

Kristallchemie von Fe, Mg-Turmalinen: Synthese und spektroskopische Untersuchungen

vorgelegt
von Diplom-Mineraloge
Boža Veličkov
aus Berlin

Von der Fakultät VI
- Bauingenieurwesen und Angewandte Geowissenschaften -
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitz: Prof. Dr. Hans Burkhardt
Berichterin: Prof. Dr. Irmgard Abs-Wurmbach
Berichter: Prof. Dr. Georg Amthauer (Univ. Salzburg)
Berichter: Em. Prof. Dr. Klaus Langer

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12.07.2002

Berlin 2002
D 83

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel "Kristallchemie von Fe, Mg-Turmalinen: Synthese und spektroskopische Untersuchungen" selbsttätig verfasst habe. Außer den in der Arbeit selbst angegebenen Hilfsmitteln und Quellen sowie der unten aufgeführten Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern habe ich keine weiteren Hilfsmittel oder Quellen verwendet.

Berlin, den 17. April 2002

Ein Teil der Dissertation wurde veröffentlicht in:

Kahlenberg & Veličkov (2000): Structural investigations on a synthetic alkali-free hydrogen-deficient Fe-tourmaline (foitite). *Eur. J. Mineral.* 12, 947-953.

Diese Veröffentlichung beinhaltet keinen Hinweis auf beabsichtigte bzw. laufende Promotionsverfahren.

Vorwort

Diese Arbeit entstand u.a. im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG geförderten Drittmittelprojektes „Turmalin als petrogenetischer Indikator für Fluid-Gestein-Wechselwirkung“ (1995-1999) bei Frau Prof. Dr. I. Abs-Wurmbach im Fachgebiet "Allgemeine und Angewandte Mineralogie" an der Technischen Universität Berlin. Initiiert wurde dieses Projekt von Herrn Prof. Dr. G. Franz im Fachgebiet Petrologie (TU-Berlin), Mitanttragsteller waren Frau Prof. Dr. I. Abs-Wurmbach sowie Herr Prof. Dr. W. Heinrich am Geoforschungszentrum Potsdam.

Frau Prof. Dr. I. Abs-Wurmbach danke ich für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Doktorarbeit, für ihre Betreuung, für anregende Ideen, Diskussionen und für die geduldige Durchsicht dieser doch relativ mächtigen Dissertation.

Herrn Prof. Dr. G. Franz danke ich für die Idee, Projekte (DFG und PROCOPE) über Turmaline ins Leben zu rufen. Da es ein sehr aktuelles Thema ist, war immer für interessante Diskussionen auf Tagungen gesorgt.

Besonderer Dank gilt Wolf Bubenik. In den weiten Fluren des Instituts hatte er immer ein Ohr offen, mit mir das Verhängnis zu erörtern, Platzbesetzungen von Fe in Mineralen zu ermitteln. Das Gelingen sehr vieler Turmalin-Synthesen wäre ohne ihn auch nicht möglich gewesen. Ich danke Dr. V. Kahlenberg, dass er sich bereit erklärt hatte, die Strukturverfeinerungen an einigen Turmalinen durchzuführen. Weiterhin gilt mein Dank an G. von Goerne, die oft mein Leid teilte, mir bei den Synthesen half und den Magnesiofoitit für die Strukturverfeinerung zur Verfügung stellte. Danken möchte ich auch J. P. Gourdant und Prof. Dr. J. L. Robert (CNRS, Orléans), die mein Interesse an der IR-Spektroskopie weckten und mir die Möglichkeit gaben, innerhalb eines PROCOPE-Projektes (1996-1998) Einblick in die Arbeit eines anderen Institutes zu gewinnen. Herrn Prof. Dr. Kroll (Universität Münster) und Christian Brinkmann danke ich für Einführung in das Programm DVLS (Simulation von Kristallstrukturen). Für weitere nützliche Diskussionen danke ich Prof. Dr. K. Langer, Dr. M. Taran, Dr. V. Khomenko, Dr. S. Matsyk, Dr. M. Koch-Müller, Dr. S. Ohmann und Prof. Dr. S. Platonov.

Herr H. Winkelmann half mir bei der Durchführung der Hydrothermal-Experimente. Ohne seinen ständigen Einsatz für das Hochdrucklabor der TU Berlin wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Herrn Reuff und Frau Zecha verdanke ich die Präparation der Dünnschliffe, Herrn F. Galbert die große Hilfe bei den an der ZELMI durchgeführten Mikrosondenmessungen.

Ein besonderer Dank gilt auch für Saskia Erdmann, die aufgrund ihrer Synthesen hier und da Sachverhalte klären, aber auch größere Verwirrung stiften konnte. Das Leben ist doch nicht leicht.

Vielen Dank an alle, die nicht namentlich aufgeführt sind und doch mit großen und kleinen Taten beigetragen haben, der Arbeit ein Ende zu bereiten.

Inhaltsverzeichnis

<u>1 ZUSAMMENFASSUNG</u>	1
<u>2 EINFÜHRUNG</u>	3
2.1 Problemstellung dieser Arbeit	4
2.2 Zielsetzung und Methodik	5
<u>3 STAND DER FORSCHUNG</u>	7
3.1 Kristallchemie und –struktur von Turmalin	7
3.2 Fe, Mg- Verteilung im Turmalin	9
<u>4 EXPERIMENTELLE VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND ANALYTISCHE METHODEN</u>	12
4.1 Hydrothermalsynthesen	12
4.2 Mikrosondenanalyse und Normierung der Daten	14
4.3 Gitterkonstanten- und Strukturverfeinerungen	15
4.4 IR-Spektroskopie	16
4.5 Mikroskopspektroskopie im UV/VIS/NIR-Bereich	17
4.6 Mössbauer-Spektroskopie	18
<u>5 ERGEBNISSE DER TURMALIN-SYNTHESEN</u>	20
<u>6 CHARAKTERISIERUNG DER SYNTHETISCHEN TURMALINE</u>	26
6.1 Chemische Charakterisierung (Mikrosonde)	26
6.2 Röntgenographische Charakterisierung	31
6.2.1 Gitterkonstantenverfeinerung	31
6.2.2 Einkristallstrukturanalyse	35
6.2.3 Geometrie der Oktaederpositionen Y und Z	43
6.3 Spektroskopische Charakterisierung	46
6.3.1 IR-Spektroskopie im Bereich der OH-Streckfrequenz	46
6.3.2 Einkristallspektroskopie im UV/VIS/NIR	55
6.3.3 Mössbauer-Spektroskopie	65
<u>7 INTERPRETATIONSMODELL FÜR DIE UV/VIS/NIR- UND MÖSSBAUER- SPEKTREN DER TURMALINE</u>	70
7.1 Interpretationsbasis der Spektren: Fe, Al-Konfigurationen auf der Y-Position	70

7.2	Simulierung von Fe, Al-Konfigurationen auf Y	72
7.3	Zuordnung der Absorptionsbanden bzw. Doublets zu den Fe, Al-Konfigurationen auf Y	82
8	<u>KRISTALLSTRUKTURELLE ÜBERLEGUNGEN ZUM PROTONEN-DEFIZIT IM TURMALIN</u>	86
9	<u>ABKÜRZUNGEN</u>	93
10	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	94
11	<u>ANHANG</u>	101
	Anhang I: Abbildungen der Kristallstruktur des Turmalins	102
	Anhang II: Versuchstabelle	104
	Anhang III: Chemische Analysen der Turmaline	115
	Anhang IV: Messparameter und Ergebnisse der Strukturverfeinerungen	127
	Anhang V: Die bandenanalyisierten IR-Spektren	141
	Anhang VI: Die bandenanalyisierten VIS-Spektren	150
	Anhang VII: Tabelle zu den Anpassungen der Mößbauerspektren	154
	Anhang VIII: Bindungsvaleztabelle der simulierten Cluster	160
	Lebenslauf	168

Abbildungsverzeichnis

<u>Abb.2.2.1:</u> Mischkristallreihen der Synthesen dieser Arbeit	5
<u>Abb. 3.1.1:</u> Allgemeine kristallchemische Formel der Turmalingruppe mit Kationbesetzungen	7
<u>Abb. 4.1.1:</u> Schematischer Aufbau einer Innenkapsel bei der Synthese	13
<u>Abb. 4.5.1:</u> Der Einfluss des Spinells als Nebenphase auf das MS des Turmalins	19
<u>Abb. 5.1:</u> Die Phasenverhältnisse bei der Foitit-Synthese im Chemogramm	21
<u>Abb. 5.2:</u> Verteilung der Hauptphasen in der Kapsel nach dem Versuch	21
<u>Abb. 5.3:</u> REM-Aufnahmen der synthetischen Produkte	22
<u>Abb.6.1.1:</u> Das Fe/Al-Verhältnis von zwei Foitit-Kristallen, die bei verschiedenen f_{O_2} -Bedingungen synthetisiert wurden	26
<u>Abb. 6.1.2:</u> Das Fe^{3+}/Fe_{tot} -Verhältnis aus der EMS der Fe, Mg-Foitit-Mischkristalle	28
<u>Abb. 6.1.3:</u> Das Fe^{3+}/Fe_{tot} -Verhältnis aus der MS der Fe, Mg-Foitit-Mischkristalle.	28
<u>Abb. 6.2.1.1:</u> Die Gitterkonstanten synthetischer Fe, Mg-Turmaline	31
<u>Abb. 6.2.1.2:</u> Die Gitterkonstanten der Fe, Mg-Foitite in Abhängigkeit des Fe, Mg-Verhältnisses	32
<u>Abb. 6.2.1.3:</u> Die Gitterkonstanten von Fe, Mg-Foititen in Abhängigkeit von Fe^{3+}/Al -Verhältnis	33
<u>Abb. 6.2.2.1:</u> Zusammenhang zwischen der BVS des O1 und dem Protonendefizit auf O1	38
<u>Abb. 6.2.3.1:</u> Die Bindungslängen und –winkel der Y-Oktaeder im Foitit, Schörl und Magnesiofoitit	45
<u>Abb. 6.3.1.1:</u> Das interpretierte IR-Spektrum eines Foitits	49
<u>Abb. 6.3.1.2:</u> Das polarisierte IR-Spektrum eines Mg, Fe- Foitits	53
<u>Abb. 6.3.1.3:</u> Das polarisierte IR-Spektrum des Schörls	53
<u>Abb. 6.3.2.1:</u> Das VIS-Spektrum $\perp c$ des Schörls bei verschiedenen Kristalldicken	56
<u>Abb. 6.3.2.2:</u> Das Verhalten der Absorptionsbanden $\perp c$ mit der Substitution $Fe^{3+}Al_1$ in den Foititen.	57
<u>Abb. 6.3.2.3:</u> Das Tanabe-Sugano-Diagramm für d^6 -Ionen (Fe^{2+}).	60
<u>Abb. 6.3.2.4 a-e:</u> Die optisch polarisierten VIS-Spektren ausgewählter Fe, Mg-Foitite.	61
<u>Abb. 6.3.2.5 a-c:</u> Die optisch polarisierten VIS-Spektren ausgewählter Fe, Mg-Schörle	62
<u>Abb.6.3.3.1 a-f:</u> Die Mößbauerspektren ausgewählter Turmaline	67
<u>Abb. 7.1.1:</u> Termschema für Fe^{2+} in oktaedrischer Umgebung	71
<u>Abb. 7.2.1:</u> Die Bindungsverhältnisse für O1-H und O2 in den Fe, Al-Konfigurationen	72
<u>Abb.7.2.2 a-d:</u> Graphische Darstellung der simulierten Cluster	75
<u>Abb. 8.1:</u> Die protonendefizienten YYY-Konfigurationen im Uvit	87
<u>Abb. 8.2:</u> Die YYY-Konfigurationen im Olenit	90

Tabellenverzeichnis

<u>Tab. 3.1.1:</u> Die dreizehn von der IMA anerkannten Turmalinendglieder	8
<u>Tab. 4.1.1:</u> Die verwendeten Feststoffpuffer dieser Arbeit	13
<u>Tab. 6.1.1:</u> Die gemittelten kristallchemischen Formeln ausgewählter synthetischer Turmaline	30
<u>Tab 6.2.1.1:</u> Die Gitterkonstanten ausgewählter synthetischer Fe, Mg-Turmaline.	34
<u>Tab.6.2.2.1:</u> Vergleich der kristallchemischen Formeln der in der Arbeit untersuchten Turmaline, die sich aus der Mikrosondenanalyse (EMS) und aus der Einkristallstrukturanalyse (StV) ergeben.	35
<u>Tab.6.2.2.2-5:</u> Die Bindungswalenz-Tabellen der in der Arbeit untersuchten Turmaline.	41
<u>Tab. 6.2.3.1:</u> Die Verzerrungsgrade von der Y- und der Z-Position	43
<u>Tab.6.3.1.1:</u> Eigenschaften der zwei verschiedenen OH-Gruppen im Turmalin.	46
<u>Tab. 6.3.1.2:</u> Das gedeutete IR-Spektrum des Magnesiofoitits nach Gourdant und Mitarbeiter (1997)	48
<u>Tab. 6.3.1.3:</u> Die Positionen (ν) der Absorptionsbanden in cm^{-1} und Interpretation der IR-Spektren der Mg, Fe-Foitite und des Schörls.	54
<u>Tab. 6.3.2.1-2:</u> Ergebnisse der Bandenanalyse ausgewählter Fe, Mg-Turmaline. Position der spinierlaubten und spinverbotenen Übergänge.	63
<u>Tab. 6.3.3.1:</u> Gemittelte Werte der Mössbauer-Parameter der synthetischen Turmaline dieser Arbeit	66
<u>Tab. 7.2.1:</u> Die aus den Bindungswalenzen hergeleiteten Bindungslängen Y-O1 und Y-O2 in den verschiedenen Konfigurationsmöglichkeiten im Foitit	73
<u>Tab. 7.2.2:</u> Die vorgegebenen Gitterkonstanten für die kristallstrukturellen Simulationen der Cluster mit dem DVLS	76
<u>Tab.7.2.3:</u> Die aus der Struktur des Foitits hergeleiteten Bindungswalenzparameter R_0 und B	79
<u>Tab.7.2.4:</u> Die Verzerrungsparameter für das Fe^{2+} -Oktaeder in den simulierten Cluster.	81
<u>Tab. 7.3.1-3:</u> Zuordnung der VIS-Banden zu den Fe, Al-Konfigurationen auf Y	83
<u>Tab. 7.3.4:</u> Die Zuordnung der MS-Dubletts zu den Fe, Al-Konfigurationen auf Y	84
<u>Tab. 8.1:</u> Protonen-defizienten Anordnungen im Turmalin für O1	91
<u>Tab. 8.2:</u> Protonen-defizienten Anordnungen im Turmalin für O3	92

1 ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel dieser Arbeit war es, mehr Einblick in die komplexe Kristallchemie von Fe, Mg-Turmalinen zu gewinnen (ideal $(\text{Na}_{1-y}\square_y)[(\text{Fe}^{2+}_{1-x}\text{Mg}_x)_{3-y}\text{Al}_{6+y}][\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$ mit $y=0$ für Fe, Mg-Schörle und $y=1$ für Fe, Mg-Foitite). Es wurde die Kristallchemie der Turmaline in bezug auf Platzbesetzungen des Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg, Al und OH^- untersucht.

Als Untersuchungsmaterial dienten nicht die chemisch komplexen und inhomogenen natürlichen Turmaline, sondern synthetische, große Einkristalle ($500 \times 100 \mu\text{m}$), welche hydrothermal mit der Gradienten-Methode bei kontrollierten Sauerstoff-Fugazitäten, $T = 500\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$ und $P = 200 \text{ MPa}$ gezüchtet wurden. Ausgewählte Einkristalle wurden mit der Mikrosonde, der Röntgen-Einkristallstrukturanalyse und der Mikroskopspektroskopie im IR (OH-Streckfrequenz) und UV/VIS/NIR (VIS) charakterisiert, Mößbauerspektren (MS) wurden an Pulverproben aufgenommen.

Die chemischen Zusammensetzungen der Turmaline zeigen häufig Al-Überschüsse gegenüber der Ausgangszusammensetzung, die durch ein Protonen-Defizit $\text{Al}(\text{M}^{2+}\text{H}^+)_{-1}$ kompensiert werden. Weitere Substitutionen sind: $\text{Fe}^{2+}\text{Mg}_{-1}$, $^{[4]}\text{Al}^{[6]}\text{Al}^{[6]}\text{M}^{2+[4]}\text{Si}_{-1}$ und $\text{Fe}^{3+}\text{Al}_1$ bei höher oxidierten Turmalinen.

Die Strukturanalyse des Magnesiofoitits zeigt, dass sich Mg hauptsächlich auf die Y-Position, aber auch in geringen Mengen auf die X- und Z-Position verteilt. In den Foititen befindet sich Fe nur auf der Y-Position; im Schörl hingegen verteilt sich Fe sowohl auf die Y- als auch auf die Z-Position. Die Bindungswalenzsumme der OH-Positionen weist nur auf ein Protonen-Defizit am inneren O1-H und nicht am äußeren O3-H hin.

Die Spektren der Turmaline sind am besten mit dem Modell zu deuten, dass sich Fe, Mg und Al in verschiedene Anordnungen auf den YYY-Trimeren ("Cluster") befinden. Ein Beitrag durch Fe^{2+} auf der Z-Position (Schörl) konnte entgegen bisheriger Literatur mit Hilfe der Spektren nicht nachgewiesen werden.

Die IR-Absorptionsspektren zeigen mehrere Banden für die Valenzschwingungen des O1-H und O3-H, deren Energie von der Summe der Kationenladungen der YYY-Cluster um O1-H und YZZ-Cluster um O3-H abhängen.

In den MS der Fe^{3+} -armen Foitite sind die Cluster $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Al}$ und $\text{Fe}^{2+}\text{AlAl}$ auf Y für drei Dubletts mit unterschiedlicher Quadrupolaufspaltung und in den VIS-Spektren für sechs verschiedenen Absorptionsbanden verantwortlich. Die Substitution $^{[Y]}\text{Fe}^{3+}[Y]\text{Al}_1$ erzeugt im MS ein zusätzliches Fe^{3+} -Dublett. In den VIS-Spektren bewirkt $^{[Y]}\text{Fe}^{3+}$ eine Intensivierung der Fe^{2+} -Absorptionsbanden $\perp c$, die zu einem Farbumschlag von farblos nach grün führt (Spinkopplungs-Effekt zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} in den Y-Trimeren).

Mit dem Einbau von Fe^{3+} auf die Z-Position tritt im MS der Schörle ein zusätzliches Dublett auf, welches als Fe^{2+} - Fe^{3+} -Charge-Transfer zwischen Y und Z gedeutet wird. In den VIS-Spektren werden mit $^{[Z]}\text{Fe}^{3+}$ nur noch zwei Absorptionsbanden $\mathcal{L}c$ beobachtet. Sie werden der Absorption des Fe^{2+} auf Y ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}$) zugeordnet, welches durch das benachbarte Fe^{3+} auf Z aufgrund Spinkopplungs-Effekt extrem intensiviert wird.

Eine Zuordnung der Absorptionsbanden bzw. Mößbauerlinien zu den einzelnen Fe, Al-Konfigurationen basiert auf Simulationen der YYY-Cluster $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Al}$, $\text{Fe}^{2+}\text{AlAl}$ mit dem Programm DVLS. Sie erlauben Aussagen zum Verzerrungsgrad der Fe^{2+} -Oktaeder in den einzelnen Konfigurationen zu treffen.

2 EINFÜHRUNG

TURMALIN (turamali, *singhalesisch*: verschiedenfarbige Steine) ist der farbenreichste Edelstein, der oft durch seinen ungewöhnlichen Zonarbau besticht. Vereinfacht wird der Chemismus natürlicher Turmaline mit der Formel $X Y_3 Z_6 [Si_6O_{18}(BO_3)_3(OH)_4]$ mit $X = Na, Ca, \square$ (Leerstelle), $Y = Li^+, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}$ und $Z = Al, Fe^{3+}$ beschrieben (detaillierte Beschreibung der Chemie und Struktur im Kap. 3.1). Das Ringsilikat wurde neben seiner Schönheit auch wegen anderer Eigenschaften beachtet. Aufgrund der polaren Achse (Raumgruppe R3m) tritt bei Erwärmung eine elektrische Spannung zwischen den Enden eines Turmalinkristalls auf (Pyroelektrizität). Weiterhin wurde der Turmalin als einfaches Polarisationsmikroskop ("Turmalinzange") zur Echtheitsprüfung anderer Edelsteine eingesetzt: zwei intensiv gefärbte, $\parallel c$ geschliffene Turmalin-Plättchen wurden senkrecht der Längsachse zueinander orientiert; der zwischen den Plättchen liegende Edelstein konnte somit auf Doppelbrechung untersucht werden. Heutzutage wird er aufgrund seiner "Piezoelektrizität" (Druck in Richtung c erzeugt eine elektrische Spannung an den Enden des Turmalinkristalls) in elektronischen Messfühlern eingebaut und beispielsweise in Flugzeugtriebwerken zur Schwingungsmessung verwendet.

In der Mineralogie und Petrologie hat in den letzten Jahren die Forschung an Turmalinen stark zugenommen. Grund dafür ist sein postulierter Nutzen als petrogenetischer Indikator. Die chemische Zusammensetzung der Turmaline spiegelt die chemische Umgebung und deren Zonarbau die Änderung im Kristallisationsprozess wider (Henry & Dutrow, 1997). Seine Eignung als Indikatormineral ist durch folgende Eigenschaften begünstigt: chemisch und mechanisch relativ resistent und in einem großen Druck-Temperatur-Bereich stabil, seine flexible Kristallstruktur kann Kationen unterschiedlichster Größe aufnehmen. Weiterhin ist es als das am häufigsten vorkommende Borsilikat und in verschiedenen Gesteinstypen (sedimentäre bis metamorphe Bildungsbedingungen) zu finden.

Was jedoch seine Nutzung als Indikatormineral einschränkt, ist das Problem seiner chemischen Charakterisierung: die chemische Inhomogenität und der Zonarbau erfordern mikroskopische Analysemethoden, die bei der Bestimmung von Bor- und Wassergehalten noch mit großen Fehlern behaftet sind (Dyar und Mitarbeiter, 1998). Erschwerend kommt hinzu, dass die Kristallchemie (Platzbesetzungen und Substitutionsmechanismen, vgl. Kap. 3.1) von Turmalinen im Vergleich zu anderen Mineralgruppen (Amphibole, Glimmer etc.) weitaus weniger verstanden ist (Hawthorne, 1996). Offene Fragestellungen werden im folgenden Kapitel bezüglich relevanter natürlicher Turmalinmischkristalle behandelt.

2.1 Problemstellung

Um die kristallchemische Formel von Mineralen ermitteln zu können, müssen die Elementverteilungen in der Kristallstruktur bekannt sein. Platzbesetzungen stellen auch ein wichtige Grundlage dar, thermodynamischen Größen zu berechnen. Im Fall von Turmalin wird u.a. die Platzbesetzung der natürlich relevanten Elemente Fe^{2+} , Fe^{3+} und Mg auf die möglichen kristallographischen Positionen Y und Z kontrovers diskutiert (s. Kristallstruktur im Anhang I und Abb. 3.1.1). Weiterhin ist auch nicht geklärt, ob Protonen-Defizit oder Deprotonisierung¹ die OH-Unterschüsse in natürlichen Turmalinen verursacht (Dyar und Mitarbeiter, 1998), mit welchen chemische Substitutionen sie gekoppelt sind und ob sie geordnet über die V- und W-Position in der Kristallstruktur auftreten (Hawthorne, 1996). Diese Unsicherheiten sind auf folgende Ursachen zurückzuführen:

- (1) Da natürliche Turmaline chemisch komplex und chemisch inhomogen aufgebaut sind, sind sowohl röntgenographische als auch spektroskopische Untersuchungen zur Verteilung von Elementen in der Kristallstruktur nicht eindeutig. Die Synthese kann das chemische System zwar einschränken, allerdings resultierten bisherige Hydrothermalsynthesen in zu kleinen Turmalinkristallen für angebrachte Untersuchungen (Zusammenfassung s. Werding & Schreyer, 1996). Auffallend ist dabei, dass es kaum experimentelle Studien zu den eisenhaltigen Turmalinen gibt, obwohl diese am häufigsten in der Natur vorkommen. Grund dafür scheint der hohe experimentelle Aufwand (Kontrolle des Sauerstoffpartialdruckes) zu sein.
- (2) Zur Bestimmung von Kationen-Besetzungen im Turmalin wurden die Fe^{57} -Mössbauer-Spektroskopie (MS) und die Absorptionsspektroskopie im sichtbaren Bereich (VIS) herangezogen, die IR-Spektroskopie wurde selten eingesetzt. Einerseits dienen die Methoden MS und VIS als lokale Sonden für das Fe in einer Kristallstruktur, andererseits kann bei bekannter Fe-Besetzung indirekt auch auf Platzbesetzungen anderer Elemente geschlossen werden. Die Spektren dieser Methoden werden jedoch empirisch gedeutet. Bei einfachen Substanzen sind die Ergebnisse eindeutig, im Fall des Turmalins ist die Interpretation der Spektren aufgrund seiner chemischen und kristallstrukturellen Komplexität erschwert und lassen somit viele Freiheitsgrade zu.

Mössbauer- und VIS-Spektren könnten auch "ab initio" auf der Basis der Quantenmechanik berechnet werden. Dieses erfordert jedoch großen rechnerischen Aufwand und führte erst in jüngerer Zeit an komplexen Mineralen zum Erfolg (Lougear und Mitarbeiter,

¹ Das Protonen-Defizit ist einem primären Vorgang (bei der Kristallisation) und die Deprotonisierung einem sekundären Vorgang (nachträgliche Überprägung nach der Kristallisation) zuzuordnen (s. Kap. 8).

2000). Hierfür müssen die Bindungslängen und –winkel der Fe-Position bekannt sein. Diese können aus röntgenographischen Strukturbestimmungen nicht ermittelt werden, wenn die Fe-Positionen in der Kristallstruktur mit anderen Elementen besetzt werden (Mischkristalle).

2.2 Zielsetzung und Methodik

Das Ziel dieser Arbeit war es, mehr Einblick in die komplexe Kristallchemie von Fe, Mg–Turmalinen zu gewinnen. Von besonderem Interesse sind hier die Platzbesetzungen von Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg und OH^- in der Turmalin-Kristallstruktur und die Substitutionsmechanismen, die zum Einbau dieser Elemente führen. Dazu wurden Turmaline der Foitit-Magnesiofoitit-Mischkristallreihe und der Schörl-Drawit-Mischkristallreihe (s. Abb. 2.2.1) untersucht.

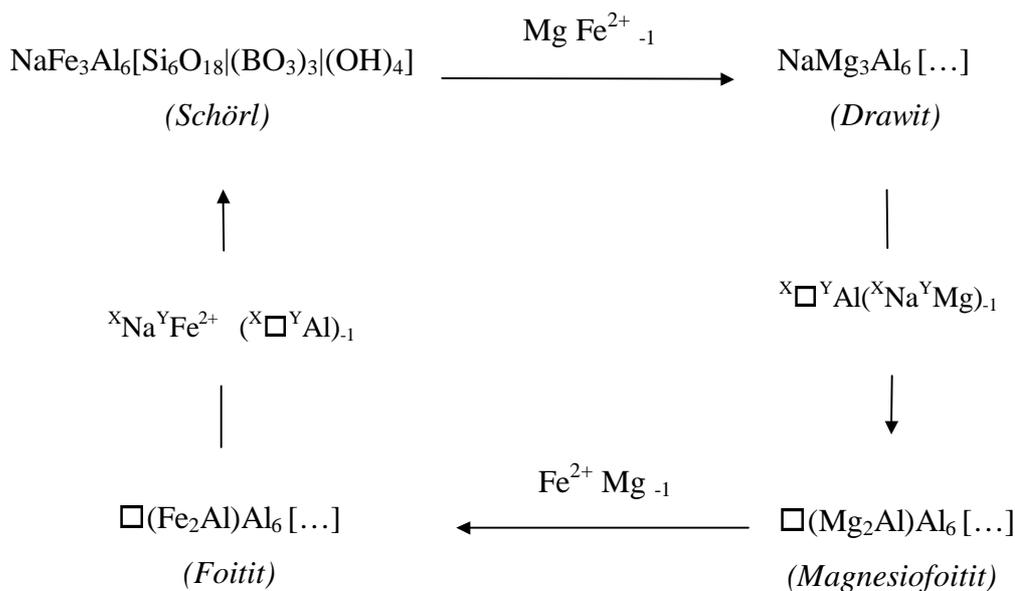


Abb.2.2.1: Idealisierte Strukturformeln der vier Endglieder der Fe, Mg-Turmaline und die Substitutionsvektoren der Mischkristallreihen, die den Ausgangspunkt für die Synthesen dieser Arbeit darstellen. Der Einbau von Fe^{3+} kann theoretisch über die Substitutionen $\text{Fe}^{3+}\text{Al}_{-1}$ und $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{H}^+)_{-1}$ erfolgen.

Um auf natürliches Untersuchungsmaterial aufgrund der im Kap. 2.1 dargelegter Probleme zu verzichten, wurden Turmalinkristalle mit der Hydrothermal-Technik bei kontrollierten Bedingungen (T , f_{O_2} , $p=2$ kbar) synthetisiert. Der Chemismus der Turmaline wurde über die Ausgangszusammensetzung und die Wertigkeit des Eisens über die kontrollierte Sauerstoff-Fugazität gesteuert. Ziel war es auch Turmalinkristalle in Größen zu synthetisieren, die sowohl eine chemische (EMS) als auch mikroskopspektroskopische Messungen ermöglichen. Ein

Vorteil der Synthese ist, dass Endglieder gezüchtet werden können, die in der Natur nicht vorkommen (z.B. kommt das ideale Endglied Foitit in der Natur nicht vor; in natürlichen Turmalinen ist stets die X-Position teilweise mit Na oder Ca besetzt).

Um die Platzbesetzungen von Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg und OH^- auf den möglichen Positionen der Turmalin-Kristallstruktur zu klären, wurden die Röntgenstrukturverfeinerung an Einkristallen, die Infrarot-Spektroskopie im Bereich der OH-Streckfrequenz, die Mössbauerspektroskopie (MS) und die Spektroskopie im sichtbaren Bereich (VIS) eingesetzt. Die spektroskopischen Methoden können nur erfolgreich angewendet werden, wenn eine eindeutige Interpretation der Spektren gegeben ist (vgl. Kap. 2.1). Es wurde methodisch so vorgegangen, dass die Endglieder sowie deren Mischkristalle untersucht wurden. Die Substitutionen MgFe^{2+}_{-1} und $^{\text{X}}\text{Na}^{\text{Y}}\text{Fe}^{2+} (^{\text{X}}\square^{\text{Y}}\text{Al})_{-1}$ bewirken systematische Änderungen auf die Spektren, die wiederum ihre Interpretation zugänglicher machen.

Die erhaltenen Informationen integraler (X-ray) und lokaler Natur (Spektroskopie) weisen verschiedene Blickrichtungen auf die Kristallstruktur. Diese Kombination von Methoden wurde an Turmalinen bisher nicht angewandt.

3 STAND DER FORSCHUNG

3.1 Kristallchemie und –struktur von Turmalin

Machatschki (1929) stellte als erster korrekt die allgemeine kristallchemische Formel für die Turmaline auf, indem er die analysierten Elemente ohne Rücksicht auf Wertigkeit nach ihren Größen zu Gruppen zusammenfasste. Erst später wurde die Kristallstruktur von Ito & Sada-naga (1951) gelöst (s. Anhang I). Weitere Strukturbestimmungen an Turmalinendgliedern (Tab. 3.1.1) bestätigten diesen Strukturvorschlag. Turmalin kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe R3m mit drei Formeleinheiten pro Elementarzelle.



X	= Ca ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , □ (Leerstelle), (Mg ²⁺)
Y	= Li ⁺ , Mg ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , V ³⁺ , Fe ³⁺ , Ti ⁴⁺
Z	= Al ³⁺ , Mg ²⁺ , Fe ³⁺ , V ³⁺ , Cr ^{3*} , (Fe ²⁺)
T	= Si ⁴⁺ , Al ³⁺ , (B ³⁺), (Fe ³⁺)
V	= OH, O ²⁻
W	= OH, F, O ²⁻

Abb. 3.1.1: Allgemeine kristallchemische Formel der Turmalin-Gruppe mit Kaiton-Besetzungen. Bei kontrovers diskutierten Platzbesetzungen sind die Kationen in Klammern gesetzt (modifiziert nach Hawthorne & Henry 1999, erweitert nach Arbeiten u.a. von Rosenberg & Foit 1979).

Der Turmalin ist ein Ringsilikat. Er ist durch einen Sechser-Ring von Tetraedern charakterisiert, deren Spitzen in die negative c-Richtung zeigen (Anhang I). Der Tetraederring ist überwiegend mit Silizium besetzt, kann aber auch bis zu 2.5 Atome pro Formeleinheit (apfu) durch Bor (Ertl & Brandstätter, 1998; Schreyer und Mitarbeiter, 2000) und 0.5 apfu durch Aluminium substituiert sein (Dyar und Mitarbeiter 1998).

Über dem Tetraederring befindet sich die neun- bis zehnfach koordinierte X-Position, die eine Form eines trigonalen Antiprismas besitzt. In natürlichen Turmalinen ist diese Position überwiegend von Natrium besetzt, teilweise von Calcium, kann aber auch in hohem Maße vakant sein. Turmaline mit vollständig unbesetzter X-Position sind nur aus Synthesen bekannt (Wending & Schreyer 1984).

Der Tetraederring ist über Spitzen mit zwei Typen von Oktaedern verbunden: der Y- und der Z-Position. Die Y-Oktaeder bilden Trimere (isolierte Dreiergruppen), die Z-Oktaeder sind über Kanten zu spiralförmigen Ketten parallel der c-Achse verknüpft. Die beiden Oktaeder-

typen sind zu Brucit-ähnlichen Fragmenten in der a_1 - a_2 -Ebene angeordnet, wobei ein Y-Oktaeder mit zwei weiteren Y- und Z-Oktaedern über Kanten verknüpft sind (Anhang I). Das Z-Oktaeder wird bevorzugt von Aluminium und anderen dreiwertigen Ionen besetzt. Die größere Y-Position kann von ein- bis vierwertigen Kationen eingenommen werden, die ungewöhnlich große Differenzen in der Größe aufweisen.

Im Turmalin sind auch auf Anionen-Plätzen Substitutionen möglich. Man unterscheidet die V- und die W-Position, die durch OH^- und O^{2-} (V) bzw. OH^- , O^{2-} und F- (W) besetzt sind (Robert und Mitarbeiter 1997).

Die Elementvielfalt und deren Einbau mittels vieler einfacher und gekoppelter Substitutionen komplizieren die Chemie der Turmaline, was zu einer großen Zahl von Endgliedern führt (Tab. 3.1.1). Hawthorne & Henry (1999) bemängeln, dass einige Endglieder nicht präzise genug oder nach mineralogischen Regeln falsch definiert worden sind und schlagen deshalb eine Klassifikation nach kristallchemischen und kristallstrukturellen Gesichtspunkten vor.

Turmalin- endglied	Ideale chemische Zusammensetzung						
	X	Y ₃	Z ₆	T ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	V ₃	W
Elbait	Na	Li _{1,5} Al _{1,5}	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Drawit	Na	Mg ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Chromdravite	Na	Mg ₃	Cr ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Schörl	Na	Fe ²⁺ ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Buergerit	Na	Fe ³⁺ ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	O ₃	F
Povondrait	Na	Fe ³⁺ ₃	Fe ³⁺ ₄ Mg ₂	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O
Olenite	Na	Al ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	O ₃	(OH)
Uvit	Ca	Mg ₃	Al ₅ Mg	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
Feruvit	Ca	Fe ²⁺ ₃	Al ₅ Mg	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Liddicoatit	Ca	Li ₂ Al	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
Foittit	□	Fe ²⁺ ₂ Al	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Magnesiofoittit	□	Mg ₂ Al	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Rossmannit	□	LiAl ₂	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)

Tab. 3.1.1: Die dreizehn von der IMA anerkannten Turmalinendglieder (aus Hawthorne & Henry, 1999).

Wenig Publikationen befassen sich mit dem Zusammenhang zwischen der Kristallstruktur und der chemischen Zusammensetzung von Turmalinen. Nach Epprecht (1953) liegen die Gitterkonstanten natürlicher Turmaline zwischen denen der Endglieder Elbait-Schörl-Drawit, nur bedingt gelang es ihm, den Gitterkonstantenverlauf mit Substitutionen auf der Y-Position zu erklären. Erst Foit (1989) und Pieczka (2000) leiteten mathematischen Gleichungen her, die Kationen-Substitution mit der mittleren Bindungslänge kristallographischer Positionen

korrelieren, sowie deren Auswirkungen auf die Gitterkonstanten beschreiben. Zusätzlich untersuchte Foit (1989), wie sich die Kationen-Besetzung im Kristallgitter auf die Baueinheiten untereinander auswirkt. Auf nähere Sachverhalte dieser Publikationen wird in dieser Arbeit an passender Stelle eingegangen.

3.2 Mg, Fe- Verteilung im Turmalin

In der Literatur hat sich mehrheitlich durchgesetzt, dass Mg, Fe²⁺ und Fe³⁺ die oktaedrischen Positionen Y und Z im Turmalin besetzen können, in kleinen Mengen kann Fe³⁺ auch auf der T-Position eingebaut sein (s. Kap. 3.1). Wenig verbreitet ist die Annahme, dass Mg auch die große X-Position einnehmen kann. Dieses Kapitel soll auf die Publikationen und die Methoden eingehen, auf denen diese Ergebnisse beruhen. Die Fe, Mg-Platzbesetzungen im Turmalin (insbesondere auf die oktaedrischen Y- und Z-Positionen) werden kontrovers diskutiert, da die angewandten Methoden für sich alleine bedingt aussagekräftig sind (vgl. Kap. 2).

Magnesium besetzt dominant die Y-Position, bis ein Atom pro Formeleinheit kann Mg allerdings auch auf der Z-Position eingebaut sein (Hawthorne und Mitarbeiter, 1993). Hinweise darauf geben Kristallstrukturanalysen, die größere mittlere Bindungslängen gegenüber einer nur mit Aluminium besetzten Z-Position aufweisen. Genaue Besetzungsverhältnisse von Al und Mg lassen sich aufgrund ähnlicher Streufaktoren nicht ermitteln.

Die Mg-Besetzung auf der X-Position wurde von Rosenberg & Foit (1979) postuliert. Ihre Schlussfolgerungen beruhen jedoch auf mäßige chemische Analysen ihres synthetischen Untersuchungsmaterials, da die von ihnen durchgeführten Turmalin-Synthesen im System MgO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃-H₂O nur 5µm große Kristalle ergaben. Auf die kristallchemischen Formeln wurde indirekt über Betrachtungen zu den Gitterkonstanten geschlossen, die Wassergehalte wurden nur stöchiometrisch berechnet. Werding und Schreyer (1984) bezweifeln diese Schlussfolgerungen aufgrund ihrer experimentellen Ergebnisse im gleichen System. Ihre Syntheseprodukte resultierten auch in kleinen Kristallen, es wurden jedoch zusätzlich die Wassergehalte in den Proben bestimmt. In beiden Arbeiten sind Infrarot-Spektren der synthetischen Turmaline dargestellt, sie wurden jedoch nicht weiter gedeutet, sondern nur mit an natürlichen Turmalinen gemessenen IR- Spektren verglichen.

Die Infrarot-Spektroskopie im Bereich der OH-Streckfrequenz (4000-3000 cm⁻¹) kann auch Aufschluss über die Kationen-Verteilung im Turmalin geben (Gonzalez-Carreno und Mitarbeiter, 1988; Gourdan und Mitarbeiter, 1997). Die kristallographisch unterschiedlichen OH-Gruppen (eine innere und 3 äußere OH-Gruppen, s. Kap. 6.3.1) und die verschieden starken Wasserstoffbrückenbindungen erzeugen relativ komplexe Bandensysteme im IR-Bereich. Die

Bandenvielfalt in den gemessenen IR-Spektren interpretieren Gonzalez-Carreno und Mitarbeiter (1988), dass sich die Kationen im Turmalin auf der Y-Position in bestimmten Konfigurationen („Cluster“) ordnen. Die Summe der Kationen-Ladungen auf den YYY-Trimeren beeinflusst dabei erheblich die energetische Lage von Absorptionsbanden. So zeigten Gourdant und Mitarbeiter (1997) am Beispiel von synthetischen Mg-Turmalinen, dass sich Mg auf die Cluster ${}^Y\text{Mg}{}^Y\text{Mg}{}^Y\text{Mg}$ ($\Sigma = 6+$) und ${}^Y\text{Mg}{}^Y\text{Mg}{}^Y\text{Al}$ ($\Sigma = 7+$) in der Turmalinstruktur verteilt. Eine Aussage zur Besetzung der Z-Position mit Mg wurde nicht gemacht; die Interpretation der Spektren ist auch schlüssig, wenn die Position nur mit Aluminium besetzt wäre. Die an eisenhaltigen Turmalinen gemessenen IR-Spektren ähneln denen von Mg-Turmalinen, Unterschiede bestehen nur in den Bandenpositionen (Gonzalez-Carreno und Mitarbeiter, 1988). Auf die Besetzung der Z-Position konnte auch hier nicht eindeutig geschlossen werden.

Um mehr Informationen über die Wertigkeit von Eisen und dessen Platzbesetzung zu erhalten, wurden die ${}^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektroskopie (MS) und die Spektroskopie im sichtbaren Bereich (VIS) eingesetzt. Beide Methoden zeigen für die Turmaline teilweise komplexe Spektren, deren Deutung von vielen Autoren auf der Basis der Fe-Besetzung auf den Oktaederpositionen Y und Z erfolgte.

Dyar und Mitarbeiter (1998) fassten Mössbauerparameter aus eigenen Messungen an natürlichen Turmalinen und veröffentlichten Werten zusammen. Sie unterscheiden bzgl. der Isomerieverschiebung (IS) und der Quadrupolaufspaltung (QS) maximal sechs verschiedene Dubletts. Die Isomerieverschiebung erlaubt es zwei Dubletts dem Fe^{3+} , ein Dublett einem Fe^{2+} - Fe^{3+} -Charge-Transfer (IVCT) und drei Dubletts dem Fe^{2+} zuzuordnen. Die IS-Werte und QS-Werte für Fe^{3+} zeigen kleine Differenzen, was eine Zuordnung auf die kristallographischen Positionen erschwert. Bei der Interpretation der drei Fe^{2+} -Dubletts werden zwei Modelle kontrovers diskutiert. In dem älteren Modell (Hermon und Mitarbeiter, 1973; Korovushkin und Mitarbeiter, 1979; Fuchs und Mitarbeiter, 1998) wird davon ausgegangen, dass sich Fe^{2+} auf Y und untergeordnet auf Z befindet. Im neueren Modell nach Pieczka und Mitarbeiter (1997) werden alle Dubletts von Fe^{2+} und Fe^{3+} nur der Y-Position zugeordnet. Ihre Beobachtungen stützen sich dabei auf Aufheizversuche von Fe-Turmalinen, an denen Mössbauer-Spektren und Gitterkonstanten gemessen wurden. Die verschiedenen Umgebungen des Fe auf der Y-Position sollen erstens durch verschiedene Liganden und zweitens durch verschiedene benachbarte Kationen verursacht werden. Dyar und Mitarbeiter (1998) stellten beide Modelle zur Interpretation ihrer Mössbauerspektren gegenüber und schließen sich dem Modell von Pieczka an.

Um sowohl die Farbürsachen von Turmalinen deuten zu können als auch Rückschlüsse auf die Wertigkeit und Platzbesetzung von Fe ziehen zu können, wurden auch Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich (UV/VIS/NIR) gemessen. Wie die Mössbauer-Spektren sind auch diese komplex und es müssen aufgrund der Anzahl von Absorptionsbanden verschiedene Umgebungen für das Fe^{2+} angenommen werden. Bei der Interpretation der VIS-Spektren in der älteren Literatur (Zusammenfassung Smith, 1978) wird davon ausgegangen, dass Fe^{2+} sowohl die Y- als auch die Z-Position besetzen kann. Diese Interpretation wird in der neueren Literatur (Mattson & Rossman, 1987; Taran und Mitarbeiter, 1993) beibehalten. Ein weiterer Diskussionspunkt sind die Wechselwirkungen zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} innerhalb der Y und Z-Positionen. In den Arbeiten von Smith (1978) und Mattson & Rossman (1987) wird die Hypothese aufgestellt, dass neben dem Fe^{2+} - Fe^{3+} -Charge Transfer (IVCT) zusätzlich ein " Fe^{2+} - Fe^{3+} -spin-coupling" (ECP) im Turmalin auftreten kann, welches die Fe^{2+} -dd-Übergänge $\perp c$ verstärkt und für den starken Pleochroismus verantwortlich ist.

Aus Röntgenstrukturanalysen Fe-reicher Turmaline gewinnt man im Vergleich zum Mg (s.o.) mehr Informationen über die Fe-Verteilung im Turmalin. Da die Streulänge von Fe ausreichend größer ist gegenüber Al und Mg, werden zusätzlich zu den mittleren Bindungslängen der Polyeder auch Platzbesetzungen quantitativ bestimmt. Diese Methode hat den Beweis erbracht, dass Fe sowohl Y als auch Z im Turmalin besetzen kann (Grice & Ercit, 1993; Bloodaxe und Mitarbeiter, 1999; Kahlenberg & Veličkov, 2000). Die Besetzung von Fe auf die Z-Position scheint dabei stark vom Chemismus der Turmaline abzuhängen.

4 EXPERIMENTELLE VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND ANALYTISCHE METHODEN

4.1. Hydrothermalsynthesen

Die Synthese der Turmaline erfolgte mit der für Silikate üblichen Hydrothermal-Technik, die es erlaubt die Parameter Druck P und Temperatur T festzulegen. Bei Synthesen mit Übergangsmetallen (hier Fe) muss der Parameter der Wertigkeit zusätzlich kontrolliert werden, was einen größeren experimentellen Aufwand (Feststoffpuffer) erfordert (Eugster, 1957). Im folgenden werden die einzelnen Schritte bis zum Syntheseprodukt näher erläutert.

Ausgangssubstanzen und Reaktionsgleichungen. Als Ausgangssubstanzen für die untersuchten Zusammensetzungen sowie zur Herstellung von Puffern wurden folgende Chemikalien verwendet: Fe (Merck Nr. 3819), Fe_2O_3 (Merck Nr. 3924), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck Nr. 3861), MgO (Merck Nr. 5865), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (hergestellt aus 99.95% Al-Folie von Merck Nr. 1095), SiO_2 als Quarz (Merck Nr. 7536) oder auch Dürrentrapper Quarz, H_3BO_3 (Riedel-de-Haen Nr. 6252).

MgO wurde vor jeder Mixherstellung 24 Stunden zur Dehydratisierung und Dekarbonisierung bei 1000 °C gegläht. Fayalit (als Ausgangsmaterial für die Synthesen) wurde in evakuierten Quarzglas-Ampullen bei 800°C aus gepressten Pillen synthetisiert, die stöchiometrisch abgewogenes Fe-, Fe_2O_3 - und Aerosil-Pulver (Degussa AG) enthielten. Auf gleiche Art wurde auch der Wüstit für den Feststoffpuffer aus einer Mischung von metallischem Eisen und Fe_2O_3 bei ca. 700 °C hergestellt. Bei beiden Synthesen kommt zu den Tabletten des Oxidgemisches zusätzlich eine Fe-Tablette hinzu, die eine niedrige Sauerstoff-Fugazität einstellt und das Fe in den Phasen zweiwertig hält.

Für die Synthese der Na-haltigen Turmaline wurde 4m NaOH-Lösung benutzt. Die benötigte Menge an NaOH-Plätzchen (Merck Nr. 6498) wurde in einem Erlenmeyer-Kolben auf 50ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt und unter ständigem Schütteln aufgelöst.

Die Ausgangsmischungen für die Turmalinsynthese sind im Anhang II angegeben.

Präparation der Hydrothermalkapseln. Die Reaktion der Ausgangssubstanzen erfolgt in Edelmetallkapseln, da sie temperaturbeständig und reaktionsträge sind. Für die Versuche wird die Sauerstoff-Fugazität durch Feststoff-Puffer eingestellt (Tab. 4.1.1). Dazu wird die Doppelkapseltechnik nach Eugster (1957) angewandt, welche während der Synthese eine definierte Sauerstoff-Fugazität gewährleistet und den Valenzzustand des Eisens kontrolliert. Als Material

für die Außenkapsel wird ein Au-Rohr mit Wandstärken bis 0.3 mm verwendet, die Innenkapsel besteht aus einem Ag₇₀Pd₃₀-Rohr (verhindert die Legierung mit Fe).

Feststoffpuffer	IQF	IW	WM	FMQ	NNO	MH
Mischungsverhältnisse (Gew%)	90 : 10	90 : 10	90 : 10	70 : 30	50 : 50	10 : 90

Tab. 4.1.1: Die verwendeten Feststoffpuffer dieser Arbeit (die oxidierende Wirkung nimmt von links nach rechts zu). Abk: I=Eisen, Q=Quarz, F=Fayalit, W=Wüstit, M=Magnetit, N=Nickel, NO=Nickeloxid, H=Hämatit.

Für die innere Kapsel wurde die Zweikammer-Technik (Von Goerne und Mitarbeiter, 1999) benutzt: Quarz wurde von der restlichen Ausgangssubstanz mechanisch durch das Zusammendrücken der Kapsel getrennt (vgl. Abb. 4.1.1). Der chemische Gradient soll die Keimbildungsrate verringern, um das Wachstum von großen Turmalin-Einkristallen zu fördern. Zwischen den Kammern wurden synthetische Impfkristalle (~ 5 µm) positioniert. Die Innenkapsel wird mit dem Feststoffpuffer in die Goldkapsel eingeschweißt.

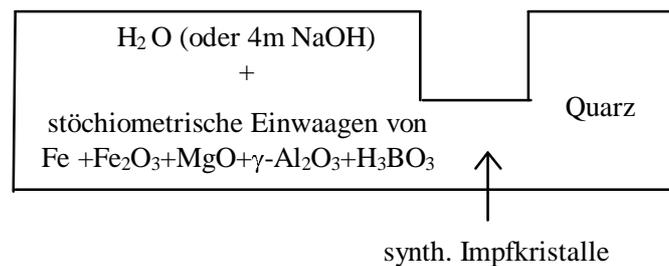


Abb. 4.1.1: Schematischer Aufbau einer Innenkapsel

Hydrothermalexperimente. Zur Synthese befinden sich die Edelmetallkapseln in außenbeheizten "cold-seal-Autoklaven" (Innendurchmesser 6mm). Diese sind aus einer hochwarmfesten Nickel-Chrom-Legierung gefertigt, wodurch sie mit maximal 750 °C bei 650 MPa belastet werden können. Die Temperaturmessung erfolgt mittels NiCr/Ni-Thermoelementen, die durch eine Bohrung in der Rückwand des Autoklaven ungefähr auf der Höhe der Probe gebracht werden. Der Messfehler der Temperatur beträgt ± 5 °C. Zusätzlich besteht in Längsrichtung des Autoklaven ein Temperaturgradient, der ca. 15 °C auf 60 mm entspricht. Eine direkte Druckmessung im Autoklaven ist nicht möglich, der Messfehler ist mit ± 5 MPa einzuschätzen.

Sehr viele Synthesen in den Systemen



wurden am CRSCM in Orléans (bei Prof. J.-L. Robert) innerhalb eines DAAD-Projektes durchgeführt. Dort verfügt man über für Mischkristallreihe-Synthesen praktische Hydrothermalzuchtanlagen mit großen Autoklaven. Vorteil ist, dass sie mit 3-5 Kapseln gefüllt werden können, womit die Sicherheit gewährt ist, dass alle Kapseln den gleichen Synthesebedingungen ausgesetzt sind. Weiterhin wird die Versuchsdurchführung dadurch erleichtert, dass die Einstellung der Sauerstoff-Fugazität ohne die klassische Doppelkapsel-Technik erfolgt, sondern der Feststoffpuffer mit den Kapseln in Probenhaltern direkt in den Autoklaven gegeben wird. Die Ausschussrate an misslungenen Versuchen wird somit stark reduziert. Nachteil ist, dass der Temperaturgradient innerhalb der Autoklaven mit ± 40 °C angenommen werden muss.

4.2 Mikrosondenanalyse und Normierung der Daten

Chemische Analysen wurden mit der Cameca CAMEBAX Mikrobeam der ZELMI (Baujahr 1980) an der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Das mit SAMX- Programmen gesteuerte Gerät misst wellenlängendispersiv mit Kristallspektrometer (LiF, TAP und PET). Die Matrixkorrektur für die gemessenen Rohdaten erfolgt mit den Programmen X-MAS und X-MAS-PAP von Pouchou und Pichoir (1985).

Die Kristalle wurden in Epoxy-Harz eingebettet, planparallel geschliffen und poliert. Für die Analyse wurden sie mit Graphit bedampft und der Kontakt zwischen Probenoberfläche und Probenhalter mit Leitsilber hergestellt.

Mit einer Spannung von 15 kV und Stromstärken von 20 nA wurden in den Analysen die Gehalte an Al, Si, Na, Fe und Mg gemessen. Die Zählzeiten betragen für jedes Element 20 Sekunden. Als Standards wurden Andalusit (Si, Al), Albit (Na), metallisches Eisen und Olivin (Mg) verwendet. Die Absorptionskorrektur berücksichtigte auch Bor- und OH-Gehalte in den Turmalinproben. Da diese leichten Elemente mit der EMS nicht messbar waren, wurden sie für B₂O₃ mit 10,5 und für H₂O mit 3,5 gew% vorgegeben.

Aufgrund der fehlenden Bor- und OH-Gehalte wurden die EMS-Daten der Turmaline auf Kationen normiert. Basis dafür war, dass Si + Al + Fe + Mg = 15 Atome pro Formeleinheit (apfu) ergeben. Das Bor wird auf 3 apfu festgelegt und der OH-Gehalt über den Ladungsausgleich berechnet. Das Fe³⁺/Fe_{tot} -Verhältnis wurde aus den Mössbauer-Spektren ermittelt. Diese Art der Normierung ist für die reinen eisenhaltigen Foitite zuverlässig, was durch Einkristallstrukturanalysen bestätigt wurde (Kahlenberg & Veličkov, 2000).

Folgende Kritikpunkte sind in bestimmten Fällen zu berücksichtigen:

(1) Im Turmalin ist Bor nicht stöchiometrisch enthalten.

(2) Die Voraussetzung, dass Fe, Mg, Al und Si nur die Y-, Z- und T-Position vollständig besetzen und dass auf der Y -Position keine Leerstellen vorhanden sind, könnte nicht erfüllt sein.

