

WASSERSTOFF UND WASSERSTOFFBRÜCKEN IN MINERALEN

von

E. Libowitzky

Institut für Mineralogie und Kristallographie
Universität Wien, Geozentrum, Althanstraße 14, A-1090 Wien

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft
gehalten am 2. März 1998 in Wien

Abstract

Hydrogen, as a major or trace constituent, has a strong influence on the physical and chemical properties of minerals, rocks, and melts (rheology, melting points, elastic constants, etc.). Information about the type of H incorporation, quantification of hydrous species in nominally anhydrous minerals, and characterisation of proton dynamics and phase transitions is gained by IR-spectroscopy and supplementary by X-ray or neutron diffraction techniques.

Olivine and Mg-silicate perovskite seem to be the most abundant minerals in the Earth's mantle. Though nominally anhydrous, forsterite crystals show abundant IR absorption bands which are attributed to OH defects mainly correlated with Si vacancies in the structure. Absorption bands in synthetic high-pressure MgSiO₃ perovskite are also attributed to OH defects correlated to a vacant cation site in the structure. The observed type of H incorporation is confirmed by similar results in isotypic compounds (chrysoberyl, CaTiO₃ perovskite).

A different type of H incorporation is observed in the grossular - hydrogrossular series. The SiO₄ tetrahedra are subsequently substituted by an (OH)₄ cluster, which is characterised by two strong IR bands around 3650 cm⁻¹. Whereas natural hydrogrossular contains up to several wt.% H₂O, pyrope and almandine contain only up to several hundred ppm H₂O.

Water molecules in the structural channels of beryl and cordierite occupy two different positions with either the H-H vector parallel (H₂O type I) or perpendicular (H₂O type II) to the *c*-axis. Recent investigations indicate that type I water molecules rotate around the channel axis. In addition, hydroxyl groups are proposed in samples with large alkali ions (Rb, Cs).

Proton dynamics and enhancement of hydrogen bonds seem to be the driving force for phase transitions in the high-pressure mineral lawsonite and in hemimorphite. Whereas the water molecules and the hydroxyl groups occupy dynamically disordered sites in the high-temperature phases, the protons are ordered at low temperatures and space group symmetry is reduced. In addition, a superstructure is built up in the low-temperature hemimorphite phase.

Very strong hydrogen bonds are observed in the minerals mozarite, pectolite and serandite, and in members of the natrochalcite series. Whereas the former three comprise a silanol group, the latter show an H_3O_2^- unit. The very broad, low-energetic O–H stretching band, which is corrupted by transmission windows and sharp modes, is only visible in polarised IR spectra. However, even though O–H \cdots O distances as short as 2.44 Å are encountered, IR spectroscopy and structural refinements suggest asymmetric hydrogen bonds.

Quantitative information on H bond lengths, O–H vector orientation, and hydrogen content can be directly obtained from IR absorption spectroscopy. Unlike isotropic materials, most crystals require special measurement conditions like polarised radiation and single-crystals to determine the total absorbance which is related to the hydrogen concentration. Using stoichiometric mineral hydrates and hydroxides, a calibration line for H in minerals (based upon integrated intensities of O–H stretching bands) was obtained.

1. Einleitung

Wasserstoff ist das häufigste Element im Kosmos, und selbst in unserem Sonnensystem überwiegt Wasserstoff vor Helium und anderen schwereren Nukliden. Auf der Erde, dem „blauen Planeten“, präsentieren sich die Verhältnisse anders. Wasserstoff bildet zwar in Verbindung mit Sauerstoff als Wasser den wesentlichen Anteil an der Hydrosphäre und als Wasserdampf an der Atmosphäre, gemittelt über den gesamten Planeten ist Wasserstoff aber nur ein Spurenelement.

Die unglaubliche Masse von 10^{18} t Wasser in unseren Weltmeeren und Binnengewässern macht nur einen Anteil von 0.0025 % (= 25 ppm) an unserer gesamten Erde aus. In der Erdkruste findet sich eine große Zahl von Mineralen, die Wasserstoff in ihren Formeln stöchiometrisch aufweisen. Darunter finden sich Hydrate, die Wassermoleküle als Kristallwasser enthalten, wie z.B. Gips oder Apophyllit, aber auch andere, die nur schwach gebundenes, austreibbares Wasser in ihren strukturellen Hohlräumen enthalten, wie die technisch wichtige Gruppe der Zeolithe. Wesentlich sind auch Minerale mit Hydroxylgruppen, wie die gesteinsbildenden Schichtsilikate (z.B. Glimmer, Talk), aber auch Erzminerale wie Manganit (MnOOH) und Goethit (FeOOH).

In ihrer Gesamtheit tragen die Minerale der Erdkruste aber nur 5 ppm zum Gesamtwassergehalt der Erde bei. Unter den Bedingungen von erhöhtem Druck und Temperatur im Erdmantel treten Minerale auf, die keinen Wasserstoff mehr in ihren Formeln aufweisen.

Trotzdem wissen wir heute, daß diese Wasserstoffgehalte von einigen wenigen ppm H_2O (z.B. Olivin) bis zu Hunderten ppm H_2O (z.B. Pyroxene) enthalten, welche vorwiegend an Fehlstellen (Defekte) der Strukturen gebunden sind (Abb. 1, BELL & ROSSMAN, 1992). Da der Erdmantel mit ca. 2/3 den größten Anteil an der Erdmasse ausmacht, tragen diese geringen Gehalte mit ca. 25 ppm wesentlich zum Gesamtwassergehalt der Erde bei, womit sich deren Gesamtgehalt auf etwas mehr als 50 ppm erhöht. Interessant ist jedenfalls die Betrachtung, daß sich die Wassermenge aller Weltmeere auch im Erdmantel findet.

Wasserstoff in Mineralen hat (selbst als Spurenelement) einen wesentlichen Einfluß auf verschiedene Festkörpereigenschaften (MACKWELL et al., 1985). So werden Elastizitätsparameter stark verändert, die Entstehung und Rheologie von Schmelzen wird beeinflusst, und die thermodynamischen Parameter von Mineralen und Schmelzen werden verschoben.

