitätsschwache Banden auf, so daß ein Fünf-Banden-Spektrum mit Banden bei 3662, 3622, 3595, 3478 und 3437 cm^{-1} erkennbar ist. Überraschend sind die beiden letzten, für Granate sehr energiearmen OH-Banden, die allerdings auch im reinen Almandin auftauchen. Es läßt sich aber nicht eindeutig klären, ob diese beiden Banden vielleicht doch durch submikroskopische Orthopyroxen-Einschlüsse verursacht werden, wie von FRENTRUP (1980) aufgrund seiner röntgenographischen Untersuchungen vermutet wurde. Deutlich zu erkennen ist, daß die drei eindeutig dem Granat zugeordneten Banden bei tiefen Temperaturen zu höheren Energien verschoben werden, wobei die Verschiebung nicht um den gleichen Betrag erfolgt. Die Halbwertsbreiten liegen bei 93 K zwischen 13 und 53 cm^{-1} mit einem durchschnittlichen Wert von 26 cm^{-1} .

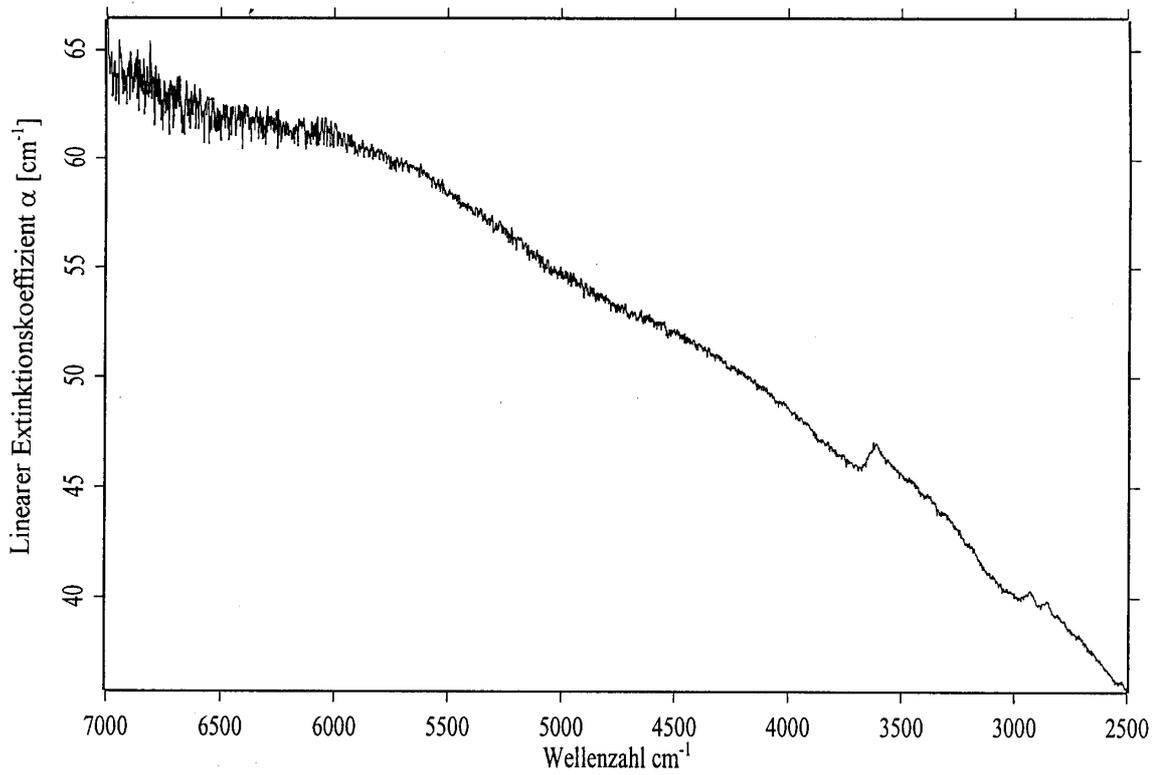
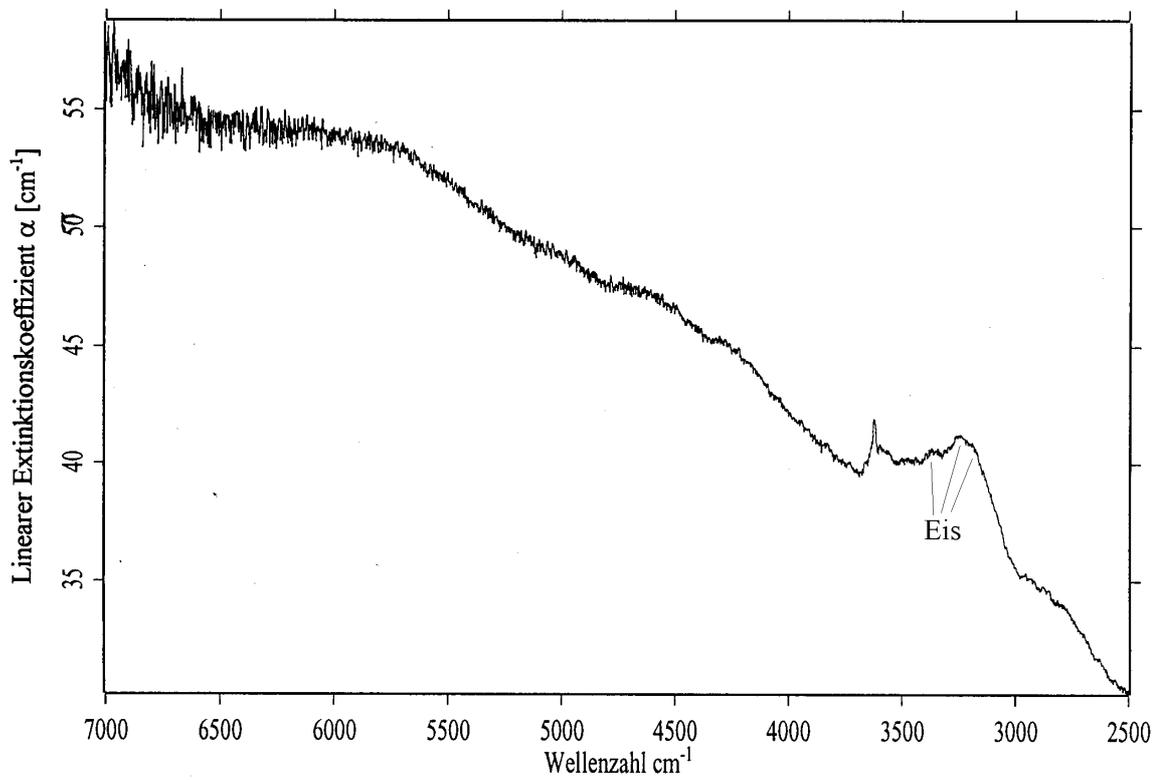
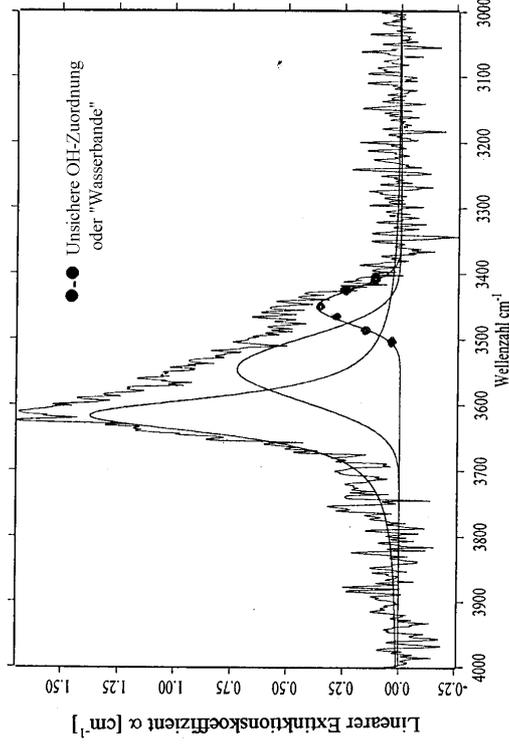


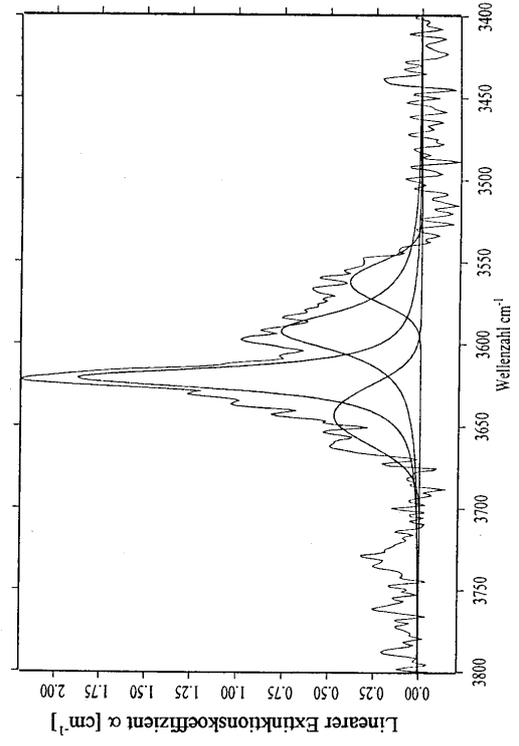
Abb. 16
IR-Spektren von PF89 ($\text{Py}_{80}\text{Al}_{20}$)

- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K

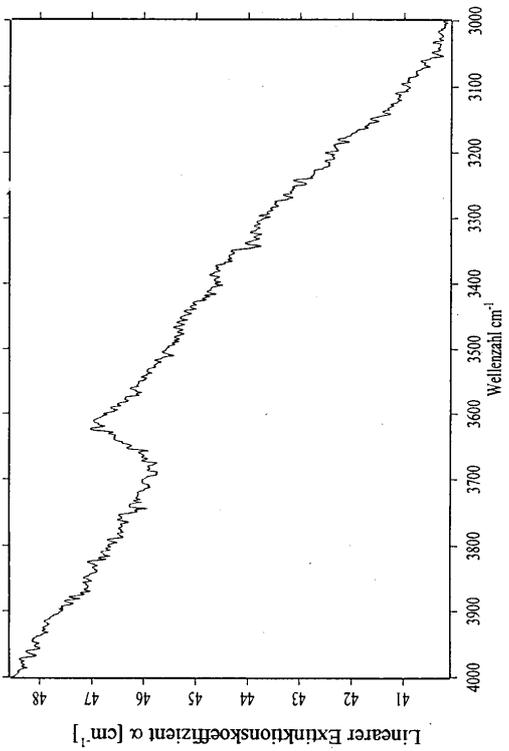




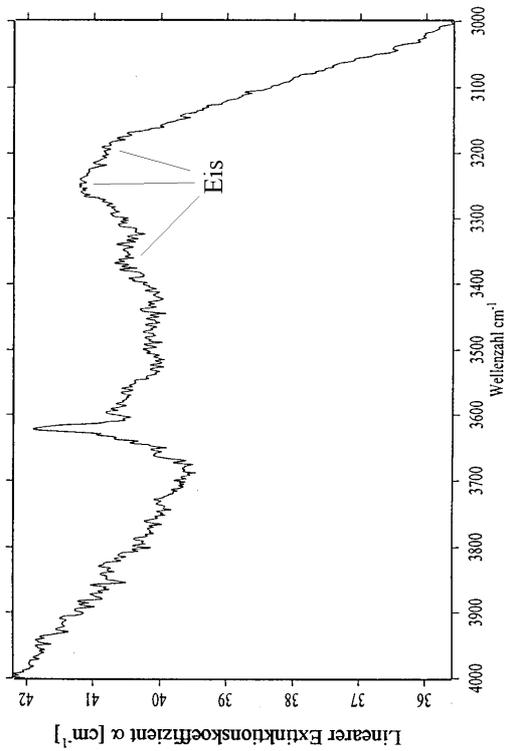
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K



(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K



d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K

Fortis. Abb. 16

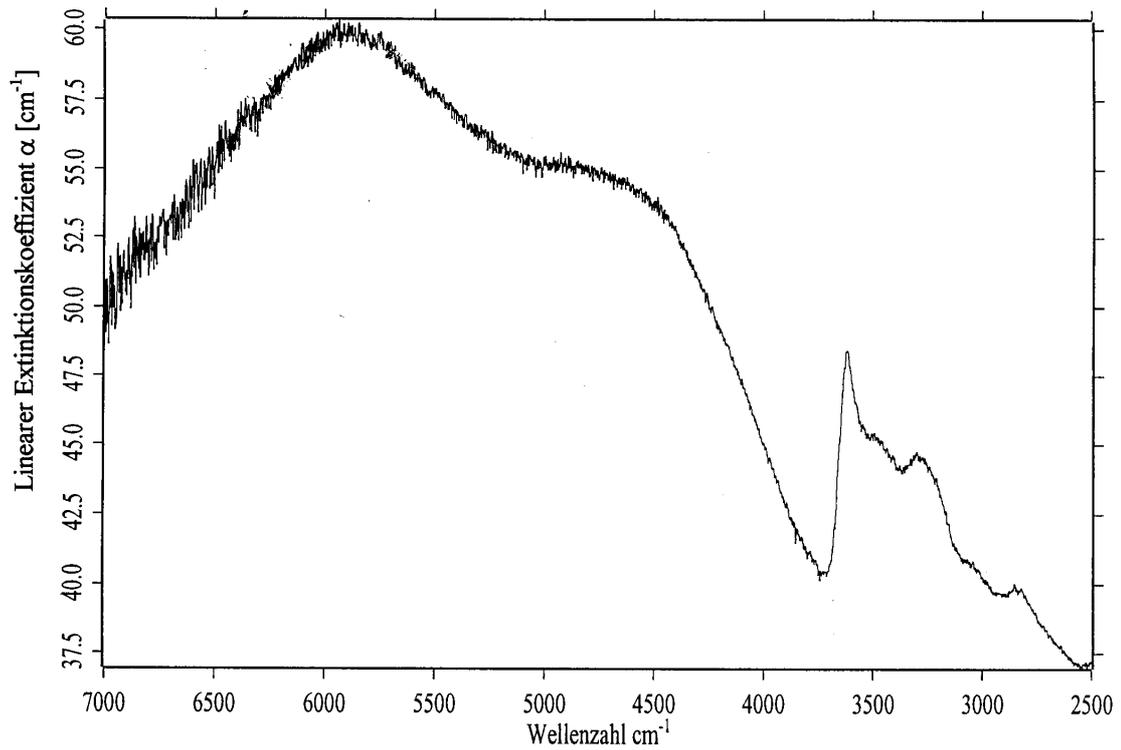
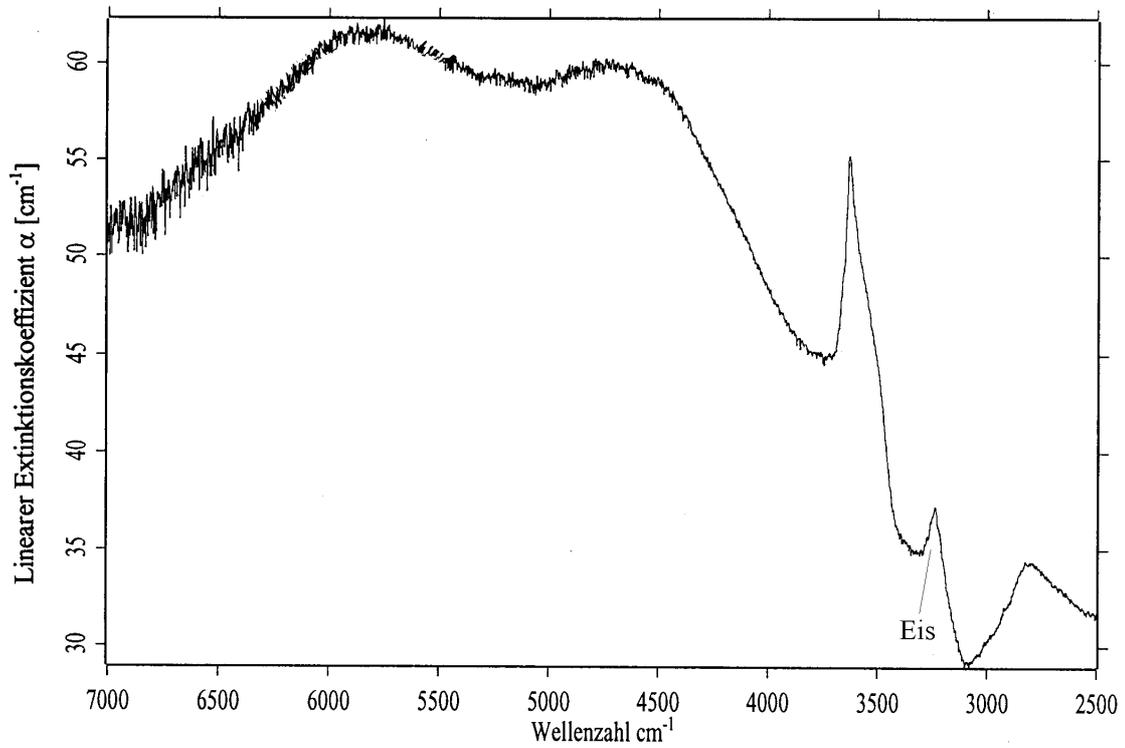
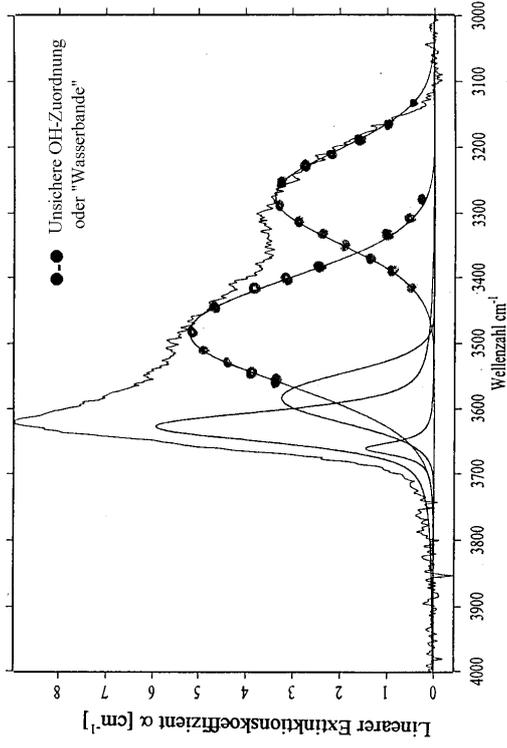


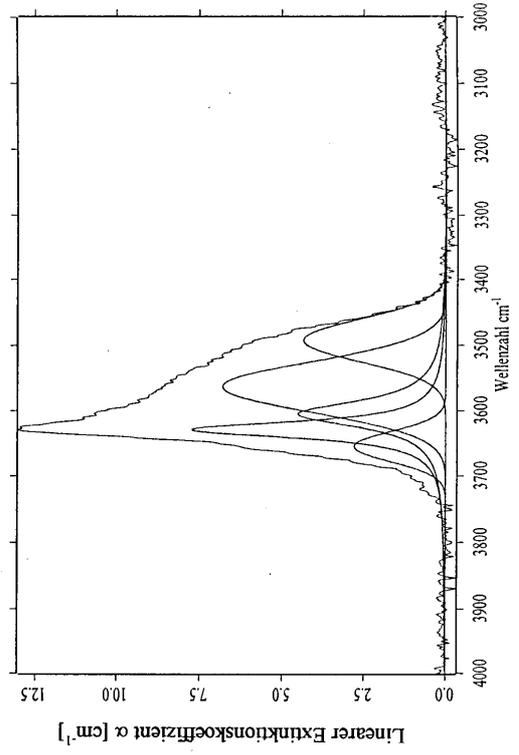
Abb. 17
IR-Spektren von PF91a ($\text{Py}_{60}\text{Al}_{40}$)

- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K

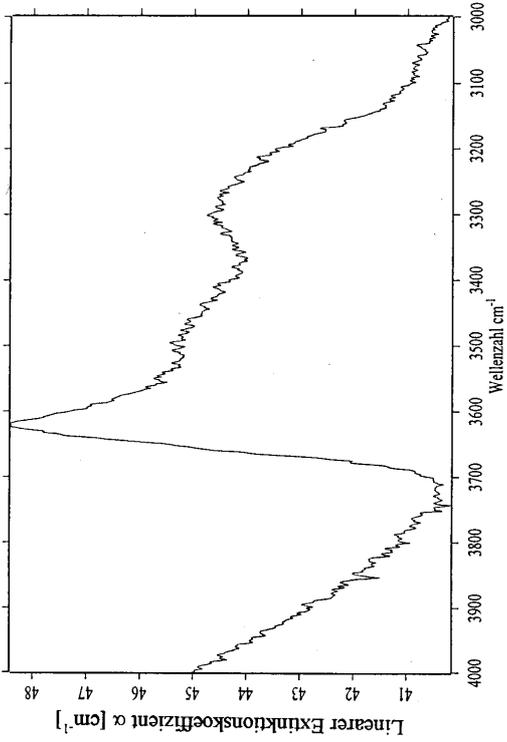




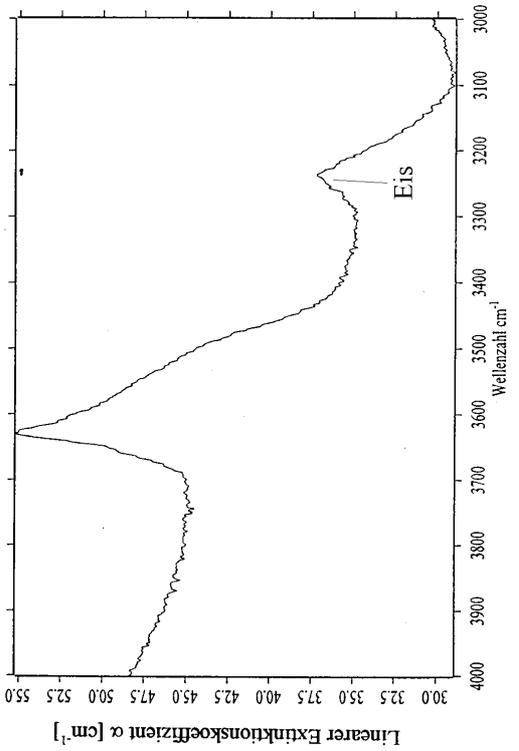
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K



(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



(c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K



(d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K

Fort. Abb. 17

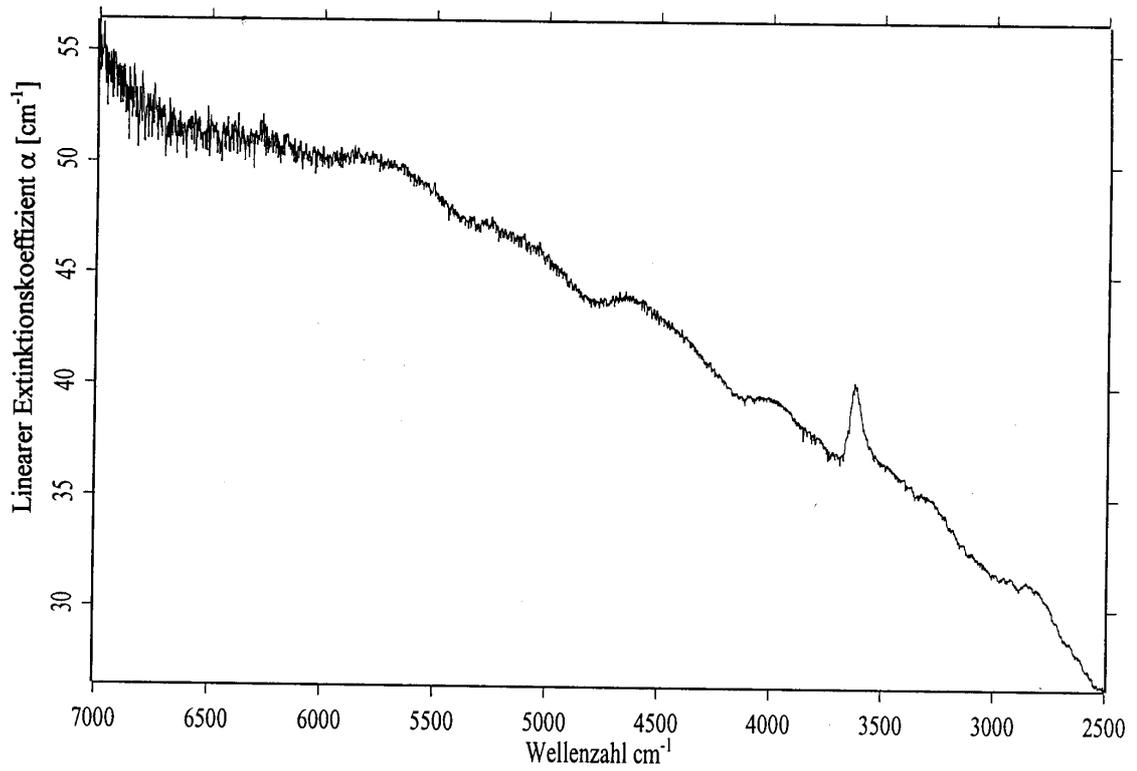
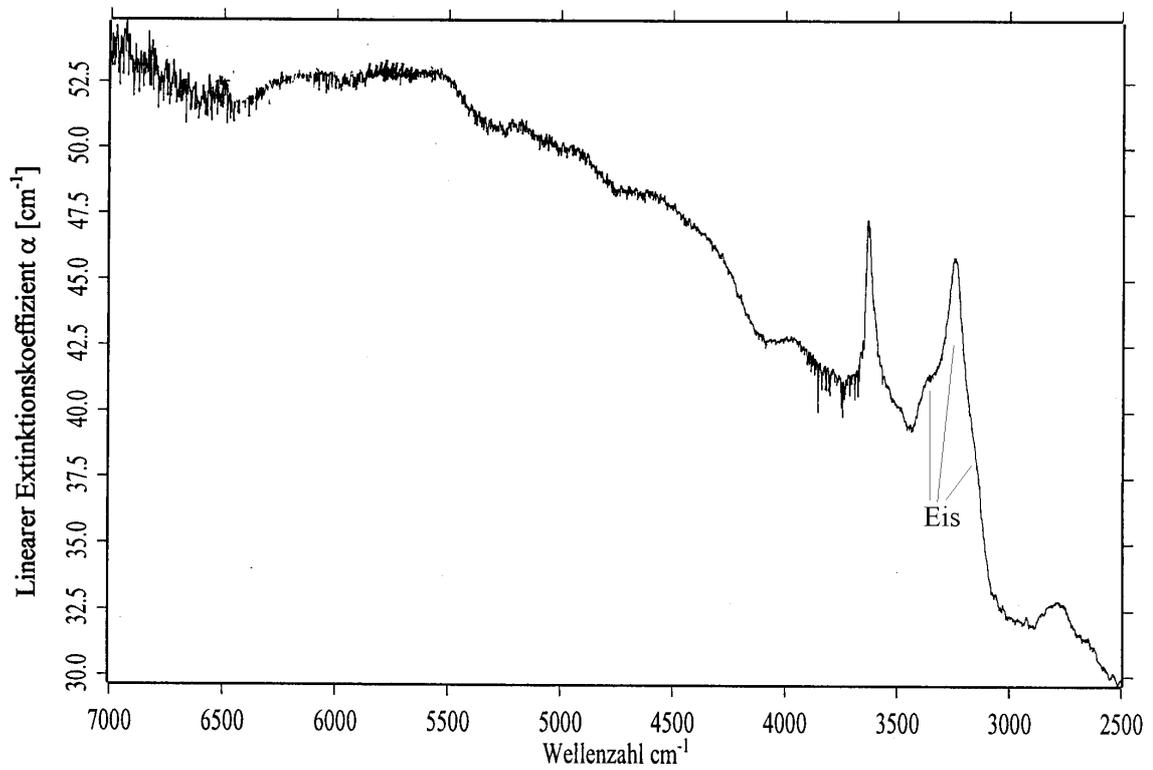
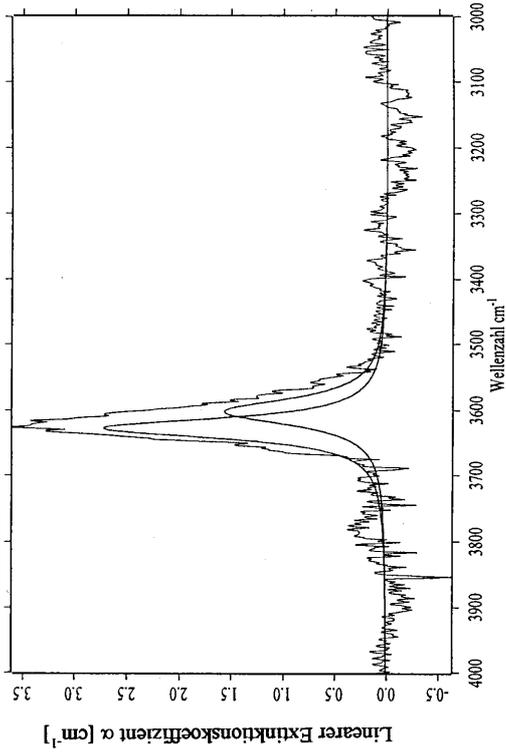


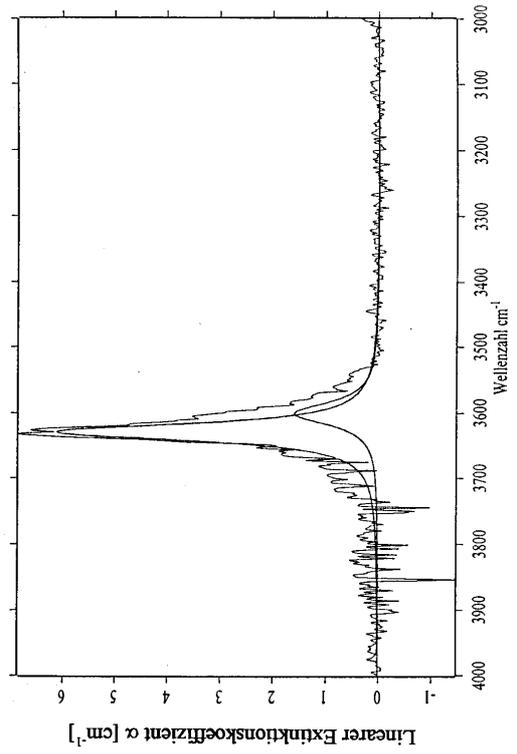
Abb. 18
IR-Spektren von PF91b ($\text{Py}_{60}\text{Al}_{40}$)

- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K

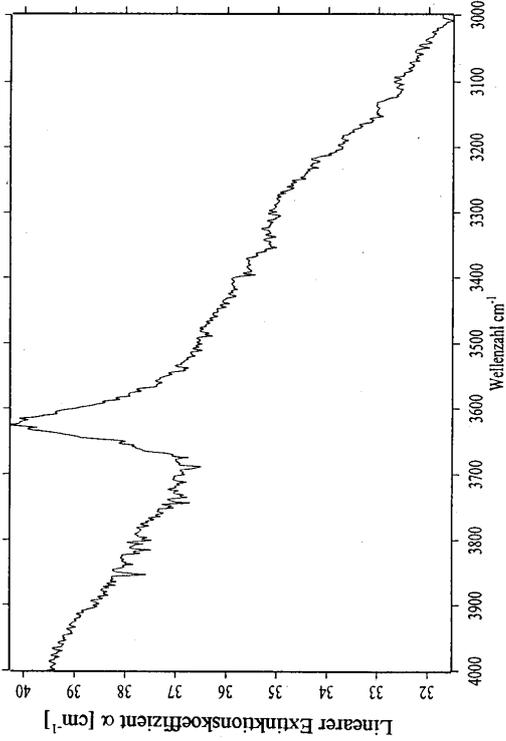




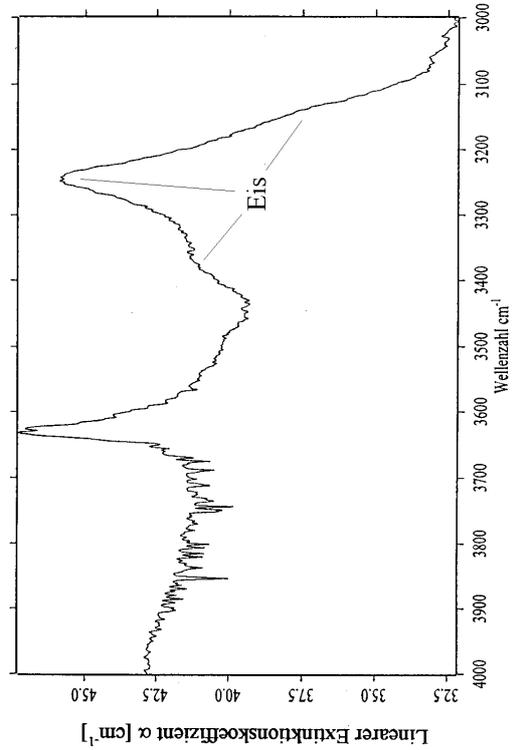
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298K



(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



(c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K



(d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K

Fort. Abb. 18

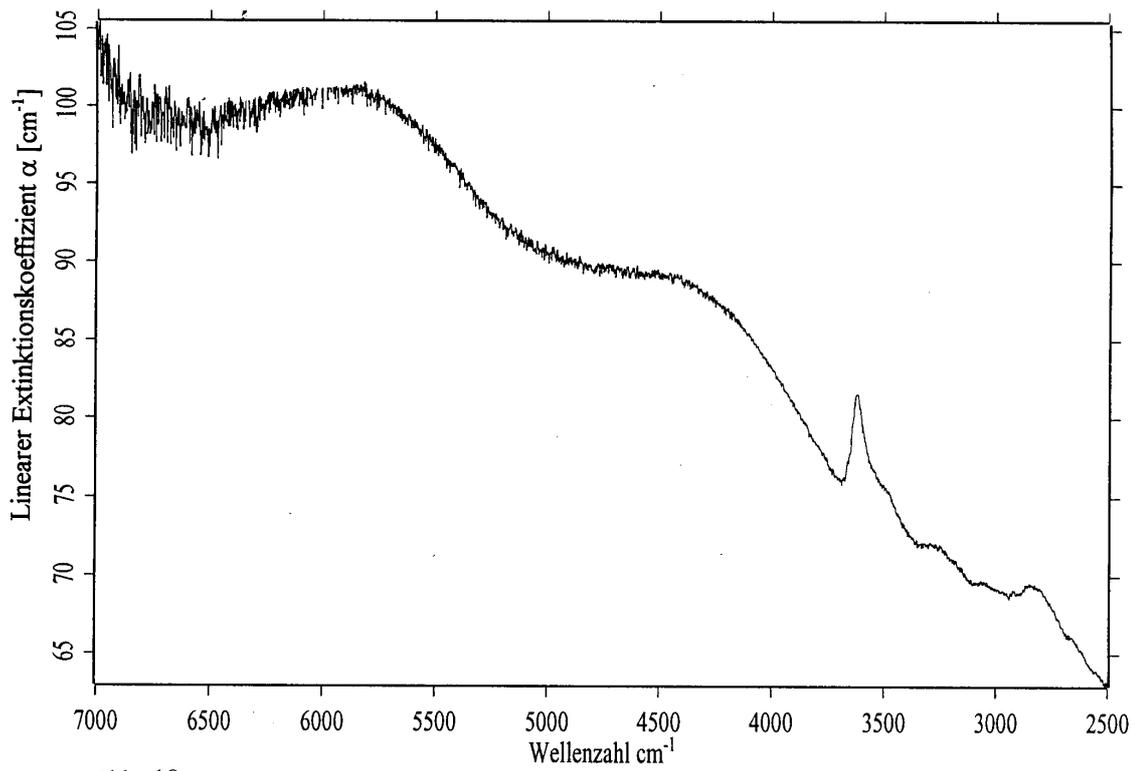
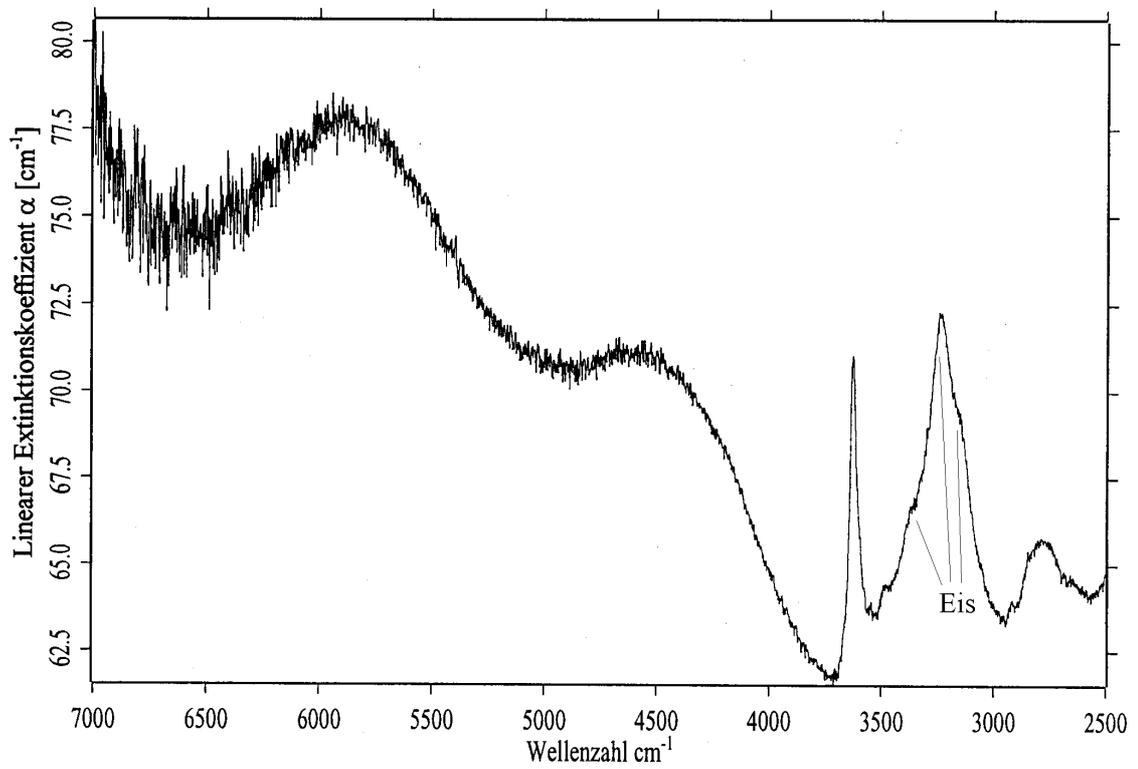
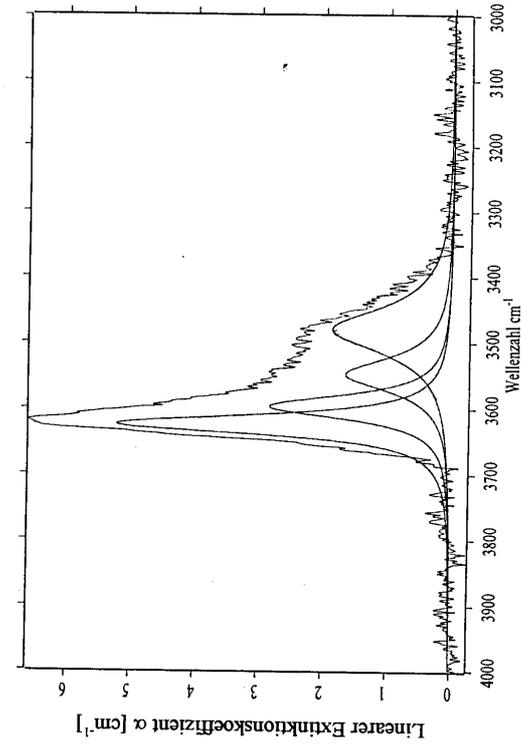


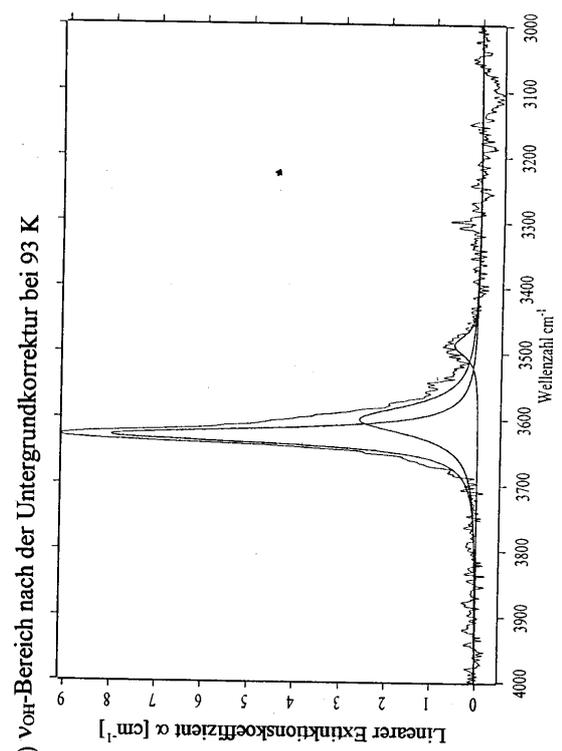
Abb. 19
IR-Spektren von PF113 ($\text{Py}_{40}\text{Al}_{60}$)

- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K

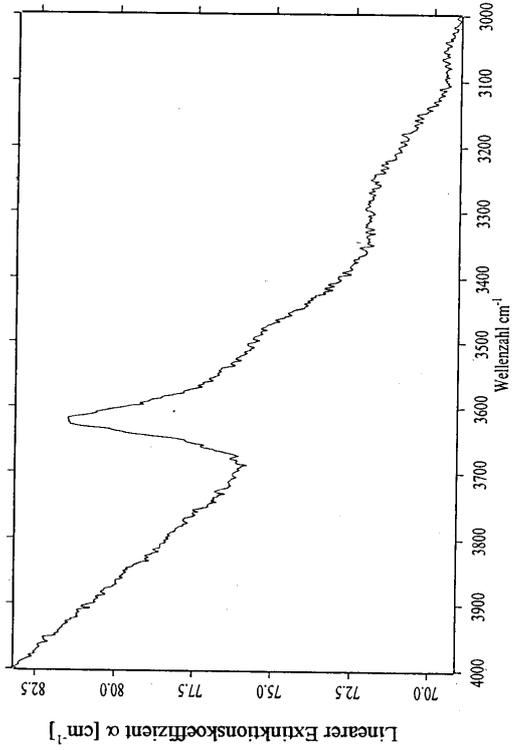




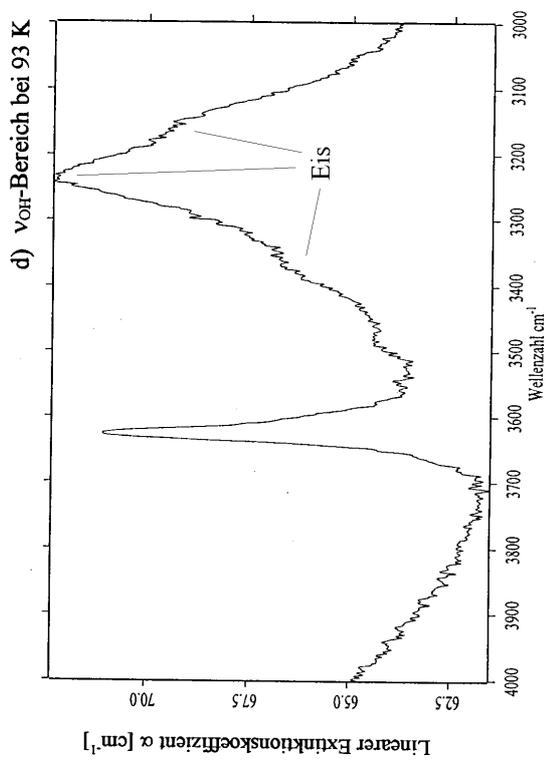
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K



(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



(c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K



(d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K

Fort. Abb. 19

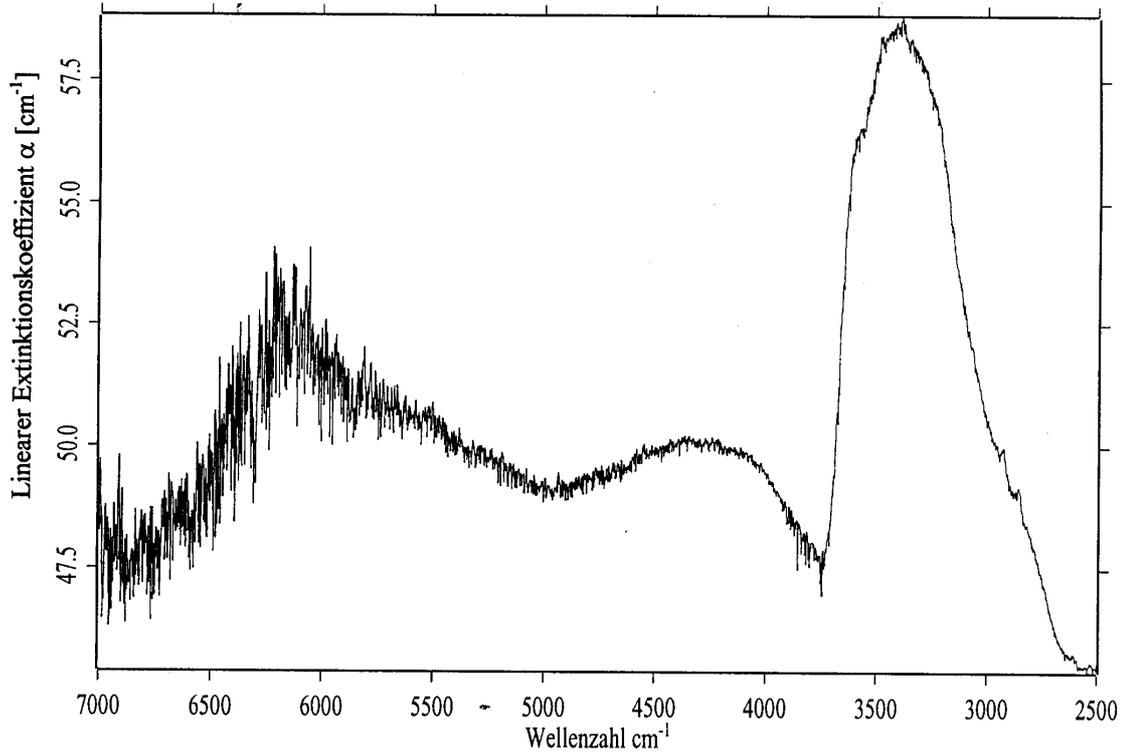
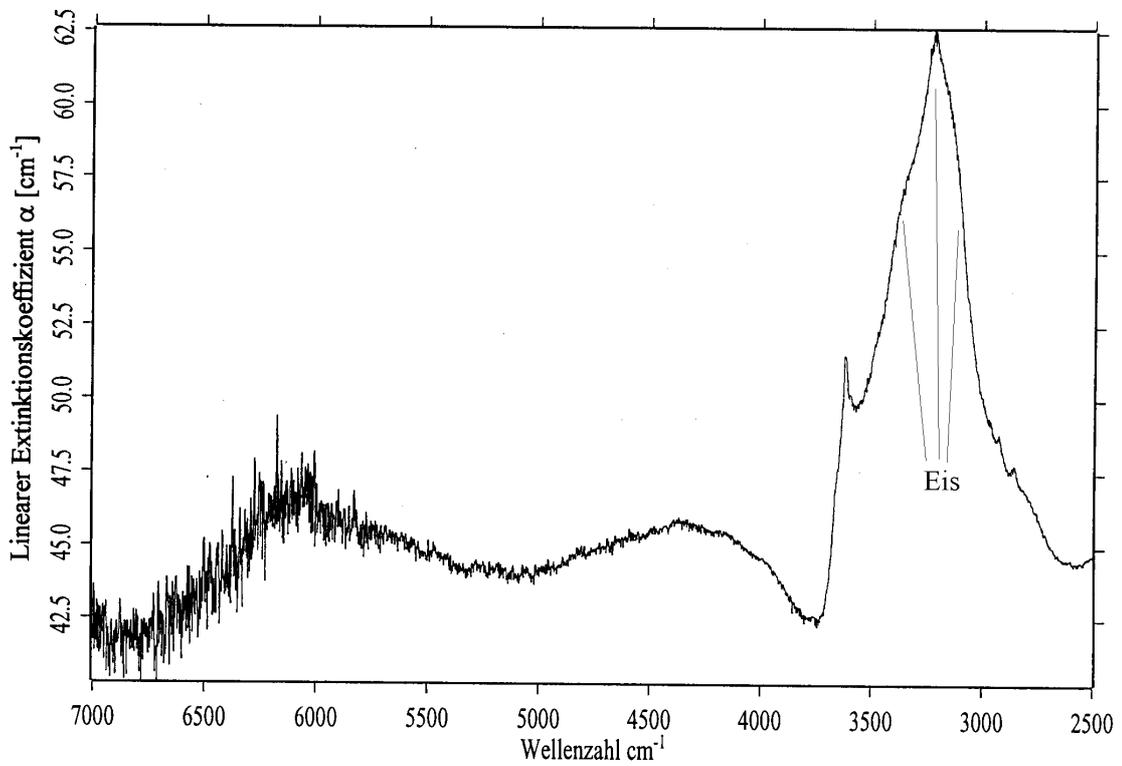
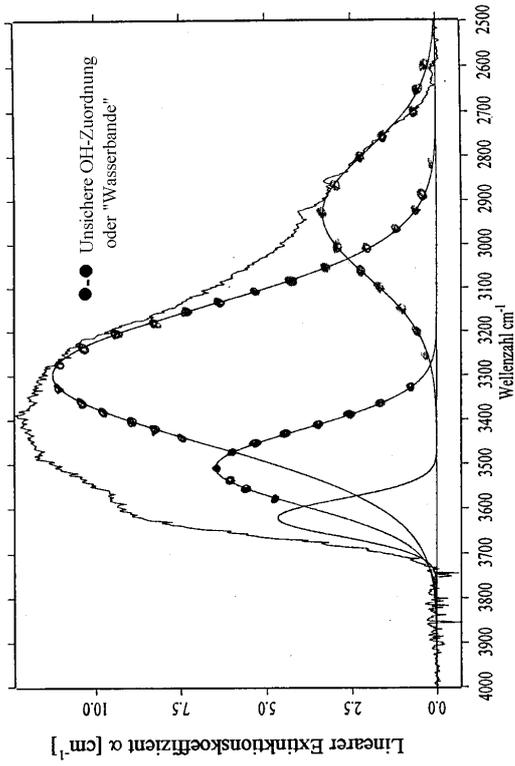


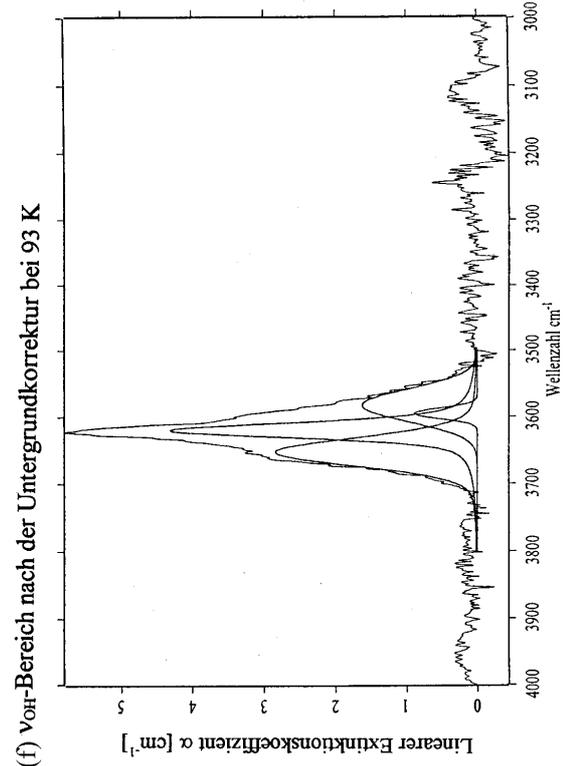
Abb. 20
IR-Spektren von PF95 ($\text{Py}_{20}\text{Al}_{80}$)

- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K

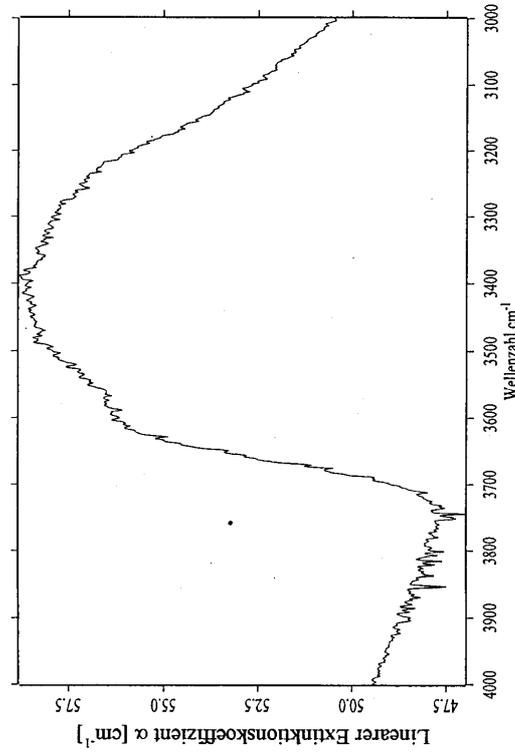




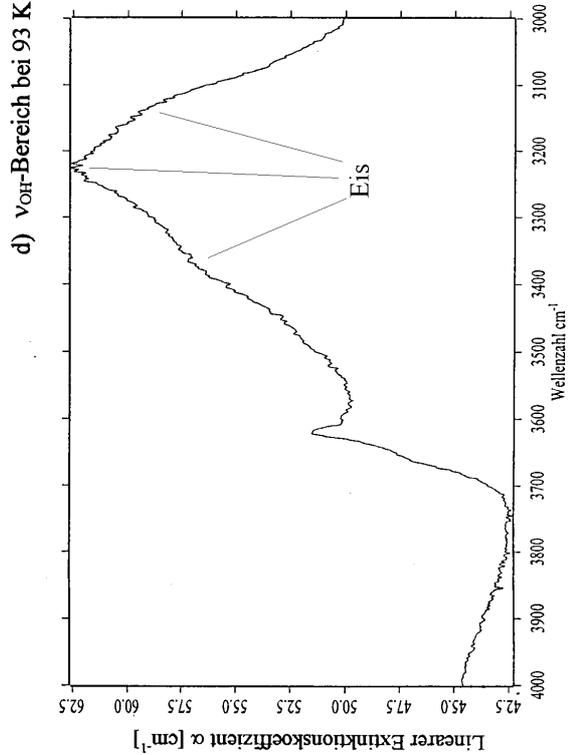
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K



(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



(c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K



(d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K

Forts. Abb. 20

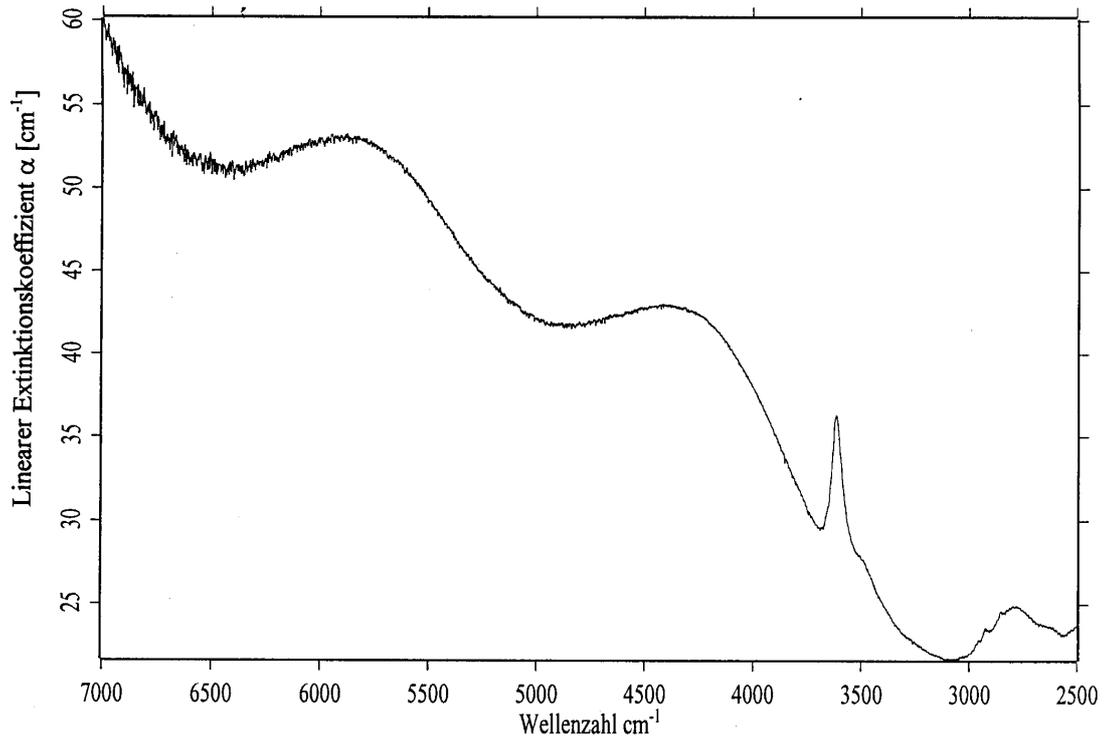
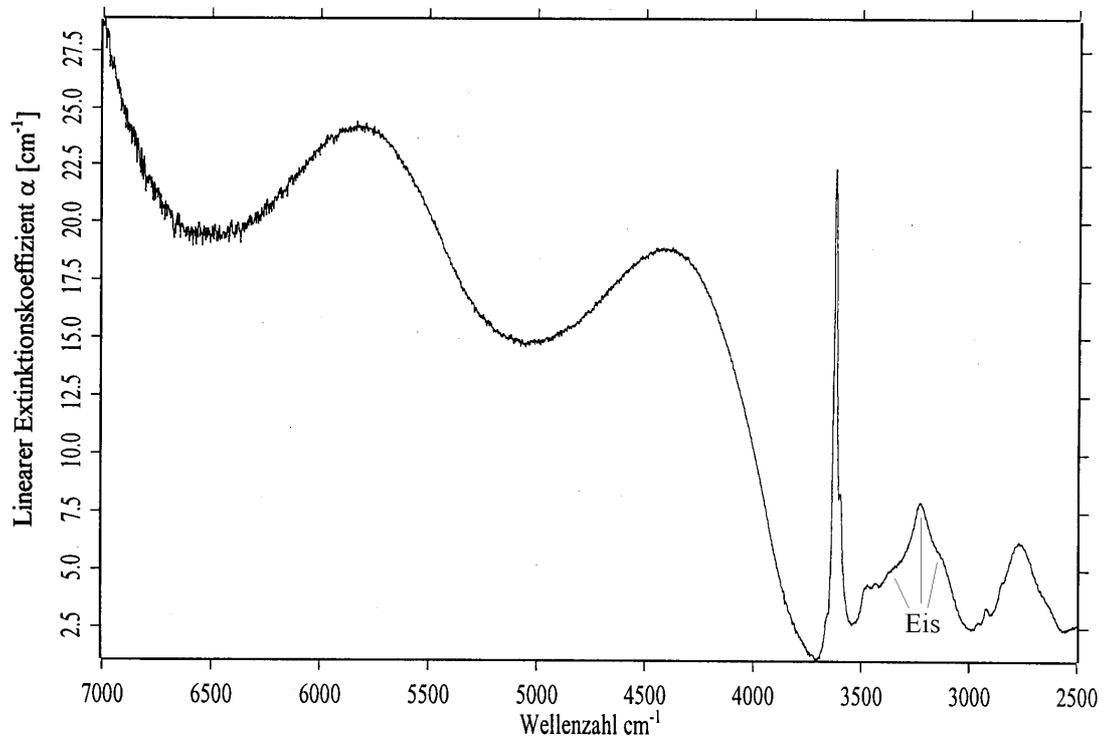
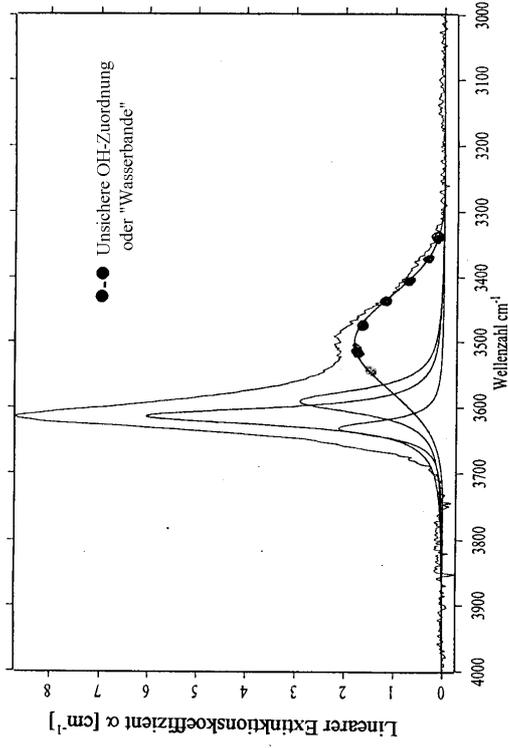


Abb. 21
IR-Spektren von PF106a ($\text{Py}_{20}\text{Al}_{80}$)

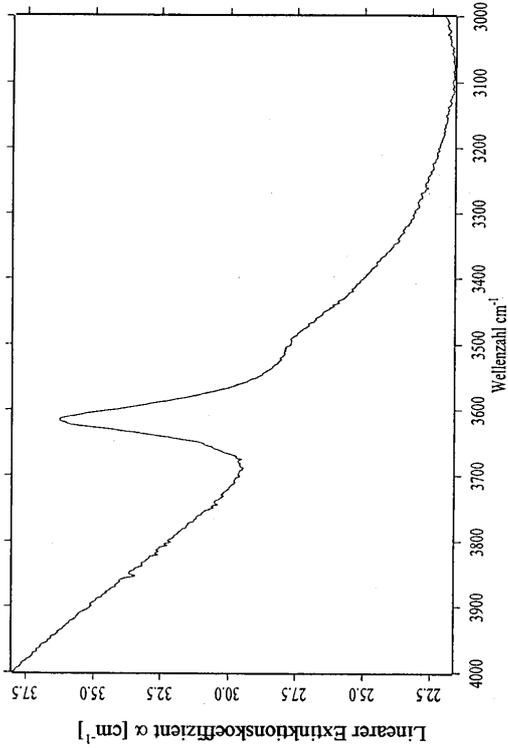
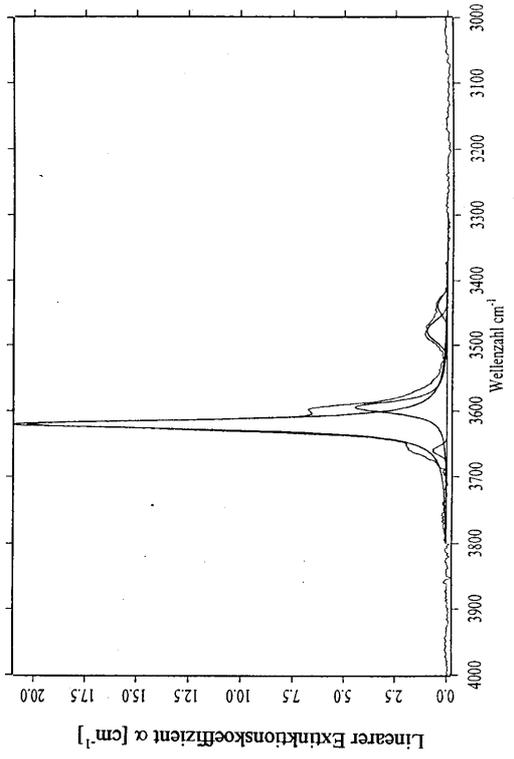
- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K





