

**IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN IM
OH-STRECKSCHWINGUNGSBEREICH VON VESUVIAN UND GROSSULAR**

von

Andreas Kurka

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

Institut für Mineralogie und Kristallographie
Wien, Mai 2002

Das chemisch und strukturell variable Silikat Vesuvian mit stöchiometrisch definierten OH-Gehalten, sowie die chemisch und strukturell verwandte Granatvarietät Grossular mit geringen Anteilen an der Hydrogrossular Komponente waren in der Vergangenheit mehrfach Gegenstand mineralogischer und spektroskopischer Untersuchungen (GROAT et al., 1992, 1995; ROSSMAN & AINES, 1991).

In der vorliegenden Arbeit wurden 9 verschiedene aus gemeinsamen Paragenesen stammende Vesuviane und Grossulare chemisch und IR-spektroskopisch untersucht. Die Grossulare können als Grandit-Mischkristalle bezeichnet werden, mit einer dominierenden Grossular Komponente, die gemeinsam mit der Andraditkomponente über 95 Mol-% ausmacht. Dagegen zeigen die Vesuviane wesentlich vielfältigeren Chemismus, der sich in unterschiedlichen Gehalten an Eisen, Titan, Mangan, Aluminium, Magnesium, Bor und Fluor äußert. Die komplexe Kristallstruktur des Vesuvians, die durch kanalartige Bereiche längs der 4-zähligen Achsen gekennzeichnet ist, erlaubt eine Vielzahl von teilweise gekoppelten Substitutionen, an denen sowohl Kationen als auch Anionen beteiligt sein können. Von kristallchemischer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang der Einbau von Hydroxylionen, die zwei von einander unabhängige Punktlagen, O(11) bzw. O(10) in der Kristallstruktur besetzen können. Die IR-Spektren der Vesuviane im OH-Streckschwingungsbereich zeigen daher ebenfalls zwei voneinander unabhängige Absorptionsbereiche mit unterschiedlichem Pleochroismus, bei Wellenzahlen von rund 3700 cm^{-1} bis 3350 cm^{-1} beziehungsweise 2800 cm^{-1} bis 3250 cm^{-1} . Die beiden Absorptionsbereiche bestehen jeweils aus mehreren Banden. Diese treten je nach kationischer Umgebung der O-H...O – Brücke bei verschiedenen Wellenzahlen mit unterschiedlichen Intensitäten auf. Anhand jeweils parallel und senkrecht zur kristallographischen c-Achse mit polarisierter Strahlung gemessener FTIR-Spektren an < 10 μ dicken Einkristallschliffen wurde der Zusammenhang zwischen den einzelnen Absorptionsbanden und dem Chemismus untersucht und eine Bandenzuordnung vorgeschlagen. Der Ersatz von Hydroxylionen durch Fluor äußert sich im IR-Spektrum durch die Entstehung weiterer Absorptionsbanden.

Zwei der Vesuviane zeigen einen scharf ausgeprägten Zonarbau: Ein Vesuvian vom Rotkopf-Zillertaler Alpen besitzt eine jüngere titanreiche Generation, ein Mn-Vesuvian aus N'Chwaning/RSA weist einen feinlamellaren Zonarbau mit stark schwankenden Mangangehalten auf. Mit Hilfe des FTIR-Mikroskops konnte an Messpunkten von 100 μ Durchmesser der Zonarbau auch IR-spektroskopisch gut dargestellt und mit unterschiedlichen Kationenbesetzungen auf den der Hydroxylgruppe benachbarten Punktlagen interpretiert werden.

Neben den beiden klar voneinander abgrenzbaren Absorptionsbereichen tritt noch eine weitere Bande im OH-Streckschwingungsbereich auf, deren Interpretation problematisch ist und auf einen bislang nicht genau bekannten Hydroxyleinbau im Vesuvian hindeutet.

Im Wellenzahlbereich von 1600 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} treten Banden in Erscheinung, die mit Spuren von Bor im Vesuvian in Verbindung stehen und offensichtlich durch die asymmetrische Streck-schwingung einer planaren BO_3 -Gruppe hervorgerufen werden.

Die Extinktionskoeffizienten eines (nahezu) fluorfreien Vesuvians mit einem formal berechneten Gesamtwassergehalt von 2.84 Gew.% H_2O wurden für beide OH-Positionen aus den integralen Extinktionen der OH-Streckschwingungsbanden berechnet. Die ermittelten Werte von 77063 [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$] für das O(11)-Hydroxylion und 163180 [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$] für das O(10)-Hydroxylion stehen in guter Übereinstimmung mit der von LIBOWITZKY & ROSSMAN (1997) aufgestellten Beziehung zwischen dem molaren integralen Extinktionskoeffizienten und der Wellenzahl der OH-Streckschwingung.

Die IR-Spektren der Grossulare lassen sich in mehrere Typen einteilen, die je nach Art des Vorkommens, soweit dies aus dem vorhandenen Untersuchungsmaterial ableitbar ist, charakteristisch sind. Grossulare aus Rodingiten zeigen einen anderen Spektrenfingerprint (Anzahl und Position der Banden) als diejenigen aus kontaktmetamorphen Gesteinen.

Die absoluten OH-Gehalte der Grossulare konnten aus den integralen Extinktionen unter Verwendung von Extinktionskoeffizienten nach PATERSON (1982), LIBOWITZKY & ROSSMAN (1997) und ROSSMAN & AINES (1991) berechnet werden und liegen bei rund 0.1 bis 0.6 Gew.% H_2O . Es zeigte sich, dass die OH-Gehalte dabei kristallchemisch kontrolliert sind und von den Anteilen an der Grossularkomponente abhängen.

Literatur

- GROAT, L. A., HAWTHORNE, F. C. & ERCIT, T. S. (1992): The chemistry of vesuvianite. - *Can. Mineral.*, 30, 19-48.
- GROAT, L. A., HAWTHORNE, F. C., ROSSMAN, G. R. & ERCIT, T. S. (1995): The infrared spectroscopy of vesuvianite in the OH-region. - *Can. Mineral.*, 33, 609-626.
- LIBOWITZKY, E. & ROSSMAN, G. R. (1997): An IR absorption calibration for water in minerals. - *Am. Mineral.*, 82, 1111-1115.
- PATERSON, M. S. (1982): The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. - *Bull. Mineral.*, 105, 20-29.
- ROSSMAN, G. R. & AINES, R. D. (1991): The hydrous components in garnets: Grossular-hydrogrossular. - *Am. Mineral.*, 76, 1153-1164.