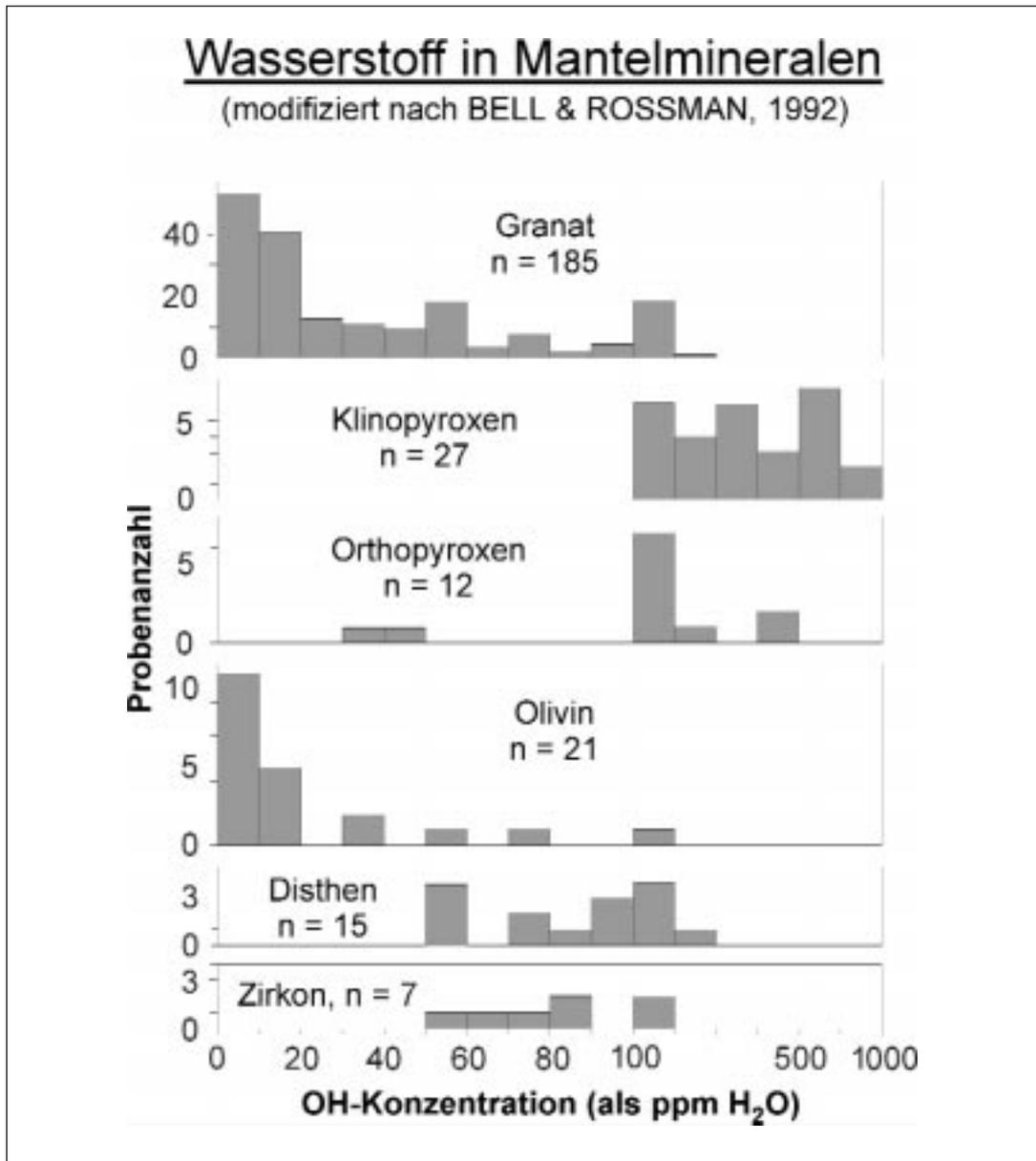


Abb. 1
 Wasserstoffkonzentrationen in typischen Mineralen aus dem Erdmantel
 (modifiziert nach BELL & ROSSMAN, 1992)

Unabhängig ob Vulkanismus, Erdbeben oder Lagerstättenbildung, Wasserstoff hat einen wesentlichen Einfluß im großräumigen erdwissenschaftlichen Geschehen. Als Mineralogen und Kristallographen wollen wir uns aber im Detail mit den unterschiedlichen Einbaumechanismen von Wasserstoff und den Wasserstoffbindungen in Mineralen auseinandersetzen. Einige Beispiele, beginnend von nominell Wasserstoff-freien mit schwachen H-Brücken bis zu Wasserstoff-reichen Verbindungen mit sehr starken H-Brücken, sollen im folgenden besprochen werden.

Eine kürzlich durchgeführte Arbeit von LIBOWITZKY & BERAN (1995) an reinem Forsterit (Mg_2SiO_4) zeigt mehrere scharfe IR-Absorptionsbanden der OH-Streckmoden im Bereich zwischen 3500 und 3700 cm^{-1} welche vorwiegend parallel zur kristallographischen x-Achse polarisiert sind. Ein kristallchemisch plausibles Modell zum Einbau der Wasserstoffatome läßt sich vor allem unter der Annahme von Si-Leerstellen in der Struktur finden (Abb. 2) wobei H Atome in die leeren $\square\text{O}_4$ - Tetraeder zu liegen kommen. Interessant ist, daß sich an den isotypen Mineralen Chrysoberyll (Al_2BeO_4) und Sinhalit (MgAlBO_4) ein annähernd identischer Wasserstoffeinbau feststellen läßt (BAUERHANSL & BERAN, 1997).

b) Perowskit

Auch wenn natürlicher Perowskit (CaTiO_3) ein nicht allzu häufiges Mineral ist, so wissen wir doch, daß MgSiO_3 (welches in ultrabasischen Gesteinen an der Erdoberfläche als Enstatit mit Pyroxenstruktur zu finden ist) unter den Hochdruckbedingungen des tieferen Erdmantels in Perowskitstruktur auftritt und somit einen ganz wesentlichen Anteil unter den dort vorkommenden Hochdruckmineralen hat.

