

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

von

**Robert Georg Treimer**

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

**Einleitung**

Die Fundstelle der weithin bekannten Epidote der Knappenwand befindet sich in Epidotamphiboliten der sogenannten Knappenwandmulde, die als Teil der paläozoischen bzw. Unteren Schieferhülle (Habachserie) am Nordrand des mittleren Tauernfensters gelegen ist. Die Epidote zeichnen sich durch ihre außerordentliche Formenfülle aus und werden nach SEEMANN (1987) in 4 unterschiedliche Generationen eingeteilt, die sich durch ihr Größenwachstum, ihren Formenreichtum und ihre Qualität ableiten lassen.

Die Kristallstruktur des Epidots (Abb. 1) besteht nach DOLLASE (1971) aus zwei verschiedenen Ketten von Oktaedern: einer einfachen Kette aus M(2)-Oktaedern, über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft, und einer weiteren Kette aus M(1)-Oktaedern, ebenfalls über gemeinsame Kanten miteinander verbunden, zusätzlich aber mit abwechselnd, peripher angegliederten M(3)-Oktaedern. Beide Oktaederketten verlaufen parallel zur b-Achse.

Das H-Atom ist in der Epidotstruktur als kationische Wasserstoffbrücke gebunden, einerseits über eine kürzere, stärkere, kovalente Atombindung an O(10) und andererseits über eine längere und schwächere Wasserstoffbindung an O(4); damit stellt diese Wasserstoffbrücke eine zusätzliche Verbindung zwischen den Oktaederketten M(1) und M(2) dar. Abb. 2 zeigt die Wasserstoffbrücke und ihre Umgebung. Drei Kationen, jeweils um O(10) und O(4), bilden hier eine flache trigonale Pyramide, deren Spitze eine ideale Position für eine OH-Gruppe darstellt. Aufgrund der geringeren Bindungsstärke bevorzugt die OH-Gruppe die Punktlage O(10) gegenüber der Punktlage O(4).

Die Wasserstoffbrücke ist, wie üblich, nicht gerade sondern gewinkelt, denn der Wasserstoff nimmt aufgrund der elektrostatischen Abstoßung eine größtmögliche Distanz zum Ca und zum Fe ein und bewirkt somit die Bildung dieses Winkels. Für einen Epidot mit 0.81 Fe p.f.u. beträgt der Winkel  $166.9^\circ$ , bei einer Distanz O(10)-H<sup>+</sup> von 0.9753 Å und H<sup>+</sup>-O(4) von 1.964 Å (KVICK et al., 1988). Die Abstände und der Winkel sind aber nicht fix, sondern variieren mit dem Fe-Gehalt im Epidot. Der Ersatz von Al<sup>3+</sup> durch Fe<sup>3+</sup> bedeutet eine Zunahme der Distanz O(10)-O(4), verbunden damit, dass das Proton näher zum O(10) rückt, weil die Wasserstoffbrücke zum O(4) länger und damit schwächer wird.

