

**IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN IM  
OH-STRECKSCHWINGUNGSBEREICH AN DEN KLUFTEPIDOTEN DER KNAPPENWAND,  
UNTERSULZBACHTAL, SALZBURG, AUSTRIA**

von

**Robert Georg Treimer**

Diplomarbeit zur Erlangung des Magistergrades an der  
Formal- und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Wien

Institut für Mineralogie und Kristallographie  
Wien, Dezember 2001

Ein Hauptteil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit einem IR-spektroskopischen Vergleich von Epidoten der Knappenwand unterschiedlicher Klüfte und Generationen, wobei zusätzlich noch Epidote anderer Fundstellen mit einbezogen wurden. Die Unterschiede, die durch die IR-Spektroskopie dabei deutlich gemacht werden können, beziehen sich auf den Fe-Gehalt der einzelnen Kristalle, denn je nach Fe-Gehalt stellen sich entsprechende Wellenzahlen der OH-Streckschwingung ein.

Das weitere wesentliche Thema ist die Festlegung des Extinktionskoeffizienten und die Analyse der Hauptbande der OH-Streckschwingung. Aufgrund der starken Absorption der IR-Strahlung war es notwendig Ultradünnschliffe von den Proben anzufertigen, was durch auf Glasträger aufgeklebte Präparate bewerkstelligt wurde. Bei einer Epidot-Probe wurde dabei eine Schliffdicke von  $2 \pm 0.2 \mu\text{m}$  erreicht und bei einer Klinozoisit-Probe, die zur Analyse und Interpretation der OH-Streckschwingung zusätzlich herangezogen wurde, nur  $1.2 \pm 0.2 \mu\text{m}$ . Die exakten Schliffdicken wurden am REM gemessen.

Als Probenmaterial wurden Epidote aus drei Klüften (5, 15, 25) ausgewählt, in denen alle vier Epidot-Generationen (SEEMANN, 1987), die sich durch ihre Morphologie deutlich unterscheiden, ausgebildet sind. Dabei zeigen sich doch deutliche Unterschiede im Fe-Gehalt. In Klüft 25 ist der Fe-Gehalt mit ca. 0.75–0.78 Fe p.f.u. geringer als in den beiden anderen Klüften mit etwa 0.78–0.82 Fe p.f.u. (Klüft 15) und 0.80–0.84 Fe p.f.u. (Klüft 5). Deutlich schwanken auch die Fe-Gehalte im Kristall selber. So konnten an einer Probe Unterschiede im Bereich von 0.74–0.84 Fe p.f.u. festgestellt werden. Die typischen Farbzonierungen der Knappenwand-Epidote gehen schließlich auf diese unterschiedlichen Fe-Gehalte zurück.

Die Lage und die Orientierung des OH-Dipols parallel [001] konnte in Übereinstimmung mit IR-Daten von HANISCH & ZEMANN (1966) sowie Neutronenbeugungs-Daten (KVICK et al., 1988) bestätigt werden.

Die Bestimmung des integralen molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_i$  erbrachte für den Epidot einen Wert von  $88983 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  und für den Klinozoisit einen Wert von  $995961 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , welche sehr gut zu der von LIBOWITZKY & ROSSMAN (1997) aufgestellten Beziehung zwischen dem Extinktionskoeffizienten und der Wellenzahl der OH-Streckschwingung passen. Die Analyse der OH-Streckschwingung erbrachte das Ergebnis, dass mehrere Banden entsprechend der unterschiedlichen O(4)-Umgebungen, bedingt durch unterschiedliche Fe- und Al-Besetzungen, die Hauptbande ergeben. Die Epidot-OH-Hauptbande bei  $3365 \text{ cm}^{-1}$  setzt sich demnach, bei dem gegebenen Fe-Gehalt von 0.77 Fe p.f.u. der untersuchten Probe, aus drei Banden zusammen.