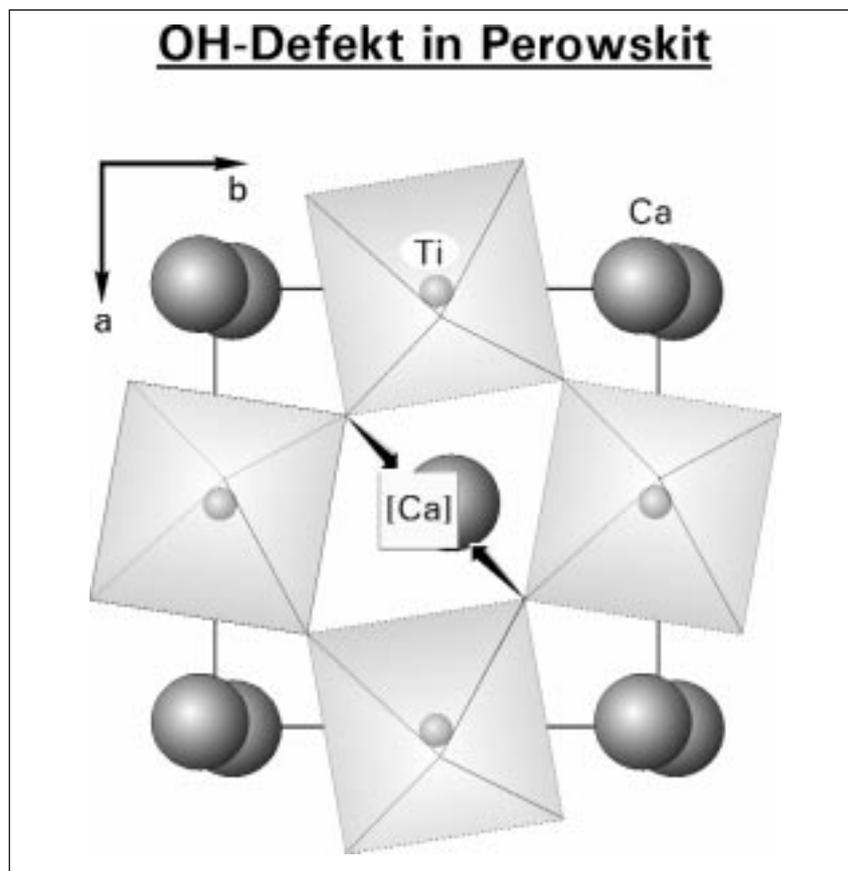


Abb. 3
Wasserstoff als OH-Defekt (durch Pfeil dargestellt) in Kombination mit einer Ca-Leerstelle in der Perowskitstruktur

IR-spektroskopische Untersuchungen an natürlichem Ca-Ti-Perowskit zeigen eine aufgespaltene IR-Absorptionsbande zwischen 3300 und 3400 cm^{-1} , welche in den pseudotetragonalen Richtungen a und b kräftiger, und entlang c schwächer ausgebildet ist (BERAN et al., 1996). Diesem Befund entspricht ein Modell der Perowskitstruktur, in der einige wenige Ca-Atome fehlen und an deren Stelle OH-Gruppen in die verbleibenden Hohlräume zwischen den TiO_6 -Oktaedern zeigen (Abb. 3).

Interessant ist, daß ein ähnliches Einbaumodell für Wasserstoff in MgSiO_3 -Perowskit von MEADE et al. (1994) gefunden wurde, als er synthetische Kristalle unter Hochdruckbedingungen in einer Diamantstempelzelle mittels Synchrotron-IR-Strahlung untersuchte.

3. Hydrogrossular-Substitution

Während die oben besprochenen Minerale Wasserstoff nur in Konzentrationen von zehn bis Hunderten ppm H_2O einbauen, lassen sich unter den Granatmineralen der (U)Granditreihe, d.h. Mischkristalle aus (Uwarowit), Grossular, Andradit, bis zu mehreren Gew.% H_2O beobachten. Bei der hier auftretenden Substitution wird ein kompletter $(\text{SiO}_4)^{4-}$ Tetraeder durch einen $(\text{O}_4\text{H}_4)^{4-}$ Tetraeder ersetzt (Abb. 4).

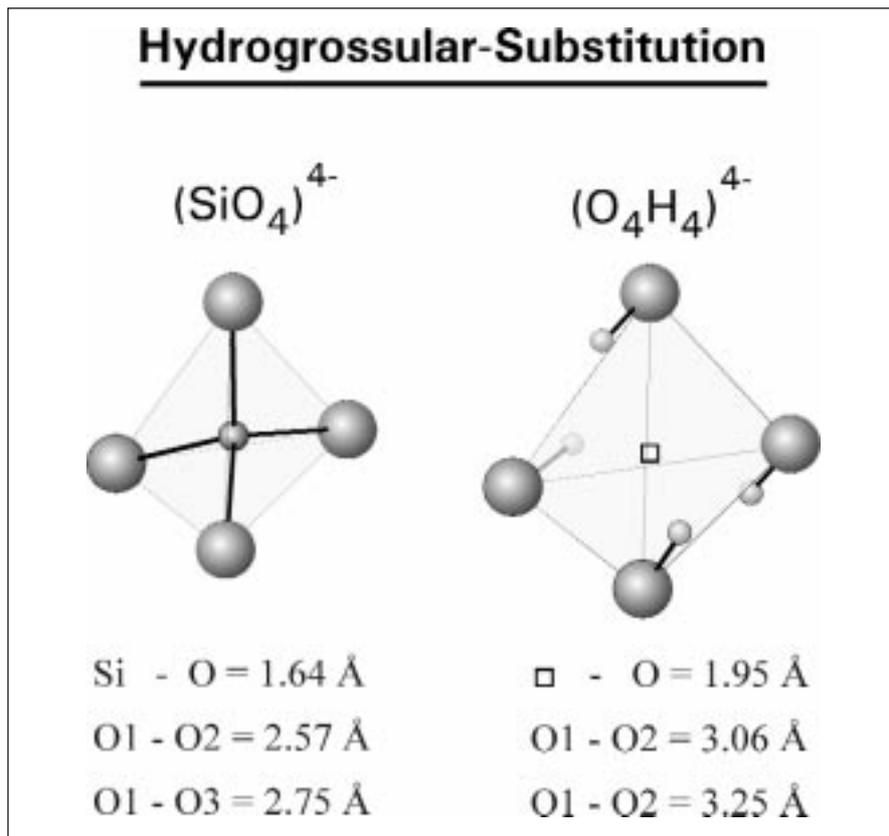


Abb. 4
Die Hydrogrossular-Substitution.
Die Tetraeder sind zum Vergleich im selben Maßstab dargestellt.