In der Publikation von Schreyer und Mitarbeiter (2000) wird diskutiert, dass im Turmalin Überschüsse an Bor durch den Einbau auf der T-Position vorhanden sind. Dyar und Mitarbeiter (1998) erhielten bei natürlichen Turmalinen ebenfalls geringfügige Abweichungen zum stöchiometrischen Gehalt, allerdings liegen diese wie in ihrer Arbeit kritisch bemerkt in den Fehlergrenzen von $\pm 10\%$ der Analyse. Markante Bor-Überschüsse wurden bisher an natürlichen Turmalinen nur in einem Fall nachgewiesen (Ertl & Brandstätter, 1998). Für die synthetischen Turmaline dieser Arbeit sind diese Unregelmäßigkeiten nicht anzunehmen, da erstens mit stöchiometrischen Bor-Gehalten in den Ausgangszusammensetzungen gearbeitet wurde (mit 100% Überschuss bei Schreyer und Mitarbeiter, 2000) und der Synthese-Druck mit 200 MPa tetraedrisches Bor nicht begünstigt (mit 1500-2500 MPa bei Schreyer und Mitarbeiter, 2000). Unterschüsse an Bor sind unwahrscheinlich, da Leerstellen auf der Bor-Position die Kristallstruktur destabilisieren würden (Hawthorne, 1996).

Die Annahme im Punkt (2) ist eher ein Problem: sie wird dann nicht mehr haltbar, wenn sich Mg auch auf die X-Position verteilt. Im Kapitel 6.1 ist der Fall demonstriert, dass dieses bei den Fe, Mg-Foititen zu falschen kristallchemischen Zusammensetzungen führt.

Leerstellen auf Y sind für die Foitite auszuschließen und sind eher bei Turmalinen wahrscheinlich, deren X-Position mit Ca besetzt ist (Bindungswertsumme für O₂ ist sonst zu klein!).

4.3 Gitterkonstanten- und Strukturverfeinerungen

Die Strukturverfeinerungen an einigen Endgliedern (Kap. 6.2.2) wurden mit freundlicher Unterstützung von V. Kahlenberg (Universität Bremen) durchgeführt. Die Methodik und die Verfeinerungsstrategie sind in der Publikation Kahlenberg & Veličkov (2000) anhand eines Foitits ausführlich beschrieben. Im Anhang IV sind zusätzlich die Messbedingungen und -parameter der Strukturverfeinerungen an den Endgliedern angegeben, die nicht veröffentlicht wurden.

Für die Phasenanalyse der synthetischen Produkte wurden Pulverdiffraktogramme mit einem Phillips-Gerät aufgenommen und ausgewertet. Es wurde mit CuK α 1-Strahlung im step-scanning-Verfahren im Bereich von 10° bis 70° 2θ , mit einer Schrittweite von 0.05° und mit Zählzeiten von 3 Sekunden gemessen.

Für die Gitterkonstantenverfeinerung wurden die Proben mit Silizium (innerer Standard) vermischt und Pulverdiffraktogramme mit einer Schrittweite von 0.025° und mit Zählzeiten von 15 Sekunden aufgenommen. Die Reflexlagen wurden mit dem Programm WINFIT 1.2.1 (Krumm, 1997) durch Anpassung mit PearsonVII-Kurven ermittelt. Die Gitterkonstanten wurden mit dem Programm PULVER (Weber, 1992) berechnet. Es wurde darauf geachtet, dass immer die gleichen 15 Reflexe in die Berechnungen einbezogen wurden.

4.4 IR-Spektroskopie

Polarisierte Infrarotspektren wurden mit dem FTIR-Spektrometer IFS 66 (Firma BRUKER) aufgenommen, welches mit einem IR-Mikroskop (IRScope I) ausgestattet ist. Messung und Auswertung steuerte die mitgelieferte Software OPUS 2.0 (Betriebssystem OS/2 2.1). Als Lichtquelle diente ein Globar und als Detektor ein mit LN_2 gekühlter MCT (HgCdTe_2 -Halbleiterdetektor), der Strahlenteiler im Interferometer bestand aus Kaliumbromid. Verwendet wurden 15x Cassegrain-Objektive und 10x Glasokulare. Das Spektrometer wurde mit getrockneter, CO_2 -freier Luft (Laborgaserzeuger 74 50-41, Firma BALSTON) bei 120 kPa gespült. Verwendet wurden pro gemessenes Spektrum 130 Scans im Forward-Backward-Betrieb, Blackman-Harris-Drei-Terme als Apodisationsfunktion und die Mertz-Methode für die Phasenkorrektur. Der Messfleck betrug je nach Kristallgröße zwischen 60 und 100 μm . Sämtliche Spektren wurden mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} im Wellenzahlbereich von 400-7000 cm^{-1} aufgenommen.

Die Proben wurden für die Messungen auf eine der beiden folgenden Arten präpariert:

- (1) Der Kristall und ein Quarzplättchen (beide $\parallel [0001]$) wurden nebeneinander in Epoxy-Harz eingebettet und beidseitig geschliffen und poliert. Mit einem Drehkompensator konnte über die Doppelbrechung des Quarzes die Dicke des Kristalls bestimmt werden (Cemić und Mitarbeiter, 1986). Es wurden wasserfreie Objektträger SUPRASIL 300 benutzt, um Störungen durch wasserhaltige Materialien soweit wie möglich zu minimieren. Bei den Referenzspektren wurde der Messfleck auf das Quarzplättchen gelegt, wodurch zusätzliche Banden durch das Einbettungsmedium (Epoxy-Harz) durch das Subtrahieren der Spektren verhindert werden sollte. Voraussetzung dafür ist, dass die Dicke des Epoxy-Harzes unter Kristall und Quarzplättchen gleich groß ist.
- (2) Ideomorphe Kristalle wurden $\parallel [0001]$ auf wasserfreie Objektträger gelegt und zur Verhinderung von Interferenzerscheinungen zwischen der Glasoberfläche und der Kristallfläche in einen Film von Polychlortrifluorethylen-Öl (MERCK) eingebettet. Gemessen wurde durch die planparallel verlaufenden Kristallflächen. Bei gekreuzten Polarisatoren

wurde mittels homogener Interferenzfarben überprüft, ob der Kristall innerhalb des Messflecks gleichmäßig dick ist. Die Dicke des Kristalls wurde über das geeichte Okular im Mikroskop geschätzt.

Die Bandenanalyse der Spektren erfolgte mit dem Programm PEAKFIT (Jandel Corporation). Die Fit-Routine dieser Software bietet die Verfeinerung von Bandenlagen, absoluter Intensität und Halbwertsbreite auf der Grundlage von Gauß- oder Lorentz-Funktionen. Als Algorithmus wurde die Least-Squares Methode gewählt. Dabei ändert es nach der Eingabe der vermuteten Bandenlagen die Parameter Bandenposition, Bandenintensität, Bandenbreite und Bandenform bis die Abweichung (Residuums-Wert) der angepassten Kurve zur gemessenen Kurve am geringsten ist.

Für den Fitt-Prozess wurde die Anzahl der vorgegeben Banden so gering wie möglich gewählt. Es wurden nur deutlich aufgelöste Banden, deutliche Schultern und Asymmetrien an gut aufgelösten Banden berücksichtigt. Bei deutlichen Abweichungen zwischen realem und angefittem Kurvenverlauf wurde selten eine weitere Bande einbezogen. Banden mit ungewöhnlich großen Halbwertsbreiten, die eine Überlagerung mehrerer einzelner Banden vermuten lassen, wurden meistens als eine Bande behandelt.

4.5 Mikroskopspektroskopie im UV/VIS/NIR

Die Absorptionsspektren im UV/VIS und NIR wurden mit einem automatisiertem Mikroskopspektrometer UMSP 80 der Firma Zeiss gemessen (Langer & Abu-Eid, 1977). Die Spektren werden zwischen $40000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ im Einstrahlverfahren mit guter photometrischer Sicherheit und guter spektraler Auflösung (50 cm^{-1}) bei Messflecken bis hinunter zu ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser gemessen. Der Aufbau des Gerätes entspricht weitgehend dem Prototyp (Langer, 1988).

Im Bereich von $40000\text{-}12000\text{ cm}^{-1}$ (UV/VIS-Bereich) wird mit einer Xe-Hochdrucklampe als Lichtquelle, einem Gittermonochromator im einfallenden Strahl sowie einem Photomultiplier als Detektor gearbeitet. Bei Aufnahmen von 12000 cm^{-1} bis 5000 cm^{-1} (NIR-Bereich) muss das Gerät umgebaut werden. Dabei wird als Detektor eine PbS-Zelle, als Lichtquelle eine Halogenlampe und ein Gittermonochromator im austretenden Strahl benutzt. Als Objektiv und Kondensator werden UV-durchlässige Objektive vom Typ Ultrafluar (Zeiss 10/02) mit zehnfacher Vergrößerung verwendet, für Messungen im NIR muss aufgrund chromatischer Abberation der Ultrafluar-Kondensator gegen einen Achromat 10x ausgetauscht werden.

Die Messungen erfolgen in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird ein Referenzspektrum (I_0) aufgenommen, wobei der orientiert geschnittene Quarz oder das Einbettungsmittel im Dünnschliff als Referenzstelle benutzt wird (Probenpräparation s.u.). Danach wird das entsprechende Probenspektrum (I) aufgenommen. Beim Auftragen der erhaltenen Extinktionswerte $\log(I_0/I)$ gegen die Wellenzahl ν ergibt sich dann die energieproportionale unverzerrte Darstellung des Absorptionsspektrums. Aufgrund unterschiedlicher Kristalldicken werden die Spektren durch die jeweilige Kristalldicke (d in cm) auf die Dicke 1 cm normiert. So erhält man entsprechend $\log(I_0/I)/d = \alpha$, den linearen Extinktionskoeffizienten α in $[\text{cm}^{-1}]$.

Im UV/VIS-Bereich zwischen $35000\text{-}11000\text{ cm}^{-1}$ betrug die Monochromatorspaltbreite konstant 2 nm, im NIR 6 nm zwischen 11000 und 4000 cm^{-1} , was wegen der geringeren Empfindlichkeit der PbS-Zelle nötig war.

Die Auswahl der Messblendengrößen erfolgte entsprechend der Kristallgröße und Kristallqualität der einzelnen Kristalle, der Durchmesser des effektiven Messflecks variierte von 20-100 μm . Die erhaltenen Spektren sind die Mittel von 3 Messungen für einen Wellenzahlpunkt und 20 Scans.

Die Proben für der VIS-Spektroskopie wurden auf gleiche Art wie bei der IR-Spektroskopie präpariert (planparallele, doppelseitig polierte Kristallplatten oder Einbettung ideomorpher Kristalle; s. Kap. 4.3). Zum Messen der polarisierten Einkristallspektren müssen die Kristalle so orientiert werden, dass der elektrische Vektor E der linear polarisierten Messstrahlung parallel zu den Richtungen der beiden Hauptbrechungsindizes im Kristall gelegt werden kann.

Die Bandenanalyse der VIS-Spektren und die Kriterien der Anpassung erfolgte wie bei den IR-Spektren (s. Kap. 4.3)

4.6 Mössbauer-Spektroskopie

Die ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren (MS) wurden an Pulverpräparaten am Institut für Mineralogie und Kristallographie der Technischen Universität Berlin aufgenommen (Koch-Müller und Mitarbeiter, 1999). Als Quelle diente eine 50 mCi ^{57}Co -Quelle in einer Palladium-Matrix. Es wurden mindestens 1 Mio. Impulse für jeden Kanal des Multi Chanel Analyzer (Halder Elektronik) gesammelt. Der Geschwindigkeitsfaktor, Faltungspunkt und Nullpunkt wurde gegen natürliches Eisen (α -Fe-Folie, 25 μm dünn, 99.99 % Reinheit) kalibriert.

Für die Probenvorbereitung wurden ca. 15-25 mg Turmalin-Pulver in einer Achatschale bis zu zehn Minuten lang fein gemörsert und anschließend mit ca. 90 mg Puderzucker vermischt. Diese Verdünnung soll den linearen Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration in der Probe gewährleisten (Prinzip der unendlich verdünnten Probe). Die Mixtur wird zwi-

schen zwei Tesafilmen in einem Al-Ring (10mm² x 1,5mm) gebracht, wobei zur Vermeidung von Textureffekten versucht wurde, das Pulver möglichst nicht zu pressen. Die Konzentration an natürlichem metallischen Eisen im Gemisch lag zwischen 2 bis 4 mg Fe/cm².

Um die Reinheit der Proben von magnetisch geordneten Phasen (z.B. Spinell oder Hämatit) zu überprüfen, wurde zuerst ein Geschwindigkeitsbereich von ±10 mm/s gewählt. Es zeigten sich keine magnetisch geordneten Phasen. Die Auswertung der paramagnetischen Spektren erfolgte bei einem kleineren Bereich von ±4 mm/s. Da bei den Synthesen Spinelle als weitere eisenreiche Nebenphasen auftraten, und damit die Spektreninterpretation uneindeutig wird, wurde die Spinell-Phase mit HF weggelöst. Submikroskopische Einschlüsse von Spinell können nicht völlig ausgeschlossen werden. Von Goerne und Mitarbeiter (1999) beobachtete solche bei Proto-Turmalinen auf Drowit-Zusammensetzung im hochauflösendem TEM (Transmissions-Elektronenmikroskopie). Bei den Proben dieser Arbeit sind Proto-Turmaline nicht so stark ausgebildet, so dass ihr Einfluss auf die MS wahrscheinlich vernachlässigbar ist. Weiterhin wird durch Mörsern der Proben der Angriff der Fluss-Säure auf eingeschlossene Spinell-Phasen erleichtert (vgl. Abb.4.5.1).

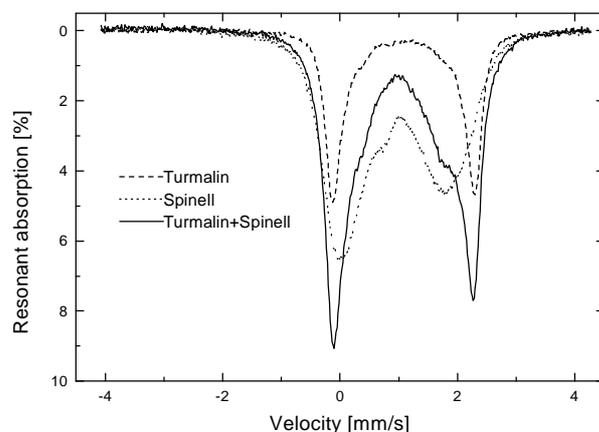


Abb.4.5.1: Der Einfluss des Spinells als Nebenphase auf das MS des Turmalins:

- MS einer Spinell- und Turmalin-haltigen Probe (vor HF-Behandlung)
- - - MS einer spinell-freien synthetischen Turmalinprobe (nach HF-Behandlung)
- · · · · MS der reinen Spinell-Probe

Die Kurvenanpassung der Mössbauer-Spektren erfolgte mit dem Programm MBF (Nagel, 1990) auf Basis der physikalisch korrekten Lorentz-Funktionen.

Das Programm-Paket RECOIL (Lagarec & Rancourt, 1997) wurde ebenfalls benutzt, um die MS von Turmalinen einerseits mit Lorentz-Funktionen, aber auch mit Pseudo-Voigt-Funktionen anzupassen. Die Zumischung von Gauss-Anteilen zur Lorentzform (VBF-Methode) simuliert eine kontinuierliche Verteilung der Quadrupolaufspaltungen (QSD), die bei Mineralen mit signifikanten atomaren Unordnungen auftreten soll (Rancourt & Ping, 1991). Beispielweise ergibt diese Art der Anpassung für Biotite andere Fe³⁺/Fe_{tot}-Verhältnisse als bei einem Fit mit Lorentzkurven (Rancourt, 1994). Kritisch zu sehen ist, dass die Voigt-Funktion nicht die physikalisch richtige Kurvenform von Mößbauerlinien darstellt.

5 ERGEBNISSE DER TURMALIN-SYNTHESEN

Natürliche Turmaline enthalten viele verschiedene Elemente und sind häufig inhomogen, weshalb kristallchemische Untersuchungen (Spektroskopie, Strukturanalyse) an ihnen somit begrenzt aussagekräftig sind. Dieses Problem kann mit Synthesen von Turmalinen in chemisch einfachen Systemen gelöst werden. Eine ideale Turmalinsynthese zeichnet sich hier einmal durch einen vollständigen Umsatz der Reaktionsedukte mit einem hohen Anteil an Turmalin als Reaktionsprodukt aus (notwendige Mengen für die Mössbauer-Spektroskopie). Weiterhin sollten die Syntheseprodukte Kristallgrößen von mindestens $30 \times 30 \mu\text{m}$ aufweisen, damit eine Einkristallstrukturanalyse und -spektroskopie betrieben werden kann.

Erste Synthesen wurden in dem für Turmaline chemisch einfachen System $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-O}_2$ (Foitit) durchgeführt, um mögliche komplexe Reaktionen zu vermeiden und die optimalen Synthesebedingungen für den Turmalin zu finden. Die Synthesen erfolgten hydrothermal, wobei die Methode des chemischen Gradienten (Zweikammer-Technik) benutzt wurde (s. Kap. 4.1). Bei konstantem Druck von 200 MPa wurden Experimente mit verschiedenen Temperaturen (500°C - 700°C) und f_{O_2} -Bedingungen (IW-, WM-, FMQ-, NNO-, HM-Puffer) durchgeführt. Zusätzlich ist mit verschiedenen Zusammensetzungen der eisenhaltigen Ausgangssubstanz (Fayalit $\text{Fe+Fe}_2\text{O}_3$, oder FeCl_2) und mit Impfkernen (synthetischen Turmaline) gearbeitet worden.

Die Erfahrungen aus diesem System wurden genutzt, um dann erfolgreich Synthesen in den Systemen $\text{FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-O}_2$ und $\text{Na}_2\text{O-FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-O}_2$ durchzuführen.

Die experimentellen Ergebnisse der Hydrothermalsynthesen (Phasenanalyse, phänomenologische Beobachtungen) sind in der Tabelle im Anhang II aufgeführt. Die nächsten Abschnitte geben eine kurze Übersicht der Ergebnisse.

Auf der Zusammensetzung des Foitits mit $2 \text{ FeO} \cdot 3.5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.5 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ SiO}_2$ bilden sich stets als Hauptphasen Foitit, Al-Borat ($\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$), Hercynit (Magnetit bei höheren f_{O_2}) und Quarz. Zusätzlich muss von einem Bor-reichen Fluid ausgegangen werden, um den Phasenbestand erklären zu können (Abb. 5.1). Das erwünschte einphasige Reaktionsprodukt aus Turmalin konnte in den Gradientenversuchen nicht erreicht werden, es war jedoch möglich, die Menge an Al-Borat und Hercynit zu reduzieren. Der ausschlaggebende Parameter dafür ist das $\text{H}_2\text{O/Feststoff}$ -Verhältnis im Edukt. Je mehr Wasser vorhanden ist, um so größer der Umsatz zu Turmalin und das Reaktionsprodukt enthält dann weniger Spinell und Al-Borat. Weder Temperaturerhöhung noch längere Versuchszeiten beeinflussen signifikant die Verhält-

nisse der Phasenmengen. Es wird schon nach 10 Tagen (in einigen Versuchen sogar nach 7 Tagen) kein weiterer Umsatz beobachtet (vgl. HT12B mit HT23B und HT13B; vgl. HT10B mit HT28B).

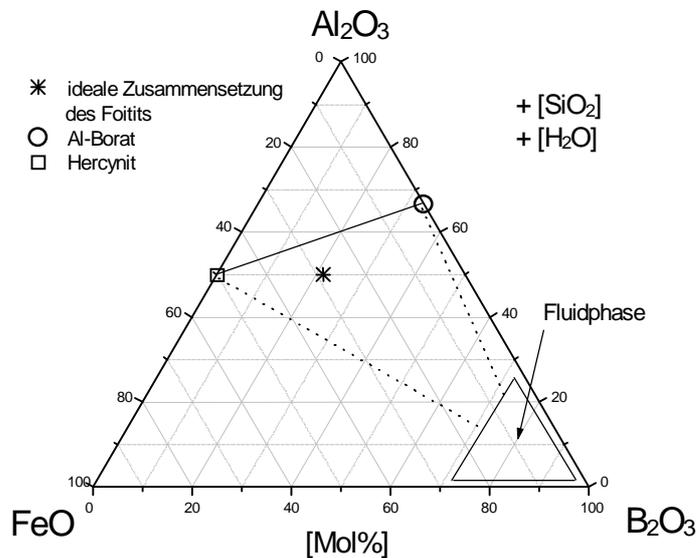


Abb. 5.1: Das Dreiecksdiagramm FeO-Al₂O₃-SiO₂ projiziert auf der H₂O- und SiO₂-freien Basis. Es sind die Phasenverhältnisse bei der Foitit-Synthese dargestellt. Die unbekannte Zusammensetzung des Bor-reichen Fluids (Von Goerne und Mitarbeiter, 1999b) ist als Feld dargestellt.

Es wurde geprüft, ob die Bildung von Spinellen und Al-Borat in den Gradientenversuchen auf Reaktionen im Versuchsbeginn beruhen. Dazu wurden zwei verschiedene Experimente durchgeführt:

- (1) Der Mix B (Fayalit + γ -Al₂O₃ + H₃BO₃) und Quarz wurden homogenisiert, in eine ungeteilte Kapsel eingefüllt und den Synthesebedingungen T = 700 °C, P = 200 MPa und NNO-Puffer ausgesetzt (HT1D). Hier entsteht nur Turmalin + Quarz.
- (2) Nur der Mix B wurde den Synthesebedingungen ausgesetzt (also ohne Quarz in der 2. Kammer). Es entstand in diesem Versuch nur Al-Borat, Hercynit und sehr wenig Quarz (durch Fe₂SiO₄ im Edukt).

Angewandt auf die Reaktionen, die bei den Turmalin-Synthesen ablaufen, heißt dieses: bevor sich der Quarz im Fluid löst, entstehen in der ersten Kammer als erste Phasen Al-Borat, Hercynit und ein Fluid mit mobilen Elementen. Sobald dann der Quarz gelöst ist, bildet sich Foitit, vor allem zwischen den beiden Kammern, da dort der Quarz in Lösung geht. Weiterer Turmalin bildet sich unter Auflösung der zuerst entstandenen Phasen. Hinweise auf diesen Mechanismus gibt die Verteilung der Phasen in den Kapseln nach dem Versuch:

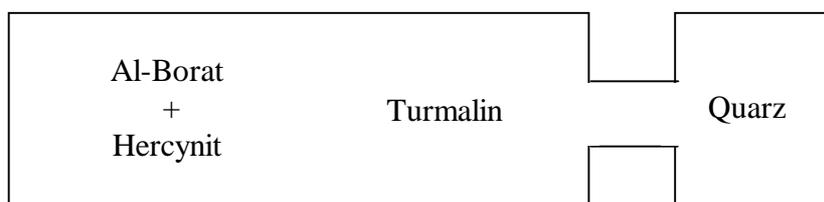


Abb.5.2: Verteilung der Hauptphasen in der Kapsel nach dem Versuch

Dieser Mechanismus erklärt auch, warum das H₂O/Feststoff-Verhältnis ausschlaggebend für den Umsatz an Foitit ist: Je mehr Wasser in der Kapsel vorhanden ist, umso mehr SiO₂ kann in die erste Kammer zur Turmalinbildung transportiert werden.

Weiterhin ist zu schließen, dass die relative Menge an Foitit im Reaktionsprodukt nichts über seine Stabilitätsverhältnisse aussagt. Wie der Versuch HT1D zeigt, scheint der Foitit die stabile Phase auf seiner Ausgangszusammensetzung zu sein. Die Bildung von Al-Borat und Hercynit ist auf kinetische Probleme zurückzuführen. Dieses ändert sich auch nicht, wenn andere Ausgangssubstanzen für das Eisen benutzt werden (Reaktionsreihen A-C).

Ein weiteres Ziel der Synthesen war ausreichend große Turmalinkristalle zu erhalten. Ohne räumliche Trennung von Quarz enthält das Reaktionsprodukt zwar viel Turmalin (s. HT1D), aber die Kristallgrößen sind submikroskopisch (~1µm). Bei ungeimpften Versuchen, aber mit separiertem Quarz, werden Kristallgrößen bis zu 30 µm Länge erzielt (s.HT1A, HT1B). Erst wenn Impfkern hinzugegeben werden, entstehen in den Reaktionsprodukten idiomorphe, farblich homogene, glasklare, prismatische Kristalle mit Längen bis zu 150 µm und Breiten bis zu 40 µm (HT3A, HT4B im Anhang II; Abb. 5.3)

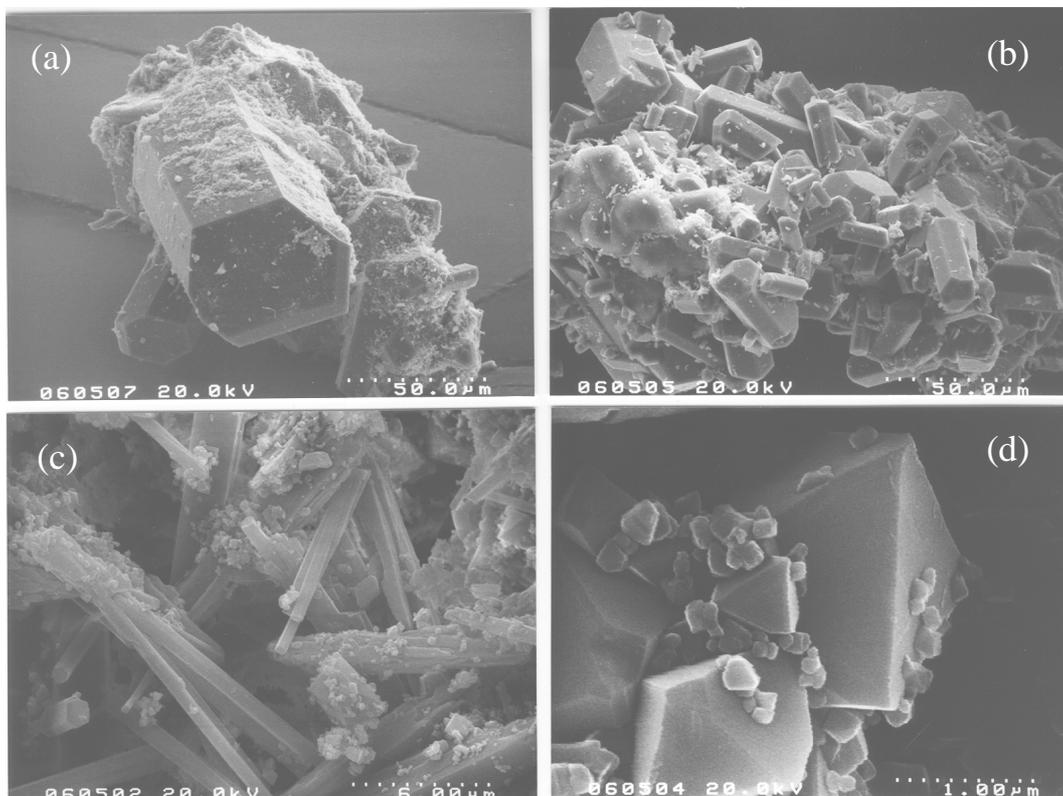


Abb. 5.3: REM-Aufnahmen (HT24B) von synthetischen Turmalinen (a und b), vom Aluminium-Borat (c) und vom Hercynit (d). Die Kristallitgrößen vom Hercynit liegen im nm-Bereich, nur vereinzelt konnten Oktaeder von ca. 1 µm entdeckt werden.

Folgende Parameter fördern zusätzlich das Wachstum von großen Turmalinkristallen bei der Gradienten-Methode:

- Mit höheren Temperaturen nimmt auch die Kristallitgröße des Turmalins erheblich zu. Ab 750 °C ist man jedoch nicht im Stabilitätsbereich des Turmalins. Ein Problem ist dann auch, dass die Kapazität von reduzierend wirkenden Puffern (IW,WM) bei hohen Temperaturen nur auf max. 7 Tage beschränkt ist.
- Die Anwesenheit von Cl-Ionen (s. HT1C-HT3C) fördert das Kristallwachstum von Turmalinen, im Versuch HT1C bildeten sich ohne Zugabe von Impfkernen große (bis 100µm) Turmalinkristalle. Das Benutzen von Chloridphasen als Ausgangsmaterial wirkt sich jedoch nachteilig aus, da die Innenkapsel (Ag₇₀Pd₃₀) von den Cl-Ionen angegriffen wird und diese nach dem Versuch porös ist. Ein geschlossenes System ist somit nicht mehr gewährleistet. Auch dünnes Gold (0,1 mm) als Innenkapsel wurde von Cl-Ionen angegriffen, die Proben zeigten nach den Versuchen eine gelbe Farbe, die durch Goldpartikel verursacht wurden. Deshalb wurden diese Experimente nicht eingehender verfolgt.
- Bor-Überschüsse in der stöchiometrischen Ausgangszusammensetzung fördern auch das Kristallwachstum von Turmalinen. Bei T = 700 °C und einem Bor-Überschuss von 30% können Turmalinkristalle bis zu 1 mm Länge erzielt werden (pers. Mitt. S. Erdmann). Bei diesen Versuchen tritt jedoch häufig der Fall auf, dass große Turmaline mit vielen Einschlüssen von Spinell durchzogen sind.

Die Ergebnisse im Foitit-System konnten auch im Mischkristallsystem Foitit-Magnesiofoitit beobachtet werden. Schon bei 600 °C wurden große Turmalinkristalle (100x500 µm) gezüchtet. Auch hier entstehen als Nebenphasen Al-Borat, Quarz und Spinell, der mit der Ausgangszusammensetzung variiert. Zusätzlich tritt in diesem System eine unbekannt Phase *u1* auf, die zwei starke Reflexe bei $d_{11} = 22.1 \text{ \AA}$ und $d_{12} = 1.50 \text{ \AA}$ zeigt und einer Montmorillonit ähnlichen Phase zugeordnet werden könnte. Bei tiefen Temperaturen (500 °C) entstehen in diesem System zusätzlich zu den genannten Phasen bei 600 °C Klinochlor und Korund. Die Turmalinkristalle sind jedoch bei 500 °C unzureichend groß, um eine adäquate Charakterisierung an ihnen durchzuführen. Die Mengen an Nebenphasen nehmen ab, wenn wie im Fe-System ein großes Wasser/Feststoff-Verhältnis gewählt wird.

Auffällig im alkalifreien Fe, Mg-System ist, dass bei hohen f_{O_2} -Bedingungen (HM) nur im Mg-reichen System vereinzelt Turmalin auftritt²; eine mögliche Begründung wird im Kapitel 6.1 gegeben.

Auch im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ (Schörl-Drawit) sind große Turmalin-Kristalle mit Hilfe der Gradienten-Methode synthetisiert worden. Vorwiegend treten diese nur bei höheren f_{O_2} -Bedingungen (NNO, HM) auf. Bei reduzierten Bedingungen (IW) konnte im eisenreichen System Turmalin nur in geringen Mengen und geringer Kristallgröße synthetisiert werden. Die Ursache dafür ist in der Wahl der Ausgangszusammensetzung zu suchen. Es scheint, dass die Menge an Fe^{2+} im Turmalin auf 2 Atome pro Formeleinheit (apfu) begrenzt ist. Dieses zeigen sowohl die Mikrosondenanalysen der synthetischen Turmaline dieser Arbeit (s. Kap. 6.1) als auch die chemische Zusammensetzungen natürlicher Turmaline (Dyar und Mitarbeiter, 1998). Auffallend ist auch, dass synthetische Drawite (Ausgangszusammensetzung Mg_3Al_6) immer Mg-Gehalte kleiner 2.2 apfu aufweisen (Von Goerne und Mitarbeiter, 1999b). Die Bildung eines Turmalins basierend auf der idealen kristallchemischen Formel der Drawit-Schörl-Serie mit $\text{Na}(\text{Fe}^{2+}_{1-x}\text{Mg}_x)_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$ ist folglich nicht begünstigt. Wurde eine Ausgangszusammensetzung mit Fe gleich 2 apfu (Versuch HT7A; $\text{Na}[\text{Fe}^{2+}_2\text{Al}]\text{Al}_6[\dots]$) gewählt, konnten bei reduzierenden Bedingungen (IW) problemlos ausreichend große Turmalinkristalle gezüchtet werden.

Neben dem Turmalin ist im System Schörl-Drawit auch Spinell eine Hauptphase. In einigen Experimenten tritt auch etwas Albit, Sinhalit und Al-Borat auf. Dass das Al-Borat nicht mehr so dominant wie im alkalifreien System entsteht, ist darauf zurückzuführen, dass im Na-System das Verhältnis $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x):\text{Al} = 1:2$ genau der Spinell-Zusammensetzung entspricht und sich nur dieser leicht in der anfänglichen Reaktionsphase bildet (vgl. Mechanismus bei Gradienten-Versuchen). Es müssten sich folglich im alkalifreien System Bor und Natrium im Fluid anreichern (siehe dazu Versuch HT1K, wo nur Spinell entstanden ist). Es traten auch Phasen auf, die nicht identifiziert werden konnten. Die unbekannte Phase $u2$ zeigt im Röntgendiffraktogramm zwei starke Reflexe bei $d_{21} = 9.7 \text{ \AA}$ und $d_{22} = 3.20 \text{ \AA}$, und könnte einer Preiswerkit ähnlichen Phase zugeordnet werden. Die Phase $u3$ ist durch einen starken Reflex bei $d_{31} = 12.3 \text{ \AA}$ gekennzeichnet.

² Bei einigen Experimenten im eisenreichen System tritt auch Turmalin beim HM-Puffer auf. Es ist jedoch nicht sicher, ob dieser bei oxidierenden Bedingungen entstanden ist, weil sich der HM-Puffer schnell verbraucht.

Um kristallchemische Ergebnisse bzw. Schlussfolgerungen zu den vorangegangenen Systemen zu bestätigen, wurden die Versuchsreihen P und U durchgeführt:

Um mehr Aufschluss zur Interpretation der Fe-Spektren (VIS, Mössbauer) an Foititen zu gewinnen (Einfluss des Al), wurde in der Synthese-Reihe P versucht, Turmaline mit der chemischen Zusammensetzung $\square[(\text{Fe}^{2+}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{Al}_7][\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_{4-2x}]$ zu synthetisieren. In diesen Experimenten (HT2P, HT3P) entstanden jedoch für analytische Untersuchungen zu kleine Turmalinkristalle. Dennoch ist zu vermuten, dass ihre chemische Zusammensetzung so eisenreich ist wie bei den Foititen ($\sim\text{Fe}_2\text{Al}$ apfu) und keine hohen Al-Überschüsse zu erwarten sind. Hinweise darauf geben die Mikrosondenanalyse von HT1P (Anhang III) und die entstandenen Mengen an Korund in diesen Versuchen.

Mittels Strukturanalyse am Magnesiofoitit (Kap. 6.2.2) wurde festgestellt, dass Mg in kleinen Mengen auch die X-Position im Turmalin besetzen kann. In der Versuchsreihe U sollte deshalb geprüft werden, ob ein Endglied $\text{Mg}(\text{Mg}_3)\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3\text{O}]$ existiert. Wie bei Werding & Schreyer (1984) blieben die Versuche jedoch erfolglos, woraus zu schließen ist, dass Mg die X-Position nur in geringen Mengen und nicht vollständig besetzen kann.

6 CHARAKTERISIERUNG DER SYNTHETISCHEN TURMALINE

6.1 Chemische Charakterisierung (Mikrosonde)

Die chemische Zusammensetzung der synthetischen Turmaline wurde mit der Mikrosondenanalytik (EMS) an Kristallen mit Mindestgrößen von 40x100 µm bestimmt. Wenn genügend Pulver einer Probe vorhanden war, wurden auch Mössbauer-Spektren (MS) zur Ermittlung des $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ -Verhältnisses gemessen (s. Tabelle im Anhang VII). Ansonsten wurde über den Ladungsausgleich das $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ -Verhältnis berechnet. Die Messtechnik und die Normierungen der Daten sind im Kap. 4.2 dargelegt. Die gemittelten kristallchemischen Formeln ausgewählter synthetischer Turmalin sind in Tab. 6.1.1 am Ende dieses Kapitels aufgeführt.

Viele synthetisierten Turmaline zeigen einen axialen chemisch zonierten Aufbau, der die Synthese-Methode des chemischen Gradienten widerspiegelt. An einem Ende des Kristalls zeigt sich ein Al-reicher und Si-armer Turmalin, den Von Goerne und Mitarbeiter (1999) als „Proto-Turmalin“ bezeichnen; dieser entsteht in der Anfangsphase der Synthese, wo SiO_2 noch nicht gesättigt im Fluid gelöst ist. Hinweis darauf geben die „Turmalinsonnen“, deren Berührungspunkt aus einem Proto-Turmalin besteht. Fließend folgt diesem Teil des Kristalls der Turmalin, der annähernd der Ausgangszusammensetzung entspricht. Neben dem Proto-Turmalin sind keine weiteren Zonen (Kern, Rand) an den Kristallen vorhanden.

Trotz des vorgegebenen Chemismus treten in den Foititen mehrere Substitutionen auf. In Abb. 6.1.1 sind die Fe/Al-Verhältnisse zweier Foitite dargestellt, die bei verschiedenen f_{O_2} -Bedingungen synthetisiert wurden. Sie zeigt eine typische Streuung in den Fe/Al-Verhältnis-

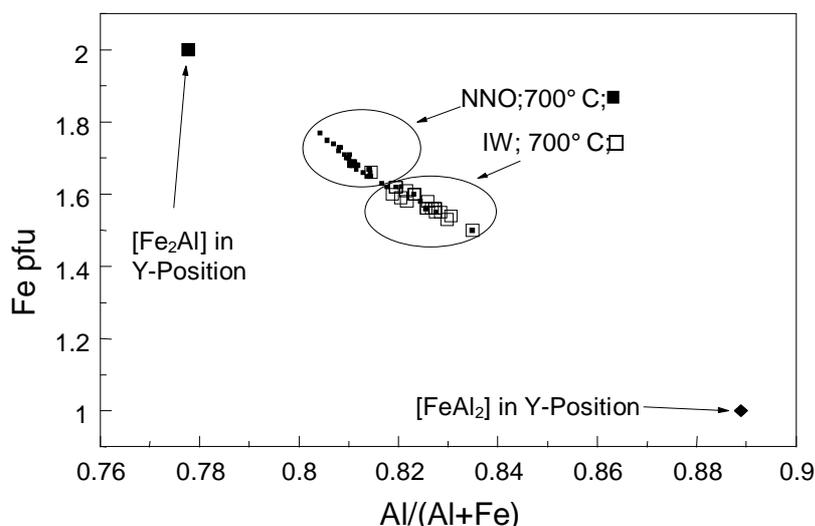


Abb.6.1.1:

Das Fe/Al-Verhältnis von zwei Foitit-Kristallen, die bei verschiedenen f_{O_2} -Bedingungen synthetisiert wurden: es wurde Fe apfu gegen den Al-Molenbruch aufgetragen. Ein Rechteck-Symbol steht für einen EMS-Punkt des Kristalls. Man beachte die größere Streuung in der Zusammensetzung des höheroxidierten Foitits (NNO).

sen der synthetischen Turmaline; diese tritt immer deutlich bei den höher oxidierten Turmalinen auf (vgl. Plots im Anhang III)³.

Die chemischen Zusammensetzungen der synthetischen Foitite sind gegenüber der Ausgangszusammensetzung Al-reicher und Fe-ärmer (vgl. Abb. 6.1.1 und Tabelle im Anhang III). Das Mössbauer-Spektrum des IW-gepufferten Foitits (HT10B im Anhang VII) zeigt kaum Fe³⁺-Gehalte. Der positive Ladungsüberschuss durch Al-Überschuss wird folglich durch ein Protonen-Defizit $\text{Al}(\text{Fe}^{2+}\text{H}^+)_{-1}$ ausgeglichen⁴. Aus den MS der NNO-gepufferten Foitite (s. HT7B, HT38B, HT5I) sind Gehalte an Fe³⁺ ermittelt worden, die höher als beim IW-gepufferten Foitit liegen. Neben $\text{Al}(\text{Fe}^{2+}\text{H}^+)_{-1}$ erfolgte hier zusätzlich eine Substitution von Al durch Fe³⁺ ($\text{Fe}^{3+}\text{Al}_1$), welche zu einer Annäherung an die Ausgangszusammensetzung führt. Bei allen Foititen tritt zusätzlich eine Tschermak-Substitution mit $^{[4]}\text{Al}^{[6]}\text{Al}^{[6]}\text{Fe}^{2+[4]}\text{Si}_{-1}$ auf.

Auch im Fe-Mg-System liegen die chemischen Zusammensetzungen der Turmaline nicht auf der der Ausgangszusammensetzungen (vgl. Tab. 6.1.1). Die Turmaline zeigen einen bevorzugten Einbau von Mg gegenüber Fe. Weiterhin sind sie zwar Al-reich, jedoch ist das Protonen-Defizit $^{\text{Y}}\text{Al}(\text{Y}\text{M}^{2+}\text{H}^+)_{-1}$ (M = Fe, Mg) geringer als bei den Experimenten, die bei 700°C im Fe-Al-System durchgeführt wurden. Der Ladungsausgleich erfolgt in den 600°C Versuchen durch den Einbau von Al auf der T-Position (Tschermak-Substitution). In diesem System zeigt sich bezüglich des Einflusses der Sauerstoff-Fugazität das gleiche Phänomen wie im Fe-Al-System: die Turmaline werden mit höheren f_{O_2} eisenreicher, was auf die $\text{Fe}^{3+}\text{Al}_1$ -Substitution zurückzuführen ist. Das $\text{Mg}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ -Verhältnis ändert sich kaum: mit größerem Einbau von Fe nimmt auch der Mg-Gehalt zu, der Al-Gehalt nimmt ab.

Bei vielen Fe, Mg-Foititen konnten die Fe³⁺-Gehalte mit der MS nicht ermittelt werden, da die notwendigen Mengen an Fe aufgrund der MgFe^{2+}_{-1} -Substitution unzureichend waren. Deshalb wurde deren chemische Zusammensetzung basierend auf 15 Kationen für Mg+Fe+Si+Al und unter der Voraussetzung von OH = 4 apfu berechnet. Wenn das so berechnete Fe³⁺/Fe_{tot}-Verhältnis gegen das Mg/(Mg+Fe²⁺)-Verhältnis aufgetragen wird, zeigt sich das bemerkenswerte Ergebnis, dass mit größeren Mg-Mengen auch sehr viel mehr Fe³⁺ eingebaut wird (Abb. 6.1.2). Diese Abhängigkeit kann mit einer exponentiellen Kurve angepasst werden.

³ Im Vergleich zu natürlichen Turmalinen ist diese Streuung gering, so dass die synthetischen Turmaline als relativ homogen angesehen werden können.

⁴ Ein Einbau von Bor auf den Tetraederplatz mit $^{\text{T}}\text{B}^{\text{Y}}\text{Al}(\text{T}\text{Si}^{\text{Y}}\text{Fe}^{2+})_{-1}$ kommt zwar auch als Mechanismus in Betracht. Aufgrund der Strukturanalyse dieser Foitite (s. Kapitel 6.2.2) kann diese Möglichkeit weitgehend ausgeschlossen werden.

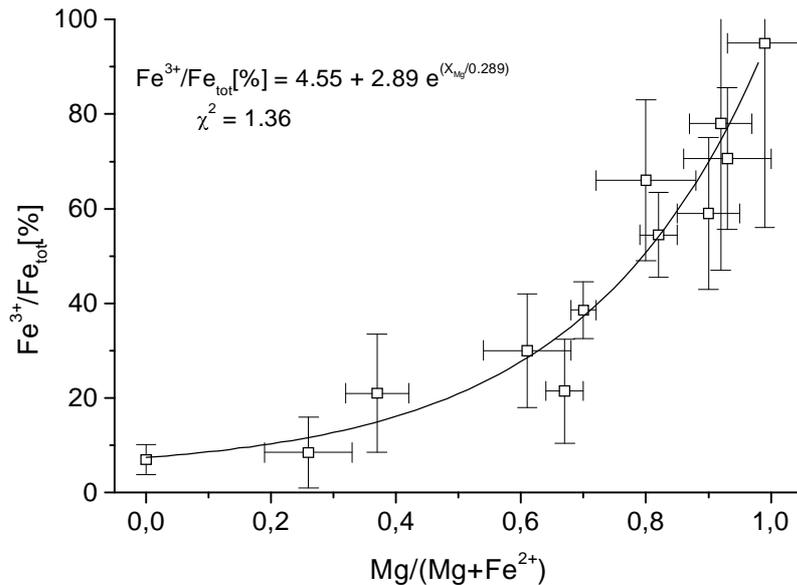


Abb. 6.1.2:
 Das $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ -Verhältnis (berechnet aus den EMS-Daten) aufgetragen gegenüber dem Mg/Fe-Verhältnis einiger Fe, Mg-Foittit-Mischkristalle, die bei 600°C in Gegenwart des NNO-Puffer synthetisiert wurden (Erklärung siehe Text).

Um den postulierten exponentiellen Verlauf zu prüfen, mussten zuverlässige Fe^{3+} -Gehalte aus den Mössbauer-Spektren (MS) ermittelt werden. Bei einigen Synthesen im Mg-reichen System wurden deshalb die Ausgangsmischungen mit dem Mössbauer-aktiven Isotop Fe^{57} angereichert. Die Fe^{3+} -Gehalte aus den MS bestätigen jedoch nicht den Verlauf aus Abb. 6.1.2: im Mg-reichen Teil des Systems steigen die Fe^{3+} -Gehalte nicht exponentiell, sondern eher linear an (Abb. 6.1.3).

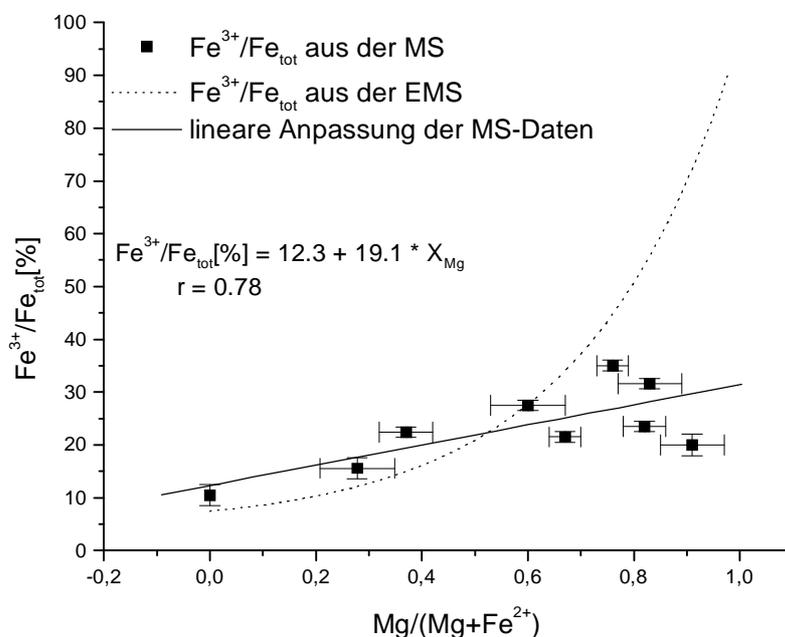


Abb. 6.1.3:
 Das $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ -Verhältnis (aus der MS) aufgetragen gegenüber dem Mg/Fe-Verhältnis einiger Fe, Mg-Foittit-Mischkristalle. Im Mg-reichen System fallen die Werte geringer aus als bei den EMS-Analysen. Dieses kann durch eine Besetzung von Mg auf X erklärt werden (s. Text).

Da die aus den MS ermittelten Fe^{3+} -Gehalte geringer gegenüber denen der EMS-Normierung ausgefallen sind, entsteht in den kristallchemischen Formeln ein Unterschuss an positiven Ladungen. Eine Normierung der EMS-Daten auf 15 Kationen ist somit nicht mehr sinnvoll. Die nächstliegende Variante ist, die Normierung auf der Basis von 31 Sauerstoffatomen pro For-

meinheit durchzuführen, wobei 3 Bor apfu und 4 OH apfu angenommen werden müssen (vgl. Tab. 6.1.1). Die resultierende Zahl der Kationen ist dann etwas größer als 15, so dass eine Besetzung der X-Position zu vermuten ist. Dass bei den Mg-reichen Foititen die X-Position durch Mg besetzt sein dürfte, ist aus der Strukturverfeinerung am Magnesiofoitit (Kap. 6.2.2) zu schließen.

Es gilt noch zu klären, warum mit größeren Mg-Werten auch die Fe^{3+} -Gehalte in den Foititen zunehmen. Es werden hier zwei Möglichkeiten diskutiert:

- a) Die Dimension der Y-Position im Turmalin ist durch den Tetraederring begrenzt (Foit, 1989), so dass die Größe der Kationen auf die Besetzung der Y-Position eine große Rolle spielen wird (vgl. Anhang I). Kationen mit relativ kleineren Ionenradien dürften bevorzugt die Y-Position besetzen, da sie in den darüber liegenden Tetraederring weniger Spannungen bewirken. Das erklärt wahrscheinlich, warum Mg (0.72 Å; Shannon, 1976) in den synthetischen Turmalinen bevorzugt gegenüber Fe^{2+} (0.78 Å) eingebaut wird. Weiterhin ist sicherlich auch die Ionenradien-Differenz zwischen zwei verschiedenen Kationen für die bevorzugte Besetzung der Y-Position ausschlaggebend, da Kationen mit geringen Größenunterschieden auch weniger Spannungen auf der Y-Position erzeugen. Der Einbau von Fe^{3+} (0.645 Å) müsste gegenüber dem Einbau von Al (0.535 Å) in Gegenwart von Mg somit begünstigt sein. Aufgrund dieser Betrachtungen ist auch zu schließen, dass ein Turmalin mit der chemischen Zusammensetzung $\square(\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+})\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$ sehr stabil sein müsste. Ein Hinweis darauf geben die Experimente im Mg-reichen System (Versuchsreihe H), wo nur beim hochoxydierten HM-Puffer große Turmalinkristalle entstanden sind.
- b) Es soll hier von dem dem stark vereinfachten Fall ausgegangen werden, dass eine begrenzte Menge an Fe^{3+} in den Foititen eingebaut wird. Da in der Versuchserie die gesamte Menge an Fe aufgrund des vorgegebenen Chemismus abnimmt, verringert sich ausgehend von konstanten Fe^{3+} -Gehalten die Menge an Fe^{2+} . Das resultierende $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ -Verhältnis nimmt innerhalb dieser Reihe entsprechend zu.

Die chemischen Zusammensetzungen der Fe, Mg-Schörle (NNO) zeigen die gleichen Substitutionen und Phänomene wie in den oben besprochenen Systemen (vgl. Tab. 6.1.1; Anhang III). Auch hier erfolgt ein bevorzugter Einbau von Mg und Al gegenüber Fe. Bei oxidierenden Bedingungen (HM) nehmen auch die Fe-Gehalte zu (Substitution $\text{Fe}^{3+}\text{Al}_1$). Die X-Position ist nicht vollständig mit Na besetzt und weist Leerstellen auf, obwohl in der Ausgangszusammensetzung mit vierfachen Überschüssen an Na gearbeitet wurde. Da die Synthesen nicht so erfolgreich waren, können sie nicht detailliert wie die Fe, Mg-Foitite diskutiert werden.