Bandenlage (1) bei  $3360 \text{ cm}^{-1}$  resultiert aus der O(4)-Umgebung mit drei Al, jeweils zwei Al auf M(1) und ein weiteres Al auf M(3). Bandenlage (2) bei  $3370 \text{ cm}^{-1}$  repräsentiert die O(4)-Umgebung mit den beiden Al auf M(1) und einem Fe in M(3), welche bei dem gegebenen Fe-Gehalt die am häufigsten realisierte O(4)-Umgebung darstellt und dessen Peak sich auch mit einer entsprechend hohen Intensität niederschlägt. Bandenlage (3) bei  $3375 \text{ cm}^{-1}$  ergibt sich unter der Annahme, dass geringe Anteile von Fe auch in M(1)-Oktaeder eingebaut sind; damit ist eine weitere O(4)-Umgebung mit einem Fe und einem Al auf M(1) und einem Fe auf M(3) möglich. Die Analyse der OH-Hauptbande des Klinozoisits brachte eine etwas komplexere Situation zu Tage, denn das Spektrum ließ sich nicht entsprechend den zwei zu erwartenden O(4)-Umgebungen aufschlüsseln.

Nach Mössbauer-spektroskopischen Untersuchungen von FEHR & HEUSS-ASSBICHLER (1997) wurden bei Epidoten mit mittleren Fe-Gehalten zwischen 0.5 und 0.7 Fe p.f.u. und Epidoten/Klinozoisiten mit geringen Fe-Gehalten unter 0.5 Fe p.f.u. für  $\text{Fe}^{3+}$  zwei verschiedene M(3)-Positionen festgestellt, die sich durch unterschiedliche Nahordnungen, M(3) und M(3)', auszeichnen. Diese Beobachtung wird durch die Existenz von Mischungslücken entlang der Mischkristallreihe Klinozoisit-Epidot erklärt, in dessen Bereichen der Kristall nicht aus einer einzelnen homogenen Phase, sondern aus zwei entmischten Phasen im Nano-Bereich besteht.

Der untersuchte Klinozoisit mit 0.33 Fe p.f.u. liegt damit im Bereich der ersten Mischungslücke und dessen Hauptbande der OH-Streckschwingung konnte auch nur im Sinne zweier entmischter Phasen zufriedenstellend analysiert werden.

Demnach ergeben sich für die OH-Hauptbande des Klinozoisits insgesamt vier Bandenlagen. Für die eine entmischte Phase M(3) lassen sich die Bandenlage (1) für die O(4)-Umgebung mit jeweils zwei Al auf M(1) und einem Al auf M(3) und die Bandenlage (2) für die O(4)-Umgebung mit zwei Al auf M(1) und einem Fe auf M(3) analysieren. Beide Banden haben die gleiche Intensität, somit sind beide Umgebungen gleich häufig vertreten, was bedeutet, dass diese entmischte Phase einen Fe-Gehalt von 0.5 Fe p.f.u. aufweist. Analog dazu lassen sich für die zweite entmischte Phase M(3)' ebenfalls die Bandenlagen (1) und (2) mit den entsprechenden O(4)-Umgebungen ableiten, der Fe-Gehalt ist aber mit nur mehr 0.1 bis 0.15 Fe p.f.u. deutlich geringer.

Die Analyse der OH-Streckschwingung des Epidots und des Klinozoisits basiert in dem hier aufgezeigten Modell auf der Annahme von unterschiedlichen O(4)-Umgebungen, die nicht direkt zu beobachten sind, aber aufgrund kristallchemischer Überlegungen realisiert sein sollten. Die anhand dieser Überlegungen aufgestellten Peak-Fit-Modelle zeigen sehr gute Annäherungen an die gemessenen Spektren und beweisen somit die Existenz dieser unterschiedlichen O(4)-Umgebungen.

## Literatur

- FEHR, K. T. & HEUSS-ASSBICHLER, S. (1997): Intracrystalline equilibria and immiscibility along the join clinozoisite-epidote: An experimental and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer study. - N. Jb. Min., Abh., 172, 43-67.
- HANISCH, K. & ZEMANN, J. (1966): Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen. IV. Der Pleochroismus der OH-Streckfrequenz in Epidot. - N. Jb. Min., Mh., Jg. 1966, 19-23.
- KVICK, A., PLUTH, J. J., RICHARDSON, J. W. & SMITH, J. V. (1988): The ferric ion distribution and hydrogen bonding in epidote: a neutron diffraction study at 15 K. - Acta Cryst., B44, 351-355.
- LIBOWITZKY, E. & ROSSMAN, G. R. (1997): An IR absorption calibration for water in minerals. - Amer. Min., 82, 1111-1115.
- SEEMANN, R. (1987): Epidotfundstelle Knappenwand; Geschichte – Geologie – Mineralien. Mit einem Beitrag über den Kupferbergbau im Untersulzbachtal. - 2. Aufl., Verlag Doris Bode, Haltern, BRD, 48 S.