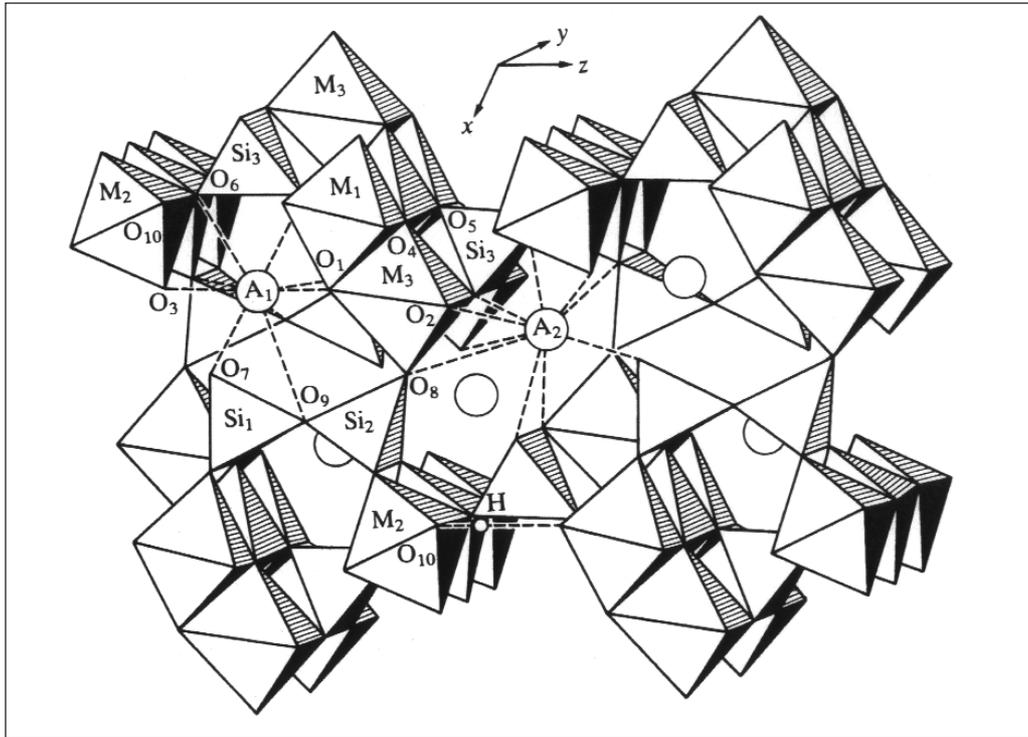


Abb. 1  
Die Kristallstruktur des Epidots nach DOLLASE (1971).

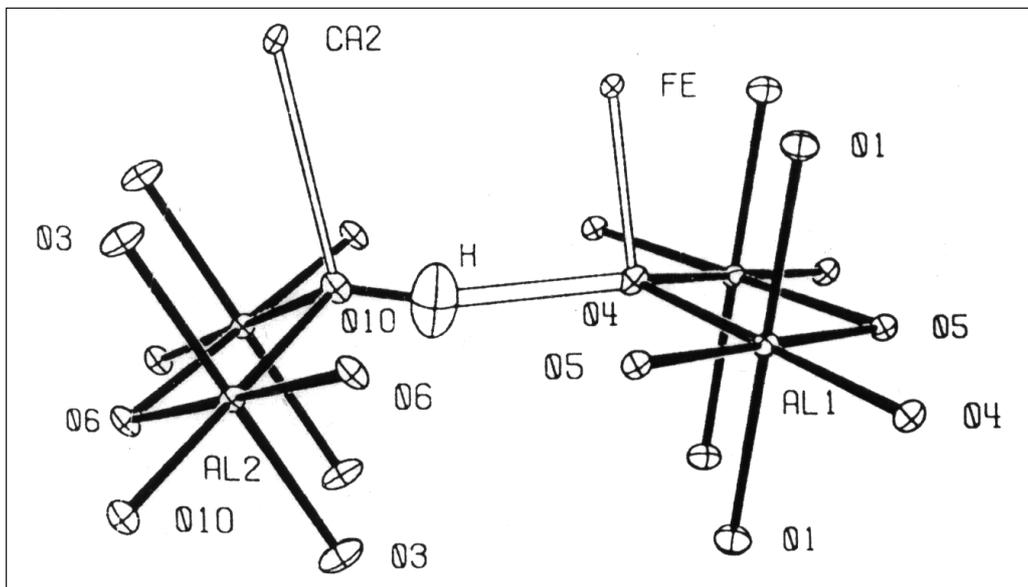


Abb. 2  
Die Wasserstoffbrücke und ihre Umgebung nach KVICK et al. (1988).

Die Veränderungen des Fe-Gehaltes lassen sich IR-spektroskopisch sehr gut beobachten, denn mit steigendem Fe-Gehalt steigt auch die Wellenzahl der OH-Streckschwingung. Eine höhere Wellenzahl bedeutet eine höhere Anregungsenergie für die OH-Streckschwingung und dies ist eben der Fall, wenn  $H^+$  näher am O(10) sitzt. Je nach Umgebung der beteiligten Sauerstoff-Atome ergeben sich somit entsprechende Aufspaltungen der OH-Streckschwingungsbanden.

Ein Hauptteil dieser Arbeit beschäftigt sich daher mit einem IR-spektroskopischen Vergleich von Epidoten der Knappenwand unterschiedlicher Klüfte und Generationen. 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. Zusätzlich wurden noch Epidote anderer Fundstellen mit einbezogen.

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, wie erwähnt, entsprechende Wellenzahlen der OH-Streckschwingung ein. Durch unterschiedliche Probenpräparationen und Messtechniken wurden die Epidote der Knappenwand und der anderen Fundstellen miteinander verglichen und die Unterschiede in bezug auf den Fe-Gehalt herausgearbeitet. Ebenso werden die charakteristischen Farbzonierungen, die sich im Dünnschliff durch unterschiedliche Interferenzfarben zeigen und auf Fe-Inhomogenitäten zurückzuführen sind, untersucht.