PROBE	ANALYTIK	KRISTALLCHEMISCHE FORMEL
Ausgangszusammensetzung $\square(\text{Fe}_2\text{Al}_7)[\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$		
HT10B	EMS+MS	$\square(\text{Fe}^{2+}_{1.54}\text{Fe}^{3+}_{0.06}\text{Al}_{7.40})[\text{Si}_{5.90}\text{Al}_{0.10}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_{3.64}\text{O}_{0.36}]$
HT7B	EMS+MS	$\square(\text{Fe}^{2+}_{1.59}\text{Fe}^{3+}_{0.14}\text{Al}_{7.27})[\text{Si}_{5.67}\text{Al}_{0.33}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_{3.92}\text{O}_{0.08}]$
HT38B	EMS+MS	$\square(\text{Fe}^{2+}_{1.50}\text{Fe}^{3+}_{0.20}\text{Al}_{7.30})[\text{Si}_{5.83}\text{Al}_{0.17}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_{3.67}\text{O}_{0.33}]$
Ausgangszusammensetzung $\square(\text{Fe}_3\text{Al}_6)[\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$		
HT5I	EMS+MS	$\square(\text{Fe}^{2+}_{1.54}\text{Fe}^{3+}_{0.47}\text{Al}_{6.99})[\text{Si}_{5.80}\text{Al}_{0.20}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_{3.74}\text{O}_{0.26}]$
Ausgangszusammensetzung $\square(\text{Fe}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Al}_7)[\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$		
HT3C	EMS+MS	$\square(\text{Fe}^{2+}_{1.22}\text{Fe}^{3+}_{0.22}\text{Mg}_{0.47}\text{Al}_{7.09})[\text{Si}_{5.79}\text{Al}_{0.21}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_{3.90}\text{O}_{0.10}]$
HT5E	EMS+MS	$\square(\text{Fe}^{2+}_{1.14}\text{Fe}^{3+}_{0.33}\text{Mg}_{0.68}\text{Al}_{6.85})[\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_{3.97}\text{O}_{0.03}]$
Ausgangszusammensetzung $\square(\text{Fe}_{1.2}\text{Mg}_{0.8}\text{Al}_7)[\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$		
HT6F	EMS+MS	$\square(\text{Fe}^{2+}_{0.63}\text{Fe}^{3+}_{0.17}\text{Mg}_{1.28}\text{Al}_{6.92})[\text{Si}_{5.91}\text{Al}_{0.09}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$
HT8F	EMS	$\square(\text{Fe}^{2+}_{0.70}\text{Fe}^{3+}_{0.30}\text{Mg}_{1.10}\text{Al}_{6.90})[\text{Si}_{5.80}\text{Al}_{0.20}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$
	EMS+MS	$(\square_{0.99}\text{Mg}_{0.01})(\text{Fe}^{2+}_{0.72}\text{Fe}^{3+}_{0.28}\text{Mg}_{1.09}\text{Al}_{6.91})[\text{Si}_{5.80}\text{Al}_{0.20}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$
Ausgangszusammensetzung $\square(\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{1.2}\text{Al}_7)[\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$		
HT7G	EMS	$\square(\text{Fe}^{2+}_{0.33}\text{Fe}^{3+}_{0.4}\text{Mg}_{1.5}\text{Al}_{6.78})[\text{Si}_{5.82}\text{Al}_{0.18}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$
	EMS+MS	$(\square_{0.96}\text{Mg}_{0.04})(\text{Fe}^{2+}_{0.47}\text{Fe}^{3+}_{0.26}\text{Mg}_{1.46}\text{Al}_{6.82})[\text{Si}_{5.84}\text{Al}_{0.16}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$
Ausgangszusammensetzung $\square(\text{Fe}_{0.4}\text{Mg}_{1.6}\text{Al}_7)[\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$		
HT7H	EMS	$\square(\text{Fe}^{2+}_{0.19}\text{Fe}^{3+}_{0.28}\text{Mg}_{1.66}\text{Al}_{6.87})[\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$
	EMS+MS	$(\square_{0.95}\text{Mg}_{0.05})(\text{Fe}^{2+}_{0.36}\text{Fe}^{3+}_{0.11}\text{Mg}_{1.61}\text{Al}_{6.92})[\text{Si}_{5.87}\text{Al}_{0.13}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$
HT8H	EMS	$\square(\text{Fe}^{2+}_{0.13}\text{Fe}^{3+}_{0.31}\text{Mg}_{1.68}\text{Al}_{6.87})[\text{Si}_{5.82}\text{Al}_{0.18}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$
	EMS+MS	$(\square_{0.94}\text{Mg}_{0.06})(\text{Fe}^{2+}_{0.34}\text{Fe}^{3+}_{0.11}\text{Mg}_{1.63}\text{Al}_{6.92})[\text{Si}_{5.84}\text{Al}_{0.16}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$
Ausgangszusammensetzung $\square(\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{1.8}\text{Al}_7)[\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$		
HT1H2	EMS	$\square(\text{Fe}^{2+}_{0.01}\text{Fe}^{3+}_{0.23}\text{Mg}_{1.87}\text{Al}_{6.89})[\text{Si}_{5.88}\text{Al}_{0.12}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$
	EMS+MS	$(\square_{0.94}\text{Mg}_{0.06})(\text{Fe}^{2+}_{0.21}\text{Fe}^{3+}_{0.03}\text{Mg}_{1.81}\text{Al}_{6.94})[\text{Si}_{5.90}\text{Al}_{0.10}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$
Ausgangszusammensetzung $\square(\text{Fe}_{1.8}\text{Mg}_{1.2}\text{Al}_6)[\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$		
HT4L	EMS	$\square(\text{Fe}^{2+}_{0.25}\text{Fe}^{3+}_{0.87}\text{Mg}_{1.42}\text{Al}_{6.46})[\text{Si}_{5.67}\text{Al}_{0.33}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$
	EMS+MS	$(\square_{0.85}\text{Mg}_{0.15})(\text{Fe}^{2+}_{0.76}\text{Fe}^{3+}_{0.38}\text{Mg}_{1.28}\text{Al}_{6.59})[\text{Si}_{5.73}\text{Al}_{0.27}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$
Ausgangszusammensetzung $\text{NaFe}_3\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$		
HT2I	EMS+MS	$(\text{Na}_{0.86}\square_{0.14})(\text{Fe}^{2+}_{1.89}\text{Fe}^{3+}_{0.74}\text{Al}_{6.37})[\text{Si}_{5.74}\text{Al}_{0.26}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_{3.3}\text{O}_{0.7}]$
Ausgangszusammensetzung $\text{Na}(\text{Fe}_{2.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Al}_6)[\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$		
HT2K	EMS+MS	$(\text{Na}_{0.86}\square_{0.14})(\text{Fe}^{2+}_{1.09}\text{Fe}^{3+}_{0.45}\text{Mg}_{0.99}\text{Al}_{6.47})[\text{Si}_{5.46}\text{Al}_{0.54}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_{3.76}\text{O}_{0.24}]$
HT3K	EMS	$(\text{Na}_{1.0}\square_{0.0})(\text{Fe}^{2+}_{1.24}\text{Fe}^{3+}_{0.68}\text{Mg}_{1.09}\text{Al}_{6.37})[\text{Si}_{5.32}\text{Al}_{0.68}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$
Ausgangszusammensetzung $\text{Na}(\text{Fe}_{1.8}\text{Mg}_{1.2}\text{Al}_6)[\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$		
HT2L	EMS	$(\text{Na}_{0.76}\square_{0.14})(\text{Fe}^{2+}_{0.62}\text{Fe}^{3+}_{0.74}\text{Mg}_{1.73}\text{Al}_{5.92})[\text{Si}_{5.59}\text{Al}_{0.41}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$
	EMS+MS	$(\text{Na}_{0.76}\text{Mg}_{0.10}\square_{0.14})(\text{Fe}^{2+}_{0.96}\text{Fe}^{3+}_{0.41}\text{Mg}_{1.73}\text{Al}_{6.00})[\text{Si}_{5.63}\text{Al}_{0.37}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$

Tab. 6.1.1: Die gemittelten kristallchemischen Formeln ausgewählter synthetischer Turmaline. Vergleichend sind auch die Ausgangszusammensetzungen der Synthesen aufgeführt. Die Normierung der Mikrosondenanalysen (EMS) basiert auf $\text{Mg}+\text{Fe}+\text{Al}+\text{Si} = 15$ Kationen. Die Fe^{3+} -Gehalte wurden (wenn möglich) den Mößbauerspektren (MS) entnommen, ansonsten wurde der Fe^{3+} -Gehalt über den Ladungsausgleich mit $\text{OH}^- = 4$ apfu berechnet. Außer HT10B (IW) und HT3K (HM) sind die alle hier aufgeführten Turmaline bei NNO-Bedingungen synthetisiert worden.

6.2 Röntgenographische Charakterisierung

6.2.1 Gitterkonstantenverfeinerung

Die strukturellen Parameter der Turmaline (Gitterkonstanten, mittlere Bindungslängen etc.) hängen stark von deren Chemismus ab (Epprecht, 1953). Bei bekanntem Chemismus eines Turmalins geben seine Gitterkonstanten Aufschluss über die Kationen-Besetzungen in der Kristallstruktur (Foit, 1989; Pieczka, 2000). Die Gitterkonstanten der synthetischen Turmaline dieser Arbeit (Abb. 6.2.1.1-3; Tabelle 6.2.1.1) ändern sich gravierend mit den auftretenden Substitutionen. Es zeigt sich, dass auf die Platzbesetzungen der Y- und Z-Position geschlossen werden kann, wie sie aus der Strukturanalyse ermittelt wurden (Kap. 6.2.2).

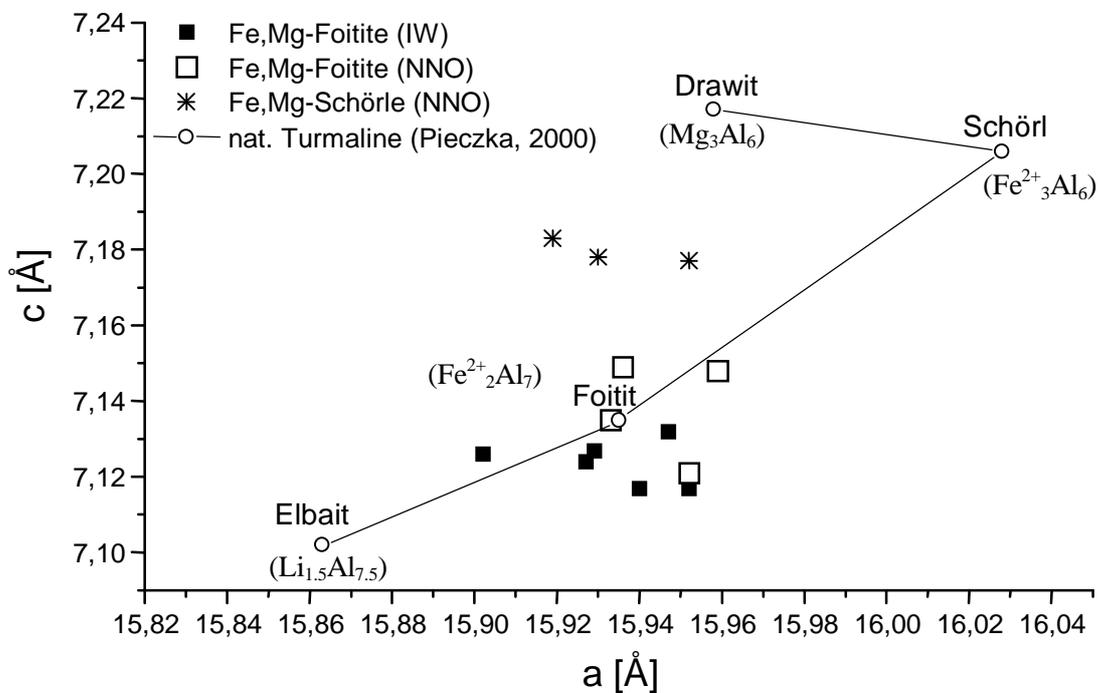


Abb. 6.2.1.1: Die Gitterkonstanten synthetischer Fe, Mg-Turmaline dieser Arbeit im Vergleich zu den Gitterkonstanten natürlicher Turmaline (Pieczka, 2000). In Klammern sind die idealen Zusammensetzungen auf den Oktaederpositionen angegeben.

Auf den ersten Blick streuen die Gitterkonstanten der synthetischen Fe, Mg-Turmaline zwischen denen von den Endgliedern Elbait-Schörl (Abb. 6.2.1.1). Dieses ist auf folgenden schlüssigen Zusammenhang zurückzuführen. Aufgrund ähnlicher Ionenradien (Shannon, 1976) von Li⁺ (0.76 Å), Fe²⁺ (0.78 Å) und Mg (0.72 Å) sind a_0 und c_0 bei chemischen Zusammensetzungen zwischen Elbait und Schörl überwiegend vom Al-Gehalt abhängig. Da das Li/Al-Verhältnis im Elbait etwas geringer als das (Mg, Fe)/Al-Verhältnis in den Mg, Fe-Turmalinen ist, sind a_0 und c_0 im Elbait auch kleiner. Die Besetzung der X-Position (Na oder □)

hat nur indirekte Auswirkungen auf die Gitterdimensionen der Turmaline (Foit, 1989; Pieczka, 2000).

Pieczka (2000) leitete aufgrund einer Studie an natürlichen Turmalinen hilfreiche Gleichungen ab, die den Zusammenhang zwischen Chemismus, mittlere Bindungslängen der Gitterplätze und Gitterkonstanten angeben. Demzufolge sind a_0 und c_0 proportional zu den mittleren Bindungslängen auf Y und Z mit:

$$a_0 \sim 1.7 \langle Y-O \rangle + 2.1 \langle Z-O \rangle \quad (\text{Gl. 6.2.1.1})$$

$$c_0 \sim 0.7 \langle Y-O \rangle + 3.4 \langle Z-O \rangle \quad (\text{Gl. 6.2.1.2})$$

Chemische Substitutionen auf Y wirken sich folglich stärker auf a_0 als auf c_0 aus. Substitutionen auf Z hingegen haben auf c_0 deutlich mehr Einfluss als auf a_0 ⁵.

In den Mischkristallen Foitit-Magnesiofoitit (IW-gepuffert, ohne Fe³⁺-Gegenwart) tritt nur die Substitution MgFe²⁺₋₁ auf. Mit steigenden Mg-Gehalten wird a_0 kleiner und c_0 größer (Abb. 6.2.1.2). Wenn MgFe²⁺₋₁ ausschließlich auf der Y-Position stattfinden würde, müssten a_0 und c_0 abnehmen (vgl. Gl. 6.2.1.1-2). Aus dem Anstieg in c_0 ist folglich zu schließen, dass auch auf der Z-Position eine Substitution stattfinden muss. Dieses stimmt gut mit der Strukturverfeinerung des Magnesiofoitits überein, aus der eine Besetzung von Mg auf Z ermittelt wurde (Kap. 6.2.2).

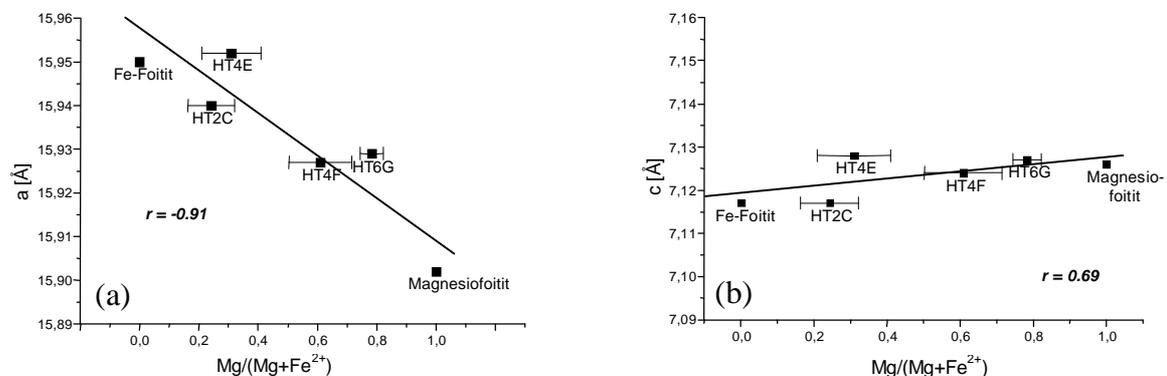


Abb. 6.2.1.2: (a) und (b) Die a_0 - und c_0 -Konstante von IW-gepufferten Fe, Mg-Foitite in Abhängigkeit des Fe, Mg-Verhältnisses. (r = Gütefaktor der Regression)

Bei den höher oxidierten Mg, Fe-Foititen (NNO-gepuffert) finden die Substitutionen MgFe²⁺₋₁ und Fe³⁺Al₁ statt (Tab. 6.2.1.1). Letztere Substitution führt dazu, dass sowohl a_0 als auch c_0 größer werden (Abb. 6.2.1.3 a, b), und offensichtlich den Effekt der Substitution MgFe²⁺₋₁ überdeckt⁶. Dass die Substitution Fe³⁺Al₁ gegenüber der MgFe²⁺₋₁ einen größeren Einfluss

⁵ Vgl. die Kristallstruktur: Oktaederketten von Z laufen parallel der c-Richtung.

⁶ Werden a_0 und c_0 gegen die Substitution MgFe²⁺₋₁ aufgetragen, ergeben sich keine sinnvollen Zusammenhänge.

auf die Gitterkonstanten hat, muss darauf zurückgeführt werden, dass die Differenz der Ionenradien zwischen Fe^{3+} und Al (0.11\AA) größer ist als im Fall von Mg und Fe^{2+} (0.06\AA). Diese Entwicklung der Gitterkonstanten mit dem Oxidationsgrad wird an zusammengehörigen Paaren in Abb. 6.2.1.3 a, b gezeigt.

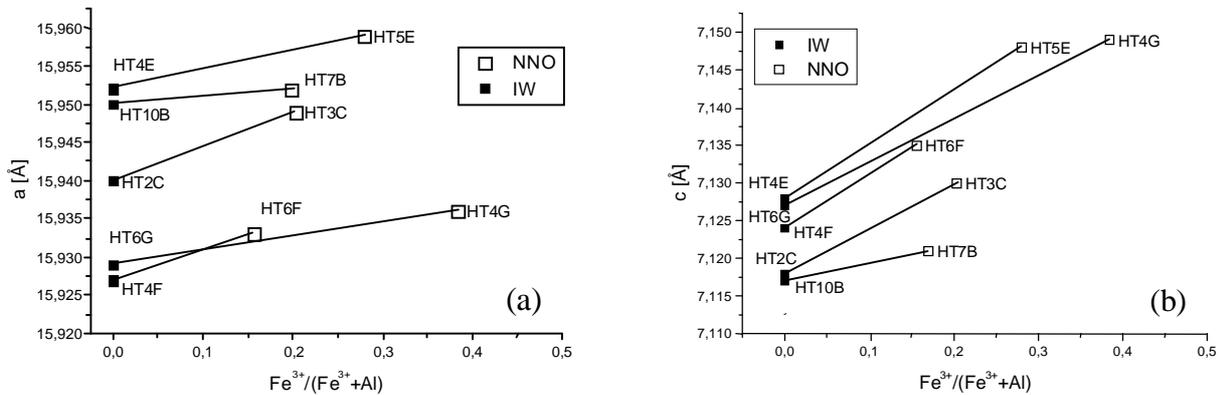


Abb. 6.2.1.3: (a) und (b) Die a_0 - und c_0 -Konstante von Fe, Mg-Foititen in Abhängigkeit von Fe^{3+}/Al -Verhältnis (die Entwicklung der Gitterkonstanten mit dem Oxidationsgrad wird an zusammengehörigen Paaren gezeigt). Beim Fe^{3+}/Al -Verhältnis wurde ist mit dem Al-Gehalt auf Y berechnet worden.

Bei quantitativer Betrachtung ändern sich a_0 und c_0 bei den Fe-reichen Foititen in gleichen Maße (HT10B-HT7B, HT2C-HT3C). Aus den Gl. 6.2.1.1 und 6.2.1.2 ist zu schließen, dass Fe^{3+} das Al auf der Y-Position substituiert. Dieses stimmt auch mit den Ergebnissen der Strukturverfeinerungen überein (Kap.6.2.2). Bei den Mg-reichen Foititen nimmt mit der Substitution $\text{Fe}^{3+}\text{Al}_1$ die Gitterkonstante c_0 gegenüber a_0 stärker zu. Folglich müssen zusätzliche Substitutionen auf der Z-Position vermutet werden. Wie bei den Fe^{3+} -armen Foititen (Abb. 6.2.1.2 a, b) kann auch hier eine Besetzung von Mg auf Z vorausgesetzt werden (auch Fe^{3+} auf Z möglich, vgl. Kap.6.3.3). Da die NNO-gepufferten Fe, Mg-Foitite im Vergleich zum IW-Analogen mehr Mg enthalten (vgl. Tab. 6.2.1.1), sind auch größere Mengen an Mg auf der Z-Position wahrscheinlich, was somit zu größeren c_0 -Konstanten führt.

Es treten in den Schörln (NNO) die Substitution MgFe^{2+}_{-1} und $\text{Fe}^{3+}\text{Al}_1$ auf (Tab. 6.2.1.1). Die erste Substitution verkleinert die a_0 -Konstante, die zweite Substitution müsste sowohl a_0 als auch c_0 vergrößern. Die c_0 -Konstante von Schörln (NNO) ist im Vergleich zu der von Foititen (NNO) erheblich größer, während die a_0 -Konstanten übereinstimmen. Würde die Substitution $\text{Fe}^{3+}\text{Al}_1$ in den Schörln nur auf Y auftreten, müsste sich ebenfalls die a_0 -Konstante um einen ähnlichen Betrag ändern (vgl. 6.2.1.1). Da dieses nicht der Fall ist, ist aus Gl. 6.2.1.2 zu schließen, dass die Substitution $\text{Fe}^{3+}\text{Al}_1$ bei diesen Proben nicht wie bei den Foititen nur auf Y, sondern auch auf der Z-Position stattfindet.

Probe	Chemische Zusammensetzung der Turmaline (EMS+MS)	a [Å]	c [Å]
HT10B (IW)	$\square(\text{Fe}^{2+}_{1.54}\text{Fe}^{3+}_{0.06}\text{Al}_{7.40})[\text{Si}_{5.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{18} (\text{BO}_3)_3 (\text{OH})_{3.64}\text{O}_{0.36}]$	15.952(2)	7.117(1)
HT7B (NNO)	$\square(\text{Fe}^{2+}_{1.47}\text{Fe}^{3+}_{0.26}\text{Al}_{7.27})[\text{Si}_{5.67}\text{Al}_{0.33}\text{O}_{18} (\text{BO}_3)_3 (\text{OH})_{3.8}\text{O}_{0.2}]$	15.952(2)	7.122(1)
HT2C (IW)	$\square(\text{Fe}^{2+}_{1.31}\text{Mg}_{0.42}\text{Al}_{7.27})[\text{Si}_{5.73}\text{Al}_{0.27}\text{O}_{18} (\text{BO}_3)_3 (\text{OH})_4]$	15.940(2)	7.117(1)
HT3C (NNO)	$\square(\text{Fe}^{2+}_{1.22}\text{Fe}^{3+}_{0.23}\text{Mg}_{0.47}\text{Al}_{7.08})[\text{Si}_{5.79}\text{Al}_{0.21}\text{O}_{18} (\text{BO}_3)_3 (\text{OH})_{3.9}\text{O}_{0.1}]$	15.949(2)	7.130(1)
HT4E (IW)	$\square(\text{Fe}^{2+}_{1.25}\text{Mg}_{0.56}\text{Al}_{7.19})[\text{Si}_{5.86}\text{Al}_{0.14}\text{O}_{18} (\text{BO}_3)_3 (\text{OH})_{3.95}\text{O}_{0.05}]$	15.947(2)	7.132(1)
HT5E (NNO)	$\square(\text{Fe}^{2+}_{1.14}\text{Fe}^{3+}_{0.33}\text{Mg}_{0.68}\text{Al}_{6.85})[\text{Si}_{5.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{18} (\text{BO}_3)_3 (\text{OH})_{3.97}\text{O}_{0.03}]$	15.959(2)	7.148(1)
HT4F (IW)	$\square(\text{Fe}^{2+}_{0.72}\text{Mg}_{1.12}\text{Al}_{7.16})[\text{Si}_{5.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{18} (\text{BO}_3)_3 (\text{OH})_{3.89}\text{O}_{0.11}]$	15.928(2)	7.124(1)
HT6F (NNO)	$\square(\text{Fe}^{2+}_{0.63}\text{Fe}^{3+}_{0.17}\text{Mg}_{1.28}\text{Al}_{6.92})[\text{Si}_{5.91}\text{Al}_{0.09}\text{O}_{18} (\text{BO}_3)_3 (\text{OH})_4]$	15.933(2)	7.135(1)
HT6G (IW)	$\square(\text{Fe}^{2+}_{0.40}\text{Mg}_{1.44}\text{Al}_{7.16})[\text{Si}_{5.94}\text{Al}_{0.06}\text{O}_{18} (\text{BO}_3)_3 (\text{OH})_{3.90}\text{O}_{0.10}]$	15.929(2)	7.127(1)
HT4G (NNO)	$\square(\text{Fe}^{2+}_{0.14}\text{Fe}^{3+}_{0.48}\text{Mg}_{1.61}\text{Al}_{6.77})[\text{Si}_{5.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_{18} (\text{BO}_3)_3 (\text{OH})_4]$	15.936(2)	7.149(1)
Magne- siofoitit	$\square(\text{Mg}_{1.86}\text{Al}_{7.14})[\text{Si}_6\text{O}_{18} (\text{BO}_3)_3 (\text{OH})_{3.86}\text{O}_{0.14}]$	15.902(2)	7.126(1)
HT2I (NNO)	$(\text{Na}_{0.86}\square_{0.14})(\text{Fe}^{2+}_{1.89}\text{Fe}^{3+}_{0.74}\text{Al}_{6.37})[\text{Si}_{5.74}\text{Al}_{0.26}\text{O}_{18} (\text{BO}_3)_3 (\text{OH})_{3.3}\text{O}_{0.7}]$	15.952(4)	7.177(2)
HT2K (NNO)	$(\text{Na}_{0.86}\square_{0.14})(\text{Fe}^{2+}_{1.09}\text{Fe}^{3+}_{0.45}\text{Mg}_{0.99}\text{Al}_{6.47})[\text{Si}_{5.46}\text{Al}_{0.54}\text{O}_{18} \dots (\text{OH})_{3.76}\text{O}_{0.41}]$	15.930(4)	7.178(3)
HT2L (NNO)	$(\text{Na}_{0.76}\text{Mg}_{0.10}\square_{0.14})(\text{Fe}^{2+}_{0.96}\text{Fe}^{3+}_{0.41}\text{Mg}_{1.73}\text{Al}_{6.00})[\text{Si}_{5.63}\text{Al}_{0.37}\text{O}_{18} \dots (\text{OH})_4]$	15.919(4)	7.183(2)

Tab 6.2.1.1: Die Gitterkonstanten ausgewählter synthetischer Fe, Mg-Turmaline. Die chemische Zusammensetzung resultiert aus der Mikrosondenanalyse (EMS) + der Mössbauer-Spektroskopie (MS). IW und NNO geben den Puffer während der Synthese der Probe an, die Fehler in den Gitterkonstanten sind aus den abgeschätzten Standardabweichungen (2σ) berechnet worden.

6.2.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Synthesen ermöglichen die Kristallstruktur an Turmalineinkristallen zu verfeinern, die im Gegensatz zu natürlichen Proben chemisch einfach zusammengesetzt sind. Die Einkristallstrukturanalysen geben eine wichtige Grundlage für die Interpretation der spektroskopischen Untersuchungen der Turmaline: einerseits werden Platzbesetzungen von Fe, Mg, Si, Al etc. erfasst, andererseits werden die Geometrie der kristallographischen Positionen und deren Veränderungen in Abhängigkeit vom Chemismus (Kap. 6.2.3) festgestellt. Es wurden die Strukturen von zwei Foititen (HT10B und HT38B), einem Magnesiofoitit (GT28 aus Von Goerne und Mitarbeiter, 1999 b) und einem Schörl (HT2I) verfeinert. Die Daten der Strukturverfeinerungen sind im Anhang IV aufgelistet, als wichtigste Informationsquelle sind am Ende dieses Kapitels die Bindungslängen und –valenzen (Tab. 6.2.2.2-5) aufgeführt. Die relevanten Ergebnisse sollen vorweg zusammengefasst werden:

- (1) Die aus den Strukturverfeinerungen (StV) erhaltenen kristallchemischen Formeln stimmen gut mit denen aus den Mikrosondenanalysen (EMS) überein (Tab. 6.2.2.1)
- (2) In den Foititen ist die Z-Position ausschließlich mit Aluminium besetzt. Im Schörl erfolgt ein Einbau von Fe³⁺ und Fe²⁺ auf Z.
- (3) Im Magnesiofoitit besetzt Magnesium hauptsächlich die Y-Position und in geringen Mengen die X- und Z-Position.
- (4) Protonen-Defizite treten in allen Fällen nur am inneren O1-H (W-Position) auf.

Probe	Methode	Kristallchemische Formel
HT10B IW/700°C	StV+MS	${}^X\Box^Y(\text{Fe}^{2+}_{1.53}\text{Fe}^{3+}_{0.05}\text{Al}_{1.42})^Z\text{Al}_6[\text{T}\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3]^V(\text{OH})_3^W(\text{OH})_{0.53}\text{O}_{0.47}]$
	EMS+MS	${}^X\Box^{Y+Z}(\text{Fe}^{2+}_{1.54}\text{Fe}^{3+}_{0.06}\text{Al}_{1.40})[\text{T}\text{Si}_{5.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3](\text{OH})_{3.64}\text{O}_{0.36}]$
HT38B NNO/700°C	StV+MS	${}^X\Box^Y(\text{Fe}^{2+}_{1.44}\text{Fe}^{3+}_{0.2}\text{Al}_{1.36})^Z\text{Al}_6[\text{T}\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3]^V(\text{OH})_3^W(\text{OH})_{0.44}\text{O}_{0.54}]$
	EMS+MS	${}^X\Box^{Y+Z}(\text{Fe}^{2+}_{1.46}\text{Fe}^{3+}_{0.2}\text{Al}_{1.34})[\text{T}\text{Si}_{5.82}\text{Al}_{0.18}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3](\text{OH})_{3.64}\text{O}_{0.36}]$
HT2I NNO/600°C	StV+MS	${}^X(\text{Na}_{0.86}\Box_{0.14})^Y(\text{Fe}^{2+}_{1.82-x}\text{Fe}^{3+}_x\text{Al}_{1.18})^Z(\text{Fe}^{2+}_{0.17+x}\text{Fe}^{3+}_{0.77-x}\text{Al}_{5.06})$ $[\text{T}\text{Si}_{5.87}\text{Al}_{0.13}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3]^V(\text{OH})_3^W(\text{OH})_{0.26}\text{O}_{0.74}]$ (mit $x \leq 0.77$)
	EMS+MS	${}^X(\text{Na}_{0.86}\Box_{0.14})^{Y+Z}(\text{Fe}^{2+}_{1.89}\text{Fe}^{3+}_{0.74}\text{Al}_{6.37})[\text{T}\text{Si}_{5.74}\text{Al}_{0.26}\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3](\text{OH})_{3.3}\text{O}_{0.7}]$
GT28 700°C	StV	${}^X(\Box_{0.92}\text{Mg}_{0.09})^Y(\text{Mg}_{1.71}\text{Al}_{1.29})^Z(\text{Mg}_{0.23}\text{Al}_{5.77})$ $[\text{T}\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3]^V(\text{OH})_3^W(\text{OH})_{0.77}\text{O}_{0.23}]$
	EMS	$\Box^{Y+Z}(\text{Mg}_{1.86}\text{Al}_{7.14})[\text{T}\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3](\text{OH})_{3.86}\text{O}_{0.14}]$

Tab.6.2.2.1: Vergleich der kristallchemischen Formeln der synthetischen Turmaline, die sich aus der Mikrosondenanalyse (EMS) und aus der Einkristallstrukturanalyse (StV) ergeben. Die Fe³⁺/Fe_{tot}-Verhältnisse wurden den Mössbauers-Spektren (MS) entnommen (s. Kap. 6.3.3).

Im folgenden sollen die Ergebnisse, aus denen die kristallchemischen Formeln der hier untersuchten Turmaline hergeleitet wurden (Tab. 6.2.2.1), getrennt nach den Positionen diskutiert

werden. Wenn die besetzenden Elemente auf einer kristallographischen Position ausreichend unterschiedliche Streufaktoren aufwiesen, wurde deren Mengenverhältnis über die Verfeinerung direkt bestimmt. In einigen Fällen (Si, Al, Mg) wurde die Menge über die mittlere Bindungslänge der Position abgeschätzt. Besonders hilfreich haben sich dafür die Gleichungen von Pieczka (2000) herausgestellt.

X-Position

Die X-Position kann in Turmalinen mit Na, Ca, K besetzt, teilbesetzt oder auch vakant sein. Die Strukturverfeinerung am Magnesiofoitit zeigt hingegen das überraschende Ergebnis, dass auch Mg die X-Position besetzen kann⁷: Bei der Differenz-Fouriersynthese ergibt sich statt der erwarteten Vakanz auf X ein Maximum an Elektronendichte von $1.02 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. Von den im Magnesiofoitit vorkommenden Elementen Mg, Al, Si, B kommt für eine Besetzung auf X nur Mg in Frage. Dass in der Synthese des Magnesiofoitits das Fluid mit Alkali-Ionen verunreinigt war, kann ausgeschlossen werden, da sowohl die chemische Analyse der Kristalle (EMS) als auch des Fluids nach dem Versuch (ICP-AES) keine Alkali-Ionen nachweist (Von Goerne und Mitarbeiter, 1999 b).

Eine Verfeinerung der Platzfraktion auf X ist wegen der hohen Vakanz nicht zuverlässig (pers. Mitt. V. Kahlenberg). Um eine Vorstellung der Besetzung von Mg auf X zu erhalten, wurde nur die Restelextronendichte 1.02e^- durch die theoretische Elektronenzahl 12e^- des Mg geteilt.

Die chemischen Analysen (EMS+MS) der Mischkristalle Foitit-Magnesiofoitit unterstützen die These „Mg auf X“, da eine plausible Normierung der Daten nur erfolgen kann, wenn geringe Mengen von Mg auf X angenommen werden (vgl. Kap. 6.1).

T-Position

Silizium, Aluminium und Bor (Schreyer und Mitarbeiter, 2000) können im Turmalin die T-Position besetzen. Da diese Elemente jedoch ähnliche Streufaktoren aufweisen, sind die Verfeinerungen der Platzfraktion auf T unsicher. Die mittlere Bindungslänge der T-Position gibt mehr Aufschluss darüber. Nach MacDonald & Hawthorne (1995) und Pieczka (2000) liegt der mittlere Bindungsabstand für eine mit Si vollständig besetzte T-Position in natürlichen Turmalinen bei 1.620 \AA . Mit einem Einbau von $^{[4]}\text{Al}$ vergrößert sich der mittlere Bindungsabstand mit $\langle \text{Si-O} \rangle = 1.620 + 0.0162 \text{ }^{[4]}\text{Al}$ (in apfu). Von den hier untersuchten Turmalinen

⁷ Dieses wurde schon von Rosenberg & Foit (1979) postuliert (vgl. Kap.3.2).

würde nur der Schörl tetraedrisches Aluminium vorweisen, bei den restlichen Proben müsste von $T=Si_6$ ausgegangen werden (Tab. 6.2.2.2-5). Folgt man der Berechnung der EMS-Analysen, befinden sich allerdings auch bei den Foititen geringe Mengen von Al auf der T-Position. Eine Ursache dafür könnte ein mengengleicher Einbau von Bor und Al auf der T-Position liegen, wodurch sich im Mittel die Bindungsabstände im Tetraeder nicht ändern würden (MacDonald & Hawthorne, 1995). Eine andere Ursache kann im allgemeinen Effekt gesehen werden, dass synthetische Kristalle gegenüber dem natürlichen Analogon stets kleinere Gitterkonstanten (Werdinger & Schreyer, 1996) und somit auch kleinere Koordinationspolyeder aufweisen. So müsste aufgrund der EMS-Analyse des Mg-Foitits, die in $T=Si_6$ resultiert, der ideale $\langle Si-O \rangle$ bei synthetischen Turmalinen mit 1.617 Å angesetzt werden.

Bor Position

Der mittlere Bindungsabstand der Bor-Position der hier untersuchten Proben variiert zwischen 1.370 Å und 1.375 Å und spricht nach Pieczka (2000) für eine Position, die vollständig mit Bor besetzt ist. Dieser Abstand ist auch vergleichbar mit $\langle [^{11}B-O] \rangle$ vieler Minerale und anorganischer Substanzen, die eine mit Bor vollständig besetzte Position aufweisen (vgl. BVS für Bor). Unterschüsse an Bor, die entsprechend der Substitution „ $3H^+B_{-1}$ “ mit zusätzlichen Protonen ausgeglichen werden (Hawthorne, 1996), können somit ausgeschlossen werden. Ein wichtige Voraussetzung für die Normierung von EMS-Daten (s. Kap. 4.2)!

V-und W-Position

OH^- oder O^{2-} besetzen die V- und W-Position in den hier synthetisierten Turmalinen. Als leichtes Element ist H^+ in den Röntgenstrukturanalysen nicht detektierbar, eher die Bindungswertsummen (BVS) geben Aufschluss über die Besetzung der Anionplätze (Grice & Ercit, 1993).

Die BVS für die V-Position (O3-Position bzw. äußeres OH) ergeben bei den hier untersuchten Turmalinen Werte von 1.11-1.15 v.u. Dieses spricht für eine mit OH vollständig besetzte V-Position, wobei Werte bis 1.14 v.u. angenommen werden ohne von einer Protonen-Defizit auf dieser Position ausgehen zu müssen (Grice & Ercit, 1993). Dass die BVS für OH auf V im Turmalin nicht ideal gleich 1.0 v.u. ergibt, ist darauf zurückzuführen, dass das Proton eine Brückenbindung zum O5 am Tetraederring ausbildet (s. Kristallstruktur Anhang I) und sich somit die Ladung des OH verteilt.

Die O1-H-Position (W-Position) liegt von 3 Y-Positionen umgeben innerhalb des Tetraeder-ringes und dürfte im Vergleich zum O3-H nur sehr schwache Brückenbindungen zu den Sauerstoffatomen des Ringes ausbilden (Robert und Mitarbeiter, 1997). Die BVS muss für eine mit OH vollständig besetzte V-Position kleiner als 1.11 v.u. angesetzt werden. Die ermittelten Werte der hier untersuchten Turmaline liegen mit 1.19 – 1.48 v.u. deutlich höher und sprechen somit eindeutig für ein Protonen-Defizit des O1. Die BVS des O1 ist auch proportional zum Protonen-Gehalt, der aus der EMS-Analyse ermittelt wurde (Abb. 6.2.2.1).

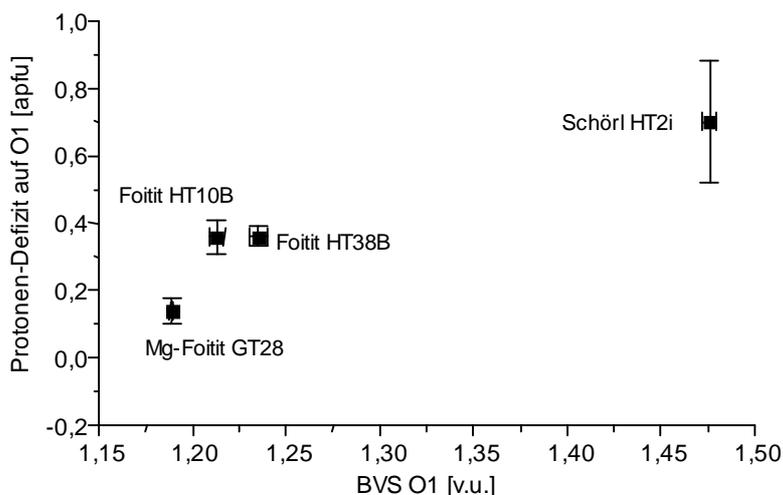


Abb. 6.2.2.1:
Die Bindungswalenzsumme (BVS) des O1 aus der Strukturanalyse der hier untersuchten Turmaline aufgetragen gegen das Protonendefizit auf O1 aus der EMS-Analyse.

Y-und Z-Position

Aufgrund der deutlich höheren Streukraft von Fe gegenüber Al sind Platzfraktionen auf Y und Z in den Foiliten gut zu bestimmen. Bei beiden Foiliten zeigt die Verfeinerung der Oktaeder-Platzfraktionen, dass sich Fe und Al auf der Y-Position und nur Al auf der Z-Position befinden. Bestätigt wird dieses durch die mittlere Bindungslänge der Z-Position, die in beiden Fällen mit 1.915 Å für eine ausschließlich mit Al besetzte Position spricht. Weiterhin stimmt die ermittelte Fe/Al-Verteilung auf Y gut mit den normierten Fe/Al-Verhältnis der EMS-Analyse überein (vgl. Tab. 6.2.2.1).

Dennoch muss kritisch bemerkt werden, dass eine Strukturanalyse das Fe/Al-Verhältnis auf der Z-Position nur in gewissen Fehlergrenzen bestimmt: theoretisch könnten sich Mengen bis zu 5% Fe auf Z befinden, ohne dass die Bindungslängen merklich zunehmen und sich die Intensitäten der Reflexe auffallend ändern würden. Trotzdem erweist sich die Strukturverfeinerung an den synthetischen Turmalinen als zuverlässige Methode, die Platzfraktion von Fe auf Y und Z zu ermitteln. Stimmt die Summe an Fe auf Y + Z, die sich aus der Strukturverfeinerung ergibt, mit der Fe-Menge aus der EMS-Analyse überein, ist die Platzbesetzung des

Eisens aus der Strukturanalyse zuverlässig. Detaillierter ist dieses im Anhang IV an einem IW-gepufferten Foitit demonstriert, aber auch am untersuchten Schörl wird dieses deutlich.

Die Strukturanalyse des Schörls resultiert in einer Besetzung von Fe auf Y und zusätzlich auf Z. Dieses ergibt einmal die Verfeinerung der Platzfraktion mit ca. 15.6(6)% Fe auf Z als auch der mittlere Bindungsabstand der Z-Position, der mit 1.937 Å für eine Besetzung mit größeren Kationen als Aluminium spricht (Pieczka, 2000). Auch ein Vergleich mit der EMS-Analyse unterstützt dieses Ergebnis. Summiert man die Fe-Menge auf Y und Z der StV, ergibt sich ein Wert von 2.76 apfu, der in den Fehlergrenzen der EMS-Analyse ($= 2.63 \pm 0.18$ Fe apfu) liegt. Weder die Strukturanalyse noch die EMS liefert das Fe^{2+}/Fe^{3+} -Verhältnis einer Probe. Deshalb wurden diese den Mössbauer-Spektren (MS) entnommen und in den kristallchemischen Formeln der Turmaline berücksichtigt (Tab. 6.2.2.1).

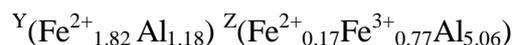
Bei den Foititen bestätigt der mittlere Bindungsabstandes auf Y, deren Abhängigkeit Grice & Ercit (1993) gemittelt aus den Ionenradien von Fe^{2+} und Fe^{3+} aufgestellten, das Fe^{3+}/Fe_{tot} -Verhältnis aus der MS.

Im Fall des Schörls zeigt sich das bemerkenswerte Ergebnis, dass die Z-Position mit Fe^{2+} besetzt sein müsste. Dieses ist nur rechnerisch aus folgenden Ergebnissen zu schließen:

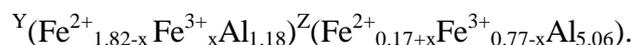
$$\text{Ergebnis der MS für den Schörl: } Fe^{3+}/Fe_{tot} = 28\%,$$

$$\text{Ergebnis der StV für den Schörl: } {}^Y(Fe_{1.82}Al_{1.18}) {}^Z(Fe_{0.94}Al_{5.06}) \rightarrow \Sigma Fe = 2.76$$

Kombiniert man beide Ergebnisse, so enthält der Schörl $1.99 Fe^{2+}$ und $0.77 Fe^{3+}$ apfu, die auf $Y=1.82$ und $Z= 0.94 Fe$ apfu zu verteilen sind:



Die gesamte Menge von $0.77 Fe^{3+}$ apfu reicht folglich nicht aus, die 0.94 apfu Fe der Z-Position nur mit Fe^{3+} zu besetzen. Eine Mindestmenge von $0.17 Fe^{2+}$ apfu auf Z muss angenommen werden. Dass jedoch Fe^{3+} auch die Y-Position besetzt, kann nicht ausgeschlossen werden. Dieses hätte zur Folge, dass sich die Menge an Fe^{2+} auf Z erhöhen würde:



Im Magnesiofoitit können die Platzfraktionen von Mg und Al nicht verfeinert werden, da beide Elemente ein ähnliches Streuvermögen besitzen. Deshalb wurde versucht, die Mg-Verteilung über die mittleren Bindungslängen der Y und Z-Position zu ermitteln. Entsprechende Gleichungen sind von Pieczka (2000) aufgestellt worden. Diese führen jedoch beim Magnesiofoitit zu keinen eindeutigen Ergebnissen. Mit den mittleren Bindungslängen $\langle Y-O \rangle = 1.982$ Å und $\langle Z-O \rangle = 1.923$ Å aus der StV (Tab. 6.2.2.5) muss aus den folgenden Gleichungen ge-

geschlossen werden, dass sich Mg im Magnesiofoitit sowohl auf die Y- als auch auf die Z-Position verteilt.

$$\langle Y-O \rangle = 1.9258 + 0.0988 \text{ }^Y\text{Mg(Al)}_{-1} \quad (\text{Gl. 6.2.2.1})$$

$$\langle Z-O \rangle = 1.9213 + 0.0445 \text{ }^Z\text{Mg(Al)}_{-1} \quad (\text{Gl. 6.2.2.2})$$

Insgesamt ergäbe sich mit 2.02 apfu Mg auf X+Y+Z, ein größerer Wert gegenüber der EMS mit 1.86 Mg apfu. Der Unterschied wird durch die zu hoch errechnete Menge an Mg auf Y verursacht. Die Studie von Pieczka (2000) zeigt nämlich, dass sich die Größen der Oktaeder Y und Z gegenseitig beeinflussen (Effekte der 2. Koordinationssphäre). Wenn die Z-Position durch größere Kationen als Aluminium besetzt wird, vergrößert sich das Y-Oktaeder entsprechend folgender Gleichung:

$$\langle Y-O \rangle_{Z=Al+Mg} = \langle Y-O \rangle_{Z=Al} + 0.0147 + 0.0839 \text{ }^Z\text{Mg(Al)}_{-1} \quad (\text{Gl. 6.2.2.3})$$

Durch diese Korrektur ergibt sich für $\langle Y-O \rangle_{\text{Korr}} = 1.964 \text{ \AA}$. Gemäß der Gleichung 6.2.2.1 ergibt sich dann ein Wert von 1.16 Mg apfu auf Y und insgesamt 1.47 Mg apfu im Magnesiofoitit. Dieser Wert ist wiederum zu klein gegenüber dem EMS-Wert. Die Gleichung 6.2.2.3 ist folglich für den Magnesiofoitit nicht anwendbar. Die Ursache ist darin zu suchen, dass diese lineare Funktion anhand von Turmalinen hergeleitet wurde, deren Mg-Mengen mindestens 0.5 apfu auf Z betragen. Eine lineare Extrapolation auf geringe Mg-Mengen auf Z wird somit fraglich.

Als weiteres wichtiges Ergebnis der Strukturverfeinerungen stellt sich heraus, dass eine Korrelation zwischen der Besetzung der X- und der Z-Position besteht: Bei einer leeren X-Position ist die Z-Position ausschließlich mit Aluminium besetzt (Foitite). Der Einbau von Kationen auf X ist hingegen mit einem Einbau von großen Kationen auf Z (Mg, Fe^{3+} etc.) verbunden (Schörl und Magnesiofoitit).

Tab.6.2.2.2-5: Die Bindungswalenz-Tabellen der in der Arbeit untersuchten Turmaline. Die letzte Spalte bzw. Zeile gibt die Bindungswalenzsummen der Anionen bzw. Kationen an. In kleinerer Schrift (kursiv) sind die Bindungslängen und die mittleren Bindungslängen der Positionen (letzte Zeile) angegeben. Die Bindungswalenzen sind nach den Parametern von Brown & Altermatt (1985) berechnet.

6.2.2.2 Bindungswalenz-Tabelle Foitit (HT10B)

	Y	Z	T	B	Σ
O1	0,404 ^{x3→} <i>2,032</i>				1,212
O2	0,497 ^{x2↓→} <i>1,955</i>			1,025 <i>1,362</i>	2,019
O3	0,314 <i>2,125</i>	0,398 ^{x2→} <i>1,992</i>			1,110
O4			1,013 ^{x2→} <i>1,619</i>		2,026
O5			0,979 ^{x2→} <i>1,632</i>		1,958
O6	0,409 ^{x2↓} <i>2,027</i>	0,559 <i>1,866</i>	1,022 <i>1,616</i>		1,990
O7		0,443 <i>1,952</i> 0,543 <i>1,877</i>	1,030 <i>1,613</i>		2,016
O8		0,531 <i>1,885</i> 0,487 <i>1,917</i>		0,971 ^{x2↓} <i>1,382</i>	1,989
Σ	2,530 <i>2,020</i>	2,961 <i>1,915</i>	4,044 <i>1,620</i>	2,967 <i>1,375</i>	

6.2.2.3 Bindungswalenz-Tabelle Foitit (HT38B)

	Y	Z	T	B	Σ
O1	0,412 ^{x3→} <i>2,027</i>				1,236
O2	0,503 ^{x2↓→} <i>1,953</i>			1,044 <i>1,355</i>	2,050
O3	0,322 <i>2,118</i>	0,401 ^{x2→} <i>1,989</i>			1,124
O4			1,014 ^{x2→} <i>1,619</i>		2,028
O5			0,989 ^{x2→} <i>1,628</i>		1,978
O6	0,418 ^{x2↓} <i>2,021</i>	0,553 <i>1,870</i>	1,033 <i>1,612</i>		2,004
O7		0,446 <i>1,950</i> 0,546 <i>1,875</i>	1,025 <i>1,615</i>		2,017
O8		0,527 <i>1,888</i> 0,491 <i>1,914</i>		0,981 ^{x2↓} <i>1,378</i>	1,999
Σ	2,576 <i>2,016</i>	2,964 <i>1,914</i>	4,061 <i>1,619</i>	3,006 <i>1,370</i>	

6.2.2.4 Bindungswalenz-Tabelle Schörl (HT2I)

	X	Y	Z	T	B	Σ
O1		0,492 ^{x3→} 1,966				1,476
O2	0,126 ^{x3↓} 2,513	0,443 ^{x2↓→} 2,005			1,005 1,369	2,017
O3		0,298 2,151	0,418 ^{x2→} 1,993			1,134
O4	0,054 ^{x3↓} 2,829			1,003 ^{x2→} 1,623		2,060
O5	0,064 ^{x3↓} 2,766			0,953 ^{x2→} 1,642		1,970
O6		0,432 ^{x2↓} 2,014	0,537 1,900	1,022 1,616		1,991
O7			0,437 1,976	0,526 1,908	1,050 1,606	2,013
O8			0,530 1,905	0,485 1,938		0,984 ^{x2↓} 1,377
Σ	0,732 2,703	2,540 2,026	2,933 1,937	4,028 1,622	2,973 1,374	

6.2.2.5 Bindungswalenz-Tabelle Magnesiofoitit (GT28)

	X	Y	Z	T	B	Σ
O1		0,397 ^{x3→} 2,017				1,191
O2	0,011 ^{x3↓} 2,513	0,480 ^{x2↓→} 1,947			1,014 1,366	1,985
O3		0,375 2,038	0,387 ^{x2→} 2,004			1,149
O4	0,004 ^{x3↓} 2,855			1,016 ^{x2→} 1,618		2,036
O5	0,005 ^{x3↓} 2,784			0,984 ^{x2→} 1,630		1,973
O6		0,450 ^{x2↓} 1,971	0,524 1,892	1,033 1,612		2,007
O7			0,458 1,942	0,527 1,890	1,050 1,606	2,035
O8			0,525 1,891	0,490 1,917		0,981 ^{x2↓} 1,378
Σ	0,060 2,717	2,632 1,982	2,911 1,923	4,083 1,617	2,976 1,374	

6.2.3 Geometrie der Oktaederpositionen Y und Z

Für die Interpretation von Fe⁵⁷-Mössbauer-Spektren (MS) und der Fe-Spektren im UV/VIS/NIR-Bereich (VIS) ist die röntgenographische Strukturanalyse des untersuchten Materials insofern hilfreich, dass sie die Anzahl der Fe-Positionen und deren geometrischen Verhältnisse angibt. Werden wie in den Spektren der Turmaline (vgl. Kap. 6.3.3) verschiedene Umgebungen für oktaedrisch koordiniertes Fe beobachtet, muss man schließen, dass Eisen in der Kristallstruktur Positionen besetzt, die sich in ihrem Verzerrungsgrad deutlich voneinander unterscheiden. Als Maß für die Verzerrung hat es sich bewährt (Abs-Wurmbach und Mitarbeiter, 1981), die Varianz in den Bindungslängen und –winkel einer Position zu benutzen:

a) Bindungslängen-Varianz Δ_{oct} für Oktaeder (Fleet, 1976):

$$\Delta_{oct} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left(\frac{l_i - \bar{l}}{\bar{l}} \right)^2 \quad \begin{array}{l} l_i = \text{beobachtete Bindungslänge [\AA]} \\ \bar{l} = \text{mittlere Bindungslänge des Oktaeders [\AA]} \end{array} \quad (\text{Gl. 6.2.3.1})$$

b) Bindungswinkel-Varianz σ^2_{oct} für Oktaeder (Robinson und Mitarbeiter, 1971):

$$\sigma^2_{oct} = \frac{1}{11} \sum_{i=1}^{12} (\Theta_i - 90)^2 \quad \Theta_i = \text{beobachteter Winkel [^\circ]} \quad (\text{Gl. 6.2.3.2})$$

Laut Strukturanalyse (s. Kap. 6.2.2) besetzt das Eisen im Turmalin die Oktaederplätze Y, kann sich aber wie im Schörl auf Z befinden. Vergleicht man den Verzerrungsgrad der Y- und Z-Position (Tab. 6.2.3.1), so ist die Y-Position in den Foititen und im Schörl sowohl in den Bindungslängen als auch in den Bindungswinkeln deutlich stärker verzerrt als die Z-Position. Die Verzerrung der Y-Positionen bzgl. der Bindungslängen ist für Foitit und Schörl ähnlich. Die Bindungswinkel sind im Schörl regulärer ausgebildet als im Foitit. Beim Magnesiofoitit ist hingegen die Y-Position gegenüber denen anderer Turmaline und sogar gegenüber der Z-Position aufgrund des geringeren Δ_{oct} regulärer ausgebildet.

Probe	Position	Bindungslängen-Varianz Δ	Bindungswinkel-Varianz σ^2	Bindungslängen-Varianz der O2-O6-Ebene auf Y
Foitit (HT10B)	Y	$8.05 \cdot 10^{-4}$	94.88	$3.27 \cdot 10^{-4}$
	Z	$5.48 \cdot 10^{-4}$	46.95	
Foitit (HT38B)	Y	$7.60 \cdot 10^{-4}$	92.71	$2.93 \cdot 10^{-4}$
	Z	$5.03 \cdot 10^{-4}$	48.10	
Schörl (HT2i)	Y	$8.23 \cdot 10^{-4}$	80.13	$0.05 \cdot 10^{-4}$
	Z	$3.45 \cdot 10^{-4}$	47.36	
Magnesiofoitit (GT28)	Y	$3.00 \cdot 10^{-4}$	83.92	$0.38 \cdot 10^{-4}$
	Z	$4.52 \cdot 10^{-4}$	53.82	

Tab. 6.2.3.1: Die Verzerrungsgrade von der Y und der Z-Position, die aus den Strukturverfeinerungen der in dieser Arbeit untersuchten Turmaline gewonnen wurden (s. Text)

Für die Spektren der VIS und MS von Foitit und Schörl wäre folglich zu erwarten, dass eine Besetzung von Fe^{2+} auf Y von der auf Z zu unterscheiden sein müsste, allerdings die Besetzung von Fe^{2+} auf Y zu ähnliche Spektren führen müsste. Der Einbau von Magnesium auf der Y-Position kann die Verzerrungsgrade von Y und Z so stark annähern, so dass Fe^{2+} auf Y und Z in den Spektren nicht zu unterscheiden wären. Diese Vorhersagen sind jedoch für Fe^{2+} auf Y kritisch zu sehen.

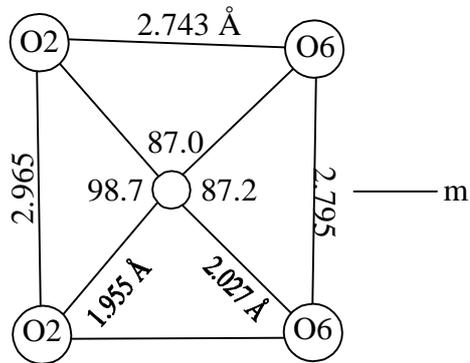
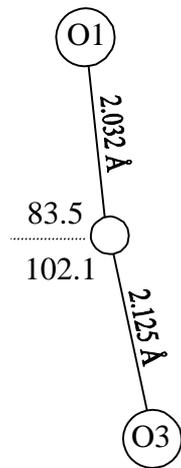
Die Bindungslängen und -winkel, auf denen die berechneten Verzerrungsgrade in Tab. 6.2.3.1 basieren, spiegeln nicht die wahre Geometrie der Fe^{2+} -Oktaeder wider: da Fe^{2+} und Al die Y-Position besetzen, ergibt die Strukturverfeinerung (als integrale Strukturbestimmungs-Methode) Bindungslängen und -winkel für Y, die eine Mischung aus den Fe^{2+} - und den Al-Oktaedern darstellen. Diese beiden Oktaeder sind vermutlich in ihrer Bindungswinkel-Varianz σ_{oct}^2 ähnlich, aber nicht in ihrer Bindungslängen-Varianz Δ_{oct} : die Strukturanalysen zeigen nämlich, dass die Bindungslänge Y-O1 stark vom Protonen-Defizit des inneren OH abhängig ist (vgl. Tab. 6.2.2.2-5). An protonen-defizienten Konfigurationen auf Y ist eher Al als Fe^{2+} beteiligt (ausführlicher in Kap. 8). Da die Protonengehalte auf O1 in den hier untersuchten Proben stark variieren, resultieren Δ_{oct} -Werte, die nicht direkt vergleichbar sind. Das Protonen-Defizit dürfte auf die Bindungswinkel-Varianz auf Y aber keinen so großen Einfluss haben.