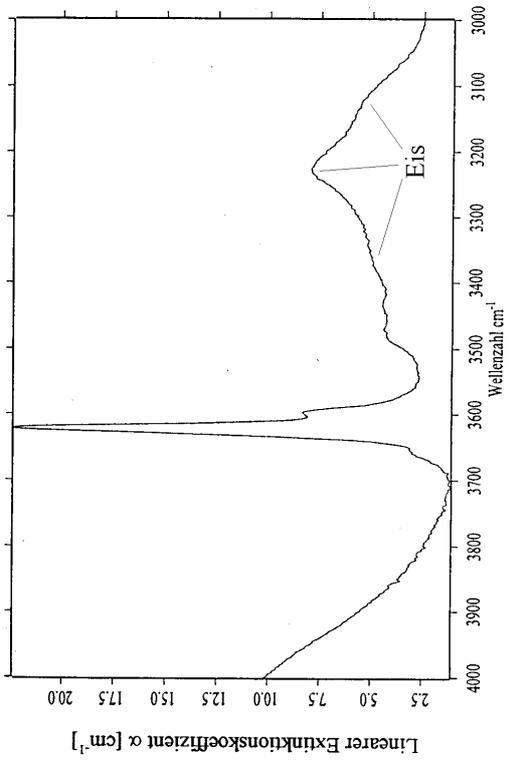
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K

(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



(c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K

(d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K



Fort. Abb. 21

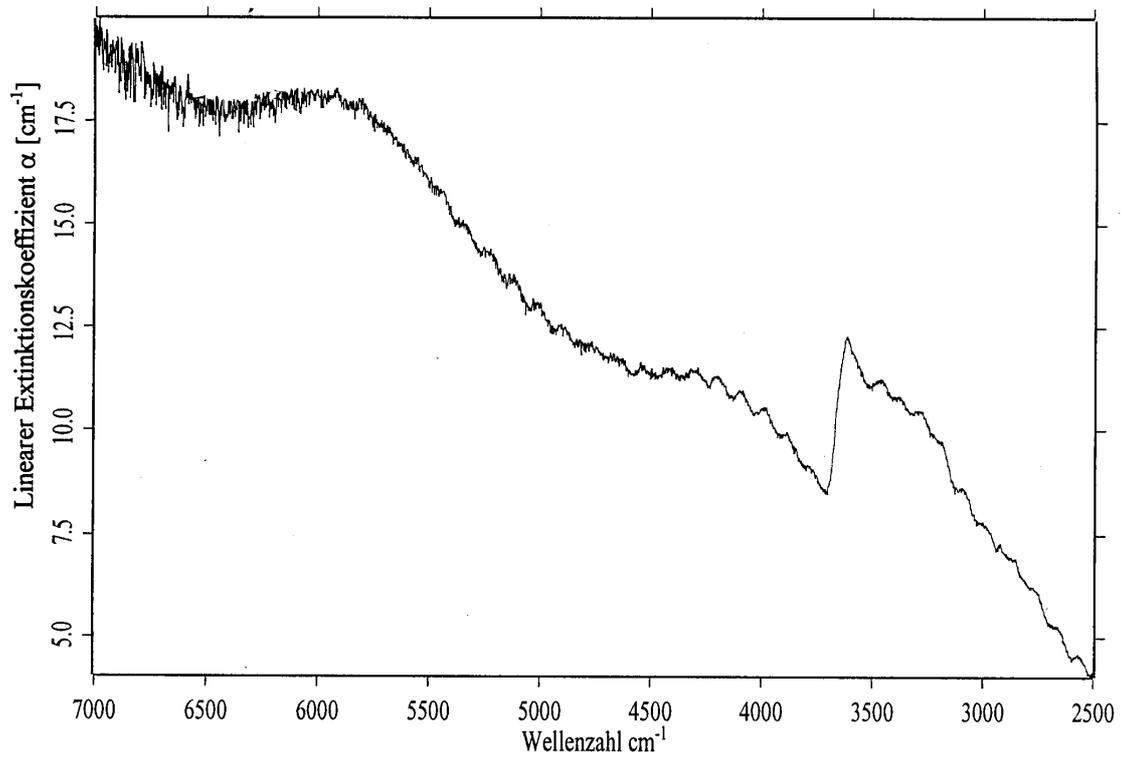
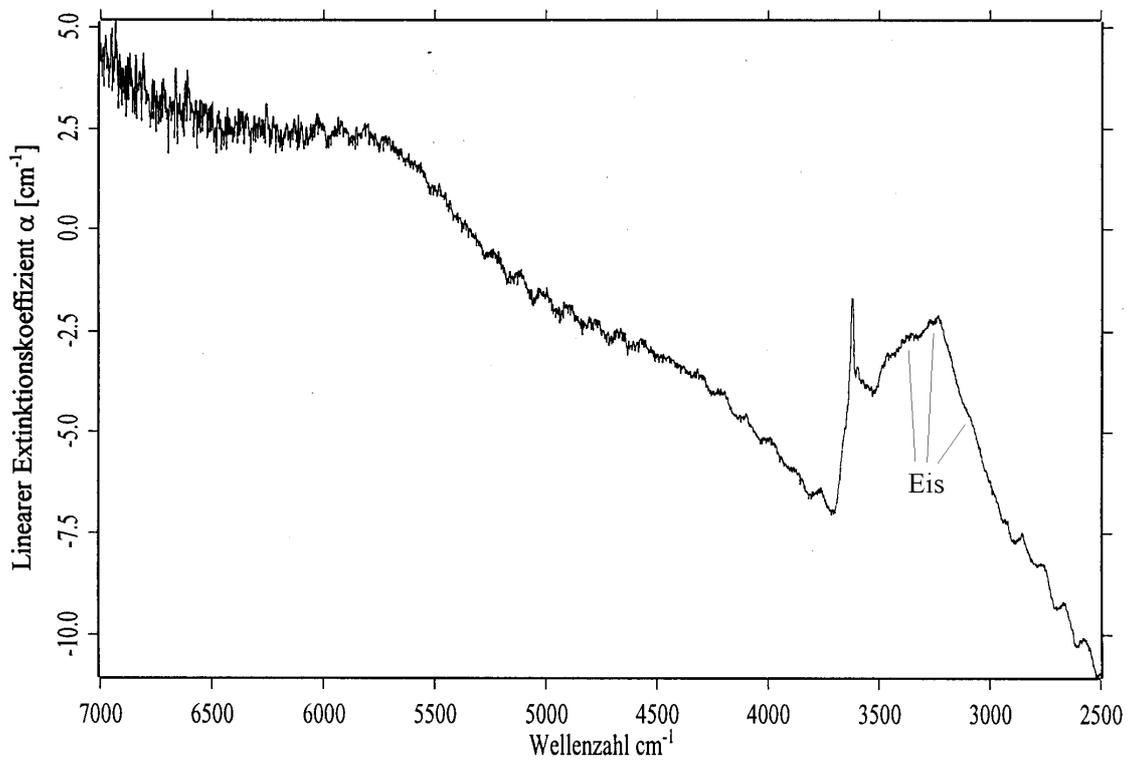
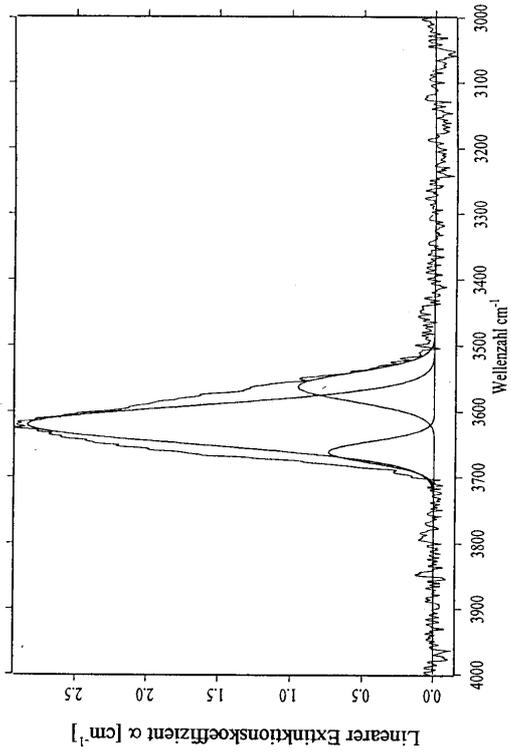


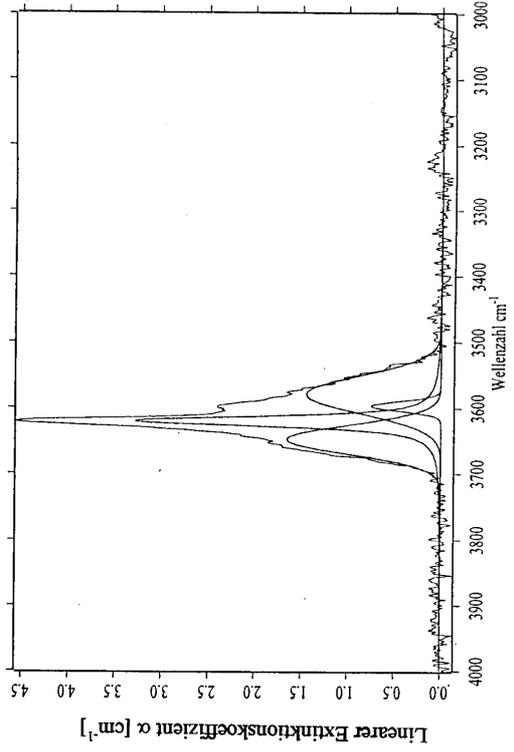
Abb. 22
IR-Spektren von PF106b ($\text{Py}_{40}\text{Al}_{60}$)

- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K

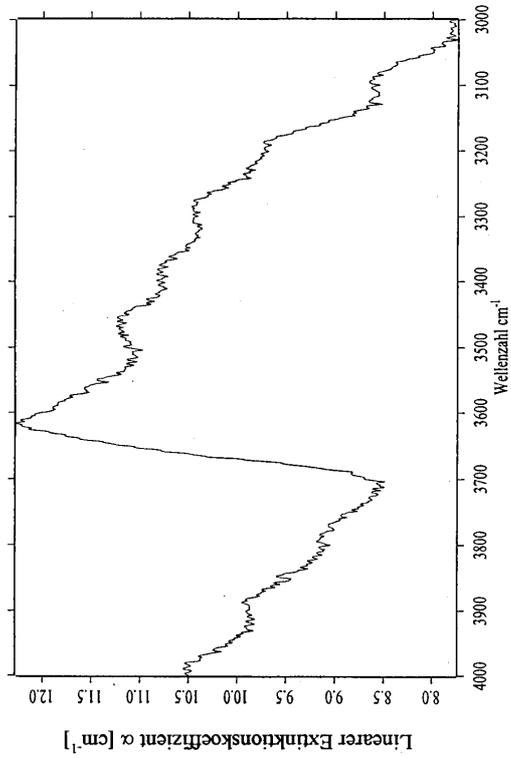




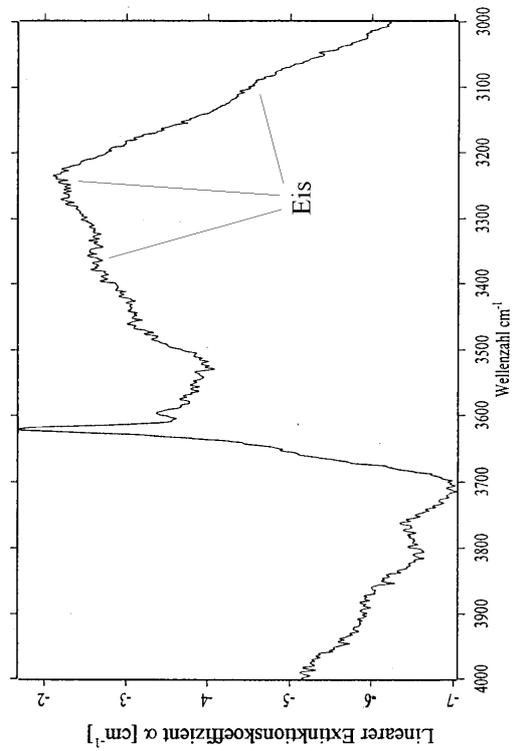
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K



(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



(c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K

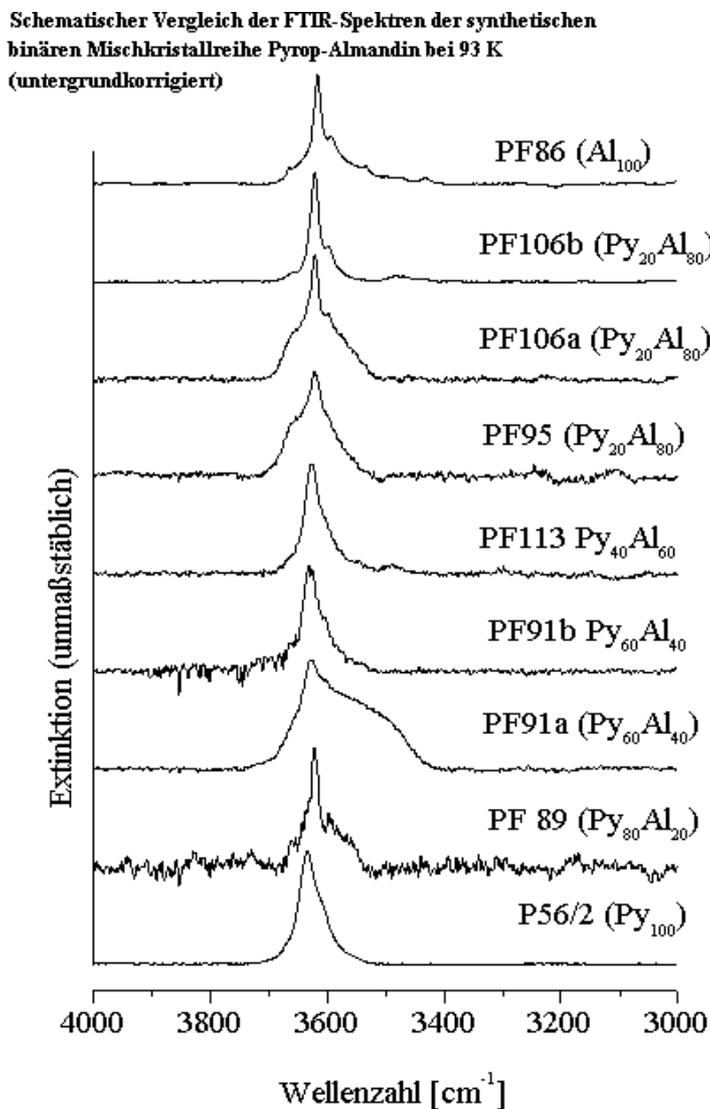


(d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K

Forts. Abb. 22

Auch bei dem Kristall B zeigt sich bei Raumtemperatur ein sehr einfaches Drei-Banden-Spektrum (**Abb. 22e**) mit Banden bei 3663 , 3621 und 3564 cm^{-1} und Halbwertsbreiten zwischen 34 und 67 cm^{-1} , was im Durchschnitt 52 cm^{-1} bedeutet; die OH-Banden werden allerdings wegen der höheren Konzentration an Flüssigkeitseinschlüssen stärker von einem breiten „Wasserberg“ überlagert. Bei 93 K (**Abb. 22f**) treten vier Banden bei 3648 , 3622 , 3598 und 3582 cm^{-1} mit Halbwertsbreiten von 17 - 64 cm^{-1} und einem Mittelwert von 37 cm^{-1} auf. Wie zu erkennen ist, ist eine klare Zuordnung der Bandenlagen bei 298 K zu der bei 93 K nicht möglich.

Abb. 23



Zusammenfassend läßt sich über diese Mischkristallreihe anhand der Befunde der 93 K -Spektren aussagen, daß die Spektrenkomplexität gegenüber denen der Endglieder Almandin und Pyrop nicht zufällig erhöht oder erniedrigt ist, sondern mit bis zu vier Banden zwischen der von Pyrop (2) und der von Almandin (8) liegt. Die Bandenanzahl zeigt aber keinen signifikanten quantitativen Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung in der Art, daß man z.B. aussagen kann, daß die Bandenanzahl mit steigendem Mg-Gehalt abnimmt. Bei einigen der Proben ist die

erwartete Verschiebung der Banden zu höheren Energien mit abnehmender Temperatur zu

beobachten, wobei der Verschiebungsbetrag nicht für alle Banden gleich ist. Auch die Lagen der auftretenden Banden ist je nach chemischer Zusammensetzung nicht willkürlich, sondern es lassen sich Häufungen bei bestimmten Wellenzahlen beobachten.

3.2.2.2. Pyrop-Spessartin

Bei 298 K zeigt sich bei dem Kristall aus der Probe **PF114 (Py₈₀Sp₂₀)** ein Fünf-Banden-Spektrum (**Abb. 24e**), was von drei sehr breiten Banden überlagert ist, die von molekularem Wasser aus Flüssigkeitseinschlüssen stammen. Die OH-Banden liegen sehr eng beieinander (3673, 3650, 3623, 3591 und 3558 cm^{-1}), wobei die Halbwertsbreiten zwischen 24 und 62 cm^{-1} bei einem Mittelwert von 41 cm^{-1} betragen.

Beim Abkühlen auf 93 K treten Banden bei 3681, 3650, 3619, 3587 und 3546 cm^{-1} auf (**Abb. 24f**). Die Halbwertsbreiten liegen zwischen 40 und 91 cm^{-1} mit einem Durchschnittswert von 53 cm^{-1} . Der Vergleich zu der Raumtemperaturmessung zeigt zwar für die energiereichste Bande erwartungsgemäß eine Verschiebung zu höheren Energien, nicht aber für die anderen Banden, die keine Verschiebung oder eine Verschiebung zu geringeren Energien aufweisen.

Der Kristall aus der Probe **PF121 (Py₆₀Sp₄₀)** zeigt bei 298 K ein Zwei-Banden-Spektrum (**Abb. 25e**), welches jedoch extrem stark von einem „Wasserberg“, bestehend aus zwei Banden, überlagert wird. Daher sind die Lagen der strukturell bedingten OH-Banden nur sehr ungenau anzugeben, sie betragen 3622 und 3576 cm^{-1} mit Halbwertsbreiten von 74 und 121 cm^{-1} .

Durch Abkühlen auf 93 K läßt sich sowohl die Auflösung erhöhen, als auch der Einfluß des störenden „Wasserberges“ herabsetzen, so daß fünf OH-Banden bei 3689, 3661, 3633, 3612 und 3574 cm^{-1} erkennbar sind (**Abb. 25f**). Die Halbwertsbreiten variieren zwischen 29 und 59 cm^{-1} mit einem mittleren Wert von 39 cm^{-1} .

Zusammenfassend läßt sich über diese Mischkristallreihe anhand der Befunde der 93 K-Spektren aussagen, daß die Spektrenkomplexität gegenüber denen der Endglieder Spessartin und Pyrop nicht zufällig erhöht oder erniedrigt ist, sondern mit bis zu fünf Banden zwischen der von Pyrop (2) und der von Spessartin (5) liegt. Die Bandenanzahl zeigt aber keinen signifikanten quantitativen Zusammenhang zur Mischkristallzusammensetzung in der Art, daß man z.B. aussagen kann, daß die Bandenanzahl mit steigendem Mg-Gehalt abnimmt. Die erwartete Verschiebung der Banden zu höheren Energien mit abnehmender Temperatur ist wegen der zum Teil schlechten Qualität der Proben nicht eindeutig zu beobachten bzw. die Verschiebung erfolgt z.T. in die entgegengesetzte Richtung. Auch die Lagen der auftretenden Banden sind je nach chemischer Zusammensetzung nicht willkürlich (**Abb. 26**).

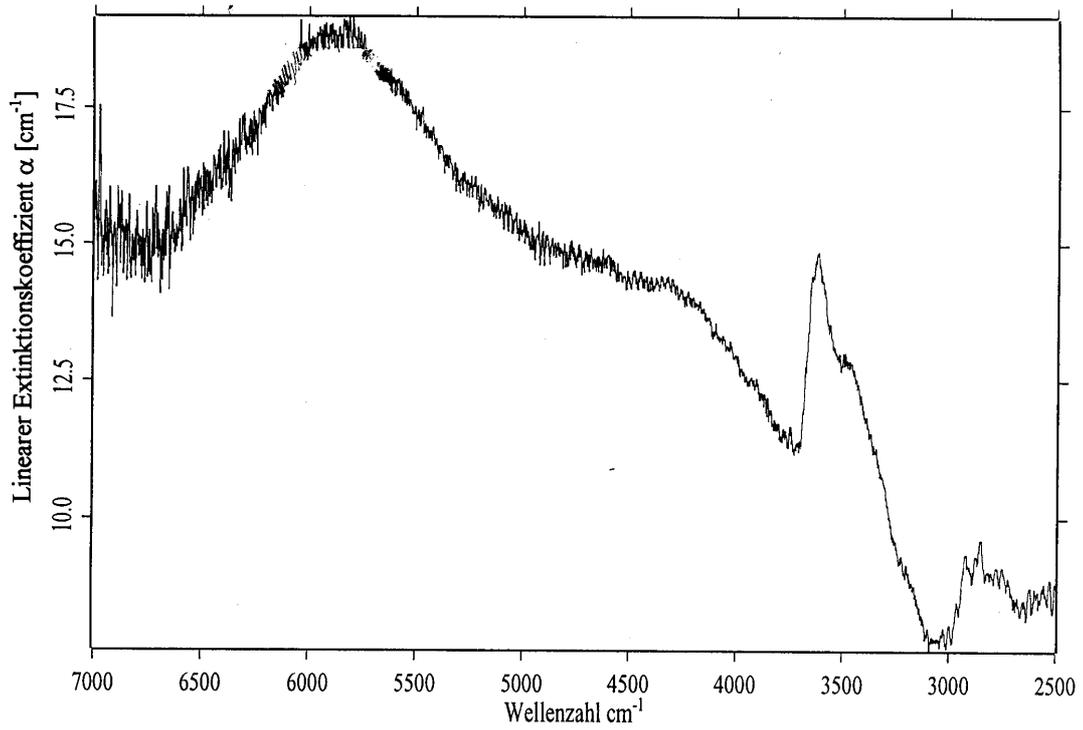
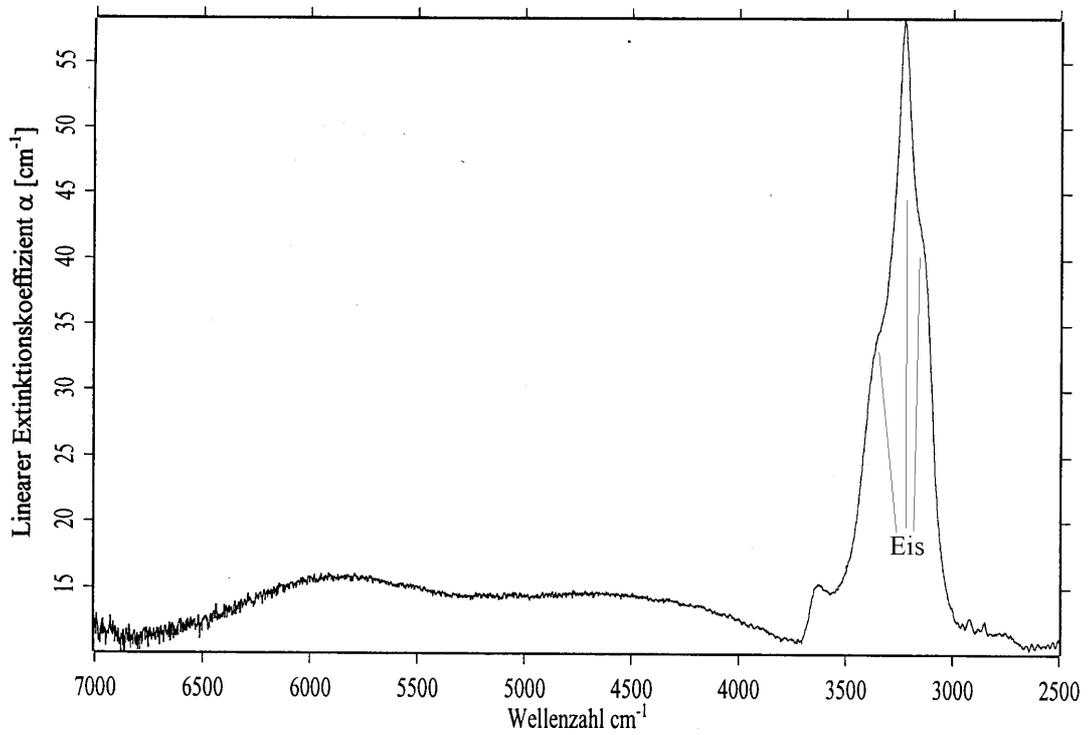
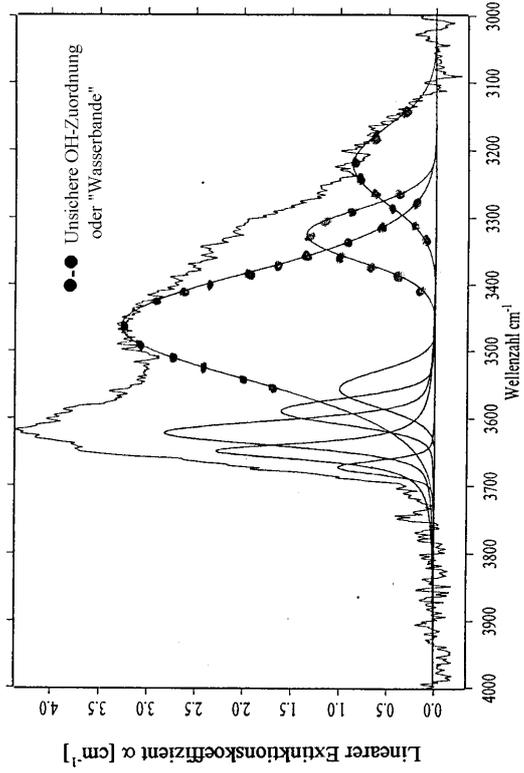


Abb. 24
IR-Spektren von PF114 ($\text{Py}_{80}\text{Sp}_{20}$)

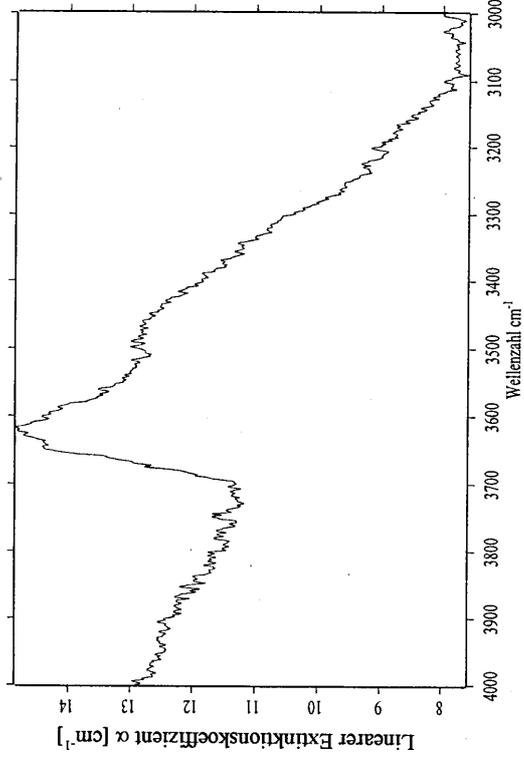
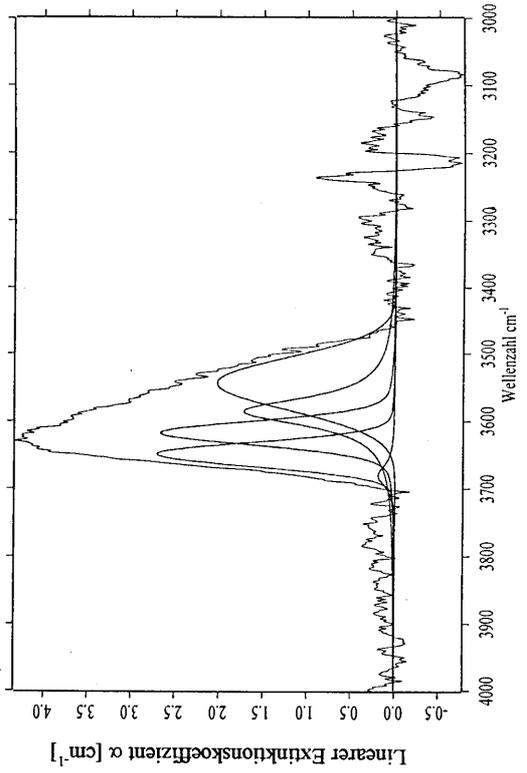
- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K





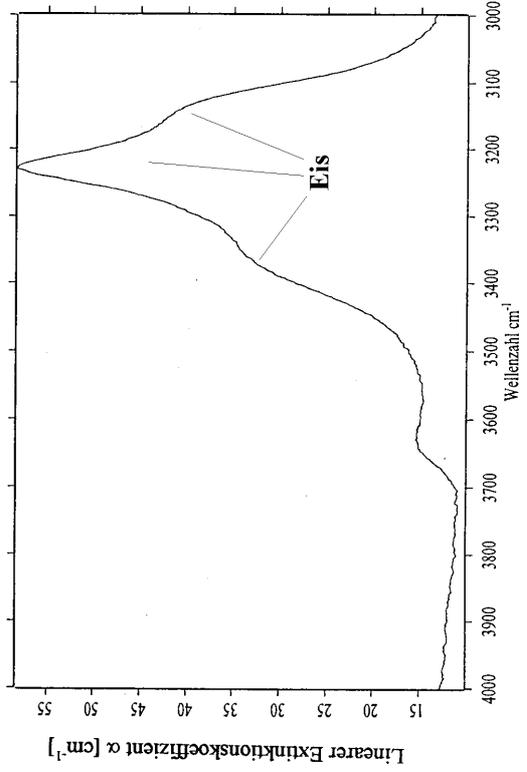
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K

(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K

d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K



Forts. Abb. 24

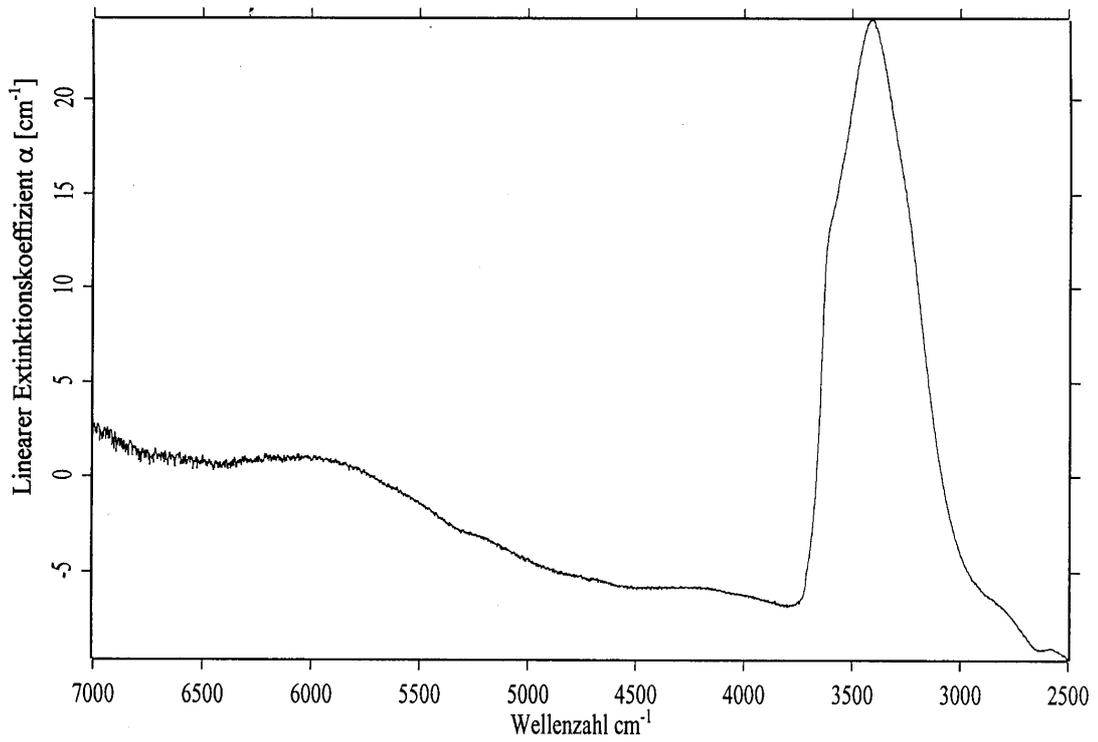
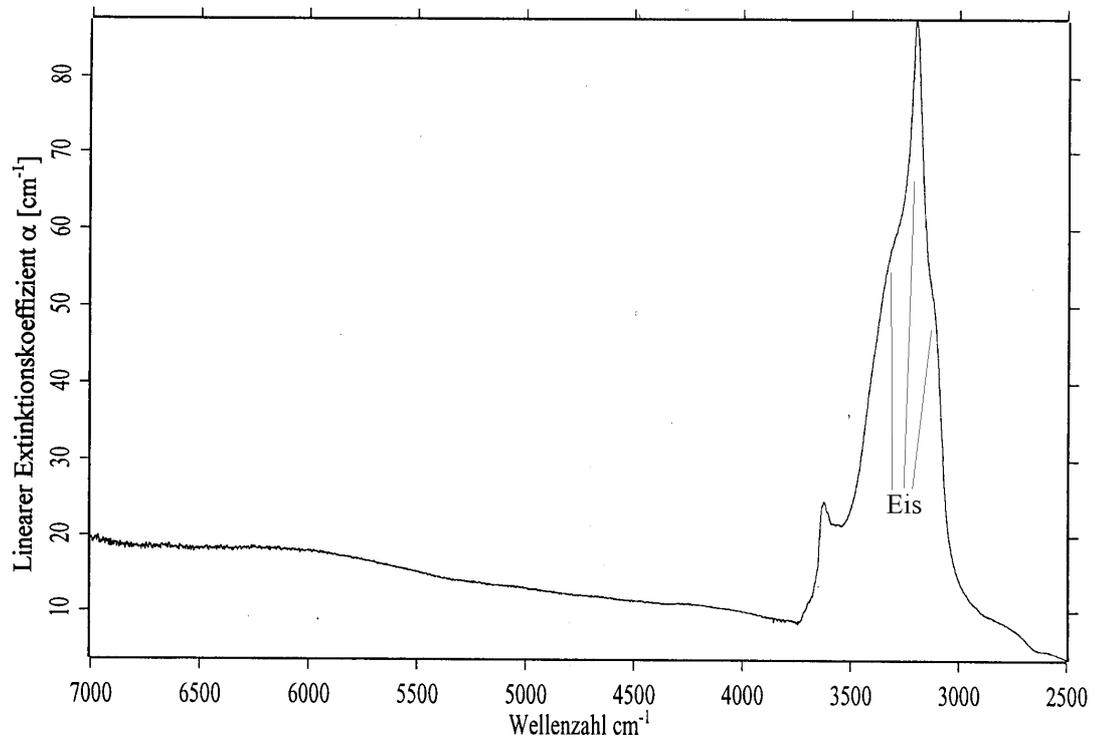
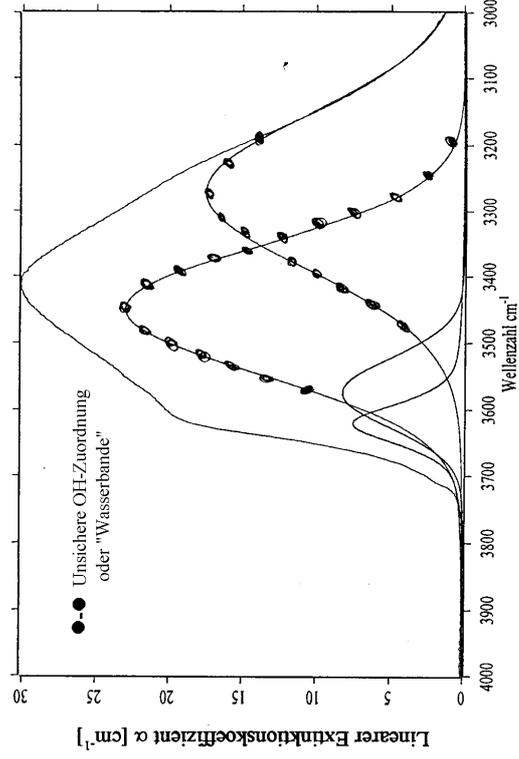


Abb. 25
IR-Spektren von PF121 ($\text{Py}_{60}\text{Sp}_{40}$)

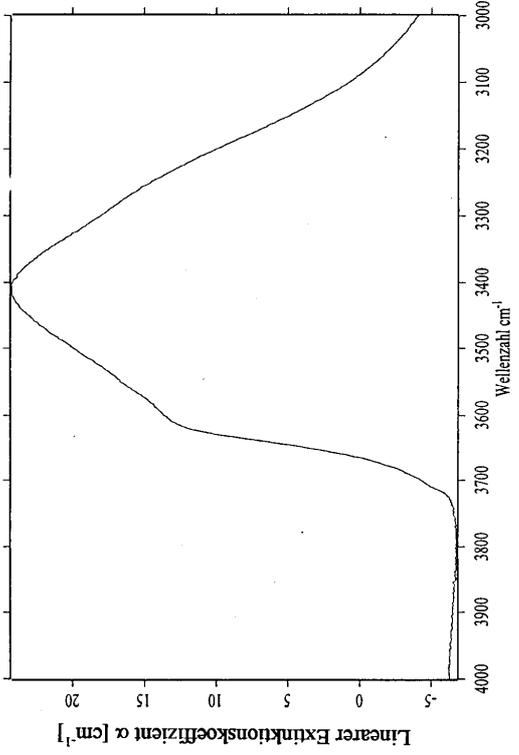
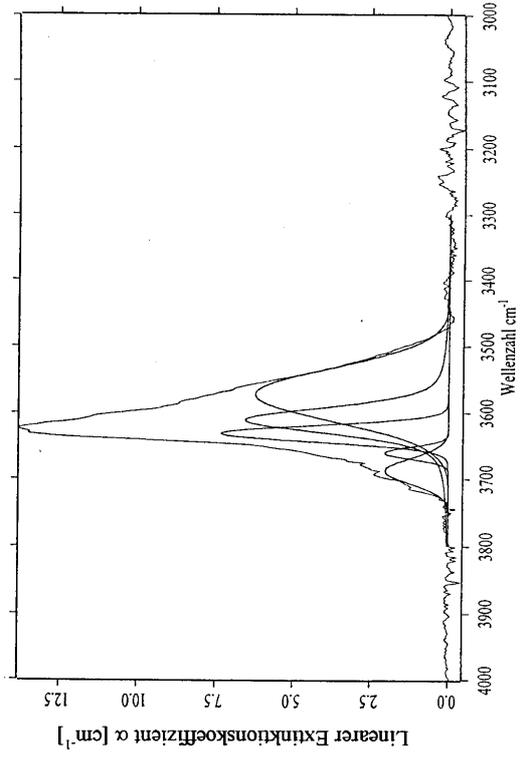
- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K





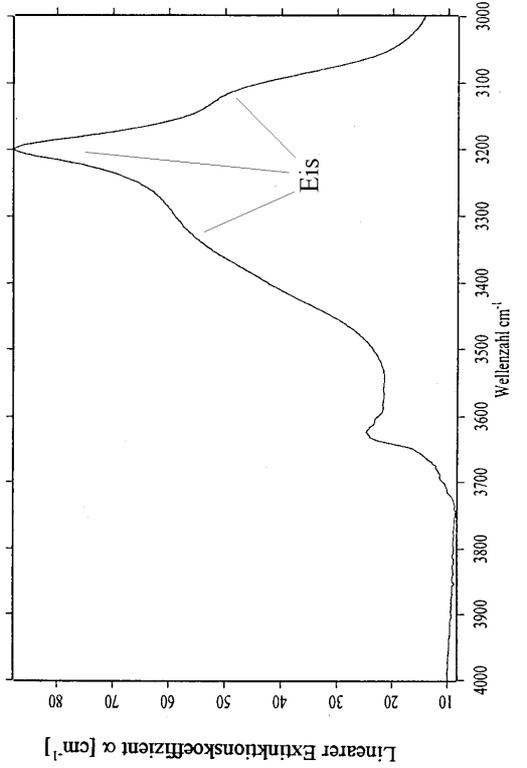
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K

(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K

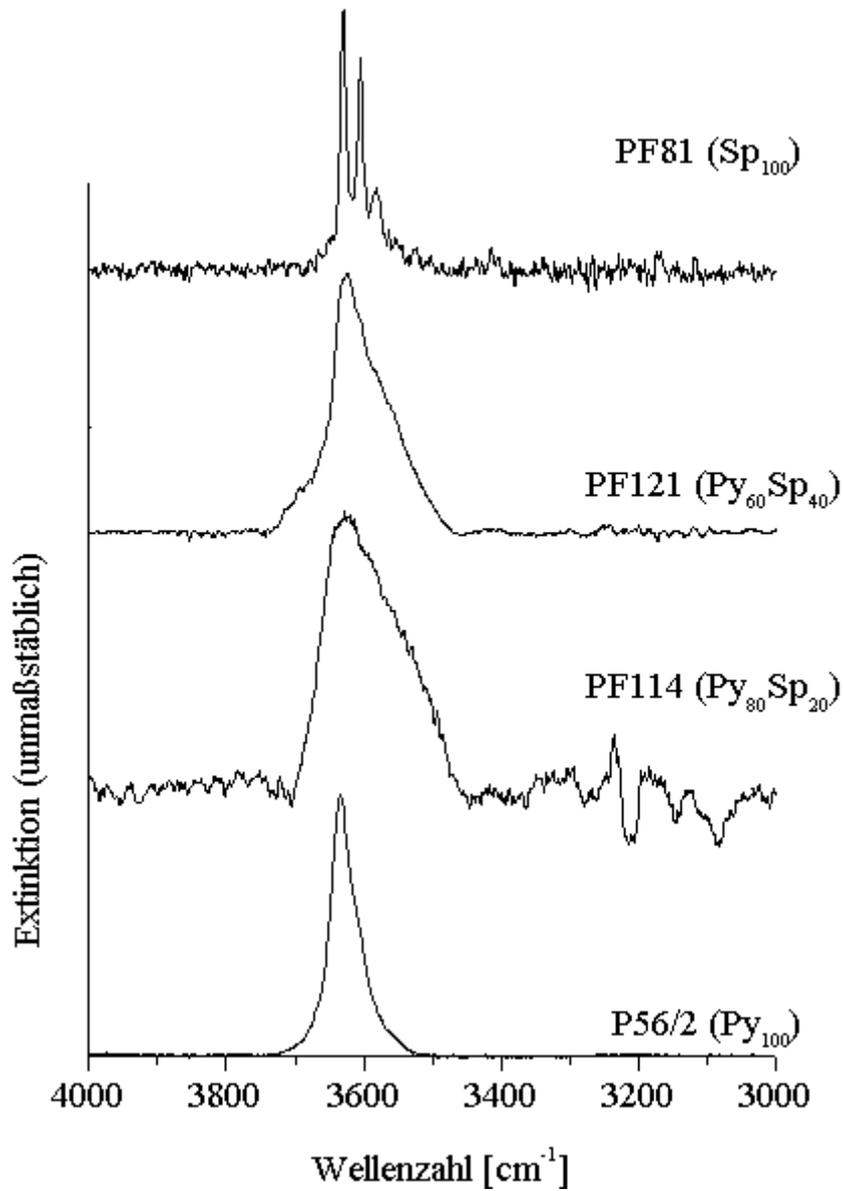
d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K



Fortz. Abb. 25

Abb. 26

Schematische Übersicht der FTIR-Spektren der synthetischen binären Mischkristallreihe Pyrop-Spessartin bei 93 K (untergrundkorrigiert)



3.2.2.3. Almandin-Spessartin

Aus der almandin-reichen Probe **PF116** ($\text{Al}_{80}\text{Sp}_{20}$) wurden zwei Kristalle untersucht. Kristall A zeigt in dem Spektrum bei 298 K (**Abb. 27e**) ein von einem starken „Wasserberg“, repräsentiert durch zwei sehr breite Banden, überlagertes OH-Spektrum. Sicher lassen sich daher nur drei Banden bei 3642, 3605 und 3558 cm^{-1} identifizieren. Ihre Halbwertsbreiten variieren zwischen 59 und 86 cm^{-1} mit einem mittleren Wert von 68 cm^{-1} .

Beim Abkühlen auf 93 K (**Abb. 27f**) sind fünf relativ scharfe Banden zu erkennen, die man OH-Gruppen zuordnen kann. Sie liegen bei 3658, 3639, 3617, 3606 und 3594 cm^{-1} mit Halbwertsbreiten zwischen 11 und 18 cm^{-1} , was einem mittleren Wert von 14 cm^{-1} entspricht. Überraschenderweise werden diese Banden jedoch weiterhin von zwei sehr breiten Absorptionsbanden bei 3584 und 3492 cm^{-1} mit einer durchschnittlichen Halbwertsbreite von 105 cm^{-1} überlagert, die in ihrer Lage gegenüber den beiden, die bei Raumtemperatur auftreten und molekularem H_2O zugeordnet wurden, zu höheren Energien verschoben sind. Aufgrund dieses Befundes ist die alleinige Zuordnung dieser breiten Banden zu den OH-Valenz- und -deformationsschwingungen von molekularem, flüssigen Wassers nicht ganz haltbar. Auf der anderen Seite ist aufgrund der sehr großen Halbwertsbreiten eine Zuordnung zu strukturell in den Granat eingebauten OH-Gruppen ebenfalls fragwürdig, es sei denn, daß diese breiten Banden nicht weiter auflösbare Überlagerungen mehrerer schmaler OH-Banden sind. In dem Fall tritt natürlich die Frage auf, warum sich diese hypothetischen Banden nicht weiter auflösen lassen.

Kristall B zeigte in seinem Spektrum eine bessere Qualität. Bei Raumtemperatur treten nur zwei OH-Banden bei 3611 und 3590 cm^{-1} auf (**Abb. 28e**). Ihre Halbwertsbreiten betragen 26 und 34 cm^{-1} .

Bei 93 K (**Abb. 28f**) sind jedoch sieben Banden erkennbar, bei 3650, 3618, 3608, 3593, 3569, 3490 und eine extrem schwache Bande bei 3439 cm^{-1} , wobei letztere aufgrund ihrer Energiearmut in ihrer Zuordnung zu strukturell gebundenen OH problematisch ist. Während die meisten Banden Halbwertsbreiten von 12-14 cm^{-1} aufweisen, zeigen die Banden bei 3569 und 3490 cm^{-1} Halbwertsbreiten von 84 und 68 cm^{-1} , wozu prinzipiell ähnlich Überlegungen anzustellen wären wie bei Kristall A. Zusätzlich fällt auf, daß sich die Existenz der drei energieärmsten Banden unter Berücksichtigung des Raumtemperaturspektrums nicht durch eine verbesserte Auflösung erklären lassen, sondern schlagartig im Spektrum erscheinen.

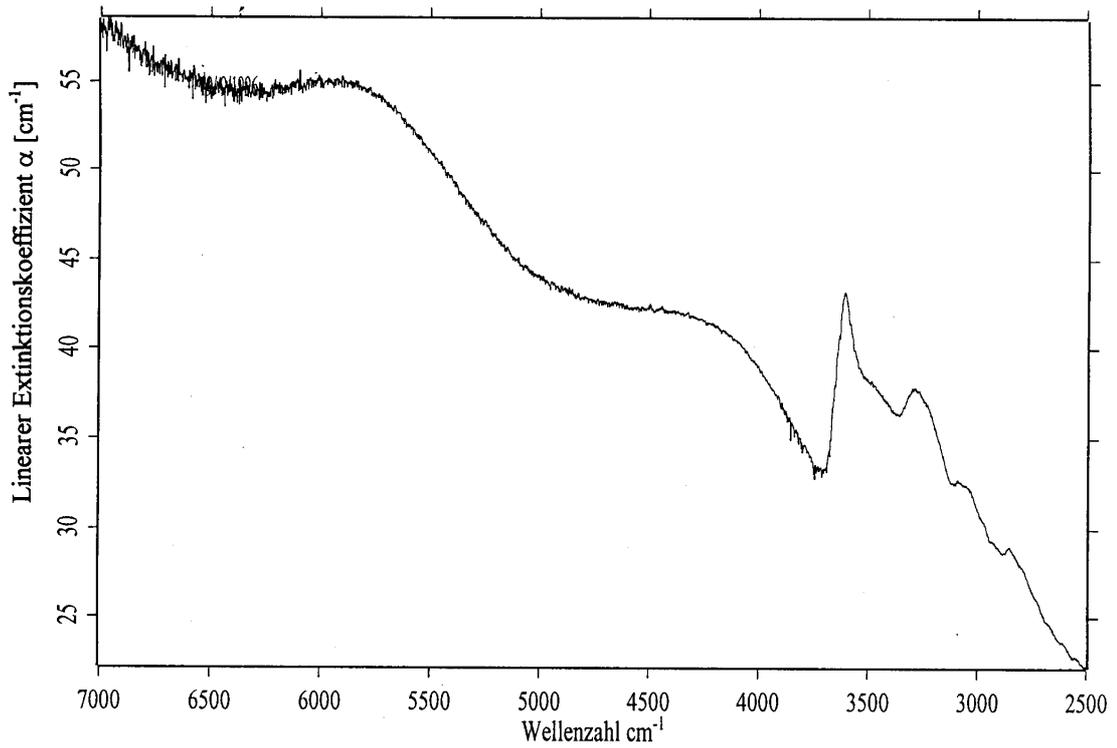
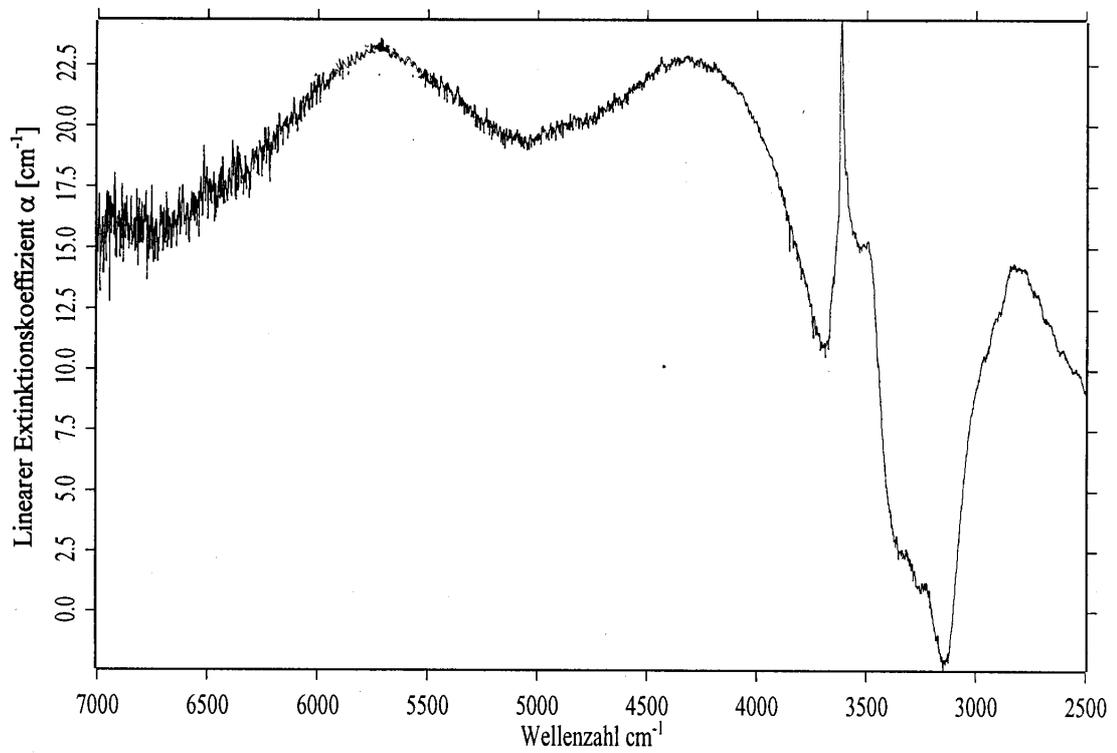
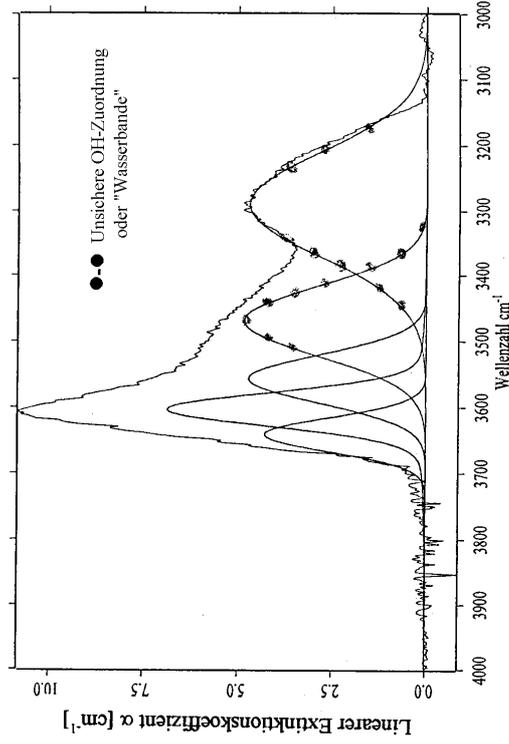


Abb. 27

IR-Spektren von PF116a ($\text{Al}_{80}\text{Sp}_{20}$)

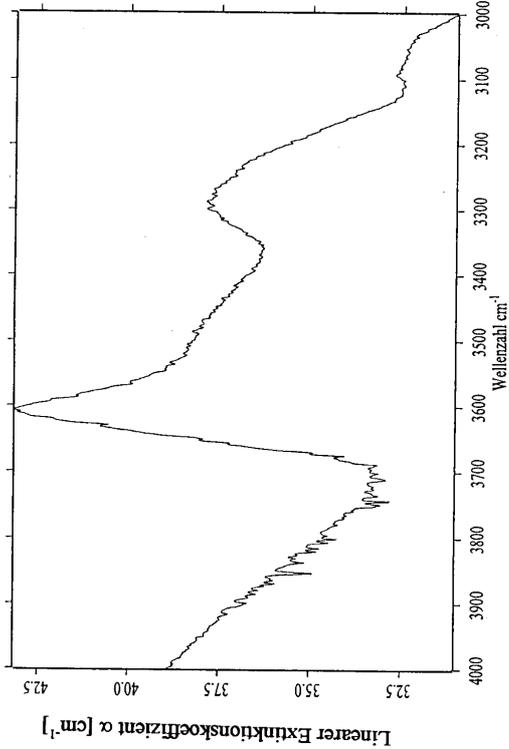
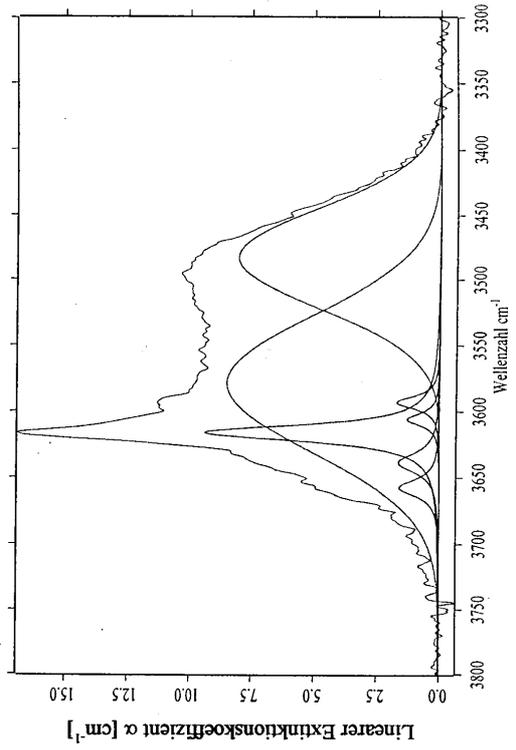
- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K





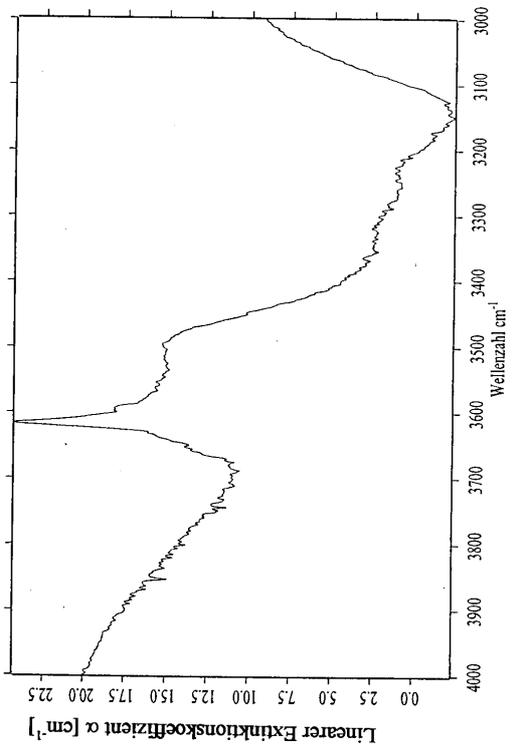
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298K

(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K

d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K



Fort. Abb. 27

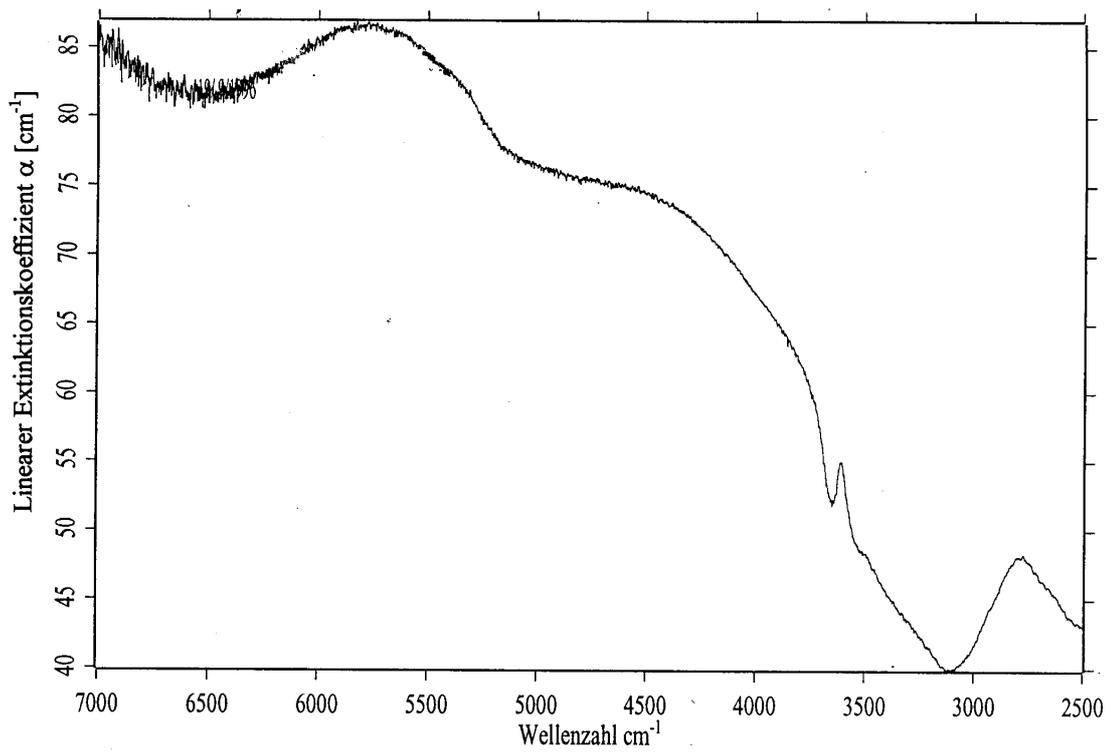
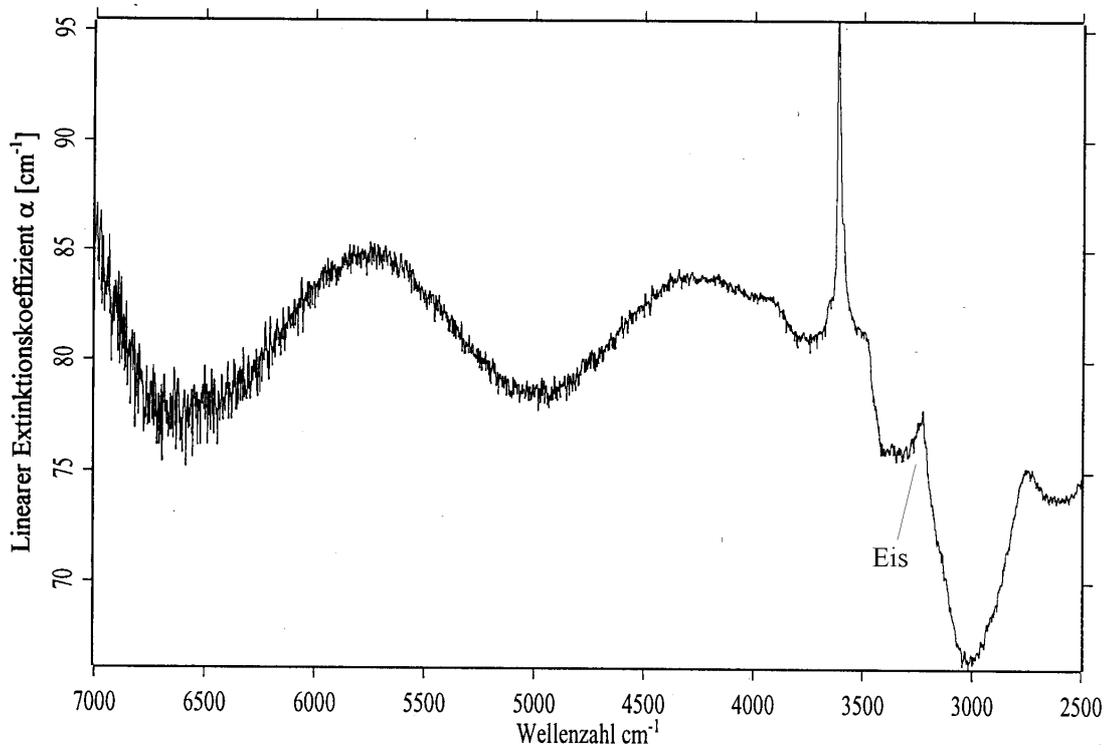
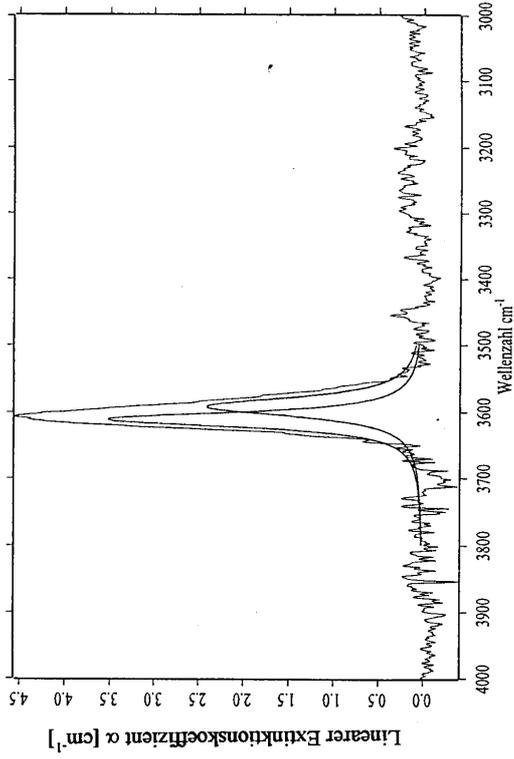