Ein weiterer wesentlicher Punkt ist die Festlegung des Extinktionskoeffizienten und die Analyse der Absorptionsbande der OH-Streckschwingung. Durch die Herstellung von Ultradünnschliffen war es möglich, Schriffe von  $2 \mu m$  und darunter herzustellen, die erforderlich waren, um eindeutige und klare Absorptionsspektren zu erhalten.

Damit konnte im zweiten Hauptteil der vorliegenden Arbeit, neben der Analyse des Absorptionsverhaltens in den jeweiligen kristallographischen Richtungen, der Extinktionskoeffizient festgelegt werden und eine Analyse der Absorptionsbande der OH-Streckschwingung durchgeführt werden, zu deren Interpretation auch ein  $1.2 \mu m$ -Ultradünnschliff eines Klinozoisits analysiert wurde.

## **Experimentelles**

Die IR-Messungen wurden an einem FTIR-Spektrometer (Perkin-Elmer 1760 X) durchgeführt, wobei alle Untergrund- (Background) und Probemessungen mit 115 scans, bei einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$ , gemessen wurden. Da das Hauptinteresse auf die OH-Streckschwingung gerichtet war, wurde der zu messende Wellenzahlbereich mit  $4000\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$  festgelegt, bzw.  $4600\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$  zur Untersuchung der OH-Kombinationsschwingung.

Für die Pulvermessungen wurden aus dem Probenmaterial, nach Verdünnung mit der 300-fachen Menge an KBr, Presslinge hergestellt und mit der Mikrofokussiereinrichtung (Beam Condensor) und dem internen TGS-Detektor gemessen.

Für die Messungen an Einkristall-Schliffen wurden von den Proben orientierte Schriffe nach (010) angefertigt, und bei einer Probe noch zusätzlich Schnitte nach (100) und (001) zur Erfassung der räumlichen IR-Absorptionsfigur. Die Schriffe wurden über das IR-Mikroskop und den externen MCT-Detektor gemessen.

Zur Präparation der Ultradünnschliffe wurde aufgrund der sehr guten Spaltbarkeit des Minerals mit aufgeklebten Proben gearbeitet. Dazu wurde ein etwa 20  $\mu\text{m}$  dickes Epidot-Plättchen mittels UHU-HART, der keine störenden Absorptionsbanden im relevanten Wellenzahlbereich zeigt, auf einen Glasträger geklebt und anschließend in den  $\mu\text{m}$ -Bereich herunterpoliert.

Die exakte Schliffdicke der Ultradünnschliffe wurde nach den abgeschlossenen IR-Messungen am REM ermittelt. Dazu wurde auf die Glasscheibe mit dem Epidot bzw. Klinozoisit-Plättchen eine weitere Glasscheibe aufgeklebt und dieses "Sandwich" am IR-Messpunkt durchgeschnitten und poliert, sodass in guter Näherung der IR-Messpunkt und der REM-Messpunkt zur Stärkenmessung in Übereinstimmung lagen.

Zur Untersuchung der Farbzonierungen wurden quantitative EDX-Analysen durchgeführt, wobei die eingebauten Standards des Analyseprogramms der EDX-Analytik verwendet wurden. Zum Kalibrieren wurde ein Almandin mit exakt bekannter Zusammensetzung herangezogen, wobei Si, Al, Fe und Ca geringfügig angepasst wurden, während Ti und Mn unverändert gelassen wurden. Die Formel wurde auf 25 Sauerstoffe berechnet (26 O für die doppelte Epidot-Formel minus  $\text{H}_2\text{O}$ ).

## Ergebnisse

Die untersuchten Knappenwand-Epidote verschiedener Generationen der Klüfte 5, 15, 25 sind im Spektrenvergleich sehr ähnlich, und doch konnte gezeigt werden, dass deutliche Unterschiede im Fe-Gehalt auftreten. Wie aus Tab.1 hervorgeht, ist der Fe-Gehalt in Kluft 25 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. (Kluft 15) und 0.80–0.84 Fe p.f.u. (Kluft 5).

Als Grundlage für die Zuordnung des Fe-Gehaltes zu den jeweiligen Wellenzahlen wurde der von LANGER & RAITH (1974) ermittelte Zusammenhang für Epidot-Pulverproben zwischen der Wellenzahl der OH-Streckschwingung und dem Fe-Gehalt nach der linearen Regression  $\bar{\nu} = 3326 + 48 \cdot \text{Fe p.f.u}$  herangezogen.