Während früher angenommen wurde, daß die Wasserstoffatome ins Innere des Tetraeders zeigen (anstelle des fehlenden Si-Atoms), ergaben neuere Untersuchungen mit Neutronenbeugung (LAGER et al., 1987) eine über die Außenflächen des Tetraeders ragende Position der H-Atome. Strukturuntersuchungen, aber auch die hochfrequenten IR-Absorptionsbanden der OH-Gruppen bei $3600 - 3650 \text{ cm}^{-1}$ (ROSSMAN & AINES, 1991) zeigen die Vergrößerung des $(\text{O}_4\text{H}_4)^{4-}$ -Tetraeders gegenüber dem Silikattetraeder um ca. 20 % eindeutig an.

Die Frage nach dem vorwiegendem Auftreten der Hydrogrossular-Substitution in der Granditreihe der Granate kann durch das große CaO_8 -Dodekaeder in diesen Verbindungen erklärt werden, während die kleineren Dimensionen von Mg (Pyrop), Fe (Almandin), Mn (Spessartin) im Dodekaeder der Pyralspite diesen Ersatz aufgrund struktureller Spannungen nicht in diesem Umfang zulassen (ARMBRUSTER et al., 1998). Es sei hier aber betont, daß auch in die Granate der Pyralspitreihe Wasserstoff eingebaut wird (BELL & ROSSMAN, 1992), wobei neben schwacher Hydrogrossular-Substitution verschiedene andere strukturelle Fehlstellen benutzt werden.

4. Wasserstoff in den strukturellen Kanälen von Beryll

Während die Formel von Beryll häufig als $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ geschrieben wird, zeigen jüngere Untersuchungen, daß diese Formel um einen gewissen Anteil H_2O , CO_2 , Na, und anderer Alkalien erweitert werden muß, welche in die strukturellen Kanäle dieses Ringsilikates eingelagert sind.

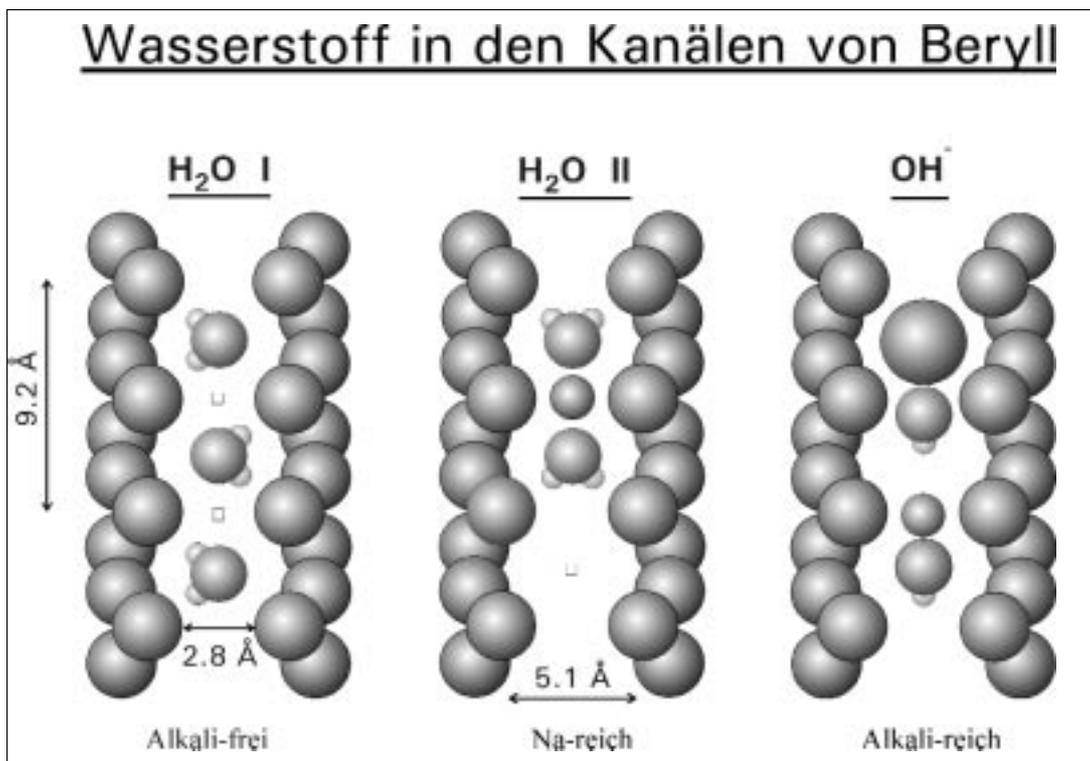


Abb. 5
 Verschiedene Typen des Wasserstoffeinbaues in den strukturellen Kanälen von Beryll
 (modifiziert nach AURISICCHIO et al., 1994)

Im wesentlichen können zwei Arten des Wassereinbaues unterschieden werden (Abb. 5, AURISICCHIO et al., 1994). H₂O Typ I Moleküle finden sich in Alkali-freien Beryllen und besetzen dort die erweiterten Positionen der Kanäle, wobei der H–H-Vektor der Wassermoleküle parallel zur Kanalachse liegt. Untersuchungen mit quasi-inelastischer Neutronenstreuung zeigen, daß die Moleküle um die Kanalachse rotieren und selbst bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt nicht zum Stillstand kommen (WINKLER, 1996). H₂O Typ II besetzt in Na-reichen Beryllen ebenfalls die erweiterten Kanalpositionen, wobei aber der H–H-Vektor senkrecht zur Kanalachse zu liegen kommt. Durch die Affinität der positiven Na-Ionen zu den negativ polarisierten Enden (O) der H₂O Moleküle wird wahrscheinlich deren Stellung stabilisiert.