Um über Verzerrungsgrade der Y-Oktaeder in Turmalinen auszusagen, wird hier vorgeschlagen, überwiegend die Bindungswinkel-Varianz σ_{oct}^2 zu betrachten und untergeordnet die Bindungslängen-Varianz. Letztere sollte nur anhand solcher Bindungslängen berechnet werden, deren Änderungen nicht so stark vom Protonen-Defizit im Turmalin abhängen (folglich Y-O2 und Y-O6).

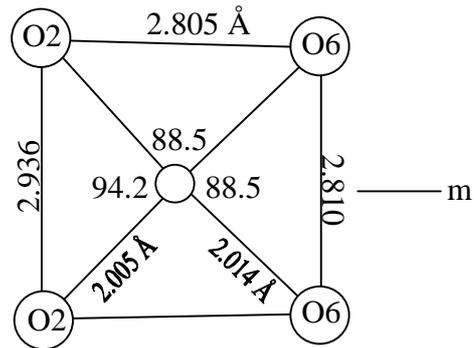
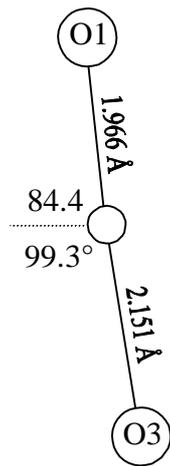
Bei dieser Betrachtung zeigt sich, dass entgegen der ersten Rechnung die Verzerrung der Y-Position im Schörl geringer ist als im Foitit (Tab. 6.2.3.1 letzte Spalte). Dieses hängt damit zusammen, dass sich die Y-O2 und die Y-O6-Bindungen im Schörl in ihren Längen annähern (vgl. Abb. 6.2.3.1 a, b). Weiterhin zeigt sich auch, dass die derart berechnete Bindungslängen-Varianz tendenziell gut mit den jeweiligen σ^2 -Werten übereinstimmt.

Abb. 6.2.3.1: Die Bindungslängen und -winkel der Y-Oktaeder im Foitit, Schörl und Magnesiofoitit. Die O1-O3-Verbindungsline ist um 90° gedreht dargestellt.

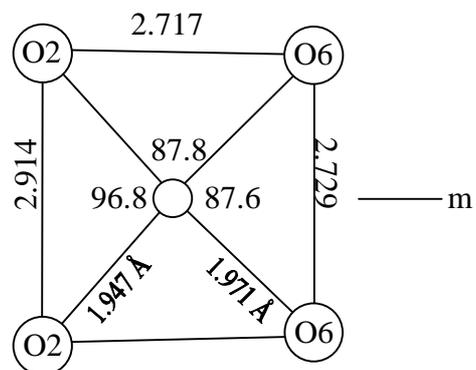
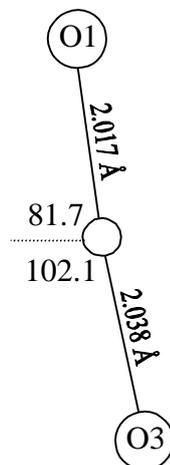
a) Foitit



b) Schörl



c) Magnesiofoitit



6.3 Spektroskopische Charakterisierung

6.3.1. IR-Spektroskopie im Bereich der OH-Streckfrequenz (4000-3000 cm⁻¹)

Im Vergleich zur VIS- und Mössbauer-Spektroskopie gibt es relativ wenig Literatur zur IR-Spektroskopie an Turmalinen (Gebert & Zemann, 1965; Gonzalez-Carreno et al, 1988; Gourdant et al, 1997), dieses gilt auch für die der OH-Valenzschwingungen. Entsprechend steht die Interpretation der Spektren noch relativ am Anfang und ist im Vergleich zu der von Amphibolen (Strens, 1974) nicht eindeutig. Innerhalb dieser Arbeit zeigte sich, dass die IR-Spektroskopie im Bereich der OH-Streckfrequenz (4000-3000 cm⁻¹) eine aussagekräftige Methode ist. Aufgrund der zwei verschiedenen Typen von OH in der Turmalinstruktur (Tab. 6.3.1.1) können Erkenntnisse zur Platzbesetzungen auf den Oktaederpositionen Y und Z gewonnen werden. Es wird sich herausstellen, dass diese Informationen wichtige Grundlagen für die Interpretation der Mössbauer und UV/VIS/NIR-Spektren schaffen.

	Inneres O1-H	Äußere O3-H-Gruppe
OH-Gehalt im ideal zusammengesetzten Turmalin (OH=4)	$\frac{1}{4}$ ==> intensitätsschwache IR-Banden	$\frac{3}{4}$ ==> intensitätsstarke IR-Banden
Orientierung des OH-Dipols in der Kristallstruktur	c	annähernd c
Kationen-Umgebung (vgl. Abb.II, Anhang I)	Y Y Y	Y Z Z
O -O-Abstände und Wasserstoffbrückenbildungen (Anhang I)	3.3 Å - 3.4 Å => keine ausgeprägten Wasserstoffbrückenbindungen zu O4 und O5 am Tetraederring	2.9 Å - 3.2 Å => im Vergleich zu O1-H stärkere Wasserstoff-Brückenbindungen zum O5
Bandenposition in den IR-Spektren	höherenergetische Bandensysteme	gegenüber O1-H niederenergetische Bandensysteme

Tab.6.3.1.1: Eigenschaften der zwei verschiedenen OH-Gruppen im Turmalin. Die Nomenklatur (inneres und äußeres OH) ist aus der Arbeit von Gourdant und Mitarbeiter (1997) übernommen worden.

Abb. 6.3.1.2 zeigt ein typisches polarisiertes IR-Spektrum eines Fe, Mg-Foitits (HT6G) und Abb. 6.3.1.3 das eines Schörls. Weitere IR-Spektren und deren Banden-Analysen sind im Anhang V aufgeführt, die Strategie der Spektren-Anpassung ist im Kap. 4.4 erläutert worden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die IR-Spektren in den folgenden Unterkapiteln besprochen:

- I) Wasserbestimmung und Absorptionskorrektur
- II) Prinzipielle Interpretation für die IR-Spektren der Turmaline
- III) Interpretation des IR-Spektrums des Foitits
- IV) Die Next-Nearestneighbour-Effekte für die OH-Gruppen im Turmalin
- V) Einfluss von Mg, Fe³⁺ und von Na auf die IR-Spektren

I) Wasserbestimmung und Absorptionskorrektur

Anhand von polarisiert gemessenen IR-Spektren ist mit Hilfe folgender Gleichung die Menge der H₂O-Komponente in einem Mineral bedingt bestimmbar:

$$C_{\text{H}_2\text{O}}[\text{Gew}\%] = \frac{1.8 \cdot A_{i,\text{tot}}}{D \cdot \varepsilon_{i,\text{tot}} \cdot t}$$

$A_{i,\text{tot}}$ = integrale Extinktion [cm^{-1}]
 D = Dichte [g/cm^{-3}]
 $\varepsilon_{i,\text{tot}}$ = molarer Extinktionskoeffizient [cm^{-2} pro mol H₂O/l]
 t = Dicke des Kristalls [cm]

Einerseits besteht ein präparatives Problem. Bei Wassergehalten von 2-4 Gew% müssen dünne Kristallplättchen hergestellt werden (dünner als 15 μm), um im gültigen Bereich des Lambert-Beer'schen Gesetzes zu liegen. Dieses gelang für einige Turmaline dieser Arbeit. Andererseits müssen auch die molaren Extinktionskoeffizienten ε_i bekannt sein. Dieses ist für das OH im Turmalin nicht der Fall. Wurden die empirisch hergeleiteten Extinktionskoeffizienten nach Libowitzky & Rossman (1997) benutzt, ergaben sich zu kleine Gehalte an H₂O. Somit blieb die quantitative Wasserbestimmung für die Turmaline erfolglos. Die Extinktionskoeffizienten nach Libowitzky & Rossman (1997) wurden jedoch benutzt die Flächen der Absorptionsbanden zu korrigieren. Die Autoren zeigen, dass der Extinktionskoeffizient ε_i von OH im IR-Bereich mit kleineren Wellenzahlen ν zunimmt, und zwar mit:

$$\varepsilon_i = 246,6 \cdot [3753 - \nu].$$

Entsprechend erscheinen die Absorptionsbanden bei kleinen Wellenzahlen in ihren Flächen größer als es dem realen OH-Gehalt entspricht. Für die in dieser Arbeit untersuchten Turmaline wurden die Flächen nur relativ zur der höchstenergetisch liegenden Bande korrigiert. Somit war ein direkter Vergleich zwischen der Menge am inneren OH mit dem äußeren möglich. Meistens betragen diese Mengenverhältnisse ungefähr $1/5 : 4/5$ (vgl. Tabellen im Anhang V). Dass das theoretisch zu erwartende Mengenverhältnis mit $1/4$ zu $3/4$ nicht vorlag, ist mit dem Protonen-Defizit am inneren OH zu erklären (vgl. Kap. 6.2.2).

II) Prinzipielle Interpretation für die IR-Spektren der Turmaline

Die Energie bzw. Position einer OH-Streckschwingung im IR-Spektrum ist grundsätzlich von der Bindungsstärke bzw. -länge zwischen O und H abhängig. Die OH-Bindungsstärke wiederum wird allgemein durch zwei Faktoren beeinflusst, und zwar der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung O-H...O (Nakamoto, 1986; Libowitzky, 1999) und der Kationen-Umgebung am Sauerstoffatom des OH⁸. Darauf basierend werden die IR-Spektren der Turmaline mit

⁸ Beide Faktoren sind nicht unabhängig voneinander zu betrachten. Sie beeinflussen sich gegenseitig.

folgenden Abhängigkeiten gedeutet (Gonzalez-Carreno und Mitarbeiter, 1988; Gourdant und Mitarbeiter, 1997):

- (1) Die Position der beobachteten Absorptionsbanden liegt um so niederenergetischer, je stärker die Wasserstoff-Brückenbindung ausgebildet ist
- (2) je größer die Summe der Ladungen der umliegenden Kationen an der OH-Gruppe ist.

Aufgrund der strukturellen Verhältnisse im Turmalin (Tab. 6.3.1.1) und der Energieverschiebung nach (1) können die IR-Spektren zunächst grob in Absorptionen des inneren und des äußeren OH unterteilt werden: die Absorptionen für das innere OH liegen bei Wellenzahlen ungefähr größer als 3580 cm^{-1} , die der äußeren OH-Gruppe sind niederenergetischer. Mit Punkt (1) und (2) kann die Feinstruktur für innere und äußere Absorptionen erklärt werden. Als Beispiel ist in Tab. 6.3.1.2 die Interpretation einzelner IR-Banden im Spektrum des synthetischen Magnesiofoitits und des Drawits aufgeführt (Gourdant und Mitarbeiter, 1997).

Nr.	ν [cm^{-1}] Mg-Foitit	ν [cm^{-1}] Drawit	Typ von OH	Interpretation nach Gourdant und Mitarbeiter (1997)	NNE	
1 a	-	3737	inneres OH	${}^Y\text{Mg}{}^Y\text{Mg}{}^Y\text{Mg} -\text{O1-H} \rightarrow \text{Na}$		
b	-	3710		${}^Y\text{Mg}{}^Y\text{Mg}{}^Y\text{Al} -\text{O1-H} \rightarrow \text{Na}$		
c	3657	3677		${}^Y\text{Mg}{}^Y\text{Mg}{}^Y\text{Mg} -\text{O1-H} \rightarrow \square$	Si_6	
2 a	3620	3635		${}^Y\text{Mg}{}^Y\text{Mg}{}^Y\text{Al} -\text{O1-H} \rightarrow \square$	Si_6	
b	3600	3615		${}^Y\text{Mg}{}^Y\text{Mg}{}^Y\text{Al} -\text{O1-H} \rightarrow \square$	Si_5Al	
4 a	3557	3567		äußeres OH	${}^Y\text{Mg}{}^Z\text{Al}{}^Z\text{Al} -\text{O3-H}$	Si-O5-Si
b	3507	3547	${}^Y\text{Mg}{}^Z\text{Al}{}^Z\text{Al} -\text{O3-H}$		Si-O5-Al	
5 a	3472	3513	${}^Y\text{Al}{}^Z\text{Al}{}^Z\text{Al} -\text{O3-H}$		Si-O5-Si	
b	3422	3463	${}^Y\text{Al}{}^Z\text{Al}{}^Z\text{Al} -\text{O3-H}$		Si-O5-Al	
	3450 3270	3450 3270	H_2O in der KBr-Tablette			

Tabelle 6.3.1.2: Die Positionen (ν) der Absorptionsbanden im IR-Spektrum des Magnesiofoitits und deren Zuordnung zu den einzelnen Konfigurationen (Gourdant und Mitarbeiter, 1997). In ihren Studien führen sie die Next-Nearestneighbour-Effekte (NNE) alleine auf tetraedrisches Aluminium zurück.

III) Interpretation des IR-Spektrums des Foitit

Geht man von einer idealen Zusammensetzung eines Foitits mit $\square(\text{Fe}_2\text{Al})\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4]$ aus, sollten das innere OH von der Kationen-Konfiguration ${}^{[Y]}\text{Fe}{}^{2+[Y]}\text{Fe}{}^{2+[Y]}\text{Al}$ ($\Sigma 7+$) und die äußeren OH-Gruppen von ${}^{[Y]}\text{Fe}{}^{2+[Y]}\text{Al}{}^{[Y]}\text{Al}$ ($\Sigma 8+$) und ${}^Y\text{Al}{}^Z\text{Al}{}^Z\text{Al}$ ($\Sigma 9+$) umgeben sein. Folglich sind eine O1-H-Bande bei höheren und zwei Banden des O3-H bei niedrigeren

Energien zu erwarten. Das gemessene Spektrum (Abb. 6.3.1.1; Tab. 6.3.1.3) sind gegenüber dem erwarteten Spektrum komplexer.

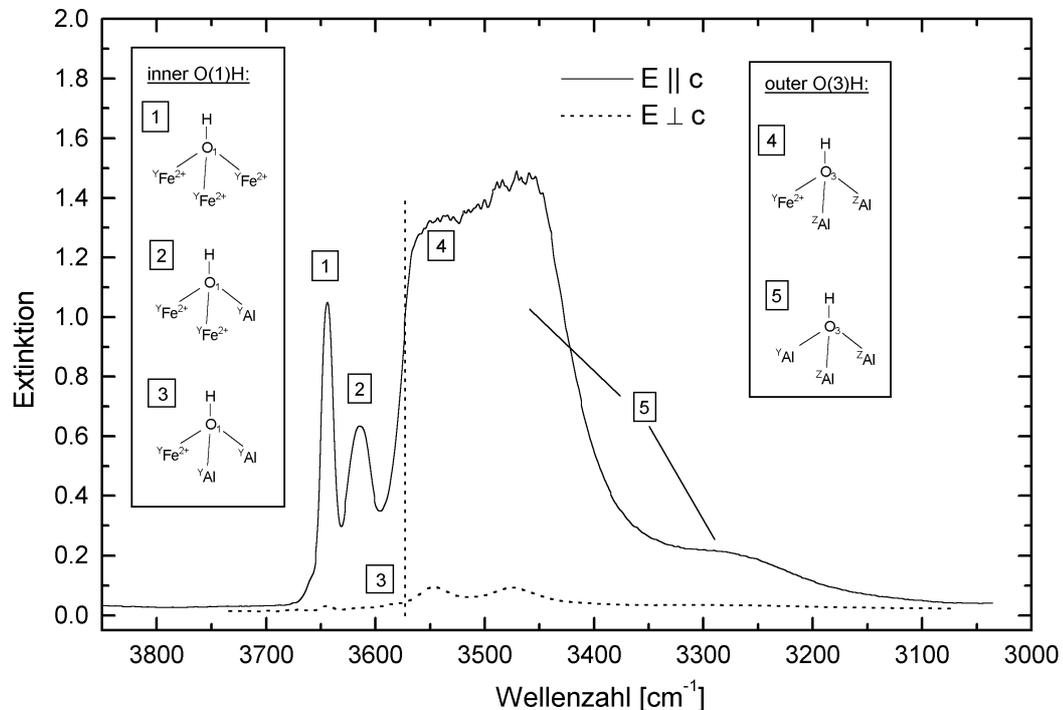


Abb. 6.3.1.1: Das polarisierte IR-Spektrum eines Foitits (HT4I) mit der prinzipiellen Interpretation der Absorptionsbanden. Die gestrichelte Linie bei ca. 3580 cm^{-1} trennt ungefähr die Absorptionsbanden des inneren OH vom äußeren OH.

Für das innere OH werden mindestens zwei (HT4I), in einigen Fällen (HT5I, s. Anhang V) bis zu vier einzelne Absorptionsbanden beobachtet. Für das äußere OH zeigt das IR-Spektrum drei gut aufgelöste Banden, aufgrund der Bandenanalysen muss jedoch in diesem Bereich auf eine Überlagerung mehrerer Absorptionsbanden geschlossen werden.

Dieses ist auf folgende Ursachen zurückzuführen:

1. Es treten neben $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Al}$ zusätzlich die Konfigurationen $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}$ und $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ am inneren OH auf. Auch auf eine Konfiguration $\text{Fe}^{2+}\text{AlAl}$ muss geschlossen werden. Sie tritt als aufgelöste Bande im IR-Spektrum $\perp c$ HT4I auf (vgl. Abb. 6.3.1.1). Im Spektrum $\parallel c$ ist diese Bande überdeckt durch die Absorptionsbanden des äußeren OH. Sie muss jedoch in der Bandenanalyse berücksichtigt werden, da sonst keine zufriedenstellende Anpassungen des IR-Spektrums erreicht wurde.
2. Next-Nearestneighbour-Effekte (NNE) erzeugen zusätzliche Absorptionsbanden (als Satellitenbanden), die entweder die Absorptionsbanden breiter erscheinen lassen, oder die in ei-

nigen Fällen aufgrund einer stärkeren Frequenzverschiebung als Schulter im Spektrum erkennbar werden (vgl. nächstes Unterkapitel IV).

IV) Die Next-Nearestneighbour-Effekte für die OH-Gruppen im Turmalin

Gourdant und Mitarbeiter (1997) gehen von der Hypothese aus, dass die Next-Nearestneighbour-Effekte für die OH-Gruppen im Turmalin alleine durch Aluminium auf der T-Position verursacht werden, was sich wie folgt auswirkt (vgl. Kristallstruktur im Anhang I):

- (1) Die Sauerstoffatome (O4, O5) am Tetraederring sind dann untersättigt und können mit ihrer überschüssigen negativen Ladung stärkere Brückenbindungen zum Proton des inneren OH ausbilden.
- (2) Für die äußere OH-Gruppe wird ebenfalls die Wasserstoffbrückenbindung zum O5 des darunter liegenden Tetraederrings stärker.

In beiden Fällen verschieben sich die betroffenen Bandensysteme zu niedrigen Energien. Gourdant und Mitarbeiter (1997) vermuten, dass für jede Konfiguration dieser Effekt eintritt und somit für jede Absorptionsbande eine Satellitenbande berücksichtigt werden muss.

Die in dieser Arbeit entwickelte Analyse können diese Hypothese von Gourdant und Mitarbeiter (1997) in zwei Punkten nicht bestätigen.

Erstens darf nicht für jede Absorptionsbande eine Satellitenbande berücksichtigt werden. Aufgrund von Bindungswalenz-Berechnungen schloss Hawthorne (1996), dass Al nur die T-Position einnehmen kann, wenn die nächstliegende Y-Position mit einem dreiwertigen Kation (z.B. Al, Fe³⁺) besetzt ist. Der unter Punkt (1) beschriebene Effekt durch ^TAl ist am inneren OH also nur bei Konfigurationen mit ^[Y]M²⁺^[Y]M²⁺^[Y]M³⁺ und ^[Y]M²⁺^[Y]M³⁺^[Y]M³⁺, aber nicht mit ^[Y]M²⁺^[Y]M²⁺^[Y]M²⁺ zu erwarten.

Zweitens muss aufgrund der gemessenen polarisierten Einkristallspektren eine neue Interpretation für die Absorptionsbande bei ca. 3300 cm⁻¹ gefunden werde (vgl. Tab. 6.3.1.2). Gourdant und Mitarbeiter (1997) führten ihre IR-Messungen aufgrund geringer Kristallitgrößen unpolarisiert an Pulverproben durch, die mit KBr gemischt und zu Tabletten gepresst wurden. Sie vermuten, dass die breite Absorptionsbande bei ca. 3300 cm⁻¹ auf absorbiertes Wasser in der KBr-Tablette zurückzuführen ist. Die polarisierten IR-Spektren wurden in dieser Arbeit an Einkristallen gemessen, Effekte durch KBr müssen somit ausschlossen werden. Da in den polarisierten Einkristall-Spektren dennoch diese Absorptionsbande bei ca. 3300 cm⁻¹ mit einer starken Polarisation ||c beobachtet wird (s. Abb. 6.3.1.1-3), muss diese Absorption auf OH im Turmalin zurückgeführt werden. Insgesamt ergeben sich somit fünf Absorptionsbanden für die äußere OH-Gruppe.

Eine zufriedenstellende Interpretation für die fünf Absorptionsbanden der äußeren OH ist gegeben, wenn die Bande bei 3300 cm^{-1} der Konfiguration ${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \text{O3-H} \rightarrow \text{Si-O5-Al}$ und die restlichen vier Banden den Konfigurationen ${}^Y\text{M}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \text{O3-H} \rightarrow \text{Si-O5-Si}$ (mit $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, Al) zugeordnet werden (vgl. Tab. 6.3.1.3). Dafür sprechen folgende Argumente:

- Berechnet man das Verhältnis zwischen der Absorptionsbande bei 3300 cm^{-1} zu den restlichen Absorptionsbanden des O3-H und normiert auf 6 Kationen (=T-Position), so erhält man Verhältnisse für Si : Al $\sim 5.8 : 0.2$. Dieses stimmt gut mit den Mikrosondenanalysen überein. Bei anderen Interpretationen der Absorptionsbanden ergeben sich keine plausiblen Übereinstimmungen mit den Mikrosondenanalysen.
- Die Mikrosondenanalyse für den Magnesiofoitit und für die Probe HT6G ergab rechnerisch, dass die T-Position fast ausschließlich mit Si besetzt ist. Bei diesen Proben ist im IR-Spektrum die Absorptionsbande bei 3300 cm^{-1} intensitätsschwach, während sich die restlichen vier Absorptionsbanden des äußeren OH in ihren Intensitäten kaum ändern.
- Schreyer und Mitarbeiter (2000) untersuchten einen synthetischen Olenit (Na-Al-Turmalin) unter anderem auch mit der IR-Spektroskopie. Im Spektrum wird ebenfalls eine Absorptionsbande bei ca. 3370 cm^{-1} beobachtet, welche analog ${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \text{O3-H} \rightarrow \text{Si-O5-B}$ zugeordnet wird. Diese Bande ist intensitätsstark, was darauf zurückzuführen ist, dass die T-Position im großem Maße mit B^{3+} besetzt ist.

Wie die Satelliten-Banden der Konfigurationen ${}^Y\text{M}^Z\text{Al}^Z\text{Al} - \text{O3-H} \rightarrow \text{Si-O5-Si}$ (mit $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, Al) zu deuten sind, ist nicht klar. Wahrscheinlich beeinflussen die vielen Konfigurationen auf YYY nicht unerheblich die Konfigurationen mit YZZ-O3-H.

V) Einfluss von Mg, Fe^{3+} und von Na auf die IR-Spektren

Die MgFe^{2+} -Substitution in den Foititen bewirkt in den IR-Spektren keine signifikanten Unterschiede. Die Anzahl der Absorptionsbanden bleiben in den Spektren gleich, nur ihre Positionen ändern sich, wenn sie von der Substitution direkt betroffen sind. Mit dem Mg-Einbau werden sie gegenüber dem Fe-Analogon zu höheren Wellenzahlen verschoben. Für die Konfiguration ${}^{[Y]}\text{M}^{2+[Y]}\text{M}^{2+[Y]}\text{M}^{2+}$ beispielsweise beträgt diese Verschiebung 11 cm^{-1} (Tab. 6.3.1.3). Eine entsprechende Abhängigkeit vom Chemismus ist auch bei den Fe, Mg-Amphibolen und den Fe, Mg-Glimmern zu beobachten. Deren lokale Umgebung am OH ist mit der Umgebung des O1-H im Turmalin vergleichbar (Robert und Mitarbeiter, 1997). Dort beträgt die Verschiebung⁹ für ${}^{[Y]}\text{M}^{2+[Y]}\text{M}^{2+[Y]}\text{M}^{2+}$ ca. 65 cm^{-1} , für jedes Mg in einem Trimer ver-

⁹ Diese wird auf die im Vergleich zu Mg größere Elektronegativität von Fe^{2+} zurückgeführt, welche eine damit verbundene Schwächung der OH-Bindungsstärke bewirkt (Strens, 1974).

schiebt sich die Absorptionsbande um ca. 20 cm^{-1} . Aufgrund geringer Halbwertsbreiten in diesem Bereich (max. 5 cm^{-1}) können in den Spektren der Amphibole vier gut aufgelöste Banden beobachtet werden, die eindeutig den Konfigurationen $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Mg}$, $\text{Fe}^{2+}\text{MgMg}$, MgMgMg zugeordnet werden. Bei den IR-Spektren von Fe, Mg-haltigen Foititen kann man hingegen keine getrennten Mg- und Fe-Absorptionsbanden beobachten, sondern nur ein Verschieben der Banden. Diese mangelnde Auflösung beruht darauf, dass die Halbwertsbreite der Absorptionsbanden ca. (10 cm^{-1}) größer ist als die Differenz in den Mg bzw. Fe-Bandenpositionen ($4 \text{ cm}^{-1}/\text{Mg auf Y}$).

Die $\text{Fe}^{3+}\text{Al}_1$ -Substitution bewirkt keine gravierenden Änderungen in den IR-Spektren (vgl. HT4I mit HT5I, Anhang V). Im IR-Spektrum sind die Absorptionsbanden des inneren OH besser aufgelöst und man kann eine zusätzliche Absorptionsbande bei 3596 cm^{-1} beobachten. Diese könnte der Konfiguration $^{[\text{Y}]} \text{Fe}^{2+} ^{[\text{Y}]} \text{Fe}^{2+} ^{[\text{Y}]} \text{Fe}^{3+}$ zugeordnet werden (vgl. Tab. 6.3.1.3). Die niedrigere Wellenzahl gegenüber der Absorptionsbande der Konfiguration $^{[\text{Y}]} \text{Fe}^{2+} ^{[\text{Y}]} \text{Fe}^{2+} ^{[\text{Y}]} \text{Al}$ bei 3616 cm^{-1} ist mit der größeren Elektronegativität von Fe^{3+} gegenüber Aluminium zu erklären.

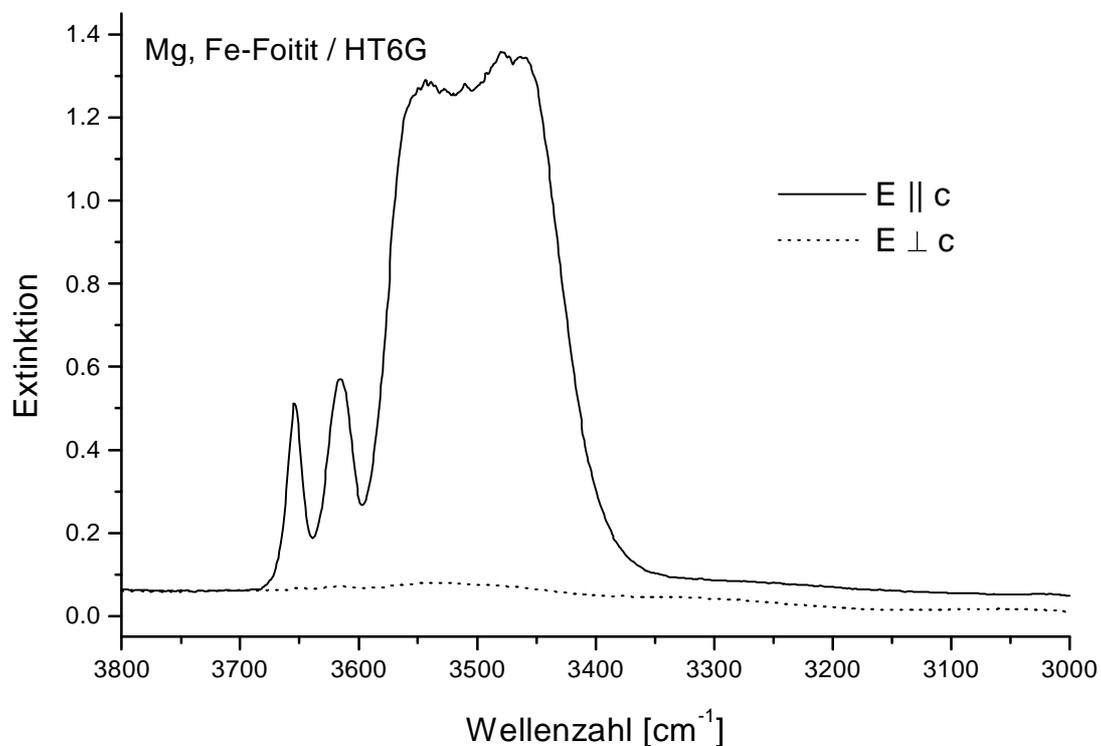


Abb. 6.3.1.2: Das polarisierte IR-Spektrum eines Mg, Fe- Foitits

Der Einbau von Na auf X bewirkt erhebliche Verschiebungen in den IR-Absorptionsbanden (Abb. 6.3.1.3). Sowohl für das innere als auch für das äußere OH befinden sich die Absorptionsbanden für jede Konfiguration bei höheren Wellenzahlen als in den Foititen (vgl. Abb. 6.3.1.2 mit 6.3.1.3). Dieses ist damit zu erklären, dass das Natrium auf X an den Ladungen des O4 und O5 am Tetraederring partizipiert. Damit können die Protonen von innerem und äußerem OH nicht mehr so stark Wasserstoffbrücken ausbilden (vgl. Kristallstruktur im Anhang I), was zu Verschiebungen der Absorption zu höheren Wellenzahlen führt.

Da die X-Position im Schörl ca. zu 80 % mit Na besetzt ist und 20 % vakant ist, werden vereinzelt auch Absorptionsbanden in seinem IR-Spektrum beobachtet, die auch bei den Foititen vorkommen. Die Bandenposition der Konfiguration $^{[Y]}Fe^{2+}[Y]Fe^{2+}[Y]Fe^{2+} \rightarrow \square$ liegt im Schörl bei 3628 cm^{-1} niedriger als im Foitit mit 3645 cm^{-1} . Im Drawit hingegen liegt die Absorption der analogen Konfiguration $^Y Mg^Y Mg^Y Mg \rightarrow \square$ mit 3677 cm^{-1} höher als im Magnesiofoitit mit 3657 cm^{-1} (vgl. Tab. 6.3.1.2). Daraus resultiert bei einer $MgFe^{2+}$ -Substitution in der Schörl-Drawit-Reihe für die Konfiguration $^{[Y]}M^{2+}[Y]M^{2+}[Y]M^{2+} \rightarrow \square$ eine Verschiebung von ca. 50 cm^{-1} . Dieses würde ungefähr den Verhältnissen in den Amphibolen (s.o.) entsprechen.

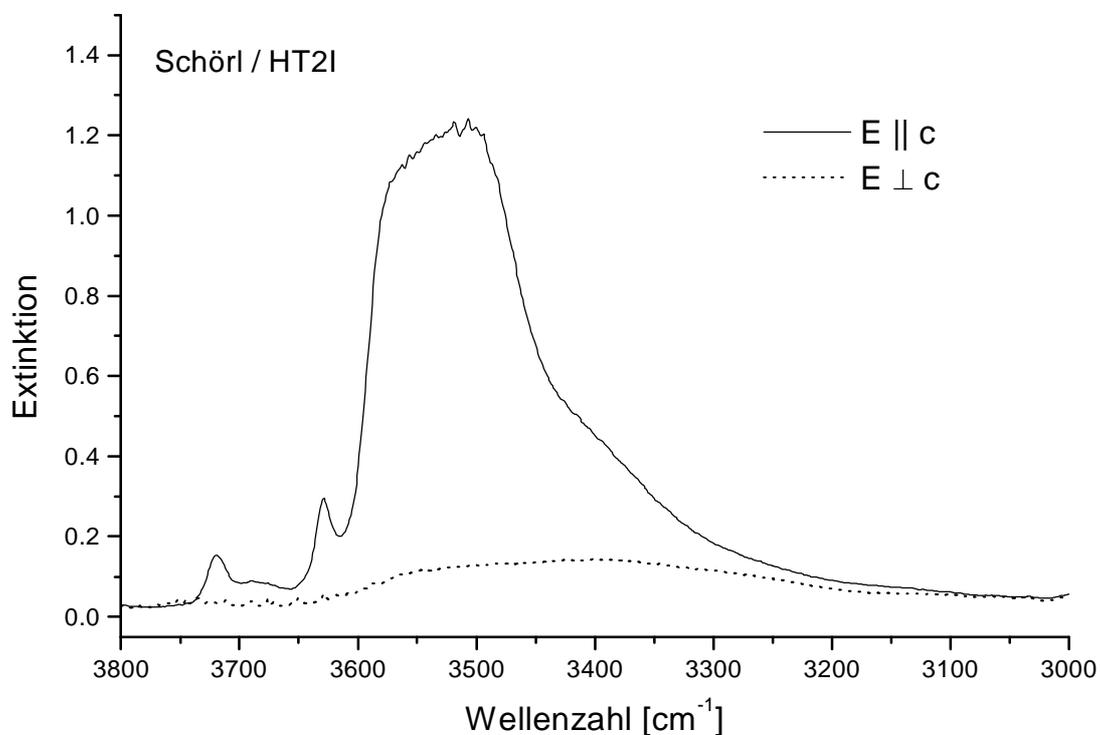


Abb. 6.3.1.3: Das polarisierte IR-Spektrum des Schörls

Typ OH	Banden-Nr	Magnesio-foitit	HT6G	HT8F	HT4E	HT4I	HT5I	HT24B	HT2I	Zuordnung Konfiguration		
										YYY-O1	T	X
inneres OH	1 a								3719	M ²⁺ M ²⁺ M ²⁺	Si	Na
	b								3686	M ²⁺ M ²⁺ M ³⁺	Si;Si,Al	Na
	c	3656	3654	3649	3645	3647	3644	3645	3629	M ²⁺ M ²⁺ M ²⁺	Si	□
	2 a	3618	3616	3617	3616	3616	3620	3630	3581	M ²⁺ M ²⁺ Al	Si	□
	b						3608	3607		M ²⁺ M ²⁺ Al	Si,Al	□
	c						3596			M ²⁺ M ²⁺ Fe ³⁺	Si,Al	□
	3	3565	3566	3562	3567	3563	3565	3563		M ²⁺ Al Al	Si,Al	□
										YZZ-O3	T-O5-T	X
äußere OH-Gruppen	4 a								3557	M ²⁺ AlAl	Si-Si	Na
	b	3536	3537	3543	3545	3542	3539	3540		M ²⁺ AlAl	Si-Si	□
	c	3492	3495	3501	3500	3499	3501	3500		M ²⁺ AlAl ¹	Si-Si	□
	5 a								3500	AlAlAl	Si-Si	Na
	b	3453	3457	3458	3459	3461	3465	3464		AlAlAl	Si-Si	□
	c	3415	3434	3417	3419	3416	3414	3416		AlAlAl ¹	Si-Si	□
	d								3443	AlAlAl	Si-Al	Na
e	3313	3302	3295	3306	3308	3298	3316	3296		AlAlAl	Si-Al	□

¹ Die Verschiebung gegenüber der Konfiguration eine Zeile höher ist wahrscheinlich auf Nahordnungen auf YYY zurückzuführen.

Tabelle 6.3.1.3: Die Positionen (ν) der Absorptionsbanden in cm^{-1} und Interpretation der IR-Spektren der Mg, Fe-Foitite und des Schörls (HT2I). Die Next-Nearestneighbour-Effekte durch T und X sind ausführlich im Text beschrieben. Die Proben sind so angeordnet, dass der Mg-Gehalt von rechts nach links zunimmt.

6.3.2 Einkristallspektroskopie im UV/VIS/NIR-Bereich

Mit Hilfe von optisch polarisierten Spektren im UV/VIS/NIR-Bereich (VIS) können die Ursachen von Farbe und Pleochroismus in Mineralen geklärt werden. Sind $3d^n$ -Elemente für die Farbe eines Minerals verantwortlich, können u.a. Aussagen zu ihrer Wertigkeit und Platzbesetzung in der Kristallstruktur getroffen werden. In den Turmalinen dieser Arbeit ist Fe das farbgebende Ion. Innerhalb dieser Arbeit sollte geprüft werden, inwiefern die VIS-Spektren Aussagen zur Besetzung des Fe^{2+} und Fe^{3+} auf den möglichen Oktaederpositionen erlauben. Im Kap. 3.2 wurde schon erwähnt, dass die Interpretation der VIS-Spektren noch kontrovers diskutiert wird.

Die Synthese ermöglichte den Chemismus der Turmaline systematisch zu variieren, die wichtigsten Substitutionen sind $Fe^{2+}Mg_{-1}$, $Fe^{3+}Al_1$ und $2Fe^{2+}(NaAl)_{-1}$ (vgl. Kap. 6.1). Es zeigt sich, dass diese Substitutionen die VIS-Spektren beeinflussen und damit Schlussfolgerungen für die Interpretation ermöglichen. In diesem Kapitel erfolgt zuerst eine phänomenologische Beschreibung der Spektren. Eine Interpretation wird in Kap. 7 in Kombination mit anderen Methoden dargelegt. Folgende Punkte werden in Unterkapiteln diskutiert:

- I Messtechnische Probleme und Bandenanalyse
- II VIS-Spektren der Fe, Mg-Foitite
- III VIS-Spektren Schörl-Drawit-Reihe
- IV Die Natur der beobachteten Absorptionsbanden

I Messtechnische Probleme und Bandenanalyse

Die Messtechnik der VIS-Spektren wurde im Kap. 4.5 beschrieben. Nicht an allen Proben konnten aufgrund ihrer starken Absorption $\mathcal{L}c$ ein zufriedenstellendes VIS-Spektren gemessen werden. Besonders im NIR-Bereich kann dieses aufgrund der geringen Empfindlichkeit des Detektors zu Spektren mit Artefakten führen. Deshalb ist es notwendig, dünne Kristallplättchen zu präparieren, was jedoch nur begrenzt möglich ist (bis $\sim 12 \mu m$). Der Effekt der starken Absorption in Abhängigkeit von der Kristalldicke ist am Beispiel des Schörls in Abb. 6.3.2.1 gezeigt.

Zu den Kriterien der Bandenanalyse (s. Kap. 4.5) folgen hier einige Ergänzungen. Ein großes Problem bei der Bandenanalyse von VIS-Spektren ist der asymmetrische Untergrund, der durch die intensitätsstarke UV-Absorptionsbande des Ligand-Metall-Charge-Transfer (LMCT) erzeugt wird. In besten Anpassungen ergaben sich, wenn für diese eine Form einer abfallenden Lorentzkurve vorgegeben wurde. Die Bandenform solcher UV-Kanten ist in der Literatur jedoch bisher nicht diskutiert worden. Ein weiteres Problem ist die Überlagerung von

Absorptionsbanden. Zwar wurden in erster Linie nur Absorptionsbanden vorgegeben, die aufgelöst oder als Schulter auftraten, es wurden jedoch auch Banden hineingelegt, wenn diese aus den Tanabe-Sugano-Diagramm (Abb. 6.3.2.3) herzuleiten waren. Beispielsweise wurde eine spinverbotene Absorptionsbande bei ca. 17500- 18000 cm^{-1} bei der Bandenanalyse vorgegeben. Dass diese Bande berücksichtigt wird, bewirkt auch eine bessere Anpassung mit der spinerlaubten Absorptionsbande bei ca. 15000 cm^{-1} .

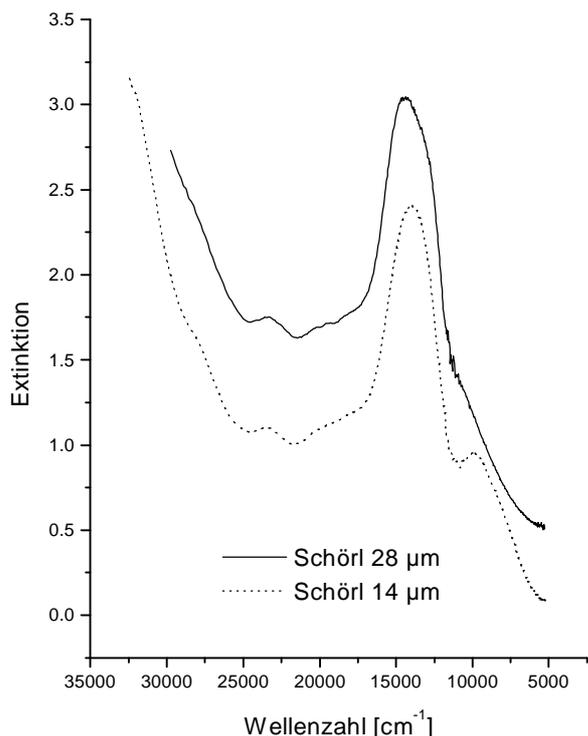


Abb. 6.3.2.1: Das VIS-Spektrum $\perp c$ des Schörls (HT2I) bei verschiedenen Kristalldicken. Die starke Absorption führt bei zu dicken Proben zu schlecht aufgelösten Spektren im VIS/NIR-Bereich.

II VIS-Spektren der Fe, Mg-Foitite

Die VIS-Spektren der Mg, Fe-Foitite (Abb. 6.3.2.2 und 6.3.2.4) sind sich ähnlich und zeigen übereinstimmend folgende Merkmale:

- In der Polarisationsrichtung $\perp c$ treten drei deutlich aufgelöste Absorptionsbanden bei ca. 9000, 12500 und 15000 cm^{-1} auf (vgl. Tab. 6.3.2.1). Die Absorptionsbande $\perp c$ bei 9000 cm^{-1} ist anscheinend eine Überlagerung aus zwei Absorptionsbanden (Abb. 6.3.2.4 c). In der Polarisationsrichtung $E \parallel c$ zeigen sich zwei Absorptionsbanden bei ca. 8000 und 13500 cm^{-1} . Im Spektrum der Probe HT24B (Abb. 6.3.2.4 a) ist die Absorptionsbande bei 8000 cm^{-1} gut aufgelöst und es zeigt sich, dass sie aus zwei Absorptionsbanden besteht. Die Position dieser Bande variiert je nach Zusammensetzung der Probe zwischen 7000-

9000 cm^{-1} , was dadurch erklärt werden könnte, dass sich die Intensitäten der zwei Subbanden unterschiedlich ändern.

- Weiterhin gibt es schwache Absorptionsbanden ($E \perp c$ ausgeprägt) bei ca. 18000, 21000, 24000 und 27500 cm^{-1} und die hochenergetische UV-Kante, die den asymmetrischen Untergrund der Spektren verursacht.

Die Unterschiede in den Spektren der Mg, Fe-Foitite liegen in der Lage der UV-Kante und in den Intensitäten der Absorptionsbanden. Diese Unterschiede werden hauptsächlich durch die $\text{Fe}^{3+}\text{Al}_1$ -Substitution verursacht (vgl. Abb. 6.3.2.2).

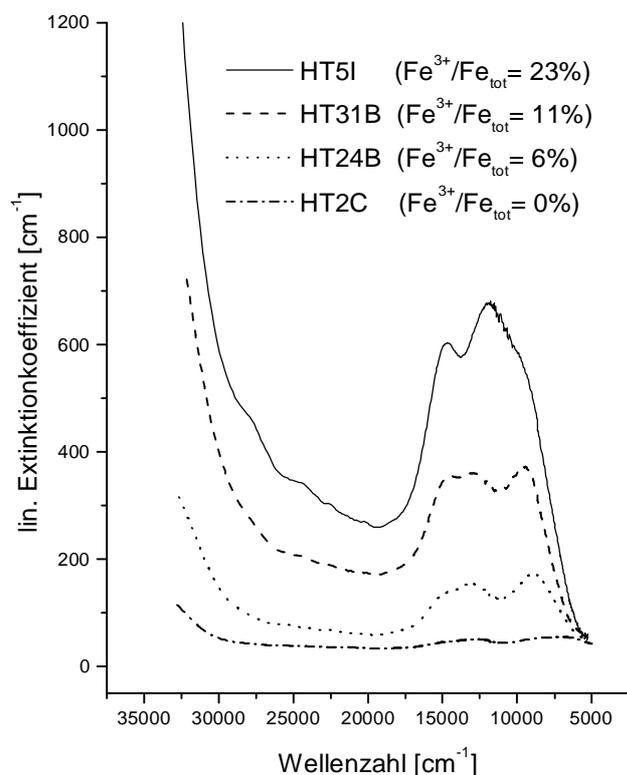


Abb. 6.3.2.2: Das Verhalten der Absorptionsbanden $\perp c$ mit der Substitution $\text{Fe}^{3+}\text{Al}_1$ in den Foititen. Mit höheren Gehalten an Fe^{3+} nimmt die Intensität der Absorptionsbanden zu, die UV-Kante verschiebt zu niedrigeren Energien.

Die Probe HT2C enthält kein Fe^{3+} (Anhang VII). Sein VIS-Spektrum zeigt sehr schwache Absorption und praktisch kein Polarisationsverhalten, d.h. der Kristall ist farblos. Hingegen zeigen die Kristalle der Versuche HT31B und HT5I (vgl. Abb. 6.3.2.4 b, d) in den Absorptionsspektren $E \parallel c$ und $E \perp c$ signifikante Unterschiede in der Intensität der Banden zwischen 16000 und 5000 cm^{-1} . Diese führen zu einem starken Pleochroismus der Kristalle. In der Polarisationsrichtung $E \perp c$ sind sie blaugrün und in $E \parallel c$ bleiben sie farblos. Die Mößbauerspektren ergeben Fe^{3+} -Gehalte, die bis 23 % des Gesamteisens ausmachen.

Mit Einbau von Fe^{3+} wird auch beobachtet, dass die UV-Flanke weiter in den sichtbaren Bereich des Spektrums hinein verschoben wird.

MgFe²⁺₋₁-Substitution verursacht keine merklichen Änderungen in den Bandenpositionen. Nur die Bandenintensitäten nehmen mit dem Einbau von Mg ab, was auf die Reduzierung des gesamten Eisens in den Proben zurückzuführen ist.

III VIS-Spektren Schörl-Drawit-Reihe

In der Mischkristallreihe Schörl-Drawit konnten die VIS-Spektren (Abb. 6.3.2.5) wegen nicht so erfolgreicher Synthesen (s. Kap. 5) nur an einigen Kristallen aufgenommen werden. Die Spektren von Schörl und Foitit ähneln sich, Unterschiede zeigen sich nur im Bereich zwischen 15000 und 5000 cm⁻¹. Dort treten in beiden Polarisationsrichtungen nur zwei Absorptionsbanden bei ca. 13700 und 9000 cm⁻¹ auf. Mit Einbau von Na hat sich das VIS-Spektrum folglich vereinfacht. Bei den Foititen konnten in diesem Bereich mindestens fünf Absorptionsbanden bzgl. ihrer Position unterschieden werden, bei den Schörln sind es nur noch zwei Banden.

Auch hier beobachtet man mit der Fe³⁺Al₁-Substitution die Intensivierung der zwei Absorptionsbanden $\perp c$ und ein Verschieben der UV-Kante in den sichtbaren Bereich des Spektrums (vgl. HT7A und HT2I).

Die MgFe²⁺₋₁-Substitution bewirkt ein Verschieben der niederenergetischen Absorptionsbande bei ca. 9000 cm⁻¹ zu höheren Energien und die Intensitätsabnahme aller Banden.

IV Die Natur der beobachteten Absorptionsbanden

Die Absorptionsbanden im UV/VIS/NIR-Bereich beruhen allgemein auf elektronischen Übergängen zwischen Metall und Ligand (LM-CT), zwischen Metall-Ionen verschiedener Wertigkeiten (IVCT) und spinerlaubten bzw. -verbotenen Übergängen innerhalb der d-Orbitale des Metall-Ions (dd-Übergänge). Aufgrund verschiedener Merkmale (Intensität, Halbwertsbreite etc.) wird die Zuordnung der Absorptionsbanden zu den Übergängen möglich (Langer, 1988).

Die VIS-Spektren der synthetischen Turmaline dieser Arbeit wurden auch an natürlichen Proben gemessen. Faye und Mitarbeiter (1974) ordnen die Absorptionsbanden bei 12000-13000 und 9000 cm⁻¹ den Fe²⁺-dd-Übergängen zu, die bei 15000 cm⁻¹ ordnen sie einem IVCT zwischen Fe²⁺ und Fe³⁺ zu. Die Interpretation der Spektren dieser Arbeit können dieses aufgrund folgender Beobachtungen nicht bestätigen:

- Die Halbwertsbreite der Absorptionsbande bei 15000 cm⁻¹ ist mit 2500 cm⁻¹ zu schmal für eine IVCT-Bande. Ihre Halbwertsbreite liegt in dergleichen Größenordnung wie die Banden bei 9000-13000 cm⁻¹ (Tab. 6.3.2.1).

- Die Absorptionsbande bei 15000 cm^{-1} ist als intensitätsstarke Bande auch bei IW-gepufferten Foititen (also Fe^{3+} -armen Foititen) zu beobachten (Abb. 6.3.2.4 c). Mit verschiedenen Fe^{3+} -Gehalten variiert sie ähnlich wie die restlichen Banden (Abb. 6.3.2.2).
- In den Spektren der Schörle (Abb. 6.2.3.5) wird eine Bande bei 15000 cm^{-1} nicht beobachtet, obwohl Fe^{3+} -Gehalte neben Fe^{2+} vorhanden sind.

Die Natur aller drei Absorptionsbanden $\perp c$ in den Foititen und der zwei Absorptionsbanden $\perp c$ in den Schörle ist gleich. Sie unterscheiden sich wenig in den Halbwertsbreiten und variieren gleichmäßig mit den Fe^{3+} -Gehalten. Deshalb sind sie Fe^{2+} -dd-Übergängen zuzuordnen, die proportional zur Fe^{3+} -Menge im Turmalin in der Polarisationsrichtung $\perp c$ verstärkt werden. Diese Beobachtung beruht auf dem für Turmalin nach Smith (1978) und Mattson & Rossman (1984,1987) typischen Phänomen der Fe^{2+} - Fe^{3+} -Paarwechselwirkungen (ECP). Ist Fe^{3+} in den kantenverknüpften Oktaedern (als Y-Y-, Y-Z- oder Z-Z-Nachbar von Fe^{2+} $\perp c$) vorhanden und schwingt der elektrische Dipolvektor $\perp c$, verstärkt Fe^{3+} die Intensitäten der reinen Fe^{2+} -dd-Übergänge ${}^5\text{T}_2(\text{D}) \rightarrow {}^5\text{E}(\text{D})$. Die Theorie dieser Wechselwirkung ist detailliert in der Publikation von Smith (1978) beschrieben.

Diese Interpretation wird auch durch die von Taran und Mitarbeiter (1993) publizierten Spektren synthetischer Foitite und Drawite unterstützt. Die bei 77K gemessenen Spektren weisen gegenüber den Raumtemperatur-Spektren eine Intensivierung aller oben genannten Banden in diesem Bereich auf, womit sie eindeutig intensivierten dd-Übergängen zuzuordnen sind, und nicht einem Elektronenübergang zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} (IVCT).

Eine Absorptionsbande, die aufgrund eines Fe^{2+} und Fe^{3+} -Charge-Transfer verursacht wird, kann dennoch in den VIS-Spektren der Turmaline nicht ausgeschlossen werden. Die energetische Lage eines IVCT liegt in den meisten Mineralen zwischen $15000\text{-}9000\text{ cm}^{-1}$ (Amthauer & Rossman, 1984). Sie würde demzufolge in dem Bereich der Absorptionsbanden der intensivierten Fe^{2+} -dd-Übergänge liegen und überlagert sein.

Die zahlreichen Fe^{2+} -dd-Übergänge werden in dieser Arbeit verschiedenen Umgebungen des Fe^{2+} auf der Y- und Z-Position zugeordnet, die durch Next-Nearestneighbour-Effekte verursacht werden. Wie diese Effekte aussehen und welchen Einfluss sie auf das Koordinationspolyeder des Fe^{2+} haben, wird im Kapitel 7 ausführlich behandelt.

Die UV-Kante kann eindeutig dem elektronischen Übergang zwischen $\text{Fe}^{2+}\text{-O}^{2-}$ oder $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ zugeordnet werden. Die LM-CT erzeugen intensitätsstarke Absorptionsbanden im UV-Bereich, wovon nur noch die abfallende Flanke im sichtbaren Bereich beobachtet wird. Mit dem

Einbau von Fe^{3+} verschiebt sich die UV-Flanke weiter in den sichtbaren Bereich (Mattson & Rossman, 1984).

Die schwachen Absorptionsbanden zwischen 28000 und 18000 cm^{-1} sind spinverbotenen dd-Übergängen des Fe^{2+} (ca. 27500 , 21000 und 18000 cm^{-1}) und Fe^{3+} (24000 cm^{-1}) zuzuordnen (vgl. Tanabe-Sugano-Diagramm, Abb. 6.3.2.3). Normalerweise zeichnen sich diese Banden wegen geringer Übergangswahrscheinlichkeiten durch geringe Intensitäten und Halbwertsbreiten aus. Die untypisch große Halbwertsbreite in den Turmalin-Spektren kann einerseits damit erklärt werden, dass es sich um dreifach entartete T-Zustände handelt, die aufgrund der Verzerrungen stark aufspalten und die Banden breiter erscheinen lassen. Andererseits werden die spinverbotenen Fe^{2+} -Übergänge durch das oben beschriebene „spin-coupling“ mit Fe^{3+} (ECP) ebenfalls verstärkt.