Deutlich schwanken auch die Fe-Gehalte im Kristall selber. So konnten an der Probe E0532 Unterschiede im Bereich von 0.77-0.83 Fe p.f.u. mittels EDX-Analyse festgestellt werden (Abb. 3 und Tab. 2). Diese Probe zeigt auch sehr typisch die charakteristischen Farbzonierungen der Knappenwand-Epidote, welche schließlich auf diese unterschiedlichen Fe-Gehalte zurückzuführen sind. An einer weiteren Probe E0524 konnten noch deutlichere Fe-Gehalt-Unterschiede zwischen 0.74 und 0.84 Fe p.f.u. festgestellt werden (Abb. 4 und Tab. 3). Auf den BSE-Bildern der Abb. 3 und 4 erscheinen die Bereiche mit den schwereren Elementen (mehr Fe) heller gegenüber den Bereichen mit leichteren Elementen (weniger Fe).

Aufgrund der starken Absorption der IR-Strahlung im OH-Streckschwingungsbereich konnte bei Einkristallschliffen, im Bereich von 95  $\mu\text{m}$  bis auf wenige  $\mu\text{m}$  Schliffdicke, die maximale Absorption parallel [001] nicht exakt beobachtet werden. Daher war es notwendig Ultradünnschliffe herzustellen, um der starken Absorption entgegenzuwirken und ein eindeutiges Absorptionsspektrum der OH-Streckschwingung zu erhalten.

Von einem Epidot mit einem Fe-Gehalt von 0.77 Fe p.f.u. wurde ein solcher Ultradünnschliff angefertigt, dessen exakte Schliffstärke am REM mit  $2.0 \pm 0.2 \mu\text{m}$  gemessen wurde.

Ebenso wurde von einem Klinozoisit mit einem Fe-Gehalt von 0.33 Fe p.f.u. ein Ultradünnschliff hergestellt, dessen Schliffdicke mit  $1.2 \pm 0.2 \mu\text{m}$  bestimmt wurde (Abb. 5).

Probe	Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Fe p.f.u.
E0511	3364	0.80
E0521	3365	0.82
E0531	3364	0.80
E0533	3366	0.84
E0543	3365	0.82
E1511	3364	0.80
E1522	3363	0.78
E1531	3365	0.82
E1543	3364	0.80
E2511	3363	0.78
E2521	3362	0.75
E2531	3362	0.75

Tab. 1

Wellenzahlen der OH-Streckschwingung und entsprechender Fe-Gehalt von Epidot-Pulverproben der Knappenwand unterschiedlicher Klüfte und Generationen.

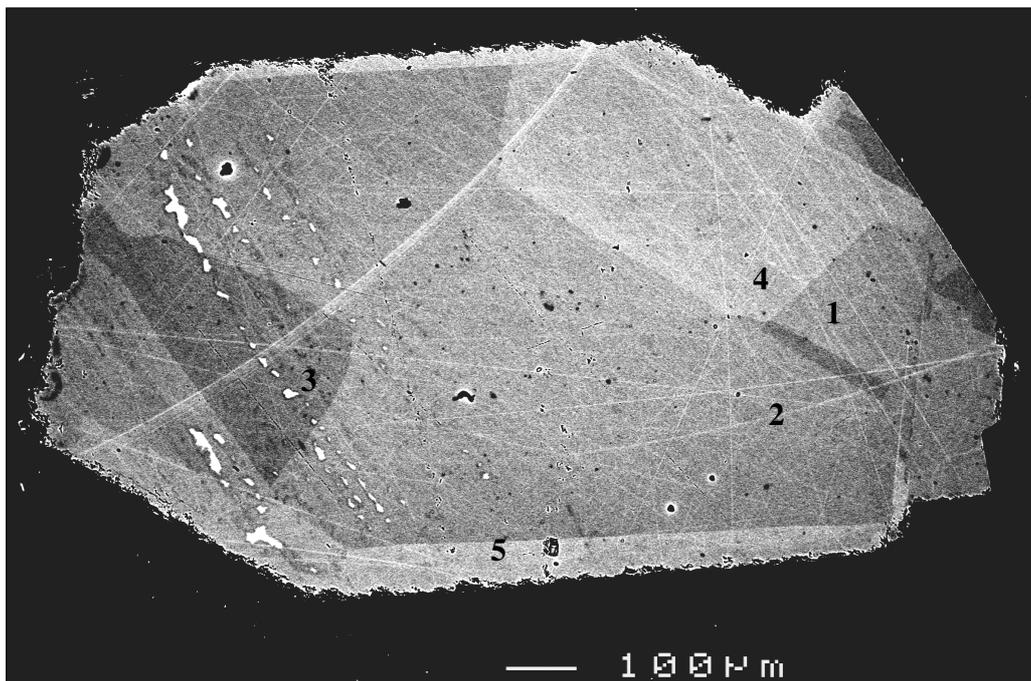


Abb. 3

BSE-Bild (back-scattered electrons) der Probe E0532 mit den Messpunkten 1-5.