Neben diesen zwei Haupttypen wird auch der Einbau von OH-Gruppen diskutiert, wofür besonders Berylle mit hohem Gehalt an großen Alkalien (Rb, Cs) in Frage kämen. Die beschriebene Füllung der strukturellen Kanäle wird in analoger Weise beim isotypen Mineral Bazzit (ARMBRUSTER et al., 1995), sowie beim fast isotypen Cordierit beobachtet (AINES & ROSSMAN, 1984).

5. Wasserstoffdynamik und Phasenumwandlungen

a) Lawsonit

Röntgen-Einkristalluntersuchungen und optische Messungen an Lawsonit zeigen zwei Phasenumwandlungen bei niedrigen Temperaturen an (LIBOWITZKY & ARMBRUSTER, 1995). Die Raumgruppensymmetrie wird von *Cmcm* bei 273 K zu *Pmcn* reduziert, und bei 150 K zur polaren Raumgruppe *P2₁cn* umgewandelt. Diese Symmetriereduktion wird durch die scheinbare (displazive) Rotation der Wassermoleküle von einer hochsymmetrischen Lage zu einer asymmetrischen Position in zwei Schritten verursacht. Ebenso werden die OH-Gruppen unterschiedlich gedreht, wodurch das gesamte Wasserstoffbrückensystem in der Struktur gestrafft wird. IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen jedoch, daß an den Phasenumwandlungstemperaturen keine Unstetigkeiten in den Positionen der IR-Banden auftreten (LIBOWITZKY & ROSSMAN, 1996b). Trotzdem zeigt das Bandensystem relativ starke Verschiebungen mit wechselnder Temperatur.

Die Synthese aus allen Daten ergibt, daß hier keine displaziven, sondern dynamische Unordnungs-/Ordnungstransformationen stattfinden. Bedingt durch den zu großen Hohlraum, in dem das H₂O Molekül in der Lawsonitstruktur sitzt, springt dieses bei Raumtemperatur von einer Seite zur anderen und erweckt (mit Beugungsmethoden) den Eindruck eines symmetrisch in der Mitte sitzenden Moleküls. Unterhalb der Umwandlungstemperatur heftet es sich an eine Seite des Hohlraumes (in zwei Schritten). Die hohe zeitliche Auflösung der IR-Spektroskopie zeigt stets (auch im dynamisch ungeordneten Fall bei Raumtemperatur) die Endpunkte der Sprungbewegungen an, und läßt deshalb keine Unstetigkeitsstellen sondern nur Verschiebungen im Wasserstoffbrückensystem erkennen. Equivalente Phasenumwandlungen mit Wasserstoff-Ordnung/Unordnung wurden auch am isotypen Mineral Hennomartinit entdeckt (LIBOWITZKY & ARMBRUSTER, 1996).

b) Hemimorphit

Während im oben beschriebenen Fall die Phasenumwandlungen zur Reduktion der Raumgruppensymmetrie in zwei Schritten führen, leitet die Phasenumwandlung bei 98 K in Hemimorphit zusätzlich zu einer Überstruktur mit verdoppelten b- und c-Gitterparametern über.

Wie bei Lawsonit werden auch hier starke Verschiebungen in den IR-Absorptionsbanden der OH-Streckmoden beobachtet, die auf ein Straffung des Wasserstoffbrückensystems in den strukturellen Kanälen im Nahbereich der Umwandlung hindeuten. Ebenso erscheint die Umwandlung mit Beugungsmethoden (geringe Zeitauflösung) displaziv, während die spektroskopische Methode den dynamischen Unordnungs-/Ordnungstypus erkennen läßt (LIBOWITZKY & ROSSMAN, 1997b). Die Tieftemperaturstruktur in Hemimorphit birgt darüber hinaus noch einige Komplikationen, da die Ordnung in den Kanälen zwar eindeutig ist, die Anordnung der Kanäle untereinander aber verschiedene Möglichkeiten der Ordnung, Zwillings- und Domänenbildung zuläßt (LIBOWITZKY et al., 1998).

6. Sehr starke Wasserstoffbrücken

Auch wenn in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle schwache Wasserstoffbrücken mit O–H···O Bindungslängen über 2.7 Å und IR-Absorptionsbanden der Streckschwingungen zwischen 3200 und 3700 cm⁻¹ beobachtet werden, so zeigen doch einige Minerale sehr kurze und starke Wasserstoffbrücken mit 2.4 -2.5 Å. Neben der interessanten Fragestellung, ab welchem Abstand diese Brücken eine (pseudo)symmetrische Konfiguration O–H–O aufweisen, zeigen die IR-Banden dieser Bindungen eine extreme Verschiebung zu niedrigen Wellenzahlen, welche dann bei 1500 bis unter 1000 cm⁻¹ liegen können und extrem breit angelegt sind (Abb. 6).