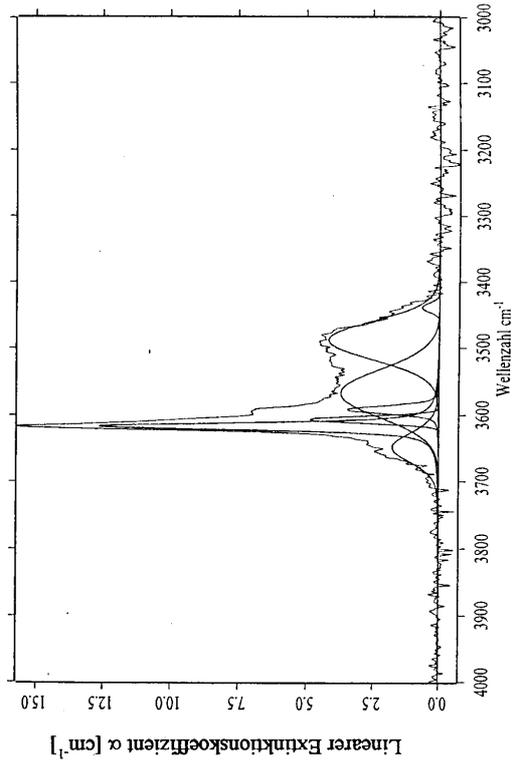
Abb. 28
IR-Spektren von PF116b ($\text{Al}_{80}\text{Sp}_{20}$)

- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K

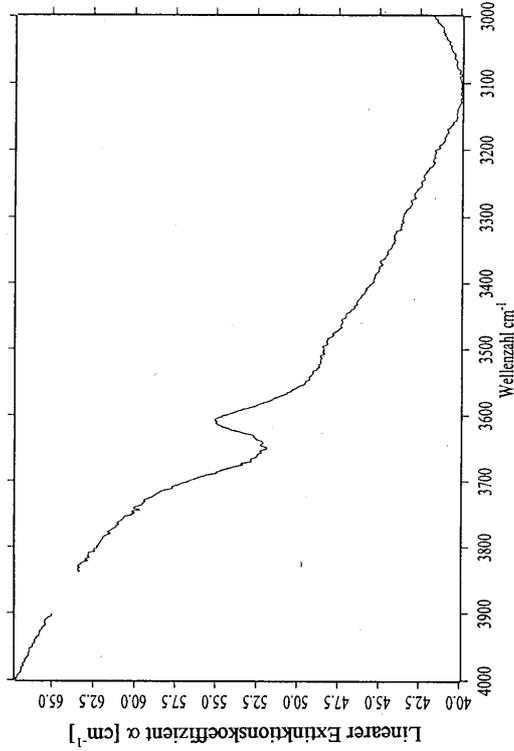




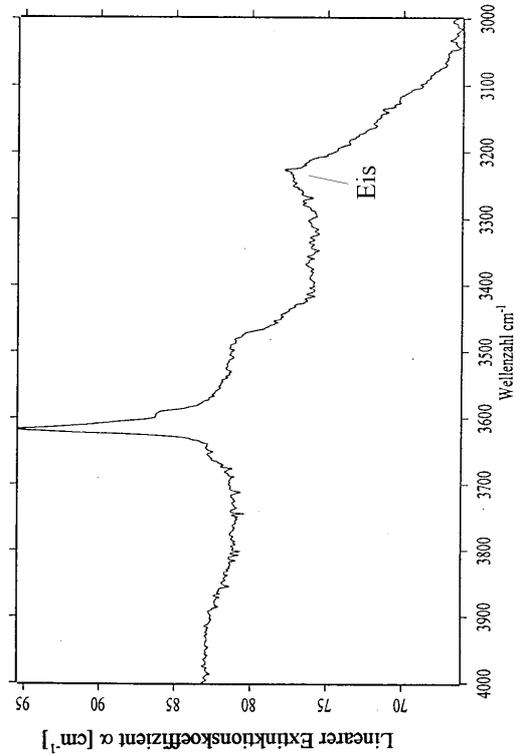
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K



(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K



d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K

Forts. Abb. 28

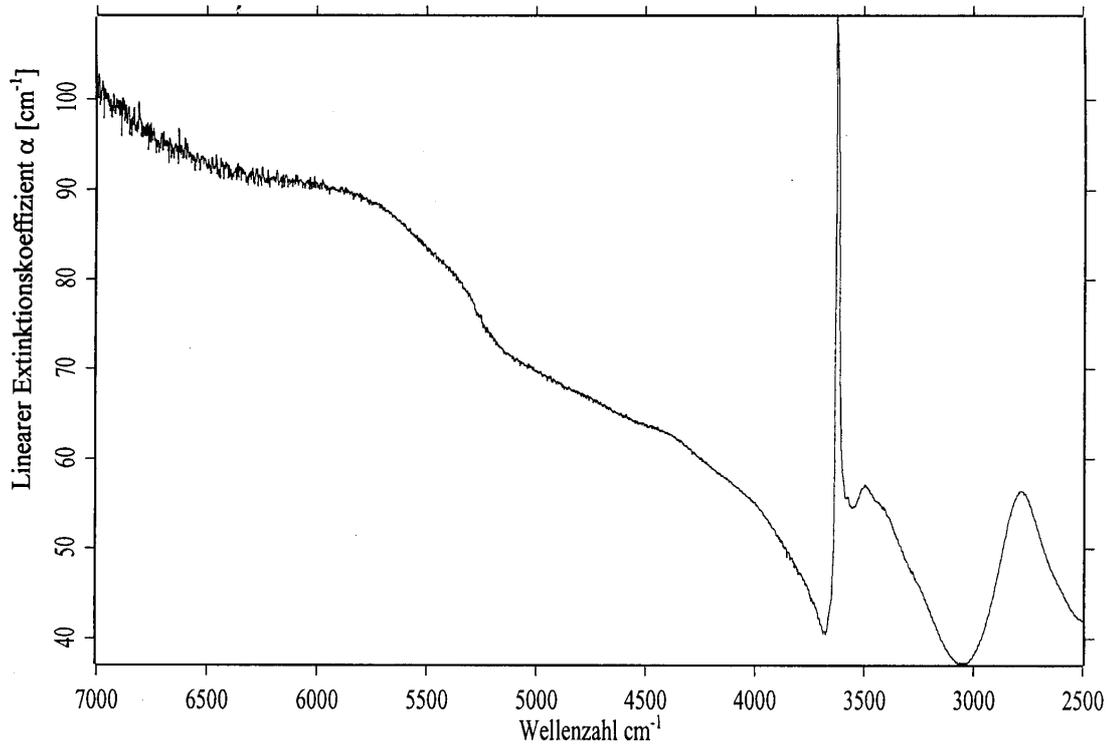
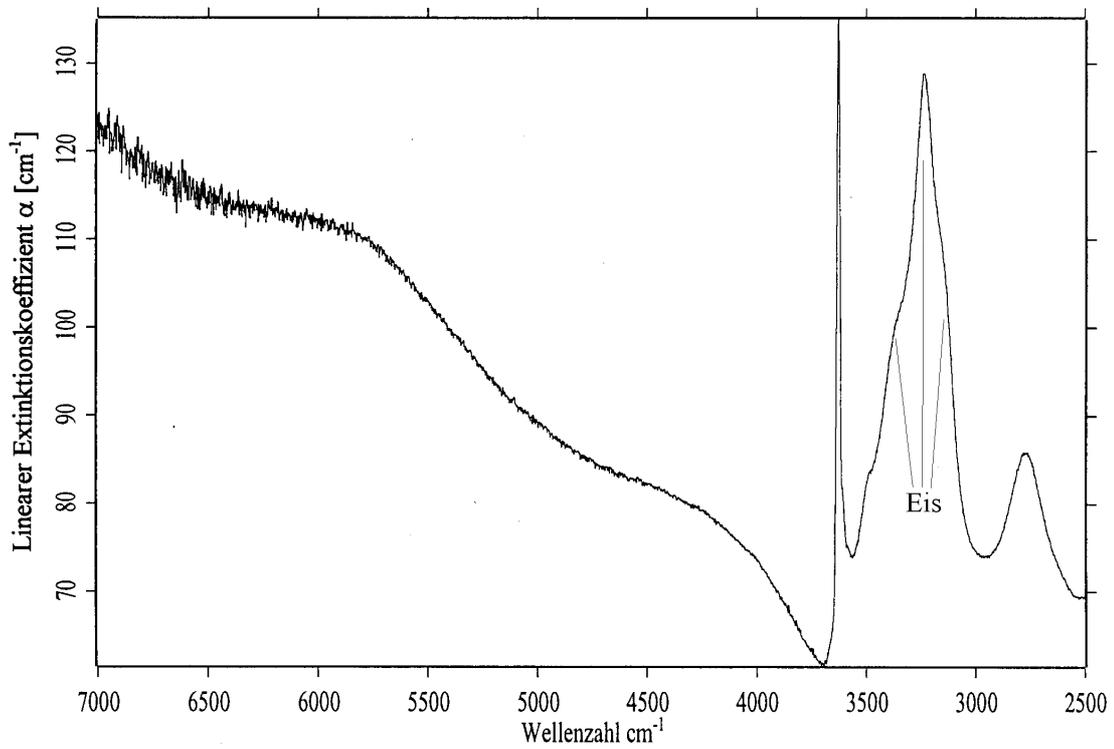
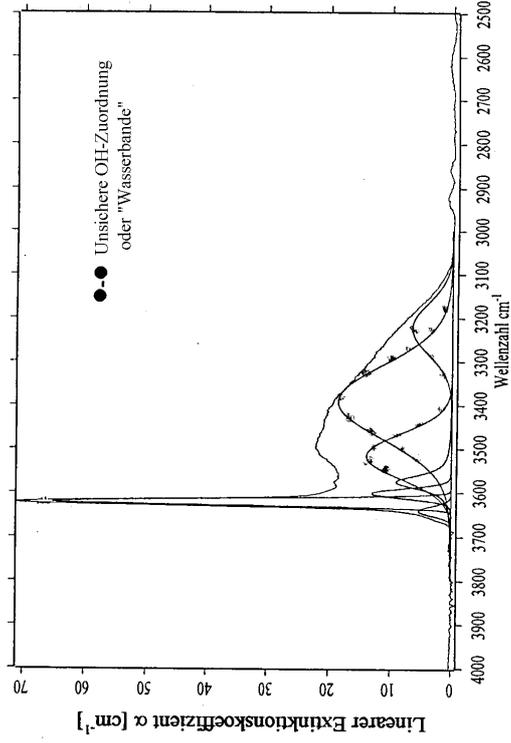


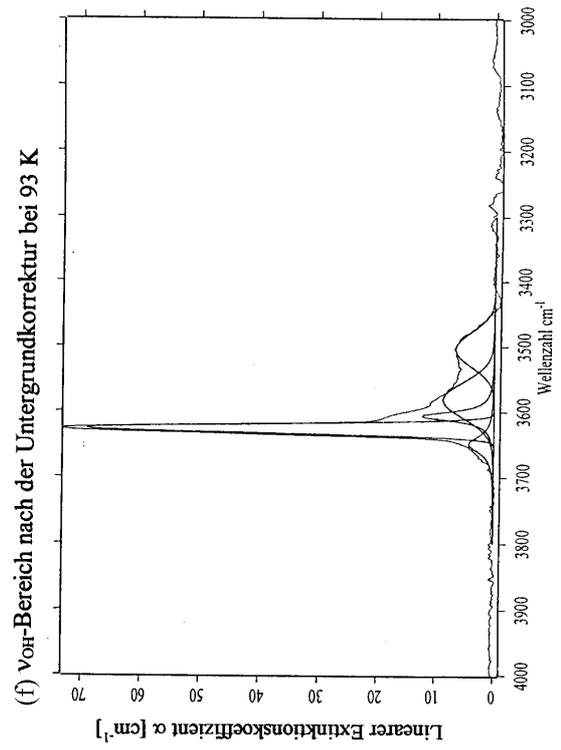
Abb. 29
IR-Spektren von PF123 ($\text{Al}_{60}\text{Sp}_{40}$)

- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K

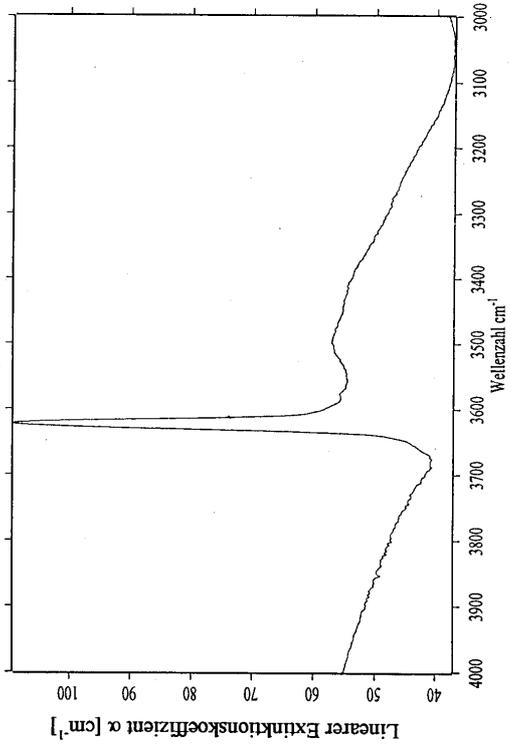




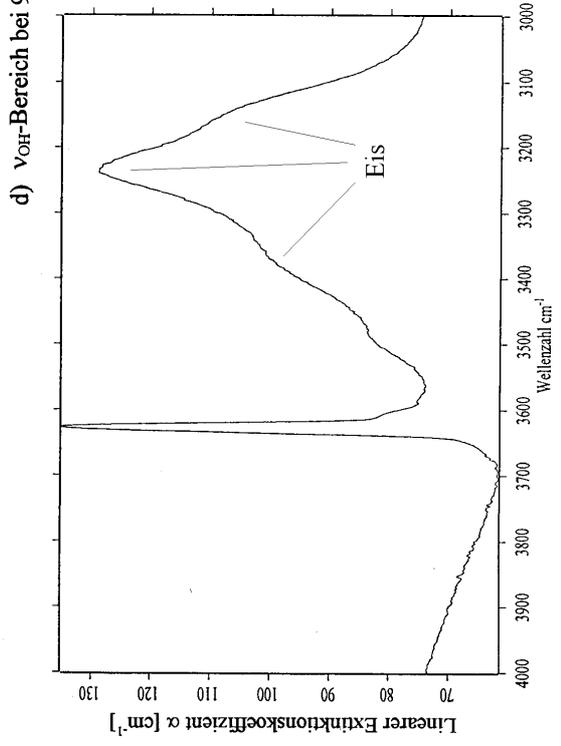
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K



(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



(c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K



(d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K

Forts. Abb. 29

Auch bei den Untersuchungen des Kristalls der Probe **PF123** ($\text{Al}_{60}\text{Sp}_{40}$) treten ähnliche Besonderheiten auf. Es wurden bei 298 K (**Abb. 29e**) vier Banden bei 3643, 3623, 3603 und 3576 cm^{-1} festgestellt, die von zwei, molekularem Wasser zugeordneten Banden überlagert werden. Eine sehr breite, bei ca. 3510 cm^{-1} auftretende Bande ist in ihrer Zuordnung unsicher. Die Halbwertsbreiten der OH-Banden liegt zwischen 16 und 38 cm^{-1} bei einem Mittelwert von 26 cm^{-1} .

Beim Abkühlen auf 93 K (**Abb.29f**) lassen sich fünf OH-Banden identifizieren. Sie liegen bei 3652, 3628, 3607, 3589 und 3503 cm^{-1} . Während die drei hochenergetischen Banden Halbwertsbreiten von 15-30 cm^{-1} aufweisen, zeigen die beiden energieärmeren deutlich erhöhte Halbwertsbreiten von durchschnittlich 63 cm^{-1} .

Abb. 30

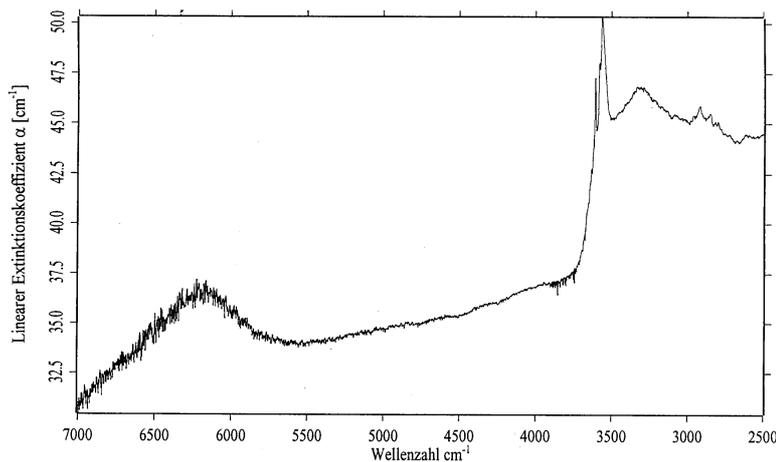
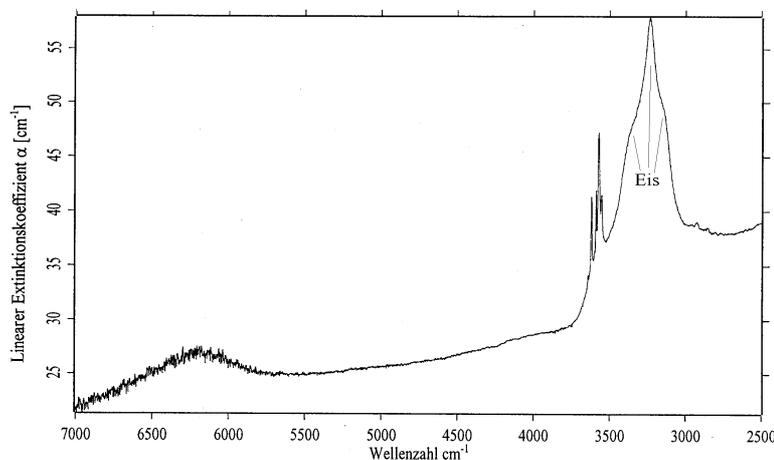


Abb. 14
IR-Spektren von PF108 (An_{100})

- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K



Zusammenfassend läßt sich über diese Mischkristallreihe anhand der Befunde der 93 K-Spektren (**Abb. 30**) aussagen, daß die Spektrenkomplexität gegenüber denen der Endglieder Spessartin und Pyrop nicht zufällig erhöht oder erniedrigt ist, sondern mit vier bis sieben Banden zwischen der von Almandin (8) und der von Spessartin (5) liegt. Die Bandenanzahl zeigt einen geringfügig signifikanten quantitativen Zusammenhang zur Mischkristallzusammen-

setzung in der Art, daß die Bandenanzahl mit steigendem Mn-Gehalt abnimmt. Die erwartete Verschiebung der Banden zu höheren Energien mit abnehmender Temperatur ist wegen der zum Teil schlechten Qualität der Proben nicht eindeutig zu beobachten. Es treten einige niederenergetische Banden mit abweichend hohen Halbwertsbreiten auf, die auch bei tiefen Temperaturen keine weiteren Aufspaltungen zeigen, sich aber wie OH-Banden zu höheren Energien verschieben. Auch die Lagen der auftretenden Banden ist je nach chemischer Zusammensetzung nicht willkürlich.

3.2.2.4. Pyrop-Andradit

Aus der Probe **PF130** ($\text{Py}_{80}\text{An}_{20}$) wurden zwei Kristalle gemessen.

Kristall A zeigt bei Raumtemperatur (**Abb. 31e**) ein von einem sehr starken „Wasserberg“ gestörtes OH-Spektrum. Unter Zuhilfenahme der Spektren des reinen Andradits und des reinen Pyrops ließen sich vier OH-Banden bei 3661, 3633, 3595 und 3536 cm^{-1} identifizieren, deren Halbwertsbreiten zwischen 50 und 80 cm^{-1} bei einem durchschnittlichen Wert von 66 cm^{-1} betragen.

Beim Abkühlen auf 93 K (**Abb. 31f**) zeigt sich eine geringfügig verbesserte Auflösung der OH-Banden. Ihre Zahl erhöht sich auf fünf, die bei 3659, 3637, 3611, 3570 und 3533 cm^{-1} liegen. Die Halbwertsbreiten variieren zwischen 19-57 cm^{-1} , was einem durchschnittlichen Wert von 39 cm^{-1} entspricht. Ansatzweise läßt sich erkennen, daß eine Bande mit abnehmender Temperatur zu höheren Energien, die anderen zu etwas niedrigeren Energien verschoben werden.

Das Raumtemperaturspektrum von Kristall B zeigt ebenfalls die bei Kristall A auftretende starke Störung durch einen breiten „Absorptionsberg“ des molekularen Wassers (**Abb. 32e**). Es lassen sich sicher nur drei OH-Banden sicher bei 3666, 3639 und 3612 cm^{-1} identifizieren. Eine auftretende vierte Bande bei ca. 3570 cm^{-1} ist aufgrund ihrer sehr großen Halbwertsbreite von fast 200 cm^{-1} nicht eindeutig strukturell bedingten OH-Gruppen zuzuordnen. Die Halbwertsbreite der OH-Banden liegt im Mittel bei 59 cm^{-1} .

Das Tieftemperaturspektrum (**Abb. 32f**) zeigt ebenfalls nur eine geringfügig verbesserte Auflösung. Identifiziert wurden fünf Banden bei 3663, 3640, 3619, 3588 und 3534 cm^{-1} mit Halbwertsbreiten zwischen 30 und 61 cm^{-1} bei einem mittleren Wert von 45 cm^{-1} .

Wie bei allen anderen bisher untersuchten Proben liegt die Bandenzahl bei diesen Mischkristalle unter Berücksichtigung der Tieftemperaturspektren mit einem Wert von 5 zwischen der von Pyrop (2) und der von Andradit (8). Die erwartete Verschiebung der Banden zu höheren Energien mit abnehmender Temperatur ist wegen der schlechten Qualität der Proben nicht eindeutig zu beobachten. Die Lagen der auftretenden Banden ist je nach chemischer Zusammensetzung nicht willkürlich (**Abb.33**).

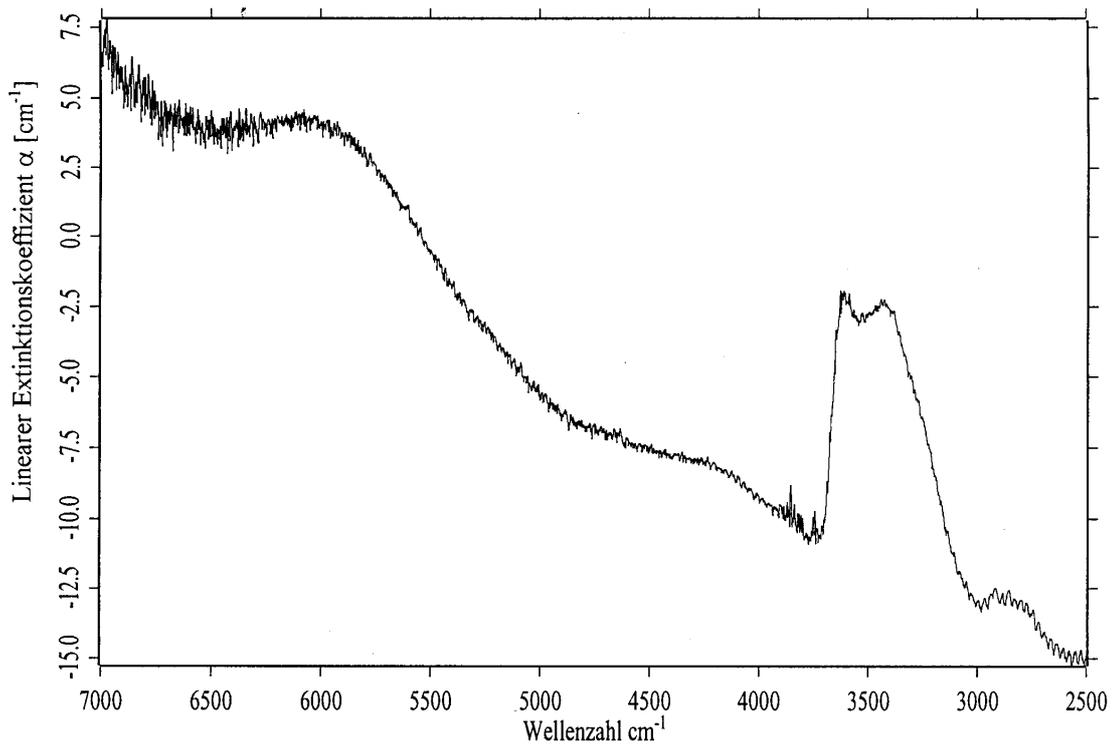
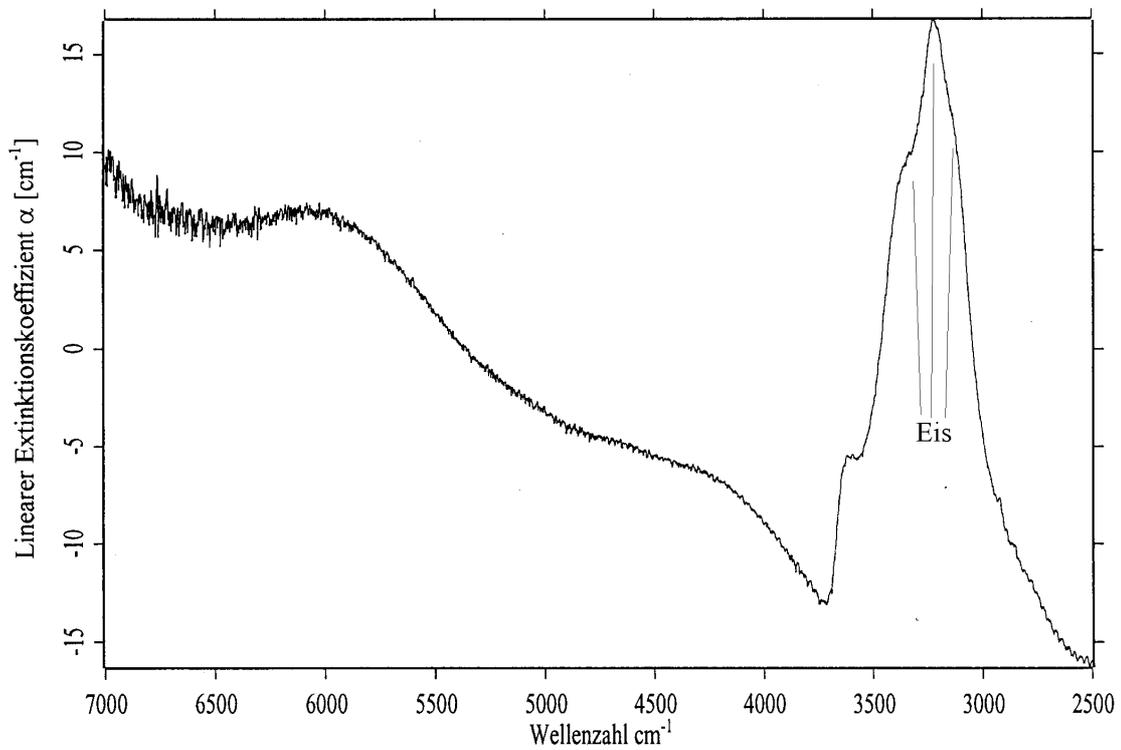
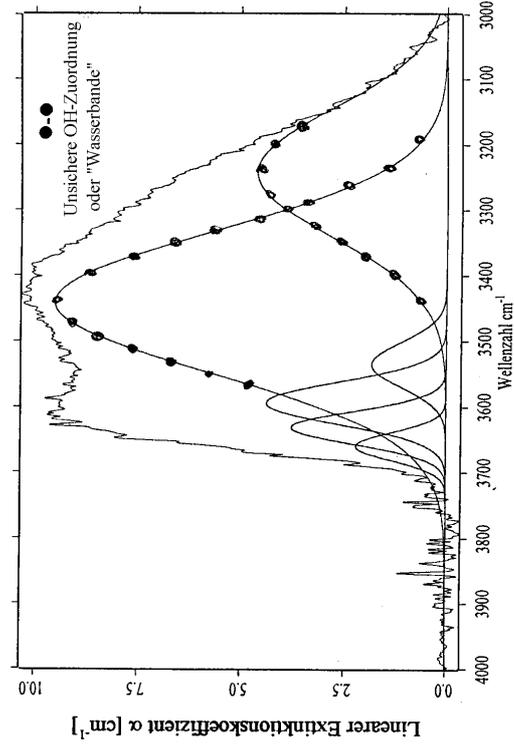


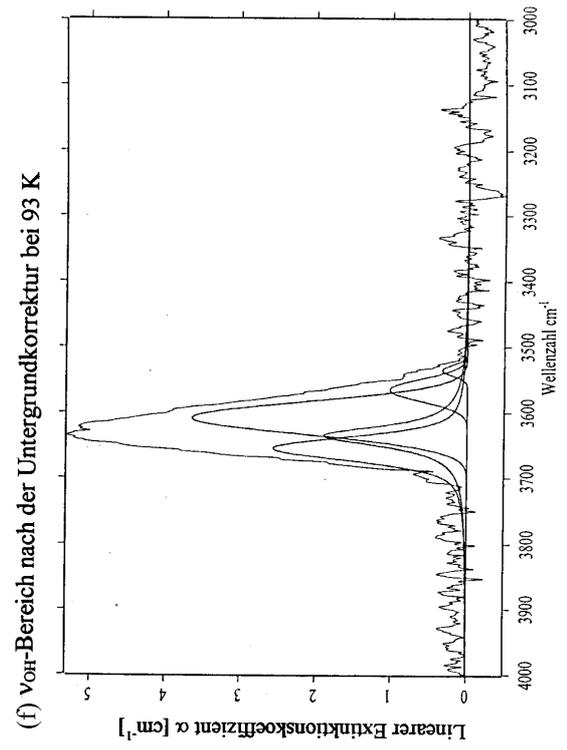
Abb. 31
IR-Spektren von PF130a ($\text{Py}_{80}\text{An}_{20}$)

- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K

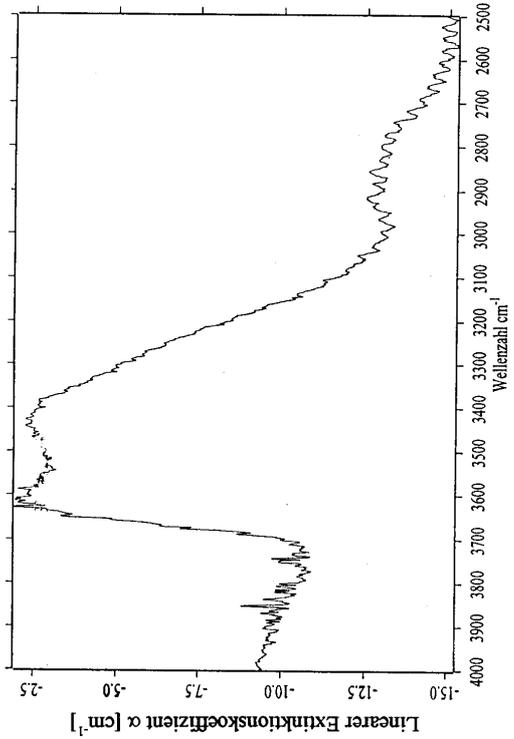




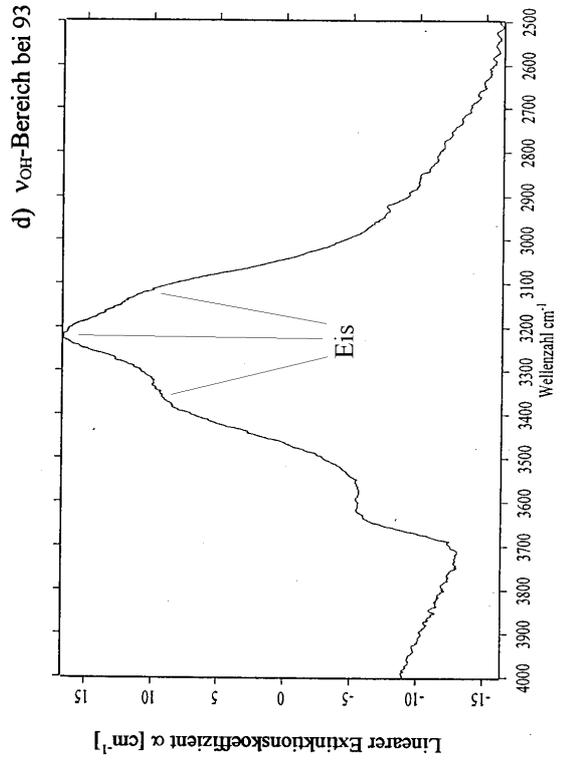
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K



(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



(c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K



(d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K

Fort. Abb. 31

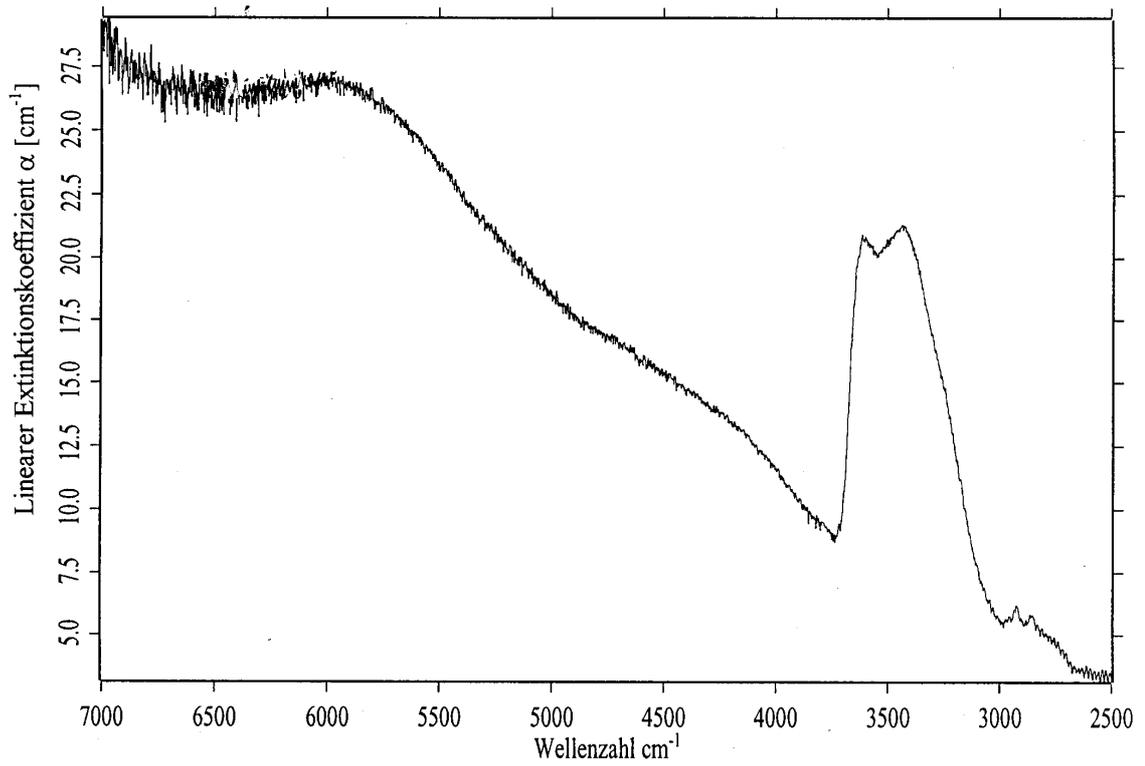
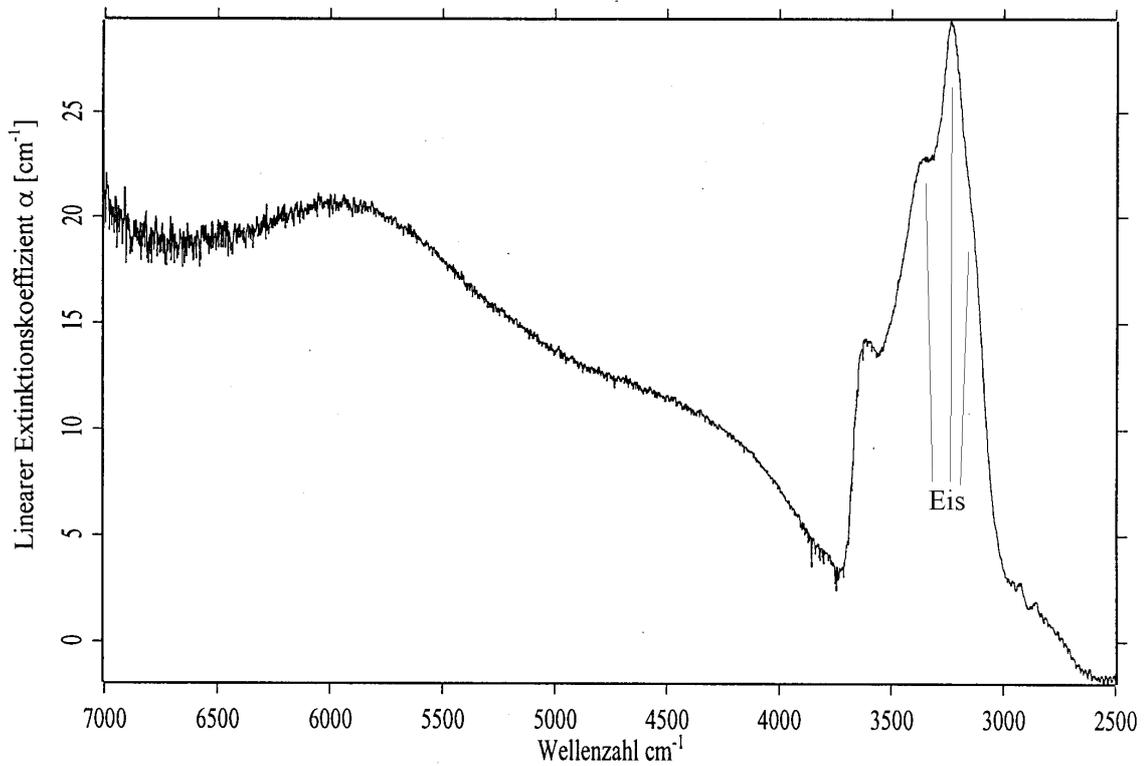
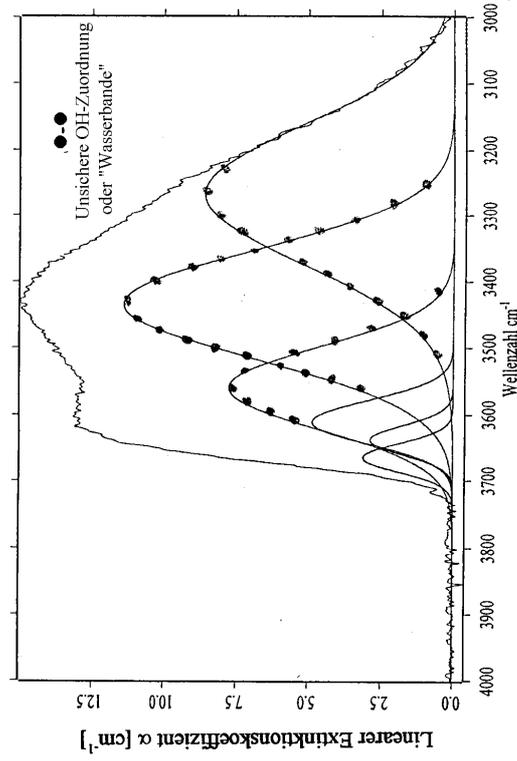


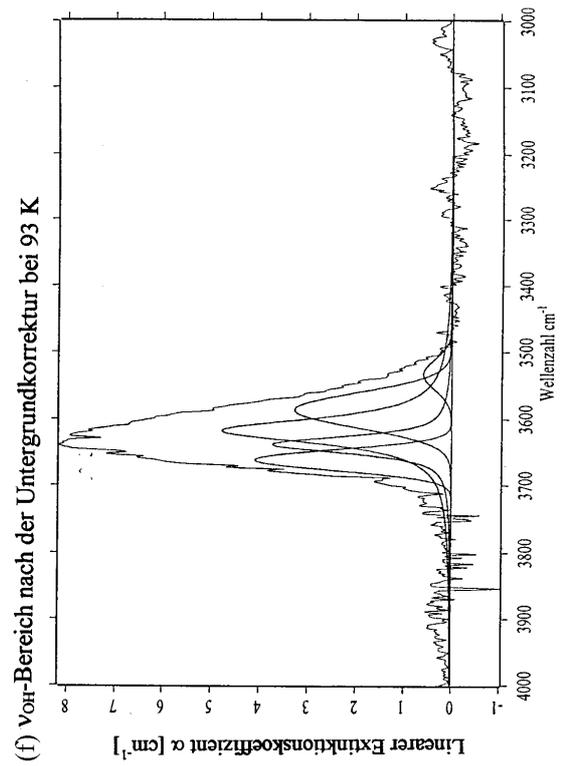
Abb. 32
IR-Spektren von PF130b ($\text{Py}_{80}\text{An}_{20}$)

- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K

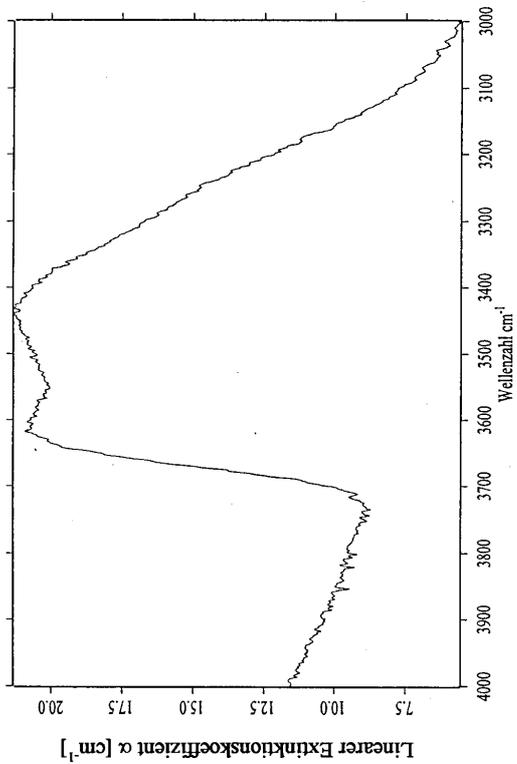




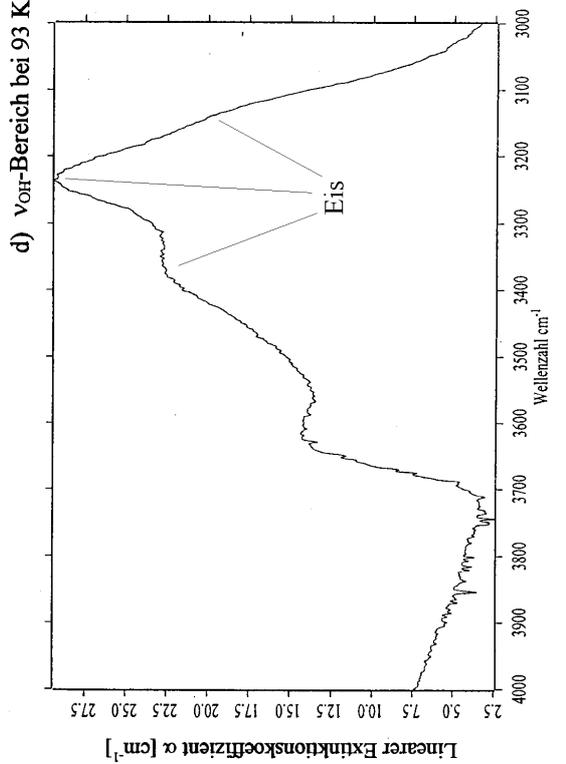
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298K



(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



(c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K

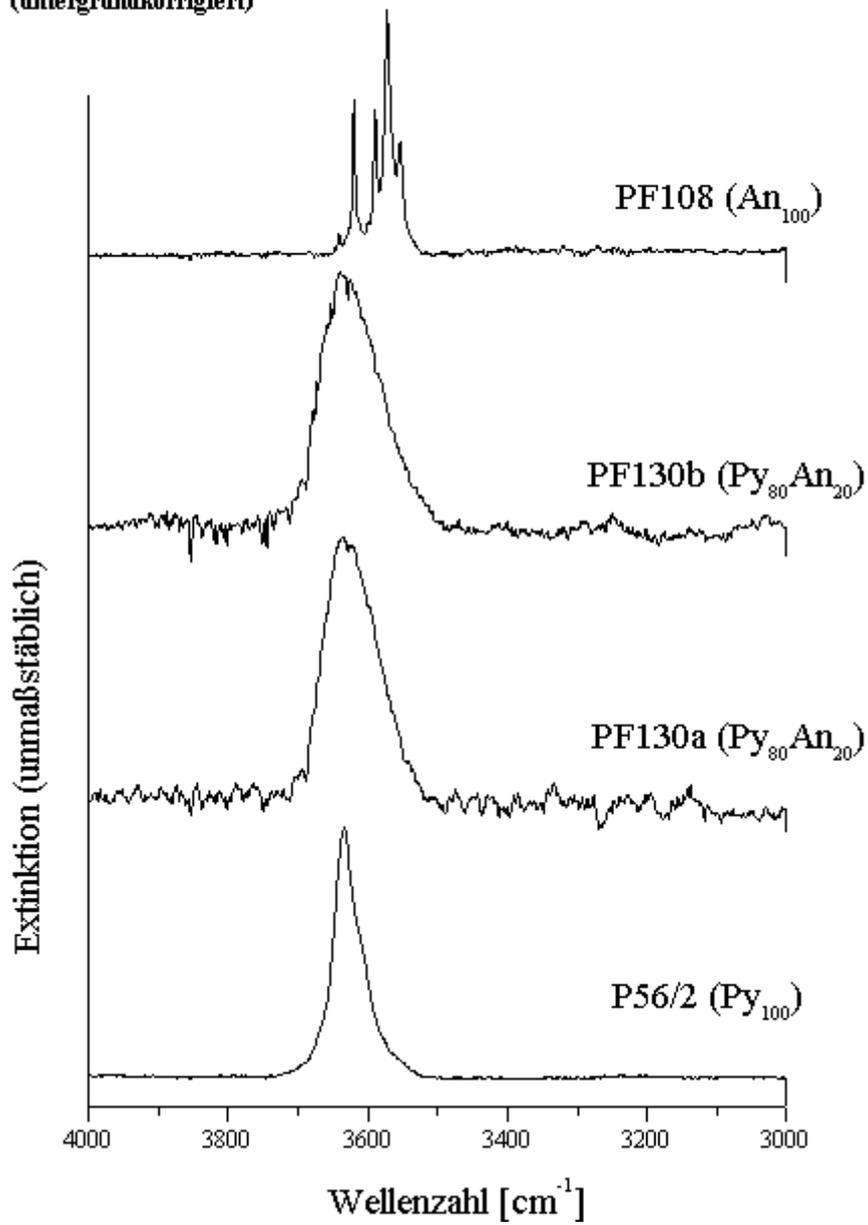


(d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K

Fort. Abb. 32

Abb. 33

Schematische Übersicht der FTIR-Spektren der synthetischen binären Mischkristallreihe Pyrop-Andradit bei 93 K (untergrundkorrigiert)



3.2.2.5. Almandin-Grossular

Für die Messung wurden aus der Probe **PF 115** ($\text{Al}_{80}\text{Gr}_{20}$) zwei Kristalle ausgesucht. Bei 298 K zeigt Kristall A gut aufgelöste OH-Banden, die nur geringfügig von einem „Wasserberg“ beeinflusst werden (**Abb. 34e**). Im Vergleich zu den doch komplizierten, bandenreichen Spektren der Endglieder Almandin (8) und Grossular (9) zeigen sich überraschenderweise nur zwei OH-Banden bei 3620 und 3591 cm^{-1} , die Halbwertsbreiten von 44 und 64 cm^{-1} aufweisen. Das Spektrum ähnelt damit sehr dem des Pyrops. Diese Halbwertsbreiten liegen in etwa in der Größenordnung des Almandins. Beim Abkühlen auf 93 K (**Abb. 34f**) liegen diese beiden Banden bei 3622 und 3593 cm^{-1} und sind damit schwach zu höheren Energien verschoben. Die Halbwertsbreiten weisen Werte von 23 und 27 cm^{-1} auf, die damit nahe am Durchschnittswert für Almandin liegen.

In den **Abb. 35e** und **35f** sind die Spektren für Kristall B dargestellt. Die Bandenanalyse liefert nahezu die gleichen Ergebnisse wie für Kristall A.

Die Spektren dieser Mischkristalle, sowie die der Endglieder sind in der vergleichenden **Abb. 36** dargestellt.

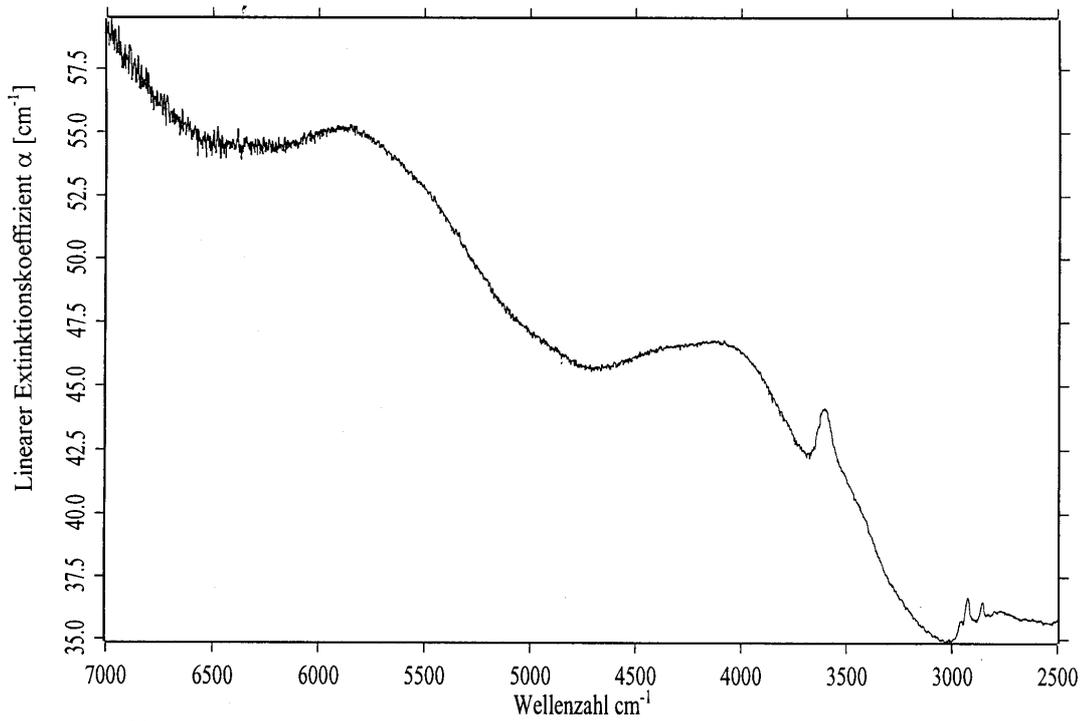
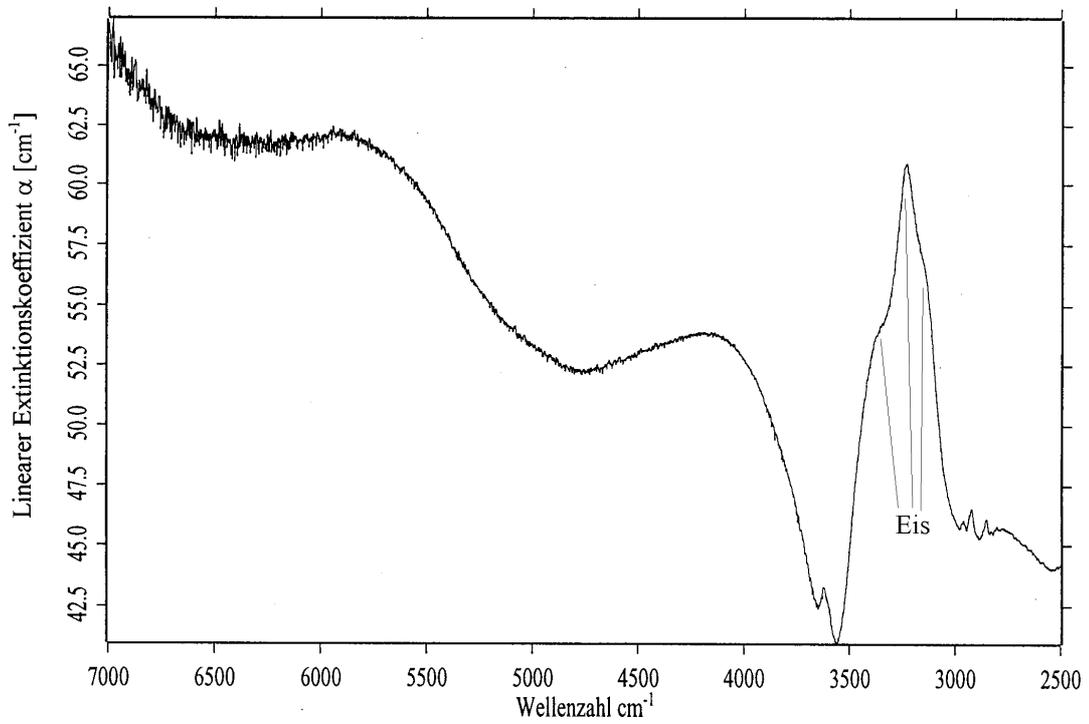
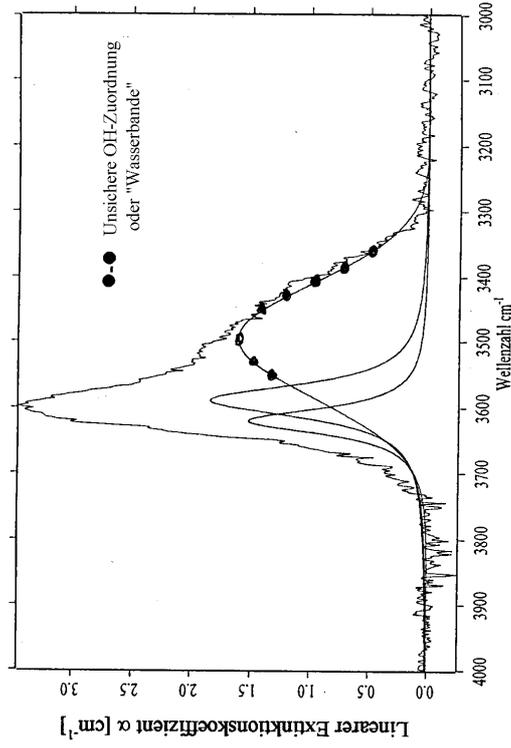


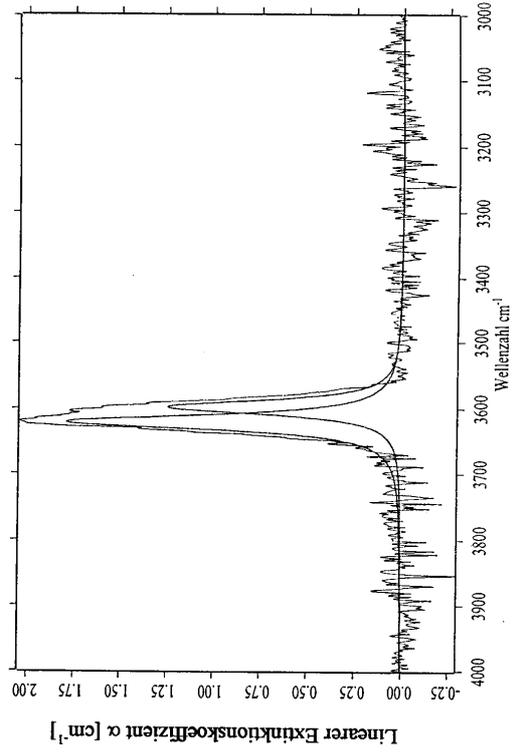
Abb. 34
IR-Spektren von PF115a ($\text{Al}_{80}\text{Gr}_{20}$)

- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K

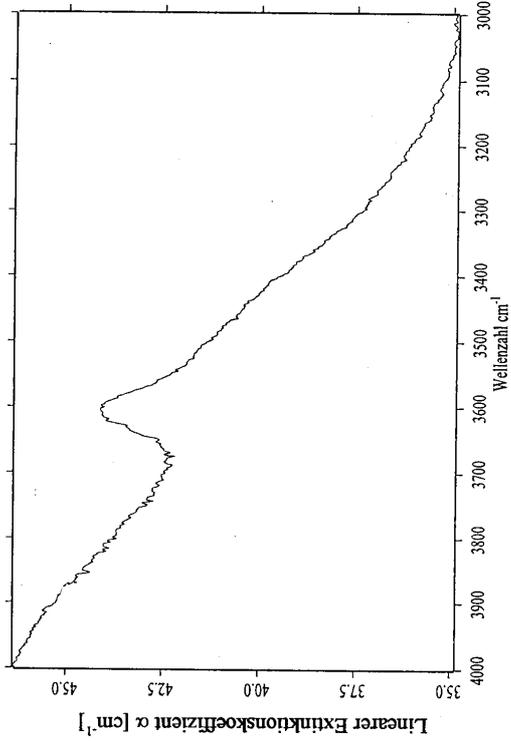




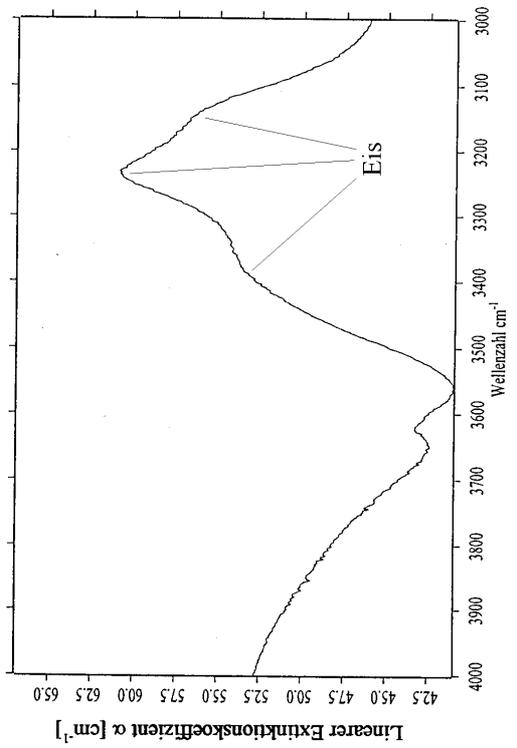
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K