	1	2	3	4	5
<b>Si</b>	2.99	3.00	2.99	3.00	3.00
<b>Ti</b>	-	0.01	-	-	-
<b>Al</b>	2.20	2.21	2.23	2.18	2.15
<b>Fe</b>	0.80	0.77	0.77	0.81	0.83
<b>Ca</b>	2.00	1.98	2.00	2.01	2.01
<b>Mn</b>	0.01	0.02	0.02	-	0.01

Tab. 2

EDX-Analyse: Formeleinheiten an fünf ausgewählten Meßpunkten der Probe E0532.

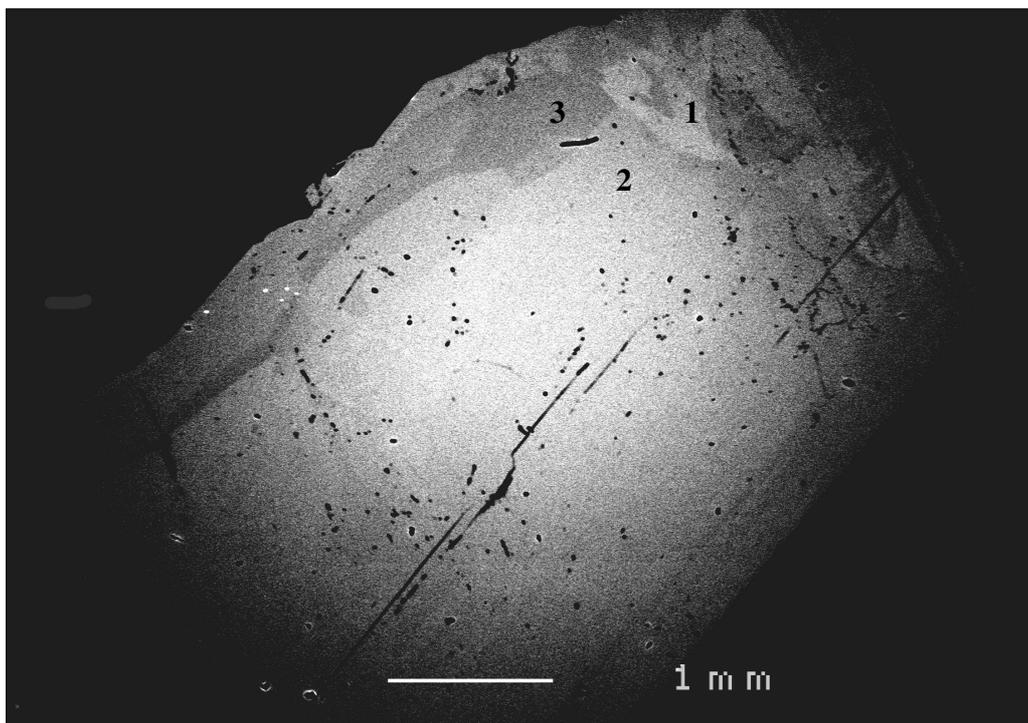


Abb. 4

BSE-Bildausschnitt der Probe E0524 mit den Meßpunkten 1-3.

	1	2	3
<b>Si</b>	2.98	3.00	2.99
<b>Ti</b>	-	-	-
<b>Al</b>	2.17	2.19	2.25
<b>Fe</b>	0.84	0.80	0.74
<b>Ca</b>	2.01	2.01	2.02
<b>Mn</b>	0.02	-	0.02

Tab. 3

EDX-Analyse: Formeleinheiten an drei ausgewählten Meßpunkten der Probe E0524.