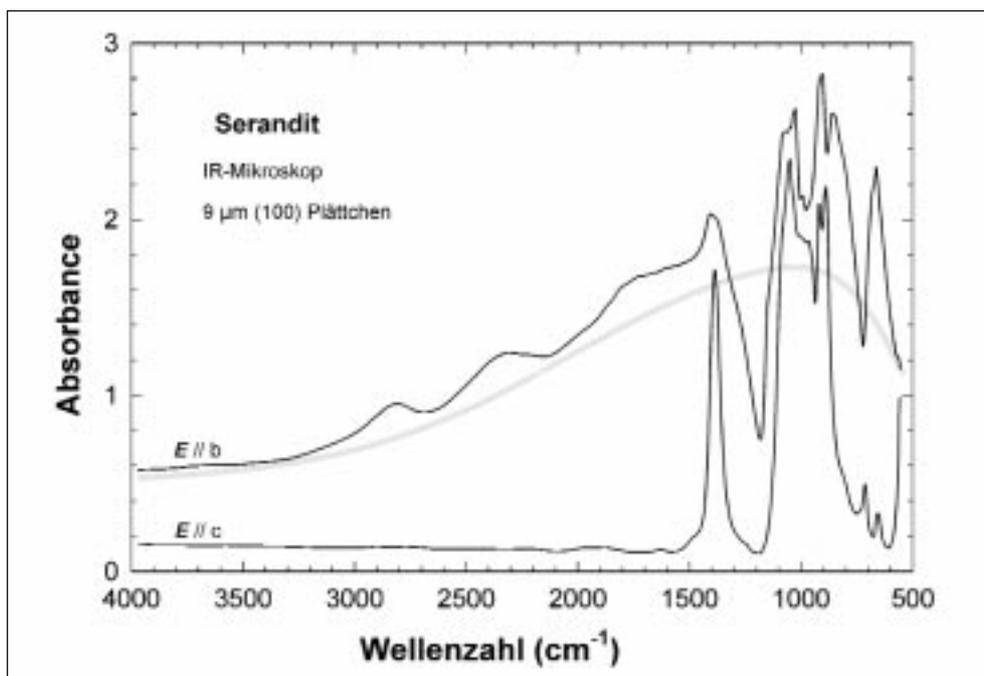


Abb. 6

Typische polarisierte IR-Absorptionsspektren eines Minerals (in diesem Fall Serandit) mit sehr starken H-Brücken. Während eine Richtung (E // c) einen flachen Untergrund und scharfe Banden aufweist, zeigt die Richtung parallel zum O-H-Vektor (E // b) eine extrem breite Bande mit Zentrum bei ca. 1000 cm⁻¹ (als dicke graue Linie dargestellt), die von scharfen Banden und Absorptionstälern überlagert ist.

Beispiele solcher Bindungen finden sich in den Mineralen Eglestonit (MEREITER et al., 1992), Monetit (ZEMANN, 1986) und Pseudosinhalit (DANIELS et al., 1997), wo die IR-Pulverspektren allerdings keine oder nur sehr schwache Hinweise auf die niedrigerenergetischen Banden geben. Klar interpretierbare Spektren wurden kürzlich mit polarisierter IR-Strahlung an Einkristallen von Mozartit (NYFELER et al., 1997), Natrochalcit (BERAN et al., 1997) und Pektolith-Serandit (HAMMER et al., 1998) gemessen und zeigen parallel zur starken H-Brücke eine seltsame breite Bandenform, die von scharfen Moden, aber auch von Absorptionstätern überlagert ist. Der Ursprung dieser seltsamen Ausbildung dürfte in der verlängerten und geschwächten primären O–H Bindung und im anharmonischen Verhalten der Schwingung zu suchen sein. Während Mozartit und Pektolith die OH-Gruppe direkt am Silikattetraeder in Form einer Silanolgruppe angelagert haben, weisen die Minerale der Natrochalcitreihe eine fast symmetrische H_3O^2- -Gruppe auf. Trotzdem kann in den genannten Fällen aus dem Vergleich mit anderen ähnlichen Spektren auf eine asymmetrische Wasserstoffbrücke geschlossen werden.

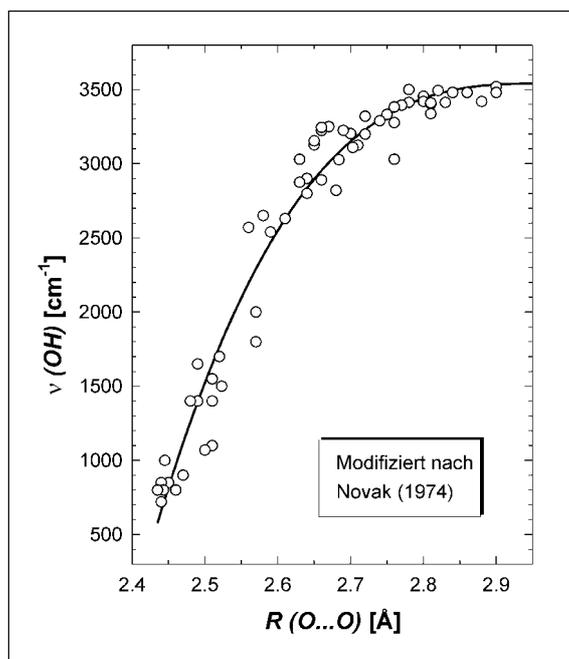
7. Quantitative IR-Spektroskopie

Über die rein qualitative Feststellung von Wasserstoff in Mineralen hinaus können drei Fragestellungen mit den Methoden der IR-Absorptionsspektroskopie quantitativ beantwortet werden.

(a) „Wie lang oder kurz sind die teilnehmenden Wasserstoffbrücken?“ Aus dem Vergleich von guten Strukturuntersuchungen (Röntgen- oder Neutronenbeugung) mit den erhaltenen Frequenzen der OH-Absorptionsbanden konnten im Laufe der Zeit Korrelationen zwischen O–H···O Bindungslänge, d.h. dem Abstand zwischen Donator- und Akzeptor-Sauerstoff $R(O\cdots O)$, und der Wellenzahl $\nu(O-H)$ der O–H Streckschwingung gefunden werden. Ein Beispiel für eine solche Korrelation über den gesamten Bereich natürlicher Wasserstoffbrücken ist in Abb. 7 gezeigt (nach NOVAK, 1974).

Abb. 7

Korrelation zwischen H-Brückenlänge und beobachteter OH-Streckfrequenz im IR-Spektrum (modifiziert nach NOVAK, 1974)



Daraus ist klar zu erkennen, daß die Mehrzahl der schwachen bis mittelstarken H-Brücken mit $R(O\cdots O) > 2.6 \text{ \AA}$ ihre Absorptionsbanden über 2500, meist sogar über 3000 cm^{-1} haben. Die Anzahl der sehr starken H-Brückenbindungen, die ihre Absorptionsbanden um $1000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ besitzen, ist dagegen sehr gering.