(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



(c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K



(d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K

Fort. Abb. 34

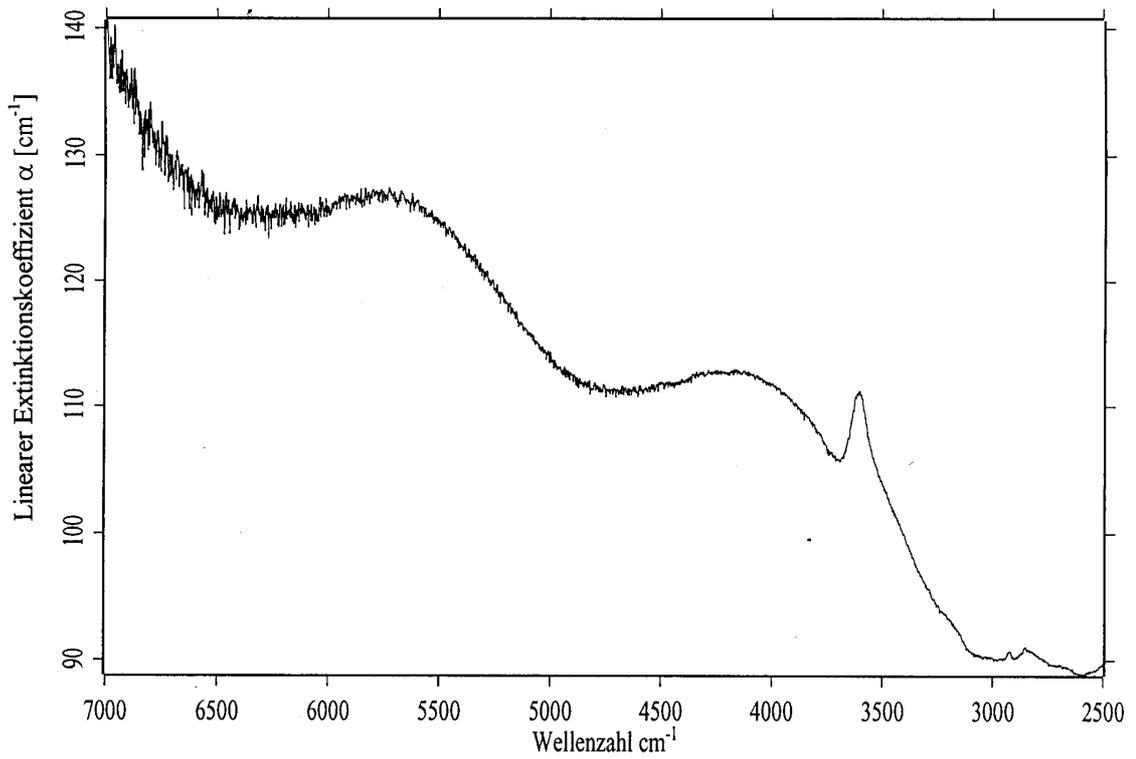
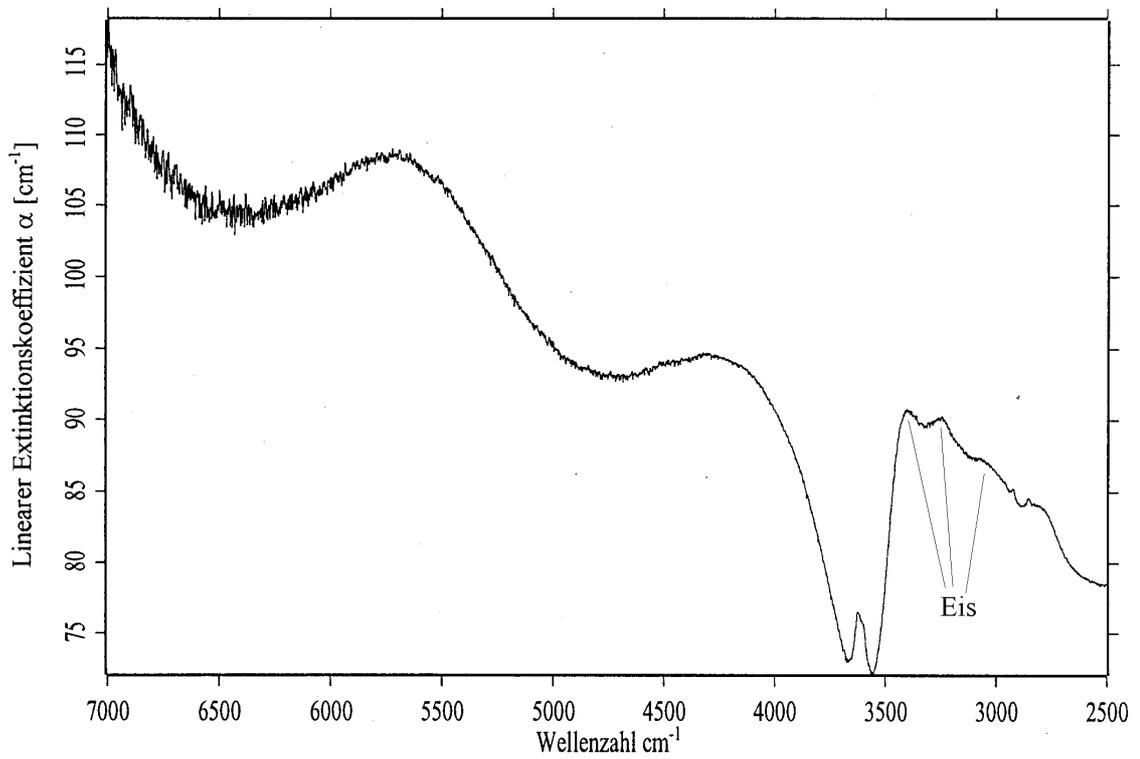
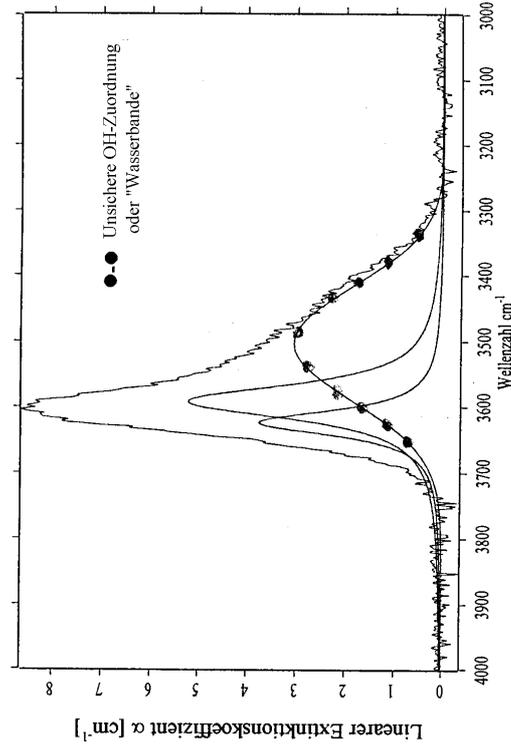


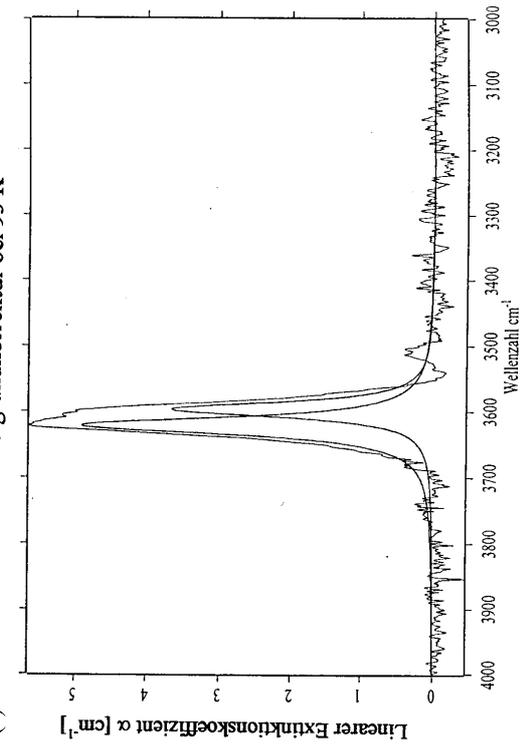
Abb. 35
IR-Spektren von PF115b ($\text{Al}_{80}\text{Gr}_{20}$)

- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K

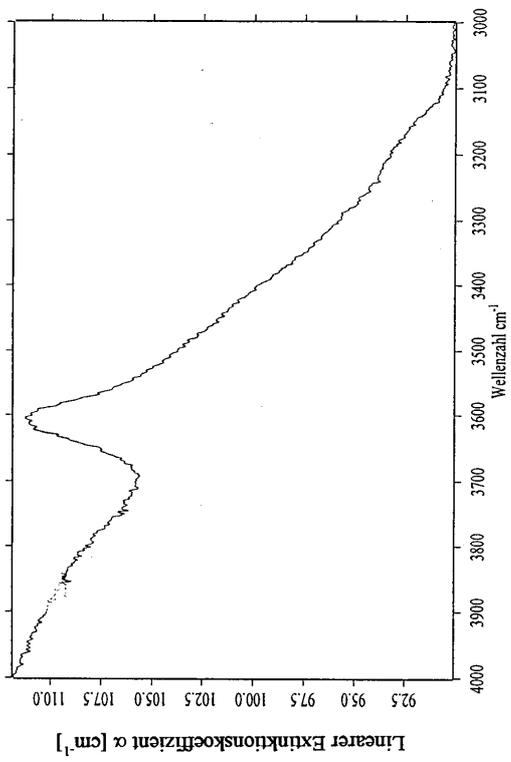




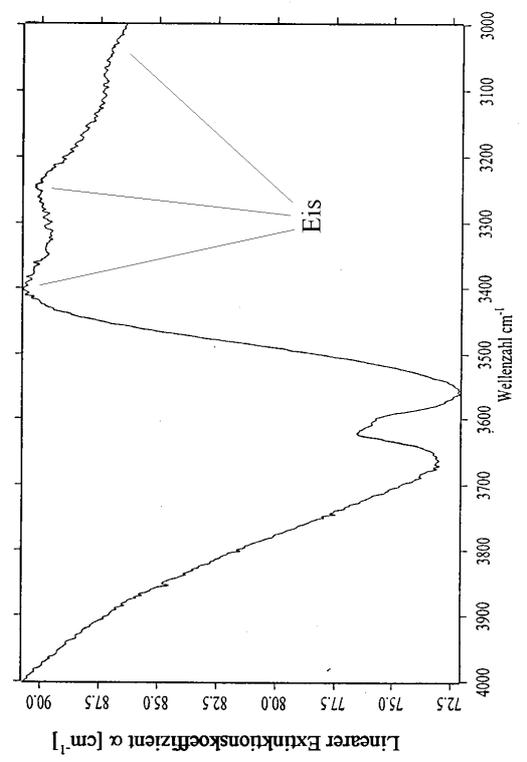
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K



(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



(c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K

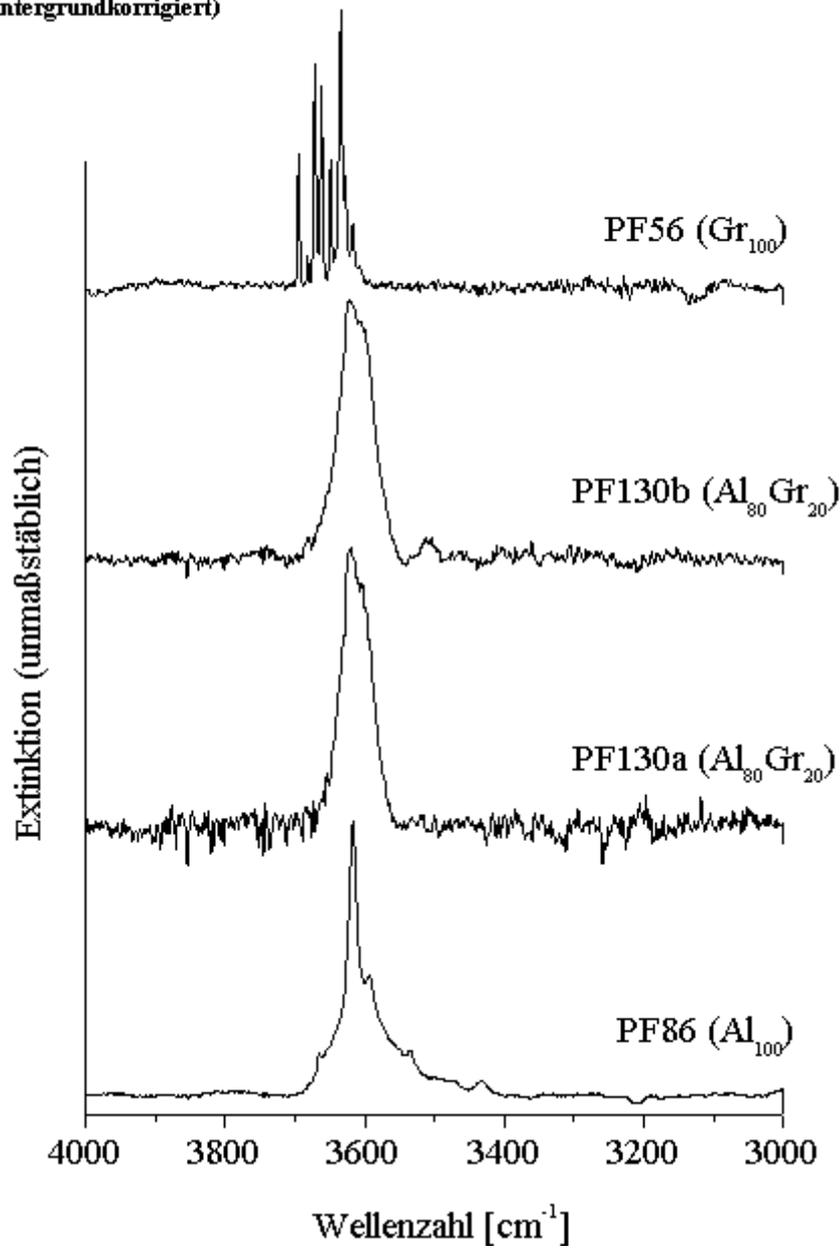


(d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K

Abb. 36

Forts. Abb. 35

Schematische Übersicht der FTIR-Spektren der synthetischen binären Mischkristallreihe Almandin-Grossular bei 93 K (untergrundkorrigiert)



3.2.2.6. Spessartin-Grossular

Die in der Probenbeschreibung erläuterten Probleme in Bezug auf die optische Qualität der verwendeten Kristalle spiegeln sich ebenfalls in den OH-Spektren wieder.

So ist das OH-Spektrum des Kristalls aus der Probe **PF74 (Sp₃₃Gr₆₇)** bei Raumtemperatur bandenanalytisch nicht auswertbar, da nur ein Absorptionsberg mit einer Breite von 300 cm^{-1} erkennbar ist.

Bei 93 K (**Abb. 37**) zeigen sich kaum Differenzierungen, unter Schwierigkeiten lassen sich drei strukturell bedingte OH-Banden bei 3643 , 3616 und 3587 cm^{-1} identifizieren. Die Halbwertsbreiten liegen zwischen 47 und 96 cm^{-1} mit einem mittleren Wert von 65 cm^{-1} .

Ähnliches zeigt sich auch bei dem Kristall aus der Probe **PF68 (Sp₄₇Gr₅₃)**, bei dem sich nach Abzug des „Wasserberges“ bei Raumtemperatur fünf OH-Banden (3670 , 3642 , 3625 , 3604 und 3592 cm^{-1}) identifizieren lassen (**Abb. 38e**). Deren Halbwertsbreiten schwanken zwischen 22 und 73 cm^{-1} und zeigen einen Durchschnittswert von 30 cm^{-1} .

Bei 93 K (**Abb. 38f**) betragen die Bandenlagen 3668 , 3633 , 3612 , 3569 und 3509 cm^{-1} mit Halbwertsbreiten von 30 - 77 cm^{-1} , was im Durchschnitt einen Wert von 57 cm^{-1} bedeutet. Die Zuordnung der Banden untereinander in Abhängigkeit von der Temperatur ist nicht eindeutig möglich.

Auch die OH-Banden bei dem Kristall aus der Probe **PF132 (Sp₅₀Gr₅₀)** sind derart stark durch einen breiten „Wasserberg“ überlagert, daß eine Bandenanalyse an die Grenzen ihrer Möglichkeit stößt.

Bei 298 K lassen sich nur drei OH-Banden annähernd bestimmen, sie liegen bei 3625 , 3573 und 3475 cm^{-1} , wobei letztere aufgrund ihrer niedrigeren Energie und ihrer Halbwertsbreite von 217 cm^{-1} in ihrer Zuordnung fragwürdig ist (**Abb. 39e**). Die Halbwertsbreiten liegen sonst um die 100 cm^{-1} , was für Granate bereits ein außergewöhnlich hoher Wert ist.

In der **Abb. 39f** ist zu erkennen, daß sich auch bei tiefen Temperaturen keine feineren Details in Bandenstruktur ergeben. Die OH-Banden wurden bei 3639 , 3596 und 3529 cm^{-1} festgestellt, mit Halbwertsbreiten von 54 - 102 cm^{-1} bei einem mittleren Wert von 76 cm^{-1} . Dieser Wert ist für Tieftemperaturmessungen ebenfalls sehr hoch.

Die sehr Mn-reiche Probe **PF78 (Sp₆₇Gr₃₃)** zeigt in den Spektren ebenfalls keine übermäßig gute Qualität (**Abb. 40e**). Nach Abzug des „Wasserberges“ lassen relativ ungenau zwei OH-Banden bei 3612 und 3554 cm^{-1} bestimmen, eine dritte ist wegen ihrer niedrigeren Energie (bei

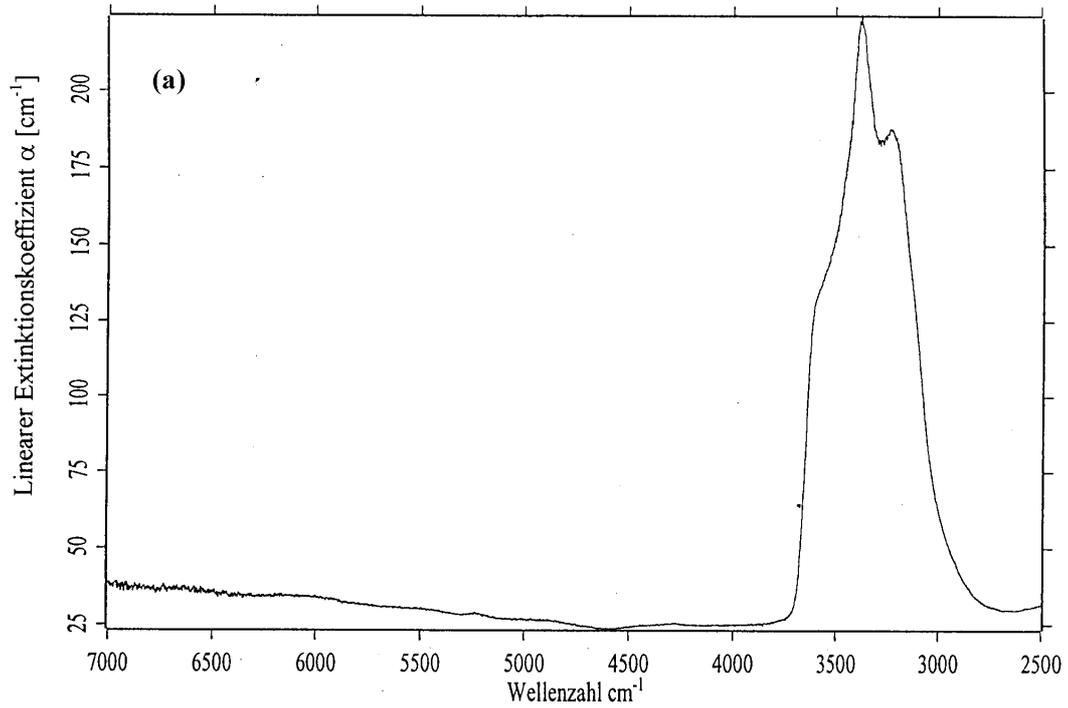
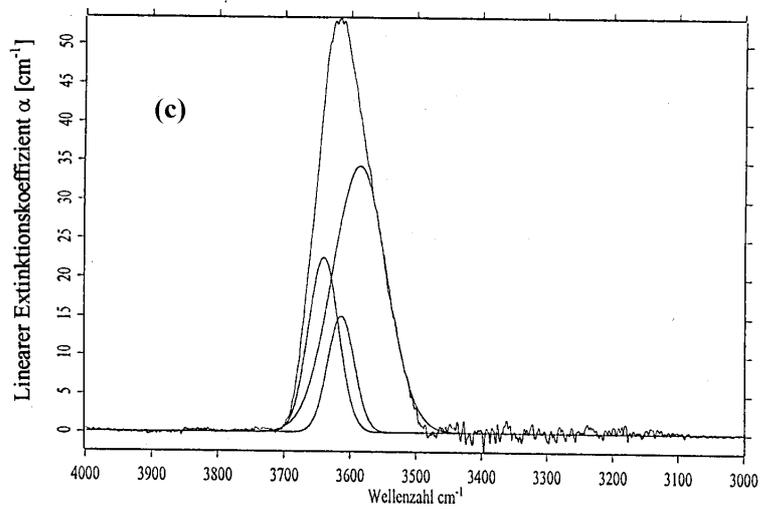
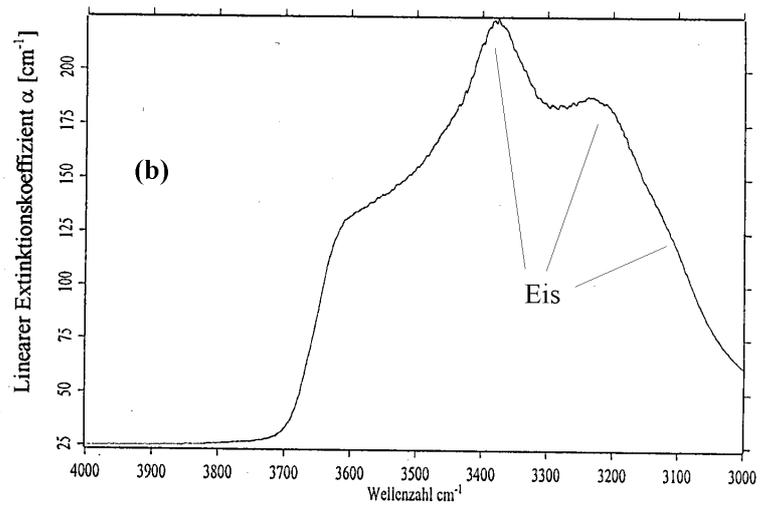


Abb. 37
IR-Spektrum der Probe PF74
($\text{Sp}_{33}\text{Gr}_{67}$) bei 93 K

- (a) Übersicht
- (b) ν_{OH} -Bereich
- (c) ν_{OH} -Bereich nach der
Untergrundkorrektur



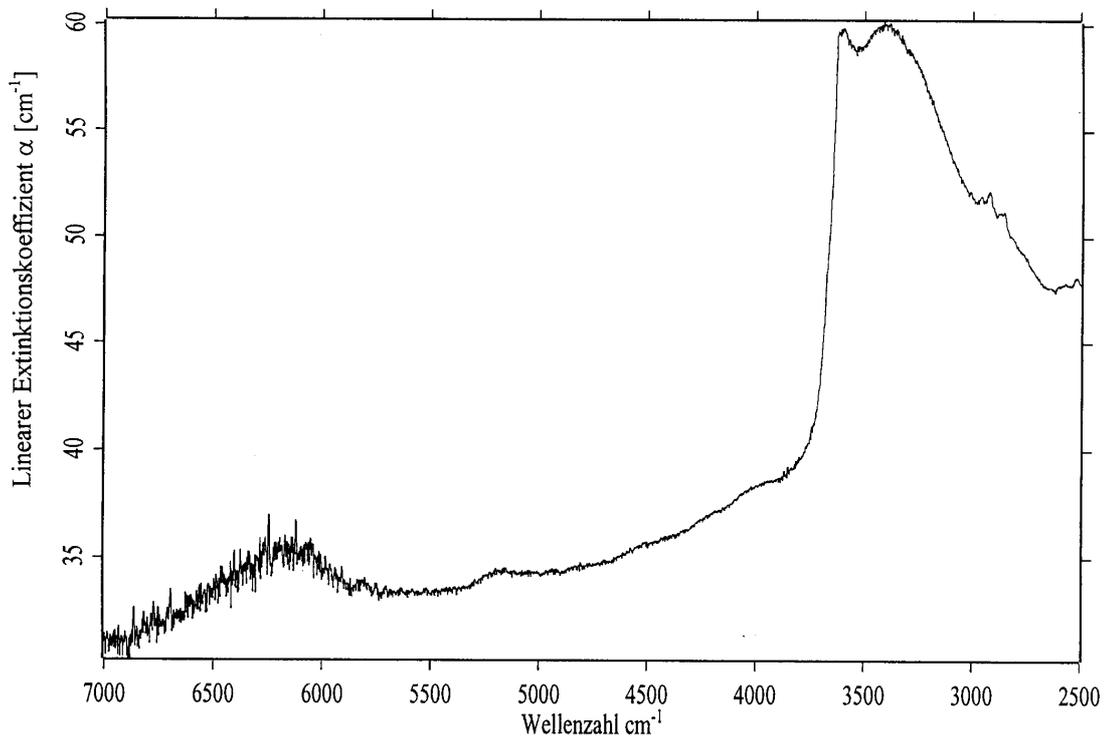
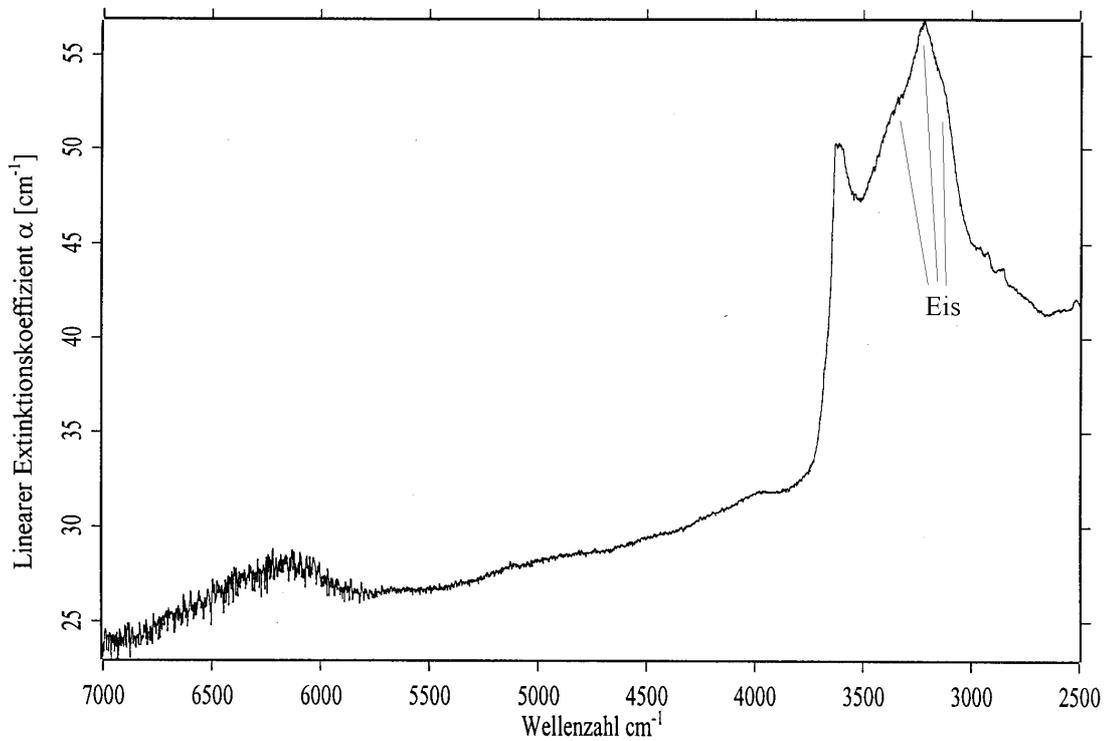
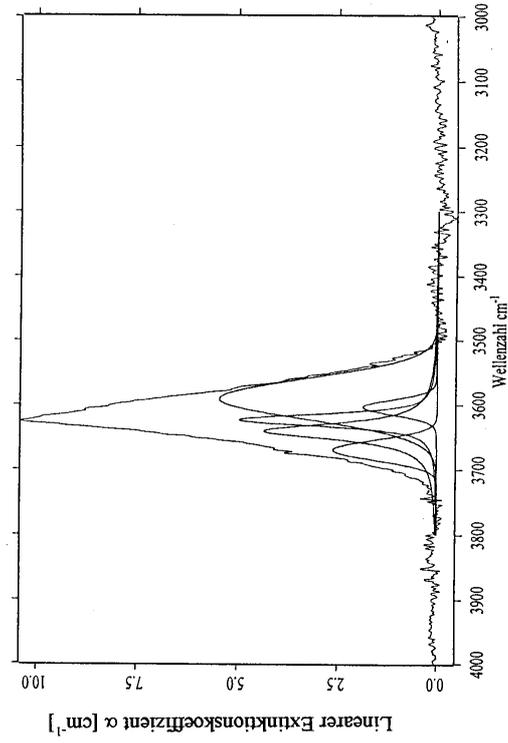


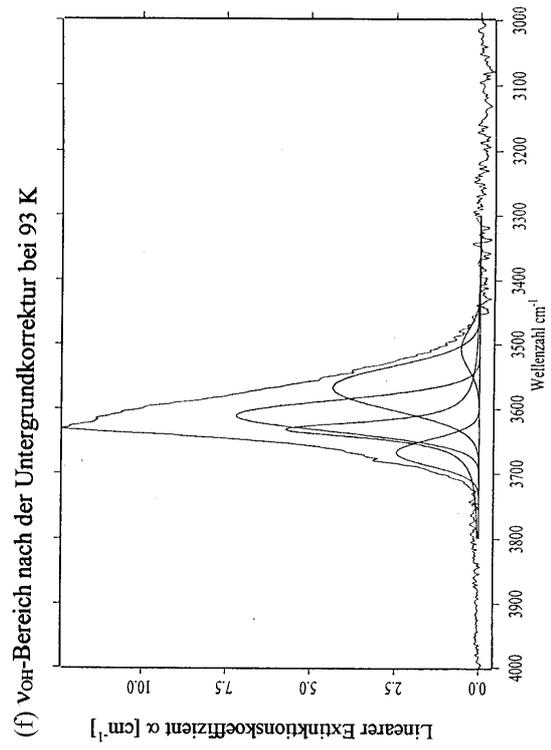
Abb. 38
IR-Spektren von PF68 ($\text{Sp}_{47}\text{Gr}_{53}$)

- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K

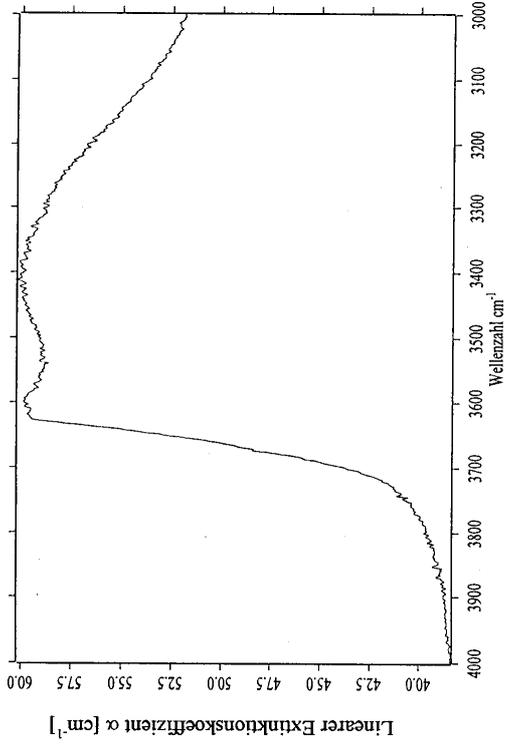




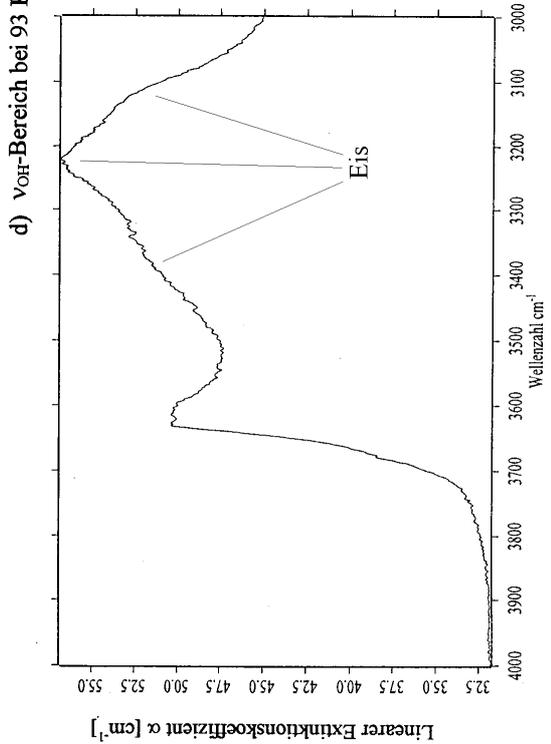
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298K



(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



(c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K



(d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K

Forts. Abb. 38

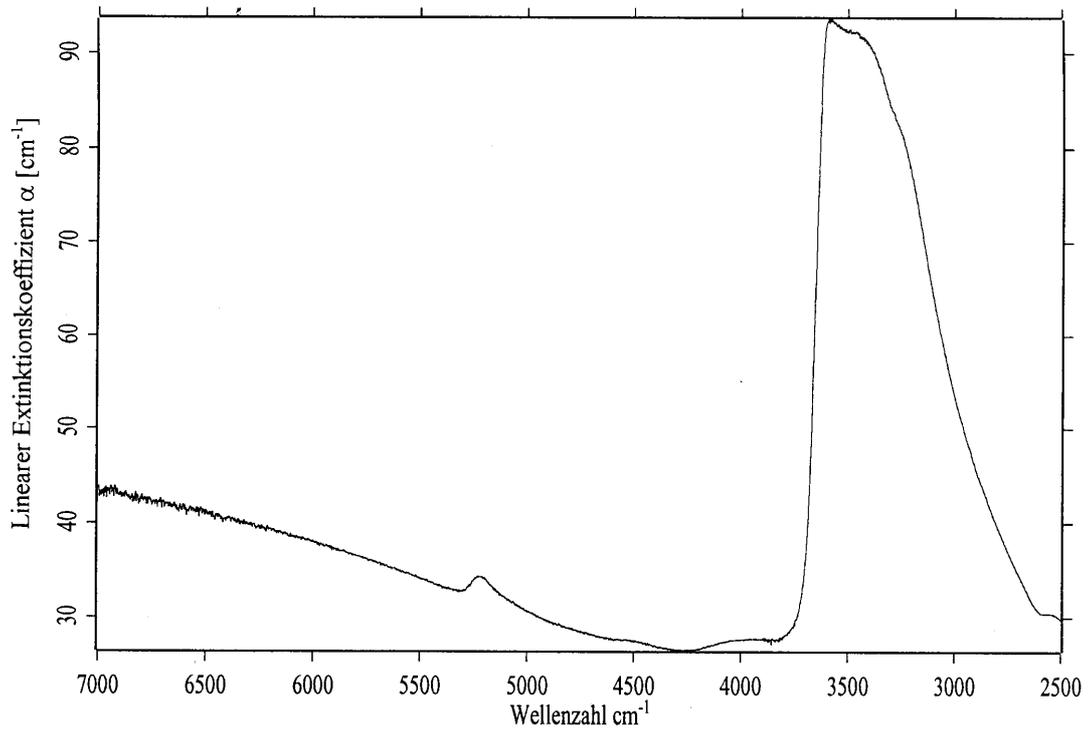
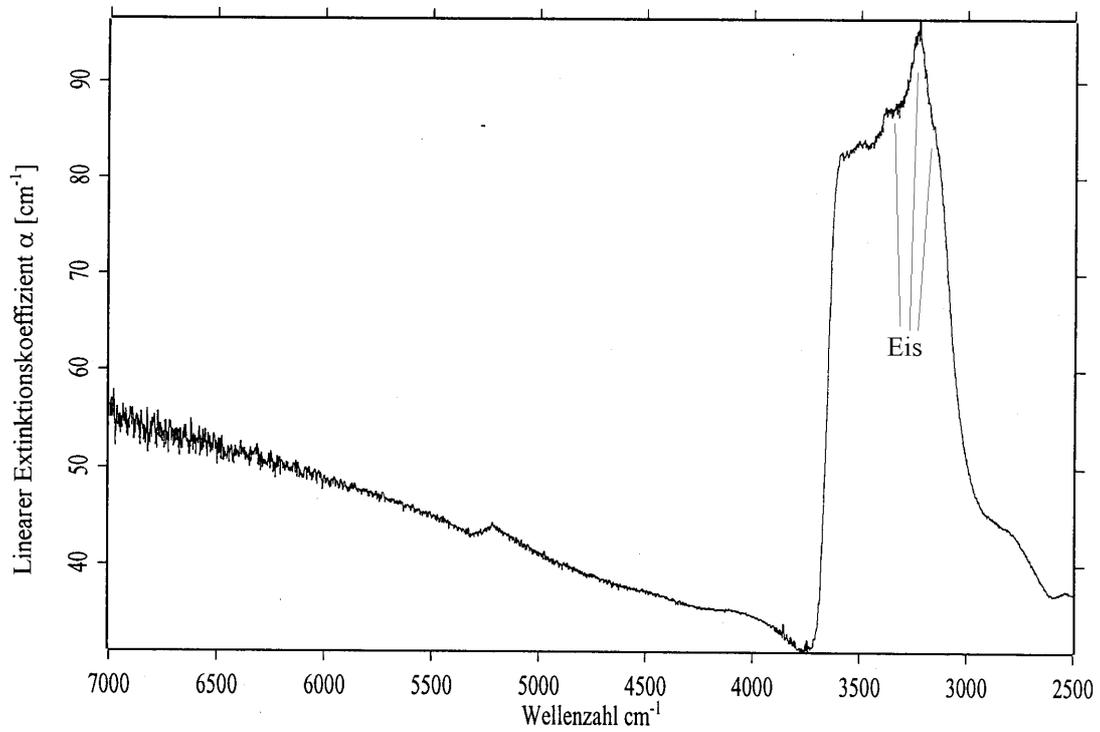
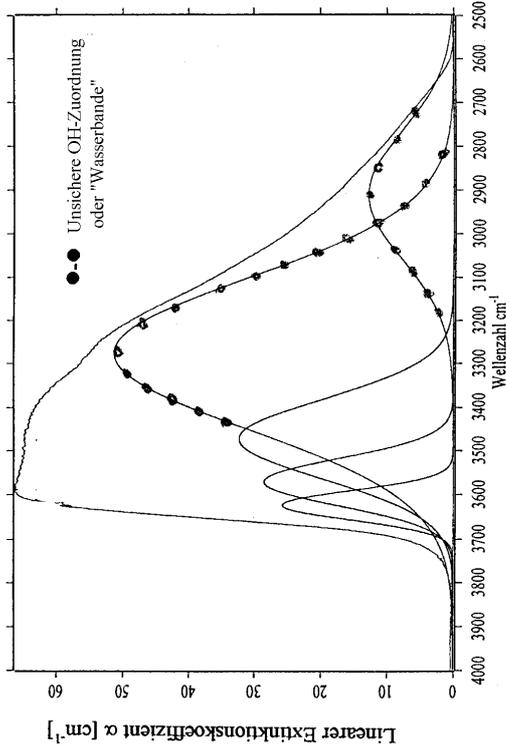


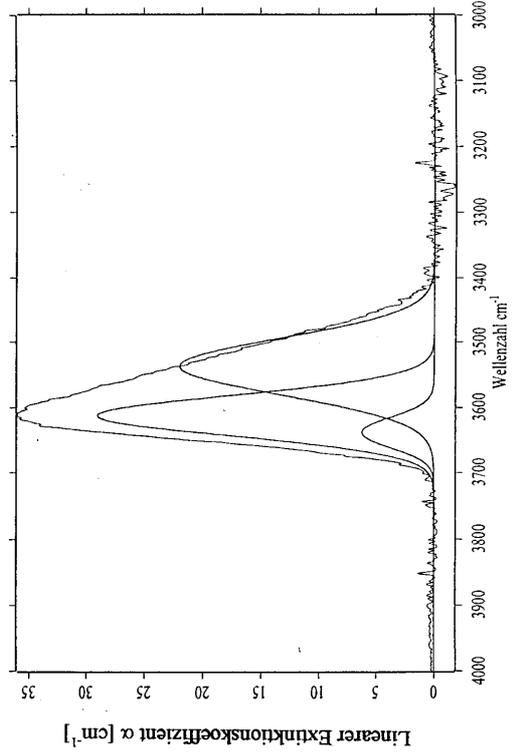
Abb. 39
IR-Spektren von PF132 ($\text{Sp}_{50}\text{Gr}_{50}$)

- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K

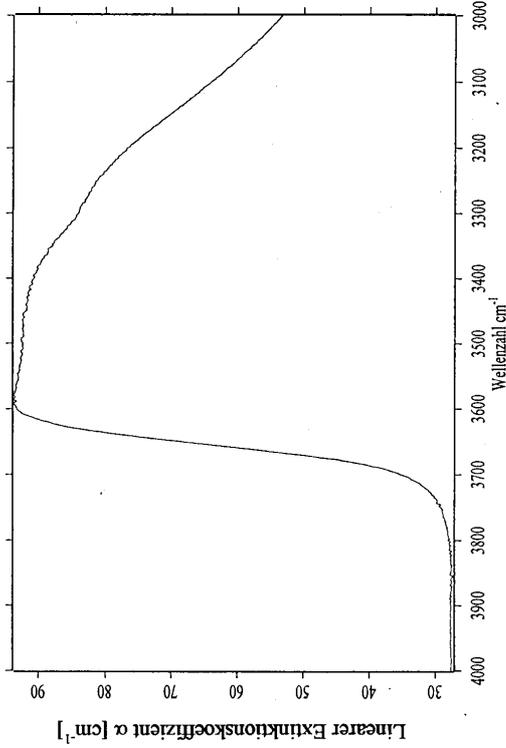




(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K

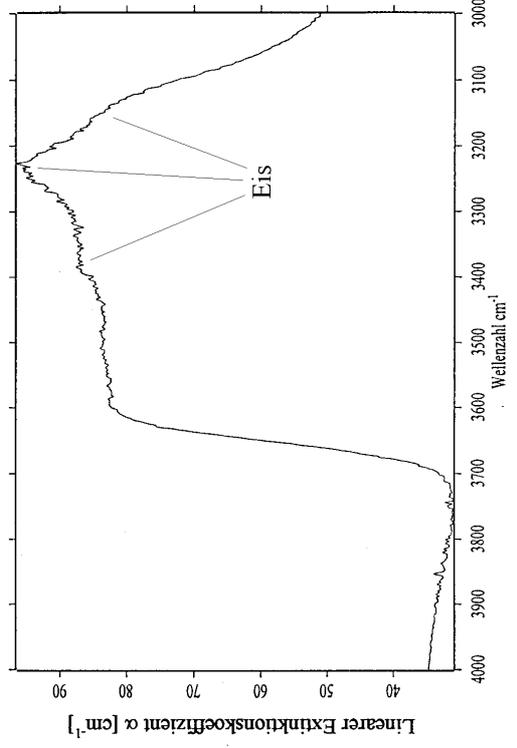


(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



(c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K

(d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K



Fortf. Abb. 39

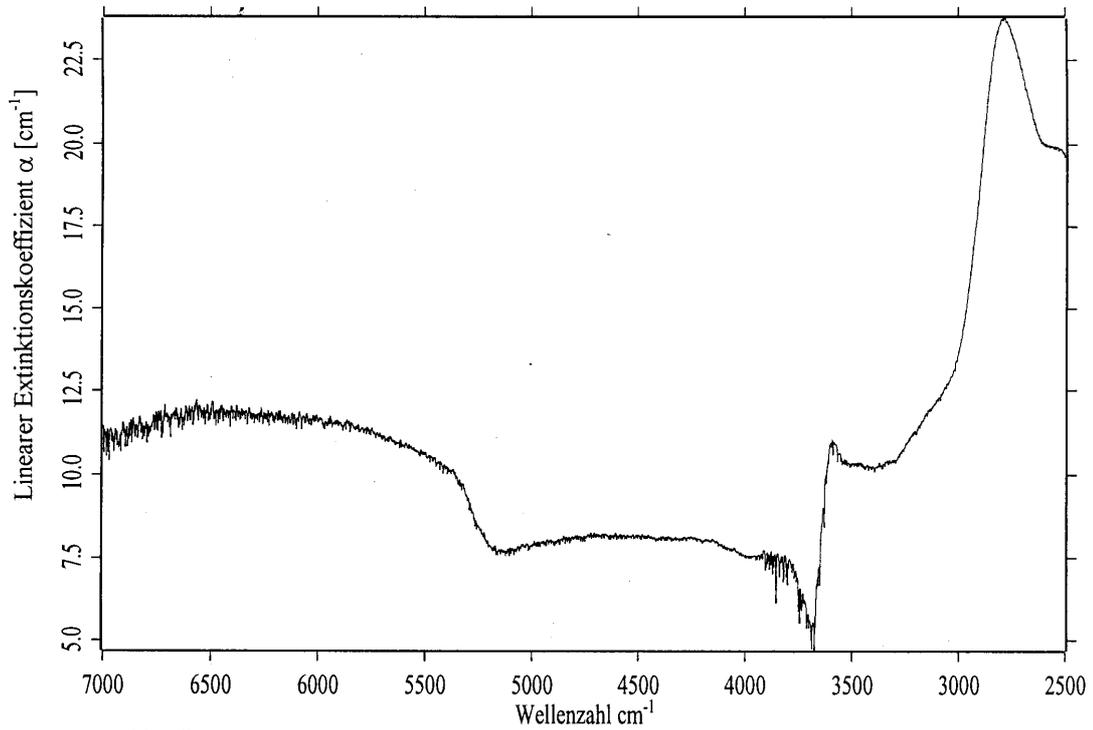
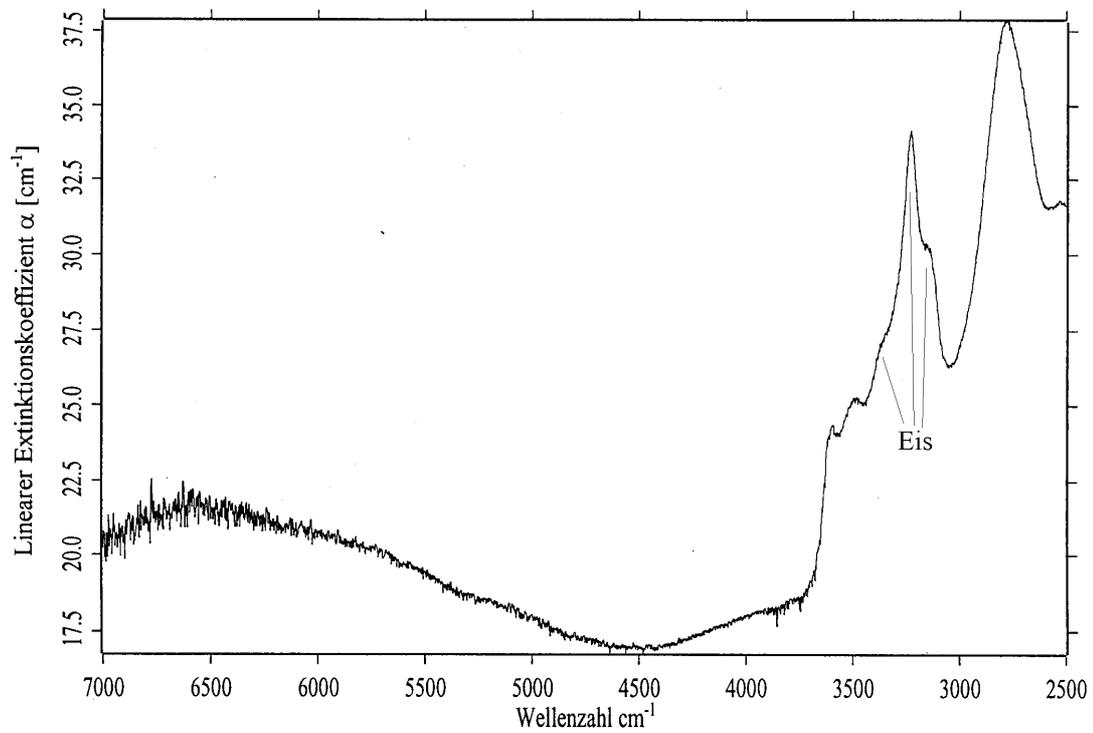
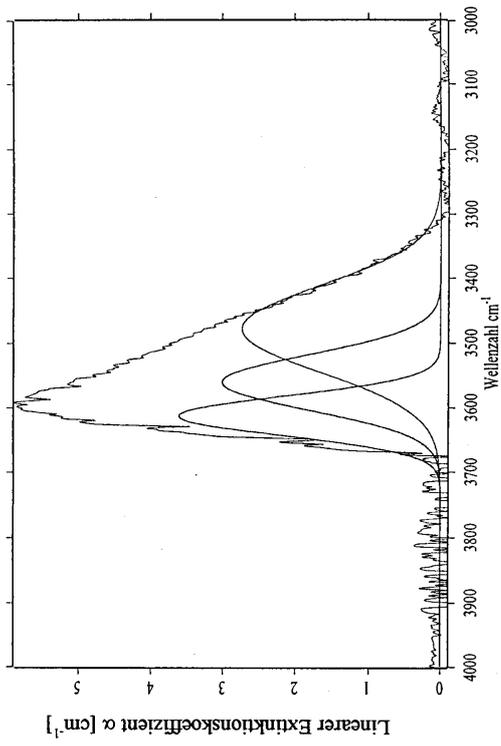


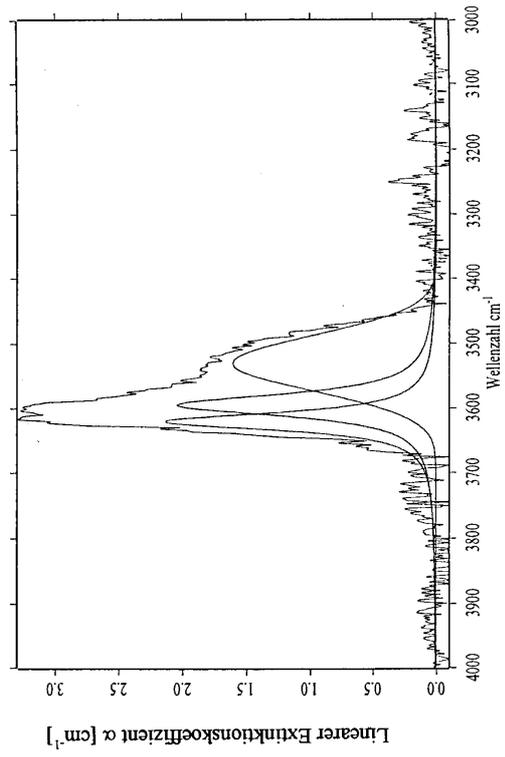
Abb.40
IR-Spektren von PF78 ($\text{Sp}_{67}\text{Gr}_{33}$)

- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K

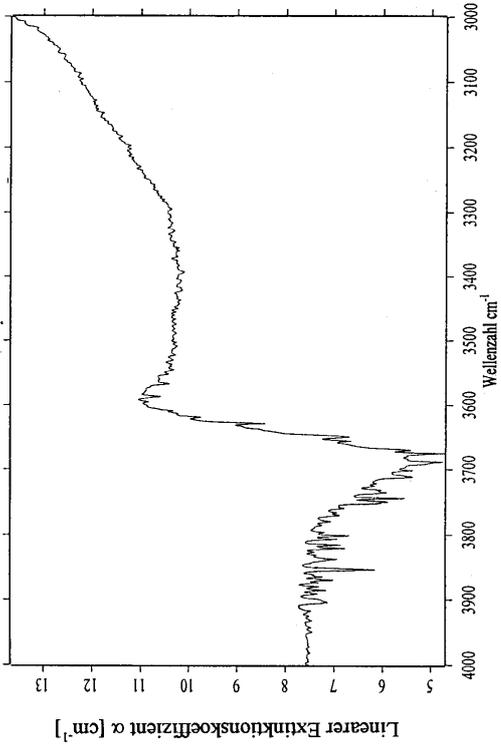




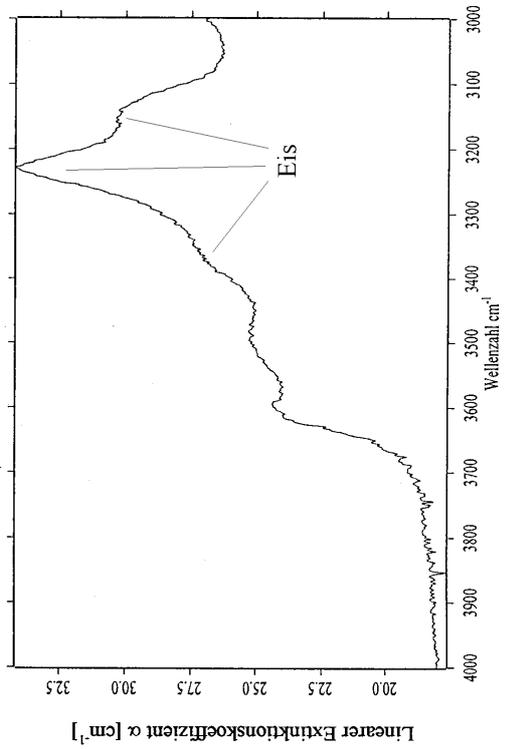
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K



(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



(c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K

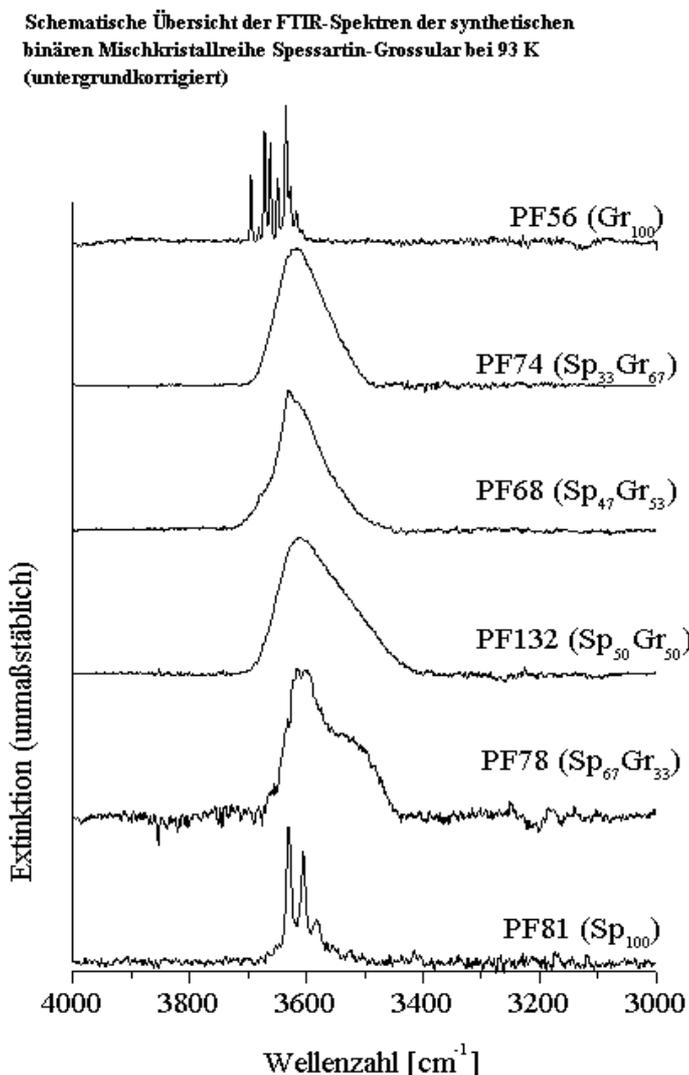


(d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K

Fortis, Abb. 40

3460 cm^{-1}) und enormen Halbwertsbreite von ca. 300 cm^{-1} in ihrer Zuordnung unklar. Die beiden OH-Banden zeigen Halbwertsbreiten von 73 und 108 cm^{-1} .

Bei tiefen Temperaturen (**Abb. 40f**) sind wiederum nur zwei Banden bei 3621 und 3596 cm^{-1} erkennbar, mit Halbwertsbreiten von 30 und 38 cm^{-1} . Zusätzlich wird eine 111 cm^{-1} breite Bande bei 3529 cm^{-1} erkennbar. Aufgrund der hohen Halbwertsbreite bei 93 K fällt es schwer, diese strukturellen OH-Gruppen zuzuordnen, kann aber auch nicht molekularem Wasser aus Flüssigkeitseinschlüssen zugeschrieben werden. Diese Bande könnte in Beziehung zu der bei Raumtemperatur auftretenden Bande und in ihrer Zuordnung unklaren, extrem breiten Bande stehen und damit als eine mit abnehmender Temperatur auftretende Verschiebung zu höheren Energien beschrieben werden. Ähnliche Erscheinungen wurden bereits bei der Almandin-Spessartin-Mischkristallen beobachtet und dokumentiert.



Zusammenfassend läßt sich über diese Mischkristallreihe anhand der Befunde der 93 K -Spektren aussagen, daß die Spektrenkomplexität im Vergleich zu der der Endglieder Spessartin und Grossular mit zwei bis fünf Banden erniedrigt zu sein scheint. Die Bandenzahl zeigt keinen signifikanten quantitativen Zusammenhang zur Mischkristallzusammensetzung in der Art, daß die Bandenzahl mit steigendem Mn-Gehalt abnimmt.

Die erwartete Verschiebung der Banden zu höheren Energien mit abnehmender Temperatur ist wegen der zum Teil schlechten Qualität der Proben

nicht eindeutig zu beobachten. Es treten einige niederenergetische Banden mit abweichend hohen Halbwertsbreiten auf, die auch bei tiefen Temperaturen keine weiteren Aufspaltungen zeigen, sich aber wie OH-Banden zu höheren Energien verschieben. Aufgrund der generell sehr schlechten Spektrenqualität sind Angaben über gehäuft auftretende Banden schwierig.

3.2.2.7. Grossular-Andradit

Das IR-Spektrum des Kristalls aus der sehr Ca-reichen Probe **PF69 (Gr₉₀An₁₀)** zeigt ein OH-Spektrum (**Abb. 42e**), was einem „Wasserberg“, der eine Feinstruktur aus zwei breiten Banden zeigt, überlagert wird. An strukturell bedingten OH-Banden sind vier sehr schmale Banden bei 3670, 3648, 3625 und 3600 cm^{-1} zu erkennen, die Halbwertsbreiten von 15-37 cm^{-1} aufweisen, was einem Durchschnittswert von 27 cm^{-1} entspricht. Bei 3560 cm^{-1} ist noch eine starke Bande zu erkennen, deren strukturelle Zuordnung wegen der sehr hohen Halbwertsbreite von ca. 200 cm^{-1} unklar ist.

Beim Abkühlen auf 93 K zeigt das Spektrum erstaunlich mehr Details (**Abb. 42f**). Es sind nun deutlich 10 OH-Banden zu identifizieren, die sehr geringe Halbwertsbreiten von durchschnittlich 13 cm^{-1} aufweisen. Im Vergleich zum reinen Grossular sind sie jedoch deutlich größer. Im einzelnen liegen diese OH-Banden bei 3703, 3678, 3662, 3654, 3644, 3638, 3629, 3610 und 3594 cm^{-1} . Die zehnte, niederenergetischste Bande bei 3556 cm^{-1} zeigt eine um einen Faktor 5 höhere Halbwertsbreite mit 60 cm^{-1} .

Bei gekreuzten Polarisatoren ist bei den Kristallen dieser Probe eine deutliche optische Anisotropie zu erkennen. IR-spektroskopische Messungen mit polarisierter Strahlung zeigten jedoch keine signifikanten Änderungen in Bandenlage oder Intensitätsverhältnissen.

Auch im IR-Spektrum des Kristalls aus der Probe **PF120 (Gr₈₀An₂₀)** ist zu erkennen, daß bei Raumtemperatur ein „Wasserberg“ das OH-Spektrum auf der niederenergetischen Flanke beeinflusst (**Abb. 43e**). Trotz Untergrundkorrektur bleiben Residuen bei ca. 3410 cm^{-1} und 3490 cm^{-1} bestehen, die aufgrund der Bandenlagen, der geringen Intensitäten und der abweichend hohen Halbwertsbreiten nicht strukturellen OH-Gruppen zugeordnet werden können. Insgesamt wurden 10 OH-Banden bei 3685, 3674, 3664, 3655, 3644, 3633, 3624, 3608, 3587 und 3545 cm^{-1} identifiziert. Außer bei den beiden niederenergetischsten Banden bei 3587 und 3545 cm^{-1} , die Halbwertsbreiten von 37 bzw. 57 cm^{-1} aufweisen, variieren die der anderen Banden zwischen 8 und 26 cm^{-1} mit einem durchschnittlichen Wert von 14 cm^{-1} .