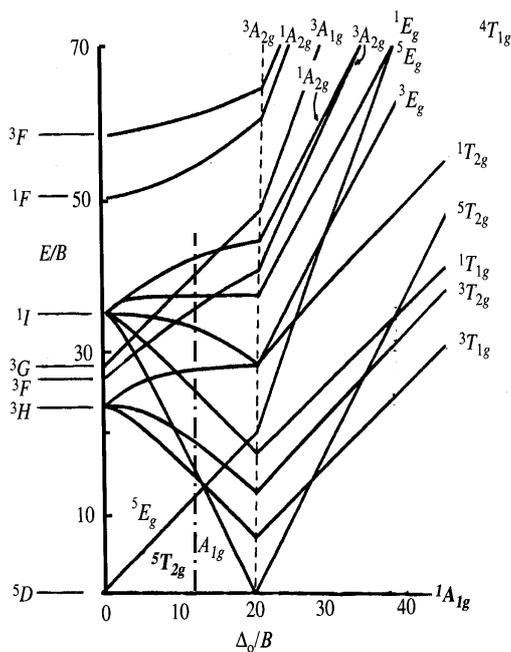


Abb. 6.3.2.3: Das Tanabe-Sugano-Diagramm für d^6 -Ionen (Fe^{2+}). Eingezeichnet mit----- ist die ungefähre Lage des Δ_0 für die Turmaline dieser Arbeit (Racah-Parameter B wurde berücksichtigt). Daraus ergeben sich die energetischen Lagen für die spinverbotenen Übergänge von ${}^5T_2({}^5D)$ nach 3T_1 , 3T_2 , 1T_2 (3H) und 5T_2 , 1T_1 (1I).

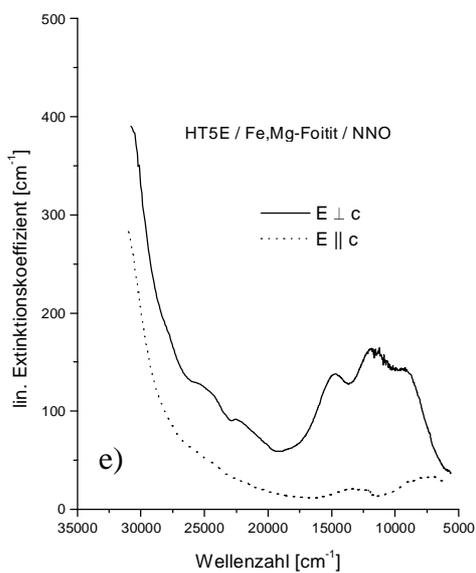
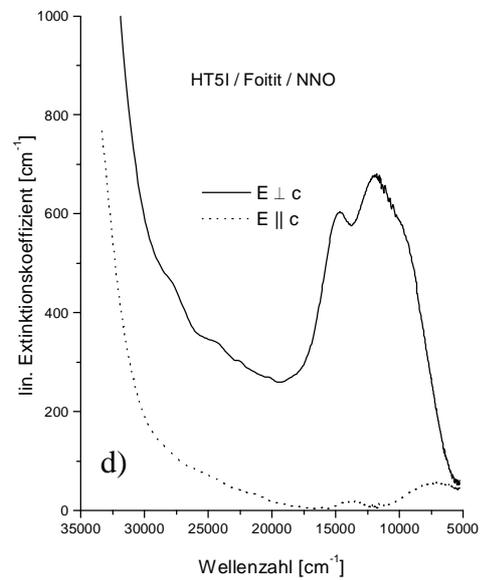
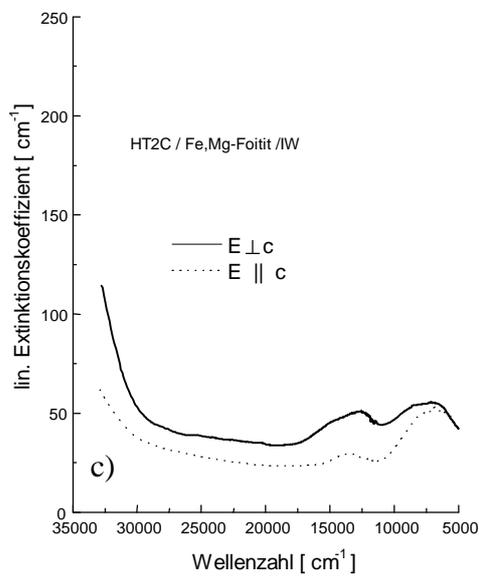
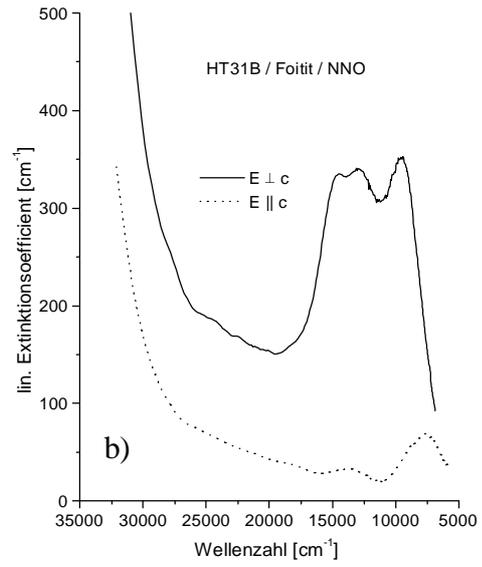
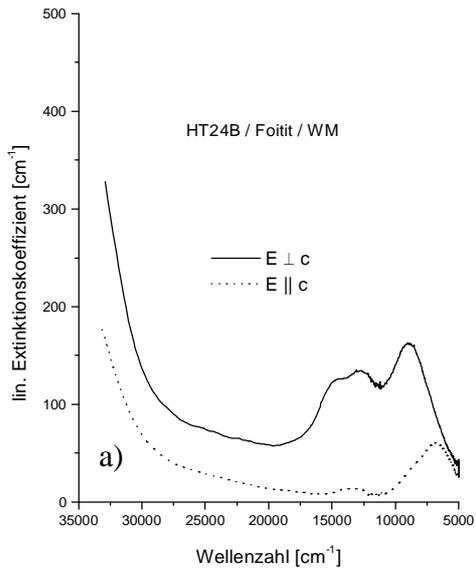


Abb 6.3.2.4 a-e:
Die optisch polarisierten VIS-Spektren ausgewählter Fe, Mg-Foitite.

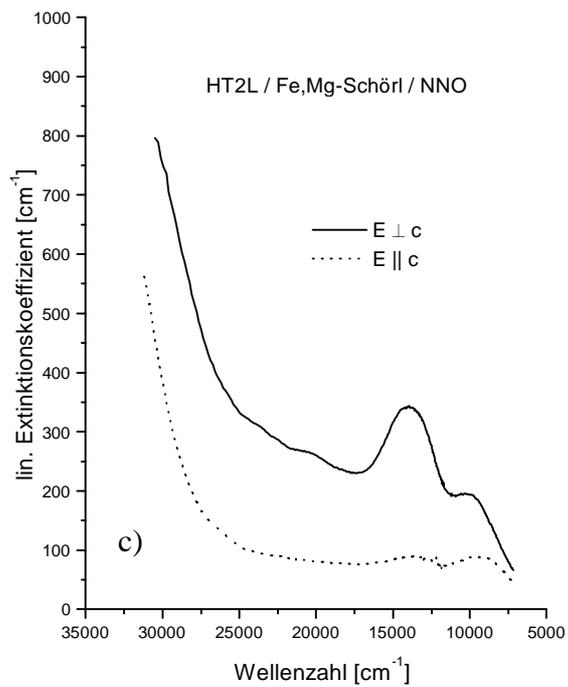
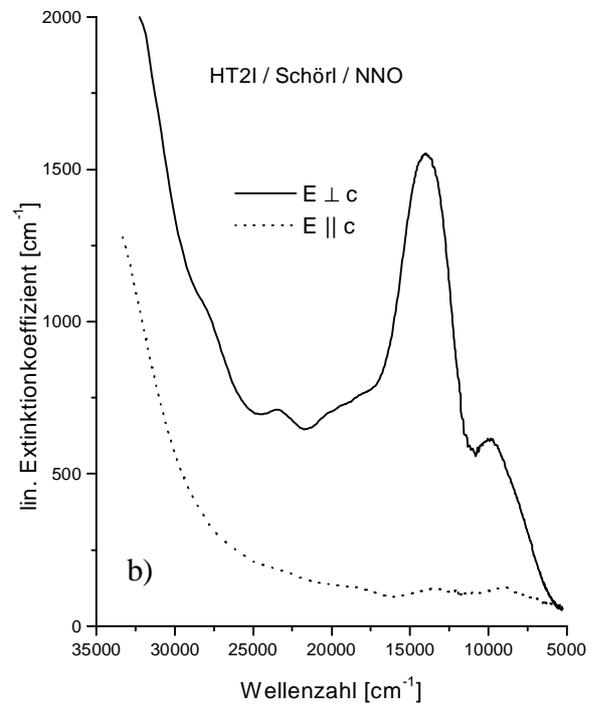
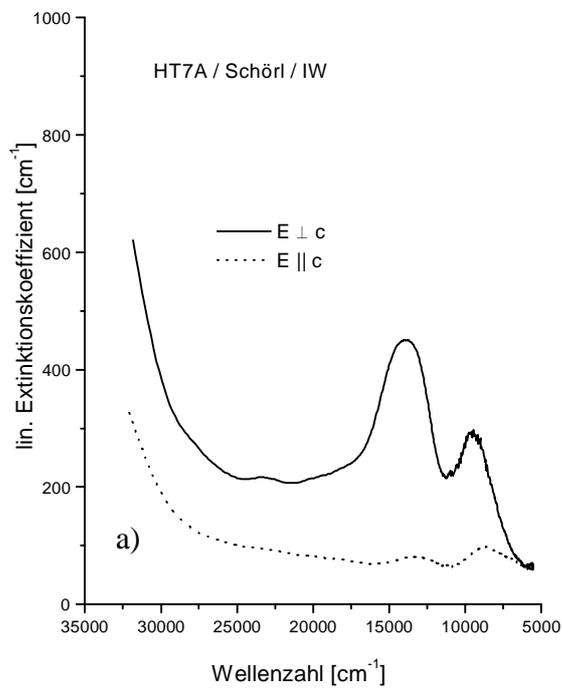


Abb 6.3.2.5 a-c:
 Die optisch polarisierten VIS-Spektren ausgewählter Fe, Mg-Schörl.

Probe	Bandenparameter	Polarisation E \perp c			Polarisation E \parallel c			
HT10B	Position [cm ⁻¹]	9210	12340	14870	8170	13520		
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	3690	2450	3300	3430	2230		
	Intensität [cm ⁻¹]	130	80	100	40	10		
	integrale Intensität [cm ⁻²]	504600	219500	350700	137000	23200		
HT24B	Position [cm ⁻¹]	8930	12580	14940	6770	9120	13340	
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	3890	2540	2920	3030	2120	2210	
	Intensität [cm ⁻¹]	127	74	76	56	14	7	
	integrale Intensität [cm ⁻²]	520000	198600	237100	165700	32900	18600	
HT31B	Position [cm ⁻¹]	9370	12640	15030	7760	13600		
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	3170	3110	2540	3170	2230		
	Intensität [cm ⁻¹]	291	253	199	52	9		
	integrale Intensität [cm ⁻²]	979300	837700	538400	161100	20600		
HT46B	Position [cm ⁻¹]	6800	8710	12670	15180	7360	13570	
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	1490	4210	3060	2710	3300	2670	
	Intensität [cm ⁻¹]	13	110	92	62	52	19	
	integrale Intensität [cm ⁻²]	23500	470600	305900	188200	164700	47100	
HT2C	Position [cm ⁻¹]	6500	9020	12540	14810	6360	8750	13490
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	2950	3190	2500	2890	4740	2960	3160
	Intensität [cm ⁻¹]	19	17	15	11	29	8	7
	integrale Intensität [cm ⁻²]	52400	56400	39900	33200	97400	25300	24600
HT6F	Position [cm ⁻¹]	9220	12110	14910	7740	13430		
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	4440	2600	2880	3030	2680		
	Intensität [cm ⁻¹]	63.2	41.15	53.55	9.79	4.98		
	integrale Intensität [cm ⁻²]	285200	113700	164000	28700	14200		
HT4F	Position [cm ⁻¹]	8880	12350	15030	8280	13480		
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	4250	2910	2440	3650	2300		
	Intensität [cm ⁻¹]	22	16	13	6	3		
	integrale Intensität [cm ⁻²]	98200	50000	35000	21600	6900		
HT4G	Position [cm ⁻¹]	9540	12470	14960	8500			
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	4020	2850	2540	2800			
	Intensität [cm ⁻¹]	88	44	51	40			
	integrale Intensität [cm ⁻²]	372100	139500	139500	115220			
HT6G	Position [cm ⁻¹]	8750	12070	15030	7250	13610		
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	4280	2440	3220	3370	1650		
	Intensität [cm ⁻¹]	36	18	21	18	3		
	integrale Intensität [cm ⁻²]	165300	49600	82600	49600	5000		
HT7A	Position [cm ⁻¹]	9340	13770		8770	13310		
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	2660	3580		1930	2020		
	Intensität [cm ⁻¹]	210	367		12	34		
	integrale Intensität [cm ⁻²]	600000	1380000		60000	20000		
HT2K	Position [cm ⁻¹]	8930	13750		9010	11050	13350	
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	2806	3650		2150	2360	2790	
	Intensität [cm ⁻¹]	231	290		73	61	76	
	integrale Intensität [cm ⁻²]	679900	1125800		176500	176500	235300	
HT2L	Position [cm ⁻¹]	9610	13890		9390	13720		
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	2700	4130		2880	3950		
	Intensität [cm ⁻¹]	109	263		43	37		
	integrale Intensität [cm ⁻²]	314300	1171400		114300	142900		

Tab.6.3.2.1: Ergebnisse der Bandenanalyse ausgewählter Fe, Mg-Turmaline. Position der spinierlaubten Übergänge.

Probe	Bandenparameter	Polarisation E \perp c					Polarisation E \parallel c
HT10B	Position [cm ⁻¹]	18280	21730	25100	28040	32890	32890
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	3330	3670	3590	3390	-30770	-30460
	Intensität [cm ⁻¹]	30	30	30	20	297.62	160
	integrale Intensität [cm ⁻²]	118500	134600	125000	64200	1323900	864200
HT24B	Position [cm ⁻¹]	17990	21140	24470	27460	32890	33330
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	2640	3110	3230	2200	-30840	-30850
	Intensität [cm ⁻¹]	26	11	10	4	309	194
	integrale Intensität [cm ⁻²]	72900	38600	37100	8600	1381400	1040000
HT31B	Position [cm ⁻¹]	17440	20790	24380	27690	32150	32150
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	3070	3950	3060	3160	-29910	-29950
	Intensität [cm ⁻¹]	81	69	58	45	691	356
	integrale Intensität [cm ⁻²]	264400	292400	189400	152500	3198200	1923500
HT46B	Position [cm ⁻¹]	17930	20950	23760	26800	32470	33420
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	3080	3090	3160	3420	-30900	-31610
	Intensität [cm ⁻¹]	24	24	21	12	207	54
	integrale Intensität [cm ⁻²]	70600	70600	70600	47100	847100	188200
HT2C	Position [cm ⁻¹]					32790	32890
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]					-31270	-30270
	Intensität [cm ⁻¹]					84	45
	integrale Intensität [cm ⁻²]					267300	272800
HT6F	Position [cm ⁻¹]	17890	21370	24500		29940	30510
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	3060	3170	2730		-27840	-29250
	Intensität [cm ⁻¹]	16	19	18		291	190
	integrale Intensität [cm ⁻²]	51000	65400	53700		1416600	683000
HT4F	Position [cm ⁻¹]	17510	21200	24480		32470	32470
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	3050	3160	3080		-30820	-30640
	Intensität [cm ⁻¹]	3	3	3		100	61
	integrale Intensität [cm ⁻²]	10900	9900	10200		361500	2.73E+05
HT4G	Position [cm ⁻¹]	17600	21020	24330		32050	32050
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	3090	3340	3160		-30380	-30610
	Intensität [cm ⁻¹]	21	21	16		581	444
	integrale Intensität [cm ⁻²]	69800	69800	46500		1883700	1488400
HT6G	Position [cm ⁻¹]	18620	21760	24910		33110	33110
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	3190	3180	2990		-31550	-31690
	Intensität [cm ⁻¹]	8	10	8		203	134
	integrale Intensität [cm ⁻²]	33100	33100	33100		611600	363600
HT7A	Position [cm ⁻¹]	16680	19320	22680	26120	32310	32260
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	2980	3190	3140	3070	-29680	-30110
	Intensität [cm ⁻¹]	112	98	69	30	686	14
	integrale Intensität [cm ⁻²]	300000	340000	240000	100000	4220000	1.40E+06
HT2K	Position [cm ⁻¹]	18270	20210	23050		29590	33330
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	2960	1200	2410		-24650	-31540
	Intensität [cm ⁻¹]	16	11	25		2088	3676
	integrale Intensität [cm ⁻²]	51700	13500	65000		15294100	17941200
HT2L	Position [cm ⁻¹]	17920	20390	23270	26240	30490	31250
	Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	3390	2920	3660	2900	-27260	-29400
	Intensität [cm ⁻¹]	80	97	117	54	777	566
	integrale Intensität [cm ⁻²]	342900	314300	457100	171400	4085700	2285700

Tab.6.3.2.2: Ergebnisse der Bandenanalyse ausgewählter Fe,Mg-Turmaline. Position der spinverbotenen Übergänge und der UV-Flanke.

6.3.3 Mössbauer-Spektroskopie

Die Mössbauer-Spektroskopie (MS) diente hier einerseits zur Ermittlung des $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ -Verhältnisses in den synthetischen Turmalinen, andererseits sollten Informationen zur Umgebung des Eisens in der Kristallstruktur erhalten werden. Die Probenpräparation und die Messtechnik wurden ausführlich im Kap. 4.6 behandelt.

Wie die VIS-Spektren (Kap. 6.3.2) sind auch die Mössbauer-Spektren (Abb. 6.3.3.1 a-f) relativ kompliziert. Der physikalisch korrekte Fit mit Lorentzkurven als Linienform ergibt bei den synthetischen Turmalinen mehrere Dubletts (Tab. 6.3.3.1 und Anhang VII).

Die Isomeriewerschiebungen und Quadrupolaufspaltungen wurden ohne Vorgaben bei den Fits freigelassen. Bei den IW-gepufferten Foititen müssen die experimentellen Absorptionsspektren aufgrund der Asymmetrie der Linien, ihrer Breite und dem Auftreten von Schultern fast immer mit drei Dubletts angepasst werden (Abb. 6.3.3.1 b). Diese sind aufgrund ihrer Isomeriewerschiebungen (IS) dem Fe^{2+} zuzuordnen. Die IS-Werte sind für alle drei Fe^{2+} -Dubletts im Prinzip gleich, während die Quadrupolaufspaltungen (QS) sich stark unterscheiden (Tab.6.3.3.1). Bei höher oxidierten Foititen (NNO-gepuffert) muss zusätzlich ein viertes durch Fe^{3+} verursachtes Dublett berücksichtigt werden. Es wird bei den Synthesen durch die oxidierenden Bedingungen begünstigt über die Substitution $\text{Fe}^{3+}\text{Al}_1$ eingebaut. Die MS der Mg, Fe-Foititen zeigen die gleichen Merkmale und wurden ebenfalls mit den gleichen Dubletts angefitet (Abb. 6.3.3.1 a und d). In einigen Mg-reichen Foititen (Abb.6.3.3.1 e) und den Schörln (HT2I, HT7A) musste für zufriedenstellende Anpassungen ein fünftes Dublett vorgegeben werden. Der IS- und QS-Werte dieses Dubletts liegen zwischen denen von Fe^{2+} und Fe^{3+} (Tab. 6.3.3.1) und so wurde es einem Fe^{2+} - Fe^{3+} -Charge-Transfer (IVCT) zugeordnet. Ferrow und Mitarbeiter (1988) beobachteten ebenfalls solche Dubletts mit intermediären IS- und QS-Werten. Ihre Deutung ist sicherer als hier, da sie zur Diskriminierung solcher Dubletts Hochtemperatur-Spektren aufnahmen. Die Wärme erhöht die Wahrscheinlichkeiten eines Elektronen-Überganges, wodurch diese Dubletts in ihrer Intensität zunehmen (Amthauer und Mitarbeiter, 1980).

Dass bei den Schörln ein IVCT in den MS auftritt, muss mit dem Fe^{3+} auf der Z-Position zusammenhängen (s. Strukturanalyse Kap. 6.2.2). Eine Besetzung von Fe^{3+} auf Z ist wiederum durch die Besetzung auf X bedingt. In den Foititen (X-Position vakant) ist somit kein IVCT in den MS zu erwarten. In den Mg-reichen Foititen (HT1H2, HT8H; Anhang VII) ist mit partiellem Einbau von Mg auf X ein Einbau von Fe^{3+} auf der Z-Position wahrscheinlich.

In einigen Fällen waren bei den Fits die Halbwertsbreiten (HW) des inneren Fe^{2+} -Dubletts (3) und des Fe^{3+} -Dubletts gegenüber der theoretischen zu groß und mussten teilweise fixiert wer-

den. Sicherlich ist aus den immer noch zu großen Halbwertsbreiten von ca. 0.5 mm/s zu schließen, dass diese Dubletts Überlagerungen mehrerer Linien darstellen. Diese können jedoch nicht aufgelöst werden und wurden zu einer breiten Linie zusammengefasst. Für solche Fälle schlagen Rancourt & Ping (1991) die Zumischung von Gauß-Anteilen zur Lorentzform (VBF-Methode) vor. Diese Methode simuliert eine kontinuierliche Verteilung der Quadrupolspaltungen (QSD) von breiten Mössbauerlinien und soll angeblich die wahren Flächen wiedergeben.

Ausgehend vom Lorentzkurven-Fit mit drei Linien konvergierten die VBF-Fits bei den Feititen stets in zwei unterschiedlichen QDS für Fe^{2+} . Dieses deckt sich mit dem Ergebnis von Da Costa und Mitarbeiter (1998), die den VBF-Fit an MS natürlicher Turmaline anwandten. Die QS-Werte dieser beiden Verteilungen liegen im Mittel bei 2.35 mm/s und 1.8 mm/s. Mit der VBF-Methode ergäben sich folglich zwei unterschiedliche Umgebungen für Fe^{2+} in der Kristallstruktur des Turmalins. Dieses Ergebnis würde die Interpretation für die MS der Turmaline erleichtern, weil dieses mit der Anzahl der möglichen Oktaederpositionen Y und Z übereinstimmt; es müsste nur noch die Zuordnung zu den Positionen diskutiert werden. Wie sich jedoch zeigt, wird mit der VBF-Methode nicht kritisch genug umgegangen: dass nur zwei Umgebungen für das Fe^{2+} in der Turmalinstruktur vorhanden sind, steht im Widerspruch zu den UV/VIS/NIR-Spektren der Turmaline dieser Arbeit, aus denen mindestens drei Umgebungen für das Fe^{2+} zu schließen sind (Kap. 7). Es scheint, dass die VBF-Methode für die MS der Turmalin die Verhältnisse zu stark mittelt. Es ist nämlich auffällig, dass die QS-Werte des VBF-Fits genau zwischen denen der drei Dubletts liegen, die sich aus dem physikalisch sinnvollen Lorentz-Fit ergeben. Die Zumischung von Gauß in die Lorentzform der Linien ergab für die MS der Turmaline Anpassungen, die nicht mit der Gesamtheit der spektroskopischen Ergebnissen korrelierbar waren. Sie wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

	Synthetische Turmaline dieser Arbeit			Natürliche Turmaline nach Dyar und Mitarbeiter (1998)		
	IS [mm/s]	QS [mm/s]	HW [mm/s]	IS [mm/s]	QS [mm/s]	HW [mm/s]
Fe^{2+} (1)	1.08(1)	2.43(4)	0.27(3)	1.09(1)	2.47(3)	0.26(2)
Fe^{2+} (2)	1.06(3)	2.10(6)	0.33(6)	1.09(2)	2.19(8)	0.30(5)
Fe^{2+} (3)	1.05(2)	1.50(7)	0.46(9)	1.07(3)	1.60(14)	0.48(11)
Fe^{3+}	0.45(6)	0.80(5)	0.44(5)	0.43(4)	0.82(11)	0.52(13)
Fe^{2+} - Fe^{3+} -CT	0.80(11)	1.16(12)	0.50(14)	0.77(6)	1.21(17)	0.55(7)

Tabelle 6.3.3.1: Gemittelte Werte der Mössbauer-Parameter dieser Arbeit im Vergleich zu denen natürlicher Turmaline (Dyar und Mitarbeiter, 1998). Abk: IS= Isomerieverschiebung; QS= Quadrupolspaltung; HW= Halbwertsbreite; CT= Charge-Transfer.

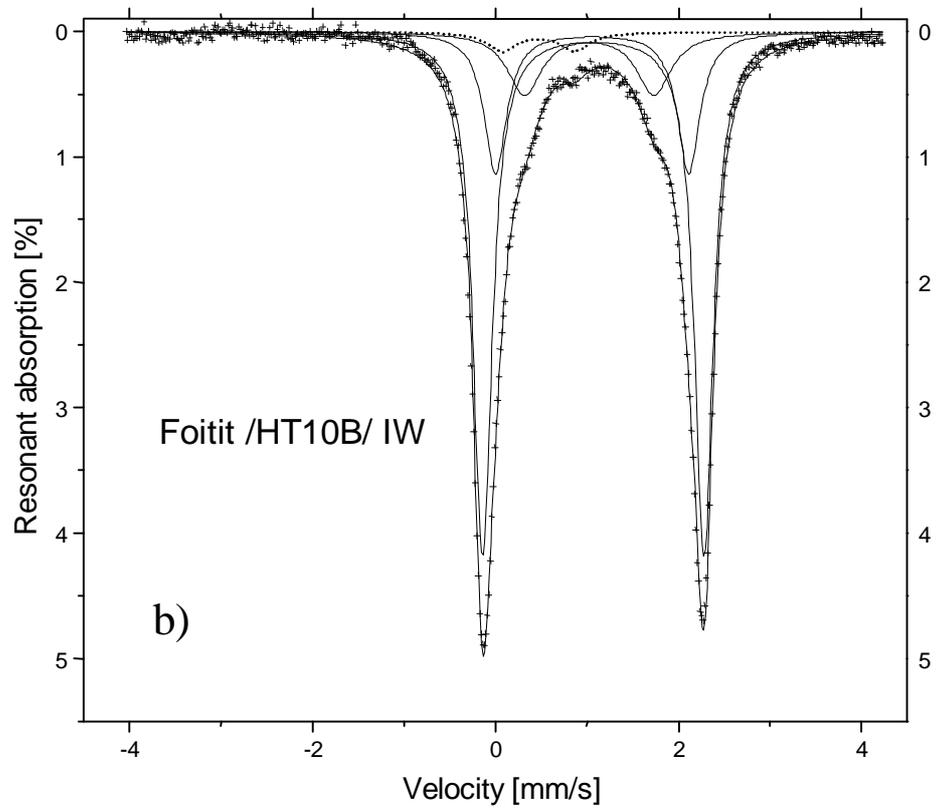
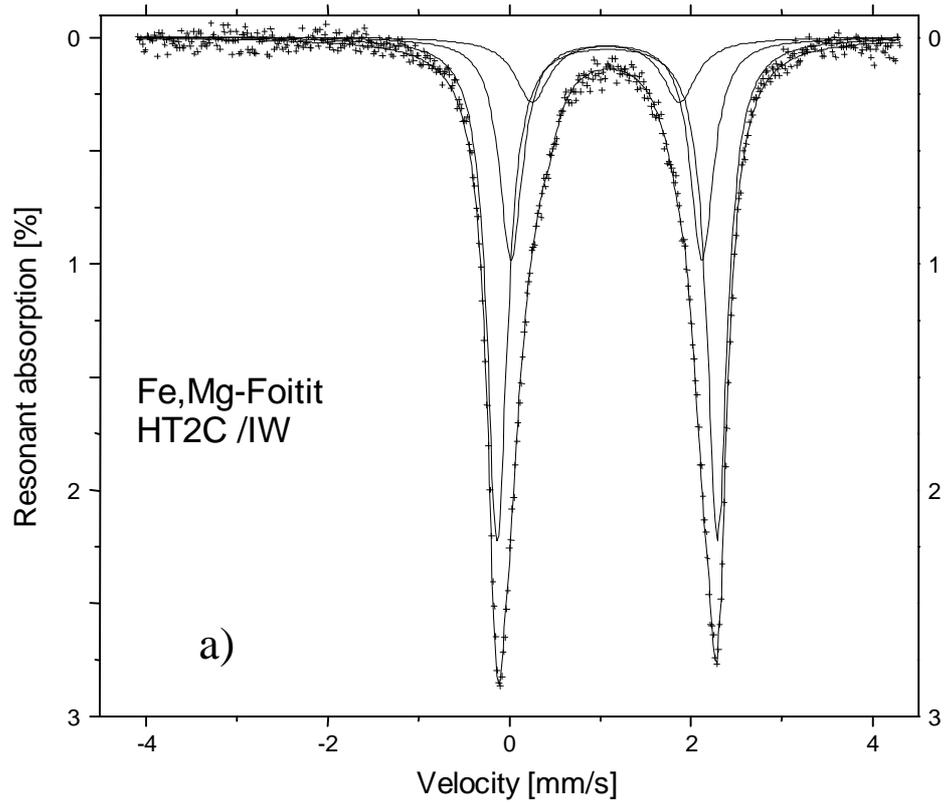


Abb.6.3.3.1 a, b: Die Mößbauerspektren ausgewählter Turmaline. Das Fe^{3+} - Dublett ist gestrichelt dargestellt.

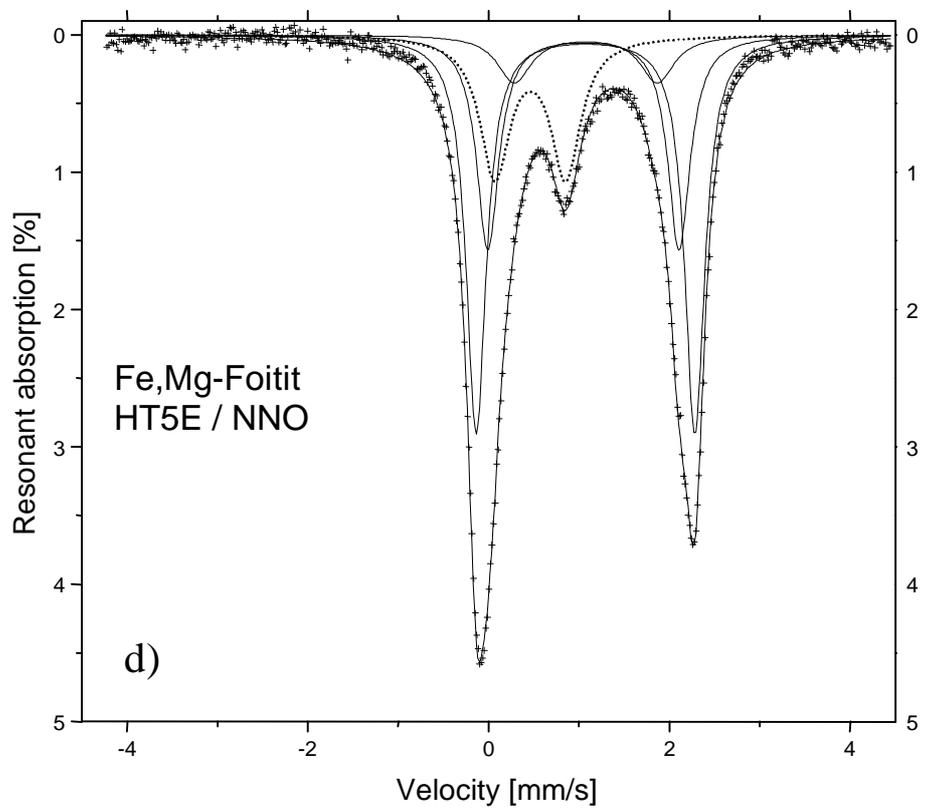
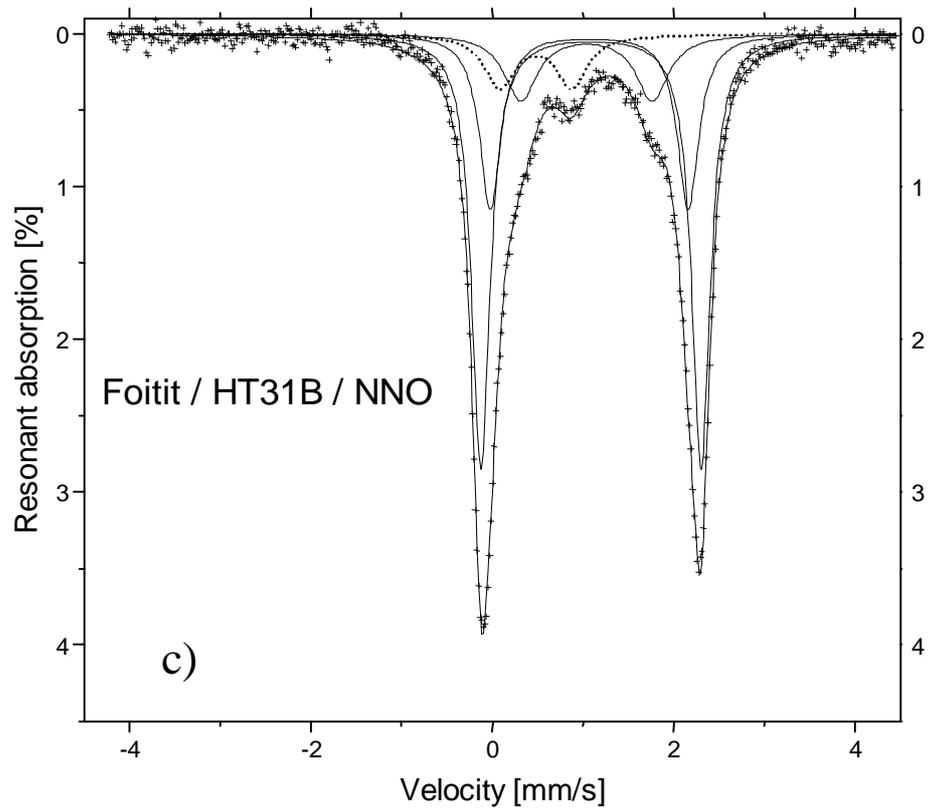


Abb.6.3.3.1 c, d: Die Mößbauerspektren ausgewählter Turmaline. Das Fe^{3+} - Dublett ist gestrichelt dargestellt.

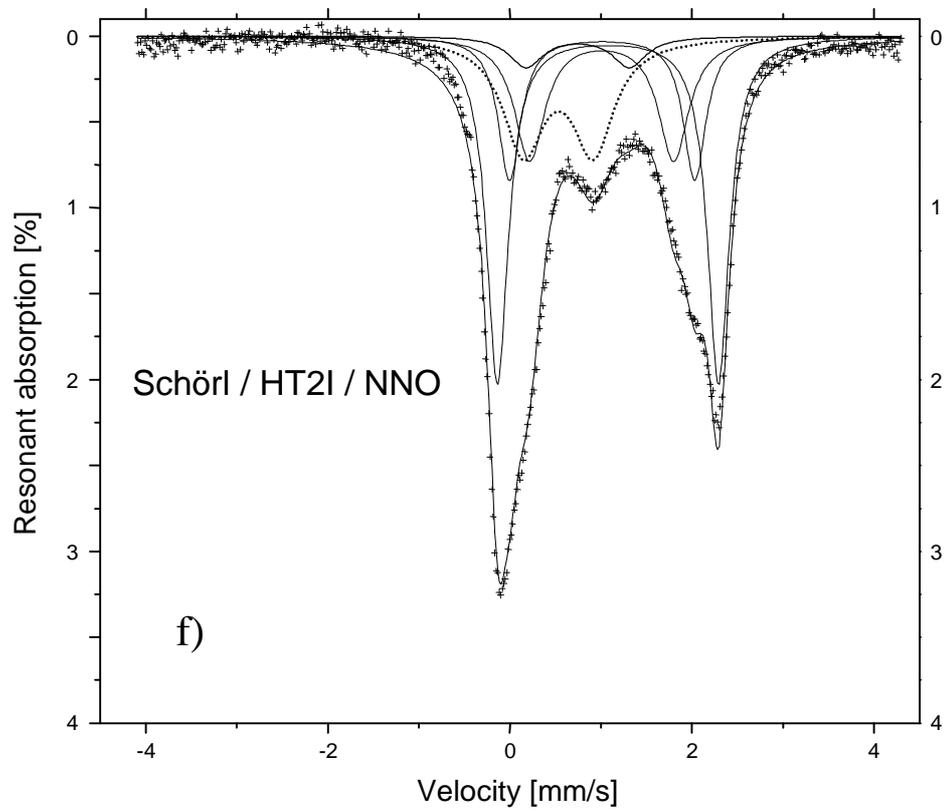
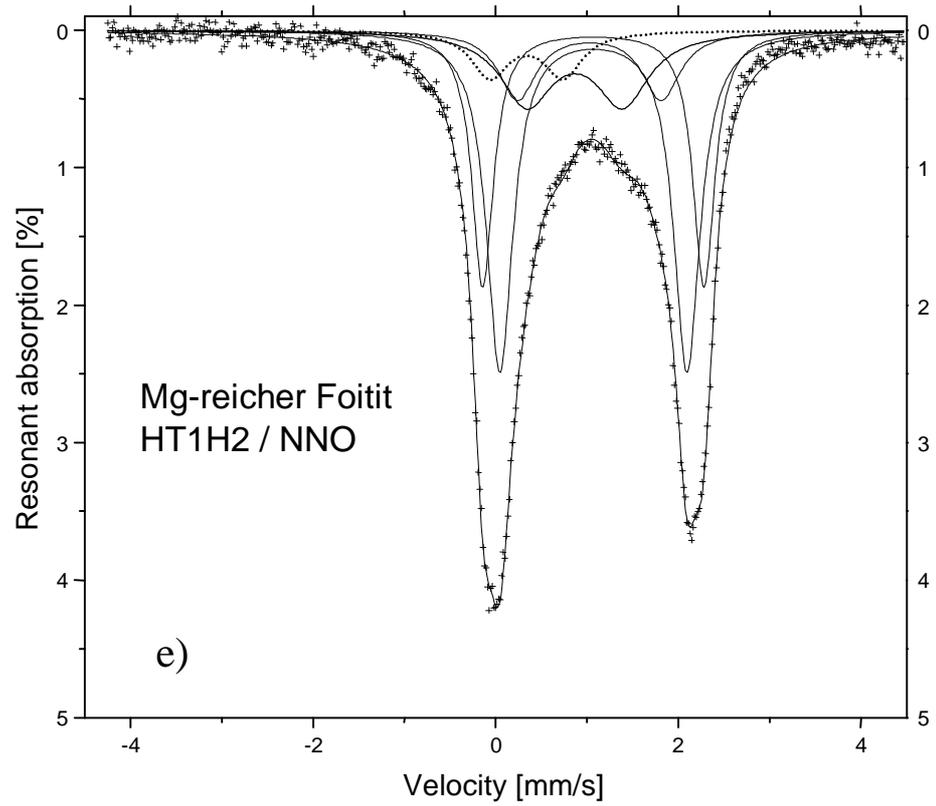


Abb.6.3.3.1 e, f. Die Mößbauerspektren ausgewählter Turmaline. Das Fe^{3+} -Dublett ist gestrichelt dargestellt. Das dem IVCT zugeordnete Dublett ist gegenüber den anderen mit einer dickeren durchgezogenen Linie gezeichnet.

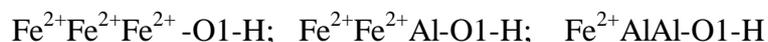
7 INTERPRETATIONSMODELL FÜR DIE UV/VIS/NIR-UND MÖSSBAUER-SPEKTREN DER TURMALINE

Die (UV,VIS,NIR)- und Mössbauer-Spektren der synthetischen Turmaline dieser Arbeit wurden in den Kapiteln 6.3.2 und 6.3.3 phänomenologisch beschrieben. Ihre Deutung erfolgt gesondert in diesem Kapitel. Dieses wird deshalb so gehandhabt, weil die Spektren nur zufriedenstellend gedeutet werden können, wenn die Ergebnisse aller in dieser Arbeit angewandter Methoden kombiniert werden.

7.1 Basis der Deutung der Spektren: Nahordnungsphänomene auf der Y-Position

An den von der chemischen Zusammensetzung her relativ einfachen, nur Fe³⁺-armen Foititen (IW-gepuffert, HT24B, HT46B) wird die prinzipielle Interpretation der Spektren abgeleitet. An ihnen wurden Strukturanalysen, Mössbauer-Spektren (MS) und Messungen der Spektren im IR-, UV/VIS/NIR-Bereich vorgenommen. Kurz zusammengefasst sind die wichtigsten Ergebnisse (s. Kap. 6.3.1-3) für die Fe³⁺-armen Foitite:

- Das IR-Spektrum zeigt, dass die Kristallstruktur der Foitite aus „Clustern“ aufgebaut ist, die aus verschiedenen Anordnungen um die O1-H-Gruppe abzuleiten sind. Das Fe²⁺ befindet sich dabei in den drei folgenden Konfigurationen YYY um das O1-H:



- Strukturanalyse: Fe befindet sich nur auf der Y-Position; die Bindungswalenzsumme am O1 weist auf ein partielles Protonen-Defizit hin.
- Die Mössbauer-Spektroskopie zeigt nur zweiwertiges Eisen, welches sich auf mindestens drei verschiedenen Subplätzen befindet (drei Fe²⁺-Dubletts). Die Dubletts unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer Quadrupolaufspaltung, weshalb sich die Subplätze für das Fe²⁺ in der Asymmetrie der Ladungsverteilung im und am Koordinationspolyeders unterscheiden müssen.
- In den VIS-Spektren sind im Bereich zwischen 7000-15000 cm⁻¹ mindestens fünf verschiedene Absorptionsbanden bzgl. der Position zu unterscheiden. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung kann ein Elektronen-Übergang zwischen Fe²⁺ und Fe³⁺ ausgeschlossen werden, so dass die Absorptionsbanden dd-Übergängen des Fe²⁺ zugeordnet werden müssen. Nach dem Termschema für Fe²⁺ (Abb. 7.1.1) bedeuten fünf Absorptionsbanden, dass drei verschiedene Umgebungen für das Fe²⁺ angenommen werden müssen, die sich in der verschiedenen Aufspaltung des E-Terms (durch unterschiedliche Verzerrungsgrade im Koordinationspolyeder) und/oder in verschiedenen Kristallfeldstabilisierungsenergien Δ_0 äußern.

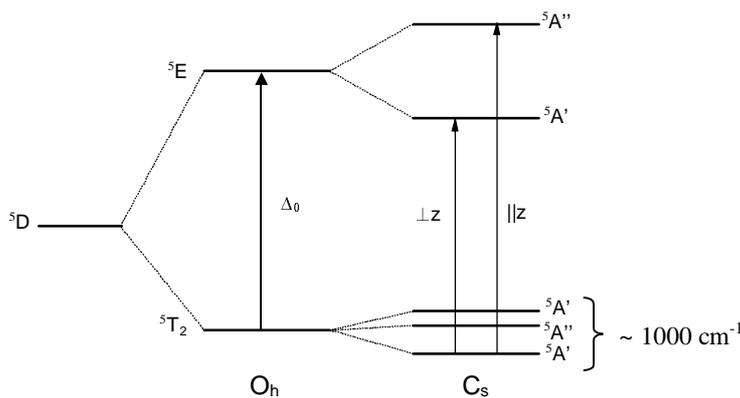
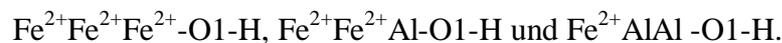


Abb. 7.1.1: Termschema für Fe^{2+} in oktaedrischer Umgebung;
 O_h = kubische Platzsymmetrie;
 C_s = monokline Platzsymmetrie, so wie sie im Turmalin auf der Y-Position vorliegt;
 Δ_0 = Kristallfeldstabilisierungsenergie;
 z = z-Achse des internen Koordinatensystem der Fe^{2+} -Orbitale

Wenn man nun alle Ergebnisse dieser verschiedenen Methoden in Einklang bringen will, muss man auf folgende prinzipielle Basis für die Interpretation der VIS- und Mössbauer-Spektren der Foitite schließen:

1. Fe besetzt ausschließlich die Y-Position.
2. Drei verschiedene Umgebungen für das Fe^{2+} , auf die aus den MS und VIS-Spektren geschlossen werden, beruhen nur auf den in dem IR-Spektrum beobachteten verschiedenen Fe, Al-Konfigurationen auf YYY um O1-H:



Die Strukturverfeinerung des Schörls gibt jedoch Hinweise für Fe^{2+} auf der Z-Position. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass Fe^{2+} auf der Z-Position nur rechnerisch ermittelt wurde (s. Kap. 6.2.2). In den VIS- und Mössbauer-Spektren gibt es dafür keine eindeutigen Anzeichen: Im VIS-Spektrum des Schörls werden keine zusätzlichen Absorptionsbanden, sondern ein gegenüber den Foititen einfacheres Spektrum beobachtet (s. Abb. 6.3.2.4-5). Das MS des Schörls zeigt gegenüber den MS der Foitite zwar ein zusätzliches Dublett, welches jedoch den Merkmalen nach einem Fe^{2+} - Fe^{3+} -Elektronen-Übergang (IVCT) zwischen Y und Z zuzuordnen ist (s. Tab. 6.3.3.1).

In der bisherigen Literatur wurden die Absorptionsbande bei 15000 cm^{-1} (Mattson & Rossman, 1987) und das Dublett Fe(3) (IS = 1.05 und QS = 1.48 mm/s; Tab. 6.3.3.1) mit Fe^{2+} auf der Z-Position erklärt (Hermon und Mitarbeiter, 1973; Korovushkin und Mitarbeiter, 1979; Fuchs und Mitarbeiter, 1998). Diese Zuordnung ist jedoch aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit zu bezweifeln. Sowohl die VIS-Spektren als auch die MS sind mit Nahordnungsphänomenen auf der Y-Position zu deuten. Zusätzlich helfen die MS die Besetzung von Fe^{3+} auf der Z-Position nachzuweisen: Zwischen $^{[Z]}\text{Fe}^{3+}$ und $^{[Y]}\text{Fe}^{2+}$ tritt dann ein IVCT ein, der in den

Mössbauer-Spektren ein zusätzliches Dublett mit $IS = 0.8$ und $QS = 1.16$ mm/s erzeugt (Kap. 6.3.3). Eine zusätzliche IVCT-Bande kann zwar in den VIS-Spektren nicht beobachtet werden, aber auch nicht ausgeschlossen werden (Kap. 6.3.2).

7.2 Simulierung von Fe,Al-Konfigurationen auf Y

Die Deutung der IR-, Mössbauer- und UV/VIS/NIR-Spektren von Turmalin (Foitit) basiert auf Nahordnungseffekte in der Kristallstruktur, die sich mit verschiedenen Fe, Al-Konfigurationen auf der Y-Position beschreiben lassen (s. Kap. 7.1). In diesen Clustern scheint das zu Fe^{2+} benachbarte Aluminium die Geometrie des Fe-Oktaeders so stark zu beeinflussen, dass mehrere Umgebungen für das Fe^{2+} in der MS und UV/VIS/NIR-Spektroskopie unterscheidbar werden. Die wahren Bindungslängen und -winkel dieser Oktaeder wird jedoch mit keiner der bisher angeführten Methoden direkt erfasst. In diesem Zusammenhang sollte auch klar sein, dass eine Strukturverfeinerung nur eine Mittelung der Kristallstruktur wiedergibt, also in diesem Fall eine Mittelung über die verschiedenen Cluster.

Es wurde versucht, die Struktur der einzelnen Fe, Al-Konfigurationen theoretisch zu berechnen. Da dieses mit computergestützt mit einem Programm durchgeführt wurde und dieses im "Blackbox-Verfahren" abläuft, soll dem Leser erst mit vereinfachten Überlegungen veranschaulicht werden, dass die Änderungen durch YAl für die Bindungswerten der Y-Position erheblich sind:

Die Y-Position ist von zwei OH (O1 und O3), die sich in Trans-Stellung befinden, und vier Sauerstoffatomen (2xO2 und 2xO6) umgeben (Anhang I). Das O1-H wird durch zwei weitere Kationen der Y-Position und das O2 durch ein weiteres Kation der Y-Position und Bor abgesättigt (Abb. 7.2.1).

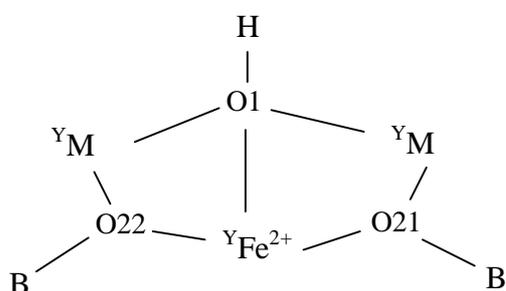


Abb. 7.2.1: Die Bindungsverhältnisse für O1-H und O2 in den Clustern. Im Cluster $Fe^{2+}Fe^{2+}Al$ sind die O2 unterschiedlich. $M = Fe^{2+}, Al$

Ausgehend von dem Cluster $^{[Y]}Fe^{2+}[Y]Fe^{2+}[Y]Fe^{2+}$ erhöht der Einbau von Al auf Y für das Fe^{2+} -Oktaeder die Bindungswertensumme (BVS) seiner Liganden O1-H (=1.0 v.u.)¹⁰ und O2 (= 2.0

¹⁰ Es ist eine Vereinfachung, die BVS von O1-H gleich 1.0 v.u. zu setzen. Die IR-Spektren zeigen nämlich, dass sich mit steigender positiver Gesamtladung der 3 Y-Oktaeder die OH-Banden zu niedrigeren Energien verschieben. D.h., die Bindungsstärke zwischen O1 und dem Proton nimmt ab, die BVS des O1-H wird kleiner als 1.0 v.u. Dieses dürfte jedoch die Betrachtungen zur Verzerrung kaum ändern.

v.u.) um 0.17 v.u. Die überschüssige Ladung wird kompensiert, indem die Bindungslängen der umgebenden Kationen zum O1-H und O2 länger werden (vgl. Tab. 7.2.1). Damit die BVS von ${}^Y\text{Fe}^{2+}$ wiederum gewahrt bleibt, müssen die Fe^{2+} -O3 und die zwei Fe^{2+} -O6 Bindungslängen sich etwas verkürzen. Wie in Tab. 7.2.1 zu erkennen ist, sind die Änderungen in den Bindungslängen des Fe^{2+} durch den Einbau ${}^Y\text{Al}$ gravierend.

	Lokale Konfiguration für O1-H	Bindungswalenzen [v.u.]	Abstand Fe^{2+} -O1-H
1.1	${}^Y\text{Fe}^{2+}{}^Y\text{Fe}^{2+}{}^Y\text{Fe}^{2+}$	$0.33 \times 3 = 1.0$	Fe: 2.140 Å
1.2	${}^Y\text{Fe}^{2+}{}^Y\text{Fe}^{2+}{}^Y\text{Al}$	$0.28 \times 2 + 0.44 = 1.0$	Fe: 2.205 Å Al: 1.955 Å
1.3	${}^Y\text{Fe}^{2+}{}^Y\text{Al}{}^Y\text{Al}$	$0.22 + 0.39 \times 2 = 1.0$	Fe: 2.294 Å Al: 1.999 Å
	Lokale Konfiguration für O2 des Fe^{2+} -Oktaeders	Bindungswalenzen [v.u.]	Abstand Fe^{2+} -O2
2.1	${}^Y\text{Fe}^{2+}{}^Y\text{Fe}^{2+}\text{B}^{3+}$	$0.44 \times 2 + 1.11 = 2.0$	2.038 Å
2.2	${}^Y\text{Fe}^{2+}{}^Y\text{Al}\text{B}^{3+}$	$0.39 + 0.45 + 1.06 = 2.0$	2.082 Å

Tabelle 7.2.1: Die berechneten Bindungswalenzen und Bindungslängen der Kationen (Y) zum O(1)-H bzw. zum O2 in den verschiedenen Konfigurationsmöglichkeiten im Foitit: Die Bindungswalenzen wurden so gewählt, dass sie die O(1)-H-Position (= 1.0 v.u.) bzw. die O2-Position (= 2.0 v.u.) ausreichend absättigen. Bindungswalenzparameter berechnet nach Brown & Altermatt (1985).

Diese vereinfachten Betrachtungen reichen jedoch nicht aus, die Verzerrungsgrade in den einzelnen Fe, Al-Konfigurationen herzuleiten, da sie die Verhältnisse auf der Z-,T- und Bor-Position nicht berücksichtigen.

Zur Simulierung der vollständigen Cluster wurde die Software DVLS (Distance and Valence Least-Square) benutzt (Kroll und Mitarbeiter, 1992). Das Prinzip: Ausgangspunkt für die Verfeinerung sind zwei Kristallstrukturen. Einmal eine experimentell ermittelte, die in Form von Ortskoordinaten und Gitterkonstanten eingegeben wird (hier: die des Foitits HT10B s. Kap. 6.2.2) und eine zu simulierende Kristallstruktur (hier: die einzelnen Cluster), für welche die Bindungslängen, -winkel und Bindungswalenzsummen der Atome vorgegeben werden müssen. Die Variablen im Programm sind die Ortskoordinaten x,y,z und die Gitterkonstanten der experimentell ermittelten Kristallstruktur, die simultan oder auch nacheinander verfeinert werden können. Ziel des Programms ist es, sich der zu simulierenden Kristallstruktur maximal anzunähern, die Differenz in Bindungslängen, Bindungswinkel und der Bindungswalenzsummen BVS (experimentell-simulierte) soll minimiert werden (Algorithmus: Methode kleinster Quadrate). Deshalb ist es auch wichtig, dass sich die strukturellen Parameter der gewählten experimentellen Kristallstruktur nicht zu stark von denen der zu simulierenden Kristallstruktur unterscheiden.

Die DVLS-Software wurde anderen Programmen (z.B. DLS von Baerlocher und Mitarbeiter, 1977) vorgezogen, da es die Bindungswalenzen einer Kristallstruktur mitberücksichtigt. Diese

ist im Fall vom Turmalin wichtig, da der lokale Ladungsausgleich Atomanordnungen ausschließt oder auch Bindungslängen erzwingt (Hawthorne, 1996 oder siehe Tabelle 7.2.1).

Im folgenden wird näher erläutert, welche Schritte notwendig waren bzw. welche Parameter vorgegeben werden mussten, um die einzelnen Cluster zu berechnen.