(b) „Wie ist die Wasserstoffbrückenbindung in der Struktur orientiert?“ Nichtkristalline Substanzen und kubische Kristalle erlauben nicht, mit IR-Spektroskopie darauf eine Antwort zu geben. Optisch anisotrope Kristalle jedoch lassen sich mit polarisierter IR-Strahlung an orientierten Einkristallen so untersuchen, daß man Informationen über die optischen Hauptschwingungsrichtungen im Kristall erhalten kann. Die unterschiedlichen Intensitäten der Komponenten einer Absorptionsbande in den unterschiedlichen Untersuchungsrichtungen lassen mit einfacher Trigonometrie die Winkelbeziehungen des O–H-Vektors zur Struktur und dessen Gesamtintensität errechnen (LIBOWITZKY & ROSSMAN, 1996a)

(c) „Wieviel Wasserstoff ist enthalten?“ Das Beer-Lambert'sche Gesetz $A_i = \epsilon_i \cdot c \cdot t$ beschreibt die integrierte Absorption (d.h. die Fläche unter der Absorptionsbande) als Funktion des integrierten molaren Absorptionskoeffizienten, der Konzentration und der Probendicke. Das bedeutet, daß aus der IR-Bandenintensität die Wasserstoffkonzentration errechnet werden kann, wenn die Probendicke bekannt ist, und durch eine vorhergehende Eichung mit einer unabhängigen analytischen Wasserstoffbestimmung der molare Absorptionskoeffizient bestimmt wurde.

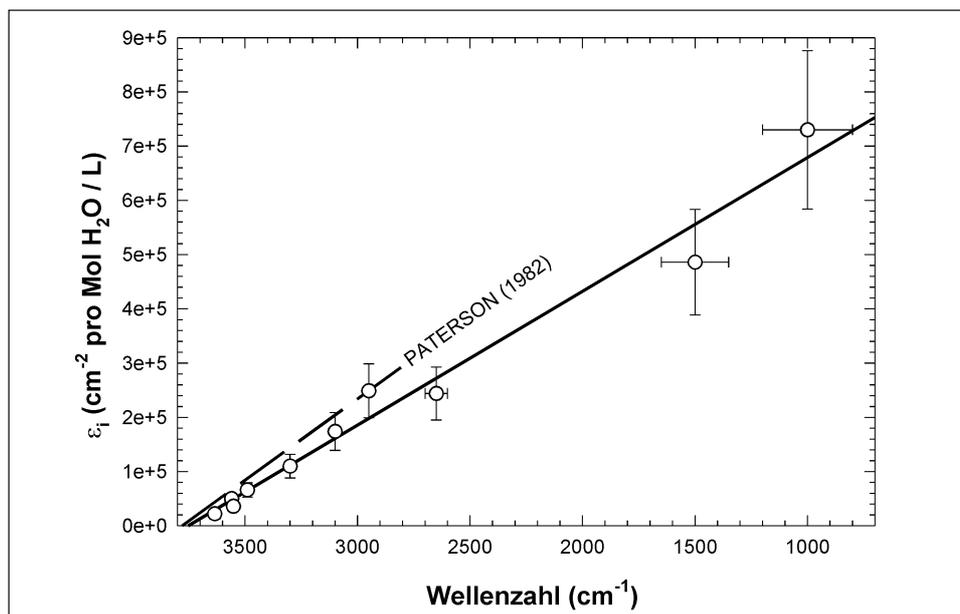


Abb. 8
Eichgerade zur Bestimmung von Wasserstoff (in Form von H_2O) in Mineralen mit Hilfe der IR-Absorptionsspektroskopie. Die Abhängigkeit des integralen molaren Absorptionskoeffizienten von der Bandenlage, und damit von der H-Brückenlänge, ist deutlich zu erkennen. Der Trend von PATERSON (1982) liegt nahe der Regressionsgeraden durch die Eichpunkte (verschiedene Mineralhydrate und -hydroxide) von LIBOWITZKY & ROSSMAN, 1997.

Das beschriebene Gesetz gilt in allgemeiner Form nur für optisch isotrope Medien; für anisotrope Kristalle muß die Summe der integrierten Absorptionen in den optischen Hauptrichtungen herangezogen werden, welche durch polarisierte Messungen an orientierten Einkristallen erhalten wurden (LIBOWITZKY & ROSSMAN, 1996a). Da die erhaltenen ϵ_i von der Wellenzahl abhängig sind, kann eine solcherart durchgeführte Kalibrierung nur auf eine Mineralart (mit ähnlichen IR-Banden) angewendet werden.

Eine universell anwendbare Kalibrierung für Wasserstoff in Mineralen wurde unter Verwendung verschiedener wasserhaltiger Gläser und Quarz von PATERSON (1982) aufgestellt, sowie unter Verwendung stöchiometrischer Mineralhydrate und -hydroxide von LIBOWITZKY & ROSSMAN (1997a). Die erhaltene Kalibrierungskurve (Abb. 8) zeigt eine starke Zunahme von ϵ_i mit sinkender Energie (Wellenzahl) der OH-Streckschwingung und mit stärkerer H-Brückenbindung.