Bei 93 K (**Abb. 43f**) sind ebenfalls 10 Banden bei 3691, 3680, 3670, 3660, 3648, 3635, 3627, 3612, 3595 und 3551 cm^{-1} erkennbar. Die acht energiereichsten Banden zeigen einen durchschnittlichen Wert für die Halbwertsbreite von 12 cm^{-1} . Die beiden niederenergetischen Banden dagegen zeigen wie bei Raumtemperatur gegenüber dem Durchschnitt erhöhte Halbwertsbreiten von 31 bzw. 48 cm^{-1} , sind aber wie alle anderen OH-Banden gegenüber der Raumtemperaturmessung zu höheren Energien verschoben. Der Verschiebungsbetrag ist, wie

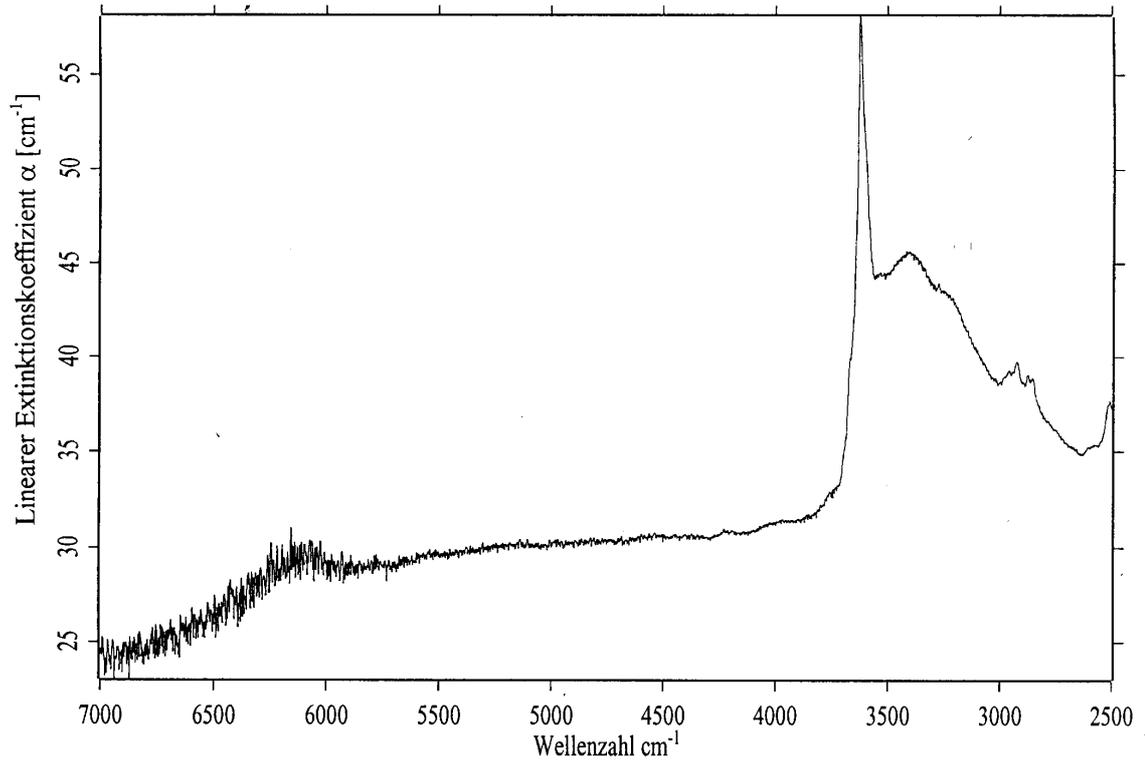
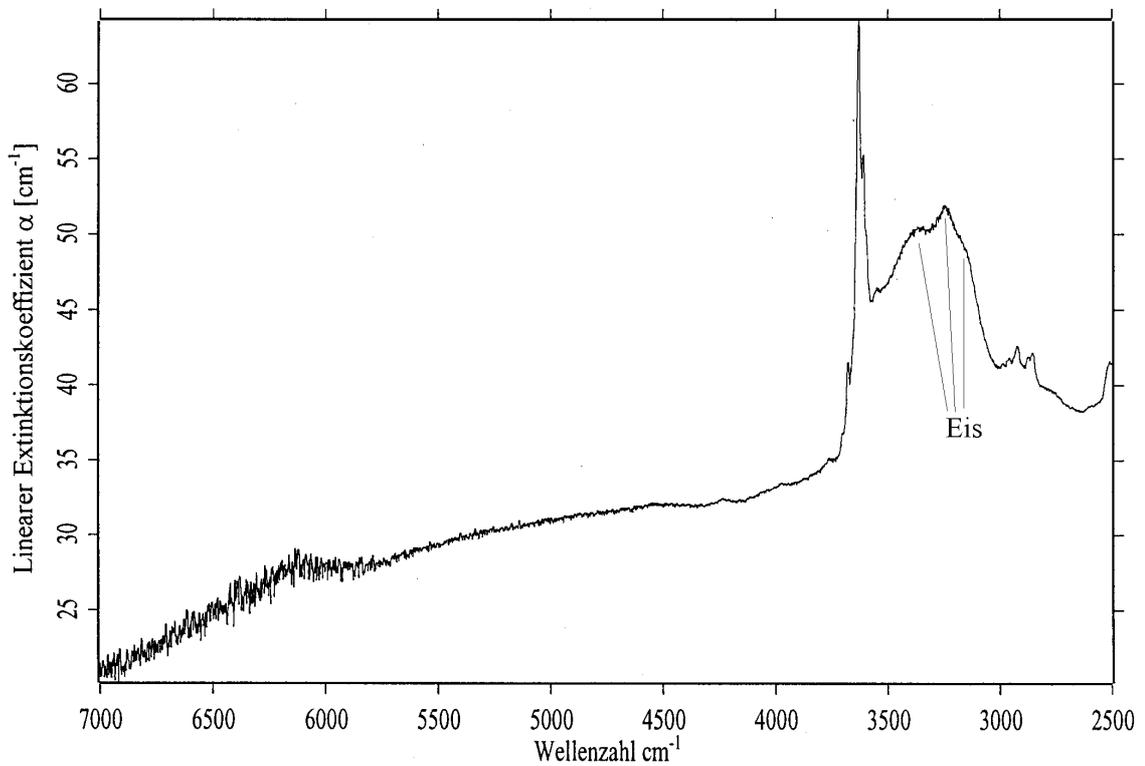
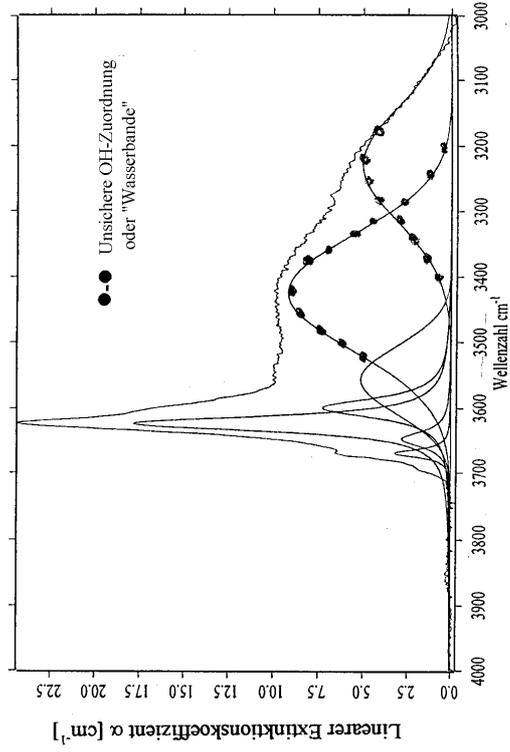


Abb. 42
IR-Spektren von PF69 ($\text{Gr}_{90}\text{An}_{10}$)

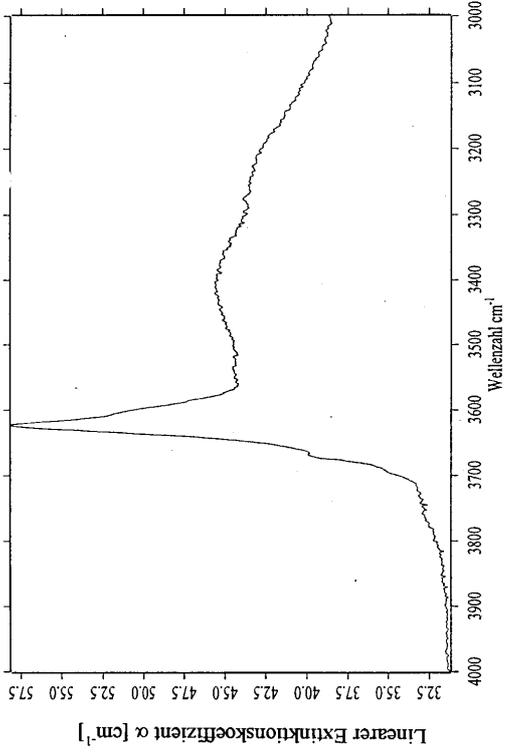
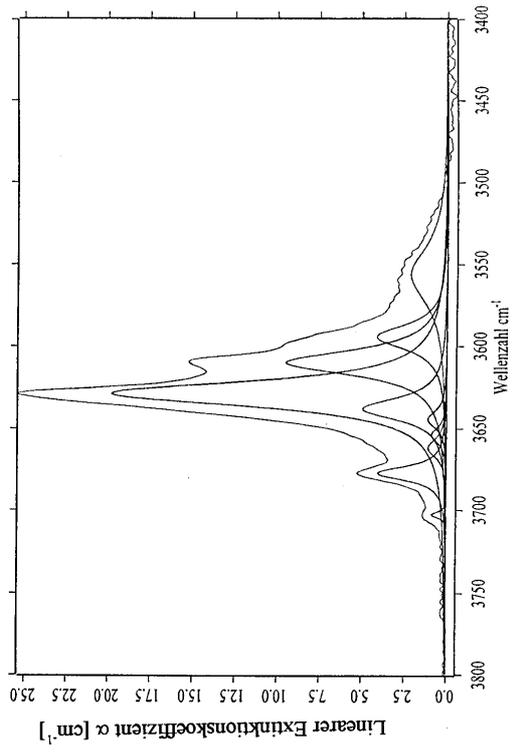
- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K





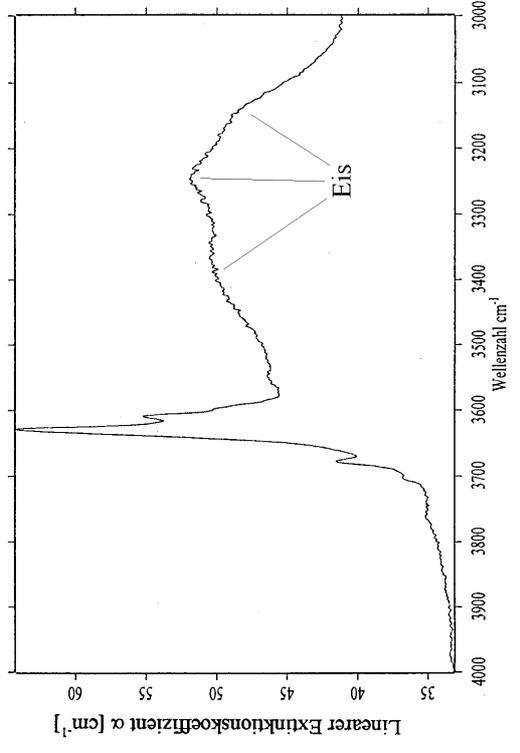
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K

(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



(c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K

(d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K



Forts. Abb. 42

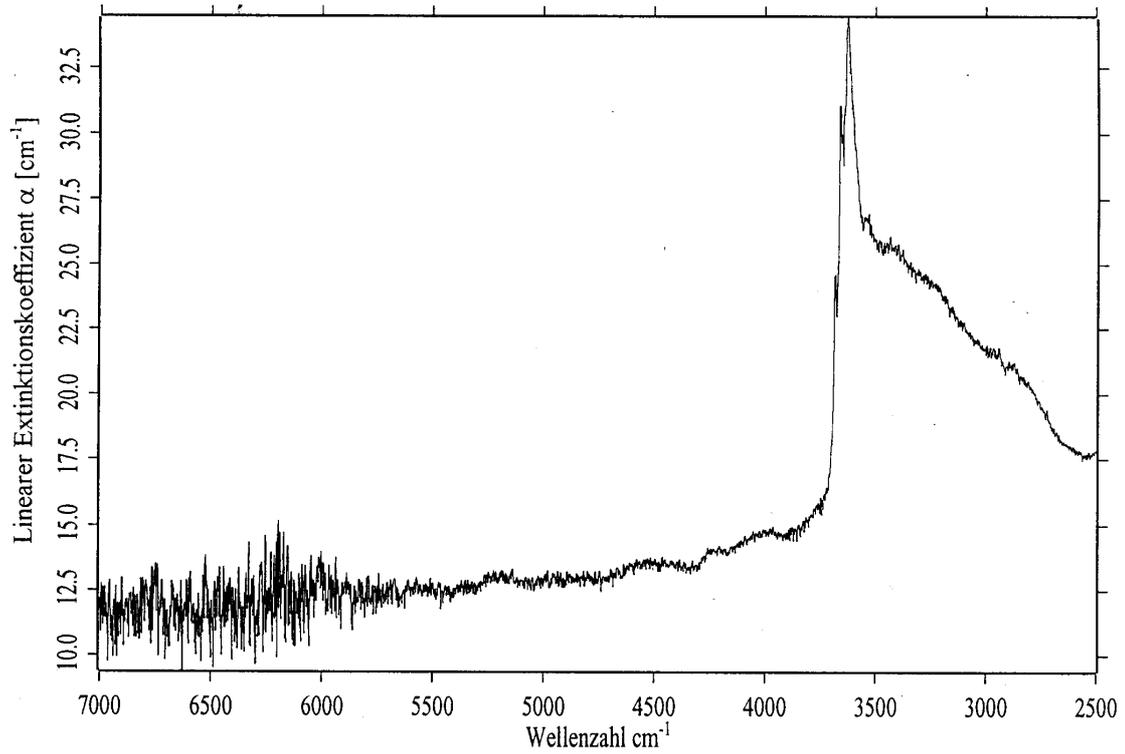
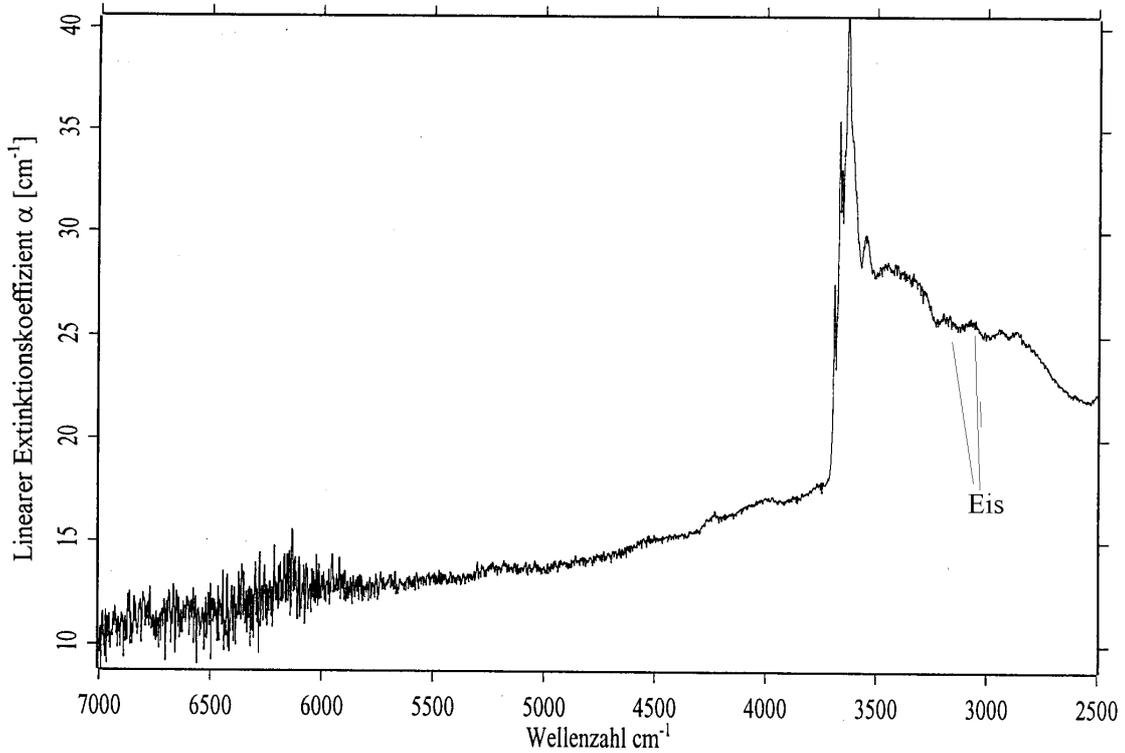
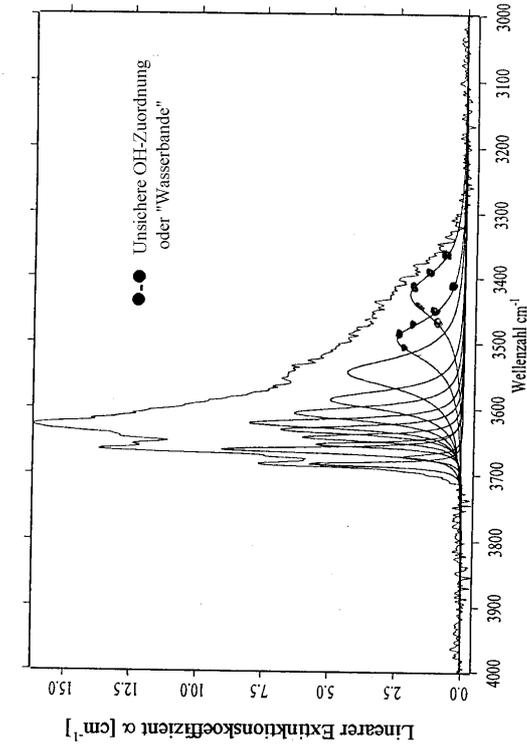


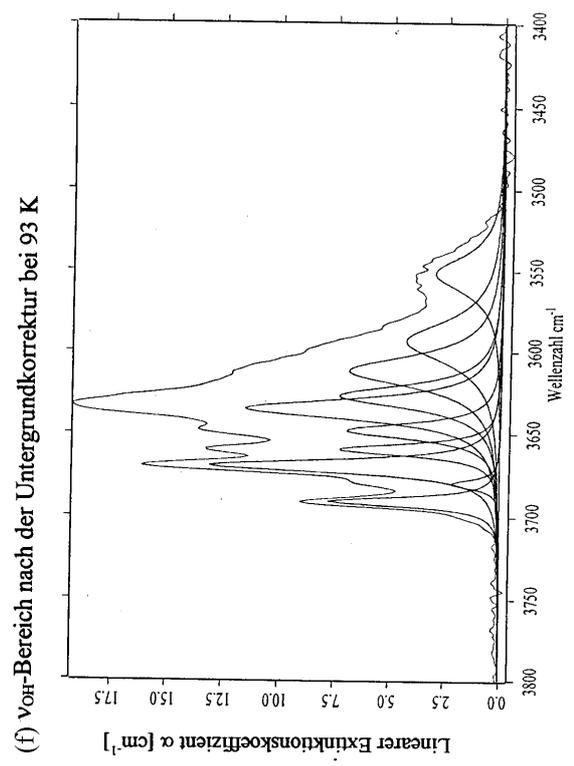
Abb. 43
IR-Spektren von PF120 ($\text{Gr}_{80}\text{An}_{20}$)

- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K

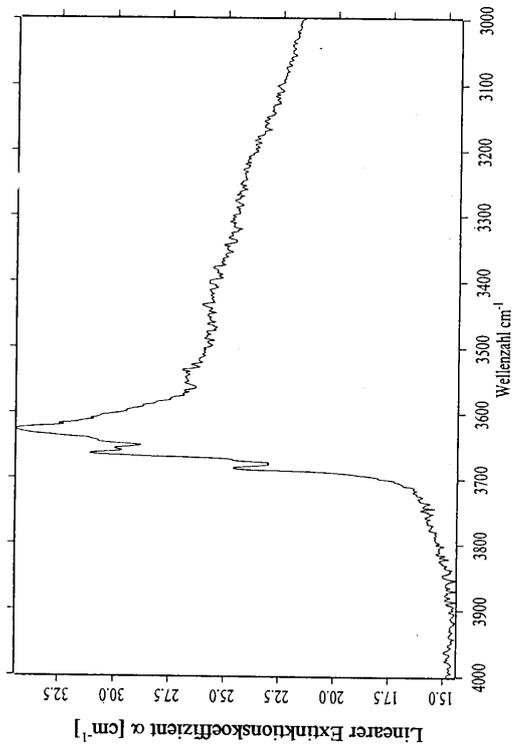




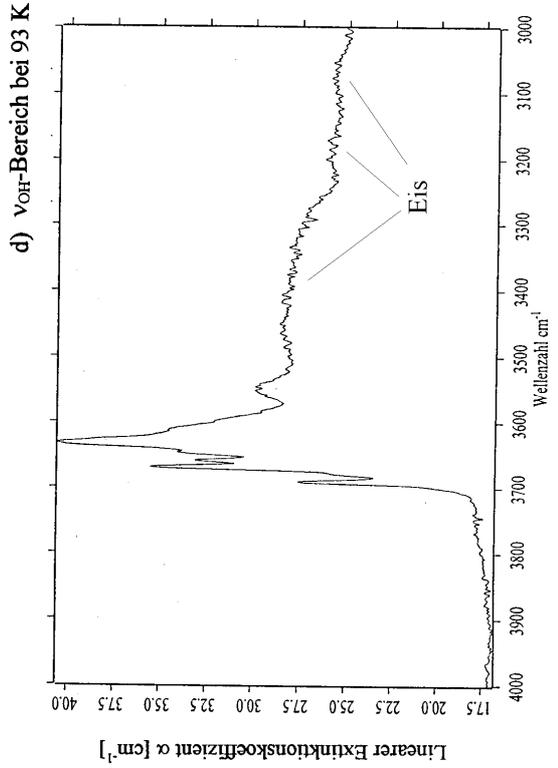
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K



(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



(c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K



(d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K

Fort. Abb. 43

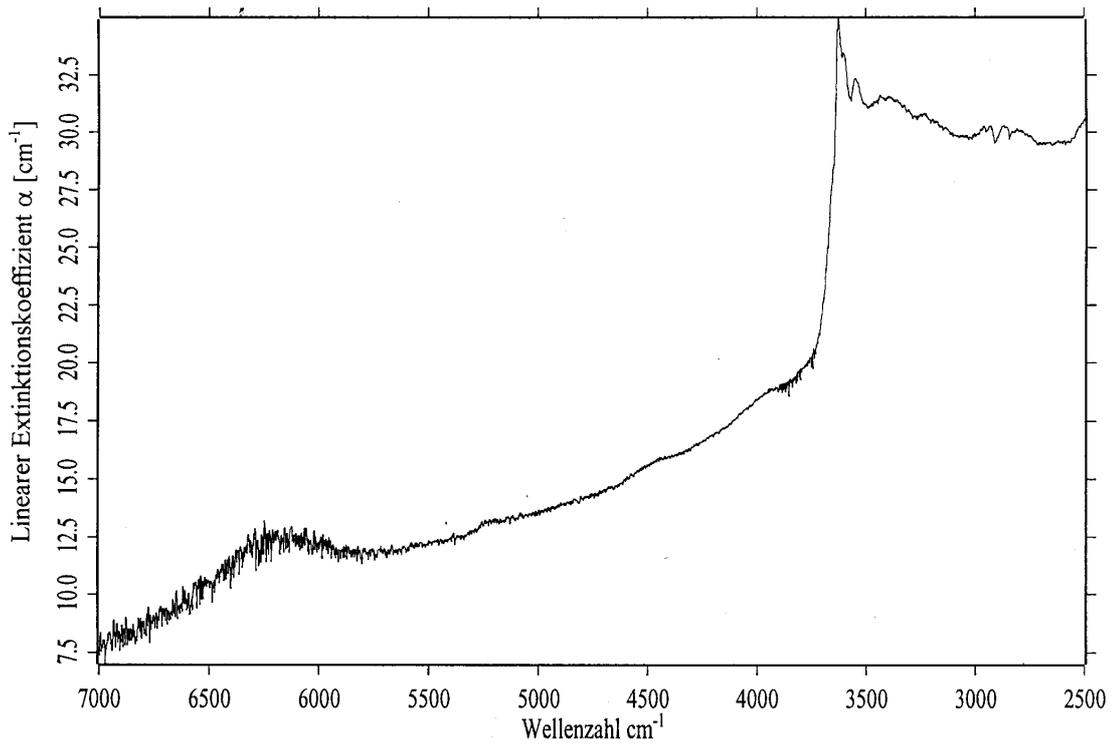
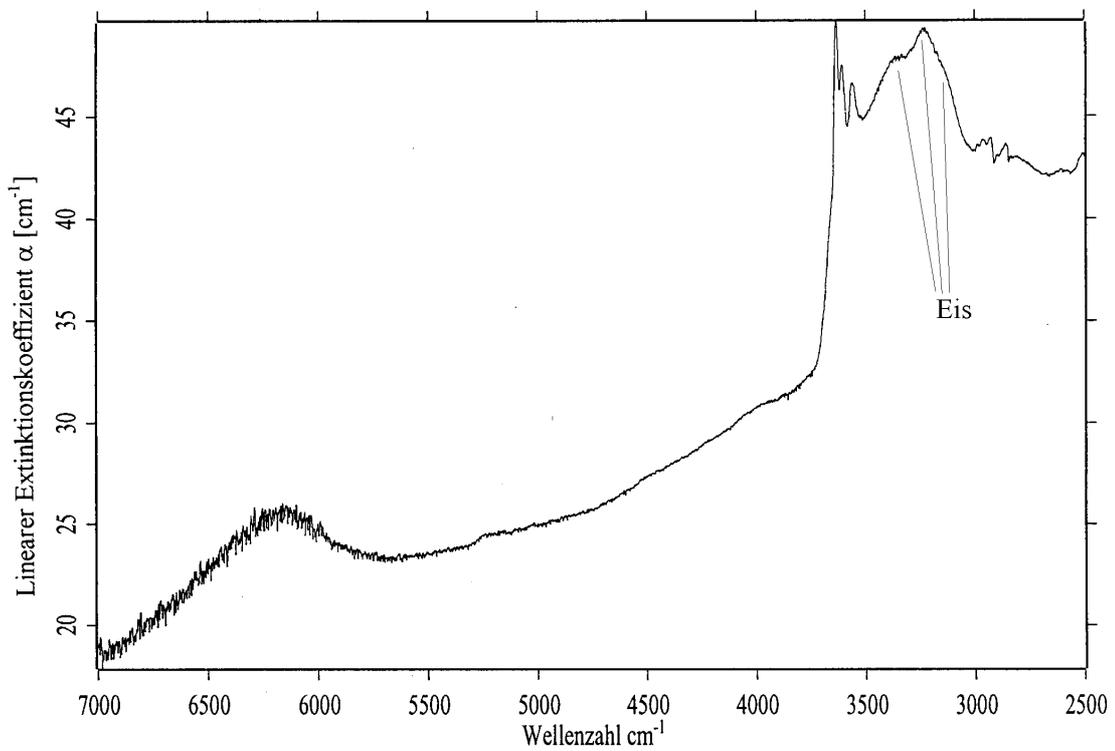
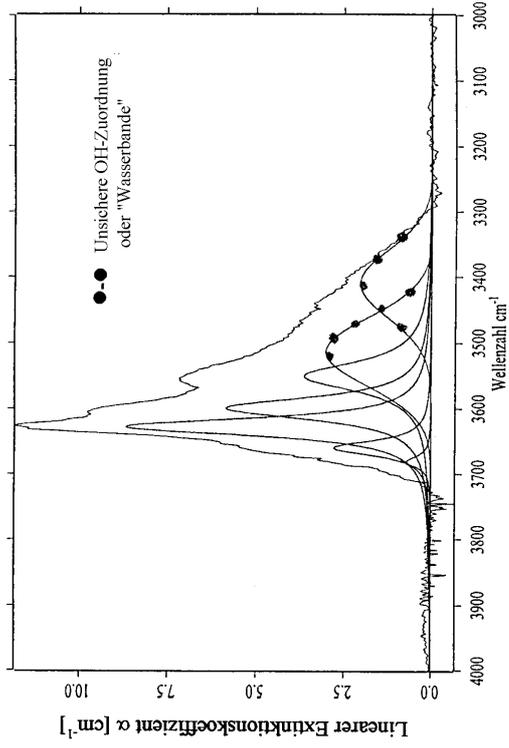


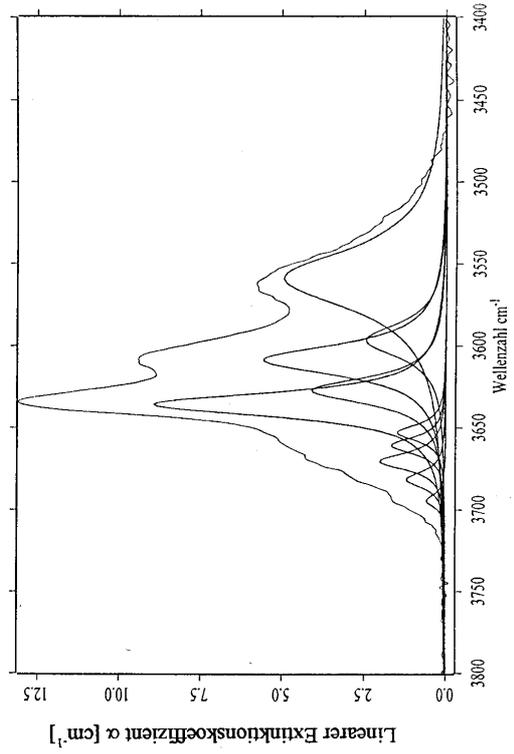
Abb. 44
IR-Spektren von PF126 ($\text{Gr}_{50}\text{An}_{50}$)

- (a) Übersicht bei 298 K
- (b) Übersicht bei 93 K

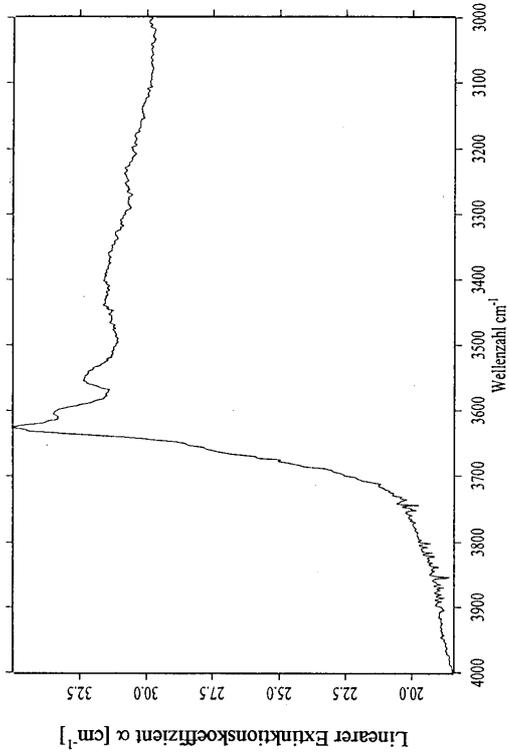




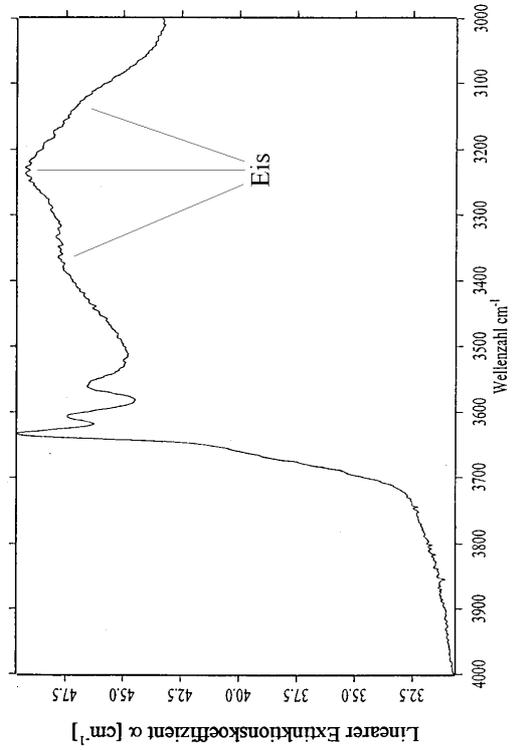
(e) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 298 K



(f) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur bei 93 K



(c) ν_{OH} -Bereich bei 298 K



(d) ν_{OH} -Bereich bei 93 K

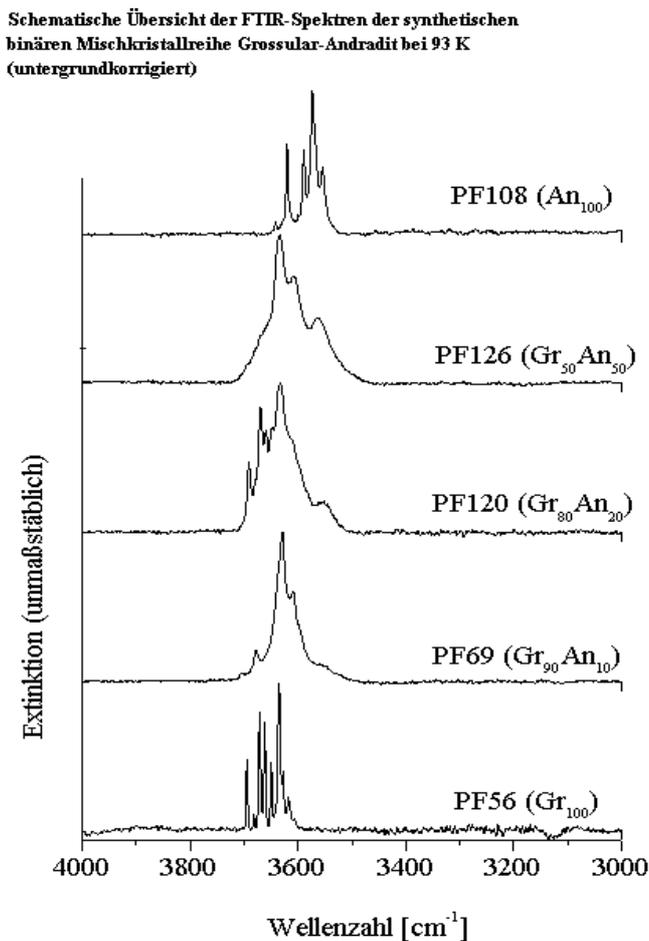
Fort. Abb. 44

beim reinen Grossular bereits intensiver untersucht, nicht für alle Banden gleich, sondern variiert zwischen 2 und 8 cm^{-1} .

Bei gekreuzten Polarisatoren ist bei den Kristallen dieser Probe eine deutliche optische Anisotropie zu erkennen. IR-spektroskopische Messungen mit polarisierter Strahlung zeigten jedoch keine signifikanten Änderungen in Bandenlage oder Intensitätsverhältnissen.

Die letzte, sehr Fe-reiche Probe **PF126 (Gr₅₀An₅₀)** zeigt im IR-Spektrum ebenfalls eine starke Störung der OH-Banden durch einen „Wasserberg“. Wie bei PF120 treten auch nach der Untergrundkorrektur noch zwei sehr breite Banden bei 3410 und 3510 cm^{-1} auf, deren Zuordnung zu strukturellen OH-Gruppen nicht sicher ist. Sicher lassen sich bei Raumtemperatur daher nur vier Banden bei 3682 , 3661 , 3629 , 3601 und 3552 cm^{-1} identifizieren, deren Halbwertsbreiten mit durchschnittlich 35 cm^{-1} gegenüber denen des reinen Grossular deutlich erhöht sind (**Abb. 44e**).

Abb. 45



Bei der Tieftemperaturmessung erhöht sich die Anzahl der erkennbaren OH-Banden auf zehn, wobei die Auflösung gegenüber den Spektren der Ca-reicheren Kristalle vermindert ist (**Abb. 44f**). Die Banden liegen bei 3695 , 3682 , 3671 , 3661 , 3653 , 3636 , 3628 , 3609 , 3597 und 3561 cm^{-1} mit Halbwertsbreiten von 9 - 28 cm^{-1} und einem durchschnittlichen Wert von 17 cm^{-1} . Auch dieser Wert liegt deutlich über dem von reinen Grossular.

Bei gekreuzten Polarisatoren ist bei den Kristallen dieser Probe eine deutliche optische Anisotropie zu erkennen. IR-spektroskopische

Messungen mit polarisierter Strahlung zeigten jedoch keine signifikanten Änderungen in Bandenlage oder Intensitätsverhältnissen.

Zusammenfassend läßt sich über diese Mischkristallreihe anhand der Befunde der 93 K-Spektren aussagen, daß die Spektrenkomplexität im Vergleich zu der der Endglieder Grossular und Grossular geringfügig erhöht ist (**Abb. 45**). Die Bandenanzahl zeigt aber keinen signifikanten Zusammenhang zur Mischkristallzusammensetzung in der Art, daß die Bandenanzahl mit steigendem Fe-Gehalt abnimmt. Erkennbar ist nur, daß mit steigendem Fe-Gehalt die Halbwertsbreiten der OH-Banden zunimmt und dementsprechend der Grad der Auflösbarkeit dieser Banden herabgesetzt ist, was sich erschwerend bei der Bandenanalyse auswirkt.

Die erwartete Verschiebung der Banden zu höheren Energien mit abnehmender Temperatur ist bei einer Probe deutlich zuerkennen, vor allem die unterschiedlichen Verschiebungsbeträge.

Es treten einige niederenergetische Banden mit abweichend hohen Halbwertsbreiten auf, die auch bei tiefen Temperaturen keine weiteren Aufspaltungen zeigen, sich aber wie OH-Banden zu höheren Energien verschieben. Dieser Effekt wurde bereits bei den Almandin-Spessartin und den Spessartin-Grossular-Mischkristallen beobachtet.

Bei allen drei Proben zeigten die Kristalle eine schwache optische Anisotropie, die jedoch keine große Auswirkungen auf das IR-Spektrum in ν_{OH} -Bereich zeigte.

Wie bei allen anderen Proben sind die Lagen der OH-Banden nicht zufällig angeordnet.

3.2.3. Natürliche Granate

Für diesen Teil der Untersuchung wurden die Granate herangezogen, die für die in einem späteren Kapitel beschriebene quantitative Wasserbestimmung benutzt wurden. Aufgrund der zum Teil extrem großen Probendicken bis zu 6000 μm konnten keine Tieftemperaturmessungen durchgeführt werden.

Wie bereits in **Tab. 5** (S. 14) beschrieben, lassen sich diese aufgrund der chemischen Analyse in drei Gruppen einteilen:

Pyrop-Almandin-Mischkristalle: HAI, RAI, GTALX, RHOTAN1, RHOTAN2, PYALTAN

Spessartine: SPESSOR, BK1

Fe³⁺-V³⁺-Grossulare: MALI, GRMALI, TSAV, HESS1

Die Probe **HAI** (**Abb. 46**) ist ein blutrot gefärbter Almandin mit ca. 45 Mol% Pyrop-Komponente. Aufgrund des anscheinend extrem geringen Wassergehalts lassen sich erst bei Schichtdicken von 4-5 mm vier strukturelle OH-Banden bei 3570, 3544, 3523 und 3502 cm^{-1} erkennen. Diese Banden zeigen Halbwertsbreiten von 19 bis 37 cm^{-1} und einem durchschnittlichen Wert von 27 cm^{-1} .

Chemisch sehr ähnlich, nur mit einem fünffach höheren Spessartin- und Grossular-Anteil, ist die Probe **RAI** (**Abb. 47**). Der Wassergehalt ist ebenfalls extrem niedrig, und im IR-Spektrum sind ebenfalls vier Banden bei 3576, 3546, 3524 und 3501 cm^{-1} sichtbar. Es treten Halbwertsbreiten von 16-23 cm^{-1} auf, mit einem durchschnittlichen Wert von 21 cm^{-1} .

Beim Vergleich dieser Proben fällt auf, daß die Bandenlagen zwar sehr ähnlich sind, jedoch ein schwacher Shift aufgrund der gering unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung zu verzeichnen ist, was mit den Ergebnissen der synthetischen Granate übereinstimmt.

RHOTAN1 und **RHOTAN2** sind zwei blutrote Pyrop-Almandin-Mischkristalle mit einem Pyrop/Almandin-Verhältnis von 3:1. Die chemische Hauptzusammensetzung ist für beide Probe relativ ähnlich. Im IR-Spektrum sind sechs OH-Banden identifizierbar.

Bei **RHOTAN1** (**Abb. 48**) liegen sie bei 3678, 3590, 3573, 3555, 3533 und 3502 cm^{-1} mit einer Variation in der Halbwertsbreite von 18-36 cm^{-1} und einem durchschnittlichen Wert von 24 cm^{-1} . Die energieärmste Bande bei 3502 cm^{-1} zeigt eine abweichend hohe Halbwertsbreite von 74 cm^{-1} , ein Effekt, wie er auch bei einigen synthetischen Proben aufgetreten ist.

Die OH-Banden bei **RHOTAN2** liegen bei 3670, 3592, 3574, 3553, 3528 und 3513 cm^{-1} (**Abb. 49**). Die Halbwertsbreiten schwanken zwischen 21 und 41 cm^{-1} , mit einem durchschnittlichen Wert von 30 cm^{-1} . Auch bei dieser Probe zeigt die energieärmste Bande eine abweichend hohe Halbwertsbreite von 81 cm^{-1} .

Die Probe **PYALTAN** (**Abb. 50**) weist eine ähnliche chemischen Zusammensetzung wie die Proben RHOTAN1 und RHOTAN2 auf. Wie bei RHOTAN1 und RHOTAN2 sind sechs OH-Banden bei 3654, 3592, 3573, 3555, 3535 und 3513 cm^{-1} zu erkennen, mit Halbwertsbreiten von 18-35 cm^{-1} und einem durchschnittlichen Wert von 25 cm^{-1} , wobei die energieärmste Bande eine abweichend hohe Halbwertsbreite von 64 cm^{-1} aufweist. Aufgrund der Absorptionen in Relation zu der verwendeten Schichtdicke muß von einem sehr niedrigen Wassergehalt ausgegangen werden.

Einen ungewöhnlichen Vertreter aus der Gruppe der Pyrop-Almandine stellt die Probe **GTALX** (**Abb. 51**) dar. Sie zeigt einen schwachen Alexandrit-Effekt von violettrosa nach blaßrosa. Das OH-Spektrum ist deutlich bandenreicher, es lassen sich acht OH-Banden bei 3652, 3637, 3598, 3578, 3560, 3537 und 3509 cm^{-1} identifizieren. Die Bande bei 3474 cm^{-1} ist aufgrund ihrer niederenergetischen Lage und der abweichend großen Halbwertsbreite von 75 cm^{-1} in ihrer Zuordnung zu strukturellen OH-Gruppen unsicher. Sie ist auch sehr intensitätsarm. Alle anderen Banden zeigen Halbwertsbreiten von 26-39 cm^{-1} mit einem Durchschnittswert von 32 cm^{-1} . Die Probe ist schwach optisch anisotrop, was jedoch sich aufgrund von Messungen mit polarisierter Strahlung nicht auf das OH-Spektrum auswirkt.

Aus der Gruppe der Spessartine stellt die Probe **SPESSOR** wegen ihrer kräftigen orangenen Farbe, ähnlich manchen Grossularen aus Asbestos/USA, eine Besonderheit dar. Chemisch besteht dieser Granat zu fast 87 Mol% aus Spessartin-Komponente mit leichten Gehalten an Pyrop-, Almandin- und Grossular-Komponente. Das IR-Spektrum (**Abb. 52**) zeigt acht sehr gut aufgelöste OH-Banden bei 3658, 3597, 3585, 3567, 3553, 3532, 3497 und 3486 cm^{-1} . Die Halbwertsbreiten sind deutlich geringer als bei den Pyrop-Almandinen und schwanken zwischen 10 und 27 cm^{-1} bei einem Durchschnittswert von 18 cm^{-1} . Hierbei ist besonders auf die beiden energiearmen Banden bei 3497 und 3486 cm^{-1} hinzuweisen, die relativ intensitätsstark und scharf sind, im Gegensatz zu den niederenergetischen Banden der Pyrop-Almandin-Gruppe.

Noch bandenreicher ist der Spessartin **BK1**. Dieser bräunlich gefärbte Kristall zeigt zwölf OH-Banden, deren geringe Halbwertsbreiten sehr an die von Grossularen erinnern (**Abb. 53**). Im

einzelnen liegen diese Banden bei 3650, 3639, 3625, 3613, 3604, 3593, 3582, 3575, 3550, 3530, 3510 und 3474 cm^{-1} . Die Halbwertsbreiten schwanken zwischen 6 und 38 cm^{-1} mit einem durchschnittlichen Wert von 15 cm^{-1} .

Die Proben aus der Gruppe der Grossulare zeigen wie erwartet sehr komplexe, bandenreiche OH-Spektren. Die Proben **MALI** und **GRMALI**, die eine grüngelbe Farbe ausweisen, zeigen zwischen gekreuzten Polarisatoren undulöse Auslöschungen, die sich jedoch nicht auf die OH-Spektren auswirken. MALI weist einen 10 Mol% höheren Andradit- und einen doppelt so hohen Uwarowit-Anteil wie GRMALI auf.

Das Spektrum von **MALI** (**Abb. 54**) zeigt zehn OH-Banden bei 3685, 3664, 3655, 3644, 3632, 3625, 3611, 3602, 3568 und 3492 cm^{-1} , wobei die beiden letzten Banden durch ihre überdurchschnittlich hohen Halbwertsbreiten von 56 und 187 cm^{-1} herausfallen. Ansonsten liegen die Halbwertsbreiten der Banden zwischen 8 und 35 cm^{-1} mit einem durchschnittlichen Wert von 17 cm^{-1} .

Bei der Probe **GRMALI** (**Abb. 55**) wurden neun Banden bei 3685, 3663, 3655, 3645, 3631, 3625, 3609, 3597 und 3575 cm^{-1} identifiziert, was wertemäßig sehr denen der Probe MALI ähnelt. Auch bei GRMALI fällt die energieärmste Bande durch eine abweichend hohe Halbwertsbreite von 71 cm^{-1} auf, während alle anderen Banden Schwankungen in ihren Halbwertsbreiten von 9-36 cm^{-1} aufweisen. Im Durchschnitt liegt der Wert bei 17 cm^{-1} .

Die smaragdgrüne Probe **TSAV** (**Abb. 56**) weist einen Goldmanit-Anteil von 16 Mol% und einen anscheinend sehr hohen Wassergehalt auf. Es wurden zwölf OH-Banden bei 3687, 3672, 3657, 3644, 3634, 3621, 3610, 3599, 3583, 3567, 3549 und 3534 cm^{-1} identifiziert, was in den Lagen deutliche Ähnlichkeiten mit den bereits beschriebenen Grossularen aufzeigt. Die Halbwertsbreiten sind ähnlich klein und variieren zwischen 7 und 22 cm^{-1} mit einem mittleren Wert von 13 cm^{-1} .

Die letzte Probe aus dieser Gruppe, **HESS1**, scheint die mit Abstand wasserreichste Probe zu sein. Es wurde ein und derselbe Kristall bei zwei verschiedenen Schichtdicken gemessen (**Abb. 57** und **58**). Dieser rotbraun gefärbte Grossular weist einen Andradit-Anteil von 11 Mol% und einen Uwarowit-Anteil von knapp 2 Mol% auf. Zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigt er eine deutliche optische Anisotropie, die sich jedoch ebenfalls nicht auf das OH-Spektrum auswirkt. Insgesamt sind zwölf OH-Banden bei 3687, 3675, 3663, 3656, 3646, 3632, 3622, 3615, 3608, 3601, 3568 und 3533 cm^{-1} zu erkennen. Diese Bandenlagen ähneln ebenfalls allen anderen natürlichen und synthetischen Mischkristallen des Grossular-Typs. Die Halbwerts-

breiten weisen Werte zwischen 6 und 20 cm^{-1} auf, mit einem durchschnittlichen Wert von 11 cm^{-1} .

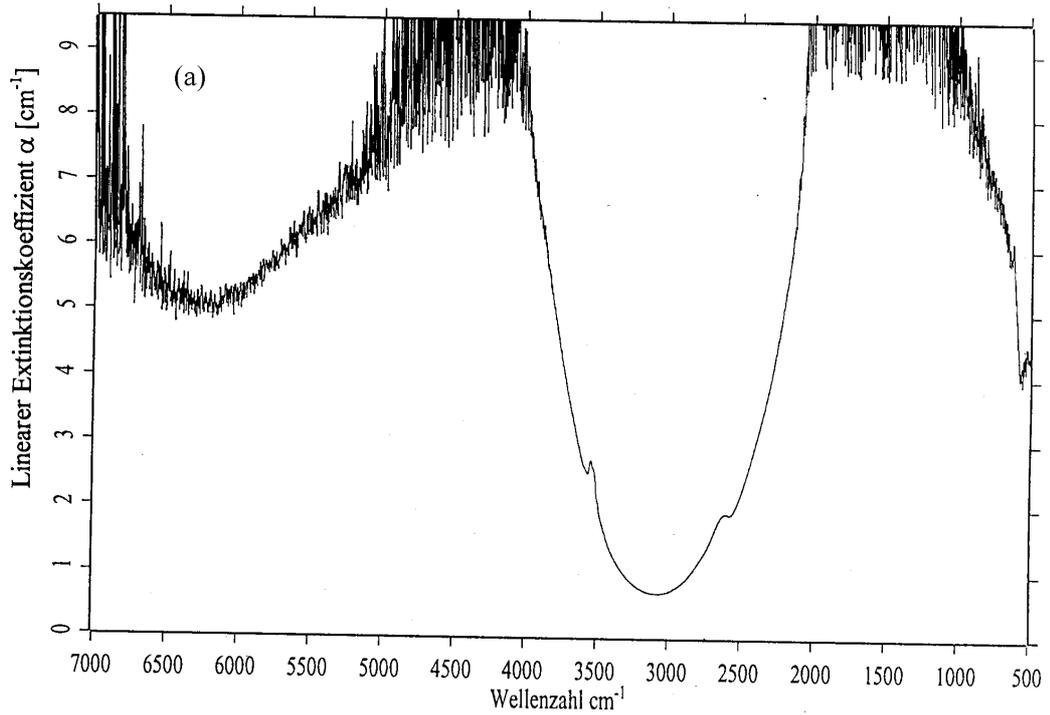
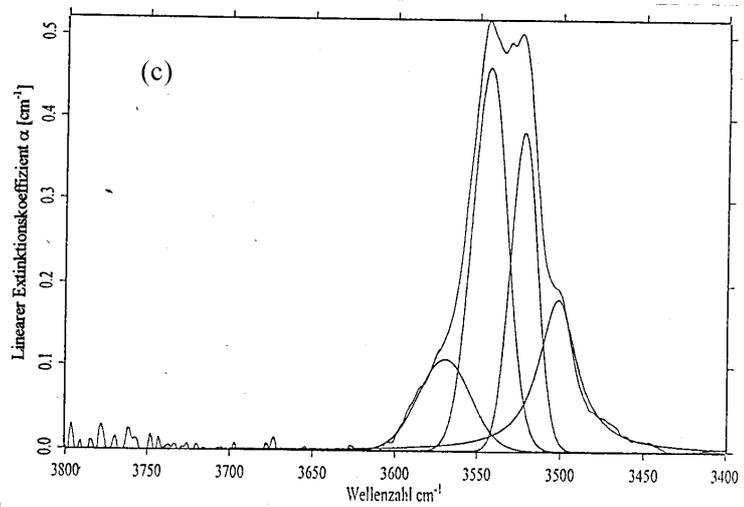
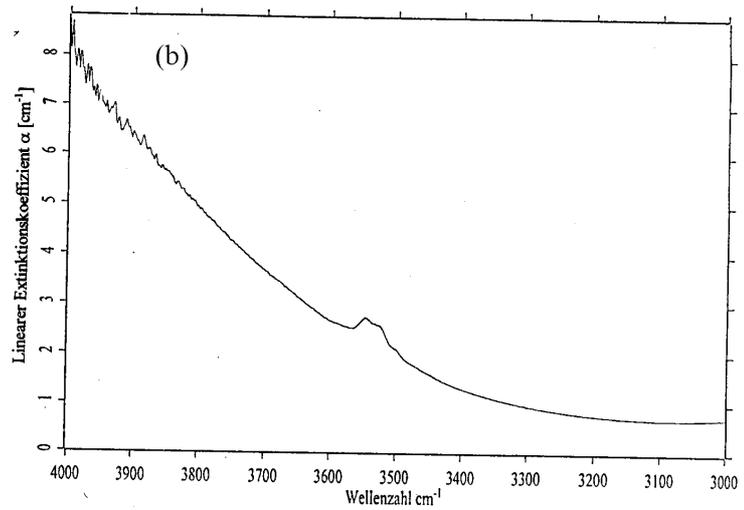


Abb. 46
 IR-Spektrum der Probe HAI
 ($\text{Py}_{45.07}\text{Al}_{53.91}\text{Sp}_{0.40}\text{Gr}_{0.56}\text{Uw}_{0.06}$)

- (a) Übersicht
- (b) ν_{OH} -Bereich
- (c) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur



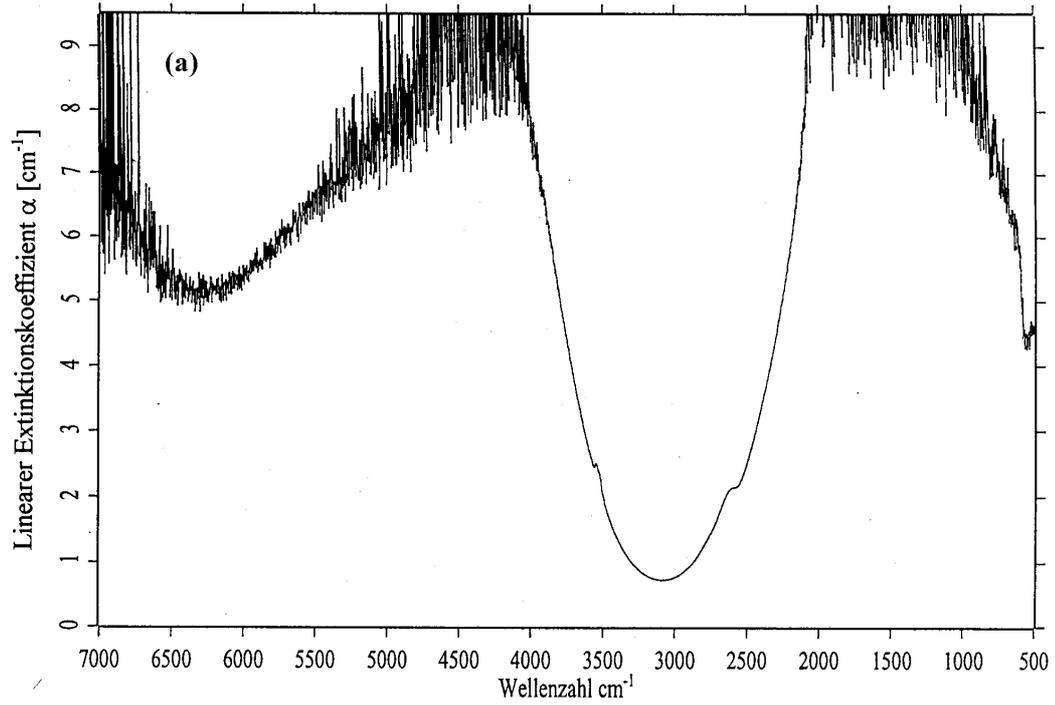
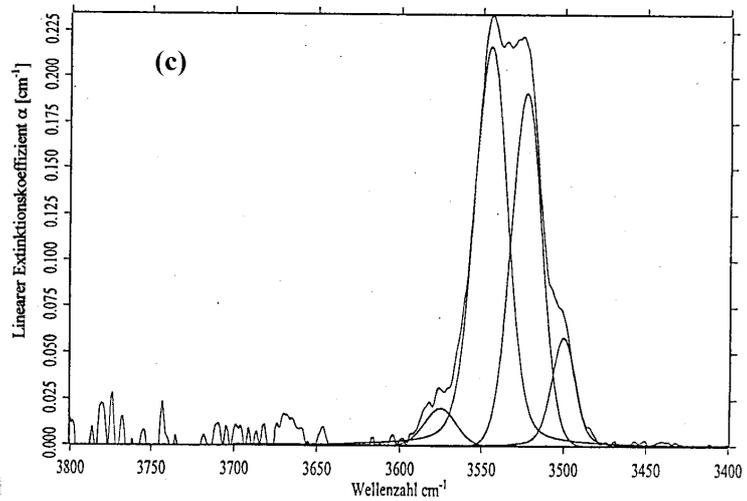
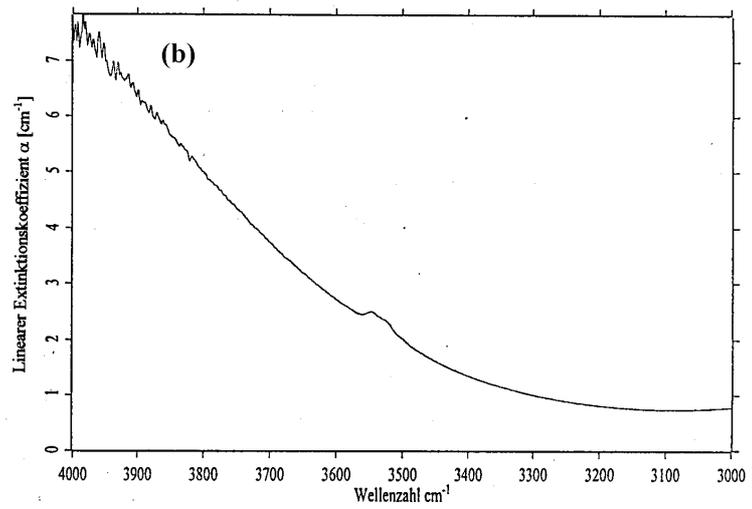


Abb. 47

IR-Spektrum der Probe RAI
($\text{Py}_{41.70}\text{Al}_{53.59}\text{Sp}_{2.25}\text{Gr}_{2.37}\text{Üw}_{0.09}$)

- (a) Übersicht
- (b) ν_{OH} -Bereich
- (c) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur



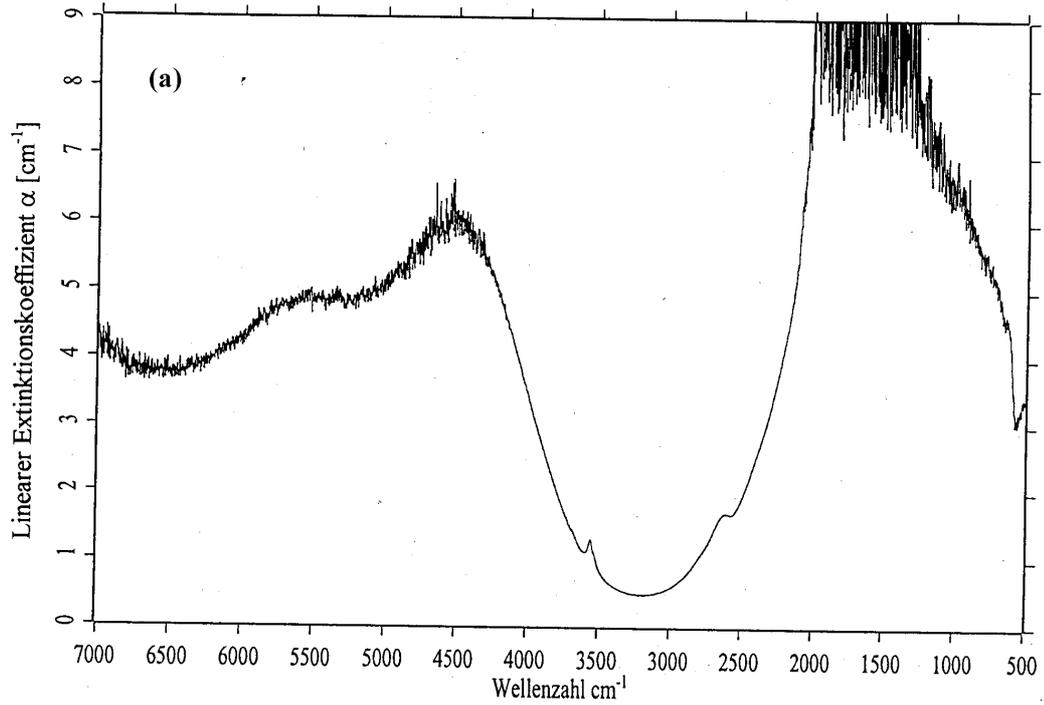
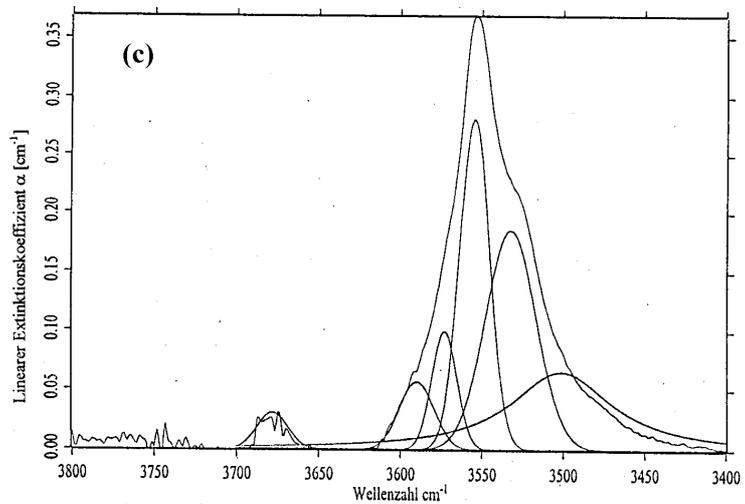
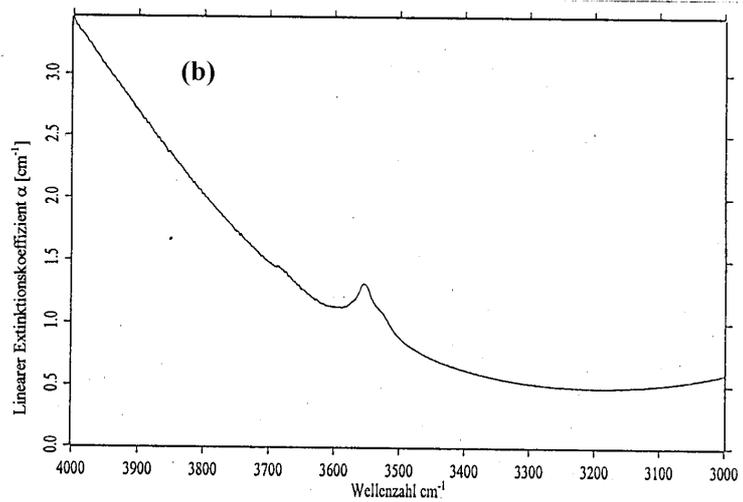


Abb. 48
 IR-Spektrum der Probe RHOTANI
 (Py_{74.94}Al_{21.76}Sp_{0.36}Gr_{2.66}Uw_{0.22}Go_{0.06})

- (a) Übersicht
- (b) ν_{OH} -Bereich
- (c) ν_{OH} -Bereich nach der
 Untergrundkorrektur



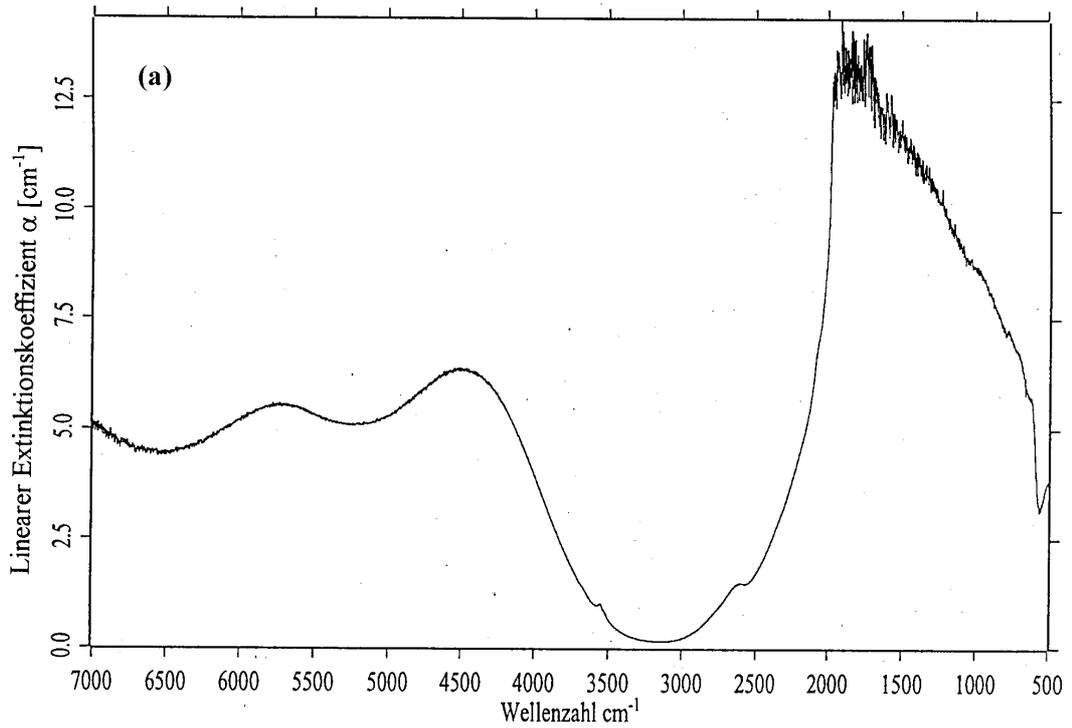
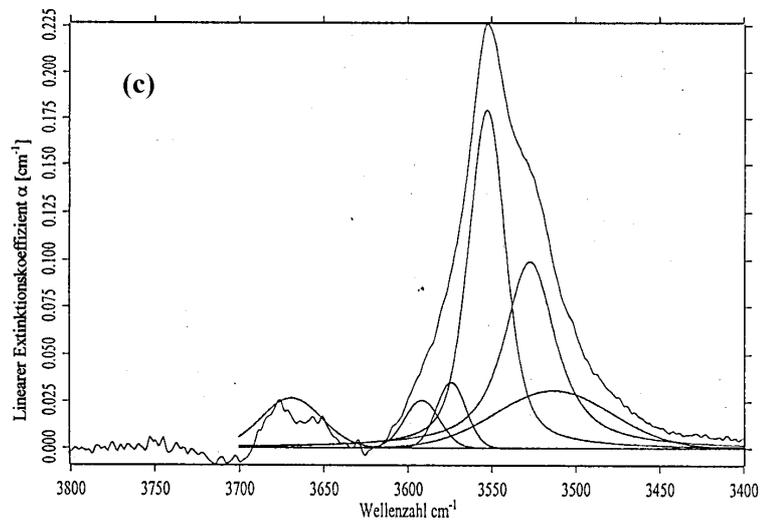
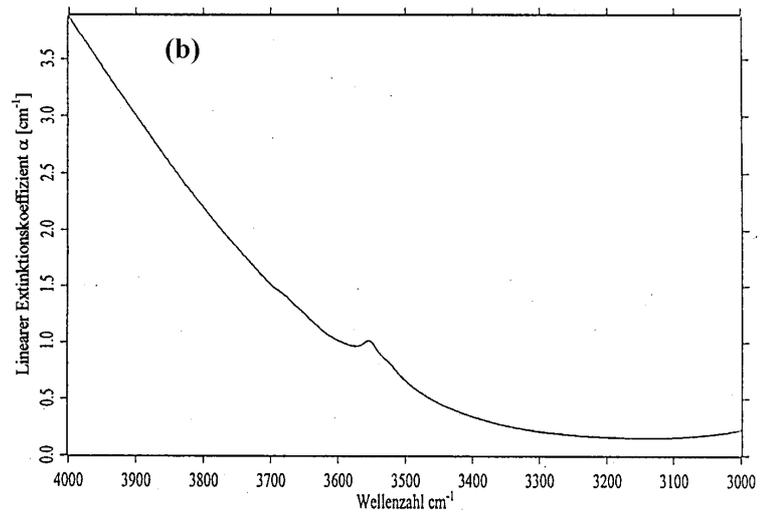