Eingaben

Die Cluster. Die drei simulierten Fe, Al-Konfigurationen (s. Abb. 7.2.2), die für die drei Umgebungen des Fe^{2+} aus den Spektren vermutet werden, sind mit folgenden kristallchemischen Formeln zu beschreiben:

1. $\{ \square(\text{Fe}^{2+}_3)\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}) \}^-$
2. $\square(\text{Fe}^{2+}_2\text{Al})\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$
3. $\{ \square(\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2)\text{Al}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH}) \}^+$

Die überschüssigen Ladungen in den Clustern 1 und 3 wurden bei den BVS an bestimmten Sauerstoffatomen mitberücksichtigt (s.u.). Als experimentell ermittelte Kristallstruktur diente die vom Foitit (Kahlenberg & Veličkov, 2000). Für die Simulationen galt als Strategie, dass alle notwendigen Parameter aus der ermittelten Struktur des Foitits entnommen werden. Nur bei den Gitterkonstanten und den Bindungswertparametern für Wasserstoff musste auf Literaturwerte zurückgegriffen werden (s.u.).

Transformation der Elementarzelle. Für die Konfigurationen FeFeAl und FeAlAl mussten die Ortskoordinaten x, y, z und die Gitterkonstanten (Tab. 7.2.2) der experimentellen Kristallstruktur in eine symmetrisch niedrigere Raumgruppe transformiert werden, da die drei Y-Oktaeder in der Raumgruppe $R\ 3m$ symmetrisch gleichwertig sind (Abb. 7.2.2 a). Der Wegfall der 3-zähligen Achse führt in die Raumgruppe Cm , bei der die asymmetrische Einheit aus 31 Atomen besteht (Anhang VIII). Die Transformationsmatrix lautet dazu:

$$T = \begin{pmatrix} -\frac{2}{3} & 0 & \frac{2}{3} \\ -\frac{1}{3} & -1 & \frac{1}{3} \\ \frac{2}{3} & 0 & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$$

In der transformierten Kristallstruktur unterteilt sich die Y-Position in zwei symmetrisch unterschiedliche Subpositionen Y1 und Y2 (Abb. 7.2.2 b). Die Punktsymmetrie für Y1 ist gleich 1 und für Y2 gleich m . Mit verschiedenen Fe, Al-Besetzungen auf Y1 und Y2 können die zu simulierenden Cluster dargestellt werden (Abb. 7.2.2 c und d).

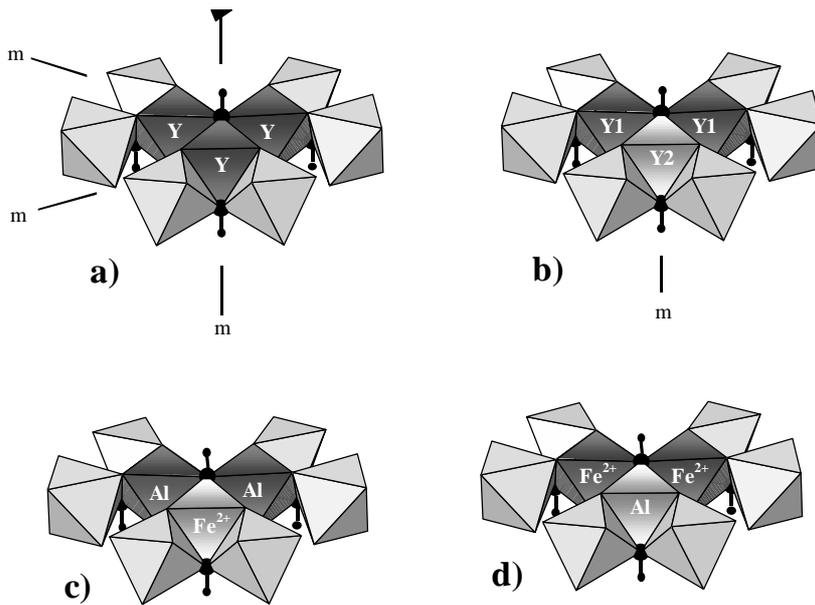


Abb.7.2.2 a-d:
(a) die drei Y-Oktaeder in der Raumgruppe R3m sind aufgrund der 3-zähligen Achse symmetrisch äquivalent **(b)** das Fehlen der 3-zähligen Achse erniedrigt die Symmetrie zu einer Spiegelebene und erzeugt die Subpositionen Y1 und Y2. **(c)** die Besetzung von Y1 mit Al und Y2 mit Fe²⁺ führt zum Cluster FeAlAl **(d)** die umgekehrte Besetzung führt zum Cluster FeFeAl.

Gitterkonstanten. Die Verfeinerungen der Gitterkonstanten brachte im DVLS keine eindeutigen Ergebnisse. Das Programm brach den Vorgang nach einigen Verfeinerungszyklen ab, ohne das globale Minimum erreicht zu haben. Sinnvolle Verfeinerungen ergaben sich nur bei fest gehaltenen Gitterkonstanten und variablen Ortskoordinaten. Um dennoch die Änderungen in den Gitterkonstanten durch die unterschiedliche Fe, Al-Besetzung auf Y zu berücksichtigen, wurden diese über experimentell hergeleitete Gleichungen nach Pieczka (2000) festgelegt (Tab. 7.2.2). Demzufolge berechnen sich die a_o - und c_o -Konstante im Turmalin in Abhängigkeit von den mittleren Bindungsabständen auf den Positionen X, Y, Z, B und T :

$$a_o = -0.5394 + 0.6934\langle X-O \rangle + 1.6869\langle Y-O \rangle + 2.1327\langle Z-O \rangle + 1.8716\langle B-O \rangle + 2.791\langle T-O \rangle$$

$$c_o = 2.3182 - 0.1727\langle X-O \rangle + 0.6554\langle Y-O \rangle + 3.4362\langle Z-O \rangle - 1.6158\langle T-O \rangle$$

Da in den simulierten Clustern die Änderungen nur auf der Y-Position stattfinden, wurden für den Foitit die Gleichungen vereinfacht.

$$a_o [\text{Å}] = 12,556 + 1.6869\langle Y-O \rangle \text{ und } c_o [\text{Å}] = 5,795 + 0.6554\langle Y-O \rangle^{11}$$

¹¹ Herleitung dieser vereinfachten Gleichungen über die Daten des Foitits mit $a_o=15.964 \text{ Å}$, $c_o=7.119 \text{ Å}$ und der mittleren Bindungslänge von $2,02 \text{ Å}$ auf Y

Die noch erforderliche mittlere Bindungslänge $\langle Y-O \rangle$ der Cluster lässt sich nach Pieczka mit folgender Gleichung berechnen:

$$\langle Y-O \rangle [\text{Å}] = 1.9258 + 0.1591 \text{ Fe}^{2+}(\text{Al}_1)^{12}$$

Cluster	Gitterkonstanten in der Raumgruppe					
	R 3m		C m (transformiert)			
	a [Å]	c [Å]	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
Fe Fe Fe	16,072	7,162	-	-	-	-
Fe Fe Al	15,984	7,127	10,380	15,984	9,529	138,32
Fe Al Al	15,894	7,092	10,323	15,894	9,746	138,29

Tab. 7.2.2: Die Gitterkonstanten, die für die Simulationen der Cluster vorgegeben wurden. Für FeFeAl und FeAlAl wurden die Gitterkonstanten in das monokline Kristallsystem transformiert, da in der Raumgruppe Cm die drei symmetrisch äquivalenten Y-Positionen in zwei Subpositionen Y1 und Y2 aufspalten. Das Cluster FeFeFe wurde in der Raumgruppe R3m simuliert.

Bindungslängen und -winkel. Für die Simulationen der einzelnen Cluster mussten Bindungslängen und -winkel vorgegeben werden. Sie dienten dem Programm als Zielwerte. Benutzt wurden hauptsächlich die Daten der experimentell ermittelten Struktur des Foitits, die zwar eine Mittelung über die verschiedenen Cluster wiedergibt, dennoch als gute Näherung anzusehen sind. Für die Positionen Z, T und B wurden die Bindungslängen und -winkel aus der Struktur als Zielwerte übernommen. Diese Plätze sind hauptsächlich durch ein Element besetzt, wodurch sich die Bindungsabstände bei den Simulationen im Mittel kaum ändern würden.

Für die Y-Position musste hingegen die Größe der Oktaeder geändert werden. Die Mischbesetzung durch Fe^{2+} und Al auf Y ergibt in der Strukturverfeinerung des Foitits gemittelte Bindungslängen, die zu stark von der wahren Geometrie des jeweiligen Oktaeders abweichen und somit als Zielwerte ungeeignet sind.

Um sich den wahren Verhältnissen zu nähern, wurden alle sechs Bindungen der mit Fe^{2+} bzw. mit Al besetzten Oktaeder um den gleichen Betrag vergrößert bzw. verkleinert, um eine vollständige Absättigung der Kation-Ladung auf dieser Position zu erreichen (entsprechend der Bindungswertparameter in Tab. 7.2.3). Die Bindungswinkel wurden für die Y-Position nicht geändert.

Formale Ladungen und Bindungswerten. Nach den Pauling'schen Regeln streben in einer Kristallstruktur sowohl Kationen als auch Anionen danach, ihre Ladungen mit Hilfe verschie-

¹² hier wird $\langle Y-O \rangle$ nur in Abhängigkeit der Fe^{2+} , Al- Besetzung auf Y betrachtet

dener Anordnungen lokal auszugleichen. Dabei gilt, dass die Summe der Bindungswalenzen an einem Atom gleich seiner formalen Ladung ist. Um dieses Neutralitätsprinzip (Pauling, 1929) zu erfüllen, werden im DVLS die Bindungsstärke eines Kations (gemäß der Bindungswalenztheorie) und die formalen Ladungen der Kationen und Anionen eingegeben. Dadurch werden die Größe und Wertigkeit der Atome in der zu simulierenden Kristallstruktur charakterisiert.

Für die formale Gesamtladung eines Atoms wurde in den Simulationen seine Oxidationszahl gewählt (Tab. 7.2.3). Da jedoch die Cluster FeFeFe und FeAlAl in der Ladungs-Gesamtbilanz nicht neutral waren, wurde die überschüssige Ladung auf die Sauerstoffatome O7 und O8 verteilt. Erstens sind diese nicht an der Absättigung der Kationen auf der Y-Position beteiligt, Änderungen am O7 und O8 wirken sich folglich nicht direkt auf die Y-Position aus. Zweitens stellen sie die "Grenz-Atome" eines Clusters bzw. die Verbindungsglieder zu anderen Clustern innerhalb der Turmalinstruktur dar (Anhang I). Mit dieser Sichtweise könnte auch erklärt werden, wie sich entgegengesetzt geladene Cluster innerhalb der Kristallstruktur in ihrer Gesamtladung ausgleichen.

Die notwendigen Bindungswalenzen der Atome ergeben sich für die Simulationen über die Bindungswalenztheorie (Brown, 1980). Sie gibt den empirischen Zusammenhang zwischen der Bindungslänge und der Bindungswalenz s (oder auch Bindungsstärke n , Pauling) für ein Kation in einer Koordinationsstruktur an. Der Zusammenhang zwischen der Bindungswalenz und der Bindungslänge ist für jedes Kation unterschiedlich und kann durch folgende Gleichung angenähert wiedergegeben werden:

$$s = \exp[(R_0 - R)/B]$$

(mit s = Bindungswalenz; R = Bindungsabstand bei Valenz s ; R_0 = Bindungsabstand bei Valenz 1; B = Bindungswalenzparameter mit 0,37 festgelegt)

Die Werte für R_0 sind in diversen Arbeiten (e.g. Brese & O'Keefe, 1991) gemittelt aus einer hohen Anzahl verschiedener Kristallstrukturen gewonnen worden. Diese statistische Mittelung ist jedoch problematisch, da die Kristallstruktur als Eigenschaft verloren geht. Beispielsweise ist nach Brese & O'Keefe (1991) der ideale Bindungsabstand R_0 für Si zu Sauerstoff mit 1.624 \AA angegeben, bei der Quarzstruktur ist jedoch der mittlere Bindungsabstand im Tetraeder gleich 1.609 \AA . In anderen Mineralgruppen (Pyroxene, Amphibole etc.) ergeben sich für mit Si vollständig besetzten Tetraederpositionen Si-O-Abstände größer 1.624 \AA . Folglich ist die nähere Umgebung (beeinflusst durch die Art der Kristallstruktur) nicht zu vernachlässigen, dies führt in verschiedenen Mineralgruppen zu verschiedenen idealen Si-O-Abständen. Die fragwürdige Mittelung über verschiedene Kristallstrukturen nach Brese &

O'Keefe (1991) wirkt sich deutlich in großen Standardabweichungen für R_o eines Kations aus (Tab. 7.2.3).

Um diese Ungenauigkeiten zu minimieren, wurde R_o der Kationen Fe, Al, Si, B und H aus der Strukturverfeinerung des Foitits (Kahlenberg & Veličkov, 2000) bestimmt. Dazu wurde vorausgesetzt, dass der ideale Wert R_o für eine Atomsorte in der Turmalinstruktur dann gegeben ist, wenn diese eine Position vollständig besetzt. R_o berechnet sich dann über die Gleichung:

$$s = \exp[(R_o - R)/B] \longrightarrow R_o = R_m + B \cdot \ln s_m$$

R_m : mittlerer Bindungsabstand der Position
 s_m = Ladung des Atoms/ Koordination der Position
 $B = 0.37$ (nach Brese & O'Keefe, 1991)

Die ideale Bindungslänge R_o konnte für die Kationen Al^{3+} und B^{3+} aus der Struktur des Foitits berechnet werden, für Silizium wurde sie der Strukturverfeinerung des Magnesiofoitits entnommen, da entsprechend der EMS-Analyse dort das Si^{4+} die Tetraederposition vollständig besetzt (s. Kapitel 6.2.2). Das R_o für Fe^{2+} wurde indirekt über die mittlere Bindungslänge der Y-Position aus der Struktur des Foitits berechnet, wobei für Al^{3+} auf Y die mittlere Bindungslänge auf Z zugrunde gelegt wurde. Dennoch ist anzunehmen, dass das Al^{3+} sich auf Y ein größeres Oktaeder als auf der Z-Position besetzt, so dass die benutzte ideale Bindungslänge für Al als Mindestwert und für Fe^{2+} als Höchstwert auf Y anzusehen ist.

Ein zuverlässiges R_o für Wasserstoff konnte aus der Strukturverfeinerung des Foitits nicht ermittelt werden, da die Protonenpositionen nur am O3 (äußere OH-Gruppe) näherungsweise bestimmbar waren. In der Literatur erweist sich die Bestimmung der Bindungswalenzparameter für Wasserstoff als Problemfall, da Wasserstoff sehr starke aber auch schwache Bindungen (Wasserstoffbrückenbindung) eingehen kann, so dass man die Koordinationssphäre eines Protons nicht eindeutig festlegen kann. Bei den Simulationen der Turmalinstruktur wurde nur für das O3-H die Wasserstoffbrückenbindung zum O5 berücksichtigt, eine größere Anzahl an Bindungen überschreiten das Limit an Parametern im DVLS. Der Bindungsstärken-Verlauf für diesen vereinfachten Fall ist am besten von Brown (1980) mit $s = (0,87/R)^{-2,2}$ wiedergegeben. Diese Funktion ließ sich nicht in die nach Brese & O'Keefe (1991) verwendeter Form übertragen, es wurden deshalb nur die notwendigen Bindungslängen-Bereiche angepasst (Tab. 7.2.3).

Kation	Bindungswalenzparameter zum Sauerstoff			
	benutzt in dieser Arbeit		nach Brese & O'Keefe (1991)	
	R ₀	B	R ₀	B
Fe ²⁺	1,705	0,37	1,734 ± 0,037	0,37
Al ³⁺	1,659	0,37	1,651 ± 0,037	0,37
Si ⁴⁺	1,617	0,37	1,624 ± 0,018	0,37
B ³⁺	1,375	0,37	1,371 ± 0,019	0,37
H ⁺ (0,87-1,2 Å)	0,87	0,45	0,882 ± 0,111	0,37
H ⁺ (2,0-2,5 Å)	0,87	0,65	0,882 ± 0,111	0,37

Tab.7.2.3: Die aus der Struktur des Foitits hergeleiteten Bindungswalenzparameter R₀ und B für die Simulation der Cluster im Vergleich zu denen nach Brese und O'Keefe (1991). R₀ der Kationen Fe, Al, Si und B wurde aus den Strukturen der Foitite ermittelt, B wurde mit 0,37 festgelegt. Für Wasserstoff wurde der Bindungswalenzverlauf den Daten nach Brown (1980) in den angegebenen Bindungslängen-Bereichen angepasst.

Gewichtung der Minimierungsfunktion. Das Programm DVLS minimiert durch Ändern der Ortskoordinaten der experimentellen Kristallstruktur die Differenz in Bindungslängen, Bindungswinkel und der Bindungswalenzsummen zu der zu simulierenden Kristallstruktur. Mathematisch lässt sich dieses durch ein Minimum in der Summe Z folgender Funktionen darstellen:

$$Z = Z_D + Z_A + Z_V \quad \text{D: Bindungslängen; A: Bindungswinkel; V: Bindungswalenzen}$$

Jede Funktion ist mit dem Algorithmus kleinster Quadrate definiert als:

$$Z_i = \sum w_i (i - i_0)^2 \quad \text{mit } i_0 = \text{D, A, V der experimentellen Kristallstruktur}$$

$$i = \text{D, A, V der zu simulierenden Kristallstruktur}$$

$$w = \text{empirische Gewichtung (weight)}$$

Jeder Bindungslänge und -valenz und jedem Bindungswinkel wird folglich im DVLS ein Wert (weight) zugeordnet, der die Differenz (i - i₀) in ihrer Größe steuern kann. Kroll und Mitarbeiter (1992) schlagen für die Gewichtung w für D: A: V ein Verhältnis von 5:1:1 vor, wodurch bei den Simulationen die Differenz zu den vorgegebenen Bindungslängen sehr klein gehalten wird. Im Fall der Turmalinstruktur ist dieses Modell nicht sinnvoll, da sich die Bindungslängen in den verschiedenen Clustern stark unterscheiden müssten. Der Einbau eines dreiwertigen anstelle eines zweiwertigen Kations auf der Y-Position verursacht Ladungsdefizite, die eher durch Änderungen in den Bindungslängen ausgeglichen werden können (vgl. Tab. 7.2.1). Es ist somit wichtiger, die Bindungswalenzsummen der Atome stärker zu berücksichtigen und den Bindungslängen mehr Freiheit in den Änderungen zu geben. Deshalb wurde für die Gewichtung w in den Funktionen für D: A: V ein Verhältnis von 1:1:5 gewählt.

Vorgaben bei den Ortskoordinaten. Das DVLS ändert bei den Simulationen die Ortskoordinaten der experimentell ermittelten Struktur des Foitits und versucht sich der vorgegebene Kristallstruktur in ihrer Geometrie anzunähern. Gravierende Änderungen in den Werten x , y und z jedes Atoms können sich problematisch auswirken, da die Anzahl an möglichen Lösungen zunimmt und zu keinen eindeutigen Ergebnissen führt. Dieses verstärkt sich in diesem Fall, da die experimentelle und zu simulierende Struktur sich stark unterscheiden und die vorgegebenen Bindungslängen schwach gewichtet sind.

Bei den Simulationen wurden deshalb für die meisten Ortskoordinaten Grenzen festgelegt, die aus der verfeinerten Struktur des Foitits den anisotropen Auslenkungen U_{ij} ("displacement parameter") entnommen wurden (auch diese mussten transformiert werden). Diese Einschränkungen (constraints) sind berechtigt, da das U_{ij} die gemittelte Auslenkung eines Atoms in der Kristallstruktur beinhaltet: neben der thermischen Schwingung eines Atoms setzt sie sich vor allem aus der Auslenkung, die durch verschiedenartige Umgebung am Atom (also Konfigurationen) verursacht werden, zusammen.

Die vorgegebenen Grenzen in x , y , z gewährleisten eine Nähe zu der experimentell ermittelten Struktur des Foitits und somit physikalisch sinnvolle Bindungslängen und -winkel. Mit Hilfe dieser „constraints“ ergibt sich auch ein Modell, welches Aussagen darüber zulässt, inwiefern ein simulierter Cluster aus der Struktur des Foitits ableitbar ist und somit wahrscheinlich sein dürfte.

Ergebnisse

Das DVLS-Output (mit Input) der simulierten Cluster können auf Wunsch vom Autor dieser Arbeit zur Verfügung gestellt werden.

Im folgenden sollen die relevanten Ergebnisse zusammengefasst werden, die Bindungslängen und dazugehörigen Bindungswerten der simulierten Cluster sind im Anhang VIII aufgeführt.

Die drei Cluster konnten mit physikalisch sinnvollen Bindungslängen und -winkel aus der Struktur des Foitits simuliert werden, sowohl die Ladungen der Kationen als auch der Anionen konnten hinreichend durch die Bindungswerten der jeweiligen Liganden abgesättigt werden. Dementsprechend sind die minimierten Funktionswerte z relativ klein. Für die Cluster FeFeAl und FeAlAl ergeben sich ähnliche Werte für z (Tab. 7.2.3), beim Cluster FeFeFe entsteht wegen der geringeren Anzahl der Atome in der Struktur (13 gegenüber 31 Atomen) ein kleinerer aber im Maßstab vergleichbarer Wert. Alle drei Cluster sind somit aus der

Struktur des Foitits ableitbar und aufgrund der ähnlichen Funktionswerte z hinsichtlich des hier verwandten Modells gleich wahrscheinlich.

Für die Interpretation der MS und VIS-Spektren sind die Verzerrungen der Fe-Oktaeder in den Clustern maßgeblich. Die deutlichen Unterschiede in den Bindungslängen und -winkel (Tab.7.2.4) auf der Fe-Position bestätigen die verschiedenen Umgebungen für das Fe in der Struktur, die sich aus den Spektren des Foitits herleiten lassen. Die Bindungswinkelvarianz σ^2 nimmt mit dem Al-Gehalt auf Y vom Cluster FeFeFe zum FeAlAl zu. Die Bindungslängenvarianz ist im Cluster FeFeAl am größten und in den Clustern FeAlAl und FeFeFe ähnlich, eine Abhängigkeit vom Al-Gehalt wie im Fall der Bindungswinkelvarianz ist nicht gegeben. Da die Bindungslängenvarianz nicht mit der Bindungswinkelvarianz einhergeht, ist es schwer, Aussagen darüber zu treffen, in welchem Cluster das Fe-Oktaeder am stärksten verzerrt ist. Es kann jedoch tendenziell geschlossen werden, dass das Fe-Oktaeder im Cluster FeFeFe gegenüber den restlichen Clustern am wenigsten verzerrt ist. "Ab initio"-Rechnungen auf quantenmechanischer Basis könnten diese Fragen beantworten, sind aber mit sehr großen Rechenaufwand verbunden (Lougear und Mitarbeiter, 2000).

Cluster	Funktion Z	Verzerrungsparameter für das Fe-Oktaeder im Cluster		OH-Bindungsabstand [Å]		
		Bindungslängenvarianz Δ	Bindungswinkelvarianz σ^2	O1-H	O3-H ${}^Y\text{Fe}^Z\text{Al}^Z\text{Al}$	O3-H ${}^Y\text{Al}^Z\text{Al}^Z\text{Al}$
Fe Fe Fe	0.076	$5.57 \cdot 10^{-4}$	83.0	0.867	0.920	-
Fe Fe Al	0.226	$9.23 \cdot 10^{-4}$	116.8	0.875	0.920	0.937
Fe Al Al	0.308	$4.74 \cdot 10^{-4}$	127.0	0.888	0.924	0.946

Tab.7.2.4: Die Verzerrungsparameter (Fleet, 1976) für das Fe-Oktaeder in den simulierten Cluster. Die minierte Funktion Z kann als Gütefaktor vergleichbarer Simulationen angesehen werden (s. Text).

Für die Interpretation der IR-Spektren im Bereich der OH-Streckfrequenz ($4000-3000 \text{ cm}^{-1}$) sind die simulierten OH-Bindungsabstände aussagekräftig: je größer der Abstand umso niedriger die Energie und umso kleiner die Wellenzahl der Absorption im IR. Die in den Clustern simulierten OH-Bindungslängen (Tab. 7.2.3) unterstützen die Interpretation der IR-Spektren (Kap.6.3.1).

Für das innere O1-H nimmt der Bindungsabstand von 0.867 Å bis 0.888 Å zu, sobald mehr Aluminiumatome die Y-Position besetzen. Dieser Trend zu größeren O1-H-Abständen stimmt mit den in den IR-Spektren beobachteten Absorptionsbanden und deren Zuordnung überein. Die Unterschiede zwischen den O1-H-Abständen in den Clustern würden größer und deutlicher ausfallen, wenn die Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen am Tetraederring zusätzlich simuliert würden. An der äußeren O3-H-Gruppe ergeben sich mit $0.92-0.946 \text{ Å}$ längere Bindungen gegenüber den O1-H-Abständen. Dieses deckt sich mit der gro-

ben Unterteilung in den IR-Spektren in inneres und äußeres OH (s. Abb. 6.3.1.1). Weiterhin konnte bestätigt werden, dass unterschiedliche Besetzungen auf YZZ-O3-H verschiedene O3-H-Abstände verursacht. Bei einer AlAlAl-Konfiguration errechnet sich ein größerer O3-H-Abstand als bei einer Fe²⁺AlAl-Konfiguration. Dieses stimmt gut mit den zwei in den IR-Spektren beobachteten Absorptionsbanden bei 3540 cm⁻¹ und 3460 cm⁻¹ und mit deren Zuordnung zur jeweiligen Konfiguration überein (s. Tab. 6.3.1.3).

7.3 Zuordnung der Absorptionsbanden bzw. Dubletts zu den Fe, Al-Konfigurationen auf Y

Im Kap. 7.1 wurde anhand eines Foitits aus der Kombination der angewandten Methoden dieser Arbeit abgeleitet, dass Nahordnungseffekte auf der Y-Position (Fe²⁺Fe²⁺Fe²⁺, Fe²⁺Fe²⁺Al, Fe²⁺AlAl) die verschiedenen Umgebungen des Fe²⁺ in der Turmalinstruktur erzeugen und für die deutlich aufgelösten Absorptionsbanden in VIS-Spektren bzw. Dubletts in den Mößbauerspektren verantwortlich sind. Aus den kristallstrukturellen Simulationen der Fe, Al-Konfigurationen mit dem DVLS (Kap. 7.2) konnte folgendes geschlossen werden:

1. Das Cluster Fe²⁺Fe²⁺Fe²⁺ weist gegenüber den anderen Clustern Fe²⁺Fe²⁺Al und Fe²⁺AlAl den kleinsten Verzerrungsgrad auf (s. Tab. 7.2.4).
2. Die unterschiedlichen Verzerrungsgrade der Fe²⁺-Oktaeder durch ^YAl in den Clustern sind in erster Linie durch den Wertigkeitswechsel (Fe²⁺ ↔ Al³⁺) bedingt. Folglich dürfte Fe³⁺ auf der Y-Position ähnliches bewirken (Substitution Fe³⁺Al₁).

Diese beiden Punkte soll in diesem Kapitel als Basis dienen, eine Zuordnungsversuch der Absorptionsbanden bzw. Dubletts zu den Fe, Al-Konfigurationen vorzunehmen.

Die Deutung der VIS- und Mößbauer-Spektren reduziert sich entsprechend Punkt 2 auf das Problem, die Cluster ^[Y]Fe²⁺^[Y]Fe²⁺^[Y]Fe²⁺, ^[Y]Fe²⁺^[Y]Fe²⁺^[Y]M³⁺ und ^[Y]Fe²⁺^[Y]M³⁺^[Y]M³⁺ (mit M = Fe, Al) den verschiedenen Absorptionsbanden (VIS) bzw. den drei Fe²⁺-Dubletts (MS) zuzuordnen.

Ausgangspunkt für den Zuordnungsversuch der Absorptionsbanden sind die VIS-Spektren der Fe³⁺-reichen Foitite (s. Abb. 6.3.2.2). In Kap. 6.3.2 wurde gezeigt, dass in den Turmalinen ein "spin-coupling" bei Fe²⁺-Fe³⁺-Paaren in den kantenverknüpften YY und YZ-Oktaedern auftritt (Smith, 1978), welches die Fe²⁺-Banden im Spektrum E_{⊥c} verstärkt. In den Foititen kann dieser Effekt nur in den kantenverknüpften Y-Oktaedern auftreten, da die Z-Position ausschließlich mit Al besetzt ist (s. Strukturverfeinerung im Kap. 6.2.2). Im Spektrum E_{⊥c} der Fe³⁺-haltigen Foitite sind die drei Absorptionsbanden bei ca. 15000, 12500, 9000 cm⁻¹ (s. Tab. 6.3.2.1) folglich durch die Cluster ^[Y]Fe²⁺^[Y]Fe²⁺^[Y]Fe³⁺ und ^[Y]Fe²⁺^[Y]Fe³⁺^[Y]Fe³⁺ verursacht.

Die Absorptionsintensität der Konfiguration $^{[Y]}Fe^{2+[Y]}Fe^{2+[Y]}Fe^{2+}$ auf Y kann in den Foititen nicht verstärkt werden (kein Fe^{3+} als Nachbarn). Die Strukturverfeinerung des Schörls ergab eine Besetzung von Fe^{3+} sowohl auf der Y- als auch auf der Z-Position. Hier kann nun die Konfiguration $Fe^{2+}Fe^{2+}Fe^{2+}$ aufgrund des "spin-coupling" zwischen $^ZFe^{3+}$ und $^YFe^{2+}$ verstärkt werden. Da die Anzahl der $^ZFe^{3+}-^YFe^{2+}$ -Paare wegen der hohen Häufigkeit von $Fe^{2+}Fe^{2+}Fe^{2+}$ auf Y entsprechend hoch ist, zeigen sich nur die Absorptionsbanden dieses Clusters bei 13700 und 9000 cm^{-1} (Tab. 6.3.2.1) und ein einfaches VIS-Spektrum für die Schörl. Die Absorptionsbanden der Cluster $^{[Y]}Fe^{2+[Y]}Fe^{2+[Y]}Fe^{3+}$ und $^{[Y]}Fe^{2+[Y]}Fe^{3+[Y]}Fe^{3+}$ werden überlagert.

Bandenposition im VIS-Spektrum	Polarisation	dd-Übergang von Fe^{2+} nach Termschema (Abb.9)	Aufspaltung des E-Zustandes / Δ_0	Zuordnung zum Cluster
6800 + 7400 cm^{-1} (?) 12700 cm^{-1}	$\perp c + \parallel c$ $\perp c$	$^5A'(^5T_2) \rightarrow ^5A'(^5E)$ $^5A'(^5T_2) \rightarrow ^5A''(^5E)$	5600 cm^{-1} /9900 cm^{-1}	$^{[Y]}Fe^{2+[Y]}Fe^{2+[Y]}Al$
8700 cm^{-1} (?) 13600 cm^{-1}	$\perp c (+\parallel c ?)$ $\parallel c (+\perp c ?)$	$^5A'(^5T_2) \rightarrow ^5A'(^5E)$ $^5A'(^5T_2) \rightarrow ^5A''(^5E)$	4900 cm^{-1} /11150 cm^{-1}	$^{[Y]}Fe^{2+[Y]}Fe^{2+[Y]}Fe^{2+}$
8700 cm^{-1} (?) 15200 cm^{-1}	$\perp c (+\parallel c ?)$ $\perp c$	$^5A'(^5T_2) \rightarrow ^5A'(^5E)$ $^5A'(^5T_2) \rightarrow ^5A''(^5E)$	6500 cm^{-1} /11950 cm^{-1}	$^{[Y]}Fe^{2+[Y]}Al^{[Y]}Al$

Tabelle 7.3.1: Zuordnung der Absorptionsbanden des VIS-Spektrums vom Foitit (HT46B, IW, Anhang VI) zu dem jeweiligen Cluster. Die Zuordnung des 2. Überganges ($^5A'(^5T_2) \rightarrow ^5A''(^5E)$) wurde aus den analogen Clustern $Fe^{2+}Fe^{2+}Fe^{3+}$ und $Fe^{2+}Fe^{3+}Fe^{3+}$ der Spektren an den Fe^{3+} -haltigen Foititen und Schörlen hergeleitet.

Bandenposition im VIS-Spektrum	Polarisation	dd-Übergang von Fe^{2+} nach Termschema (Abb.9)	Aufspaltung des E-Zustandes / Δ_0	Zuordnung zum Cluster
7800 cm^{-1} (?) 12600 cm^{-1}	$\parallel c (+\perp c ?)$ $\perp c$	$^5A'(^5T_2) \rightarrow ^5A'(^5E)$ $^5A'(^5T_2) \rightarrow ^5A''(^5E)$	4800 cm^{-1} / 10200 cm^{-1}	$^{[Y]}Fe^{2+[Y]}Fe^{2+[Y]}Fe^{3+}$ (ECP)
(?) 13600 cm^{-1}	(?) $\parallel c (+\perp c ?)$	$^5A'(^5T_2) \rightarrow ^5A'(^5E)$ $^5A'(^5T_2) \rightarrow ^5A''(^5E)$? cm^{-1} / ? cm^{-1}	$^{[Y]}Fe^{2+[Y]}Fe^{2+[Y]}Fe^{2+}$
9400 cm^{-1} (?) 15000 cm^{-1}	$\parallel c (+\perp c ?)$ $\perp c$	$^5A'(^5T_2) \rightarrow ^5A'(^5E)$ $^5A'(^5T_2) \rightarrow ^5A''(^5E)$	5600 cm^{-1} / 12200 cm^{-1}	$^{[Y]}Fe^{2+[Y]}Fe^{3+[Y]}Fe^{3+}$ (ECP)

Tabelle 7.3.2: Zuordnung der Absorptionsbanden des VIS-Spektrums vom Fe^{3+} -reichen Foitit (HT31B, NNO, Anhang VI) zu dem jeweiligen Cluster. ECP: durch spin-coupling verstärkt (Exchange Coupled Pairs).

Der Zuordnungsversuch in den Tab. 7.3.1-7.3.3 basiert auf den oben genannten Überlegungen und auf folgenden Annahmen:

- Der erste spinerlaubte Übergang mit $^5A'(^5T_2) \rightarrow ^5A'(^5E)$ (Abb. 7.1.1) liegt für die Fe, Al-Konfiguration zwischen 6500 und 9500 cm^{-1} , der zweite ist in den Absorptionsbanden zwischen 12000 cm^{-1} und 15000 cm^{-1} zu suchen
- Der zweite spinerlaubte Übergang $^5A'(^5T_2) \rightarrow ^5A''(^5E)$ des Clusters $^{[Y]}Fe^{2+[Y]}Fe^{2+[Y]}Fe^{2+}$ ist nach der Interpretation des VIS-Spektrums von Schörl der Bande bei 13700 cm^{-1} zugeordnet.

- Zusammengehörige Paare von Absorptionsbanden (1. und 2. Übergang) wurden zusammengestellt und so den Clustern zugeordnet, dass deren Energiedifferenz (=Aufspaltung des E-Zustandes) mit der aus den Simulationen hergeleiteten Verzerrung (Tab. 7.2.4) einhergeht.

Bandenposition im VIS-Spektrum	Polarisation	dd-Übergang von Fe ²⁺ nach Termschema	Aufspaltung des E-Zustandes / Δ ₀	Zuordnung zum Cluster
9600 cm ⁻¹ 13700 +13800 cm ⁻¹	⊥c (+ c ?) c +⊥c	⁵ A' (⁵ T ₂) → ⁵ A' (⁵ E) ⁵ A' (⁵ T ₂) → ⁵ A'' (⁵ E)	4150 cm ⁻¹ / 11675 cm ⁻¹	^[Y] Fe ²⁺ ^[Y] Fe ²⁺ ^[Y] Fe ²⁺ (ECP)
9400 cm ⁻¹ (?) ?	c (+⊥c ?) ⊥c	⁵ A' (⁵ T ₂) → ⁵ A' (⁵ E) ⁵ A' (⁵ T ₂) → ⁵ A'' (⁵ E)	?	^[Y] Fe ²⁺ ^[Y] Al ^[Y] Al

Tabelle 7.3.3: Zuordnung der Absorptionsbanden des VIS-Spektrums vom Schörl (HT7A) zu dem jeweiligen Cluster. Der "spin-coupling"-Effekt (ECP) verstärkt die Absorptionsintensität der Konfiguration ^[Y]Fe²⁺^[Y]Fe²⁺^[Y]Fe²⁺, da Fe³⁺ auf Z vorhanden ist.

Bei der Zuordnung der drei Fe²⁺-Dubletts in den Mößbauerspektren der Turmaline wurden als erstes die Verzerrungsgrade der simulierten Fe, Al-Konfigurationen als Basis genommen (s. Anfang des Kapitels und Tab. 7.2.4). Mit der Verzerrung sollte auch der elektrische Feldgradient, der für die Quadrupolaufspaltung verantwortlich ist, einhergehen. Das Dublett mit der größten Aufspaltung (Fe(1)) spricht folglich für eine Fe²⁺-Umgebung geringster Verzerrung und wurde dem Cluster ^[Y]Fe²⁺^[Y]Fe²⁺^[Y]Fe²⁺ zugeordnet. Dieses deckt sich auch gut mit den Beobachtungen zu den Flächen dieses Dubletts in den Mößbauerspektren (Anhang VII): Das Cluster ^[Y]Fe²⁺^[Y]Fe²⁺^[Y]Fe²⁺ weist von der Zusammensetzung her die größte Menge an Fe²⁺ auf und ist auch in den IR-Spektren der Foitite die Konfiguration mit der stärksten Intensität. Das dieser Konfiguration zugeordnete Dublett Fe(1) besitzt in den MS der Foitite (HT10B, HT46B etc.) auch immer die größte Fläche (> 60%). Mit der Substitution Fe³⁺Al₁ auf Y entstehen die Konfigurationen ^[Y]Fe²⁺^[Y]Fe²⁺ ^[Y]Fe³⁺ und ^[Y]Fe²⁺^[Y]Fe³⁺^[Y]Fe³⁺, die Fläche des Dubletts Fe(1) nimmt entsprechend auch ab (< 60%).

Dublett im MS	IS / QS / HW [mm/s]	Zuordnung zum jeweiligen Cluster
Fe(1)	1.08 / 2.43 / 0.27	^[Y] Fe ²⁺ ^[Y] Fe ²⁺ ^[Y] Fe ²⁺
Fe(2)	1.06 / 2.10 / 0.33	^[Y] Fe ²⁺ ^[Y] Fe ²⁺ ^[Y] M ³⁺
Fe(3)	1.05 / 1.50 / 0.46	^[Y] Fe ²⁺ ^[Y] M ³⁺ ^[Y] M ³⁺

Tabelle 7.3.4: Die Zuordnung der MS-Dubletts zu den jeweiligen Cluster. Pieczka und Mitarbeiter (1997) schlugen die gleiche Zuordnung vor.

Die Dubletts Fe(2) und Fe(3) können nicht aufgrund der Überlegungen zum Verzerrungsgrad den Konfigurationen ^[Y]Fe²⁺^[Y]Fe²⁺^[Y]M³⁺ und ^[Y]Fe²⁺^[Y]M³⁺^[Y]M³⁺ zugeordnet werden. Da die aus den Simulationen erhaltenen Bindungslängenvarianzen nicht mit der Bindungswinkelvarianzen einhergehen (s. Tab. 7.2.4), ist es schwierig Aussagen darüber zu treffen, in welchem Cluster das Fe-Oktaeder am stärksten verzerrt ist. Eine Zuordnung wurde deshalb über die relativen

Flächenverhältnisse der Dubletts Fe(2) und Fe(3) vorgenommen. Das Dublett Fe(2) zeigt gegenüber dem Dublett Fe(3) stets die größere Fläche und wurde somit der Konfiguration ${}^{[Y]}Fe^{2+}[Y]Fe^{2+}[Y]M^{3+}$ zugeordnet (Tab.7.3.4).

Die Überlegungen zur Verzerrung des Y-Oktaeders finden auch bei anderen Kristallstrukturen Unterstützung. So beobachtete schon Seifert (1983) an Pyroxenen, dass der Einbau von Al in benachbarte Oktaeder zu größeren Verzerrungen des Fe^{2+} -Oktaeders führen. Redhammer und Mitarbeiter (2000) beobachteten ähnliches für die Mößbauerspektren der Mischkristallreihe Annit-Siderophyllit (Fe, Al-Biotiten).

In der Tab. 7.3.4 fällt auf, dass das Dublett mit kleinster Quadrupolaufspaltung Fe(3) eine sehr große Halbwertsbreite hat. Man muss also annehmen, dass dieses breite Dublett aus mehreren eng benachbarten Linien besteht, die auf Next-Nearestneighbour-Effekte zurückzuführen sind. Next-Nearestneighbour-Effekte, die auf Kationen-Verteilung in den Oktaedern beruhen, sind jedoch erschöpft, denn unter der Voraussetzung, dass Fe^{2+} nicht die Z-Position besetzt, kann Fe^{2+} auf Y nur von 2 Al auf Z und 2 Al auf Y umgeben sein. Es müssen also andere Next-Nearestneighbour-Effekte gesucht werden:

Auf der Basis der modellhaften Berechnung der Bindungslängen für das Y-Oktaeder (Tab.7.2.1) ist auch ein Ansatz gegeben, die große Halbwertsbreite des Dubletts Fe(3) zu deuten. Besetzungen auf der Tetraederposition beeinflussen auch die Umgebung des inneren OH. Bei einem Einbau von Aluminium auf die Tetraederposition resultiert eine stärkere Brückenbindung O1-H...O4,O5 zu den Sauerstoffatomen des Tetraederringes. Eine andere, eher bei Schörln auftretende Möglichkeit (s. Kap. 8) des lokalen Ladungsausgleiches wäre das Protonen-Defizit ${}^Y(Fe^{2+}Fe^{2+}Al)-O1-H \implies {}^Y(Fe^{2+}AlAl)-O^{2-} + H^+$ am inneren OH. In beiden Fällen werden sich die Bindungslängen $Fe^{2+}-O1$ im YYY-Cluster entsprechend verkürzen, weil die negative Ladung am O1 zugenommen hat; die restlichen Sauerstoffabstände werden größer. Dies führt zu Änderungen der Verzerrungsparameter und damit leicht variablen QS-Werten von Fe^{2+} im Dublett Fe(3).

Die hier diskutierten Ursachen für die Verbreiterung der Linien in den MS-Spektren steht in Übereinstimmung zu den Überlegungen, die in bezug auf die beobachteten zusätzlichen OH-Absorptionsbanden (Satellitenbanden) bei den IR-Spektren diskutiert wurden (Kap. 6.3.1).

8 KRISTALLSTRUKTURELLE BETRACHTUNGEN ZUM PROTONEN-DEFIZIT IM TURMALIN

Der Wassergehalt im Turmalin kann im idealen Fall 4 OH pro Formeleinheit aufweisen, ist jedoch bei den meisten natürlichen Proben geringer (Dyar und Mitarbeiter, 1998). Die OH-Unterschüsse sind auf zwei Effekte zurückzuführen: das Protonen-Defizit und die Deprotonisierung. Das Protonen-Defizit ist einem primären Vorgang (bei der Kristallisation) und die Deprotonisierung einem sekundären Vorgang (nachträgliche Überprägung nach der Kristallisation) zuzuordnen. Zum Beispiel tritt Deprotonisierung in Turmalinen bei Temper- oder Aufheizexperimenten unter oxidierenden Bedingungen auf (Korovushkin und Mitarbeiter, 1979; Pieczka & Kraczk, 1997), wo wegen der Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} (der Überprägungsvorgang) zum Ladungsausgleich Protonen aus der Kristallstruktur diffundieren. Diese Substitution kann mit dem Exchange-Vektor $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{H}^+)_{-1}$ beschrieben werden. Bei den synthetischen Turmalinen dieser Arbeit tritt überwiegend der Effekt des Protonen-Defizits auf, welcher beispielsweise bei den Foititen mit der Substitution $\text{Al}(\text{Fe}^{2+}\text{H}^+)_{-1}$ erfasst werden kann.

Die Darstellung dieser Vorgänge mit „Exchange-Vektoren“ spiegelt chemische, aber keine kristallstrukturellen Verhältnisse wider. Beispielsweise birgt die Substitution $\text{Al}(\text{Fe}^{2+}\text{H}^+)_{-1}$, dass sich Al anstelle von Fe^{2+} gekoppelt mit H^+ statistisch im Turmalin verteilt. Das Protonen-Defizit kann in der Kristallstruktur des Turmalins jedoch nur geordnet auftreten: wenn Protonen am O1 bzw. O3 fehlen, muss die unterschüssige positive Ladung durch die umgebenden Kationen YYY bzw. YZZ ausgeglichen werden (s. Kristallstruktur im Anhang I). Gemäß den Bindungswalenzbetrachtungen nach Hawthorne (1996) ist zu schließen, dass dieses nur Kationen-Konstellationen auf YYY bzw. YZZ erreichen können, deren Summe $n = n_1 + n_2 + n_3$ der positiven Ladungen mit $Y^{n_1}Y^{n_2}Y^{n_3}$ bzw. $Y^{n_1}Z^{n_2}Z^{n_3}$ mindestens einen Wert von 8 und größer aufweist (z.B. ${}^Y\text{Mg}^Y\text{Al}^Y\text{Al}$ oder ${}^{[Y]}\text{Fe}^{2+[Y]}\text{Al}^{[Y]}\text{Al}$). Bei Summen $n < 8$ ist ein Proton zur Absättigung des OH notwendig (z.B. ${}^Y\text{Mg}^Y\text{Mg}^Y\text{Al}$ oder ${}^Y\text{Mg}^Y\text{Mg}^Y\text{Mg}$).

Informationen aus den IR-Spektren (Kap. 6.3.1) festigen diese Annahme, zeigen aber auch, dass die Verhältnisse komplizierter sind. Im folgenden soll gezeigt werden, dass die von Hawthorne (1996) angestellten Überlegungen zu den YYY- und YZZ-Anordnungen alleine nicht ausreichen, Ursachen und Art der protonen-defizienten Konfigurationen im Turmalin zu erklären. Es müssen unterschiedliche Besetzungen des Tetraederringes mit Si und Al und der X-Position mit Na und Ca berücksichtigt werden, da diese die Wasserstoffbrückenbindungen von O1-H und O3-H beeinflussen (vgl. Kap. 6.3.1). Es werden in drei folgenden Abschnitten die Fälle diskutiert:

I Protonen-Defizit am inneren O1-H bei n = 8

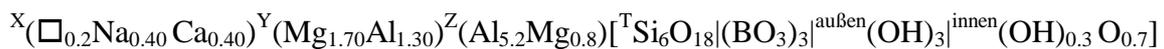
II Protonen-Defizit am inneren O1-H bei n = 9

III Protonen-Defizit am äußeren O3-H bei n = 8 und n = 9.

Bei Anordnungen mit $n \geq 10$ ist eine Anlagerung von Protonen sowohl am O1 als auch an O3 aufgrund von Bindungswalenzbetrachtungen so unwahrscheinlich, dass diese Konfigurationen als protonen-defizient anzusehen sind.

I Protonen-Defizit am inneren O1-H bei n = 8.

Die ersten experimentellen Hinweise zu den protonen-defizienten Konfigurationen mit $n = 8$ (z.B. ${}^Y\text{Mg}^Y\text{Al}^Y\text{Al}$) gaben Taylor und Mitarbeiter (1995). Sie verfeinerten die Struktur eines natürlichen Uvits und bestimmten mit der Karl-Fischer-Titration den Wasser-Gehalt. Die Bindungslängen der Z-Position sind gegenüber einer nur mit Aluminium besetzten Position größer, was auf eine Besetzung von Mg auf Z schließen lässt. Fourier-transformiertes Mapping und die ermittelten BVS am O1 und O3 weisen nur auf ein Protonen-Defizit am inneren O1 hin. Die kristallchemische Formel wird näherungsweise folgendermaßen angegeben:



Die Autoren schließen nicht aus, dass im Uvit MgMgMg , MgMgAl , MgAlAl und AlAlAl mögliche Konfigurationen auf YYY sind. Der vorliegende Chemismus und die mittleren Bindungslängen auf Y korrelieren jedoch gut mit der Annahme, dass die Kristallstruktur hauptsächlich aus den Clustern MgMgMg und MgAlAl im Verhältnis 0.35 : 0.65 aufgebaut ist. Das MgAlAl wäre dann das protonen-defiziente Cluster (Abb.8.1).

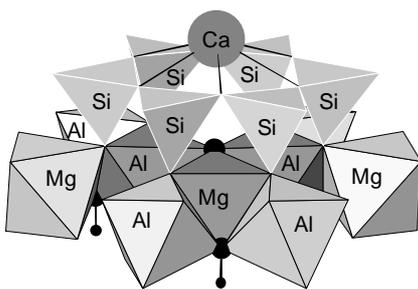
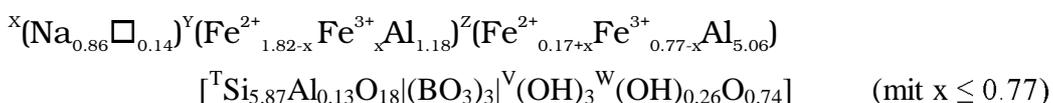


Abb. 8.1: Die protonen-defizienten Konfigurationen im natürlichen Uvit (Taylor, Cooper & Hawthorne, 1995).

Die spektroskopischen und röntgenstruktur-analytischen Ergebnisse des Schörls (Kap.6.3.1 und 6.2.2) bestätigen analog diese Überlegungen. Seine Zusammensetzung kann wie folgt angegeben werden:



Auch hier ergeben sich aufgrund Überlegungen zur BVS für $\text{O1}=1.49$ v.u. und $\text{O3} = 1.12$ v.u. (s. Tab. 6.2.2.4), dass nur auf der W-Position (O1) ein Protonen-Defizit auftritt. Entsprechend

der Zusammensetzung $(\text{OH})_{0.26}\text{O}_{0.74}$ auf O1 sind mindestens 70% der Konfigurationen YYY im Schörl protonen-defizient. Das IR-Spektrum des Schörls (s. Tab. 6.3.1.3) gibt die wesentliche Information, dass die Konfigurationen $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}$ und $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Al}$ auf Y vorkommen. Da für diese Konfigurationen OH-Valenzschwingungen beobachtet werden, gehören sie im Schörl zu den 30% der YYY-Clustern mit OH. Die daraus errechnete Menge an Fe^{2+} würde jedoch nicht ausreichen, um die Mindestmenge von 1.05 Fe^{2+} apfu auf Y erklären zu können. Es müssen auch $\text{Fe}^{2+}\text{AlAl}$ -Konfigurationen existieren, die somit den protonen-defizienten Clustern zuzuordnen sind.

Der in dieser Arbeit untersuchte Foitit gibt aufschlussreiche, wenn auch scheinbar widersprüchliche Informationen zum Protonen-Defizit im Turmalin. Dessen kristallchemische Formel ist wie folgt anzugeben:



Die Röntgenstrukturanalyse zeigt wie beim Schörl nur am O1 ein Protonen-Defizit. Die BVS für das O1 (vgl. Tab. 6.2.2.2) ist hier jedoch mit 1.21 v.u. gegenüber 1.49 v.u. im Schörl geringer. Dieses spiegelt auch das geringere Protonen-Defizit am inneren OH in der ermittelten kristallchemischen Formel wider. Wenn $\text{Fe}^{2+}\text{AlAl}$ -Konfigurationen auch im Foitit protonen-defizient sein würden, erhält man nur dann dessen chemische Zusammensetzung, wenn die Kristallstruktur aus den Clustern $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Al}$ und $\text{Fe}^{2+}\text{AlAl}$ im Verhältnis 0.7:0.3 aufgebaut sein würde. Die spektroskopischen Untersuchungen (IR, MS) an Foititen und daraus resultierende Schlussfolgerungen widersprechen dem. Dass das Protonen-Defizit im Foitit durch die Konfigurationen $\text{Fe}^{2+}\text{AlAl}$ verursacht wird, muss aufgrund folgender Punkte ausgeschlossen werden:

- a) Das IR-Spektrum eines Foitits ähnlicher Zusammensetzung (s. Abb. 6.3.1.1) zeigt OH-Valenzschwingungen für das innere OH, die der Konfiguration $\text{Fe}^{2+}\text{AlAl}$ zugeordnet wird (deutlich aufgelöst in der Polarisationsrichtung $\perp c$).
- b) Konfigurationen mit $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}$ und $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Al}$ werden ebenfalls im IR-Spektrum beobachtet. Um die chemische Zusammensetzung des Foitits zu erhalten, müssen Konfigurationen auf YYY mit AlAlAl angenommen werden. Würde man davon ausgehen, dass $\text{Fe}^{2+}\text{AlAl}$ protonen-defizient ist, müsste es auch AlAlAl sein. Der OH-Unterschuss auf O1 würde dann jedoch mehr als 30% betragen.
- c) Einige Fe, Mg-Foitite zeigen keinen OH-Unterschuss (s. Anhang III). Deren Mößbauerspektren zeigen jedoch drei Umgebungen für das Fe^{2+} , wobei eine der Konfiguration $\text{Fe}^{2+}\text{AlAl}$ zugeordnet wird.

Die drei bisher diskutierten Turmaline zeigen, dass die Konfigurationen mit $n = 8$ sowohl mit OH^- als auch mit O^{2-} auf der W-Position im Turmalin vorkommen können. Folglich verursachen nicht nur die YYY-Anordnungen und die resultierende BVS am O1 das Protonen-Defizit im Turmalin, so wie es Hawthorne (1996) postulierte. Es muss ein weiterer Faktor berücksichtigt werden, der sich aus den kristallstrukturellen Verhältnissen im Foitit und Schörl ableitet: die Konfiguration $\text{Fe}^{2+}\text{AlAl}$ im Foitit unterscheidet sich von der im Schörl in der Besetzung der X-Position mit Na. Demzufolge sind O4 und O5 im Schörl zusätzlich abgesättigt (vgl. Anhang I) und stellen für das Proton weniger Ladung für Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung¹³. Anscheinend sind diese Bindungen jedoch für die Absättigung des Protons notwendig, weshalb dieses in der Umgebung einer besetzten X-Position und einer Konfiguration auf YYY bei $n = 8$ nicht stabil zu sein scheint. Diese Schlussfolgerung wird im nächsten Abschnitt deutlicher.

II Protonen-Defizit am inneren O1-H bei $n = 9$.

Im Abschnitt I konnte für den Foitit gezeigt werden, dass die Konfigurationen $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}$ -O1-H, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Al}$ -O1-H und $\text{Fe}^{2+}\text{AlAl}$ -O1-H in der Kristallstruktur des Foitits verteilt sind. Das im Foitit auftretende Protonen-Defizit muss somit mit einer Konfiguration AlAlAl auf Y ($n=9$) erklärt werden, diese leitet sich aus dem Chemismus des Foitits (s.o) ab. Diese Annahme ist auch deshalb schlüssig, weil in dieser Konfiguration die Bindungswalenzen der drei Aluminiumatome¹⁴ in summa erheblich größer als 1.0 v.u. wäre, was ein O-H auf O1 stark übersättigt. Die Besetzung von O^{2-} auf der O1-Position in der Konfiguration AlAlAl wird durch kürzere Al-O1-Abstände stabilisiert.