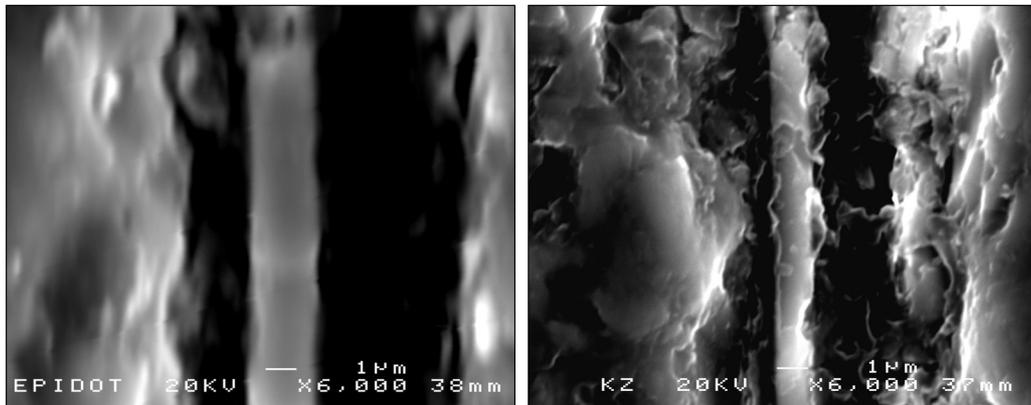


Abb. 5

Epidot-Plättchen mit einer Stärke von  $2\ \mu\text{m}$  (links) und Klinozoisit-Plättchen mit einer Stärke von  $1.2\ \mu\text{m}$  (rechts) zwischen den beiden Glasträgern (außen) in 6000-facher Vergrößerung.

In weiterer Folge wurde die Lage des OH-Dipols überprüft und dessen Orientierung parallel [001] in Übereinstimmung mit IR-Daten von HANISCH & ZEMANN (1966) sowie Neutronenbeugungs-Daten (KVICK et al., 1988) bestätigt.

Die Bestimmung des integralen molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_i$  erbrachte für den Epidot einen Wert von  $88983\ \text{l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  und für den Klinozoisit einen Wert von  $1\ \text{l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Damit kann die von LIBOWITZKY & ROSSMAN (1997) aufgestellte Beziehung zwischen dem Extinktionskoeffizienten und der Wellenzahl der OH-Streckschwingung sehr gut bestätigt werden.

Die Analyse der OH-Streckschwingung erbrachte das Ergebnis, dass mehrere Banden entsprechend der unterschiedlichen O(4)-Umgebungen die Hauptbande ergeben. Es wird in diesem Modell davon ausgegangen, dass Änderungen, die die Lage der OH-Streckschwingung beeinflussen, nur auf Seiten des Akzeptor-Sauerstoffes O(4) stattfinden. Die Umgebung des Donator-Sauerstoffes O(10) wird mit 2 Al auf M(2) und Ca auf A(1) als fix angenommen, da nur bei hohen Fe-Gehalten um 1 Fe p.f.u. sehr geringe Anteile auf M(2) zu erwarten sind und Ca-Ersatz nur auf A(2) stattfindet (BONAZZI & MENCHETTI, 1995; GIULI et al., 1999).

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 (Abb. 6, 3-Peak-Modell). Bandenlage (1) bei  $3360\ \text{cm}^{-1}$  resultiert aus der O(4)-Umgebung mit drei Al, jeweils zwei 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 je einem Fe und 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 nämlich 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 zwischen 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 deren Bereichen der Kristall nicht aus einer einzelnen homogenen Phase, sondern aus zwei entmischten Phasen im Nano-Bereich besteht.