Abb.49
 IR-Spektrum der Probe RHOTAN2
 ($\text{Py}_{70.22}\text{Al}_{25.69}\text{Sp}_{0.68}\text{Gr}_{3.21}\text{Uw}_{0.11}\text{Go}_{0.09}$)

- (a) Übersicht
- (b) ν_{OH} -Bereich
- (c) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur



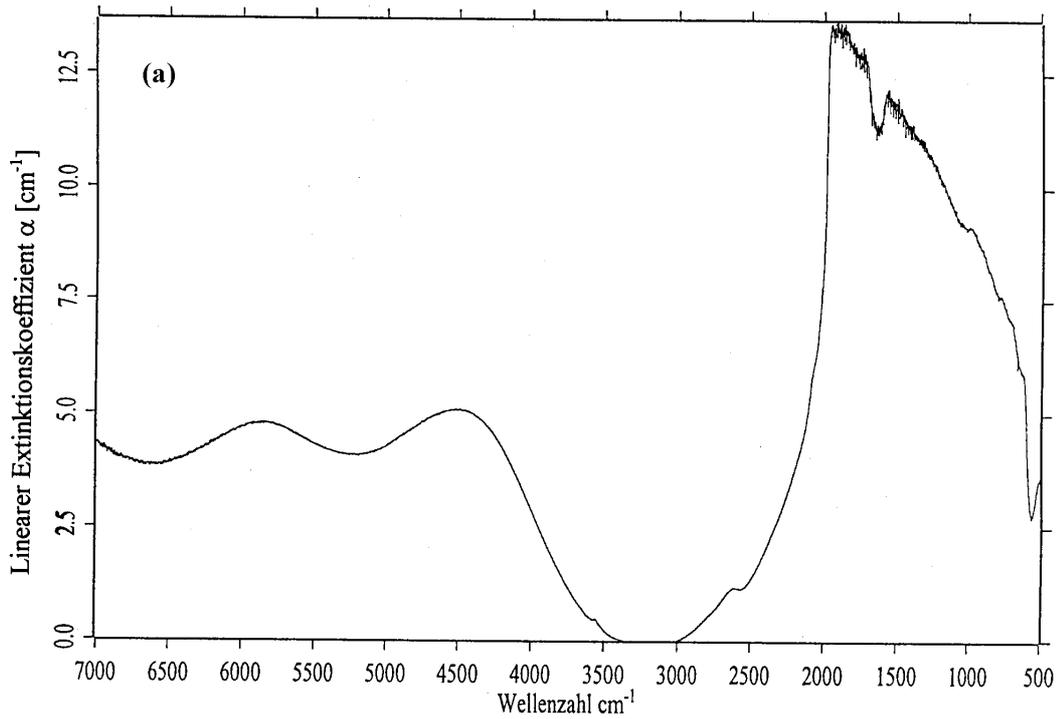
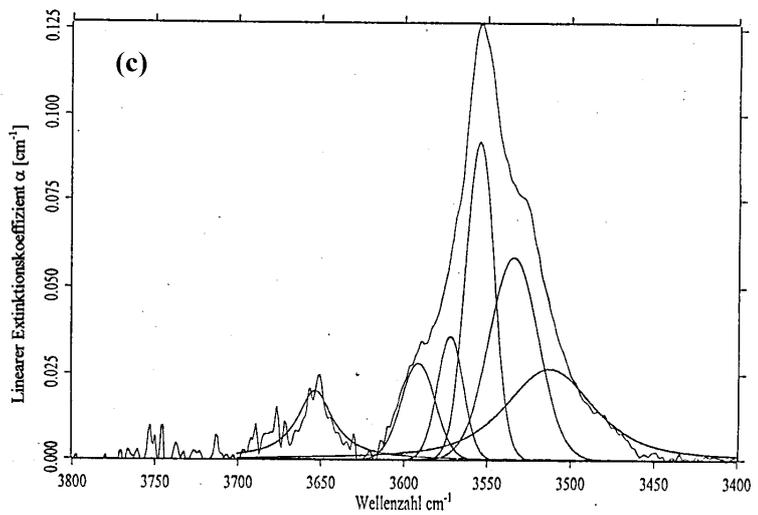
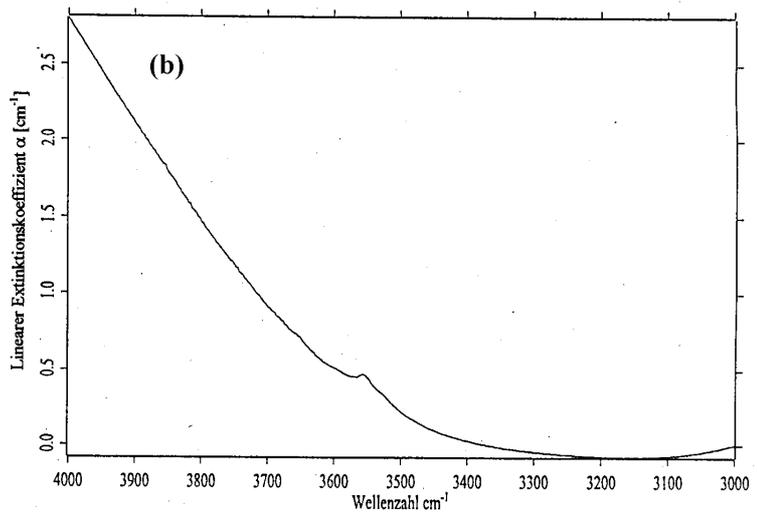


Abb. 50
IR-Spektrum der Probe PYALTAN
($\text{Py}_{71.04}\text{Al}_{24.21}\text{Sp}_{0.75}\text{Gr}_{3.77}\text{Uw}_{0.14}\text{Go}_{0.09}$)

- (a) Übersicht
- (b) ν_{OH} -Bereich
- (c) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur



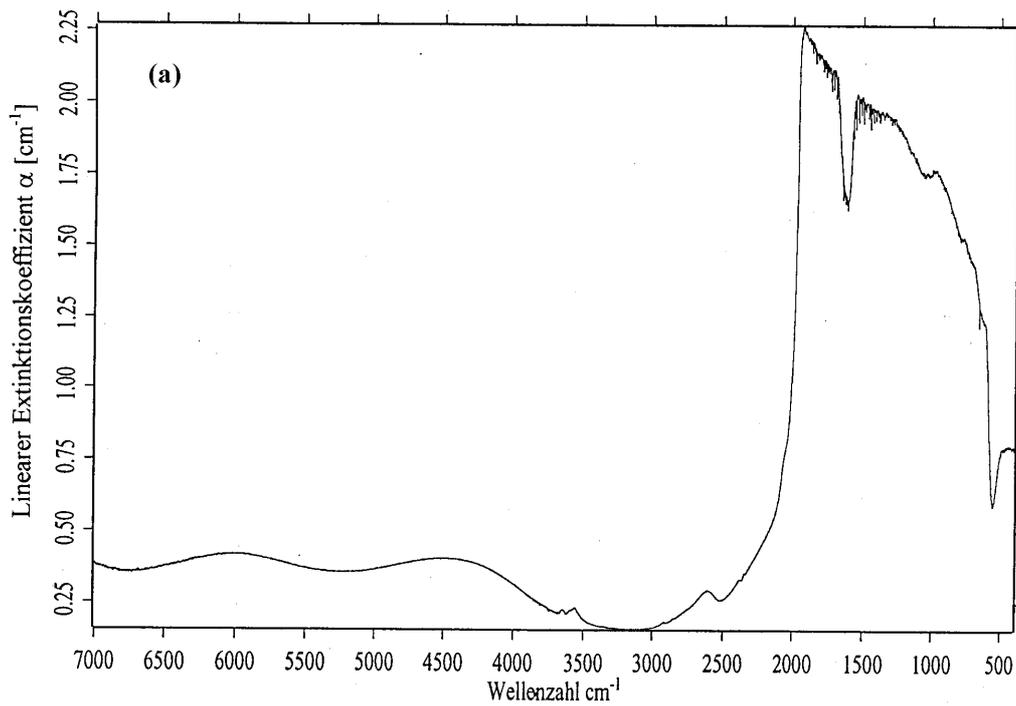
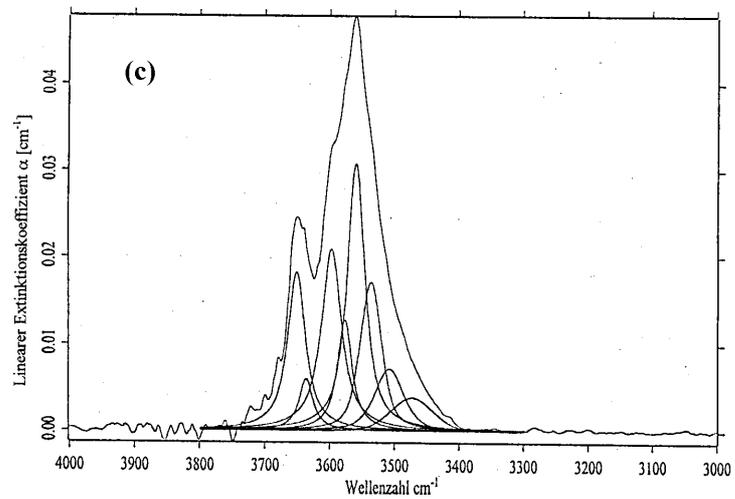
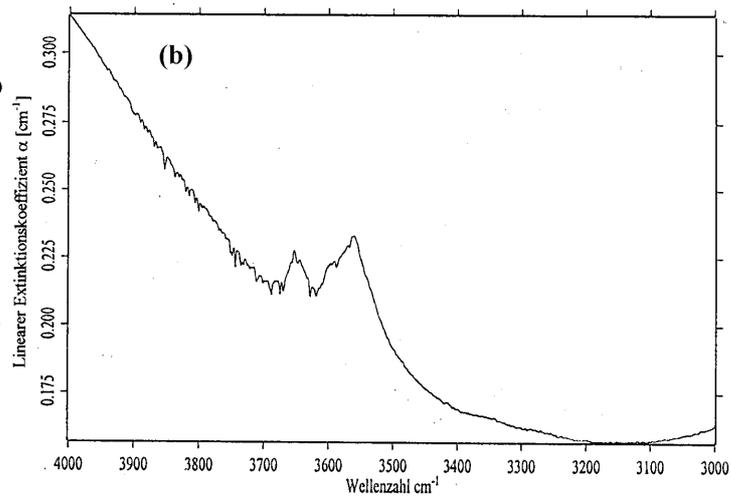


Abb. 51 Uw
 IR-Spektrum der Probe GTALX
 (Py_{40.31}Al_{35.31}Sp_{16.76}Gr_{2.78}An_{3.45}Uw_{1.39})

- (a) Übersicht
- (b) ν_{OH} -Bereich
- (c) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur



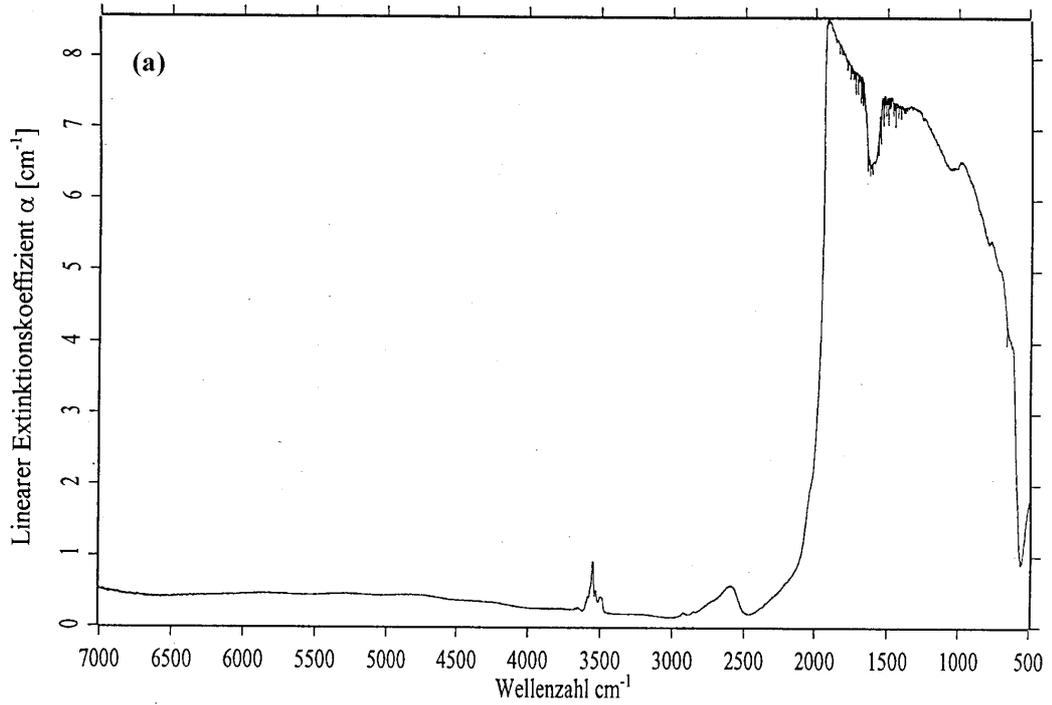
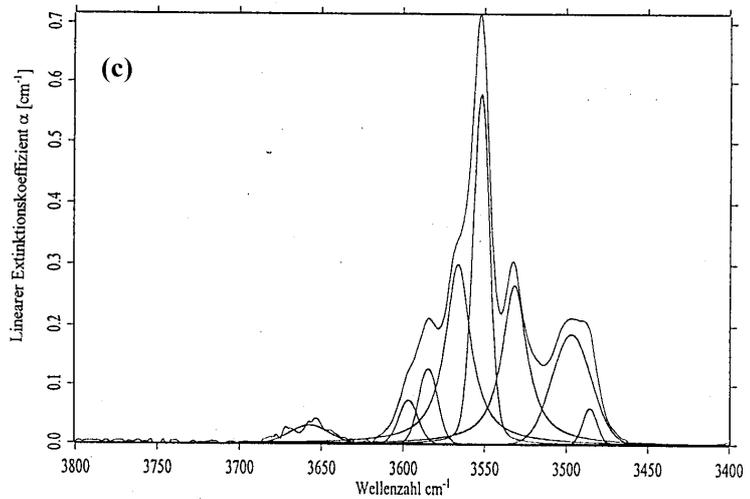
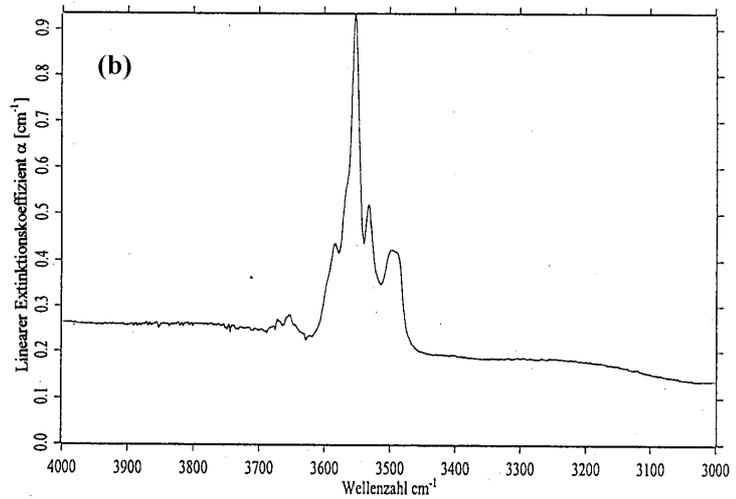


Abb. 52
 IR-Spektrum der Probe SPESSOR
 ($\text{Py}_{8.42}\text{Al}_{2.75}\text{Sp}_{86.57}\text{Gr}_{1.98}\text{Uw}_{0.28}$)

- (a) Übersicht
- (b) ν_{OH} -Bereich
- (c) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur



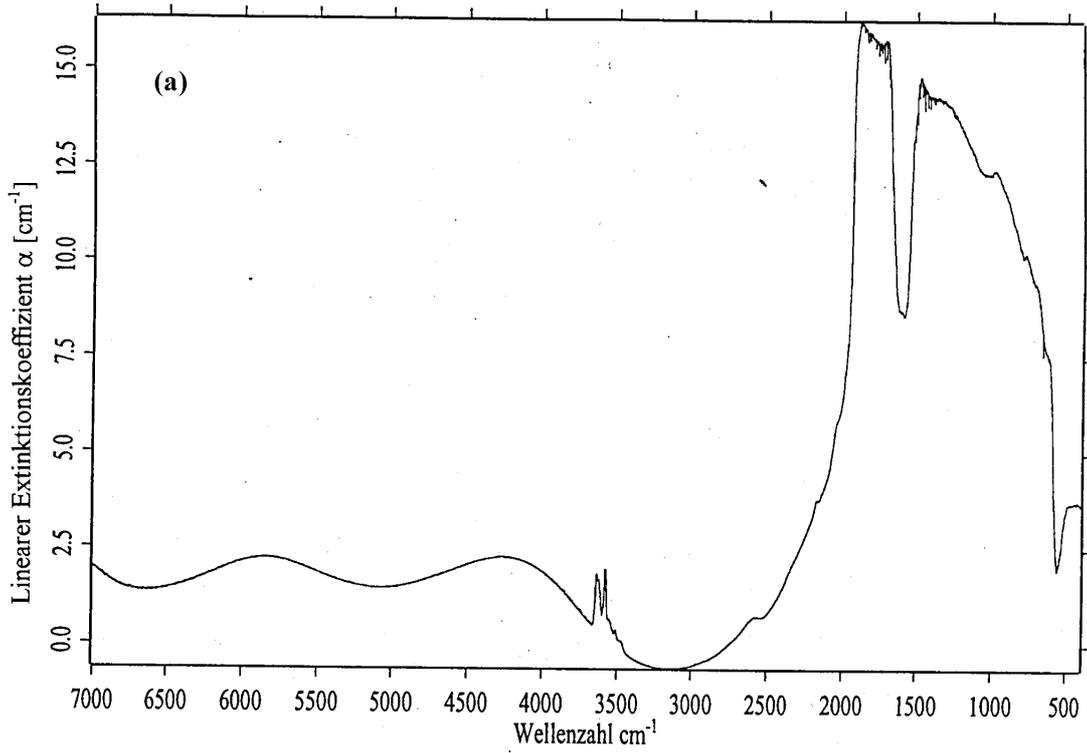
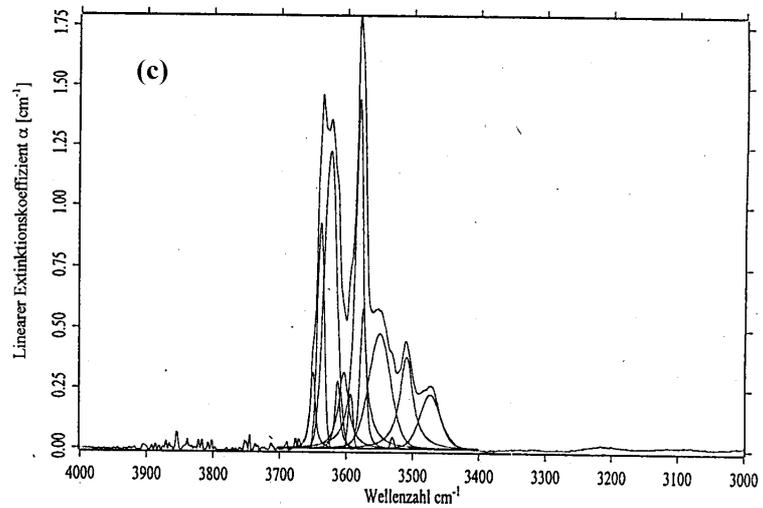
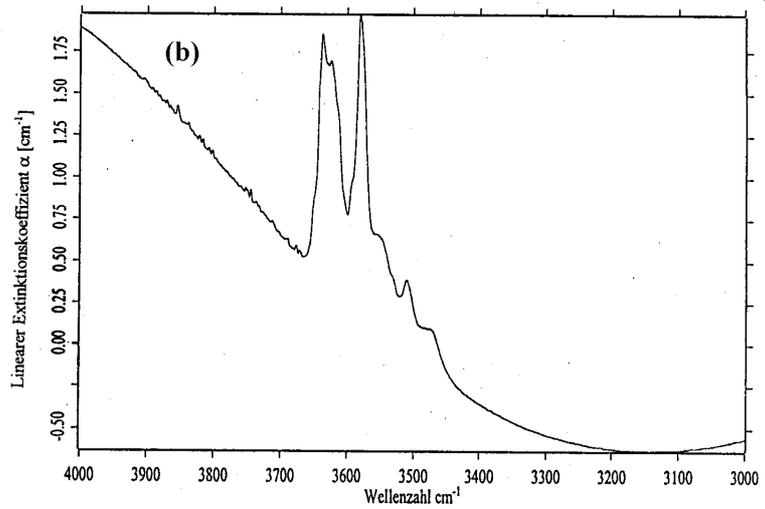


Abb. 53
 IR-Spektrum der Probe BK1
 ($\text{Py}_{7.02}\text{Al}_{12.56}\text{Sp}_{79.31}\text{Gr}_{0.97}\text{Uw}_{0.14}$)

- (a) Übersicht
- (b) ν_{OH} -Bereich
- (c) ν_{OH} -Bereich nach der
 Untergrundkorrektur



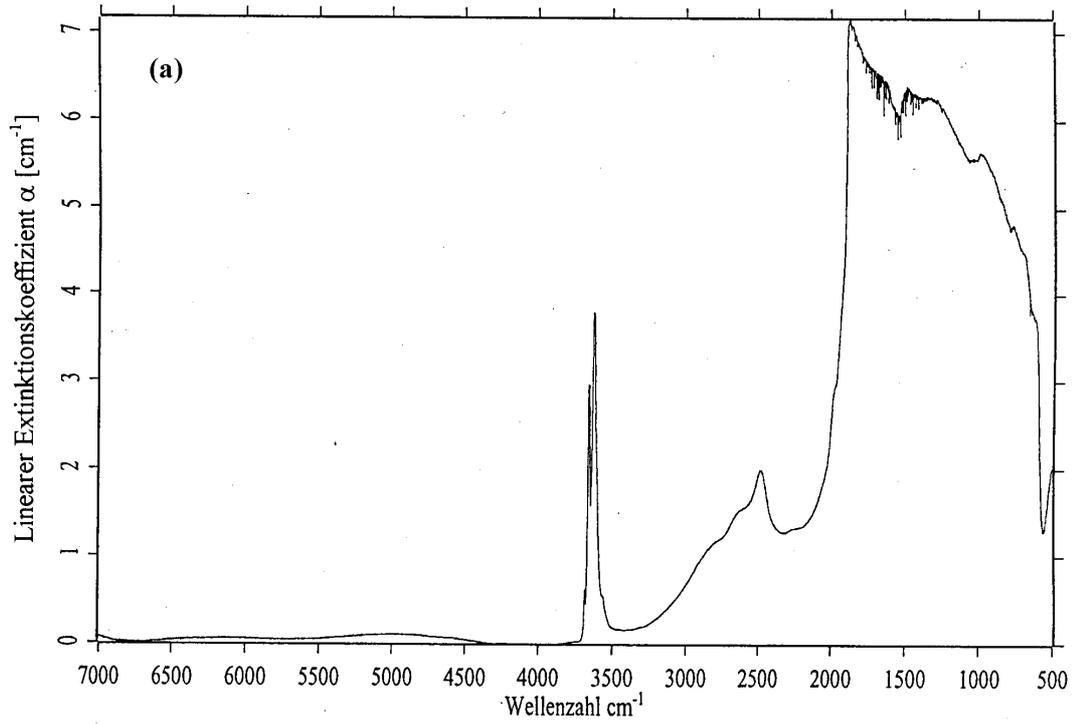
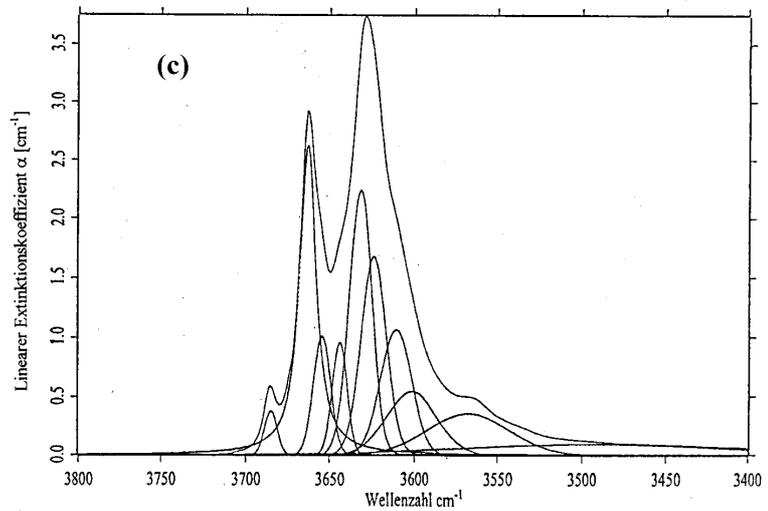
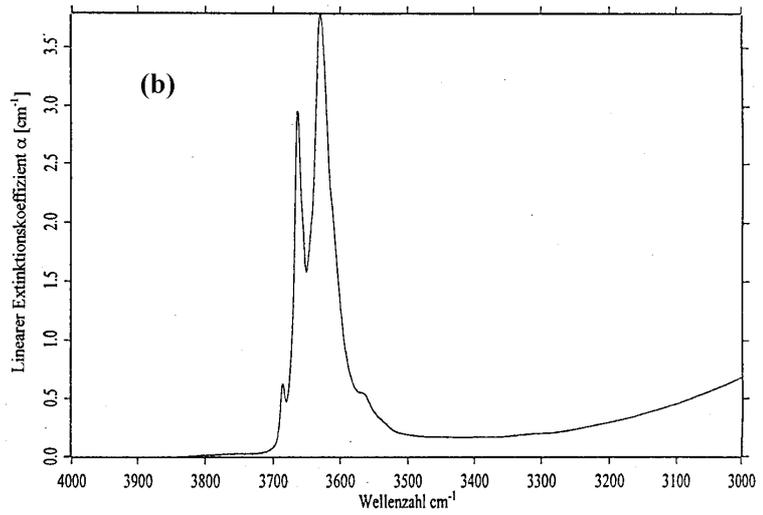


Abb. 54
 IR-Spektrum der Probe MALI
 (Py_{3.10} Sp_{0.33} Gr_{74.04} An_{21.62} Uw_{0.91})

- (a) Übersicht
- (b) ν_{OH} -Bereich
- (c) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur



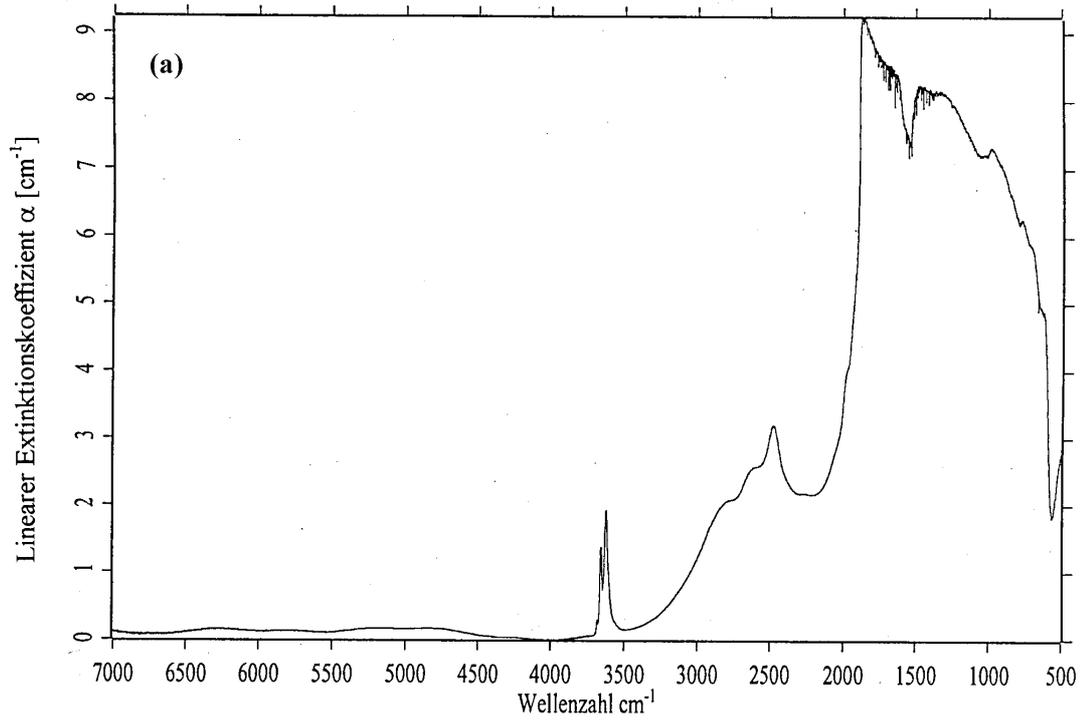
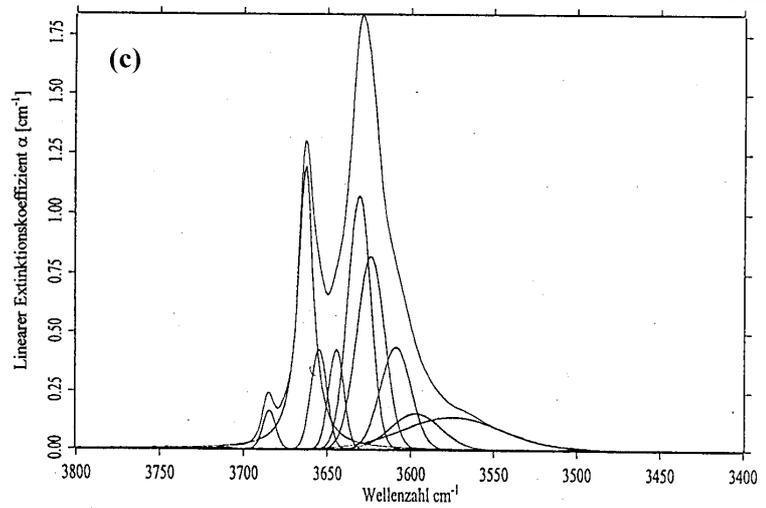
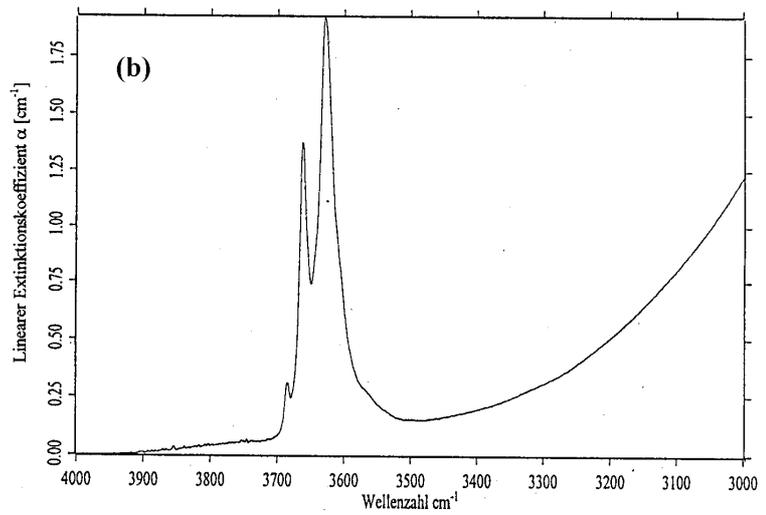


Abb. 55
 IR-Spektrum der Probe GRMALI
 (Py_{2.45} Sp_{0.18} Gr_{64.99} An_{31.81} Uw_{0.57})

- (a) Übersicht
- (b) ν_{OH} -Bereich
- (c) ν_{OH} -Bereich nach der
 Untergrundkorrektur



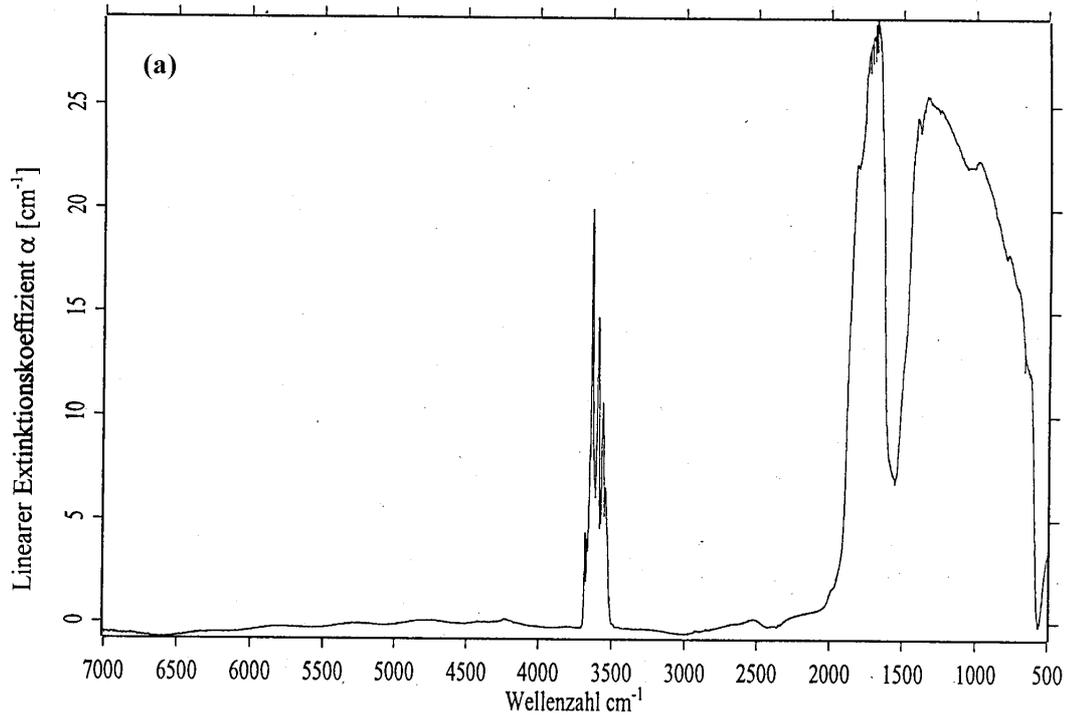
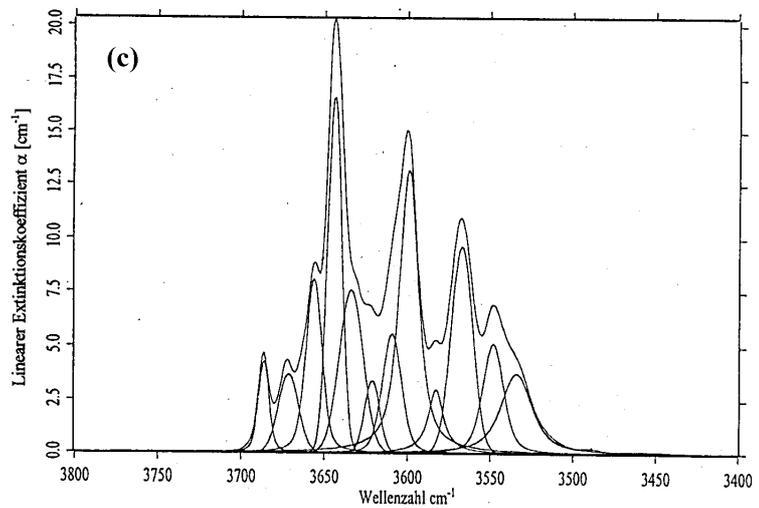
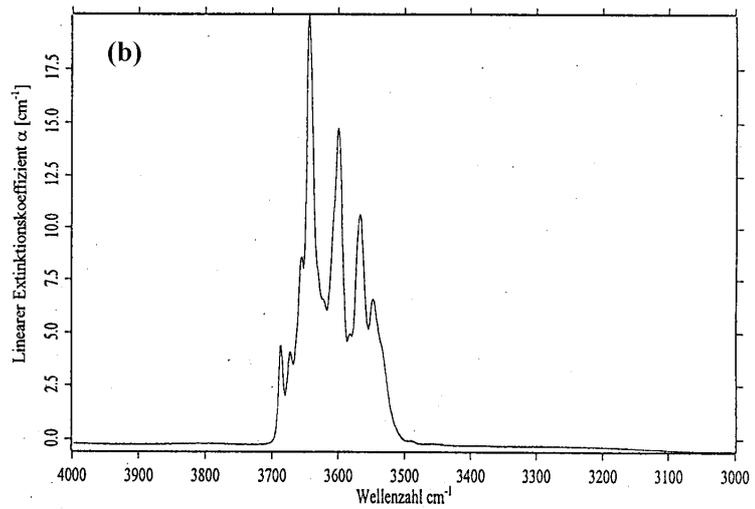


Abb. 56
 IR-Spektrum der Probe TSAV
 ($\text{Py}_{2.41} \text{Sp}_{0.99} \text{Gr}_{77.64} \text{Uw}_{2.67} \text{Go}_{16.29}$)

- (a) Übersicht
- (b) ν_{OH} -Bereich
- (c) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur



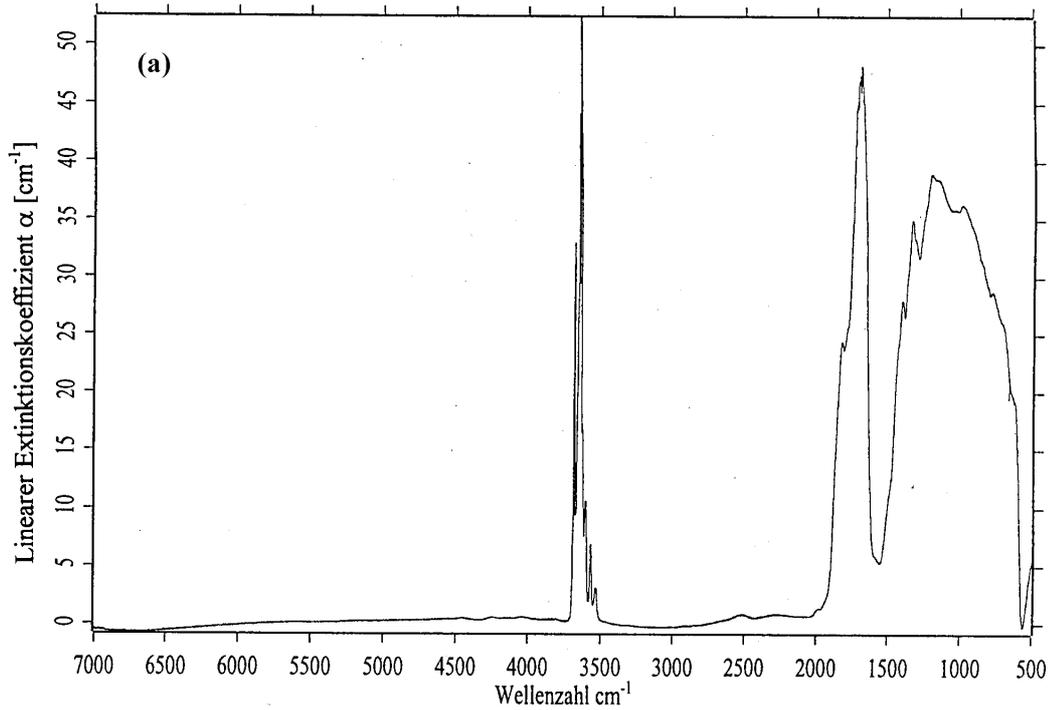
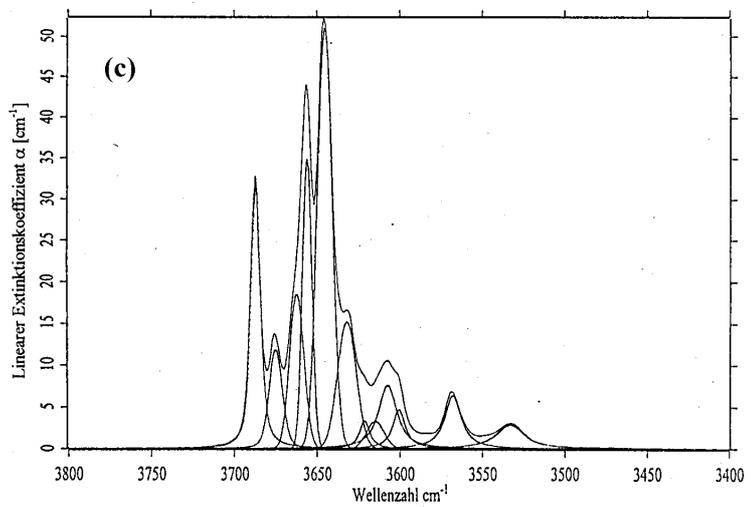
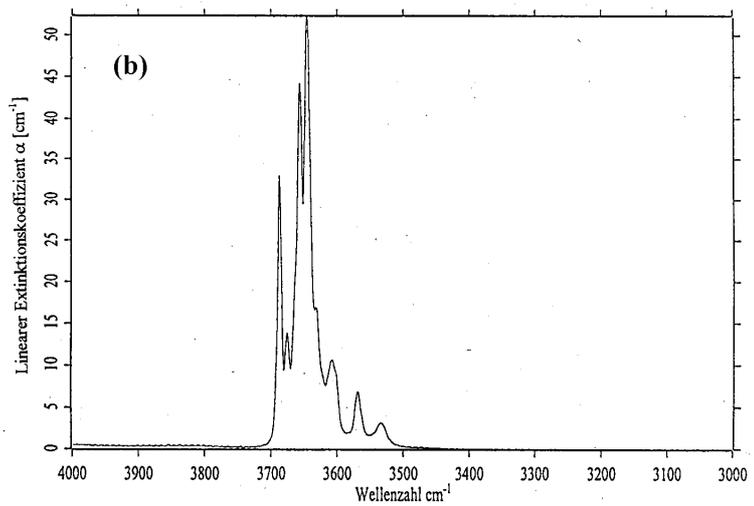


Abb. 57
 IR-Spektrum der Probe HESS1
 ($\text{Gr}_{87.27}\text{An}_{10.98}\text{Uw}_{1.75}$)
 bei 312 μm Dicke

- (a) Übersicht
- (b) ν_{OH} -Bereich
- (c) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur



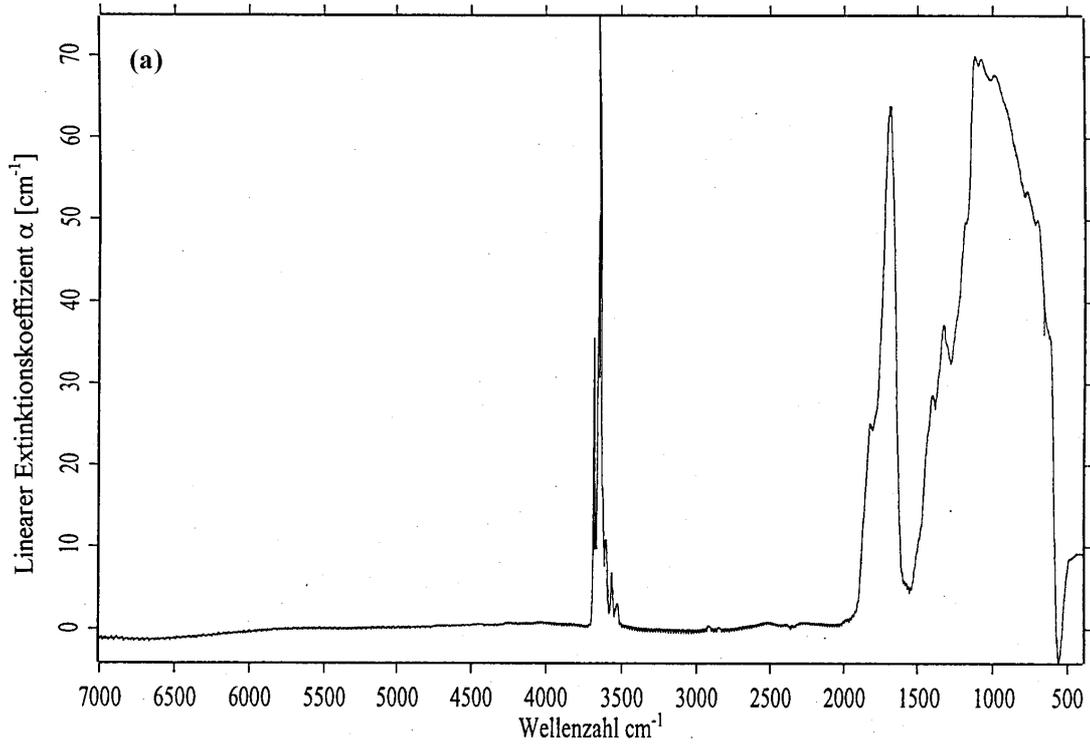
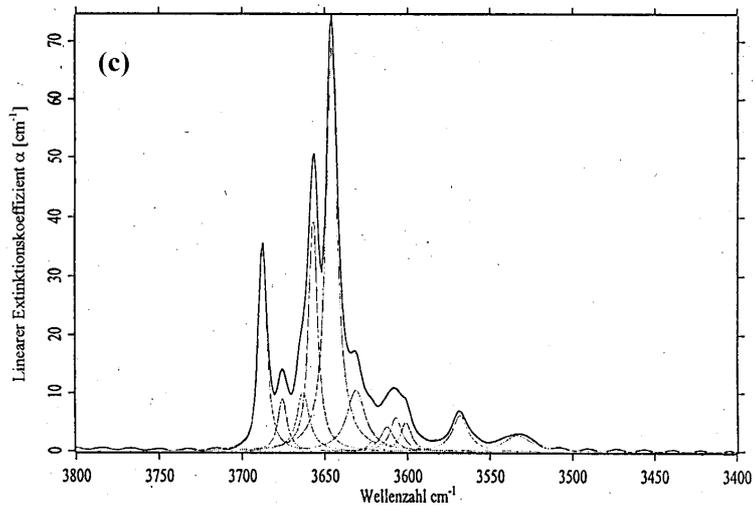
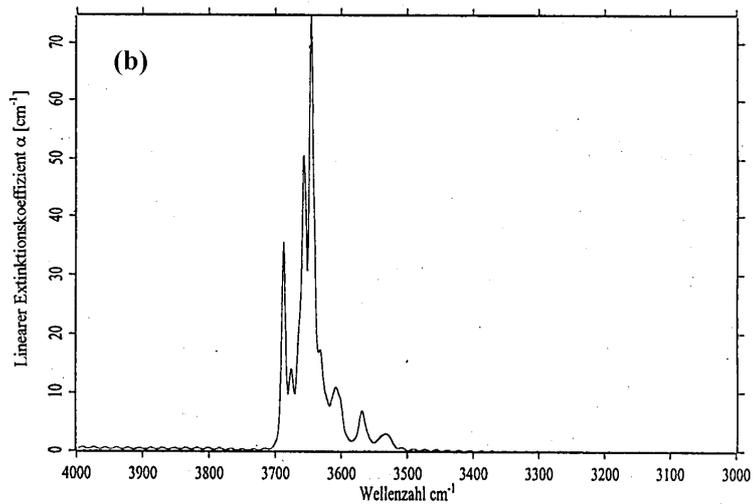


Abb.58
 IR-Spektrum der Probe HESS1
 ($\text{Gr}_{87,27}\text{An}_{10,98}\text{UW}_{1,75}$)
 bei 165 μm Dicke

- (a) Übersicht
- (b) ν_{OH} -Bereich
- (c) ν_{OH} -Bereich nach der Untergrundkorrektur



3.3. Quantitative Wasserbestimmung des Probenmaterials

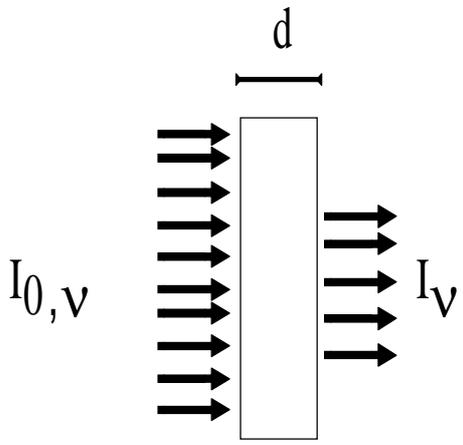
3.3.1. Meßmethodik

Die Bestimmung von H ist in der chemischen Analytik ein großes Problem, vor allem dann, wenn die Analyse im Mikromaßstab und möglichst zerstörungsfrei durchgeführt werden muß.

Die Infrarotspektroskopie stellt für H allerdings eine sehr empfindliche Meßmethode dar, die nahezu zerstörungsfrei und durch die Kopplung mit der Lichtmikroskopie an bis zu 40 μm kleinen Objekten und je nach Probendicke bis zu einer unteren Grenze von 5 Gew.ppm arbeiten kann. Zudem hat sie den Vorteil, daß man mit ihrer Hilfe die Bindungsart von H unterscheiden kann, d.h. man kann deutlich zwischen $(\text{OH})^- \text{H}_2\text{O}$, $(\text{H}_3\text{O})^+$ u.a. unterscheiden bzw. ihre strukturelle Zuordnung bestimmen. Das einzige und schwerwiegende Problem ist, daß die infrarotspektroskopischen H-Analytik die Kenntnis der konzentrationspezifischen, molaren Extinktion der benutzten OH-Schwingung voraussetzt.

Für die quantitative Behandlung gilt das Lambert-Beer-Gesetz:

Abb. 59



$$I_v = I_{0,v} \cdot 10^{-\epsilon_v \cdot c \cdot d} \quad (\text{Gl. 1})$$

$$\alpha_v = \frac{\log\left(\frac{I_{0,v}}{I_v}\right)}{d} = \epsilon_v \cdot c \quad (\text{Gl. 2})$$

$I_{0,v}$ = eingestrahelte Intensität

I_v = aus der Probe ausgetretene Intensität

c = Konzentration in $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

d = Probendicke in cm

ϵ_v = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

α_v = linearer Extinktionskoeffizient in cm^{-1}

Gl. 1 und **Gl. 2** gelten allerdings nur für streng monochromatische und parallele Strahlung. Streng monochromatische Strahlung, also Licht einer Wellenlänge, existiert nicht. Um die dadurch verursachten Nichtlinearitäten zwischen Intensität und Konzentration auszuschalten, ist es sicherer, bei der quantitativen Analyse nicht das Bandenmaximum α_ν , sondern die Fläche der Absorptionsbande zu wählen. Dies gilt besonders dann, wenn sich die Halbwertsbreite der Bande der spektralen Bandbreite der Meßstrahlung annähert und dadurch sogenannte Spaltfehler auftreten (RAMSAY 1954).

Auf diese Weise erhält man den integralen Absorptionskoeffizienten α_i mit der Einheit [cm^{-2}]:

$$\alpha_i = \frac{1}{d} \cdot \int_{\nu_1}^{\nu_2} \log\left(\frac{I_0}{I}\right) d\nu \quad (\text{Gl. 3})$$

$$\alpha_i = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \alpha d\nu \quad (\text{Gl. 4})$$

Wie aus den gemessenen Spektren zu ersehen ist, differieren die Erscheinungsbilder der OH-Spektren in Bezug auf Bandenanzahl, -lage, -halbwidthsbreite und -intensität. Da das Problem der Zuordnung dieser Banden zu spezifischen strukturellen Mechanismen noch nicht gelöst wurde, ist es sinnvoll, die Summe aller durch strukturell gebundenes OH verursachten α_i in das Lambert-Beer-Gesetz einzusetzen, also $\sum \alpha_i$: Durch die Umrechnung der Konzentrationseinheit auf Gew.% ergibt sich somit für die Wasserbestimmung folgende Form des Lambert-Beer-Gesetzes (BERAN, LANGER & ANDRUT 1993):

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1.8 \cdot \sum^n \alpha_{i,\text{OH}}}{\epsilon_i \cdot D} \quad [\text{Gew.}\%] \quad (\text{Gl. 5})$$

n = Anzahl der OH-Banden

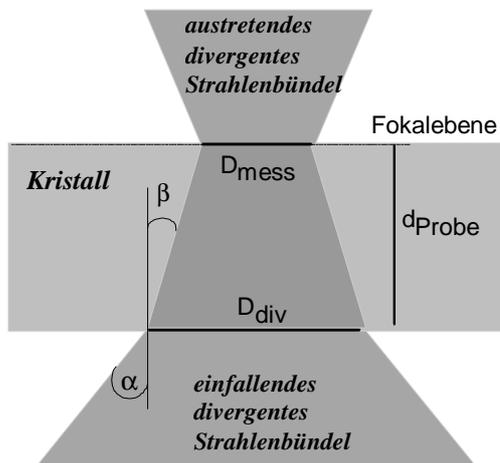
D = Dichte der OH-haltigen Matrix in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

ϵ_i = integraler molarer Extinktionskoeffizient in $\text{l}\cdot\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$

Ein weiteres Problem ist die Abweichung von der Parallelität der Strahlung. Sie ist im IR-Mikroskop deutlich höher als im Spektrometer. Das führt bei quantitativen Messungen jedoch dazu, dass es keinen linearen Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der integralen Intensität gemäß dem Lambert-Beer-Gesetz mehr gibt, sondern eine Abhängigkeit zum durchstrahlten Probenvolumen. Bei der Normierung der integralen Intensitäten durch Division durch die mit einer Mikrometerschraube gemessenen Dicken ergeben sich dadurch zu hohe integrale Intensitäten. Deshalb ist es notwendig, besonders bei extrem dicken Proben, die gemessene Schichtdicke durch ein Rechenverfahren zu korrigieren.

Abb. 60:

Schematische Darstellung des Strahlengangs im IR-Mikroskop



Diese selbstentwickelte Divergenzkorrektur funktioniert wie folgt:

Im Prinzip wird die Probe der Dicke d_{Probe} von einem Strahlenbündel durchsetzt, welches die Form eines Kegelstumpfes hat (**Abb. 60**).

Wird der Strahl auf die Probenoberfläche fokussiert, so ist der Durchmesser der einen Kegelstumpffläche durch den gewählten Meßfleckdurchmesser D_{mess} gegeben,

der andere, D_{div} , errechnet sich durch den Einfallswinkel α der einfallenden Lichtes sowie durch die Brechzahl n der Probe und dem sich damit aus dem Snellius'schen Brechungsgesetz gebenden Brechungswinkel β .

$$\beta = \arcsin(\sin\alpha/n) \quad \text{bei freitragenden Proben (} n_{\text{Luft}} = 1 \text{)} \quad (\text{Gl. 6})$$

$$D_{\text{div}} = D_{\text{mess}} + (2 \cdot d_{\text{probe}} \cdot \tan\beta) \quad (\text{Gl. 7})$$

Aus diesen Werten läßt sich das durchstrahlte Probenvolumen (Kegelstumpfvolumen) errechnen mit:

$$V_{\text{probe}} = 1/12 \cdot \pi \cdot d_{\text{probe}} \cdot (D_{\text{div}}^2 \cdot D_{\text{div}} D_{\text{mess}} \cdot D_{\text{mess}}^2) \quad (\text{Gl. 8})$$

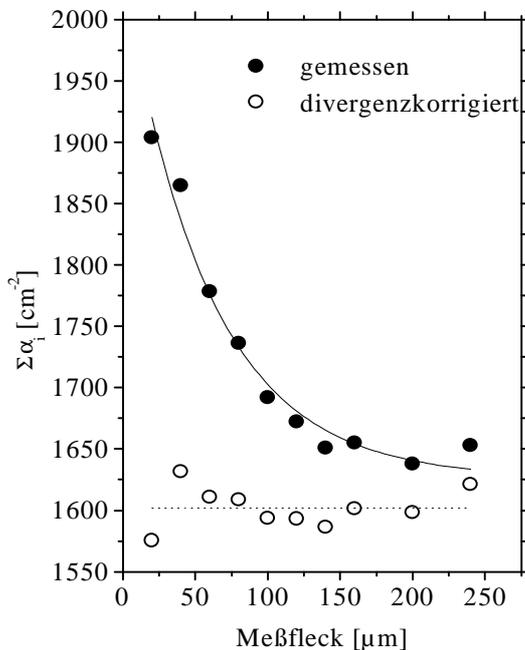
Aus den Werten D_{mess} und D_{div} wird ein mittlerer Strahldurchmesser D_{mitt} berechnet und dieser Wert zusammen mit dem berechneten Probenvolumen V_{probe} in die nach der Dicke umgestellte Volumenformel für ein zylindrisches Strahlenbündel eingesetzt. Die erhaltene Dicke ist die sogenannte divergenzkorrigierte Dicke der Probe; durch sie anstatt der real gemessenen Dicke werden alle gemessenen integralen Intensitäten dividiert

$$D_{\text{mitt}} = (D_{\text{div}} + D_{\text{mess}})/2 \quad (\text{Gl. 9})$$

$$d_{\text{korr}} = 4 \cdot V_{\text{probe}} / (\pi \cdot D_{\text{mitt}}^2) \quad (\text{Gl. 10})$$

Abb. 61

Einfluß der Strahldivergenz auf die Messung von $\Sigma\alpha_i$
(gemessen an dem natürlichen Grossular HESS1,
 $d=567 \mu\text{m}$), 12 OH-Banden)



Bei dem mit dem IFS 66 von BRUKER gekoppelten IR-Mikroskop beträgt der Einfallswinkel 13.37° , der gesamte Öffnungswinkel damit 26.74° . Dieser Winkel wird allein durch den im Fuß des Mikroskop befindlichen parabolischen Umlenkspiegel bestimmt (siehe Abb.5, S. 16).

Die **Abb. 61** zeigt die Meßwerte für $\Sigma\alpha_i$, gemessen an dem natürlichen Grossular HESS1 unter Verwendung verschiedener Meßfleckdurchmesser. Nach dem Lambert-Beer-Gesetz sollte der Meßfleckdurchmesser keinen Einfluß

auf diese Werte haben. Durch die Strahldivergenz werden jedoch mit steigendem Meßfleckdurchmesser abnehmende $\Sigma\alpha_i$ -Werte gemessen. Die **Abb. 61** zeigt, daß sich mit der Divergenzkorrektur diese Abweichungen näherungsweise ausgleichen lassen.

Außer den meßbaren Parametern $\Sigma\alpha_i$ und d bleibt nur ein zu bestimmender Parameter, der integrale molare Absorptionskoeffizient ϵ_i . Dieser Wert muß durch Extinktionsmessungen an Proben mit bekanntem Wassergehalt gemäß **Gl. 5** bestimmt werden.

Für die Bestimmung des Gehaltes an chemisch gebundenem Wasser in Mineralen, zu dem auch Hydroxyldefekte, wie sie hier spektroskopisch untersucht werden, gehören, existieren folgende Methoden:

1. Pyrolyse + Karl-Fischer-Titration
2. Pyrolyse + Mikromanometrie (Reduktion von H_2O und H_2)
3. Pyrolyse + Leitfähigkeitsmessung
4. Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS)
5. Nuklearreaktionsanalyse (NRA)
6. Massenspektroskopie

Die Methoden 1-3, und 6 benötigen sehr große Substanzmengen bzw. große Einkristalle von mehreren mg und funktionieren nicht zerstörungsfrei.

Methode 4 ist eine sehr neue Methode und hat bisher eine Nachweisgrenze von 600 ppm, die aber auch anscheinend sehr stark von der Kristallstruktur des Materials abhängig ist. Der präparative Aufwand ist hoch, da extrem geringe Schichtdicken von einigen Atomen (WIRTH 1997) benötigt werden. Der Vorteil dieser Methode ist die mit Abstand höchste Ortsauflösung von einigen nm.

Die in dieser Arbeit verwendete Methode 5 (LANFORD, TRAUTVETTER, ZIEGLER & KELLER 1976) ist apparativ sehr aufwendig, hat eine Grenze in der Probengröße von z. Zt. 1000 μm , ist aber extrem empfindlich bis ca. 5 Gew.ppm H_2O , ist nahezu zerstörungsfrei, benötigt einen nur sehr geringen Aufwand in der Probenpräparation und ist in der Lage, H-Tiefenscans vorzunehmen.

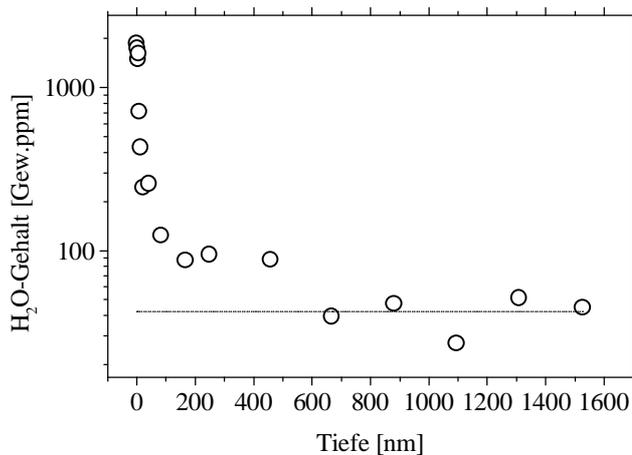
Bei dieser Methode werden ^{15}N -Ionen mit Hilfe eines Van-der-Graaff-Bandgenerators im Ultrahochvakuum auf Energien von 6 - 10 MeV über eine Strecke von 16 m beschleunigt und auf die H-haltigen Proben geschossen. Beim Auftreten tritt folgende Nuklearreaktion unter Abgabe von Gamma-Strahlung ein:



Die Intensität der Gammastrahlung ist damit proportional zu dem Gehalt von H. Die Eindringtiefe des Ionenstrahls wird durch die Energie der ^{15}N -Ionen bestimmt und beträgt einige 100 nm.