Literatur

- AINES, R.D. & ROSSMAN, G.R. (1984): The high temperature behavior of water and carbon dioxide in cordierite and beryl. - *Am. Mineral.* 69, 319-327.
- ARMBRUSTER, T., LIBOWITZKY, E., DIAMOND, L., AUERNHAMMER, M., BAUERHANSL, P., HOFFMANN, C., IRRAN, E., KURKA, A. & ROSENSTINGL, H. (1995): Crystal chemistry and optics of bazzite from Furkabasistunnel (Switzerland). - *Mineral. Petrol.*, 52, 113 - 126.
- ARMBRUSTER, T., BIRRER, J., LIBOWITZKY, E. & BERAN, A. (1997): Crystal chemistry of Ti-bearing andradites. - *Eur. J. Mineral.* 10, in press.
- AURISICCHIO, C., GRUBESSI, O. & ZECCHINI, P. (1994): Infrared spectroscopy and crystal chemistry of the beryl group. - *Can. Mineral.* 32, 55-68.
- BAUERHANSL, P. & BERAN, A. (1997): Trace hydrogen in the olivine-type minerals chrysoberyl, Al_2BeO_4 and sinhalite, $MgAlBO_4$ - a polarized FTIR spectroscopic study. - *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 77, 131-136.
- BELL, D.R. & ROSSMAN, G.R. (1992): The distribution of hydroxyl in garnets from the subcontinental mantle of southern Africa. - *Contrib. Mineral. Petrol.* 111, 161-178.
- BERAN, A. & PUTNIS, A. (1983): A model of the OH positions in olivine, derived from infrared-spectroscopic investigations. - *Phys. Chem. Minerals* 9, 57-60.
- BERAN, A., LIBOWITZKY, E. & ARMBRUSTER, T. (1996): A single-crystal infrared spectroscopic and X-ray diffraction study of untwinned San Benito perovskite containing OH groups. - *Can. Mineral.* 34, 803-809.
- BERAN, A., GIESTER, G. & LIBOWITZKY, E. (1997): The hydrogen bond system in natrochalcite-type compounds - An FTIR spectroscopic study of the H_3O_2 - unit. - *Mineral. Petrol.* 61, 223-235.
- DANIELS, P., KROSSE, S., WERDING, G. & SCHREYER, W. (1997): „Pseudosinhalite“, a new hydrous $MgAl$ -borate: synthesis, phase characterization, crystal structure, and PT-stability. - *Contrib. Mineral. Petrol.* 128, 261-271.
- HAMMER, V.M.F., LIBOWITZKY, E. & ROSSMAN, G.R. (1998): Single-crystal IR spectroscopy of strong hydrogen bonds in pectolite, $NaCa_2[Si_3O_8(OH)]$, and serandite, $NaMn_2[Si_3O_8(OH)]$. - *Am. Mineral.* 83, 569-576.

- LAGER, G.A., ARMBRUSTER, T. & FABER, F. (1987): Neutron and X-ray diffraction study of hydrogarnet $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$. - *Am. Mineral.* 72, 756-765.
- LIBOWITZKY, E. & BERAN, A. (1995): OH-defects in forsterite. - *Phys. Chem. Minerals* 22, 387-392.
- LIBOWITZKY, E. & ARMBRUSTER, T. (1995): Low-temperature phase transitions and the role of hydrogen bonds in lawsonite. - *Am. Mineral.* 80, 1277-1285.
- LIBOWITZKY, E. & ARMBRUSTER, T. (1996): Lawsonite-type phase transitions in hennomartinite, $\text{SrMn}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. - *Am. Mineral.* 81, 9-18.
- LIBOWITZKY, E. & ROSSMAN, G.R. (1996a): Principles of quantitative absorbance measurements in anisotropic crystals. - *Phys. Chem. Minerals* 23, 319-327.
- LIBOWITZKY, E. & ROSSMAN, G.R. (1996b): FTIR spectroscopy of lawsonite between 82 and 325 K. - *Am. Mineral.* 81, 1080-1091.
- LIBOWITZKY, E. & ROSSMAN, G.R. (1997a): An IR absorption calibration for water in minerals. - *Am. Mineral.* 82, 1111-1115.
- LIBOWITZKY, E. & ROSSMAN, G.R. (1997b): IR spectroscopy of hemimorphite between 82 and 373 K and optical evidence for a low-temperature phase transition. - *Eur. J. Mineral.* 9, 793-802.
- LIBOWITZKY, E., SCHULTZ, A.J. & YOUNG, D.M. (1998): The low-temperature structure and phase transition of hemimorphite, $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. - *Eur. J. Mineral.*, submitted.
- MACKWELL, S.J., KOHLSTEDT, D.L. & PATERSON, M.S. (1985): The role of water in the deformation of olivine single crystals. - *J. Geophys. Res.* 90B, 11319-11333.
- MEADE, C., REFFNER, J.A. & ITO, E. (1994): Synchrotron infrared absorbance measurements of hydrogen in MgSiO_3 perovskite. - *Science* 264, 1558-1560.
- MEREITER, K., ZEMANN, J. & HEWAT, A.W. (1992): Eglestonite, $[\text{Hg}_2]_3\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}$: Confirmation of the chemical formula by neutron powder diffraction. - *Am. Mineral.* 77, 839-842.
- MIKENDA, W. (1986): Stretching frequency versus bond distance correlation of $\text{O}-\text{D}(\text{H}) \cdots \text{Y}$ (Y = N, O, S, Se, Cl, Br, I) hydrogen bonds in solid hydrates. *J. Molec. Struct.* 147, 1-15.
- NYFELER, D., HOFFMANN, C., ARMBRUSTER, T., KUNZ, M. & LIBOWITZKY, E. (1997): Orthorhombic Jahn-Teller distortion and Si-OH in mozartite, $\text{CaMn}^{3+}\text{O}[\text{SiO}_3\text{OH}]$: A single-crystal X-ray, FTIR, and structure modeling study. - *Am. Mineral.* 82, 841-848.
- NOVAK, A. (1974): Hydrogen bonding in solids. Correlation of spectroscopic and crystallographic data. - *Struct. Bond.* 18, 177-216.
- PATERSON, M.S. (1982): The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. - *Bull. Minéral.* 105, 20-29.
- ROSSMAN, G.R. (1988): Vibrational spectroscopy of hydrous components. In: *Miner. Soc. Am., Reviews in Mineralogy* 18, 193-206.
- ROSSMAN, G.R. & AINES, R.D. (1991): The hydrous components in garnets: Grossular-hydrogrossular. - *Am. Mineral.*, 76, 1153-1164.
- WINKLER, B. (1996): The dynamics of H_2O in minerals. - *Phys. Chem. Minerals* 23, 310-318.
- ZEMANN, J. (1986): Wasserstoff in Geochemie und Mineralogie. - *Mitt. Österr. Miner. Ges.* 131, 129-132.