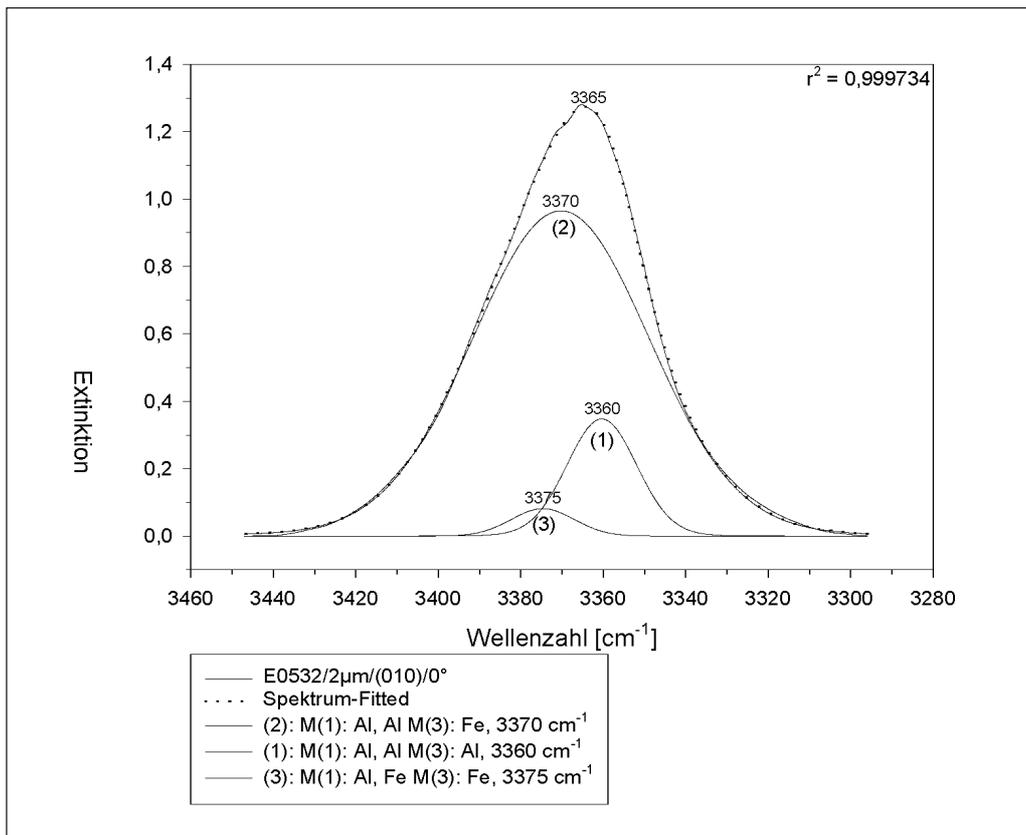


Abb. 6  
3-Peakmodell der OH-Streckschwingung des Epidots.

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 (Abb. 7, 4-Peak-Modell bzw. Mischungslücken-Modell). 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.

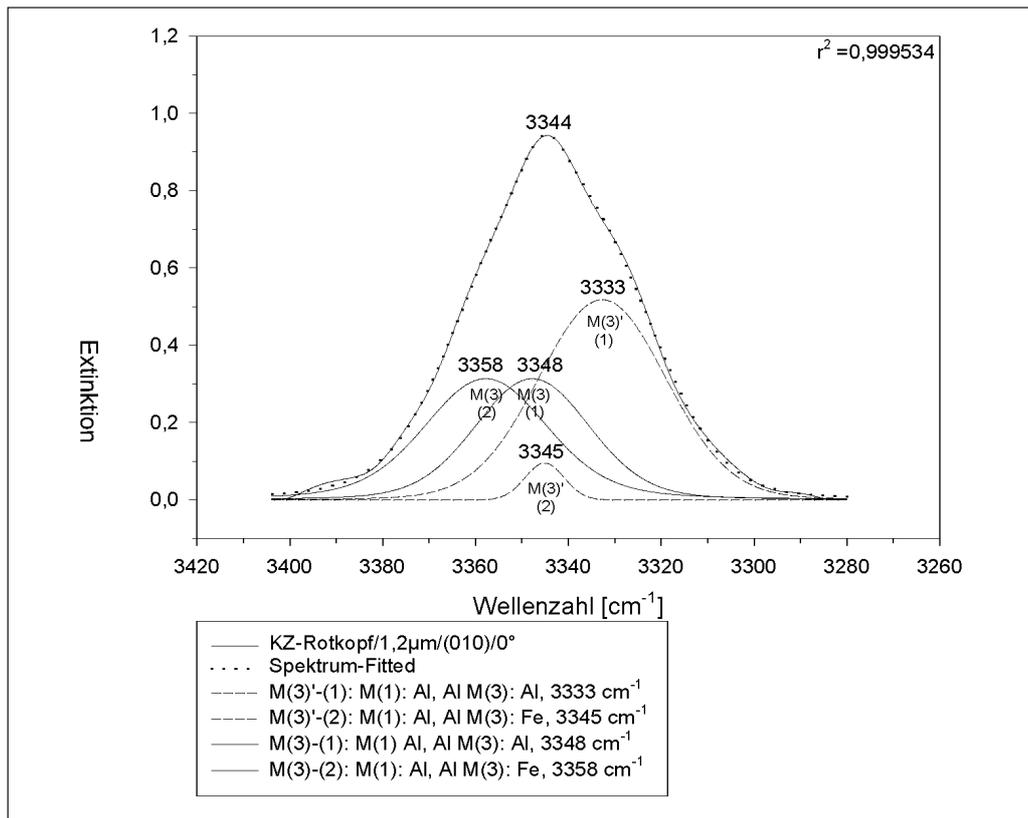


Abb. 7

4-Peakmodell (Mischungslücken-Modell) der OH-Streckschwingung des Klinozoisits auf der Basis von zwei Phasen M(3) und M(3)'.