Abb. 62

Schematisches NRA-Profil



In **Abb. 62** ist ein prinzipielles Profil einer solchen Messung dargestellt. Wie zu erkennen ist, liegt der H-Gehalt oberflächennah um einige Zehnerpotenzen höher als in der Tiefe, wo er schließlich bei einem relativ konstanten Wert liegt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß durch Anschleifen und Polieren der Probe eine mehr oder weniger stark

zerstörte Oberflächenschicht (BEILBY-Schicht) vorliegt, in der keine regulären kristallographisch definierte Verhältnisse herrschen und in der dadurch „offene“ chemische Bindungen durch H abgesättigt sind. In der Tiefe bzw. im Bereich des horizontalen Plateaus ist davon auszugehen, daß dort der H-Gehalt auf kristallographisch definierten Plätzen lokalisiert ist und der gemessene H-Gehalt für den gesamten Kristall gilt.

Die nun folgenden Messungen wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. F. Rauch und Herrn Dipl. Phys. A. Maldener am Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt a. M. durchgeführt (MALDENER, RAUCH, HÖSCH & LANGER 1998).

3.3.2. Ergebnisse

Für die in Kapitel 3.3.1. beschriebene, notwendige Eichung bzw. die Bestimmung des integralen molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_i wurden die zwölf natürlichen Kristalle benutzt, die bereits im Kapitel 3.2.3. beschrieben wurden. Aufgrund ihrer Durchmesser größer als 10 mm und ihrer Armut an Flüssigkeits- und Fremdphaseneinschlüssen waren sie sowohl für die Durchführung der NRA-Methode als auch für die quantitativen infrarotspektroskopischen Messungen sehr gut geeignet.

Abb. 63

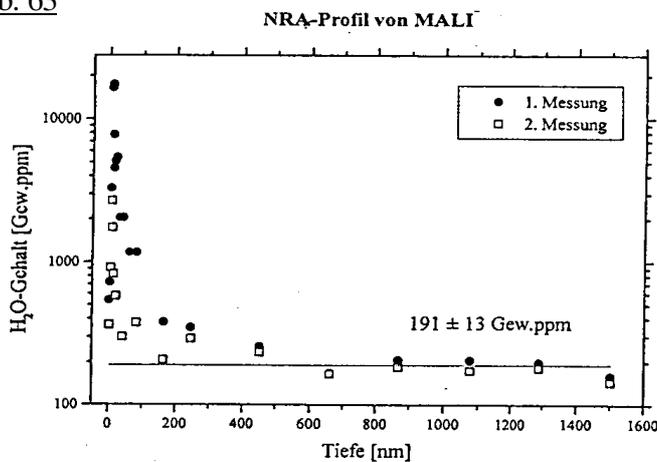
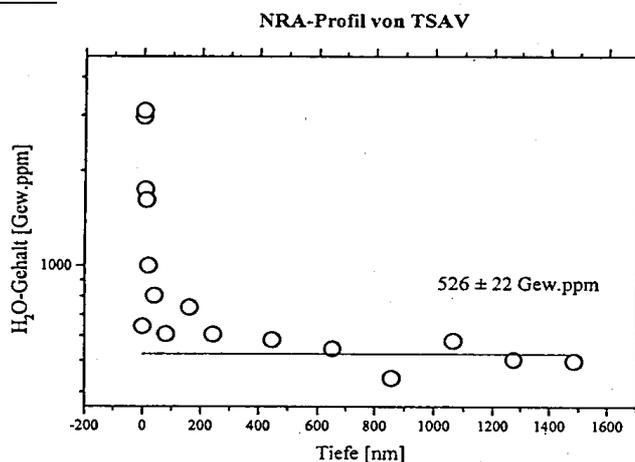


Abb. 64



Zusätzlich wurde auch der synthetischer Pyrop P85 (siehe Kapitel 3.2.1.1.) für diese Eichung herangezogen, stellt aber aufgrund seiner Größe von „nur“ 600 μm und seines flüssigkeitseinschlußhaltigen Kerns einen Grenzfall für die hier verwendete H-Analytik dar.

Die Abb. 63-75 zeigen sämtliche gemessenen NRA-Profile der Eichproben, wobei die Proben RAI, PYALTAN, RHOTAN1, MALI und GRMALI zweifach gemessen wurden, einmal direkt auf der normal polierten Oberfläche, das zweite Mal nach der Nachbearbeitung durch Ionensputtern. Dieses Verfahren trägt dazu bei, die Dicke der BEILBY-Schicht zu verringern, was sich durch den

schärferen Übergang zur Plateau-Region zeigt. Die zweite Messung an der Probe SPESSOR wurde durchgeführt, da bei der ersten Messung ein oberflächennaher Flüssigkeitseinschluß das Ergebnis verfälschte. Bei der ersten Messung an dem synthetischen Pyrop P85 wurde ein zu geringer Wert für Wasserstoff gemessen, da der Ionenstrahl die Probe nur an der Peripherie getroffen hatte.

Abb. 65

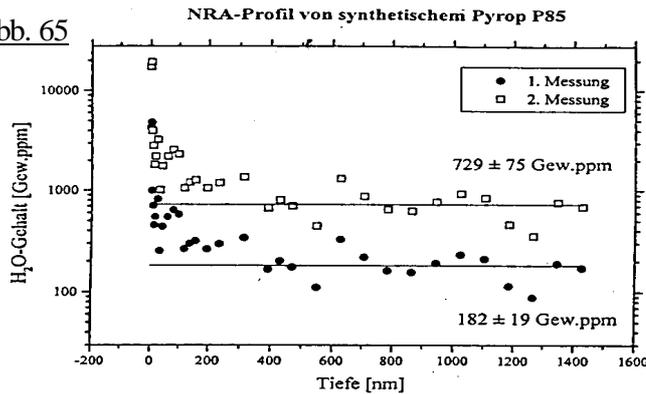


Abb. 66

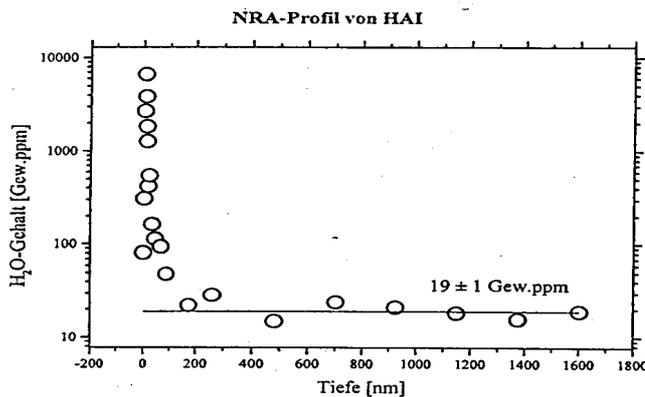


Abb. 67

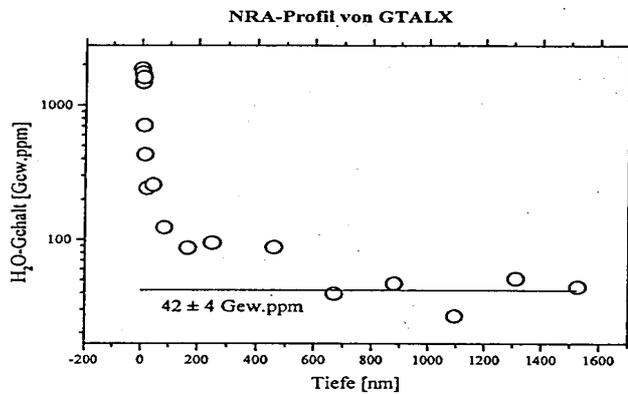
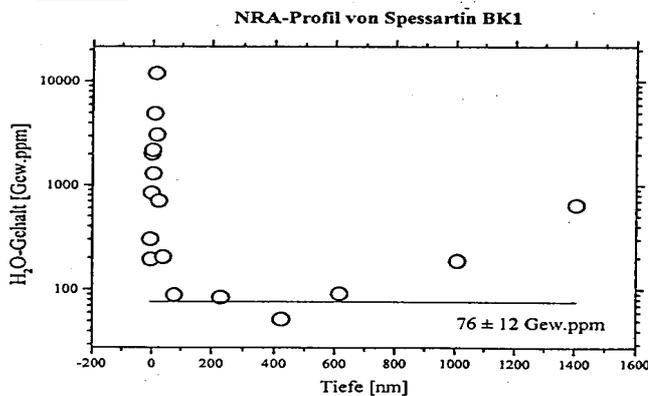


Abb. 68



Es zeigte sich, daß die Eichproben aus der Pyrop-Almandin-Gruppe einen nur sehr geringen Wassergehalt aufwiesen, der zwischen 15 und 40 Gew.ppm H_2O lag. Dagegen wies der synthetische reine Pyrop eine um den Faktor 16 höhere Wasserkonzentration mit 729 Gew.ppm H_2O auf.

Ähnlich geringe Gehalte ergaben sich für die Spessartine SPESSOR und BK1 mit 26 und 76 Gew.ppm H_2O . Das NRA-Profil der Probe BK1 zeigte allerdings die Eigentümlichkeit, daß die Wasser-Konzentrationen scheinbar mit steigender Tiefe zunahm, was sich nach einer Neupolitur und Ionensputtern der Oberfläche als reproduzierbar herausstellte. Da dieser Verlauf auch von den Absolutwerten immer gleich war und eine infrarotspektroskopische Überprüfung auf laterale OH-Zonierungen einen negativen Befund ergab, konnte eine OH-Zonierung als Ursache ausgeschlossen werden.

Statt dessen stellte sich heraus, daß bei den Energien, die benötigt werden, um Eindringtiefen von mehr als 800 nm zu erreichen, weitere Kernreaktionen mit anderen leichten

Abb. 69

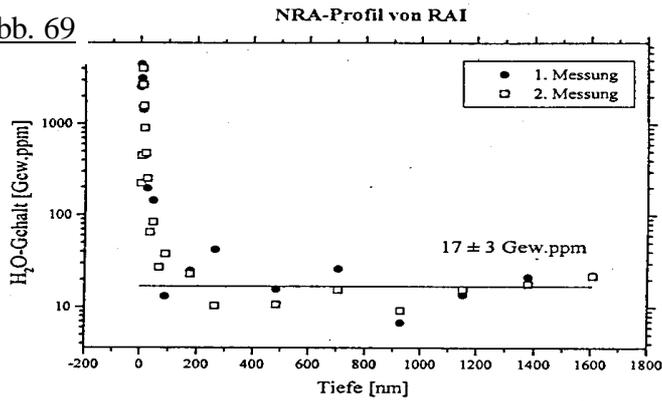


Abb. 70

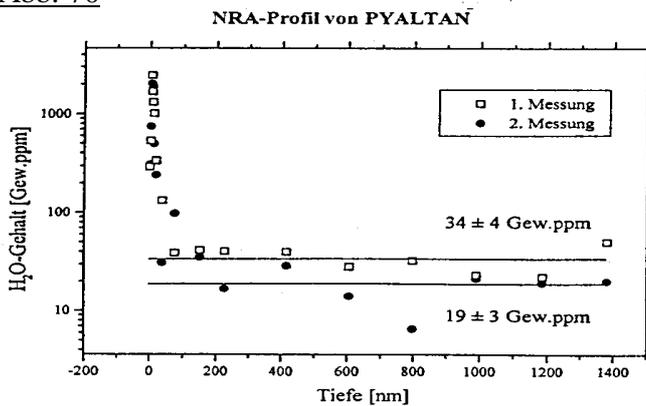


Abb. 71

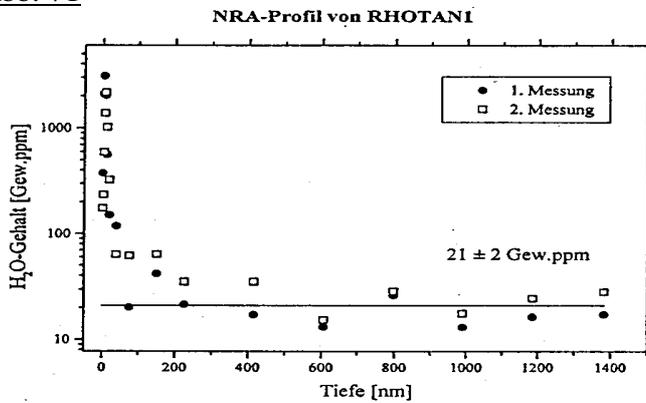
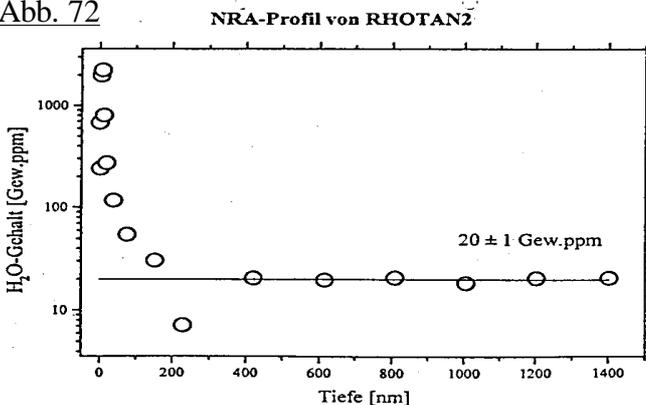


Abb. 72



Elementen wie Li, Be und B anregt werden können, wobei die freiwerdenden γ -Quanten energetisch äquivalent zu denen sind, die bei der entsprechenden Reaktion mit H freiwerden. Eine genauere Untersuchung zeigte, dass die Probe BK1 tatsächlich Li-Gehalte um die 1000 Gew.ppm Li aufwies. Gehalte solcher leichten Elemente in Granat wurden bereits von LU & KEPPLER (1996) am Beispiel der Pyrope von Doira Maira/Westalpen beschrieben.

Von allen Proben fallen besonders die der Grossular-Serie mit ihren sehr hohen Wassergehalten auf. So zeigten die Proben MALI und GRMALI Gehalte um 180 Gew.ppm H₂O, die Probe TSAV 526 Gew.ppm H₂O und die Probe HESS1 sogar 1024 Gew.ppm H₂O. In der **Tab. 6** sind die gesamten Daten, die zur Berechnung von ϵ_i notwendig sind, zusammengestellt. Es zeigte sich, daß ϵ_i eine starke Varianz aufweist und zwischen 1241 und 7920 $l \cdot mol_{H_2O}^{-1} \cdot cm^{-1}$ beträgt.

ϵ_i zeigte keinen signifikanten Zusammenhang mit der chemischen

Abb. 73

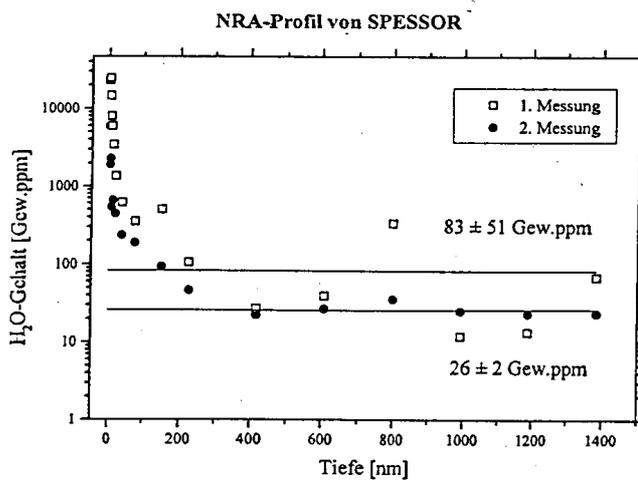


Abb. 74

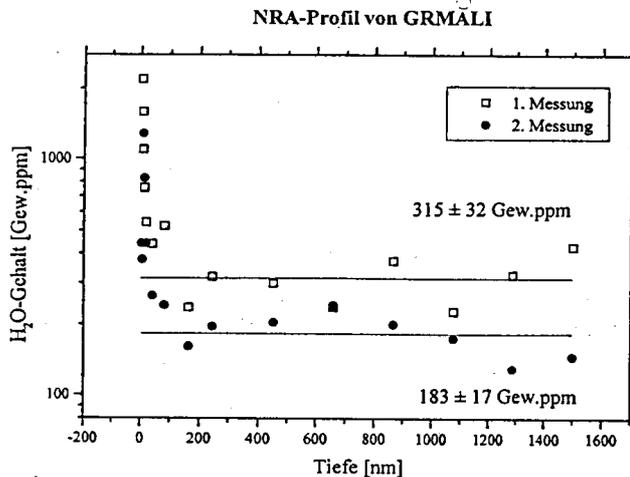
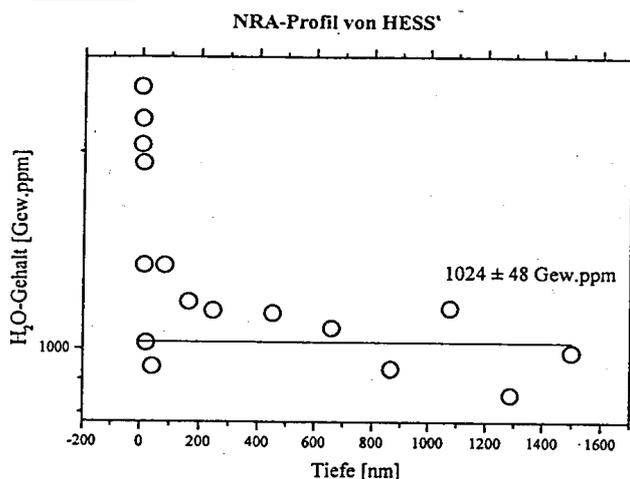


Abb. 75



Zusammensetzung der Proben und läßt sich daher nur mit einem Wert mit einem relativ großen Fehler von $3842 \pm 1912 \text{ l}\cdot\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ angeben. Wie aus der **Tab. 6** zu ersehen ist, sind bei dieser Angabe nicht die Werte für die Proben HESS1 und TSAV berücksichtigt worden. Diese liegen mit einem Wert von $11139 \text{ l}\cdot\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ um einen Faktor 3 höher. Ähnliche starke Abweichungen in den ϵ_i -Werten wurden auch von AINES & ROSSMAN (1984), AINES & ROSSMAN (1991), BELL & ROSSMAN (1992) sowie von ENDISCH, RAUCH, BELL & ROSSMAN (1993) festgestellt. Die genannten Autoren geben allerdings nur jeweils einen ϵ_i -Wert an, der größenordnungsmäßig zwischen den beiden Werten liegt, die in dieser Arbeit vorgestellt werden. In der Reihenfolge der oben genannten Autoren werden die Werte für ϵ_i mit $8000 \pm 1000 \text{ l}\cdot\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, $7070 \pm 1030 \text{ l}\cdot\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ und von den beiden zuletzt genannten Autoren mit $6700 \pm 670 \text{ l}\cdot\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ angeben. Die Vermutung liegt nahe, daß diese

Autoren die ϵ_i -Werte über sämtliche Proben gemittelt haben.

Ein solches Vorgehen ist als sehr problematisch anzusehen, die physikalische Rechtmäßigkeit dafür ist zweifelhaft.

Tatsächlich würde eine solche fragwürdige Mittelung aus den ϵ_i -Werten dieser Arbeit einen Wert von $5405 \pm 1912 \text{ l}\cdot\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ergeben.

Tab. 6: Bestimmung von ϵ_i aus den Ergebnissen
der NRA und der IR-Spektroskopie

Probe	d (μm)	d _{korr} (μm)	M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	D ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	n _{calc}	n _{meas}	c _{H2O} (Gew.ppm)	ΣI_{int} (cm^{-1})	$\Sigma \alpha_i$ (cm^{-2})	ϵ_i ($\text{l}\cdot\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)
P85	601	699	403.160	3.580	1.714	1.714	729	30	435	3003
HAI	4015	5092	454.861	3.981	1.777	1.793	19	13	25	5954
RAI	4021	5100	457.138	3.990	1.779	1.793	17	5	10	2656
PYALTAN	1985	2424	428.762	3.764	1.744	1.756	27	2	7	1241
RHOTAN1	4550	5804	425.610	3.743	1.740	1.758	21	12	20	4584
RHOTAN2	2525	3129	429.804	3.775	1.745	1.767	20	4	13	3102
GTALX	2015	2460	455.000	3.985	1.770	1.770	42	6	25	2691
SPESSOR	2009	2451	486.521	4.128	1.792	1.798	26	7	28	4700
BK1	970	1118	495.050	4.190	1.800	1.800	76	16	140	7920
MALI	2516	3118	462.089	3.648	1.768	1.760	191	52	168	4344
GRMALI	2000	2443	468.093	3.676	1.783	1.762	183	19	77	2062
TSAV	515	564	458.913	3.615	1.752	1.749	526	68	1208	11445
HESS1	312	329	457.686	3.616	1.753	1.749	1024	66	2006	9760
HESS1	165	169	457.686	3.616	1.753	1.749	1024	42	2510	12212

d = gemessene Dicke

M = Molekulargewicht der OH-haltigen Matrix

n_{calc} = berechnete Brechzahl

c_{H2O} = Wasserkonzentration

Banden

$\Sigma \alpha_i$ = Summe der integralen molaren Absorptionskoeffizienten

ϵ_i = integraler molarer Extinktionskoeffizient

d_{korr} = divergenzkorrigierte Dicke

D = Dichte der OH-haltigen Matrix

n_{meas} = gemessene Brechzahl

ΣI_{int} = Summe der integralen Intensitäten aller OH-

Folgende Ursachen wurden für die abweichenden Ergebnisse der ϵ_i -Werte der Proben HESS1 und TSAV wurden in Erwägung gezogen:

1. Die Wassergehalte aus der NRA-Analyse sind zu gering

Da die Proben im Ultrahochvakuum mit hochbeschleunigten schweren Ionen bombardiert werden, wäre ein unkontrollierter Wasserstoff-Verlust während der Messung theoretisch denkbar. Eine Überprüfung dieser Möglichkeit durch zeitabhängige Kontrolle des Meßsignals ergab jedoch einen negativen Befund.

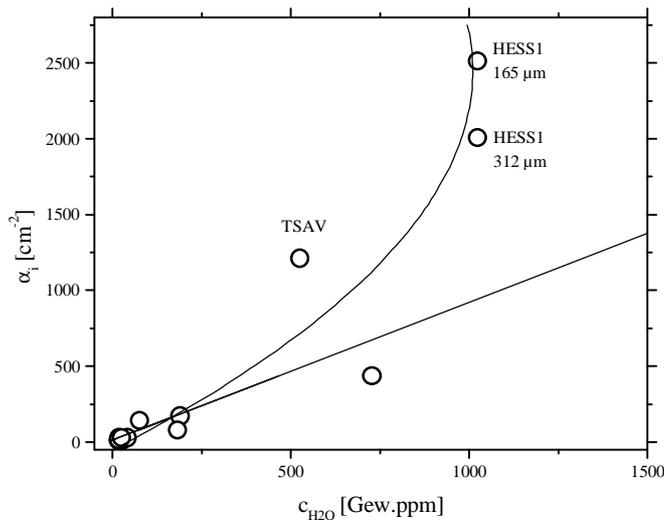


Abb. 76

Darstellung der Ergebnisse der IR-Spektroskopie kombiniert mit denen der NRA nach Tab. 6

2. Die gemessenen integralen Intensitäten sind aus meßtechnischen Gründen zu hoch

Diese Möglichkeit wurde nach mehrfacher Überprüfung der meßtechnischen Bedingungen und Variation der Meßparameter ausgeschlossen. Dies schließt auch eine eventuelle Nichtlinearität des Detektors bei Extinktionen <0.1 und >1.0 ein, da diese durch die Steuersoftware berücksichtigt wird.

3. Inhomogene Verteilung der OH-Gruppen

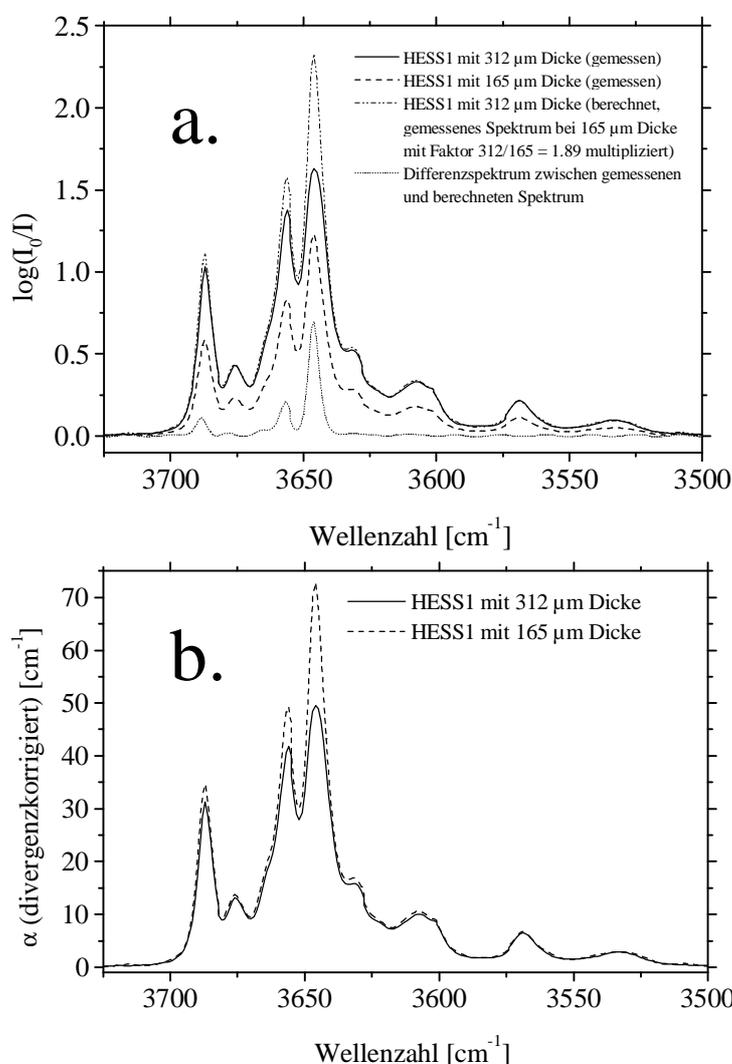
Weder IR-spektroskopische Flächen-Scans noch die tiefenabhängigen NRA-Analysen zeigten einen solchen Befund auf.

4. Einfluß durch die BEILBY-Schicht

- a. Theoretisch wäre es denkbar, daß die hochwasserhaltigen Proben abweichende mechanische Eigenschaften haben, die dazu führen, daß die durch die Präparation erzeugte, stark wasserhaltige BEILBY-Schicht eine größere Dicke aufweist, welche die IR-spektroskopischen Ergebnisse verfälscht. In diesem Fall wäre zu erwarten, daß zum einen mit abnehmender Probendicke der Einfluß dieser Schicht zunimmt und dementsprechend die integralen Intensitäten bzw. integralen molaren Extinktionskoeffizienten zunehmen.
- b. Zum anderen wäre weiter zu erwarten, daß die OH-Bandenstruktur aus der BEILBY-Schicht eine andere ist, als die aus der ungestörten Tiefe der Probe. Bei der IR-spektroskopischen Untersuchung verschiedener Probendicken sollten daher bestimmte Banden ihre Intensitäten signifikant verändern.

- c. Zusätzlich wäre zu erwarten, daß sich deutliche Änderungen in den OH-Banden ergeben müßten, wenn die Präparation (d.h. Schleifen und Polieren) mit OH-freien Medien (Öl) statt mit Wasser durchgeführt würde.
- d. Denkbar wären ebenfalls Änderungen in den Spektren nach Ausheizen der Probe zur Entfernung von oberflächengebundenen OH-Gruppen.
- Jedoch ist die Dicke der BEILBY-Schicht ($0.1 \mu\text{m}$) im Verhältnis zur Gesamtdicke ($500 \mu\text{m}$) sehr klein, so daß man einen Einfluß auf die Intensität als sehr gering ansehen kann.

Abb. 77: Darstellung des nichtlinearen Verhaltens der Probe HESS 1



Für die Proben HAI, RAI, PYALTAN, RHOTAN1, RHOTAN2, SPESSOR, MALI und GRMALI wurden die Möglichkeiten 4a. und 4b. überprüft. Die Messungen konnten diese nicht bestätigen. Die Probe HESS1 wurde nach den Möglichkeiten 4a.-d. untersucht. Weder die unterschiedliche Präparation mit Wasser und Öl, noch ein zweistündiges Ausheizen der Probe bei je $453 \text{ }^\circ\text{C}$ und 523 K zeigte einen nennenswerten Einfluß auf die Integralintensitäten bzw. die integralen molaren Extinktionswerte, so daß die Erklärungsmöglichkeiten 4c. und 4d. nicht in Frage kommen. Die Ergebnisse der Varianten 4a. und 4b. sind in den **Abb.**

77a und **77b** dargestellt. Diese Probe wurde IR-spektroskopisch bei einer Dicke von $312 \mu\text{m}$

und 167 μm untersucht. Es zeigt sich, daß das Spektrum der 312 μm -Probe in Bezug auf die Intensitäten nicht mit einem Spektrum identisch ist, welches aus dem 165 μm -Spektrum, multipliziert mit einem Schichtdickenfaktor ($312/165 = 1.89$) berechnet wurde. Daran ändert auch die Divergenzkorrektur der Schichtdicken nichts.

Bei diesen beiden Schichtdicken ist zu erkennen, daß die linearen Extinktionskoeffizienten α der Banden bei $\nu_5 = 3646 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_4 = 3657 \text{ cm}^{-1}$ mit abnehmender Dicke zunehmen und das Verhältnis $\alpha(\nu_5)/\alpha(\nu_4)$ mit abnehmender Dicke zunimmt.

Auch die Werte für α_i dieser beiden Banden erhöhen sich mit abnehmender Dicke. Das Verhältnis $I_{\text{int}}(\nu_5)/I_{\text{int}}(\nu_4)$ jedoch ändert sich nur um 5 %, es beträgt bei 312 μm 2.290, bei 165 μm 2.179.

Der integrale molare Extinktionskoeffizient ϵ_i erhöht sich insgesamt zwar von $9760 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf $12212 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, diese Abweichung liegt aber innerhalb der Schwankungsbreite, die aus den Ergebnissen der anderen Eichproben bestimmt wurde, so daß eine klare Signifikanz dieses Ergebnisses nicht konstatiert werden kann.

Zusammenfassend muß gesagt werden, daß der mögliche Einfluß der zerstörten, OH-angereicherten Oberflächenschicht nicht eindeutig die Erklärung für die Abweichung von ϵ_i bei den Proben HESS1 und TSAV sein kann. Es zeigt sich aber deutlich, daß die OH-Banden bei den nominell wasserfreien Granaten nicht durch Oberflächeneffekte verursacht werden, sondern durch strukturellen Einbau bedingt sind.

5. Das Lambert-Beer-Gesetz ist für diese Proben nicht vollständig gültig

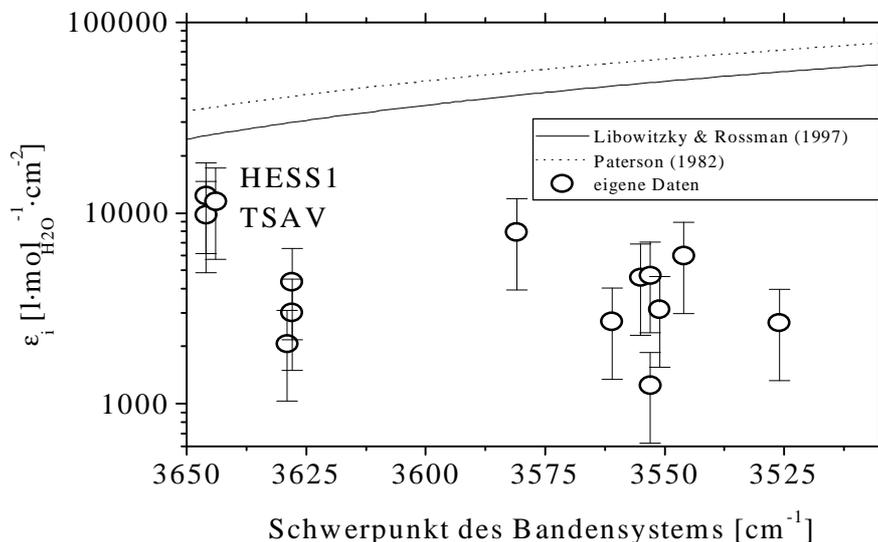
Prinzipiell sollte es gemäß dem Lambert-Beer-Gesetz gleichgültig sein, ob man kleine Konzentrationen und große Schichtdicken oder große Konzentrationen und kleine Schichtdicken betrachtet, solange das Produkt aus der Schichtdicke und der Konzentration gleichbleibt. Dies gilt streng genommen allerdings nur dann, wenn die absorbierenden Spezies keine wechselseitigen Einflüsse aufeinander ausüben., was man zwar bei geringen Konzentrationen annehmen kann, bei großen Konzentrationen allerdings nicht. In diesem Fall findet man tatsächlich Abweichungen vom Lambert-Beer-Gesetz, mit den Erfahrungswerten, daß quantitative Messungen nur dann lineare Abhängigkeiten zeigen, wenn die absoluten Bandenextinktionen zwischen 0.2 und 0.8 liegen (BERGMANN & SCHÄFER 1987). Dieser Effekt wird zum Teil auch durch Nichtlinearitäten der Detektoren

(Mitteilung Fa. BRUKER 1997) verursacht, was jedoch bei neueren Geräten automatische Berücksichtigung findet, auch in dieser vorliegenden Arbeit.

Bei der Probe HESS1 lagen diese Extinktionswerte für die zwei stärksten Banden $\nu_5 = 3646 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_4 = 3657 \text{ cm}^{-1}$, bei denen die oben beschriebene Abweichung aufgetreten war, tatsächlich bei 1.62 und 1.38 für $312 \text{ }\mu\text{m}$ Dicke bzw. 1.22 und 0.82 für $165 \text{ }\mu\text{m}$ und damit außerhalb des oben genannten Bereichs.

Insgesamt gesehen ist das Lambert-Beer-Gesetz ein Grenzgesetz für sehr kleine Konzentrationen. Auffällig ist, daß die vorliegende Abweichungen ausgerechnet bei den Proben auftreten, die mit 573 Gew.ppm H_2O und 1024 Gew.ppm H_2O die mit Abstand größten Wassergehalte aufweisen. Ähnliche Unstimmigkeiten in den ϵ_i -Werten, besonders bei sehr wasserhaltigen Grossularen, wurden bereits von BELL, IHINGER & ROSSMAN (1993) beschrieben.

Abb. 78: Darstellung der Wellenzahlabhängigkeit von ϵ_i nach den Daten von PATERSON (1982), LIBOWITZKY & ROSSMAN (1997) und Vergleich mit den Daten aus dieser Arbeit



In der Arbeit von PATERSON (1982) wurde gezeigt, das ϵ_i stark linear von der Wellenzahl abhängig sein kann. LIBOWITZKY & ROSSMAN (1997) untersuchten ebenfalls diesen

Einfluß an wasserhaltigen silikatischen Mineralen und konnten die Daten von PATERSON mit leichten Korrekturen bestätigen, jedoch mit der Einschränkung, daß die Werte für Silikate mit Spurengehalten an Wasser von dieser linearen Abhängigkeit abweichen können. Der Einfluß der Wellenzahlabhängigkeit von ϵ_i auf das vorliegende Problem muß jedoch als vernachlässigbar angenommen werden, da die OH-Banden in den Granaten in einem relativ sehr engen Wellenzahlbereich auftreten. Trotzdem zeigte sich, daß die Ergebnisse für die abweichenden Proben HESS1 und TSAV sich nahe an den für die wasserhaltigen Silikate gefundenen Daten von LIBOWITZKY & ROSSMAN anpassen (**Abb. 78**).

Tab.7: Ergebnisse der IR-spektroskopischen Wasserbestimmung an den synthetischen Granatproben (mit $\epsilon_i = 3842 \text{ l}\cdot\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Typ	Probe	p [GPa]	T [K]	t [h]	Puffer	M [g·mol ⁻¹]	D [g·cm ⁻³]	$\Sigma\alpha_i$ bei 93 K [cm ⁻²]	c(H ₂ O) [Gew.ppm]
Py	P56/2	4	1173	15.0	keiner	403.160	3.580	638	836
Al	PF86	2.5	1423	17.0	Fe/FeO	497.780	4.320	2307	2504
Sp	PF81	1.5	1123	4.5	Mn/MnO	495.050	4.190	2809	3144
Gr	PF56	2	1193	28.0	keiner	450.470	3.590	618	807
An	PF108	1.5	1123	1.0	keiner	508.210	3.860	598	726
Uw	UW	0.0001	1473	36.0	keiner	500.510	3.400	274	378
Py20Al80	PF106	2.5	1298	2.8	Fe/FeO	478.856	4.172	859	965
Py20Al80	PF106	2.5	1298	2.8	Fe/FeO	478.856	4.172	282	317
Py20Al80	PF95	1.5	1173	0.8	Fe/FeO	478.856	4.172	442	497
Py40Al60	PF113	2.5	1273	2.0	Fe/FeO	459.932	4.024	497	579
Py60Al40	PF91	2.5	1323	0.8	Fe/FeO	441.080	3.876	397	480
Py60Al40	PF91	2.5	1323	0.8	Fe/FeO	441.080	3.876	1882	2277
Py60Al40	PF91	2.5	1323	0.8	Fe/FeO	441.080	3.876	676	818
Py80Al20	PF89	2.5	1323	1.5	Fe/FeO	422.084	3.728	107	135
Py60Sp40	PF121	2.5	1373	2.0	keiner	439.916	3.824	1380	1692
Py80Sp20	PF114	2.5	1223	1.0	keiner	421.538	3.702	627	794
Al80Sp20	PF116	2.5	1253	1.7	Fe/FeO, Mn/MnO	497.234	4.294	2218	2422
Al80Sp20	PF116	2.5	1253	1.7	Fe/FeO, Mn/MnO	497.234	4.294	1095	1196
Al60Sp40	PF123	2.5	1573	1.0	Fe/FeO, Mn/MnO	496.688	4.268	2672	2936
Py80An20	PF130	2.5	1253	1.0	keiner	424.170	3.636	543	700
Py80An20	PF130	2.5	1253	1.0	keiner	424.170	3.636	955	1232
Al80Gr20	PF115	2.5	1293	1.6	Fe/FeO	488.318	4.174	120	135
Al80Gr20	PF115	2.5	1293	1.6	Fe/FeO	488.318	4.174	314	353
Sp67Gr33	PF78	1	1073	71.0	Mn-RedOx	480.339	3.992	483	567
Sp50Gr50	PF132	1.3	1073	64.0	Mn-RedOx	472.760	3.890	3970	4796
Sp47Gr53	PF68	1.5	988	24.0	keiner	471.432	3.872	1492	1802
Sp33Gr67	PF74	1.5	1023	18.0	Mn-RedOx	465.181	3.788	5783	7158
Gr90An10	PF69	1	993	2.5	keiner	456.244	3.617	1664	2157
Gr80An20	PF120	2.5	1273	2.0	keiner	462.018	3.644	2142	2756
Gr50An50	PF126	2.5	1233	2.4	keiner	479.340	3.725	1064	1339

Wegen dieser nicht eindeutigen Ergebnissen wurde für die quantitative IR-spektroskopische Wasserbestimmung an den synthetischen Endglied-Granaten und binären Mischkristallen der integrale molare Extinktionskoeffizient $\epsilon_i = 3842 \text{ l}\cdot\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ angewendet. Die Ergebnisse sind in der **Tab. 7** dargestellt.

Daraus ist zu ersehen, dass der Wassergehalt eine beträchtliche Varianz von 135 bis 7158 Gew.ppm H_2O aufweist; der durchschnittliche Wert liegt bei 1550 Gew.ppm H_2O und ist damit deutlich höher als bei den natürlichen Granaten.

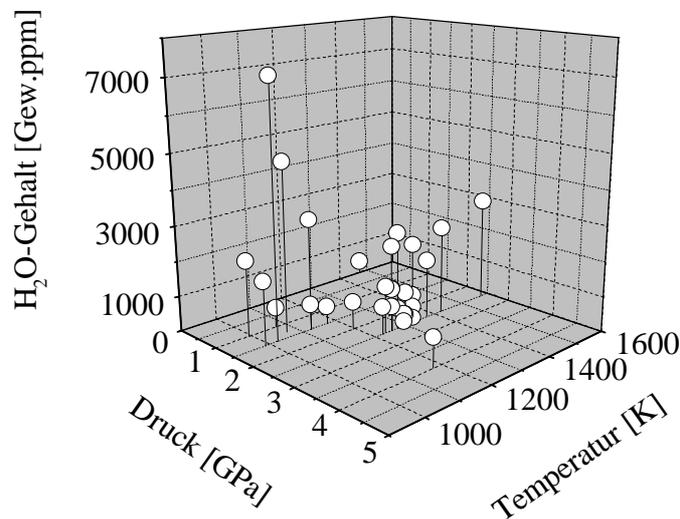
Es zeigt sich weiter, daß auch Schwankungen im Wassergehalt bei mehreren Kristallen einer Probe, die bei gleichen p-T-h-Bedingungen synthetisiert wurden, auftreten.

Während es bei den natürlichen Granaten die Grossulare sind, die durch hohe Wassergehalte auffallen, ist eine solche eindeutige Abhängigkeit von Chemismus bei den synthetischen Proben nicht feststellbar (**Tab. 7**)

Dagegen ist eine gewisse Abhängigkeit zwischen OH-Einbau und den Synthesebedingungen

Abb. 79

Abhängigkeit des „Wassergehalts“ der synthetischen Endgliedgranate und binären Mischkristalle von den Synthesebedingungen ($p_{\text{tot}} = p_{\text{H}_2\text{O}}$)



erkennbar, die in der **Abb. 79** dargestellt ist. In dieser Abb. sind die Daten sämtlicher Endgliedgranate und binären Mischkristalle zusammengefaßt, was wegen der festgestellten Chemismusunabhängigkeit des OH-Einbaus zulässig ist. Wegen des Darstellungsproblems wurde auf die Ver-

gabe von Signaturen für die einzelnen Endglieder und binären Mischkristalle verzichtet. Es ist erkennbar, daß bei niedrigen Temperaturen der Druck den Einbau von OH bestimmt, während bei Temperaturen ab 1200 K diese Druckabhängigkeit keinen so starken Einfluß mehr hat.

3.4. Zusammenfassende Auswertung und Diskussion

Die Untersuchungen an den synthetischen Granat-Endgliedern, den synthetischen binären Mischkristallen und den natürlichen Granaten unterschiedlicher, komplexerer Zusammensetzung haben gezeigt, daß der Einbau von OH-Gruppen in die Granat-Struktur chemismusunabhängig erfolgen kann. Er ist nicht allein an Grossular (aufgrund der in der Natur auftretenden Hydrogrossulare) oder an synthetischen Pyrop, wie von ACKERMANN, CEMIC & LANGER (1983) festgestellt, gebunden, sondern ein für alle Granate geltendes Phänomen. Trotz der höchst unterschiedlichen Erscheinungsformen und Komplexität der durch diese OH-Gruppen verursachten IR-Absorptionsspektren lassen sich grundlegende, chemismusunabhängige Gemeinsamkeiten erkennen.

Es stellt sich jedoch die Frage, inwieweit sich die OH-Spektren strukturell deuten lassen.

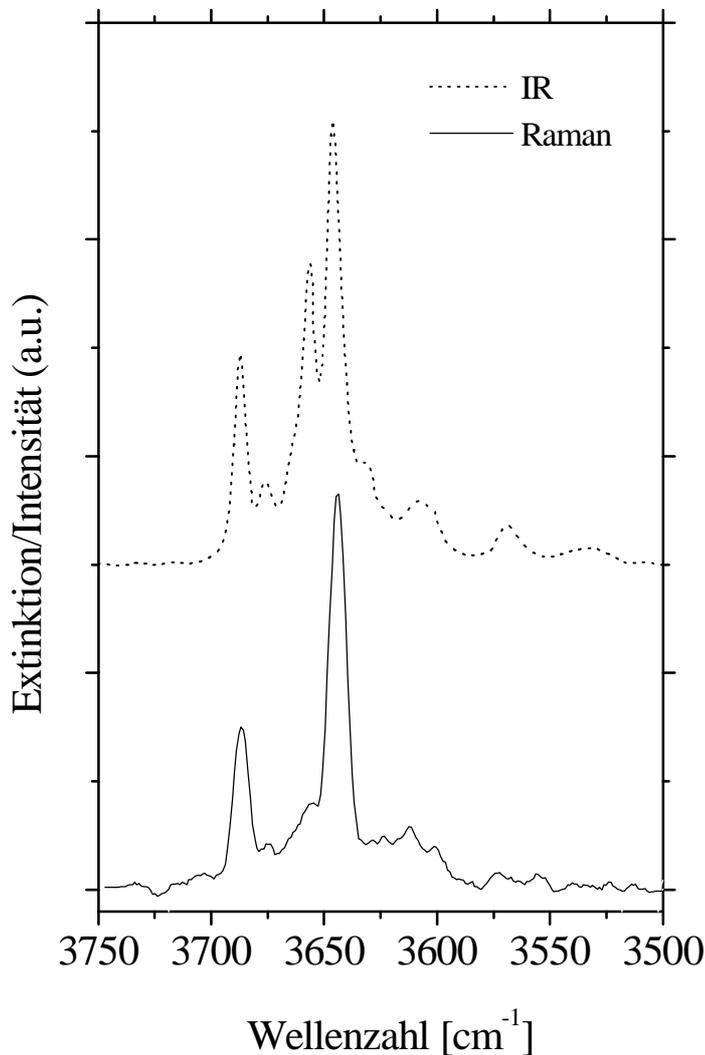
Seit längerem bekannt ist die Substitution von $[\text{SiO}_4]$ -Gruppen durch tetraedrische $[\text{O}_4\text{H}_4]$ -Cluster, die im IR-Spektrum zwei Absorptionsbanden (Aufspaltung der T_2 -Bande) verursachen, wie sie z.B. in den synthetischen Pyropen P56/2 und P85, im Pyrop-Almandin-Mischkristall PF91 und dem Almandin-Grossular-Mischkristall PF115 auftreten.

Komplexere, bandenreichere IR-Spektren im ν_{OH} -Bereich, wie sie bei allen anderen Proben auftreten, sind in dieser Art und Weise nicht zu erklären. Eine gelegentlich auftretende optische Anisotropie und eine vielleicht damit verknüpfte Abweichung von der kubischen Symmetrie der Granate, was zu einer weiteren Bandenaufspaltung führen würde (ALLEN & BUSECK 1988) ist ebenfalls als Erklärung nicht ausreichend, da polarisierte Einkristallspektren der in dieser Arbeit verwendeten natürlichen und synthetischen Granate keine polarisationsabhängigen Intensitäten von ν_{OH} aufzeigten. Dabei ist noch zu erwähnen, daß solche Anisotropieeffekte von ALLEN & BUSECK (1988) ausschließlich an Grossularen festgestellt wurden.

Es ist eher anzunehmen, daß die OH-Gruppen nicht ausschließlich an Si-Fehlstellen gebunden sind, sondern daß auch Kationendefekte auf den Oktaeder- und/oder Dodekaeder-Plätzen vorliegen, die durch drei bzw. zwei Wasserstoff-Ionen kompensiert werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen von ROSSMAN & AINES (1991) lieferten Hinweise, die diese Möglichkeiten wahrscheinlich machen.

Ein Vergleich von IR- und Raman-Spektrum, welcher exemplarisch an der OH-bandenreichen Probe HESS1 durchgeführt wurde und die in **Abb. 80** dargestellt ist, zeigt, daß von den zwölf

Abb. 80: Vergleich des IR- und des Raman-Spektrums des natürlichen Grossulars HESS1



IR-aktiven Banden (siehe auch **Abb.57**, S.114 und **Abb. 58**, S.115) im Raman-Spektrum nur drei Banden bei 3687, 3657 und 3644 cm^{-1} durch Bandenanalyse eindeutig nachweisbar sind.

In den oben genannten Proben, bei denen ein einfaches Zwei-Banden-Spektrum auftritt, fällt auf, daß der Abstand dieser beiden Banden etwa gleich ist, er beträgt ungefähr 25 cm^{-1} .

In etwas komplizierteren Spektren lassen sich ebenfalls zwei Banden finden, die diesen Abstand aufweisen.

Bei diesen beiden Banden könnte vermutet werden, daß

diese durch tetraedrische $[\text{O}_4\text{H}_4]$ -Cluster verursacht werden.

Die Lagen dieser beiden Banden ist allerdings chemismusabhängig, und es zeigt sich, daß diese von den Elektronegativitäten der in nächster Nachbarschaft befindlichen Kationen abhängt.

Zur Darstellung dieser Abhängigkeit wurde für alle synthetischen Endgliedgranate und binären Mischkristalle eine mittlere Kationenelektronegativität MKEN am Si-Defekt berechnet (DFG-Antrag LANGER 1993). Danach wird der Sauerstoff am Si-Defekt von zwei Me^{2+} , einem Me^{3+} und einer Si-Fehlstelle koordiniert und es gilt:

$$\text{MKEN}^{[4]} = (2 \cdot \text{EN}^{\text{Me}^{2+}} + \text{EN}^{\text{Me}^{3+}})/3 \quad (\text{Gl. 11})$$

Infrarotspektroskopische Messungen im ν_{OH} -Bereich

Zus.	Probe	OH-Bande 1			OH-Bande 2			OH-Bande 3			OH-Bande 4			OH-Bande 5		
		ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]
Py	P56/2	3635	437	30	3609	201	37	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Al	PF86	3665	30	7	3640	303	43	3617	802	14	3593	381	23	3570	447	60
Sp	PF81	3656	67	19	3630	1050	10	3605	969	11	3582	274	15	3560	449	44
Gr	PF56	3695	52	3	3682	9	3	3671	108	4	3662	92	3	3649	47	3
An	PF108	3641	8	4	3628	23	13	3620	42	4	3615	46	15	3600	13	8
Uw	UW	3692	61	44	3648	25	33	3620	40	48	3582	59	52	3538	79	70
Py20Al80	PF106	3662	13	16	3622	567	18	3595	166	23	3478	105	53	3437	8	23
Py20Al80	PF106	3648	96	52	3622	74	17	3598	13	16	3582	99	64	--	--	--
Py20Al80	PF95	3656	170	47	3622	157	25	3600	18	53	3581	97	56	--	--	--
Py40Al60	PF113	3628	352	26	3601	119	34	3481	26	40	--	--	--	--	--	--
Py60Al40	PF91	3630	293	27	3604	104	37	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py60Al40	PF91	3656	158	53	3630	374	31	3606	345	49	3565	655	91	3493	350	75
Py60Al40	PF91	3658	31	35	3629	168	31	3601	173	56	3536	304	119	--	--	--
Py80Al20	PF89	3643	12	49	3621	47	18	3595	35	30	3569	13	29	--	--	--
Py60Sp40	PF121	3689	100	48	3661	36	19	3633	226	29	3612	395	41	3574	623	59
Py80Sp20	PF114	3681	12	40	3650	126	41	3619	128	42	3587	161	50	3546	200	91
Al80Sp20	PF116	3658	39	15	3639	47	18	3617	218	15	3606	23	11	3594	31	11
Al80Sp20	PF116	3650	110	53	3618	227	12	3608	54	12	3593	68	14	3569	338	84
Al60Sp40	PF123	3652	198	29	3628	1116	15	3607	285	17	3589	641	65	3503	432	61
Py80An20	PF130	3659	146	43	3637	113	38	3611	235	57	3570	42	38	3533	7	19
Py80An20	PF130	3663	145	36	3640	173	30	3619	323	45	3588	275	61	3534	39	53
Al80Gr20	PF115	3622	62	23	3599	58	27	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Al80Gr20	PF115	3625	196	35	3598	118	36	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Sp67Gr33	PF78	3621	102	30	3596	125	38	3529	256	111	--	--	--	--	--	--
Sp50Gr50	PF132	3639	476	54	3613	1737	73	3553	1757	102	--	--	--	--	--	--
Sp47Gr53	PF68	3668	135	47	3633	322	30	3612	515	56	3569	441	77	3509	79	73
Sp33Gr67	PF74	3643	1207	53	3616	820	47	3587	3756	96	--	--	--	--	--	--
Gr90An10	PF69	3703	4	4	3678	76	11	3662	27	14	3654	22	11	3644	53	12
Gr80An20	PF120	3691	88	6	3680	28	7	3670	225	9	3660	120	9	3648	159	12
Gr50An50	PF126	3695	12	9	3682	27	12	3671	44	13	3661	37	12	3653	26	12
Zus.	Probe	OH-Bande 6			OH-Bande 7			OH-Bande 8			OH-Bande 9			OH-Bande 10		
		ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]
Py	P56/2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Al	PF86	3535	128	22	3486	153	51	3430	63	19	--	--	--	--	--	--
Sp	PF81	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Gr	PF56	3635	175	4	3628	67	5	3617	51	6	3607	17	6	--	--	--
An	PF108	3589	62	5	3572	295	12	3554	109	11	--	--	--	--	--	--
Uw	UW	3484	10	32	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py20Al80	PF106	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py20Al80	PF106	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py20Al80	PF95	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py40Al60	PF113	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py60Al40	PF91	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py60Al40	PF91	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py60Al40	PF91	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py80Al20	PF89	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py60Sp40	PF121	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py80Sp20	PF114	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Al80Sp20	PF116	3584	1085	120	3492	775	90	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Al80Sp20	PF116	3490	289	68	3439	9	16	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Al60Sp40	PF123	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py80An20	PF130	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py80An20	PF130	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Al80Gr20	PF115	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Al80Gr20	PF115	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Sp67Gr33	PF78	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Sp50Gr50	PF132	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Sp47Gr53	PF68	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Sp33Gr67	PF74	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Gr90An10	PF69	3638	120	13	3629	604	16	3610	356	18	3594	130	18	3556	272	60
Gr80An20	PF120	3635	323	15	3627	244	17	3612	308	23	3595	280	31	3551	367	48
Gr50An50	PF126	3636	276	18	3628	151	20	3609	216	23	3597	96	26	3561	179	28

Tab. 8: Ergebnisse der Bandenanalyse der synthetischen Proben bei 93 K
(ν_{OH} = Bandenlage, α_i =integraler Absorptionskoeffizient, $\beta_{1/2}$ =Halbwertsbreite)

Infrarotspektroskopische Messungen im ν_{OH} -Bereich

Zus.	Probe	OH-Bande 1			OH-Bande 2			OH-Bande 3			OH-Bande 4			OH-Bande 5		
		ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]
Py	P56/2	3632	611	47	3601	366	69	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Al	PF86	3652	297	41	3625	239	37	3609	447	37	3581	640	50	3538	1008	89
Sp	PF81	3623	1071	16	3602	358	10	3586	359	24	3557	388	36	3284	359	42
Gr	PF56	3688	71	5	3678	3	2	3665	135	6	3657	111	5	3645	57	6
An	PF108	3612	80	9	3582	52	10	3564	235	22	3548	74	25	--	--	--
Uw	UW	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py20Al80	PF106	3633	97	27	3615	276	30	3592	195	41	--	--	--	--	--	--
Py20Al80	PF106	3663	34	38	3621	208	67	3564	51	51	--	--	--	--	--	--
Py20Al80	PF95	3621	516	97	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py40Al60	PF113	3628	218	34	3609	130	36	3486	60	44	--	--	--	--	--	--
Py60Al40	PF91	3628	148	34	3602	126	49	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py60Al40	PF91	3663	24	24	3629	301	56	3585	282	89	--	--	--	--	--	--
Py60Al40	PF91	3658	31	35	3629	168	31	3601	173	56	--	--	--	--	--	--
Py80Al20	PF89	3619	75	45	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py60Sp40	PF121	3622	629	74	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py80Sp20	PF114	3673	19	24	3650	93	29	3623	153	43	3591	118	45	3558	84	62
Al80Sp20	PF116	3642	296	60	3605	533	59	3558	443	86	--	--	--	--	--	--
Al80Sp20	PF116	3611	139	32	3590	106	46	3490	15	37	--	--	--	--	--	--
Al60Sp40	PF123	3643	100	25	3623	1116	16	3603	315	26	3576	375	38	--	--	--
Py80An20	PF130	3661	113	50	3633	241	59	3595	351	75	--	--	--	--	--	--
Py80An20	PF130	3666	167	50	3639	169	52	3612	382	76	--	--	--	--	--	--
Al80Gr20	PF115	3620	93	44	3591	190	64	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Al80Gr20	PF115	3611	568	76	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Sp67Gr33	PF78	3612	315	73	3554	393	108	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Sp50Gr50	PF132	3625	2087	76	3573	3803	126	3475	7431	217	--	--	--	--	--	--
Sp47Gr53	PF68	3670	84	35	3642	115	29	3625	104	22	3604	71	27	3592	369	73
Sp33Gr67	PF74	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Gr90An10	PF69	3670	69	15	3648	117	29	3625	788	28	3600	404	37	--	--	--
Gr80An20	PF120	3685	69	8	3674	36	10	3664	158	11	3655	91	10	3644	126	13
Gr50An50	PF126	3682	38	20	3661	129	27	3629	442	32	3601	353	41	3552	299	55
Zus.	Probe	OH-Bande 6			OH-Bande 7			OH-Bande 8			OH-Bande 9			OH-Bande 10		
		ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]
Py	P56/2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Al	PF86	3444	10	18	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Sp	PF81	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Gr	PF56	3631	221	8	3623	34	7	3614	45	11	3603	62	20	--	--	--
An	PF108	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Uw	UW	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py20Al80	PF106	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py20Al80	PF106	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py20Al80	PF95	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py40Al60	PF113	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py60Al40	PF91	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py60Al40	PF91	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py60Al40	PF91	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py80Al20	PF89	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py60Sp40	PF121	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py80Sp20	PF114	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Al80Sp20	PF116	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Al80Sp20	PF116	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Al60Sp40	PF123	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py80An20	PF130	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Py80An20	PF130	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Al80Gr20	PF115	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Al80Gr20	PF115	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Sp67Gr33	PF78	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Sp50Gr50	PF132	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Sp47Gr53	PF68	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Sp33Gr67	PF74	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Gr90An10	PF69	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Gr80An20	PF120	3633	152	15	3624	239	18	3608	260	26	3587	272	37	3545	302	57
Gr50An50	PF126	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Tab. 9: Ergebnisse der Bandenanalyse der synthetischen Proben bei 298 K
 (ν_{OH} = Bandenlage, α_i =integraler Absorptionskoeffizient, $\beta_{1/2}$ =Halbwertsbreite)

Infrarotspektroskopische Messungen im ν_{OH} -Bereich

Probe	OH-Bande 1			OH-Bande 2			OH-Bande 3			OH-Bande 4		
	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]
HAI	3570	3.38	37	3544	9.54	25	3523	6.09	19	3502	6.01	27
RAI	3576	0.38	22	3546	4.79	23	3524	3.54	22	3501	0.90	16
MALI	3685	2.79	8	3664	38.66	12	3655	10.33	12	3644	8.20	10
GRMALI	3685	1.31	9	3663	16.36	11	3655	4.17	11	3645	3.95	11
TSAV	3687	35.63	7	3672	50.82	14	3657	102.08	11	3644	158.52	10
PYALTAN	3654	0.69	27	3592	0.59	24	3573	0.58	18	3555	1.60	20
RHOTAN1	3678	0.55	22	3590	1.15	25	3573	1.49	18	3555	4.98	21
RHOTAN2	3670	0.94	41	3592	0.53	24	3574	0.62	21	3553	4.95	26
SPESSOR	3658	0.76	27	3597	0.90	14	3585	1.51	13	3567	7.16	18
HESS1	3687	266.22	6	3675	123.93	9	3663	185.59	10	3656	229.50	7
HESS1a	3687	298.01	5	3676	88.95	6	3663	139.42	9	3657	386.25	6
GTALX	3652	3.82	33	3637	1.01	26	3598	4.90	37	3578	2.24	27
P85	3629	183.00	43	3605	252.00	92	--	--	--	--	--	--
BK1	3650	4.01	8	3639	11.33	11	3625	28.34	22	3613	3.52	8
Probe	OH-Bande 5			OH-Bande 6			OH-Bande 7			OH-Bande 8		
	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]
HAI	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
RAI	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
MALI	3632	30.03	16	3625	25.24	18	3611	19.53	21	3602	16.20	35
GRMALI	3631	15.02	16	3625	14.00	20	3609	8.26	22	3597	4.84	36
TSAV	3634	122.93	17	3621	35.13	11	3610	81.61	14	3599	234.62	14
PYALTAN	3535	1.77	35	3513	1.92	64	--	--	--	--	--	--
RHOTAN1	3533	5.59	36	3502	5.92	74	--	--	--	--	--	--
RHOTAN2	3528	4.30	36	3513	2.14	81	--	--	--	--	--	--
SPESSOR	3553	6.63	12	3532	6.27	18	3497	4.62	28	3486	0.56	10
HESS1	3646	525.57	10	3632	199.38	13	3622	35.78	7	3615	40.28	12
HESS1a	3646	841.47	8	3631	217.23	13	3621	16.58	6	3612	61.93	9
GTALX	3560	6.20	32	3537	3.64	39	3509	2.07	53	3474	1.38	75
P85	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
BK1	3604	8.63	17	3593	1.92	8	3582	29.28	13	3575	7.93	10
Probe	OH-Bande 9			OH-Bande 10			OH-Bande 11			OH-Bande 12		
	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]	ν_{OH} [cm ⁻¹]	α_i [cm ⁻²]	$\beta_{1/2}$ [cm ⁻¹]
HAI	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
RAI	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
MALI	3568	17.13	56	3492	14.28	187	--	--	--	--	--	--
GRMALI	3575	8.75	71	--	--	--	--	--	--	--	--	--
TSAV	3583	46.74	11	3567	142.25	15	3549	88.67	15	3534	109.28	22
PYALTAN	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
RHOTAN1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
RHOTAN2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
SPESSOR	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
HESS1	3608	142.47	13	3601	61.67	9	3568	110.37	12	3533	85.71	20
HESS1a	3607	75.87	8	3601	59.06	8	3568	107.75	11	3533	80.45	19
GTALX	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
P85	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
BK1	3550	21.15	38	3530	0.31	6	3510	13.76	23	3474	9.65	35

Tab. 10: Ergebnisse der Bandenanalyse der natürlichen Proben bei 298 K
(ν_{OH} = Bandenlage, α_i =integraler Absorptionskoeffizient, $\beta_{1/2}$ =Halbwertsbreite)

a.