## Diskussion

Die Analyse der OH-Streckschwingung des Epidots und des Klinozoisits geht in erster Linie von den möglichen Umgebungen der an der OH-Gruppe beteiligten Sauerstoffe aus. Die zentrale Frage dabei ist die nach der Fe-Besetzung der verschiedenen Oktaeder. In Anlehnung an u.a. DOLLASE (1973) oder BONAZZI & MENCHETTI (1995) wurde davon ausgegangen, dass bis 0.7 Fe p.f.u. alles Fe nur in M(3)-Oktaeder eingebaut wird und erst bei höheren Fe-Gehalten auch geringe Fe-Anteile in M(1)-Oktaeder eingebaut werden. Nur bei sehr hohen Fe-Gehalten um 1 Fe p.f.u. können auch geringfügige Fe-Anteile in M(2)-Oktaedern erwartet werden.

Bei dem untersuchten Epidot mit 0.77 Fe p.f.u. wurde daher davon ausgegangen, dass kein Fe in M(2)-Oktaeder eingebaut ist und somit die Umgebung auf der Akzeptor-Sauerstoff-Seite unverändert bleibt. Dem möglichen geringen Fe-Anteil auf M(1) wurde mit dem kleinen Peak (3) (Abb. 6) Rechnung getragen, der sicherlich spekulativ ist, jedoch eine Verbesserung des r-Wertes gegenüber dem Modell ohne diesen Peak zur Folge hatte. Somit erscheint für den Epidot diese 3-Peak-Variante am wahrscheinlichsten.

Die Bandenaufspaltung der OH-Streckschwingung beim Klinozoisit konnte nur mit dem Mischungslücken-Modell zufriedenstellend gefittet werden, welches von unterschiedlichen Nahordnungen M(3) und M(3)' und damit Nanodomänen ausgeht. Diese bisher nur durch HRTEM beobachteten Nanodomänen in den Bereichen der Mischungslücken konnten offenbar daher erstmals auch durch die IR-Spektroskopie aufgezeigt werden.

Auf Basis dieser Arbeit wären nun weiterführende Arbeiten interessant. Durch detaillierte Reihenuntersuchungen, am besten an synthetischen Kristallen der Mischkristallreihe Klinozoisit-Epidot mit genau bekannten Fe-Gehalten, durchgehend von 0.0–1.0 Fe p.f.u., ließen sich sehr leicht die Bereiche der Mischungslücken eingrenzen, der Einbau von Fe in M(1) abstecken und darüber hinausgehend auch die Verhältnisse der Bandenaufspaltungen und Bandenverschiebungen studieren, die bei hohen Fe-Gehalten um 1 Fe p.f.u. auftreten, wo dann auch Veränderungen auf der O(10)-Donator-Sauerstoff-Seite zu erwarten sind.

## Literatur

- BONAZZI, P. & MENCHETTI, S. (1995): Monoclinic members of the epidote group: effects of the Al<sup>3+</sup>/Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> substitution and of the entry of REE<sup>3+</sup>. - *Min. Pet.*, 53, 133-153.
- DOLLASE, W. A. (1971): Refinement of the crystal structures of epidote, allanite and hancockite. - *Amer. Min.*, 56, 447-464.
- DOLLASE, W. A. (1973): Mössbauer spectra and iron distribution in the epidote-group minerals. - *Z. Krist.*, 138, 41-63.
- FEHR, K. T. & HEUSS-ASSBICHLER, S. (1997): Intracrystalline equilibria and immiscibility along the join clinozoisite-epidote: An experimental and <sup>57</sup>Fe Mössbauer study. - *N. Jb. Min., Abh.*, 172, 43-67.
- GIULI, G., BONAZZI, P. & MENCHETTI, S. (1999): Al-Fe disorder in synthetic epidotes: a single-crystal X-ray diffraction study. - *Amer. Min.*, 84, 933-936.
- 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.
- LANGER, K. & RAITH, M. (1974): Infrared spectra of Al-Fe(III)-epidotes and zoisites, Ca<sub>2</sub>(Al<sub>1-p</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>p</sub>)Al<sub>2</sub>O(OH)[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>][SiO<sub>4</sub>]. - *Amer. Min.*, 59, 1249-1258.
- 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.

bei der Redaktion eingegangen: 2. April 2002

Manuskript angenommen: 22. Mai 2002