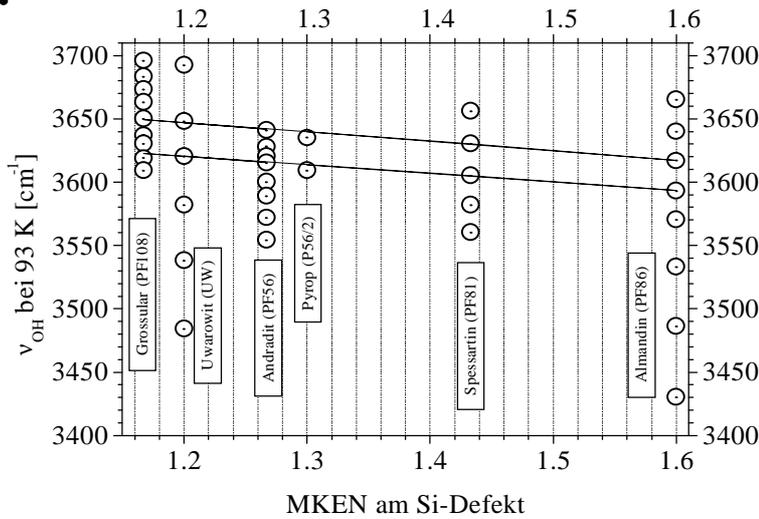
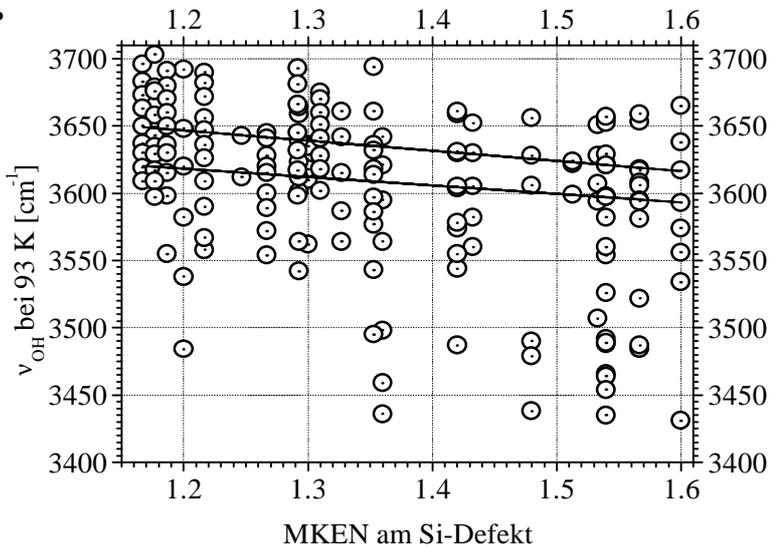


Abb. 81: Abhängigkeit der OH-Bandenlagen bei den synthetischen Granaten von der mittleren Kationen-elektro negativität MKEN am Si-Defekt

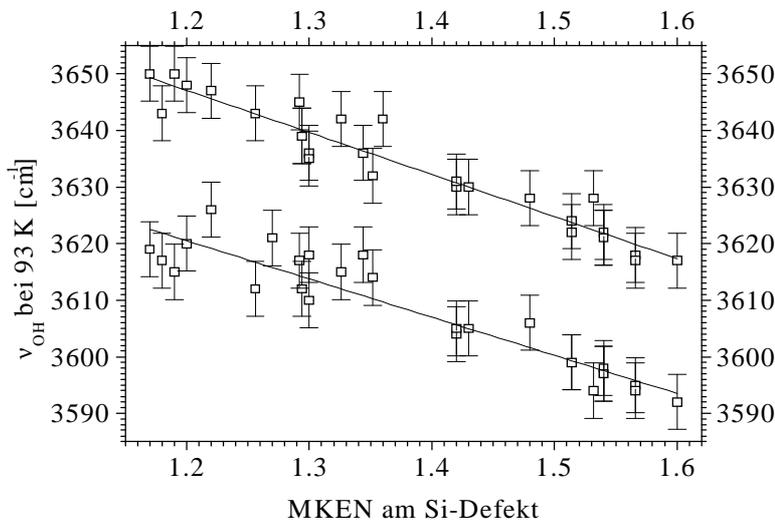
- a. Endglieder
- b. Endglieder und binäre Mischkristalle
- c. nur die beiden durch die $[O_4H_4]$ -Substitution verursachten OH-Banden bei den Endgliedern und binären Mischkristallen

b.



Trägt man nun die Bandenlagen gegen diese MKEN-Werte auf, so zeigt sich zunächst in den einfachen Zwei-Banden-Spektren ein linearer Zusammenhang (Abb. 81a).

c.



Beim Hinzufügen der komplizierteren Spektren ist zu erkennen, daß tatsächlich in allen Spektren zwei Banden auftreten, die dieser linearen Abhängigkeit folgen (Abb 81b und 81c). Der Abstand dieser beiden Banden scheint im Rahmen der

Meßgenauigkeit chemismusunabhängig zu sein. Nach Durchführung einer Regressionsanalyse auf der Grundlage der Bandenlagen aller synthetischen Endglieder und binären Mischkristallen lassen sich zwei Gleichungen aufstellen, mit denen sich bei Kenntnis der chemischen Zusammensetzung und der daraus errechenbaren mittleren Kationenelektro negativität $\text{MKEN}^{[4]}$ die Lagen der durch die $[\text{O}_4\text{H}_4]$ -Substitution verursachten Banden bei 93 K vorhersagen lassen:

$$\nu_{\text{OH,theo.1,93K}}^{[4]} = 3736 - 74 \cdot \text{MKEN}^{[4]} \quad (\text{Gl. 12})$$

$$\nu_{\text{OH,theo.2,93K}}^{[4]} = 3702 - 68 \cdot \text{MKEN}^{[4]} \quad (\text{Gl. 13})$$

In den **Tab. 8-10**, in denen die Bandenlagen aller synthetischen Endgliedgranate und binären Mischkristalle sowie die der natürlichen Granate zusammengefaßt sind, sind die durch die $[\text{O}_4\text{H}_4]$ -Substitution verursachten Banden kursiv unterlegt. Bei einigen wenigen Granaten treten Abweichungen von den theoretisch berechneten Bandenlagen auf auch nicht vollständige oder fehlende Zuordnungen der experimentellen Werte. Dies ist bei den synthetischen Proben hauptsächlich auf eine schlechte Spektrenqualität zurückzuführen. Aufgrund der geringeren Auflösung der bei Raumtemperatur tritt dies bei diesen Messungen besonders deutlich auf.

Auch die natürlichen Granate zeigen zum Teil jeweils zwei Banden, deren Lage linear mit der $\text{MKEN}^{[4]}$ zusammenhängen und dementsprechend der $[\text{O}_4\text{H}_4]$ -Substitution zugeordnet werden können.

Nur bei den sehr wasserarmen Pyrop-Almandin-Mischkristallen scheint dieser Zusammenhang nicht erfüllt zu sein, die beiden entsprechenden Banden treten nicht auf. In diesem Fall ist die Erklärung dafür, daß bei diesen Proben keine Si-Fehlstellen vorhanden sind bzw. keine $[\text{O}_4\text{H}_4]$ -Substitution auftritt, wohl aber anderer OH-substituierte Kationendefekte. Ein ähnliches Ergebnis zeigt auch die Arbeit von MATSYUK, LANGER & HÖSCH (1998) über IR-spektroskopische Untersuchungen an Granaten aus Mantelxenolithen sibirischer Kimberlite. Die bis auf wenige Ausnahmen extrem OH-armen Granate zeigten in den IR-Spektren die besagten Banden nicht.

Zusammenfassend zeigt sich, daß die $[\text{O}_4\text{H}_4]$ -Substitution prinzipiell in allen Granaten unabhängig vom Chemismus auftreten kann. Ein Korrelation zwischen dem Auftreten dieser

Substitution bzw. dem Grad der Bandenkomplexität und dem Wassergehalt konnte nicht festgestellt werden.

Die Aussage von ROSSMAN & AINES (1991), wonach bei Wassergehalten über 5000 Gew.ppm ausschließlich die $[\text{O}_4\text{H}_4]$ -Substitution verwirklicht ist und bei geringeren Gehalten andere Einbaumöglichkeiten gekoppelt mit einer komplexeren OH-Bandenstruktur auftritt, konnte nicht bestätigt werden.

Bei Betrachtung der natürlichen Granate im Vergleich zu den deutlich wasserreicheren synthetischen Granaten zeigt sich, daß mit sinkenden Wassergehalten das OH-Spektrum komplexer wird. Allerdings ist diese Aussage ohne Berücksichtigung der Grossulare zu treffen, da bei diesen das Spektrum generell und ohne Abhängigkeit vom Wassergehalt komplexer als bei anderen Granaten zu sein scheint.

Neben der bereits gemachten Aussage, daß die synthetischen Kristalle, die bei $p_{\text{tot}}=p_{\text{H}_2\text{O}}$ synthetisiert wurden, wasserreicher als alle gemessenen natürlichen Granate sind, zeigt sich unter Berücksichtigung aller Daten, die an den synthetischen Proben gewonnen wurden, daß der OH-Einbau stärker von der Temperatur abhängig ist als vom Druck. Erst bei Temperaturen unter 1200 K macht sich eine stärkere Druckabhängigkeit bemerkbar.

4. Computersimulationen der Defektstrukturen

4.1. Grundlagen

Wie bereits in den vorigen Kapiteln beschrieben, stellt der analytische Nachweis von H-Spuren ein großes Problem dar, was zur Zeit nur von der Infrarotspektroskopie in einem befriedigendem Maß gelöst werden kann.

Was die Bestimmung von H in einer Kristallstruktur betrifft, vor allem wenn es nur in Spuren auftritt, liegt der Schwierigkeitsgrad noch höher. Die einzige Methode dafür ist die Neutronenbeugung, die, um bei der Granat-Familie zu bleiben, zum Beispiel an den natürlichen und synthetischen Gliedern der Hydrogrossulare bereits im umfangreichen Maße angewendet wurde, so von COHEN-ADDAD, DUCROS & BERTRAUT (1967), LAGER, ARMBRUSTER & FABER (1987), LAGER, ROSSMAN, ROTELLA & SCHULZ (1987), LAGER, ARMBRUSTER, ROTELLA & ROSSMAN (1989) und LAGER & VON DREELE (1996).

Die Hydrogrossulare sind für diese Messungen deshalb so günstig, weil sie zum einen aufgrund ihrer relativ einfachen Synthese in großen Mengen als Pulver erhältlich sind, zum anderen weil in ihrer Struktur große Mengen an H vorliegen. Bei Granaten mit OH-Gehalten unter 10000 Gew.ppm H₂O ist bei der Neutronenbeugung allerdings eine Grenze wegen der zu geringen H-Menge erreicht. Eine Kompensation durch größere Substanzmengen ist kaum möglich, da der Aufwand bei der Synthese mit dem abnehmenden H-Gehalt bzw. zunehmenden Si-Gehalt zunimmt. Statt einfacher, großvolumiger Niederdruckautoklaven, mit denen man große Mengen an Hydrogrossular synthetisieren kann, ist man bei der Synthese silikatischer Granate mit H-Spuren auf Hochdruckautoklaven mit extrem kleinen Synthesevolumina bzw. auf Stempeldruckapparaturen angewiesen.

Auch lassen sich Erkenntnisse, die bei den Hydrogrossularen gewonnen wurden, sowohl was die Strukturbestimmung als auch die Infrarotspektroskopie betrifft, nicht ohne weiteres in vollen Maße auf die OH-spurenhaltigen silikatischen Granate übertragen, da man es im Prinzip mit zwei chemisch verschiedenen Substanzen zu tun hat, nämlich Silikaten und Hydroxiden. Die Schwierigkeiten bei den Hydrogrossularen offenbaren sich allein schon durch die z.T. deutlichen Abweichungen in den Strukturbestimmungen, sowohl bei denen der bereits oben genannten genannten Autoren als auch weiteren wie BASSO, DELLA GIUSTA & ZEFIRO (1983), SACERDOTTI & PASSAGLIA (1985), BARTL (1969) und KUZEL (1968). Es zeigen sich deutliche Abweichungen zwischen den Strukturbestimmungen allein aus

Röntgendaten, bei denen viel zugerung O-H-Abstände bestimmt wurden, aber auch zwischen verschiedenen Analysen aus Neutronendaten. Letzteres wird darauf zurückgeführt, daß bei der Verfeinerung dieser Daten isotrope Strukturmodelle zugrundegelegt wurden, obwohl nach ARMBRUSTER & LAGER (1994) es Hinweise darauf gibt, daß in der Struktur der Hydrogrossulare mögliche Sauerstoff-Fehlorderungen auftreten und evt. zwei verschiedene Sauerstoff-Positionen vorliegen. Dies ist allerdings mit Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ nur sehr schwer vereinbar.

Weitere Hinweise auf die strukturelle Deutung der OH-Spektren der Granate wäre auch durch Anwendung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie gegeben. Solche Messungen wurden bereits von ROSSMAN (1996) an wasserreichen Grossularen durchgeführt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, das außer der klassischen Hydrogrossular-Substitution, beruhend auf Silicium-Defekten auch andere Kationen-Defekte existieren, die durch Wasserstoff kompensiert werden und dadurch strukturell andere Wasserstoffpositionen im Granat bedingen.

Diese Daten und die infrarotspektroskopischen Daten in dieser vorliegenden Arbeit schließen aus, daß nur H-kompensierte Si-Defekte in Granaten auftreten. Es ist anzunehmen, das

ebenfalls Defekte auf den Plätzen der zwei- und dreiwertigen Kationen vorliegen, die durch zwei bzw. drei Protonen ausgeglichen werden. In der **Tab. 11** sind die Substitutionsmöglichkeiten von Wasserstoff in der Granat-Struktur dargestellt sowie die Anzahl der Banden der sichtbaren OH-Banden. Danach ergibt sich eine Zahl von maximal 12 Absorptionsbanden, die bei kubischen Granaten

Tab. 11

Übersicht der hypothetisch möglichen OH-Substitutionen in kubischen Granaten

Typ	Hypothetische Substitutionen	Hypothetische Anzahl von IR-Schwingungen
total	$[\text{SiO}_4] \rightarrow [\square(\text{OH})_4]$	2
	$[\text{Me}^{3+}\text{O}_6] \rightarrow [\square\text{O}_3(\text{OH})_3]$	3
	$[\text{Me}^{2+}\text{O}_8] \rightarrow [\square\text{O}_6(\text{OH})_2]$	2
partiell	$[\text{SiO}_4] \rightarrow [\text{Me}^{3+}\text{O}_3(\text{OH})]$	1
	$[\text{SiO}_4] \rightarrow [\text{Me}^{2+}\text{O}_2(\text{OH})_2]$	2
partiell	$[\text{Me}^{3+}\text{O}_6] \rightarrow [\text{Me}^{2+}\text{O}_5(\text{OH})]$	1
partiell	$[\text{Me}^{2+}\text{O}_8] \rightarrow [\text{Me}^+\text{O}_5(\text{OH})]$	1
		12

auftreten können. Tatsächlich sind bei natürlichen, kubischen Granaten auch nicht mehr als diese 12 Banden gefunden worden.

Diese Mechanismen lassen sich aber nicht eindeutig und vollständig den spektroskopischen Daten bzw. einzelnen Banden bzw. Bandengruppen zuordnen.

Ein andere Möglichkeit, dieses Problem zu lösen, besteht darin, mit ab initio-Berechnungen Kristallstrukturen zu simulieren bzw. die darin vermuteten H-führenden Defektmechanismen. Es gibt dafür prinzipiell verschiedene theoretische Ansätze:

1. Parametrisierte Potentialmodelle mit harmonischer und quasiharmonischer Gitterdynamik-Simulation
2. Quantenmechanische Berechnungen, Pseudo-Potential-Berechnungen

Die parametrisierten Potentialmodelle zeigen die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen bzw. deren Bindungsenergie durch Anwendung semiempirischer Potentialfunktionen wie z.B. das „Buckingham“-Potential (GALE 1996):

$$E(\mathbf{r}) = Q_1 \cdot Q_2 / (4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r) + B \cdot e^{(-r/\rho)} - A \cdot r^{-6} \quad (\text{Gl. 14})$$

oder das Lenard-Jones-Potential (GALE 1996):

$$E(\mathbf{r}) = -4 \cdot \epsilon \cdot [(\rho/r)^6 - (\rho/r)^{12}] \quad (\text{Gl. 15})$$

Q_1, Q_2 = elektrische Ladungen der beteiligten Ionen

r = Bindungsabstand

ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante

A, B, ρ = Potentialparameter

Parameter wie A und B sind empirische Werte und hängen besonders stark vom Bindungstyp und -abstand ab. ρ ist ein Wert, der sich z.B. aus Kompressibilitätsmessungen und Phononenspektren im FIR-Bereich näherungsweise bestimmen läßt.

Im Laufe dieser Untersuchungen stellte sich jedoch heraus, dass solche Simulationsrechnungen nach den oben dargestellten Methoden nicht möglich sind. Eine Ursache liegt darin, dass für Wasserstoff bisher keine zuverlässigen und allgemein gültigen Parameter vorliegen, was zum einen an der extrem kleinen Elektronenhülle des Wasserstoffs liegt, dessen einziges Elektron stark in der Elektronenhülle der höhervalenten und großen Nachbaratome, hier des Sauerstoffs, lokalisiert ist.

Zum anderen liegt bei den Silikaten das Problem vor, dass die chemischen Bindungen nicht einem einzigen Bindungstyp, kovalenter oder ionischer, zuzuordnen sind, sondern mehr oder weniger stark gewichtete Mischungen beider Typen auftreten. Dieses Problem wird allerdings bei der Anwendung semiempirischer Verfahren umgangen.

Was die Berechnungen vollends erschwert bzw. zur Zeit unmöglich macht, ist die Anzahl der zu berücksichtigenden Atome. Normalerweise erstreckt diese sich über den Inhalt einer Elementarzelle, bei den „wasserfreien“ Granaten auf 160 Atome, beim Katoit auf 232 Atome. Um aber die „Verdünnung“ zu simulieren, die dem Spurengehalt an OH in den silikatischen Granaten entspricht, müssten für die Berechnung „Superzellen“, bestehend aus mehreren Elementarzellen, gewählt werden. Zur Zeit stehen für eine solche Berechnung weder die geeigneten Algorithmen noch Computer mit ausreichender Leistung zur Verfügung. Ansätze zur Untersuchung der Struktur und der Energetik von Hydrogrosularen mit Computersimulationen lieferten die Arbeiten von WRIGHT, FREER & CATLOW (1994, 1995).

Um trotzdem näherungsweise auf rechnerischem Weg eine Lösung des Problems der strukturellen Interpretation zu erzielen, wurde ein eigenes Programm mit Namen „GR_FORCE“ entwickelt, basierend auf der Programmiersprache BASIC und lauffähig auf einem IBM-kompatiblen Rechner mit dem Betriebssystem MS-DOS.

Ausgehend von den Strukturdaten des Grossulars nach LAGER & VON DREELE (1996) wurden drei Programmversionen für drei hypothetische Einbaumöglichkeiten von Wasserstoff kreiert.

Basierend auf den Punktlagen einer Elementarzelle wurden die Abstände aller Atome zu den Wasserstoff-Atomen hypothetischer OH-Defekte und die auf sie wirkenden elektrostatischen Kräfte berechnet.

Die Bindungen werden als nächste Näherung als rein ionisch behandelt, mit einer Ladung für Wasserstoff von +1. Es gilt das Coulomb'sche Gesetz:

Abstoßende Kraft zwischen Wasserstoff-Ion und Kation

$$F_{\text{ab,H}} = \frac{q^+ \cdot q^{\text{H}} \cdot e^2}{r_{\text{H,Kat}}^2} \quad (\text{Gl. 16})$$

$F_{\text{ab,H}}$ = abstoßende Kraft zwischen Wasserstoff-Ion und Kation

q^+ = Kationenladung, ganze positive Zahl

q^{H} = Ladung des Wasserstoff-Ions, +1

e = Elementarladung

$r_{\text{H,Kat}}$ = Abstand zwischen Wasserstoff-Ion und Kation

Anziehende Kraft zwischen Wasserstoff-Ion und Anion

$$F_{\text{an,H}} = \frac{q^- \cdot q^{\text{H}} \cdot e^2}{r_{\text{H,An}}^2} \quad (\text{Gl. 17})$$

$F_{\text{an,H}}$ = anziehende Kraft zwischen Wasserstoff-Ion und Anion

q^- = Anionenladung, ganze negative Zahl

q^{H} = Ladung des Wasserstoff-Ions, +1

e = Elementarladung

$r_{\text{H,An}}$ = Abstand zwischen Wasserstoff-Ion und Anion

Diese Berechnungen wurden für verschiedene Anordnungen der Wasserstoff-Atome durchgeführt bzw. die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden systematisch und unabhängig voneinander verändert.

Die geringen in der Natur auftretenden Wasserstoff-Gehalte wurden dadurch annähernd simuliert, in dem die Punktlagen der Atome um den simulierten Defekt als feststehend

angenommen wurden bzw. davon ausgegangen wird, dass an dem Ort um den Defekt keine Punktlagen- oder Polyeder-Verzerrungen auftreten.

Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden solange verschoben, bis sich ein elektrostatisches Gleichgewicht einstellt. In diesem Fall gilt dann:

$$\Sigma \mathbf{F}_{\text{an,H}} = \Sigma \mathbf{F}_{\text{ab,H}} \quad (\text{Gl. 18})$$

oder

$$\Sigma \mathbf{F}_{\text{an,H}} + \Sigma \mathbf{F}_{\text{ab,H}} = \mathbf{0} \quad (\text{Gl. 19})$$

4.2. Ergebnisse

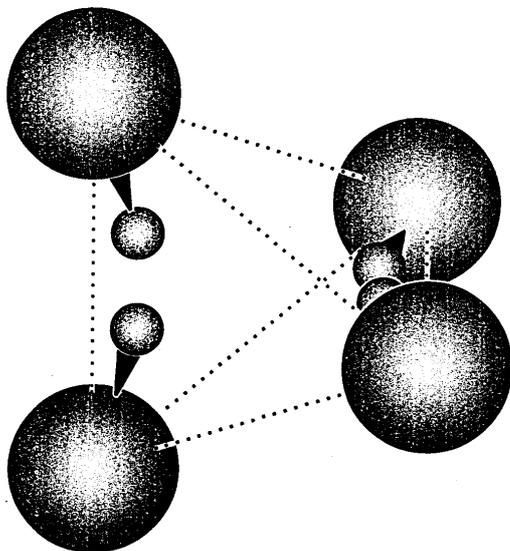
Basierend auf den unter 5.1. beschriebenen Annahmen und Algorithmen wurden folgende Defektmechanismen simuliert:

Modell 1.: $[\text{SiO}_4] \rightarrow [\square(\text{OH})_4]$	Variation von vier Wasserstoff-Atomen in einem Tetraeder
Modell 2.: $[\text{AlO}_6] \rightarrow [\square(\text{OH})_3\text{O}_3]$	Variation von drei Wasserstoff-Atomen in einem Oktaeder
Modell 3.: $[\text{CaO}_8] \rightarrow [\square(\text{OH})_2\text{O}_6]$	Variation von zwei Wasserstoff-Atomen in einem Dodekaeder

Bei allen Rechenmodellen ist zu sagen, dass die geforderte Gleichgewichtsbedingung nach **Gl. 19** nicht in allen Fällen erfüllt wurde. Dies liegt daran, dass die Verschiebung der Wasserstoff-Atome aufgrund des Rechenaufwandes nicht in unendlich kleinen Schritten erfolgen konnte. Deshalb gilt stattdessen für die Gleichgewichtsbedingung:

$$\Sigma F_{\text{an>H}} + \Sigma F_{\text{ab>H}} = \text{min.} \quad (\text{Gl. 20})$$

Abb. 82
Graphische Darstellung der Simulation der $[\square\text{O}_4\text{H}_4]$ -Substitution (// 001)



Das Modell 1 für den Defekt-Tetraeder wurde mit einer Verschiebungsschrittweite für die Wasserstoff-Lagen von 0.01 \AA durchgeführt, die Rechenzeit betrug sechs Stunden Echtzeit. Die **Abb. 82** zeigt eine nahezu ideale tetraedrische Anordnung von vier OH-Gruppen, wobei die Wasserstoff-Atome innerhalb des Tetraeders liegen. Dieser Befund ist auch nach den Strukturdaten von LAGER & VON DREELE (1996) zu erwarten. Die Berechnung zeigt zusätzlich einen Wert für den O-H-Abstand von 0.99 \AA , der damit im

Abb. 83
Graphische Darstellung der Simulation der $[\square(\text{OH})_3\text{O}_3]$ -Substitution ($// 010$)

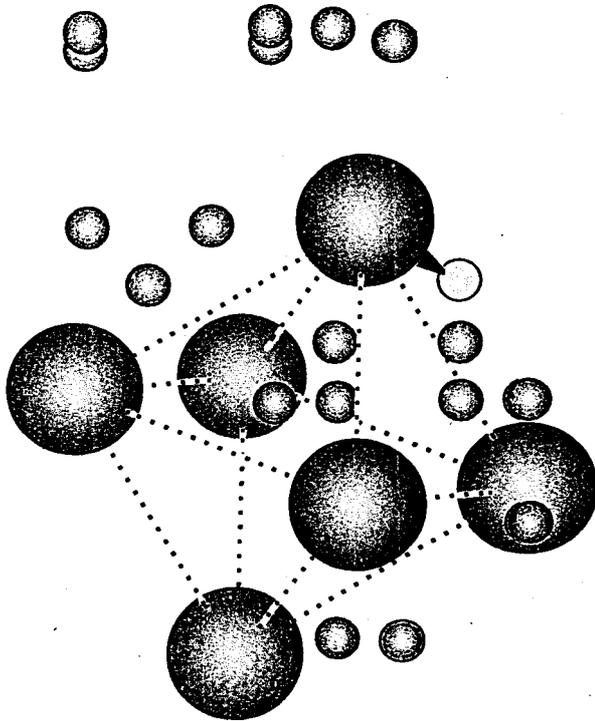
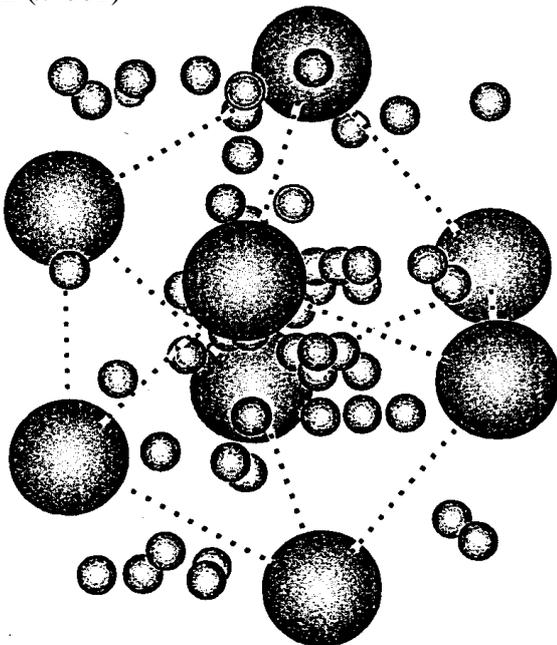


Abb. 84
Graphische Darstellung der Simulation der $[\square(\text{OH})_2\text{O}_6]$ -Substitution ($// 001$)



Rahmen der O-H-Abstände anderen bekannten Verbindungen liegt.

Schwieriger sind die Ergebnisse für die anderen Modelle zu deuten. Es zeigte sich, dass es mehrere äquivalente Lösungen gibt, bei denen ein elektrostatisches Gleichgewicht erreicht wird. Dies ist der Grund, warum in den **Abb. 83** und **Abb. 84** mehr als nur drei bzw. zwei Protonen angegeben sind.

Diese Lösungen zeigen weiter eine symmetrieloze und mehr isolierte Anordnung der OH-Gruppen, wobei beim Modell 2 (Verschiebungsschrittweite 0.05 Å, Rechenzeit 120 h Echtzeit) die Aufenthaltshäufung der Wasserstoff-Atome stärker außerhalb des Polyeders liegt, beim Modell 3 (Verschiebungsschrittweite 0.02 Å, Rechenzeit 120 h Echtzeit) stärker innerhalb des Polyeders.

Besonders auffällig sind die sehr großen Werte für die O-H-Abstände von 1.3 - 1.7 Å, welche außerhalb der Norm (um 0.92 Å) liegen. Diese Werte und die Lage-varianz der Wasserstoff-Atome zeigt, dass entweder die Berechnung und/oder die Modellvorstellung falsch ist. Nach KÜHBERGER, FEHR, HUCKENHOLZ & AMTHAUER (1989) sollen keine vollständig leeren Polyeder bzw. totalen Kationendefekte,

wie sie in den hier vorgeschlagenen Modellen vorliegen, auftreten, sondern ein gekoppelter Einbau von niederwertigen Kationen und Wasserstoff in der folgender Art (siehe auch **Tab. 11**):

1. $[\text{Si}^{4+}\text{O}_4] \rightarrow [\text{Me}^{3+}\text{O}_3(\text{OH})]$
2. $[\text{Si}^{4+}\text{O}_4] \rightarrow [\text{Me}^{2+}\text{O}_2(\text{O}_2\text{H}_2)]$
3. $[\text{Me}^{3+}\text{O}_6] \rightarrow [\text{Me}^{2+}\text{O}_5(\text{OH})]$
4. $[\text{Me}^{2+}\text{O}_8] \rightarrow [\text{Me}^+\text{O}_5(\text{OH})]$

Die Variante 1 wurde ebenfalls nach der beschriebenen Weise simuliert. Es zeigte sich eine ähnliche Lagevarianz und relativ große O-H-Bindungsabstände und ist prinzipiell als Möglichkeit nicht auszuschließen.

Insgesamt aber ist zu sagen, daß bei den IR-Spektren der Granate relativ energiearme OH-Banden weit unter 3550 cm^{-1} auftreten können, die man tendenziell vielleicht auf sehr lange O-H-Bindungen zurückführen kann. Auffällig ist auch das Auftreten von verschiedenen Halbwertsbreiten der OH-Banden innerhalb eines Spektrums bzw. die Beobachtung, daß sich einige breite Banden trotz Messung bei T_{LN_2} nicht weiter auflösen lassen, was auf eine „Verschmierung“ verschiedener Energieniveaus der angeregten Schwingungen hindeutet.

5. Diskussion und Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Messung von IR-Spektren im ν_{OH} -Bereich an synthetischen Endglied-Granaten und binären Mischkristallsystemen, die chemisch definiert und unter kontrollierten p-T-Bedingungen kristallisiert sind. Der Vergleich der gemessenen Daten sollten zur Aufklärung der z.T. sehr unterschiedlichen und komplexen Bandenstruktur dienen und der Versuch gemacht werden, diese Bandenstruktur kristallographisch zu deuten. Diese kristallographischen Modelle sollten durch Computer-Simulationen nachvollzogen und verifiziert werden. Gleichzeitig sollte mit Hilfe von Eichproben, deren Chemismen und absolute Wassergehalte bestimmt worden sind, die integralen molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_i ermittelt und mit deren Hilfe die Wassergehalte der synthetischen Proben bestimmt werden. Die dadurch erhaltenen Wassergehalte sollten mit den p-T-Bedingungen, unter denen die synthetischen Kristalle gewachsen sind, korreliert werden bzw. versucht werden, die Bandenmuster mit den Wassergehalten in Verbindung zu setzen. Anschließend sollten die so gewonnen Erkenntnisse auf natürliche Proben angewendet werden.

Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

- Es lassen sich aus den einfachen OH-Spektren der synthetischen Granat-Endglieder und der binären Mischkristalle zwei Banden isolieren, die einen charakteristischen Abstand von ca. 26 cm^{-1} aufweisen. Die Lagen dieser Banden hängen linear von der mittleren Elektronegativität der die OH-Gruppen in tetraedrischem $[\square(\text{OH})_4]$ -Cluster koordinierenden Kationen ab. Mit der Abnahme der mittleren Kationelektronegativität verschieben sich diese beiden Banden zu höheren Energien. Diese beiden Banden werden der Hydrogranat-Substitution zugeordnet bzw. dem Ersatz $[\text{SiO}_4] \rightarrow [\text{O}_4\text{H}_4]$, was sich nach gruppentheoretischen Überlegungen auch theoretisch zeigen läßt.
- Diese beiden Banden lassen sich bei fast allen untersuchten Proben nachweisen. Eine fehlende Zuordnung beruht zum einen auf schlecht aufgelöste Spektren durch zu kleine Kristalle mit Einschlüssen oder diffusen Farbzonierungen (inhomogene Kristalle. Bei den Grossular-Andradit-Kristallen wurde eine optische Anisotropie festgestellt, die mit steigendem Eisen-Gehalt. Bei diesen Proben ist eine klare Zuordnung dieser beiden Banden unsicher, was auf eine durch die optische Anisotropie angezeigte nicht-kubische Verzerrung der Granat-Struktur zurückgeführt wird. Offenbar ist die Ursache eine Fe/Al-Ordnung, die die kubische Symmetrie aufhebt. Ähnliche Ordnung/Unordnungserscheinungen sind auch für

die zweiwertigen Kationen nachgewiesen worden (ARMBRUSTER & GEIGER 1993, SCHWANDT; CYGAN & WESTRICH 1996).

- Eine eindeutige Relation zwischen der Komplexität der OH-Spektren und dem Wassergehalt in den Granaten, wie von AINES & ROSSMAN (1984) angegeben, ist nicht nachweisbar. Nach diesen Autoren soll bei einem Wassergehalt über 5000 ppm ausschließlich die Hydrogranat-Substitution verwirklicht sein, darunter auch andere H-substituierte Kationendefekte. Die vorliegenden Proben zeigten als höchsten Wassergehalt ca. 1500 ppm, (also weit ab von der „Rossman’schen Grenze“).
- Je geringer der Wassergehalt der Granate desto komplexer scheinen die OH-Spektren zu werden. Bei Gehalten um 30 ppm treten die beiden „Hydrogranat“-Banden nicht auf. Dies wird so interpretiert, das offenbar beiden diesen Granaten keine Si-Defekte auftreten, sondern die anderen Kationen Fehlordnungen zeigen. Dieser Effekt wurde vor allem bei den natürlichen Proben beobachtet.
- Insgesamt läßt sich sagen, das die Spektren bzw. die auftretenden Banden nicht zufällig und unsystematisch auftreten. Die Muster sind sich im Gegenteil sehr ähnlich, nahezu unabhängig von der chemischen Zusammensetzung, so daß für alle Granate die gleichen Mechanismen für die Entstehung der OH-Spektren angenommen werden können.
- Die synthetischen Granate zeigen alle einen deutlich höheren Wassergehalt als alle gemessenen natürlichen Granate.
- Auffällig ist, das sehr bandenreiche Spektren gehäuft bei den Grossularen auftreten, nahezu unabhängig von ihrem absoluten Wassergehalt. Dies wird auf die strukturaufweitende und -verzerrende Rolle des Calciums zurückgeführt.
- Eine vermutete Verkomplizierung der OH-Spektren bei binären Mischkristallen, deren Endglieder einfache Spektren zeigen, tritt überraschenderweise nicht immer auf.
- Bei IR-Messungen an synthetischem Grossular im Temperaturbereich von 93-873 K war festzustellen, das die OH-Banden mit steigender Temperatur zu geringeren Energien verschoben werden. Der Betrag dieser Verschiebung ist allerdings nicht für alle Banden gleich und verläuft nicht für alle Banden linear. Dieses Verhalten spricht gegen eine ausschließliche Hydrogranat-Substitution. Bei 873 K war nur noch ein einfaches Drei-Banden-Spektrum zu erkennen. Die anderen Banden sind nacheinander verschwunden bzw. bis zur Nichtauflösung ineinander verschoben worden. Die beiden der Hydrogranat-Substitution zugeordneten Banden verschwanden als erste. Die Summe aller integralen

Intensitäten ist allerdings temperaturunabhängig. Nach der Heizphase zeigte sich das ursprüngliche 9-Banden-Spektrum. Demnach wurde weder OH aus dem Grossular ausgeheizt noch wurde eine diffusive Verschiebung von OH-Gruppen innerhalb der Struktur erzeugt, wie dies von WRIGHT, FREER, CATLOW (1995) untersucht wurde. Das „Verschwinden“ der Banden wird demnach nur durch mit der Temperatur zunehmenden Strukturverzerrungen und Verbreiterungen der OH-Banden verursacht die OH-Schwingungen scheinen einen energetisch und strukturell gleichwertigen Zustand anzunehmen, der reversibel ist.

- Die Simulationsrechnungen für die verschiedenen, hypothetischen Substitutionsmöglichkeiten ergaben nur für die klassische Hydrogranat-Substitution vernünftige Werte, die mit bereits publizierten Daten aus Strukturverfeinerungen gut übereinstimmen. Die anderen Berechnungen ergaben sehr hohe O-H-Bindungsabstände mit einer sehr variablen Lagemöglichkeit der Protonen, sowohl innerhalb der Polyeder, aber vorwiegend außerhalb der Polyeder. Dies scheint zum einen die Aussage von KÜHLBERGER, FEHR, HUCKENHOLZ & AMTHAUER (1989) zu bestätigen, daß im Gegensatz zu den Tetraedern die anderen Polyeder nie vollständige Leerstellen aufweisen, sondern zumindest mit Kationen geringerer Ladung besetzt sind. Auch sprechen diese beiden Autoren von einer Lage der Protonen außerhalb der Oktaeder und Dodekaeder. KHOMENKO, LANGER, BERAN, KOCH-MÜLLER & FEHR (1994) konnten eine Zunahme des OH-Gehalts bei zunehmenden NaTi-Ersatz im Pyrop feststellen. Die zunächst als falsch erscheinenden Ergebnisse aus den Berechnungen lassen sich aber dahingehend interpretieren, daß die Protonen in der Nähe der anderen Kationendefekte relative strukturelle Lagefreiheit haben und somit als isolierte OH-Gruppen betrachtet werden können, deren Dipol-Orientierung ebenfalls Freiheitsgrade aufweist, energetisch aber nicht zufällig verteilt sind. Gruppen- bzw. Cluster-Bildungen wie bei den $[O_4H_4]$ -Gruppen und dadurch bedingte IR-Schwingungen sind daher auszuschließen. Die aus den Rechnungen resultierende Lagefreiheit der Protonen ist auch vielleicht eine Erklärung dafür, daß bei einigen Proben im Bereich um 3500 cm^{-1} breite „Absorptionsberge“ auftreten, die sich nicht denen von molekularem Wasser zuordnen lassen. Diese sollten nämlich bei Messungen bei 83 K entweder verschwinden bzw. aufgrund von Eisbildung zu geringeren Energien verschoben sein oder Bandenaufspaltungen zeigen. Statt dessen ist bei diesen Tieftemperaturmessungen festzustellen, daß weder die eine noch die andere Möglichkeit verwirklicht ist; die breiten

„Absorptionsberge“ bleiben erhalten. Bei nichtgeordneter, unsymmetrischer Anordnung der OH-Dipole und/oder variablen O-H-Bindungslängen ist dieses Verhalten zu erwarten; es liegt eine Verteilung von bestimmten Dipolorientierungen und -längen vor, mit einem bestimmten Wert als Maximum.

- Zusammenfassend läßt sich sagen, das die Parameter Druck, Temperatur, Wasser-Partialdruck und Sauerstoff-Partialdruck den OH-Einbau in Granat steuern. Daneben tritt in Abhängigkeit davon der Parameter Kristallisationsgeschwindigkeit hinzu. Der Chemismus beeinflußt die OH-Konzentration und die Spektren nicht bzw. extrem untergeordnet. Druck- und Temperatur sowie der Sauerstoff-Partialdruck bestimmen Art und Konzentration der Kationendefekte, der Wasser-Partialdruck stellt das Angebot an Protonen zur Verfügung, der diese Defekte ausgleicht. Aus den Untersuchungen an den synthetischen Proben zeigt sich, daß ab 1100 K der Wassereinbau überwiegend von der Temperatur gesteuert wird. Bei tiefen Temperaturen scheint die Druckabhängigkeit eine größere Rolle zu spielen.
- Die Bestimmung der integralen molaren Extinktionskoeffizienten bereitete einige Probleme, weil die Werte z.T. extrem schwanken. Bei den verwendeten 13 Eichproben, die einen Wassergehalt zwischen 15 und 1000 Gew.ppm H₂O aufwiesen, wurde unter Verwendung der Summe aller der von OH verursachten integralen Intensitäten zwischen 3700 und 3500 cm⁻¹ ein durchschnittlicher Wert von $3842 \pm 1912 \text{ l}\cdot\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}\text{cm}^{-2}$ bestimmt werden. Zwei Proben, ein grüner V³⁺-Grossular mit 573 Gew.ppm H₂O und ein brauner Grossular mit einem Wassergehalt von 1025 Gew.ppm H₂O zeigten einen deutlich höheren Wert von ca. $11139 \text{ l}\cdot\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Nach Überprüfung aller in Frage kommenden Ursachen liegt der Verdacht nahe, das aus nicht geklärten Gründen das Lambert-Beer-Gesetz für diese Proben nicht gilt. Die von PATERSON (1982) und von LIBOWITZKY & ROSSMAN (1997) festgestellte lineare Zunahme von ϵ_i in Abhängigkeit von der Wellenzahl scheint für Granate mit Wassergehalte im unteren ppm-Bereich nicht zu gelten, es ist kein derart signifikanter Zusammenhang feststellbar.

6. Literatur

Ackermann, L., Cemic, L., Langer, K.

Hydrogranet substitution in pyrope: a possible location for "water" in the mantle
Earth Planet. Sc. Lett. 62 (1983), 208-214

Aines, R.D.

Trace hydrogen in minerals

Thesis Ph.D. (1984), California Institute of Technology Pasadena

Aines, R.D., Rossman, G.R.

Water in minerals ? A peak in the infrared

J.Geophys. Res. 89, B6 (1984), 4059-4071

Aines, R.D., Rossman, G.R.

The hydrous component in garnets: pyrospites

Am. Min. 69 (1984), 1116-1126

Aines, R.D., Rossman, G.R.

Water content of mantle garnets

Geology 12 (1984), 720-723

Allen, F.M., Buseck, P.R.

XRD, FTIR and TEM studies of optically anisotropic grossular garnets

Am. Min. 73 (1988), 568-584

Andrut, M.

Terra Nova 9 (1997)

Armbruster, T., Lager, G.R.

Oxygen disorder and the hydrogen position in garnet-hydrogarnet solid solutions

Eur. J. Mineral. 1 (1989), 363-369

Armbruster, T., Geiger, C.A., Lager, G.R.

Single crystal X-ray structure study of synthetic pyrope almandine garnets at 100 and 293 K

Am. Min. 77 (1992), 512-521

Armbruster, T., Geiger, C.A.

Andradite crystal chemistry, dynamic X-site disorder and structural strain in silicate garnets

Eur. J. Mineral 5 (1993), 59-71

Bartl, H.

Röntgen-Einkristallstrukturuntersuchungen an $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ und an

$12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; neuer Vorschlag zur $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ -Struktur

N. Jb. Miner. Mh. 1969, 404-413

-
- Basso, R., Della Giusta, A., Zefiro, L.
Crystal structure refinement of plazolite: a highly hydrated natural hydrogrossular
N. Jb. Miner. Mh. 6 (1983), 251-258
- Baur, W.H.
On hydrogen bonds in crystalline hydrates
Acta Cryst. 19 (1965), 909-916
- Baur, W.H.
Prediction of hydrogen bonds and hydrogen atom positions in crystalline solids
Acta Cryst. B28 (1972), 1456-1465
- Bell, D.R., Rossman, G.R.
The distribution of hydroxyl in garnets from subcontinental mantle of southern Africa
Contrib. Mineral. Petrol. 111 (1992), 161-178
- Bell, D.R., Rossman, G.R.
Water in earth's mantle: The role of nominally anhydrous minerals
Science 255 (1992), 1391-1397
- Bell, D.R., Ihinger, P.D., Rossman, G.R.
Quantitative analysis of trace OH in garnets and pyroxenes
Am. Min. 80 (1993), 465-474
- Beran, A.
Über (OH)-Gruppen in Olivin
Anz. Oesterr. Akad. Wiss., Math. Naturwiss. Kl. 106 (1969), 73-74
- Beran, A., Zemann, J.
Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen VIII: Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Andalusit
Tscherma's Mineral. Petrograph. Mitt. 13 (1969), 285-292
- Beran, A.
Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen IX: Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Titanit
Tscherma's Mineral. Petrograph. Mitt. 14 (1970), 1-5
- Beran, A., Zemann, J.
Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen: Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz Rutil, Anatas, Brookit und Cassiterit
Tscherma's Mineral. Petrograph. Mitt. 15 (1971), 71-80
- Beran, A.
Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen XII: Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Disthen
Tscherma's Mineral. Petrograph. Mitt. 16 (1971), 129-135

Beran, A., Putnis, A.

A model of the OH positions in olivine, derived from infrared spectroscopic investigations
 Phys. Chem. Minerals 9 (1983), 57-60

Beran, A., Langer, K., Andrut, M.

Single-crystal infrared spectra in the range of OH⁻ fundamentals of paragenetic garnet, omphacite and kyanite in an eclogitic mantle xenolith
 Mineral. Petrol. 48 (1993), 257-268

Bergmann, L., Schäfer, C.

Lehrbuch der Experimentalphysik, Band III: Optik
 Walter de Gruyter Berlin New York, 8.Aufl. (1987), 1117 Seiten

Boesenick, A., Geiger, C.A., Schaller, T., Sebald, A.

A ²⁹Si MAS NMR and IR spectroscopic investigation of synthetic pyrope-grossular garnet solid solutions
 Am. Min. 80 (1995), 691-704

Born, L., Zemann, J.

Abstandsberechnungen und gitterenergetische Berechnungen an Granaten
 Beitr. Min. Petr. 10 (1964), 2-23

Born, L., Zemann, J.

Gitterenergetische Berechnungen an Tonerde-Granaten
 Acta Cryst. 16 (1963), 1064-1065

Chakraborty, D., Lehmann G.

On the structures and orientations of hydrogen defects in natural and synthetic quartz crystals
 Phys. Status Solidi A 34 (1976), 467-474

Chakraborty, D., Lehmann G.

Distribution of OH in synthetic and natural quartz crystals
 J. Solid State Chem. 17 (1976), 305-311

Chakraborty, D., Lehmann G.

On the fine structure in the infrared spectra of clear natural quartz, amethyst, citrine and synthetic quartz crystals
 Z. Naturforsch. A 33 (1978), 290-293

Child, M.S., Halonen, L.

Overtone frequencies and intensities in the local mode picture
 1-58

Cho, H., Rossman, G.R.

Single crystal NMR studies of low-concentration hydrous species in minerals: grossular garnets
 Am. Min. 78 (1993), 1149-1164

- Cohen-Addad, C., Ducros, P., Bertraut, E.F.
Étude de la substitution du groupement SiO_4 par $(\text{OH})_4$ dans les composés $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{OH})_{12}$ et $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_{2.16}(\text{OH})_{3.36}$ de type grenat
Acta Cryst. 23 (1967), 220-230
- Cohen-Addad, C.
Etude du composé $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{1.5}(\text{OH})_{7.4}$ par absorption infrarouge et diffraction des rayons X et des neutrons
Acta Cryst. A26 (1970), 68-70
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J.
Rock-forming minerals, Vol.1: Ortho and Ring Silicates
Longman, Green and Co. Ltd. London (1962)
- Endisch, D., Sturm, H., Rauch, F.
Development of measuring setup for high sensitivity analysis of hydrogen by the ^{15}N nuclear reaction technique
Fresenius Z. Anal. Chem. 337 (1993), 12-24
- Endisch, D., Sturm, H., Rauch, F.
Nuclear reaction analysis of hydrogen at levels below 10 at.ppm
Nuclear Instrum. Methods in Phys. Res. B 84 (1994), 380-392
- Finger, L.W.
VOLCAL - Fortran77-Programm zur Berechnung von Polyedervolumina
(1971)
- Frentrup, K.R.
Thesis Ph.D. (1980), Universität Bonn
- Frentrup, K.R., Langer, K.
Microscope absorption spectrometry of silicate micro crystals in the range $40000\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$ and its application to garnet end member synthesized at high pressures.
Schreyer, W. et al. (ed.), High pressure researches in geoscience (1982), Schweizerbart, Stuttgart, 247-258
- Gale, J.D.
Empirical potential derivation for ionic materials
Phil. Mag. B 73,1 (1996), 3-19
- Geiger, C.A., Langer, K., Bell, D.R., Rossman, G.R., Winkler, B.
The hydroxide component in synthetic pyrope
Am. Min. 76 (1991), 49-59

- Graener, H.
Anharmonicity and overtone spectra of OH stretching vibrations
J. Phys. Chem. 95 (1991), 3450-3453
- Günzler, H., Böck, H.
IR-Spektroskopie - Eine Einführung
Verlag Chemie, 2. Aufl. (19983), 403 Seiten
- Hahn, T.
International Tables For Crystallography Vol. A (1983)
IUCr, D. Reidel Publishing Company Dordrecht, Boston
- Hamilton, W.C., Ibers, J.A.
Hydrogen bonding in solids, in: Frontiers of Chemistry, Breslow, R., Karplus, M.
W.A. Benjamin Inc. New York, Amsterdam (1968)
- Harmon, K.M., Gabriele, J.M., Nutall, A.S.
Hydrogen bonding
J. Mol. Struct. 82 (1982), 213-219
- Hatch, D.M., Griffen, D.T.
Phase transitions in the grandite garnets
Am. Min. 74 (1989), 151-159
- Hazen, R.M., Finger, L.W.
Crystal structures and compressibilities of pyrope and grossular to 60 kbar
Am. Min. 63 (1978), 297-303
- Hawthorne, F.C., Groat, L.A., Raudsepp, M., Ball, N.A., Kimata, M., Spike, F.D., Gaba, R., Halden, N.M., Lumpkin, G.R., Ewing, R.C., Gregor, R.B., Lytle, F.W., Ercit, T.S., Rossman, G.R., Wicks, F.J., Ramik, R.A., Sherriff, B.L., Fleet, M.E., McCammon, C.
Alpha-decay damage in titanite
Am. Min. 76 (1991), 370-396
- Hirth, G., Kohlstedt, D.L.
Water in the oceanic upper mantle: implications for rheology, melt extraction and the evolution of the lithosphere
Earth Planet. Sc. Lett. 144 (1996), 93-108
- Jappy, T.G., Glasser, F.P.
Synthesis and stability of silica-substituted hydrogarnet $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_{3-x}\text{O}_{12-4x}(\text{OH})_{4x}$
Adv. Cem. Res. 4 (1991), 1-8
- Khomenko, V.M., Langer, K., Beran, A., Koch-Müller, M., Fehr, T.
Titanium substitution and OH-bearing defects in hydrothermally grown pyrope crystals
Phys. Chem. Minerals 20 (1994), 483-488

- Kobayashi, S., Shoji, T.
Infrared analysis of the grossular-hydrogrossular series
Mineral. J. 11 (1983), 122-136
- Kobayashi, S., Shoji, T.
Infrared analysis of the grossular-hydrogrossular series with small amounts of andradite molecule
Mineral. J. 12 (1984), 122-136
- Kobayashi, S., Shoji, T.
Infrared spectra and cell dimensions of hydrothermally synthesized grandite-hydrograndite series
Mineral. J. 13 (1987), 490-499
- Kraus, W., Nolze, G.
POWDER CELL 1.8 (1995) - Programm zur Strukturverfeinerung und -visualisierung
BAM, Rudower Chaussee 5, D - 12489 Berlin
- Kubicki, J.D., Sykes, D., Rossman, G.R.
Calculated trends of OH infrared stretching vibrations with composition and structure in alumosilicate molecules
Phys. Chem. Minerals 20 (1991), 425-432
- Kühberger, A., Fehr, T., Huckenholz, H.G., Amthauer, G.
Crystal chemistry of a natural schorlomite and titanium-andradites synthesized at different oxygen fugacities
Phys. Chem. Minerals 16 (1989), 734-740
- Kuzel, H.J.
Über die Diadochie von Al^{3+} , Cr^{3+} , und Fe^{3+} in $3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6 H_2O$ oberhalb $50^\circ C$
N. Jb. Miner. Mh. 1968, 87-96
- Kuzel, H.J.
Über die orientierte Entwässerung von Tricalciumaluminathexahydrat $3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6 H_2O$
N. Jb. Miner. Mh. 1969, 397-404
- Lager, G.A., Armbruster, T., Faber, J.
Neutron and X-ray diffraction study of hydrogarnet $Ca_3Al_2(O_4H_4)_3$
Am. Min. 72 (1987), 756-765
- Lager, G.A., Rossman, G.R., Rotella, F.J., Schulz, A.J.
Neutron diffraction structure of a low-water grossular at 20 K
Am. Min. 72 (1987), 766-768

-
- Lager, G.A., Armbruster, T., Rotella, F.J., Rossman, G.R.
OH substitution in garnets: X-ray and neutron diffraction, infrared, and geometric modeling studies
Am. Min. 74 (1989), 840-851
- Lager, G.A., Von Dreele, R.B.
Neutron powder diffraction study of hydrogarnet to 9.0 GPa
Am. Min. 81 (1996), 1097-1104
- Lanford, W.A., Trautvetter, H.P., Ziegler, J.F., Keller, J.
New precision technique for measuring the concentration versus depth of hydrogen in solids
Applied Physics letters 28 (1976), 566-568
- Langer, K., Robarick, E., Sobolev, N.V., Shatsky, V.S., Wang, W.
Single crystal spectra of garnets from diamondiferous high pressure metamorphic rocks from Kazakhstan: indications for OH⁻, H₂O and FeTi charge transfer
Eur. J. Mineral. 5 (1993), 1091-1100
- Libowitzky, E., Beran, A.
OH defects in forsterite
Phys. Chem. Minerals 22 (1995), 387-392
- Lind, T., Bank, H., Henn, U.
Spessartine aus Namibia
N. Jb. Miner. Mh. 12 (1993), 569-576
- Lowell, J., Navrotsky, A., Holloway, J.R.
Synthesis of uvarovite using a sodium-potassium-borate flux
J. Ceram. Soc. 54 (1971), 466
- Lu, R., Keppler, H.
Water stability in pyrope to 100 kbars
Vortrag DMG-Tagung 1996 Kiel
- Lu, R., Keppler, H.
Water stability in pyrope to 100 kbars
Contrib. Mineral. Petrol. 129 (1997), 35-42
- Lutz, H.D.
Hydroxide ions in condensed materials - Correlation of spectroscopic and structural data
Struct. bonding, Vol. 82 (1995), 85 -104
- Maldener, J., Rauch, F., Hösch, A., Langer, K.
Spurenanalyse von Wasserstoff in Granat
Eur. J. Min. 10 Beih. 1 (1998), 187

Martin, R.F., Donnay, G.

Hydroxyl in the mantle

Am. Min. 57 (1972), 554-570

Matsyuk, S.S., Langer, K., Hösch, A.

Hydroxyl defects in garnets from mantle xenoliths in kimberlites of the Siberian platform

Contrib. Mineral. Petrol. 132 (1998), 163-179

McConnell, J.D.C., Lin, J.S., Heine, V.

The solubility of [4H]S_i defects in α-quartz and their role in the formation of molecular water and related weakening on heating

Phys. Chem. Minerals 22 (1995), 357-366

Meagher, E.P.

The crystal structure of pyrope and grossularite at elevated temperatures

Am. Min. 60 (1975), 218-228

Mikenda, W.

Stretching frequency versus bond distance correlation of O-D(H)···Y(N,O,S,Se,Cl,Br,I) hydrogen bonds in solid hydrates

J. Mol. Struct. 51 (1986), 1-15

Naka, S., Suwa, Y., Kameyama, T.

Solid solubility between uvarovite and spessartite

Am. Min. 60 (1975), 418-422

Novak, A.

Hydrogen bonding in solids. Correlation to crystallographic data

Struct. Bonding 60 (1973), 177-216

Novak, G.A., Gibbs, G.V.

The crystal chemistry of the silicate garnets

Am. Min. 56 (1971), 791-825

O' Neill, B., Bass, J., Rossman, G.R., Geiger, C.A., Langer, K.

Elastic properties of pyrope

Phys. Chem. Minerals 17 (1990), 26-31

Passaglia, E., Rinaldi, R.

Katoite, a new member of the Ca₃Al₂(SiO₄)₃-Ca₃Al₂(OH)₁₂ series and a new nomenclature for the hydrogrossular group of minerals

Bull. Mineral. 107 (1984), 605-618

Paterson, M.

The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials

Bull. Min. 105 (1982), 20-29

- Rossmann, G.R., Rauch, F., Livi, R., Tombrello, T.A., Shi, C.R., Zhou, Z.Y.
Nuclear reaction analysis of hydrogen in almandine, pyrope, and spessartite garnets
N. Jb. Miner. Mh. 4 (1988), 172-178
- Rossmann, G.R.
Vibrational Spectroscopy of Hydrous Components
In: FC Hawthorne, ed., Spectroscopic Methods in Mineralogy. Reviews in Mineralogy 18
(1988), 193-206.
- Rossmann, G.R., Beran, A., Langer, K., Chopin, Ch.
The hydrous component in pyrope from the Dora Maira Massif, Western Alps
Eur. Journal Mineral. 1 (1989), 151-154.
- Rossmann, G.R.
Hydrogen in "anhydrous" minerals
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B45 (1990), 41-44.
- Rossmann, G.R., Smyth, J.R.
Hydroxyl contents of accessory minerals in mantle eclogites and related rocks.
Am. Min. 75 (1990), 775-780
- Rossmann, G.R., Aines, R.D.
The hydrous components in garnets: Grossular-hydrogrossular
Am. Min. 76 (1991), 1153-1164
- Rossmann, G.R.
Studies of OH in nominally anhydrous minerals
Phys. Chem. Minerals 23 (1996), 299-304
- Sacerdoti, M., Passaglia, E.
The crystal structure of katoite and implications within the hydrogrossular group of minerals
Bull. Min. 108 (1985), 1-8
- Schmetzer, K., Bank, H., Gübelin, E.
The Alexandrite effect in minerals: chrysoberyl, garnet, corundum, fluorite
N. Jb. Miner. Abh. 138 (1980), 138-164
- Scholze, H.
Über die quantitative UR-spektroskopische Wasserbestimmung in Silikaten
Fortschr. Miner. 38 (1960), 122-123
- Schröpfer, L., Bartl, H.
Oriented decomposition and reconstruction of hydrogarnet, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$
Eur. J. Mineral. 5 (1993), 1133-1144
- Schwandt, C.S., Cygan, R.T., Westrich, H.R.
Ca-self diffusion in grossular garnet
Am. Min. 81 (1996), 448-451

Shinoda, K., Aikawa, N.

Polarized infrared absorbance spectra of an optically anisotropic crystal: Application to the orientation of the OH-Dipole in quartz
Phys. Chem. Minerals 20 (1993), 308-314

Skogby, H., Bell, D.R., Rossman, G.R.

Hydroxide in pyroxene: Variations in the natural environment
Am. Min. 75 (1990), 764-774

Skogby, H.

OH incorporation in synthetic clinopyroxene
Am. Min. 79 (1994), 240-249

Smyth, J.R., Madel, R.E., McCormick, T.C., Munoz, J.L., Rossman, G.R.

Crystal-structure refinement of a F-bearing spessartine garnet
Am. Min. 75 (1990), 314-318

Sykes, D., Rossman, G.R., Veblen, D.R., Grew, E.S.

Enhanced H and F incorporation in borian olivine
Am. Min. 79 (1994), 904-908

Swope, R.J., Smyth, J.R.

H in rutile-type compounds: I. Single crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile
Am. Min. 80 (1995), 448-453

Takéuchi, Y., Haga, N., Umizu, S., Sato, G.

The derivative structure of silicate garnets in grandite
Z. Krist. 158 (1982), 53-99

Vlassopoulos, D., Rossman, G.R., Haggerty, S.

Coupled substitution of H and minor elements in rutile and the implications of high OH contents in Nb- and Cr-rich rutile from the upper mantle
Am. Min. 78 (1993), 1181-1191

Volkman, H.

Handbuch der Infrarotspektroskopie
Verlag Chemie (1972), 505 Seiten

Wagner, W., Rauch, F., Bange, K.

Concentration profiles of hydrogen in technical oxidic thin films
Fresenius Z. Anal. Chem. 333 (1989), 478-480

Wang, L., Zhang, Y., Essene, E.J.

Diffusion of the hydrous component in pyrope
Am. Min. 81 (1996), 706-718

Wirth, R.

Water in minerals detectable by electron energy-loss spectroscopy EELS
Phys. Chem. Minerals 24 (1997), 561-568

Woodhead, J.A., Rossman, G.R., Silver, L.T.

The metamictization of zircon: Radiation dose-dependent structural characteristics
Am. Min. 76 (1991), 74-82

Wright, K., Freer, R., Catlow, C.R.A.

The energetics and structure of the hydrogarnet defect in grossular: A computer simulation
Phys. Chem. Minerals 20 (1994), 500-503

Wright, K., Catlow, C.R.A.

A computer simulation study of (OH) defects in olivine
Phys. Chem. Minerals 20 (1994), 515-518

Wright, K., Freer, R., Catlow, C.R.A.

Oxygen diffusion in grossular and some geological implications
Am. Min. 80 (1995), 500-503

Lebenslauf

Name : Andreas Rudolf Hösch
geboren am : 03.06.1964 **in** : Wien/Österreich
Staatsangehörigkeit : Deutsch (seit 1968)
Familienstand : verheiratet (seit 12.08.1992)
Ehefrau : Barbara Büchtemann, geb. 01.03.1961 in Berlin
Kinder : Anna Caroline Hösch, geb. 24.02.1993 in Berlin
Adrian Samuel Hösch, geb. 31.12.1994 in Berlin

1970-1976: Grundschule am Rüdeshheimer Platz, Berlin-Wilmersdorf

1977-1982: Rheingau-Oberschule (Gymnasium), Berlin Schöneberg

WS 1983: Immatrikulation an der Technischen Universität Berlin im Fach Mineralogie

WS 1987: Diplom-Vorprüfung (Kristallographie und Mineralogie, Experimentalphysik, Anorganische Chemie, Geologie)

SS 1991: Diplom-Hauptprüfung (Petrologie-Geochemie-Lagerstättenkunde, Allgemeine und Angewandte Mineralogie, Kristallographie, Werkstoffkunde (Bindemittel))

01.04.1988 - 31.03.1991 Studentische Hilfskraft mit Lehraufgaben im Institut für Mineralogie und Kristallographie der Technischen Universität Berlin

01.05.1991 - 30.09.1991 Studentische Hilfskraft ohne Lehraufgaben im Institut für Mineralogie und Kristallographie der Technischen Universität Berlin im Rahmen eines DFG-Projektes von Prof. Dr. rer. nat. Klaus Langer: „**Normierung elektronischer Absorptionsspektren von Oxomineralen**“

01.12.1991 - 30.11.1993 Wissenschaftlicher Mitarbeiter (BAT IIa/2) an der Zahnklinik Süd der Freien Universität Berlin, Institut für Klinisch-Theoretische Zahnheilkunde, Abt. Werkstoffkunde in dem DFG-Projekt von Prof. Jochen Viohl: „**Korrosion von Dentallegierungen und Amalgamen**“

01.05.1994-31.10.1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter (BAT IIa/2) am Institut für Angewandte Geowissenschaften I, Fachgebiet Allgemeine und Angewandte Mineralogie der TU Berlin in einem DFG-Projekt bei Prof. Klaus Langer: „**OH-Störstellen in silikatischen Granaten**“