Wie in Abschnitt I widerspricht dem scheinbar ein veröffentlichtes Ergebnis. Schreyer und Mitarbeiter (2000) synthetisierten einen Olenit, dessen kristallchemische Formel mittels EMS und Karl-Fischer-Titration (OH-Gehalt) ermittelt wurde:



Die Y-Position dieses Olenits ist hauptsächlich mit Al besetzt, womit die Kristallstruktur überwiegend aus den Konfigurationen ${}^Y\text{Al}{}^Y\text{Al}{}^Y\text{Al}$ aufgebaut ist. Da der OH-Gehalt fast dem idealen OH-Gehalt von 4 apfu nahe kommt, ist anzunehmen, dass die ${}^Y\text{Al}{}^Y\text{Al}{}^Y\text{Al}$ -Konfigurationen zu keinem Protonen-Defizit führen. Das gemessene IR-Spektrum des Olenits bestätigt

¹³ Ein Hinweis darauf gibt auch das IR-Spektrum beider Turmaline. Die Absorptionsbande der Konfiguration $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}$ liegt im Schörl höher als im Foitit, womit für das OH in der Umgebung schwächere Wasserstoffbindungen vorhanden sind (s. Kap.6.3.1).

¹⁴ Im idealen Fall wären 0.5 v.u. pro Bindung zu erwarten, dieses entspräche einer BVS auf O1 von 1.5 v.u.

diese Annahme. Es zeigt Absorptionsbanden im Wellenzahl-Bereich, die den Valenzschwingungen des inneren OH zugeordnet werden (Schreyer und Mitarbeiter, 2000).

Dass im Foitit die ${}^Y\text{Al}{}^Y\text{Al}{}^Y\text{Al}$ -Konfigurationen ein Protonen-Defizit aufweisen, widerspricht scheinbar den Verhältnissen im Olenit. Dieses klärt sich, wenn die Umgebungen für das innere OH für beide Turmaline detailliert betrachtet werden. Im Foitit ist der Tetraederring vollständig mit Silizium besetzt, die Sauerstoffatome des Tetraederringes (O4 und O5, s. Anhang I) sind ausreichend abgesättigt. Ein Proton könnte in dem Fall nicht stark an den Ladungen von O4 und O5 partizipieren. Im Olenit hingegen verteilen sich auf der Tetraederposition alternierend¹⁵ Bor und Silizium (Abb. 8.2). Die Sauerstoffatome des Tetraederringes sind in diesen Konfigurationen erheblich untersättigt. Das innere OH kann somit stärkere Wasserstoffbrückenbindungen zu diesen Sauerstoffatomen eingehen. Die dabei resultierende Bindungswalenz scheint groß genug zu sein, um das Proton in Konfigurationen mit $n=9$ ausreichend abzusättigen und eine Anlagerung an das O1 zu stabilisieren.

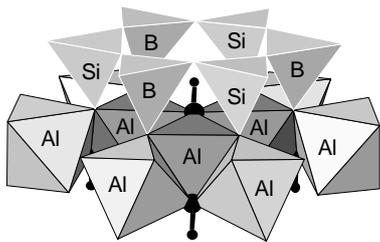


Abb. 8.2: Die häufig vorkommenden Konfigurationen im Olenit (nach Schreyer und Mitarbeiter, 2000)

Anhand chemisch gut charakterisierter Turmaline wurden im Abschnitt I und II Überlegungen durchgeführt, die das Protonen-Defizit in Turmalinen verständlich machen (Zusammenfassung Tab. 8.1). Es wurde gezeigt, dass neben der BVS des O1 zusätzlich die BVS des Protons betrachtet werden muss. Diese setzt sich einmal aus der Bindungswalenz durch die Bindung zum O1 und aus der BVS der sechs Wasserstoffbrückenbindungen zum O4 und O5 des Tetraederringes zusammen. Diese sind zwar in ihrem Wert gering, aber wie an den Beispielen verdeutlicht nicht vernachlässigbar! Bei diesen Überlegungen muss gefragt werden, inwiefern die koordinierenden Sauerstoffe $1 \times \text{O1}$, $3 \times \text{O4}$ und $3 \times \text{O5}$ das Proton ausreichend absättigen können und inwiefern die Besetzung von der X- und T-Position Restladungen an den Sauerstoffatomen O4 und O5 zulassen. Dieses Prinzip ist für das Protonen-Defizit der äußeren OH-Gruppen anwendbar.

¹⁵ Das IR-Spektrum zeigt eine intensitätsstarke Bande bei ca. 3350 cm^{-1} . Diese wird den Si-O5-Al-Konfigurationen auf T zugeordnet (vgl. Kap. 6.3.1).

Summe der Ladungen auf dem Y-Trimer	Beispiel	Besetzung der X-Position	Besetzung des Tetraederringes	Besetzung der O1-Position	basierend auf der Literatur
≤ 4	M ⁺ M ⁺ M ²⁺	□, Na, Ca	Si ₆ , Si ₅ Al, Si ₄ Al ₂ , Si ₃ Al ₃	nicht möglich	Hawthorne (1996)
5-7	M ⁺ M ⁺ M ³⁺ M ²⁺ M ²⁺ M ³⁺	□, Na, Ca	Si ₆ , Si ₅ Al, Si ₄ Al ₂ , Si ₃ Al ₃	OH	diese Arbeit
8	M ²⁺ M ³⁺ M ³⁺	□	Si ₆ , Si ₅ Al, Si ₄ Al ₂ , Si ₃ Al ₃	OH	diese Arbeit
8	M ²⁺ M ³⁺ M ³⁺	Na, Ca	Si ₆	O	diese Arbeit
8	M ²⁺ M ³⁺ M ³⁺	Na, Ca	Si ₅ Al, Si ₄ Al ₂	OH ?	-
8	M ²⁺ M ³⁺ M ³⁺	Na, Ca	Si ₃ Al ₃	OH	Schreyer und Mitarbeiter (2000)
9	M ³⁺ M ³⁺ M ³⁺	□, Na, Ca	Si ₆	O	diese Arbeit
9	M ³⁺ M ³⁺ M ³⁺	□, Na, Ca	Si ₅ Al, Si ₄ Al ₂	OH ?	-
9	M ³⁺ M ³⁺ M ³⁺	□, Na	Si ₃ Al ₃	OH	Schreyer und Mitarbeiter (2000)
9	M ³⁺ M ³⁺ M ³⁺	Ca	Si ₃ Al ₃	OH ?	-

Tab. 8.1: Die Besetzung der O1-Position im Turmalin mit O oder OH in Abhängigkeit von der Besetzung der X- und T-Position. Zu den mit Fragezeichen versehenen Besetzungen gibt es bisher keine Hinweise, es ist die vermutete Besetzung aufgeführt. M = Fe, Al, Mg, Li.

III Protonen-Defizit am äußeren O3-H bei n = 8 und n = 9

Einige natürliche Turmaline zeigen OH-Gehalte, die kleiner als 3.0 apfu sind (Dyar und Mitarbeiter, 1998). Demzufolge kann auch die äußere OH-Gruppe einen Protonen-Unterschuss aufweisen. Ob dieser aufgrund eines Protonen-Defizits oder einer Deprotonisierung (s. Anfang des Kapitels) verursacht ist, ist bei den natürlichen Proben kaum feststellbar. Ein hohes Fe³⁺/Fe_{tot}-Verhältnis in einer Turmalinprobe gibt sicherlich einen Hinweis auf Deprotonisierung.

Die synthetischen Turmaline dieser Arbeit geben mehr Aufschluss zum Protonen-Defizit. Es zeigt sich, dass sowohl der Foitit als auch der Schörl kein Protonen-Defizit der äußeren OH-Gruppen aufweist. Sowohl beim Foitit als auch beim Schörl sind in den IR-Spektren (s. Tab. 6.3.1.3) O3-H-Valenzschwingungen für die Konfigurationen Fe²⁺AlAl und Al Al Al auf Y zu beobachten. Dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass in den Turmalinen an den äußeren OH-Gruppen ein Protonen-Defizit auftreten kann. Die Anordnung ^YAl^ZAl^ZAl-O3-H...Si-O5-Si wäre die naheliegendste Konfiguration, die für ein Protonen-Defizit am äußeren O3-H in Betracht kommt¹⁶. Die in Abschnitt I und II vorgenommenen Bindungswalenzbetrachtungen zeigen, dass diese Konfiguration zur Absättigung eines Protons im Schörl un-

¹⁶ Hawthorne (1996) sieht darin die Ursache für den Einbau zweiwertiger Kationen auf Z. Dann ergibt sich eine Konfiguration mit n = 8, die wiederum für die O3-H-Gruppe stabil ist.

günstig ist. Das Natrium auf X partizipiert nämlich an den Ladungen des O4 und O5 am Tetraederring, womit die Protonen des O3-H nicht mehr so stark Wasserstoffbrücken zum O5 ausbilden können (vgl. Kristallstruktur im Anhang I), das Proton würde in diesen Konstellationen bzgl. seiner Ladung häufig untersättigt sein.

Für Deprotonisierungs-Vorgänge muss vorausgesetzt werden, dass ein Wertigkeitswechsel stattfindet, um den Ladungsausgleich zu gewährleisten (z.B. $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{H}^+)_{-1}$). Bei eisenhaltigen Turmalinen kann die Deprotonisierung am äußeren O3-H nur an den Konfigurationen $\text{Fe}^{2+}\text{AlAl-O3-H}$ ($\rightarrow \text{Fe}^{3+}\text{AlAl-O3}$) stattfinden. Ähnliches gilt auch für die innere O1-H-Gruppe: aufgrund von Bindungswalenzbetrachtungen ist eine Deprotonisierung nur an den Konfigurationen $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Al-O1-H}$ ($\rightarrow \text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{Al-O1}$) und $\text{Fe}^{2+}\text{AlAl-O1-H}$ ($\rightarrow \text{Fe}^{3+}\text{AlAl-O1}$) möglich¹⁷. Gonzalez-Carreno und Mitarbeiter (1988) bestätigen diese Annahmen, da bei ihren Aufheizversuchen an Turmalinen sowohl am inneren als auch am äußeren OH im gleichen Maße Deprotonisierung stattfand.

Summe der Ladungen auf dem YZZ-Trimer	Beispiel	Besetzung der X-Position	Besetzung des Tetraederringes um O5	Besetzung der O3-Position	basierend auf der Literatur
≤ 7	$\text{M}^+ \text{M}^{2+} \text{M}^{3+}$	\square , Na, Ca	SiSi, SiAl	nicht möglich	Hawthorne (1996)
8	$\text{M}^{2+} \text{M}^{3+} \text{M}^{3+}$	\square , Na, Ca	SiSi, SiAl	OH	diese Arbeit
9	$\text{M}^{3+} \text{M}^{3+} \text{M}^{3+}$	\square	SiSi, SiAl	OH	diese Arbeit
9	$\text{M}^{3+} \text{M}^{3+} \text{M}^{3+}$	Na, Ca	SiSi	OH, O?	diese Arbeit
9	$\text{M}^{3+} \text{M}^{3+} \text{M}^{3+}$	Na, Ca	SiAl	OH	diese Arbeit

Tab. 8.2: Die Besetzung der O3-Position im Turmalin in Abhängigkeit von der Besetzung der X- und T-Position. M = Fe, Al, Mg, Li.

¹⁷ Konfigurationen mit $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Al-O1-H}$ können nicht am O1 deprotonieren, da die resultierende Konfiguration $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Al-O1}$ aufgrund von Bindungswalenzbetrachtungen nicht stabil wäre. Eine Deprotonisierung dieser Anordnungen findet eher über die äußeren OH-Gruppen statt.

9 Abkürzungen

(es werden hier die allgemein nicht geläufigen Abkürzungen aufgeführt)

apfu	Atome pro Formeleinheit
BVS	Bindungswalenzsumme
DVLS	Distance and Valence least squares
ECP	Exchange-Coupled-Pairs
IS	Isomerieverschiebung
IVCT	Intervalence charge transfer
MS	Mößbauerspektrum
ν	Wellenzahl, proportional zum Kehrwert der Frequenz
P	pressure: Druck
Puffer:	
IW	Eisen-Wüstit-Puffer (reduzierend)
NNO	Nickel-Nickeloxid (oxidierend)
HM	Hämatit-Magnetit (stark oxidierend)
QS	Quadrupolaufspaltung
StV	Strukturverfeinerung
T	Temperatur
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
UV/VIS/NIR	Ultraviolett/ visible (sichtbarer Bereich) / Nahes Infrarot
ZELMI	Zentrale Einrichtung Elektronenmikroskopie

10 Literaturverzeichnis

- Abs-Wurmbach, I., Langer, K., Seifert, F. & Tillmanns, E. (1981):
The crystal chemistry of (Mn³⁺, Fe³⁺)-substituted andalusites (viridines and kanonaite):
crystalstructure refinements, Mössbauer and polarized optical absorption spectra.
Z. Krist. 155, 81-113.
- Amthauer, G., Langer, K. & Schliestedt, M. (1980):
Thermally activated electron delocalization in deerite
Phys.Chem.Mineral. 6, 19-30
- Amthauer, G. & Rossman, G.R.(1984):
Mixed valence of iron in minerals with cation clusters.
Phys.Chem.Min. 11, 37-51.
- Baerlocher, Ch., Hepp, A., Meier, W.M. (1977):
DLS-76, a program for the simulation of crystal structures by geometric refinement.
Inst. f. Kristallographie und Petrologie, ETH, Zürich.
- Bloodaxe, E. S., Hughes, J. M., Dyar, M. D., Grew, E. S. and Guidotti, C. V. (1999):
Linking structure and chemistry in the schorl-dravite series.
American Mineralogist, 84, 922-928.
- Brese, N.E. & O'Keefe M. (1991):
Bond-valence Parameters for solids.
Acta. Cryst. B47, 192-197.
- Brown (1980):
Structure and Bonding in crystals, Vol. II,
Ed. O'Keefe & Navrotsky, 1-30. New York: Academic Press.
- Brown, I.D. & Altermatt, D. (1985):
Bond-Valence Parameters obtained from a systematic Analysis of the inorganic Crystal Structure Database.
Acta. Cryst. B41, 244-247.
- Cemić, L. Gammanopoulou-Bilal, St. & Langer, K. (1986):
A microscope-spectrometric method for determining small Fe³⁺-concentrations due to Fe³⁺-bearing defects in fayalite.
Ber. Bunsenges. Chem. 90, 654-661
- Da Costa, G.M., Castaneda, C., Eeckhout, S.G., De Grave, E., Gomes, N.S. (1998):
The temperature dependence of the hyperfine parameters of tourmalines.
Hyperfine Interactions, 3. 344-347

- Dyar, M.D., Taylor, M.E., Lutz, T.M., Francis, C.A., Guidotti, C.V. & Wise, M. (1998):
 Inclusive chemical characterization of tourmaline: Mössbauer study of valence and site.
 Am. Min. 83, 848-864
- Epprecht, W. (1953):
 Die Gitterkonstanten der Turmaline.
 Schweiz.Min.Petrog. Mitt. 33, 481-505.
- Ertl, A. & Brandstätter, F. (1998):
 Olenit mit Borüberschuß aus einem Metapegmatit östlich der Stoffhütte, Koralpe, Steiermark,
 Österreich.
 Mitt. Abt. Mineral. Landesmuseum Joanneum, Heft 62/63, 3-21.
- Eugster, H.P. (1957):
 Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures.
 J. Chem. Phys. 26, 1760-1761.
- Faye, G.H., Manning, P.G., Gosselin, J.R. & Tremblay, R.J. (1974):
 The optical absorption spectra of tourmaline: importance of charge transfer processes.
 Can.Min. 12, 370-380.
- Ferrow, E.A., Annersten, H., Gunawardane, R.P. (1988):
 Mössbauer effect study on the mixed valence state of iron in tourmaline.
 Min.Mag. 52, 221-228.
- Fleet, M.E. (1976):
 Distortion parameters for coordination polyhedra
 Min.Mag. 40, 531-533.
- Foit, F.F. (1989):
 Crystal chemistry of alkali-deficient schorl and tourmaline structural relationships.
 Am.Min. 74, 422-431.
- Fuchs, Y., Lagache, M., Linares, J. (1998):
 Fe-tourmalines synthesis under different T and f_{O_2} conditions.
 Am.Min. 83, 525-534.
- Gebert, W. & Zemmann, J. (1965):
 Messung des Ultrarot-Pleochroismus von Mineralen II. Der Pleochroismus der OH-
 Streckfrequenz in Turmalin.
 Neues Jahrb Mineral Monatsh 8, 232-235.
- Gonzalez-Carreno T., Fernandez M. & Sanz J. (1988):
 Infrared and Electron Microprobe Analysis of Tourmalines.
 Phys.Chem.Min. 15, 452-460.

- Gourdant, J.-P., Robert, J.-L. & Sanz, J. (1997):
 Tetrahedrally coordinated aluminum in synthetic tourmalines.
 In Tourmaline 1997 symposium, Abstract volume, Nové Mesto na Morave,
 Czech Republik, p. 29.
- Gourdant, J.-P. & Robert, J.-P. (1997):
 The Mg-Ni substitution in synthetic tourmalines:
 Crystal-chemical considerations in the system Na₂O- MgO-NiO-Al₂O₃- B₂O₃-SiO₂- H₂O
 In Tourmaline 1997 symposium, Abstract volume, Nové Mesto na Morave, 32-33.
- Grice, J.D. & Ercit, T.S. (1993):
 Ordering of Fe and Mg in the tourmaline crystal structure: the correct formula.
 Neues Jahrb. Min. Abh. 165, 245-266.
- Hawthorne, F. C., MacDonald, D. J. and Burns, P. C. (1993):
 Reassignment of cation site occupancies in tourmaline: Al-Mg disorder in the crystal structure
 of dravite.
 American Mineralogist, 78, 265-270.
- Hawthorne, F.C. (1996):
 Structural mechanisms for light-element variations in tourmaline.
 Can. Min. 34, 123-132.
- Hawthorne, F. J. and Henry, D. J. (1999):
 Classification of the minerals of the tourmaline group.
 European Journal of Mineralogy, 11, 201-216.
- Hawthorne, F. C., Selway, J. B., Kato, A., Matsubara, S., Shimizu, M., Grice, J. D. & Vajdak, J. (1999):
 Magnesiofoitite, $\square(\text{Mg}_2\text{Al})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$, a new alkali-deficient tourmaline.
 Canadian Mineralogist, 37, 1439-1443.
- Henry, D.J. & Dutrow, B.L. (1997):
 Tourmaline in sedimentary and metamorphic rocks.
 In Tourmaline 1997 symposium, Abstract volume, Nové Mesto na Morave,
 Czech Republik, p. 36-37
- Hermion, E., Simkin, D.J., Donnay, G. & Muir, W.B. (1973):
 The distribution of Fe²⁺ and Fe³⁺ in iron-bearing tourmalines: a mössbauer study.
 Tscher. Min. Petrogr. Mitt. 19, 124-132.
- Ito, T. & Sadanaga, R. (1951):
 A fourier analysis of the structure of tourmaline
 Acta Cryst., 4, 385-390.
- Kahlenberg, V. & Veličkov, B. (2000):
 Structural investigations on a synthetic alkali-free hydrogen-deficient Fe-Tourmaline (foitite)
 Eur. J. Mineral. 12, 947-953.

Kroll, H., Maurer, H. Stöckelmann, D., Beckers, W., Fulst, J., Krüsemann, R., Stütenbäumer, Th. & Zingel, A.(1992):

Simulation of crystal structures by a combined distance-least-squares/valence-rule method.

Z. Krist. 199, 49-66.

Koch-Müller, M., Abs-Wurmbach.I. & Bubenik, W. (1999):

Intracrystalline fractionation of Fe in synthetic (Fe,Mg,Zn)-bearing staurolite: a Mössbauer Spectroscopic study.

Phys.Chem.Min.26, 312-321.

Korovushkin, V.V., Kuzmin, V.I.& Belov, V.F.(1979):

Mössbauer studies of structural features in tourmaline of various genesis.

Phys.Chem.Min.4, 209-220.

Krumm, S. (1997): Programm WINFIT (Beta Release 1.2.1 June 97), Universität Erlangen.

Lagarec, K. and Rancourt, D.G., (1997):

Extended Voigt-based analytic lineshape method for determining N-dimensional correlated hyperfine parameter distributions in Mössbauer spectroscopy.

Nucl. Instr. and Meth. B129, 266-280.

Langer, K & Abu-Eid, R.M. (1977):

Measurements of polarized absorption spectra of synthetic transition metal-bearing silicate microcrystals in the range 44000-4000 cm^{-1} .

Phys. Chem. Mineral. 1, 273-299.

Langer, K. (1988):

UV to NIR spectra of silicate minerals obtained by microscope spectrometry and their use in mineral thermodynamics and kinetics

(Hg. D. Reidel Publ. Co.), 227-284.

Libowitzky, E. & Rossman, G.R. (1997):

An IR absorption calibration for water in minerals.

Am.Min. 82, 1111-1115.

Libowitzky, E (1999):

Correlation of O-H stretching frequencies and O-H · · · O hydrogen bond lengths in minerals.

Monatshefte für Chemie 130 (1999), 1047-1059.

Lougear, A., Grodzicki, M., Bertoldi,C., Trautwein, A.X., Steiner, K. & Amthauer, G.(2000):

Mössbauer and molecular orbital study of chlorites.

Phys.Chem.Min. 27, 258-269.

Machatschki, F. (1929):

Die Formeleinheit des Turmalins

Z. Krist. 70, 211-233.

- Mattson, S.M. & Rossman, G.R. (1984):
 Ferric Iron in tourmaline.
 Phys.Chem.Min.11, 225-234.
- Mattson, S.M. & Rossman, G.R.(1987):
 Fe²⁺-Fe³⁺ interactions in tourmaline.
 Phys.Chem.Min. 14, 163-171.
- MacDonald, D. J., Hawthorne, F. J. and Grice, J. D. (1993)
 Foitite, $\square(\text{Fe}^{2+}2(\text{Al},\text{Fe}^{3+})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$, a new alkali-deficient tourmaline:
 description and crystal structure.
 American Mineralogist, 78, 1299-1303.
- MacDonald, D. J. and Hawthorne, F. J. (1995):
 The crystal chemistry of Si = Al substitution in tourmaline.
 Canadian Mineralogist, 33, 849-858.
- Nagel, S. (1990): Programm MBF (Version 890330/C), Universität Marburg.
- Nakamoto, K. (1986):
 Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds
 Wiley, New York.
- Pauling, L.(1929):
 The principles determining the structure of complex ionic crystals.
 Chem.Soc. 51, 1010-1026.
- Pieczka, A. & Kraczka, J. (1997):
 Thermal oxidation of Fe²⁺ ions in the schorl-dravite series and its significance
 in the analysis of distribution of Fe²⁺ octahedral ions
 In Tourmaline 1997 symposium, Abstract volume, Nové Mesto na Morave,
 Czech Republik, p. 72-73.
- Pieczka, A., Kraczka, J. & Zabinski, W.(1997):
 Mössbauer spectra of Fe³⁺ -poor schorls: reinterpretation of the spectra
 on the basis of an ordered structure model.
 In Tourmaline 1997 symposium, Abstract volume, Nové Mesto na Morave,
 Czech Republik, p. 74-75
- Pieczka, A. (2000):
 Modelling of some structural parameters of tourmalines on the basis of their chemical composition. I.Ordered structure model.
 Eur. J. Mineral. 12, 589-596.
- Pouchou, J.L. & Pichoir, F. (1985):
 PAP- $\Phi(\rho Z)$ procedure for improved quantitative microanalysis.
 Microbeam Anal. 1985, 104-106

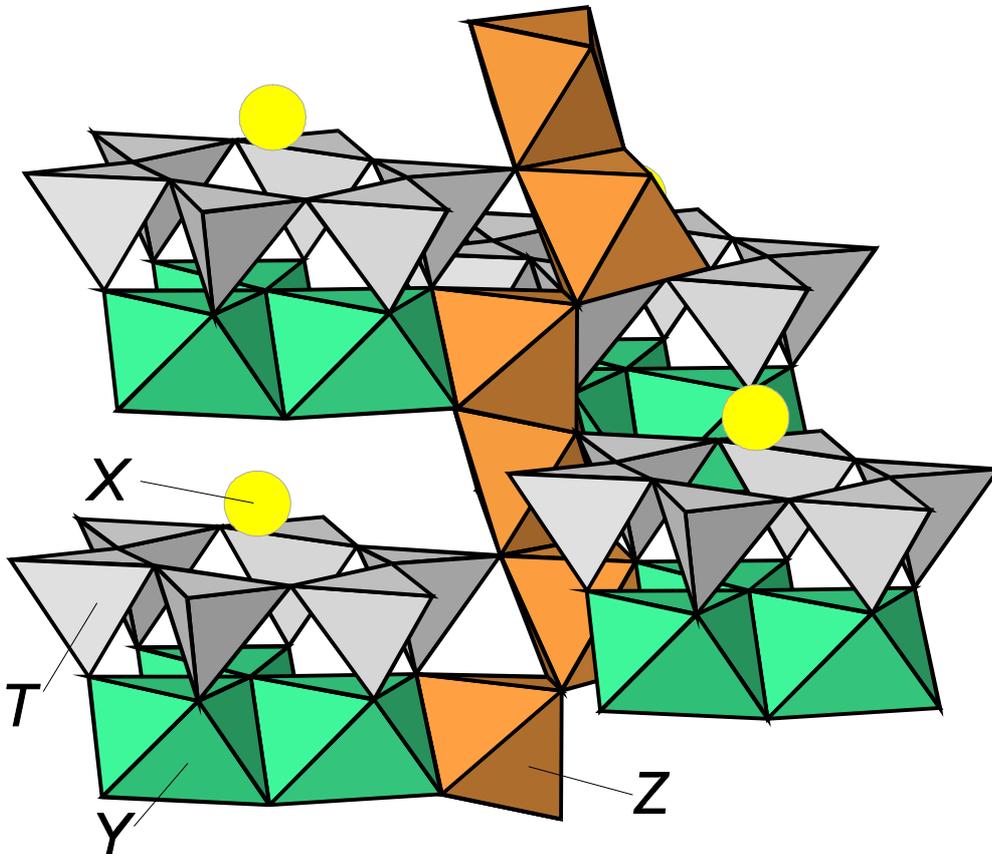
- Rancourt, D.G. & Ping, J.Y.(1991):
Voigt-based methods for arbitrary-shape static hyperfine parameters distributions in Mössbauer spectroscopy.
Nucl. Instrum. Method. Phys. Res. B58, 85-97.
- Rancourt, D.G. (1994):
Mössbauer Spectroscopy of minerals I. Inadequacy of Lorentzian-line doublets in fitting arising from quadrupole splitting distributions
Phys.Chem.Min. 21, 244-249.
- Redhammer, G.J., Beran, A., Schneider, J., Amthauer, G., Lottermoser, W. (2000):
Spectroscopic and structural properties of synthetic micas on the annite-siderophyllite binary.
Am. Min. 85 (3-4), 449 - 465.
- Robert, J.-P., Gourdant, J.-P., Linnen, R.L., Rouer, O. & Benoist, P.(1997):
Crystal-chemical relationships between OH, F and Na in tourmalines.
In Tourmaline 1997 symposium, Abstract volume, Nové Mesto na Morave, Czech Republik, p. 84-85.
- Robinson, K., Gibbs,G.V. & Ribbe, P.H. (1971):
Quadratic elongation: A quantitative measure of distortion in coordination polyhedra.
Science 172, 567-570.
- Rosenberg, P. E. and Foit, F. F., Jr. (1979):
Synthesis and characterization of alkali-free tourmaline.
American Mineralogist, 64, 180-186.
- Schreyer, W., Wodara, U., Marler, B., van Aken, P. A., Seifert, F. and Robert, J. L. (2000):
Synthetic tourmaline (olenite) with excess boron replacing silicon in the tetrahedral site: I Synthesis conditions, chemical and spectroscopic evidence.
Eur.J.Mineral. 12, 529-541
- Seifert, F. (1983):
Mössbauer line broadening in aluminous orthopyroxenes: Evidences for next nearest neighbour interactions and short-range order
Neues Jahrbuch für Mineralogie Abh. 148,141-162.
- Shannon (1976):
Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.
Acta.Cryst. A 32, 751-767.
- Smith, G.(1978):
A reassessment of the role of iron in the 5000-30000 cm⁻¹ region of the electronic absorption spectra of tourmaline.
Phys.Chem.Min.3, 343-373.

- Strens, R.G.J. (1974):
The common chain, ribbon, and ring silicates.
In: The infrared spectra of minerals. Ed. V.C.Farmer, Min.Soc.Great Britain,
London, 305-330.
- Taran, M.N., Lebedev, A.S. & Platonov, A.N.(1993):
Optical Absorption Spectroscopy of synthetic tourmalines
Phys.Chem.Min.20, 209-220
- Taylor, M. C., Cooper, M. A. and Hawthorne, F. C. (1995):
Local charge-compensation in hydroxy-deficient uvite.
Canadian Mineralogist, 33, 1215-1221.
- Von Goerne, G., Franz, G. and Wirth, R. (1999):
Hydrothermal synthesis of large dravite crystals by the chamber method.
European Journal of Mineralogy, 11, 1061-1078.
- Von Goerne, G., Franz, G. and Robert, J. -L. (1999 b):
Upper thermal stability of tourmaline + quartz in the system $MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O$ and
 $Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O-HCl$ in hydrothermal solutions and siliceous melts.
Canadian Mineralogist, 37, 1025-1040.
- Weber, K. (1992): Programm PULVER (PC-Version 1.1), Technische Universität Berlin
- Werding, G. and Schreyer, W. (1984):
Alkali-free tourmaline in the system $MgO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2-H_2O$.
Geochimica et Cosmochimica, 48, 1331-1344.
- Werding, G. & Schreyer, W. (1996):
Experimental studies on borosilicates and selected borates.In Mineralogical Society of America
Reviews in Mineralogy, 33, 117-163.

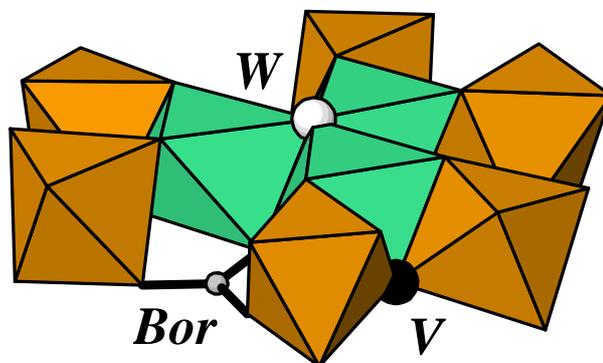
11 ANHANG

Anhang I: Abbildung der Kristallstruktur des Turmalins	102
Anhang II: Versuchstabelle	104
Anhang III: Chemische Analysen der Turmaline	115
Anhang IV: Messparameter und Ergebnisse der Strukturverfeinerungen	127
Anhang V: Die bandenanalytierten IR-Spektren	141
Anhang VI: Die bandenanalytierten VIS-Spektren	150
Anhang VII: Tabelle zu den Anpassungen der Mößbauerspektren	154
Anhang VIII: Bindungsvaleztabelleu der simulierten Cluster	160
Lebenslauf	168

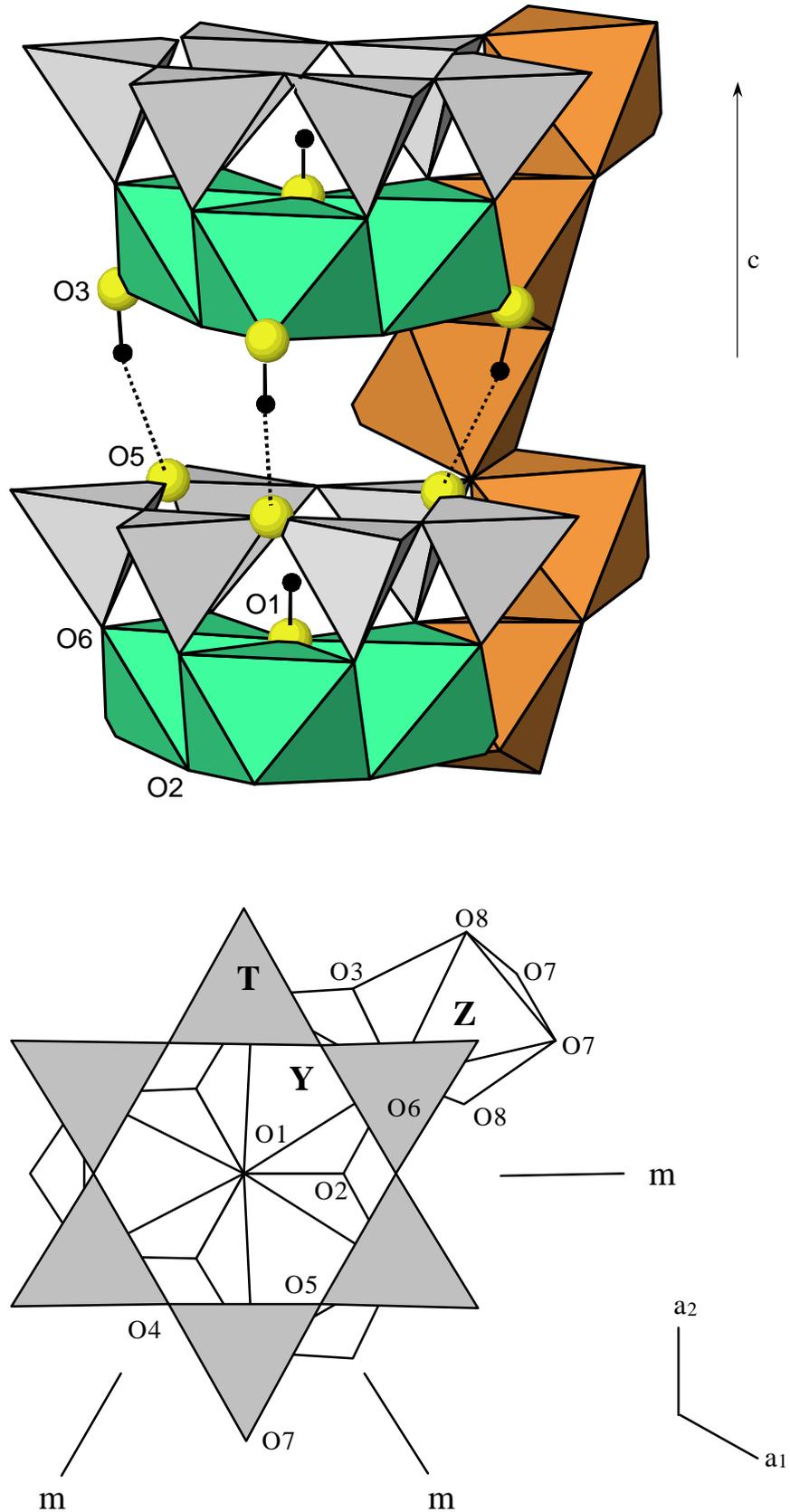
Kristallstruktur des Turmalins I:
 "Inseln" von Y-Dreiergruppen und spiralförmig
 verlaufende Z-Oktaederketten $\parallel c$



kantenverknüpfte Y-und Z-Oktaeder $\perp c$,
 die Bor-, V- und W-Position



Die Kristallstruktur des Turmalins II: die O3-H...O5-Brückenbindung und die Bezeichnungen der Sauerstoffatome



ANHANG II: VERSUCHSTABELLE

Zeichenerklärung und Bemerkungen zur Versuchstabelle

Die Bezeichnungen der Versuche (1.Spalte) sind Abkürzungen:

„HT“ bedeutet „Hydrothermal Turmalin“. Danach steht die laufende Nummer der jeweiligen Reaktionsmischung.

Die Reaktionsmischungen A-H sind für die Synthesen der Fe, Mg-Foitite gedacht gewesen, und die Reaktionsgemische I-N für die Schörl-Drawit-Reihe. Wie sich jedoch herausstellt, können zum Beispiel bei einem Fluid H₂O und einem Fe:Al = 3:6 auch Foitite entstehen (HT4I,HT5I). Deshalb wurde auf Bezeichnungen wie „Foitit-Mix“ oder „Schörl-Mix“ verzichtet.

Reaktionsmischungen:

Mix A: $2 (\frac{1}{3}\text{Fe} + \frac{1}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3.5 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_3\text{BO}_3 / 6 \text{SiO}_2$ (getrennt)

Mix B: $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 3.5 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_3\text{BO}_3 / 5 \text{SiO}_2$ (getrennt)

Mix C: Alle Foitit-Reaktionsreihen mit HCl als Fluid oder FeCl₂·H₂O als Fe-Substanz;
SiO₂ (getrennt)

Mix D: $2 (\frac{1}{3}\text{Fe} + \frac{1}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3.5 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_3\text{BO}_3 + 6 \text{SiO}_2$
Versuche, bei denen ohne chemischen Gradienten gearbeitet wird.

Mix E: $1.6 (\frac{1}{3}\text{Fe} + \frac{1}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3) + 0.4 \text{MgO} + 3.5 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_3\text{BO}_3 / 6 \text{SiO}_2$ (getrennt)

Mix F: $1.2 (\frac{1}{3}\text{Fe} + \frac{1}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3) + 0.8 \text{MgO} + 3.5 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_3\text{BO}_3 / 6 \text{SiO}_2$ (getrennt)

Mix G: $0.8 (\frac{1}{3}\text{Fe} + \frac{1}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3) + 1.2 \text{MgO} + 3.5 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_3\text{BO}_3 / 6 \text{SiO}_2$ (getrennt)

Mix H: $0.4 (\frac{1}{3}\text{Fe} + \frac{1}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3) + 1.6 \text{MgO} + 3.5 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_3\text{BO}_3 / 6 \text{SiO}_2$ (getrennt)

- Mix I: $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{SiO}_2 + 3 \text{H}_3\text{BO}_3 / 6 \text{SiO}_2$ (getrennt)
- Mix J: $1.5 \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 3 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{SiO}_2 + 3 \text{H}_3\text{BO}_3 / 6 \text{SiO}_2$ (getrennt)
- Mix K: $2.4 (\frac{1}{3}\text{Fe} + \frac{1}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3) + 0.6 \text{MgO} + 3 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_3\text{BO}_3 / 6 \text{SiO}_2$ (getrennt)
- Mix L: $1.8 (\frac{1}{3}\text{Fe} + \frac{1}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3) + 1.2 \text{MgO} + 3 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_3\text{BO}_3 / 6 \text{SiO}_2$ (getrennt)
- Mix M: $1.2 (\frac{1}{3}\text{Fe} + \frac{1}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3) + 1.8 \text{MgO} + 3 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_3\text{BO}_3 / 6 \text{SiO}_2$ (getrennt)
- Mix N: $0.6 (\frac{1}{3}\text{Fe} + \frac{1}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3) + 2.4 \text{MgO} + 3 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_3\text{BO}_3 / 6 \text{SiO}_2$ (getrennt)

Abkürzungen

Tm = Turmalin Herc = Hercynit Kor = Korund Qtz = Quarz

Mag = Magnetit Klchl = Klinochlor u1,2,3 = unbekannte Phasen

s.v. = sehr viel v. = viel m. = mittel w. = wenig s.w. = sehr wenig

Weitere Bemerkungen

- 1) Mit Bezeichnungen wie (15% Überschuss) in der 2. Spalte ist der Überschuss an Quarz gegenüber dem Mix gemeint.
- 2) In den Feststoff-Wasser-Verhältnissen ist auch das Wasser aus der Borsäure und aus dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ berücksichtigt.

System FeO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃-H₂O-O₂

Versuchsnummer	Edukte	Turmalin gemäß Bulk	T[°C]/ P[kbar]/ Puffer	Verhältnis H ₂ O/Mix/SiO ₂	Dauer [Tage]	Puffer nach Versuch	Phasen (Innenkapsel)	Binokular / Mikroskop
HT1A	Fe, Fe ₂ O ₃ , MgO, γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , H ₂ O / SiO ₂ getrennt (10% Überschuss)	X=□ Y ₃ =Fe ₂ Al Z=Al T= Si	600/2/IW	1/1.1/0.5	7	Mag >>Fe	v.Tm, s.w. Herc, s.w. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	farblose Turmalinnadeln bis 30 µm Länge, strahlenförmig angeordnet, häufig auf Quarz aufgewachsen
HT3A	wie HT1A (10% Überschuss) + Impfkristalle aus HT1A	wie HT1A	650/2/IW	1/1.7/1.4	7	Mag >> Wü	v. Tm, w. Al ₄ B ₂ O ₉ , w. Berthierin, Qtz	farblose Turmalinnadeln bis 150 µm Länge und bis 30µm Breite
HT4A	wie HT3A (10% Überschuss)	wie HT1A	600/2/IW	1/1.2/0.9	10	Fe > Wü +Mag (kein H ₂ O in AK)	v. Herc, v. Al ₄ B ₂ O ₉ , s.w. Tm, Qtz	homogenes grünes Pulver, keine Turmalinnadeln erkennbar
HT5A	wie HT3A (10% Überschuss)	wie HT1A	700/2/IW	1/2.2/1.4	8	Fe = Wü +Mag	s. v. Al ₄ B ₂ O ₉ , m. Herc, m. Tm, Qtz	Turmaline (bis 100x500µm) mit schwachem Pleochroismus (blaugrün nach farblos)
HT6A	wie HT3A (10% Überschuss)	wie HT1A	650/2/IW	1/2.2/1.4	8	nur Mag	v. Al ₄ B ₂ O ₉ , s.v. Herc, m. Tm, Qtz,	wie HT5A
HT1B	Fe ₂ SiO ₄ , γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , H ₂ O / SiO ₂ getrennt (10% Überschuss)	wie HT1A	600/2/IW	1/1.2/0.6	7	Mag + Wü >> Fe	s.v. Tm, s.w. Herc, s.w. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	wie HT1A
HT2B	wie HT1B (10% Überschuss)	wie HT1A	600/2/IW	1/2.7/1.3	7	Fe >> Mag > Wü	s.v. Tm, w. Herc, w. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	homogenes grünes Pulver, keine Turmalinnadeln erkennbar
HT3B	wie HT1B (10% Überschuss)	wie HT1A	700/2/IW	1/2.8/1.4	7	Wü	s.v. Tm, w. Herc, w. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	wie HT2B
HT4B	wie HT1B + Impfkristalle aus HT1A (10% Überschuss)	wie HT1A	700/2/NNO	1/2.2/1.1	7	NiO > Ni	s.v.Tm, v. Herc, v. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	Turmalinnadeln bis 150 µm Länge und bis 60µm Breite, starker Pleochroismus von blaugrün nach farblos
HT6B	wie HT1B (20% Überschuss) +Impf. HT2B	wie HT1A	700/2/FMQ	1/2.4/1.3	7	Fay>>Mag+Qtz	s.v.Tm, v. Herc, v. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	Turmalinnadeln bis 100 µm Länge und bis 40µm Breite, starker Pleochroismus von blaugrün nach farblos
HT7B	wie HT6B (15% Überschuss)	wie HT1A	700/2/NNO	1/2.7/1.3	7	Ni>>NiO	s.v.Tm, m. Herc, m. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	wie HT6B

System FeO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃-H₂O-O₂

Versuchsnummer	Edukte	Turmalin gemäß Bulk	T[°C]/ P[kbar]/ Puffer	Verhältnis H ₂ O/Mix/SiO ₂	Dauer [Tage]	Puffer nach Versuch	Phasen (Innenkapsel)	Binokular / Mikroskop
HT8B	Fe ₂ SiO ₄ , γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , H ₂ O / SiO ₂ getrennt (25% Überschuss) + Impfkristalle aus HT2B	X=□ Y ₃ =Fe ₂ Al Z=Al T= Si	700/2/MH	1/1.4/0.7	7	nur Mag (sehr schnell verbraucht)	s.v. Tm, w. Herc, w. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	pleochroitische Turmaline bis 50µm Länge und bis 10µm Breite, grünes Pulver
HT9B	wie HT8B (20% Überschuss)	wie HT8B	700/2/QFI	1/1.4/0.7	7	Fay+Qtz+Mag +Wü+Fe (undef. f _{O2})	s.v.Tm, v. Herc, v. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	wie HT8B
HT10B	wie HT8B (20% Überschuss)	wie HT8B	700/2/IW	1/2.2/1.1	10	Fe < Wü kein H ₂ O in AK	s.v. Tm, s.w. Herc, s.w. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	Turmalinnadeln 50x150µm erkennbar, leicht pleochroitisch
HT11B	wie HT8B (20% Überschuss)	wie HT8B	700/2/HM	1/2.1/1.2	10	nur Mag! (nicht gehalten)	v. Mag, v. Al ₄ B ₂ O ₉ , w. Tm, s.w. Herc, Qtz	Turmalinnadeln 2x10µm erkennbar, schwarzes Pulver
HT12B	wie HT8B (40% Überschuss)	wie HT8B	700/2/NNO	1/2.0/1.2	5	NiO > Ni	m. Tm, s.v. Herc, m. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	Turmalinnadeln 2x10µm erkennbar
HT13B	wie HT8B (30% Überschuss)	wie HT8B	700/2/NNO	1/1.6/1.3	16	NiO > Ni	s.v.Tm, w. Herc, kein Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	Turmalinnadeln 5x20µm erkennbar
HT14B	wie HT8B (20% Überschuss)	wie HT8B	700/2/WM	1/2.1/1.1	10	nur Mag! (nicht gehalten)	s.v. Tm, , v Herc, v. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	wie HT10B
HT15B	wie HT8B (30% Überschuss)	wie HT8B	700/2/FMQ	1/1.9/1.1	10	nur Mag+Qtz! (nicht gehalten)	s.v.Tm, s.w. Herc, kein Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	vereinzelt Turmaline 40x100µm erkennbar
HT16B	Probe aus HT11B (kein SiO ₂)	wie HT8B	700/2/HM	1/1.8	10	nur Mag! (nicht gehalten)	v. Tm, , s.v.Mag, m. Herc, v. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	Turmalinnadeln 2x10µm erkennbar, schwarzes Pulver
HT17B	wie HT8B (10% Überschuss)	wie HT8B	700/2/HM	1/2.2/1.1	10	Mag > Häm	s.v. Mag, m. Al ₄ B ₂ O ₉ , w. Tm, s.w. Herc, Qtz	Turmalinnadeln 2x10µm erkennbar, schwarzes Pulver
HT18B	wie HT8B (0% Überschuss)	wie HT8B	600/2/NNO	1/2.0/0.8	10	NiO > Ni	s.v. Tm, v. Herc, m. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	Turmalinnadeln 10x50µm erkennbar
HT19B	wie HT8B (5% Überschuss)	wie HT8B	600/2/FMQ	1/2.1/1	9	Mag+Qtz > Fay	s.v.Tm, s.v. Herc, m. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	s. HT18B
HT20B	wie HT8B (25% Überschuss)	wie HT8B	700/2/WM	1/2.1/1.2	10	nur Mag! (nicht gehalten)	s.v.Tm, m. Herc, w. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	wie HT10B
HT21B	wie HT8B (0% Überschuss)	wie HT8B	700/2/QFI	1/1.9/0.8	10	Fay +w.(Mag+Qtz)	s.v. Tm, w. Herc, s.w. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	wie HT10B
HT23B	wie HT8B (10% Überschuss)	wie HT8B	700/2/NNO	1/2.1/1	10	NiO = Ni	s.v. Tm, w. Herc, s.w. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	wie HT13B

System FeO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃-H₂O-O₂

Versuchsnummer	Edukte	Turmalin gemäß Bulk	T[°C]/ P[kbar]/ Puffer	Verhältnis H ₂ O/Mix/SiO ₂	Dauer [Tage]	Puffer nach Versuch	Phasen (Innenkapsel)	Binokular / Mikroskop
HT24B	Fe ₂ SiO ₄ , γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , H ₂ O / SiO ₂ getrennt (15% Überschuss) + Impfkristalle aus HT2B	X=□ Y ₃ =Fe ₂ Al Z=Al T= Si	700/2/WM	1/2.4/1.2	7	nur Mag	s.v. Tm, m. Herc, m. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	große Turmaline schwach pleochroitisch, 70x300µm
HT25B	wie HT24B (20% Überschuss)	wie HT24B	700/2/NNO	1/2.4/1.3	7	NiO > Ni	s.v. Tm, m. Herc, m. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	Turmalinnadeln 40x100µm
HT28B	wie HT24B (25% Überschuss)	wie HT24B	700/2/IW	1/2.5/1.3	7	Wü >> Fe	s.v.Tm, s.v. Herc, m. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	große Turmaline schwach pleochroitisch, 70x300µm
HT32B	wie HT24B (10% Überschuss)	wie HT24B	500/2/IW	1/2.7/1.3	13	Fe > Mag	m. Tm, w. Klchl v. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz,	Turmalinnadeln 20x100µm
HT34B	wie HT24B (10% Überschuss)	wie HT24B	500/2/NNO	1/2.8/1.3	13	NiO >= Ni	s.v. Tm, m. Herc, m. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	Turmalinnadeln 10x50µm
HT35B	wie HT24B (10% Überschuss)	wie HT24B	600/2/IW	1/2.9/1.4	8	FeO > Mag IK undicht	s.w. Tm, s.v. Herc, s.v. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz,	vereinzelt Turmalin 40x100µm
HT36B	wie HT24B (32% Überschuss)	wie HT24B	600/2/NNO	1/2.7/1.6	8	NiO >= Ni	s.v. Tm, w. Herc, w. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	Turmalinnadeln 10x50µm
HT37B	wie HT24B (10% Überschuss)	wie HT24B	600/2/HM	1/2.5/1.2	8	nur Mag!	s.v. Tm, w. Mag, w. Al ₄ B ₂ O ₉ , s.w. Kor, Qtz	Turmalinnadeln 10x50µm
HT38B	wie HT24B (34% Überschuss)	wie HT24B	700/2/NNO	1/1.6/0.9	7	NiO > Ni	s.v. Tm, w. Herc, w. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	stark pleochroitische Turmaline 40x100µm
HT1C	FeCl ₂ ·4H ₂ O, γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , H ₂ O / SiO ₂ getrennt (30% Überschuss) + Impfkristalle aus HT1A	wie HT24B	700/2/IW	1/2.2/1.1	7	"NNO"	v. Kor, v. Herc, m. Tm, Qtz	Turmalinnadeln bis 100 µm Länge, starker Pleochroismus wie HT1C
HT1D	Fe ₂ SiO ₄ , γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , H ₂ O, SiO ₂ (10% Überschuss)	wie HT24B	700/2/NNO	1/2.3/1.1	10	NiO >=Ni	Tm + Qtz	Turmalinnadeln 1x 5µm
HT4I	Fe+Fe ₂ O ₃ , γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , H ₂ O / SiO ₂ getrennt (10% Überschuss) + Impfkristalle aus HT2B	X=□ Y ₃ =Fe ²⁺ ₂ Fe ³⁺ Z=Al T= Si	600/2/IW	1/1.3/0.8	10	Wü >Mag+Fe (kein H ₂ O in AK)	nur Tm!, Quarz in der anderen Kapselhälfte vorhanden	Turmaline (40x100µm) mit Pleochroismus (blaugrün nach farblos)
HT5I	wie HT4I (10% Überschuss)	X=□ Y ₃ =Fe ²⁺ ₂ Fe ³⁺ Z=Al T= Si	700/2/NNO	1/2.3/1.4	10	NiO >= Ni	nur Tm!, s.w. Herc, Quarz in der anderen Kapselhälfte vorhanden	homogenes dunkelgrünes Pulver, schwarze Turmaline (40x100µm) mit starkem Pleochroismus nach hellbraun, Magnetit-Einschlüsse

System FeO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃-H₂O-O₂

Versuchsnr.	Edukte	Turmalin gemäß Bulk	T[°C]/ P[kbar]/ Puffer	Verhältnis H ₂ O /Mix/ SiO ₂	Dauer [Tage]	Puffer nach Versuch	Phasen (Innenkapsel)	Binokular / Mikroskop
HT7I	Fe+Fe ₂ O ₃ , γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , H ₂ O / SiO ₂ getrennt (10% Überschuss) + Impfkristalle aus HT2B	X=□ Y ₃ =Fe ²⁺ ₂ Fe ³⁺ Z=Al T= Si	600/2/NNO	1/2.8/1.8	10	NiO >= Ni	w. Tm, v. Al ₄ B ₂ O ₉ , v. Kor, Qtz	s. HT40B
HT1P	Fe+Fe ₂ O ₃ , γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , H ₂ O / SiO ₂ getrennt (25% Überschuss) + Impfkristalle aus HT2B	X=□ Y ₃ =Fe ²⁺ _{1.5} Al _{1.5} Z=Al T= Si	700/2/NNO	1/1.9/1.2	7	Ni >NiO	s.v.Tm, , m. Al ₄ B ₂ O ₉ , s.w. Herc, Qtz	pleochroitische Turmaline 40x100µm
HT2P	wie HT1P (10% Überschuss) Verhältnis Fe:Al = 1:8	X=□ Y ₃ =Fe Al ₂ Z=Al T= Si, Al	600/2/IW	1/2.2/1.4	10	Fe > Wü +Mag (kein H ₂ O in AK)	v. Herc, m. Al ₄ B ₂ O ₉ , v.Kor w. Tm, Qtz,	homogenes weises Pulver, keine Turmalinnadeln erkennbar
HT3P	wie HT1P (10% Überschuss)	wie HT2P	600/2/IW	1/1.9/1.0	8	Fe > Wü +Mag	v. Tm, v. Al ₄ B ₂ O ₉ , m. Kor, Qtz	homogenes weises Pulver, Turmalinnadeln (2x10µm)
HT4P	wie HT1P (10% Überschuss)	wie HT2P	700/2/IW	1/2.1/1.0	8	Fe < Wü (kein H ₂ O in AK)	v. Al ₄ B ₂ O ₉ , w. Kor, w. Tm, Qtz	homogenes weises Pulver, keine Turmalinnadeln erkennbar

System FeO MgO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃-H₂O-O₂

Versuchsnr.	Edukte	Turmalin gemäß Bulk	T[°C]/ P[kbar]/ Puffer	Verhältnis H ₂ O /Mix/ SiO ₂	Dauer [Tage]	Puffer nach Versuch	Phasen (Innenkapsel)	homogenes weises Pulver
HT1U	MgO,γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , 1.13m HCl, SiO ₂ getrennt (10% Überschuss) +Impfkristalle	X=Mg Y ₃ = Mg Z=Al T= Si	700/2/-	1/2.1/1.4	10		v. Bischofit, v. Grandidierit, m. Talc, Qtz	homogenes weises Pulver
HT2U	MgO,γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , 0.12m HCl, SiO ₂ getrennt (10% Überschuss) +Impfkristalle	X=Mg Y ₃ = Mg Z=Al T= Si	700/2/-	1/1.2/0.8	10	-	v. Grandidierit, m. Talc, Qtz	homogenes weises Pulver
HT3U	MgO,γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , Mix Drawit, SiO ₂ getrennt (10% Überschuss)	nicht stöchiometrisch	700/2/-	1/1.2/0.9	10	-	s.v. Al ₄ B ₂ O ₉ , s.v. Spinell, w. Tm, w. Talc, Qtz	homogenes weises Pulver
HT2C	wie HT1E + HCl (3N) (10% Überschuss) + Impfkristalle aus HT6B	X=□ Y ₃ =Fe _{1.6} Mg _{0.4} Al Z=Al T= Si	600/2/IW	1/2.8/1.7	8	Wü > Mag	v. Tm, m.Spinell, m. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	Turmalin 100 x500 µm, schwacher Pleochroismus

System FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃-H₂O-O₂

Versuchsnummer	Edukte	Turmalin gemäß Bulk	T[°C]/ P[kbar]/ Puffer	Verhältnis H ₂ O/Mix/SiO ₂	Dauer [Tage]	Puffer nach Versuch	Phasen (Innenkapsel)	Binokular / Mikroskop
HT3C	wie HT1E + HCl (3M) + Impfkristalle aus HT6B (9% Überschuss)	X=□ Y ₃ =Fe _{1,6} Mg _{0,4} Al Z=Al T= Si	600/2/NNO	1/2.7/1.7	8	NiO >= Ni	v. Tm, w. Spinell, w. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	
HT4C	wie HT3C (10% Überschuss)	wie HT3C	600/2/HM	1/2.9/1.9	8	nur Mag	m. Tm, v. Mag, w. Spinell., s.v. Al ₄ B ₂ O ₉ , m. Kor, Qtz	
HT1E	Fe, Fe ₂ O ₃ , MgO, γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , H ₂ O / SiO ₂ getrennt (12% Überschuss) + Impfkristalle aus HT2B	X=□ Y ₃ =Fe _{1,6} Mg _{0,4} Al Z=Al T= Si	500/2/NNO	1/2.8/1.8	13	NiO >= Ni	m. Spinell, s.v. Al ₄ B ₂ O ₉ , m. Klchl, m. Kor, w. Montm, m. Tm, Qtz	homogenes grünes Pulver, keine Turmalinnadeln erkennbar
HT2E	wie HT1E (11% Überschuss)	wie HT1E	500/2/IW	1/3/1.9	13	Fe > Mag	s.v. Spinell, s.v. Al ₄ B ₂ O ₉ , m. Klchl, m. u1, s.w. Tm, Qtz,	homogenes schwachgrünes Pulver, keine Turmalinnadeln erkennbar
HT3E	wie HT1E (8% Überschuss)	wie HT1E	500/2/HM	1/2.5/1.6	13	nur Mag!	s.v. Spinell, v. Al ₄ B ₂ O ₉ , m. Klchl, v. Kor, w. u1, w. Tm, Qtz	s. HT1E
HT4E	wie HT1E (10% Überschuss)	wie HT1E	600/2/IW	1/3/1.4	8	Wü > Mag	v. Tm , v. Spinell, v. Al ₄ B ₂ O ₉ , m. u1, Qtz	pleochroitische Turmalinnadeln bis 500µm Länge und bis 100µm Breite,
HT5E	wie HT1E (16% Überschuss)	wie HT1E	600/2/NNO	1/2.9/1.9	8	NiO >= Ni	m. Tm , v. Spinell, v. Al ₄ B ₂ O ₉ , w. u1, Qtz	wie HT4E stärker pleochroitisch
HT6E	wie HT1E (13% Überschuss)	wie HT1E	600/2/HM	1/3/1.9	8	nur Mag!	s.w. Tm , v. Spinell, m. Mag, w. Kor, s.v. Al ₄ B ₂ O ₉ , w. u1, Qtz	wie HT5E
HT1F	wie HT1E (15% Überschuss)	X=□ Y ₃ =Fe _{1,2} Mg _{0,8} Al Z=Al T= Si	500/2/IW	1/2.8/1.8	13	Fe > Mag	s.v. Spinell, s.v. Al ₄ B ₂ O ₉ , m. u1, m. Kor, w. u1, Qtz	homogenes schwachgrünes Pulver, keine Turmalinnadeln erkennbar
HT2F	wie HT1E (15% Überschuss)	wie HT1F	500/2/NNO	1/2.9/1.9	13	NiO >= Ni	m. Spinell, s.v. Al ₄ B ₂ O ₉ , m. Klchl, m. Kor, w. u1, m. Tm, Qtz	homogenes grünes Pulver, keine Turmalinnadeln erkennbar
HT3F	wie HT1E (11% Überschuss)	wie HT1F	500/2/HM	1/2.9/1.9	13	nur Mag!	s.v. Spinell, v. Al ₄ B ₂ O ₉ , w. Klchl, v. Kor, w. u1, Qtz,	s. HT2F
HT4F	wie HT1E (13% Überschuss)	wie HT1F	600/2/IW	1/2.8/1.8	8	Wü > Mag	m. Tm , v. Spinell, v. Al ₄ B ₂ O ₉ , w. u1, Qtz	schwach pleochroitische Turmalinnadeln (100x500µm)

System FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃-H₂O-O₂

Versuchsnummer	Edukte	Turmalin gemäß Bulk	T[°C]/ P[kbar]/ Puffer	Verhältnis H ₂ O/Mix/SiO ₂	Dauer [Tage]	Puffer nach Versuch	Phasen (Innenkapsel)	Binokular / Mikroskop
HT5F	Fe+Fe ₂ O ₃ , MgO,γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , H ₂ O / SiO ₂ getrennt (12% Überschuss) +Impfkristalle aus HT2B	X=□ Y ₃ =Fe _{1,2} Mg _{0,8} Al Z=Al T= Si	600/2/HM	1/2.8/1.8	8	nur Mag!	m. Tm , s.v. Spinell, v. Al ₄ B ₂ O ₉ , w.u1, Qtz	s. HT4F
HT6F	wie HT5F (11% Überschuss)	wie HT5F	600/2/NNO	1/2.8/1.8	8	NiO >= Ni	s.w. Tm , s.v. Spinell, s.v. Al ₄ B ₂ O ₉ , w. u1, Qtz	wie HT4F
HT7F	wie HT5F (10% Überschuss)	wie HT5F	600/2/NNO	1/2.7/1.8	18	NiO = Ni	v. Spinell, v. Al ₄ B ₂ O ₉ , s.w. Tm, Qtz,	Vereinzelt Turmalinkristalle (50x200µm) erkennbar, mit schwachem Pleochroismus (blaugrün nach farblos)
HT8F	wie HT5F (10% Überschuss)	wie HT7F	600/2/NNO	1/1.2/1.0	10	NiO >= Ni	v. Tm , m. Spinell, m. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	Turmaline (bis 100x500µm) wie HT7F
HT1FG	Fe+Fe ₂ O ₃ , MgO,γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , H ₂ O / SiO ₂ getrennt (10% Überschuss) +Impfkristalle	X=□ Y ₃ =Fe ₁ Mg ₁ Al Z=Al T= Si	600/2/NNO	1/2.7/1.8	18	NiO >= Ni	v. Spinell, v. Al ₄ B ₂ O ₉ , w. Tm, w. Qtz	vereinzelt pleochroitische Turmalin bis 500µm Länge und bis 100µm Breite,
HT1G	Fe, Fe ₂ O ₃ , MgO, γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , H ₂ O / SiO ₂ getrennt (10% Überschuss) +Impfkristalle aus HT2B	X=□ Y ₃ =Fe _{0,8} Mg _{1,2} Al Z=Al T= Si	500/2/NNO	1/2.8/1.8	13	NiO >= Ni	s.v. Spinell, w. Al ₄ B ₂ O ₉ , m. Klchl, v. Kor, Qtz	homogenes schwachgrünes Pulver, keine Turmalinnadeln erkennbar
HT2G	wie HT1G (12% Überschuss)	wie HT1G	500/2/IW	1/2.8/1.8	13	Fe > Mag	s.v. Spinell, s.v. Al ₄ B ₂ O ₉ , w. Klchl m. u1, Qtz	wie HT1G
HT3G	wie HT1G (13% Überschuss)	wie HT1G	500/2/HM	1/2.8/1.9	13	nur Mag!	s.v. Spinell, v. Al ₄ B ₂ O ₉ , w. Klchl, v. Kor, w. u1, w. Tm, Qtz	wie HT1G
HT4G	wie HT1G (12% Überschuss)	wie HT1G	600/2/NNO	1/2.8/1.8	8	NiO >= Ni	w. Tm , s.v. Spinell, s.v. Al ₄ B ₂ O ₉ , w. u1, Qtz	schwach pleochroitische Turmaline (100x500µm)
HT5G	wie HT1G (13% Überschuss)	wie HT1G	600/2/HM	1/2.8/1.8	8	nur Mag!	w. Tm , s.v. Spinell, s.v. Al ₄ B ₂ O ₉ , w. u1, Qtz	wie HT4G, aber vereinzelt
HT6G	wie HT1G (12% Überschuss)	wie HT1G	600/2/IW	1/2.8/1.9	8	Wü > Mag	w. Tm , s.v. Spinell, s.v. Al ₄ B ₂ O ₉ , w. u1, Qtz	wie HT4G
HT7G	wie HT1G (10% Überschuss)	wie HT1G	600/2/NNO	1/1.2/1.0	10	NiO >= Ni	v. Tm , m. Spinel, m. Al ₄ B ₂ O ₉ , w. Klchl, Qtz	Turmaline (bis 100x500µm) mit schwachem Pleochroismus (blaugrün nach farblos)

System FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃-H₂O-O₂

Versuchsnr.	Edukte	Turmalin gemäß Bulk	T[°C]/ P[kbar]/ Puffer	Verhältnis H ₂ O /Mix/ SiO ₂	Dauer [Tage]	Puffer nach Versuch	Phasen (Innenkapsel)	Binokular / Mikroskop
HT1H	Fe+Fe ₂ O ₃ , MgO,γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , H ₂ O / SiO ₂ getrennt (11% Überschuss) +Impfkristalle aus HT2B	X=□ Y ₃ =Fe _{0,4} Mg _{1,6} Al Z=Al T= Si	500/2/IW	1/2.7/1.8	13	Fe > Mag	s.v. Spinell, s.v. Al ₄ B ₂ O ₉ , m. Klchl, m. Kor, w. u1, Qtz	
HT2H	wie HT1H (17% Überschuss)	wie HT1H	500/2/HM	1/2.8/2.0	13	nur Mag!	v. Spinell, v. Al ₄ B ₂ O ₉ , m. Klchl, s.v. Kor, w. Tm, Qtz	
HT3H	wie HT1H (10% Überschuss)	wie HT1H	500/2/NNO	1/2.6/1.7	13	NiO >= Ni	w. Spinell, s.v. Al ₄ B ₂ O ₉ , m. Klchl, v. Kor, m. u1, w. Tm, Qtz	wie HT1H
HT4H	wie HT1H (11% Überschuss)	wie HT1H	600/2/HM	1/2.8/2.0	8	nur Mag!	w. Tm , v. Spinell, v. Al ₄ B ₂ O ₉ , m. u1, Qtz	sehr wenig Turmalinnadeln (bis 200 µm Länge und bis 60µm Breite)
HT5H	wie HT1H (10% Überschuss)	wie HT1H	600/2/IW	1/2.7/1.8	8	Wü > Mag	w. Tm , v. Spinell, s.v. Al ₄ B ₂ O ₉ , m. u1, Qtz	homogenes weißes Pulver, keine Turmalinnadeln erkennbar
HT6H	wie HT1H (10% Überschuss)	wie HT1H	600/2/NNO	1/2.7/1.8	8	NiO >= Ni	s.w. Tm , v. Spinell, v. Al ₄ B ₂ O ₉ , m. u1, m. u1, Qtz	wie HT5H
HT7H	wie HT1H (10% Überschuss)	wie HT1H	600/2/NNO	1/1.3/0.9	10	NiO >= Ni	v. Tm , v. Al ₄ B ₂ O ₉ , w. Spinell, m. Klchl., Qtz	Turmaline (bis 40x100µm) mit sehr schwachem Pleochroismus (blaugrün nach farblos)
HT8H	wie HT1H (10% Überschuss) mit Fe ⁵⁷ dotiert	wie HT1H	600/2/NNO	1/0.8/0,5	7	NiO >= Ni	v. Tm , m. Al ₄ B ₂ O ₉ , m. Spinell, Qtz	Wie HT7H
HT1H2	wie HT1H (10% Überschuss) mit Fe ⁵⁷ dotiert	X=□ Y ₃ =Fe _{1,8} Mg _{0,2} Al Z=Al T= Si	600/2/NNO	1/0.8/0,5	7	NiO >= Ni	v. Tm , w. Al ₄ B ₂ O ₉ , s.w. Spinell, m. Klchl., Qtz	Wie HT7H
HT4L	Fe+Fe ₂ O ₃ , MgO, γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , SiO ₂ (11% Überschuss) + Impfkristalle	X=□ Y ₃ =Fe _{1,8} Mg _{1,2} Z=Al T= Si	600/2/NNO	1 /2.0/ 1.3	8	Ni >= NiO	v. Tm , m. Al ₄ B ₂ O ₉ , m. Spinell, w. Mag, w. Berthierin, Qtz	blaugrünes feinkristallines Pulver

System Na₂O-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃-H₂O-O₂

Versuchsnummer	Edukte	Turmalin gemäß Bulk	T[°C]/ P[kbar]/ Puffer	Verhältnis H ₂ O/Mix/SiO ₂	Dauer	Puffer nach Versuch	Phasen (Innenkapsel)	Binokular / Mikroskop
HT7A	4M-NaOH + Foitit-Mix Fe, Fe ₂ O ₃ , γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , SiO ₂ (10% Überschuss) + Impfkristalle	X=Na Y ₃ =Fe ₂ Al Z=Al T= Si,Al	650/2/IW	1/2.0/1.2	10	Wü >Mag+Fe (H ₂ O in AK)	nur Tm+ w. Spinell, Quarz in der anderen Kap- selhälfte vorhanden	homogenes grünes Pulver, Turmaline erkennbar (50x200µm)
HT1I	4M-NaOH, Fe, Fe ₂ O ₃ , γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , SiO ₂ (13% Überschuss) + Impfkristalle aus HT15B	X=Na Y ₃ =Fe ₃ Z=Al T= Si	600/2/IW	1 /2.0/ 1.2	8	Wü << Mag	s.v Herc, m. Tm, m. Albit, s.w. Al ₄ B ₂ O ₉ , w. u2, Qtz	blassgrünes fein kristallines Pulver
HT2I	wie HT1I (10% Überschuss)	wie HT1I	600/2/NNO	1 /1.9/ 1.2	8	Ni = NiO	s.v. Tm, m. Herc, Qtz	Turmalinkristalle (60x200µm), stark pleochroitisch farblos- gelbgrün
HT3I	wie HT1I (15% Überschuss)	wie HT1I	600/2/HM	1 /1.9/ 1.2	8	nur Mag!	v. Tm, v. Mag, w. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	s.HT2I
HT4I	wie HT1I (10% Überschuss)	wie HT1I	600/2/IW	1/2.0/1.25	10	Wü >Mag+Fe	nur Tm! Quarz in der anderen Kapsel- hälfte vorhanden	homogenes grünes Pulver mit Turmalinen (5x20µm)
HT1J	4M-NaOH, Fe ₂ SiO ₄ , γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , SiO ₂ (10% Überschuss) + Impfkristalle	wie HT1I	600/2/IW	1/2.0/1.25			nur Tm+ m. Spinell, Quarz in der anderen Kap- selhälfte vorhanden	homogenes grünes Pulver mit Turmalinen (5x20µm)
HT1K	NaOH, Fe, Fe ₂ O ₃ , MgO, γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , SiO ₂ (13% Überschuss) + Impfkristalle aus HT15B	X=□ Y ₃ =Fe _{2,4} Mg _{0,6} Z=Al T= Si	600/2/IW	1 /1.9/ 1.2	8	Wü << Mag	s.v. Spinell, s.w. u2, Qtz	blassgrünes fein kristallines Pulver
HT2K	wie HT1K (12% Überschuss)	wie HT1K	600/2/NNO	1 /1.9/ 1.2	8	Ni = NiO	s.v. Tm, m. Spinell, m. Mag, Qtz	Turmalinkristalle (60x200µm), stark pleochroitisch farblos- gelbgrün
HT3K	wie HT1K (16% Überschuss)	wie HT1K	600/2/HM	1 /1.9/ 1.2	8	nur Mag!	s.v. Tm, m. Spinell, m. Mag, s.w. Albit, w. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	s. HT2K

System Na₂O-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃-H₂O-O₂

Versuchsnr.	Edukte	Turmalin gemäß Bulk	T[°C]/ P[kbar]/ Puffer	Verhältnis H ₂ O /Mix/ SiO ₂	Dauer [Tage]	Puffer nach Versuch	Phasen (Innenkapsel)	homogenes grünes Pulver, Turmaline erkennbar (40x100µm)
HT1L	4M-NaOH, Fe+Fe ₂ O ₃ , MgO, γ-Al ₂ O ₃ , H ₃ BO ₃ , SiO ₂ (11% Überschuss) + Impfkristalle	X=Na Y ₃ =Fe _{1.8} Mg _{1.2} Z=Al T= Si	600/2/TW	1 /1.8/ 1.1	8	Wü << Mag	s.v..Spinell, w. u2, w. u3, Qtz	blaßgrünes feinkristallines Pulver
HT2L	wie HT1L (12% Überschuss)	wie HT1L	600/2/NNO	1 /1.8/ 1.1	8	Ni = NiO	s.v. Tm, m. Spinell, w. Mag, Qtz	Turmalinnadeln bis100 µm Länge starker Pleochroismus wie HT2I
HT3L	wie HT1L (10% Überschuss)	wie HT1L	600/2/HM	1 /1.8/ 1.1	8	nur Mag !	s.v. Tm, v. Spinell, s.w. Mag, w. Qtz, s.w. Albit, w. Al ₄ B ₂ O ₉	s.HT2L
HT5L	wie HT1L (10% Überschuss)	wie HT1L	600/2/NNO	1/2.1/1.3	10	NiO >= Ni	m. Tm , v. Spinell, w. Mag, w. Albit, s.w. u2, Qtz	homogenes grünes Pulver, Turmaline erkennbar (40x100µm)
HT1M	wie HT1L (10% Überschuss)	X=Na Y ₃ =Fe _{1.2} Mg _{1.8} Z=Al T= Si	600/2/TW	1 /1.8/ 1.2	8	Wü << Mag	s.v. Spinell, w. u2, w. Albit, Qtz	weises fein kristallines Pulver, keine Turmalinnadeln
HT2M	wie HT1L (11% Überschuss)	wie HT1M	600/2/NNO	1 /1.8/ 1.1	8	Ni = NiO	s.v..Spinell, w. Sinhalit, w. Tm, w. Albit, Qtz	wie HT1N
HT3M	wie HT1L (9% Überschuss)	wie HT1M	600/2/HM	1 /1.8/ 1.2	8	nur Mag!	s.v..Spinell, w. Mag, w. Tm, w. u2, w. u3, Qtz	wie HT1N
HT1N	wie HT1L (11% Überschuss)	X=Na Y ₃ =Fe _{0.6} Mg _{2.4} Z=Al T= Si	600/2/TW	1 /1.7/ 1.2	8	Wü << Mag	s.v Spinell, s.w. Al ₄ B ₂ O ₉ , w. Sinhalit, Qtz	weises fein kristallines Pulver, keine Turmalinnadeln
HT2N	wie HT1L (12% Überschuss)	wie HT1N	600/2/NNO	1 /1.7/ 1.2	8	Ni = NiO	s.v Spinell, m. Tm, m. Sinhalit, w. Albit, w. u3, s.w. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	wie HT1N
HT3N	wie HT1L (11% Überschuss)	wie HT1N	600/2/HM	1 /1.7/ 1.2	8	nur Mag!	s.v Spinell, w. u2, m. u3 m. Al ₄ B ₂ O ₉ , Qtz	wie HT1N

ANHANG III (ZUM KAPITEL 6.1):

Ergebnisse der Mikrosondenanalysen

- Tabellen zu den Mikrosonden-Analysen
- Plots der Mikrosondenanalysen anhand ausgewählter Turmaline

Bemerkung

Die chemische Zusammensetzung einer Probe (Charge) wurde als Mittelwert von EMS-Punkten an einem oder mehreren Kristallen angegeben (Anzahl der Messpunkte ist angegeben). Es wurden immer mindestens drei Kristalle pro „Charge“ analysiert, um die Homogenität der Kristalle untereinander zu prüfen. Analysenwerte mit zu niedrigen Si-Gehalten (Proto-Turmalin, s. Kap. 6.1) wurden nicht im Mittelwert berücksichtigt. In Klammern ist immer die Standardabweichung angegeben.

	HT1A	HT5A	HT7A	HT1B	HT4B	HT6B	HT7B	HT10B	HT24B	HT32B
Analysepunkte	14	54	37	13	29	40	38	18	24	7
Gew.% Oxide										
Na ₂ O			2.17(14)							
SiO ₂	32.90(176)	35.61(61)	33.88(80)	34.24(131)	35.96(62)	35.67(53)	34.28(52)	35.80(27)	35.64(60)	33.12(156)
Al ₂ O ₃	37.47(189)	38.47(52)	35.29(178)	38.25(113)	36.90(55)	38.02(62)	38.94(75)	38.57(29)	38.43(59)	39.13(161)
FeO	10.98(62)	12.33(41)	13.78(129)	12.10(63)	13.62(51)	12.39(56)	11.52(34)	11.16(11)	12.11(31)	10.88(62)
Fe ₂ O ₃ *	3.65(0)	0.00(0)	1.33(0)	1.33(0)	0.00(0)	0.00(0)	1.11(0)	0.45(0)	0.71(0)	2.22(0)
MgO	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
B ₂ O ₃ *	10.31(15)	10.58(7)	10.20(11)	10.48(17)	10.53(8)	10.53(8)	10.51(5)	10.54(4)	10.62(11)	10.43(18)
H ₂ O	3.56(5)	3.51(9)	3.05(8)	3.61(6)	3.58(3)	3.47(3)	3.55(2)	3.30(1)	3.50(7)	3.59(25)
Summe	98.87(134)	100.49(64)	99.70(93)	100.01(167)	100.58(71)	100.08(79)	99.91(45)	99.82(38)	101.00(97)	99.37(164)
Fe ³⁺ /Fe _{tot} aus										
EMS	0.23(19)			0.09(9)	0(0)	0(0)				0.16(16)
MS		0.03(0)	0.08(0)				0.08(0)	0.04(0)	0.05(0)	
Kationen pfu										
Na			0.72(5)							
Si(T)	5.55(33)	5.85(8)	5.78(14)	5.68(21)	5.94(7)	5.89(6)	5.67(9)	5.90(4)	5.84(7)	5.52(25)
Al(T)	0.45(30)	0.15(9)	0.22(32)	0.32(17)	0.06(10)	0.11(10)	0.33(13)	0.10(4)	0.16(9)	0.48(26)
Al(Y)	0.99(30)	1.30(9)	0.87(32)	1.16(17)	1.12(10)	1.29(10)	1.27(13)	1.40(4)	1.25(9)	1.21(26)
Al(Z)	6.00(0)	6.00(0)	6.00(0)	6.00(0)	6.00(0)	6.00(0)	6.00(0)	6.00(0)	6.00(0)	6.00(0)
Fe ²⁺	1.55(6)	1.70(6)	1.96(18)	1.68(5)	1.88(6)	1.71(6)	1.59(4)	1.54(1)	1.66(4)	1.52(7)
Fe ³⁺	0.46(0)	0.00(0)	0.17(0)	0.17(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.14(0)	0.06(0)	0.09(0)	0.28(7)
Mg										
OH	4.00(37)	3.84(11)	3.47(10)	4.00(27)	3.94(10)	3.82(10)	3.92(5)	3.63(4)	3.82(8)	4.00(28)

*aus der MS (wenn vorhanden)

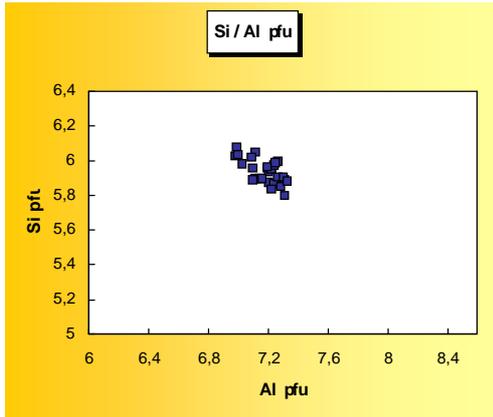
*berechnet auf der Basis von 3 B apfu

	HT38B	HT2C	HT3C	HT4C	HT4E	HT5E	HT4F	HT6F	HT7F
Points	7	35	24	21	35	43	31	24	18
Gew.% Oxide									
Na ₂ O									
SiO ₂	35.37 (34)	34.83 (76)	35.28 (45)	36.15 (40)	35.88 (58)	35.54 (42)	37.60 (39)	37.02 (57)	35.98 (42)
Al ₂ O ₃	38.81 (58)	39.03 (49)	37.66 (67)	38.13 (87)	38.28 (45)	36.09 (118)	38.69 (62)	37.23 (45)	37.60 (33)
FeO	10.73 (37)	9.27 (35)	8.82 (66)	6.55 (92)	8.87 (46)	8.35 (86)	5.42 (25)	4.69 (25)	3.89 (21)
Fe ₂ O ₃	1.47 (0)	0.32 (0)	1.87 (0)	2.97 (0)	0.41 (0)	2.62 (0)	0.00 (0)	1.47 (0)	2.76 (0)
MgO	0.00 (0)	1.72 (13)	1.93 (46)	2.52 (29)	2.26 (21)	2.77 (32)	4.74 (42)	5.36 (18)	5.23 (9)
B ₂ O ₃ *	10.57 (11)	10.59 (5)	10.59 (6)	10.73 (6)	10.67 (7)	10.57 (9)	10.99 (6)	10.89 (6)	10.83 (8)
H ₂ O	3.34 (4)	3.63 (2)	3.55 (2)	3.37 (2)	3.60 (3)	3.63 (3)	3.68 (2)	3.75 (2)	3.73 (3)
Summe	100.30 (101)	99.41 (48)	99.70 (46)	100.43 (38)	99.97 (63)	99.56 (76)	101.12 (56)	100.40 (59)	100.03 (75)
Fe ³⁺ /Fe _{tot} aus									
EMS									0.39 (11)
MS	0.11 (0)	0.03 (0)	0.16 (0)	0.29 (0)	0.04 (0)	0.22 (0)	0.00 (0)	0.22 (0)	
Kationen pfu									
Na									
Si(T)	5.82 (3)	5.72 (11)	5.79 (5)	5.86 (7)	5.84 (6)	5.85 (3)	5.95 (4)	5.91 (6)	5.78 (4)
Al(T)	0.18 (7)	0.28 (10)	0.21 (13)	0.14 (14)	0.16 (8)	0.15 (20)	0.05 (10)	0.09 (10)	0.22 (6)
Al(Y)	1.34 (7)	1.27 (10)	1.08 (13)	1.14 (14)	1.19 (8)	0.85 (20)	1.16 (10)	0.92 (10)	0.89 (6)
Al(Z)	6.00 (0)	6.00 (0)	6.00 (0)	6.00 (0)	6.00 (0)	6.00 (0)	6.00 (0)	6.00 (0)	6.00 (0)
Fe ²⁺	1.48 (4)	1.27 (4)	1.21 (7)	0.89 (10)	1.21 (5)	1.15 (9)	0.72 (3)	0.63 (3)	0.52 (2)
Fe ³⁺	0.18 (0)	0.04 (0)	0.23 (0)	0.36 (0)	0.05 (0)	0.32 (0)	0.00 (0)	0.18 (0)	0.33 (0)
Mg		0.42 (3)	0.47 (11)	0.61 (7)	0.55 (5)	0.68 (8)	1.12 (10)	1.28 (4)	1.25 (2)
OH	3.66 (3)	3.98 (14)	3.89 (11)	3.64 (17)	3.91 (9)	3.98 (19)	3.89 (12)	3.99 (8)	4.00 (5)

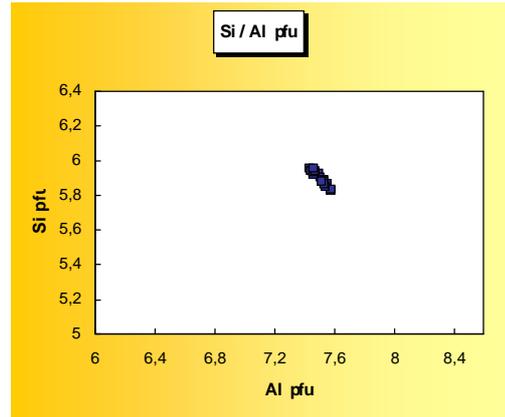
	HT8F	HT1FG	HT4G	HT6G	HT7G	HT4H	HT7H	HT8H	HT1H2
Points	11	10	13	25	18	15	31	31	33
Gew.% Oxide									
Na ₂ O									
SiO ₂	36.06 (49)	34.90 (67)	36.39 (104)	38.11 (39)	36.61 (55)	37.24 (64)	36.93 (54)	36.78 (41)	37.41 (64)
Al ₂ O ₃	37.48 (61)	36.16 (111)	37.74 (108)	39.21 (47)	37.07 (54)	39.43 (58)	37.63 (80)	37.85 (70)	37.84 (76)
FeO	5.37 (36)	2.47 (50)	0.98 (38)	3.08 (19)	3.54 (21)	0.74 (12)	2.69 (22)	2.50 (47)	1.56 (37)
Fe ₂ O ₃	2.32 (0)	5.58 (0)	4.10 (0)	0.00 (0)	2.12 (0)	1.24 (0)	0.94 (0)	0.98 (0)	0.31 (0)
MgO	4.57 (42)	5.54 (35)	6.86 (23)	6.21 (14)	6.31 (19)	7.34 (30)	7.02 (27)	7.15 (38)	7.97 (34)
B ₂ O ₃ *	10.81 (6)	10.67 (12)	11.01 (5)	11.15 (9)	10.93 (7)	11.15 (6)	10.98 (11)	11.00 (9)	11.06 (8)
H ₂ O	3.75 (2)	3.68 (14)	3.80 (2)	3.75 (3)	3.90 (3)	3.84 (2)	3.94 (4)	3.98 (3)	4.00 (9)
Summe	100.36 (56)	98.99 (91)	100.88 (50)	101.51 (77)	100.48 (67)	100.98 (56)	100.13 (98)	100.22 (85)	100.15 (65)
Fe ³⁺ /Fe _{tot} aus									
EMS	0.30 (12)	0.67 (29)	0.79 (31)		0.55 (10)	0.60 (44)	0.60 (17)	0.70 (16)	0.96 (38)
MS	0.28			0.00 (0)	0.35		0.24	0.26	0.24
Kationen pfu									
Na									
Si(T)	5.80 (8)	5.69 (8)	5.75 (16)	5.94 (2)	5.84 (7)	5.80 (8)	5.87 (7)	5.84 (5)	5.90 (9)
Al(T)	0.20 (11)	0.31 (17)	0.25 (19)	0.06 (5)	0.16 (11)	0.20 (12)	0.13 (12)	0.16 (11)	0.10 (13)
Al(Y)	0.91 (11)	0.63 (17)	0.77 (19)	1.15 (5)	0.82 (11)	1.05 (12)	0.92 (12)	0.92 (11)	0.94 (13)
Al(Z)	6.00 (0)	6.00 (0)	6.00 (0)	6.00 (0)	6.00 (0)	6.00 (0)	6.00 (0)	6.00 (0)	6.00 (0)
Fe ²⁺	0.72 (3)	0.34 (6)	0.13 (3)	0.40 (3)	0.47 (2)	0.10 (1)	0.36 (2)	0.33 (5)	0.21 (4)
Fe ³⁺	0.28 (0)	0.68 (5)	0.49 (0)	0.00 (0)	0.25 (0)	0.15 (0)	0.11 (0)	0.12 (0)	0.04 (2)
Mg	1.10 (10)	1.35 (9)	1.61 (6)	1.44 (4)	1.50 (4)	1.70 (7)	1.66 (6)	1.69 (9)	1.88 (8)
OH	4.00 (12)	4.00 (18)	4.00 (19)	3.90 (6)	4.00 (7)	4.00 (11)	4.00 (8)	4.00 (7)	4.00 (9)

	HT2I	HT3I	HT4I	HT5I	HT2K	HT3K	HT2L	HT3L	HT4L	HT1P
Points	40	35	14	48	29	30	15	15	13	27
Gew.% Oxide										
Na ₂ O	2.59(17)	2.35(11)			2.69(6)	2.35(8)	2.34(7)	2.31(5)		
SiO ₂	33.19(92)	33.90(38)	35.57(50)	34.86(43)	32.96(48)	31.29(69)	33.42(80)	34.50(84)	35.23(75)	35.30(31)
Al ₂ O ₃	32.84(138)	32.23(112)	36.38(68)	36.63(81)	35.94(178)	33.32(185)	32.10(74)	29.82(143)	35.80(111)	39.11(64)
FeO	13.02(114)	12.59(97)	12.87(66)	11.09(65)	7.88(125)	7.08(162)	6.79(66)	5.71(111)	5.58(73)	10.59(65)
Fe ₂ O ₃	5.63(0)	6.00(0)	2.14(0)	3.68(0)	3.58(0)	7.12(0)	3.23(0)	6.34(0)	3.05(0)	1.45(0)
MgO	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	4.02(39)	4.28(89)	6.93(53)	6.95(42)	5.91(36)	0.00(0)
B ₂ O ₃ *	10.41(11)	10.08(9)	10.53(5)	10.44(7)	10.50(7)	10.23(8)	10.40(11)	10.38(8)	10.80(14)	10.59(6)
H ₂ O	2.86(15)	2.76(3)	3.54(7)	3.37(6)	3.41(2)	3.53(20)	3.88(8)	3.58(16)	4.19(5)	3.34(2)
Summe	100.54(98)	99.91(69)	101.03(56)	100.07(65)	100.99(59)	99.19(88)	99.09(97)	99.60(59)	100.57(119)	100.39(49)
Fe ³⁺ /Fe _{tot} aus										
EMS						0.48(13)	0.55(5)		0.78(19)	
MS	0.28(0)	0.30(0)	0.13(0)	0.23(0)	0.29(0)		0.30(5)		0.33	0.11
Kationen pfu										
Na	0.87(6)	0.79(4)			0.86(2)	0.77(3)	0.76(3)	0.75(1)		
Si(T)	5.72(15)	5.85(8)	5.87(20)	5.80(7)	5.46(9)	5.32(12)	5.62(10)	5.78(16)	5.73(6)	5.80(3)
Al(T)	0.28(24)	0.15(19)	0.13(16)	0.20(15)	0.54(32)	0.68(34)	0.38(16)	0.22(26)	0.27(17)	0.20(9)
Al(Y)	0.39(24)	0.40(19)	0.96(16)	0.99(15)	0.47(32)	0.00(34)	0.00(16)	0.00(26)	0.59(17)	1.37(9)
Al(Z)	6.00(0)	6.00(0)	6.00(0)	6.00(0)	6.00(0)	6.00(0)	5.99(0)	5.67(0)	6.00(0)	6.00(0)
Fe ²⁺	1.88(18)	1.82(11)	1.78(11)	1.54(8)	1.09(6)	1.01(16)	0.96(10)	0.80(16)	0.76(8)	1.45(7)
Fe ³⁺	0.73(0)	0.78(0)	0.27(4)	0.46(1)	0.45(0)	0.91(7)	0.41(0)	0.80(0)	0.38(0)	0.18(0)
Mg					0.99(10)	1.09(23)	1.73(12)	1.73(10)	1.43(9)	
OH	3.29(17)	3.18(13)	3.90(22)	3.74(6)	3.76(19)	4.00(24)	4.00(7)	4.00(18)	4.00(19)	3.66(11)

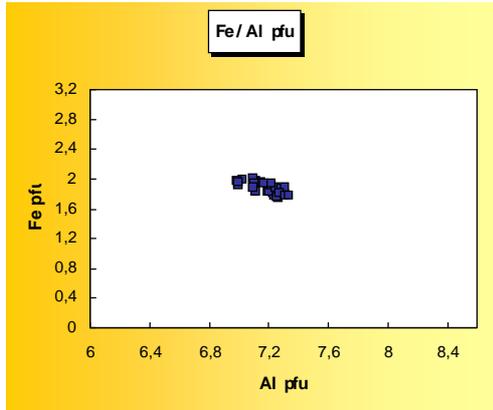
HT4B



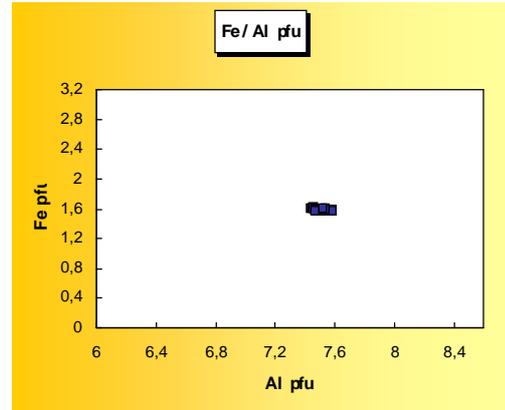
HT10B



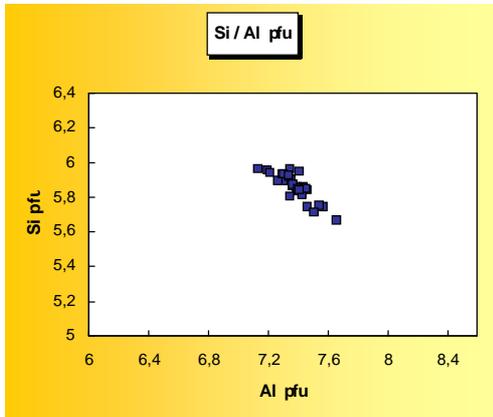
Fe / Al pfu



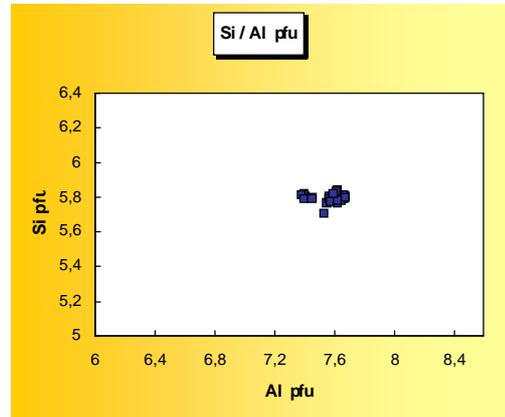
Fe / Al pfu



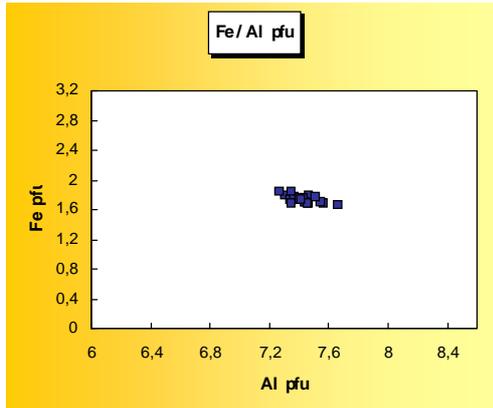
HT24B



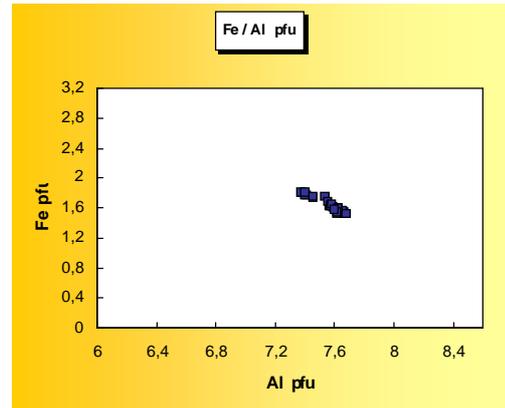
HT31B



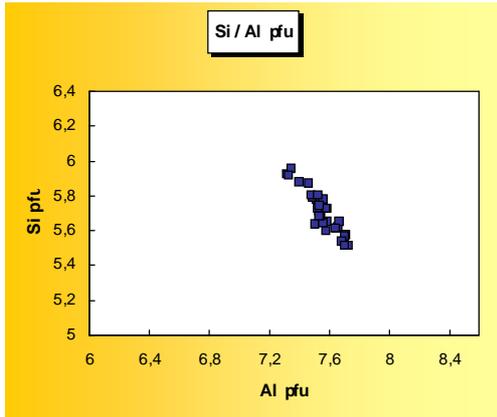
Fe / Al pfu



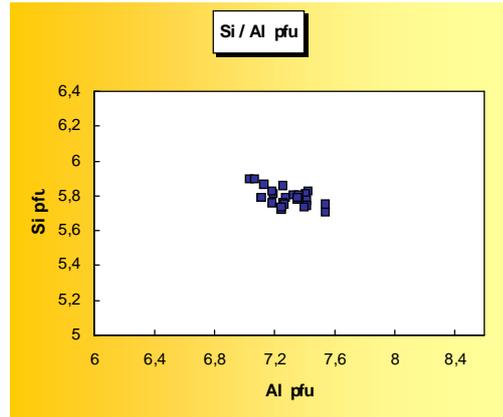
Fe / Al pfu



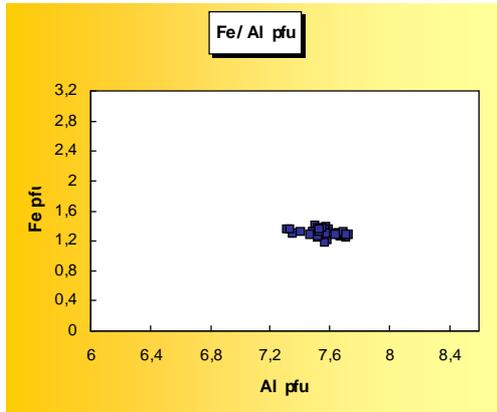
HT2C



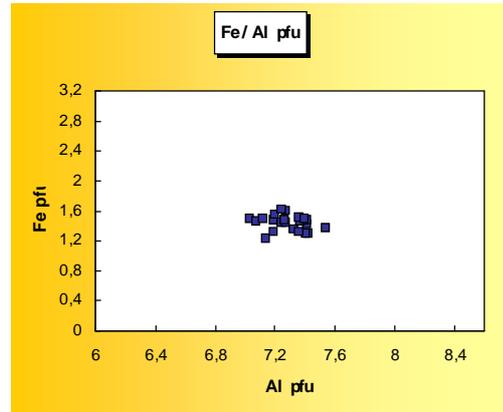
HT3C



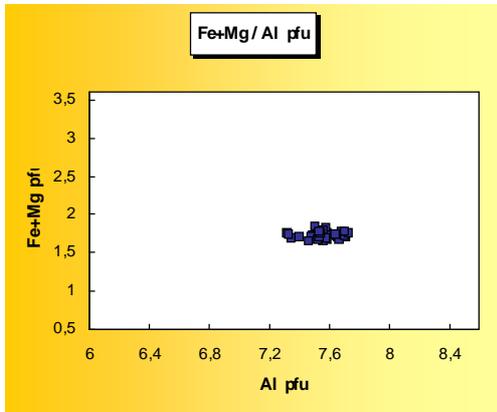
Fe/Al pfu



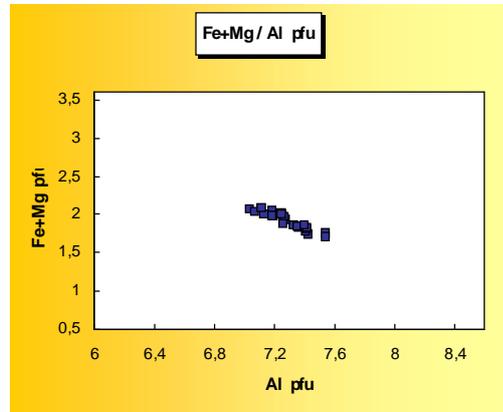
Fe/Al pfu



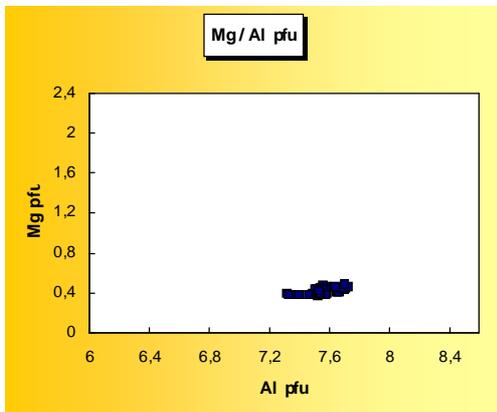
Fe+Mg/Al pfu



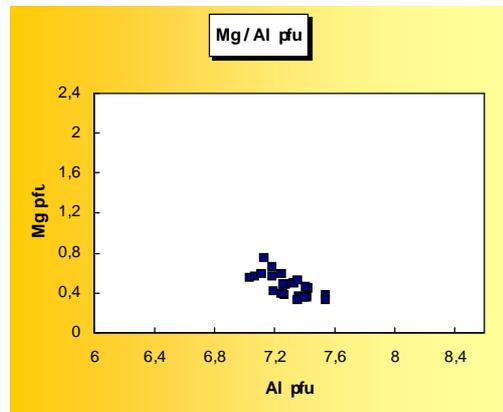
Fe+Mg/Al pfu



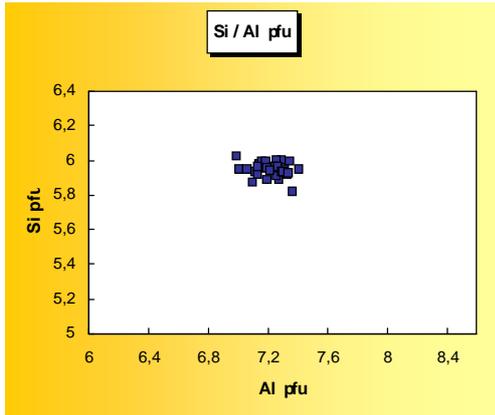
Mg/Al pfu



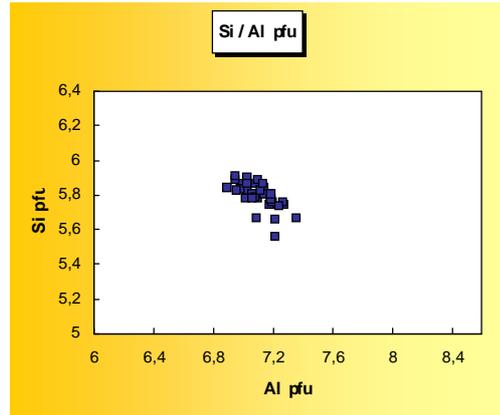
Mg/Al pfu



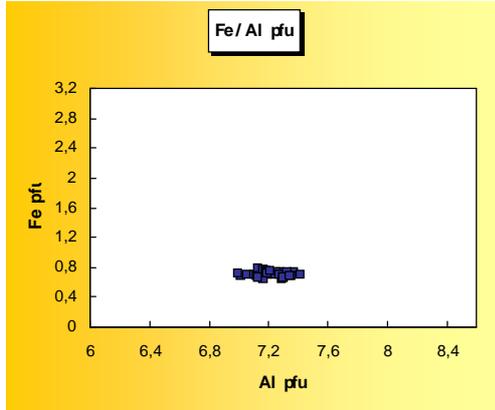
HT4F



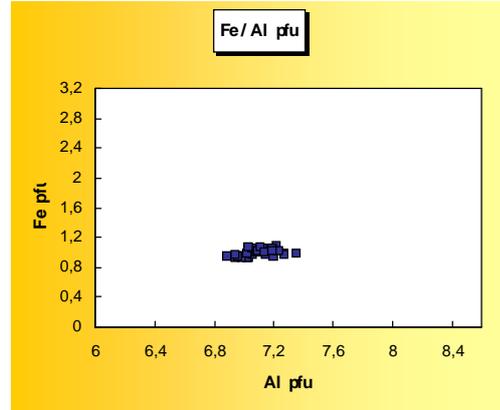
HT8F



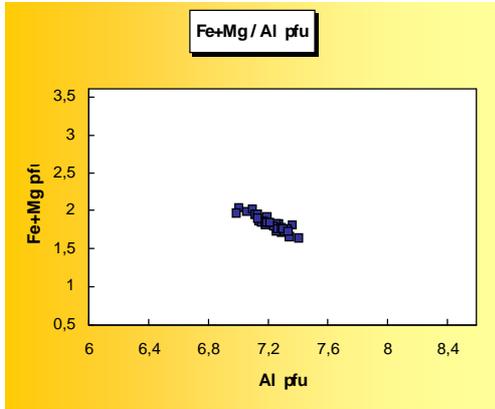
Fe / Al pfu



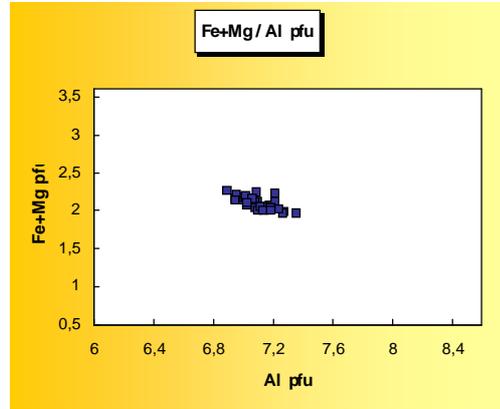
Fe / Al pfu



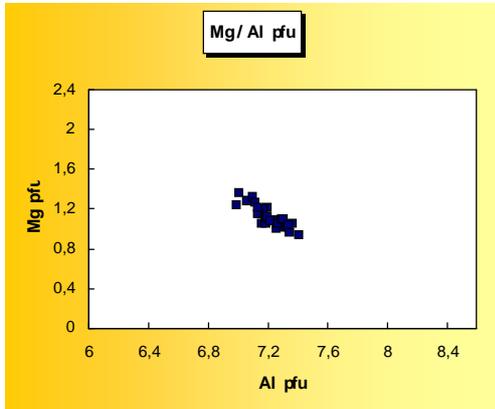
Fe+Mg / Al pfu



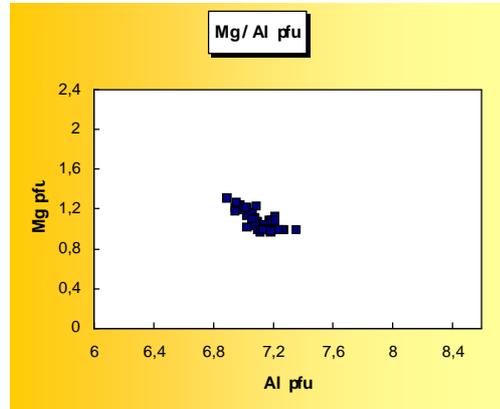
Fe+Mg / Al pfu



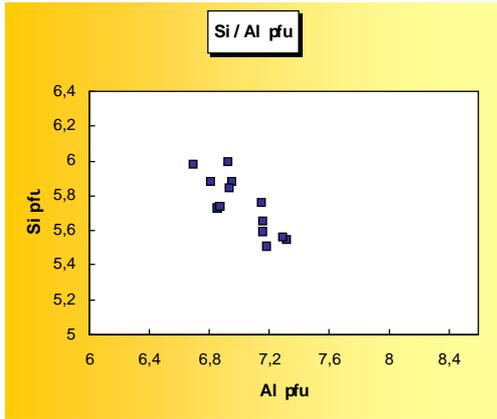
Mg / Al pfu



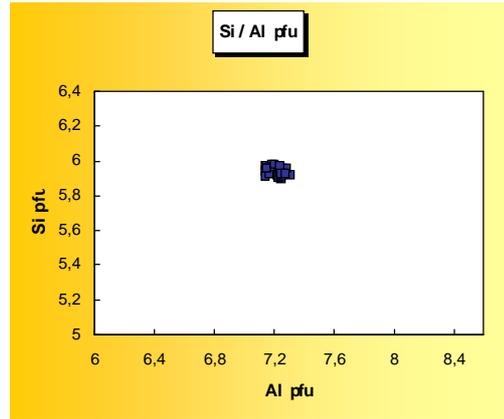
Mg / Al pfu



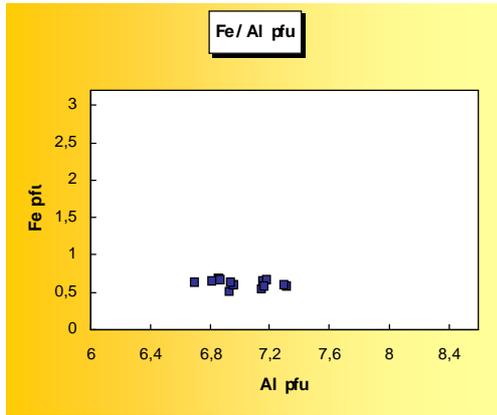
HT4G



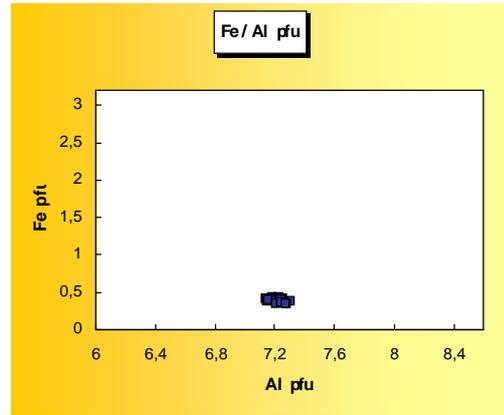
HT6G



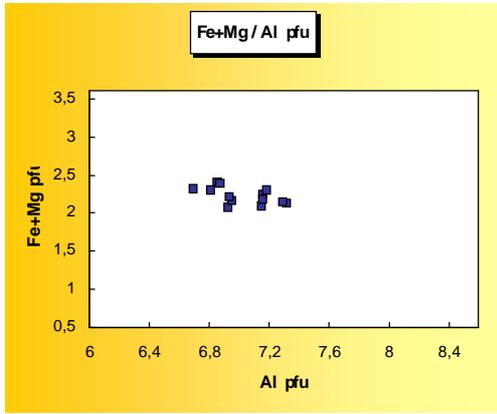
Fe/Al pfu



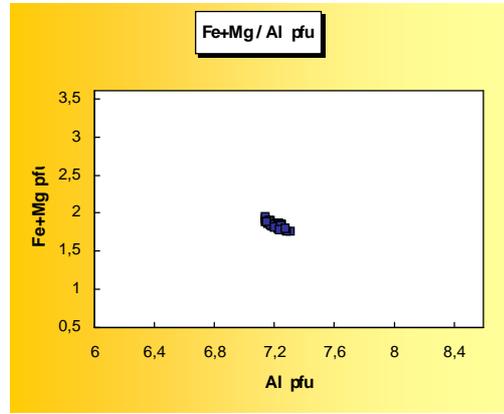
Fe/Al pfu



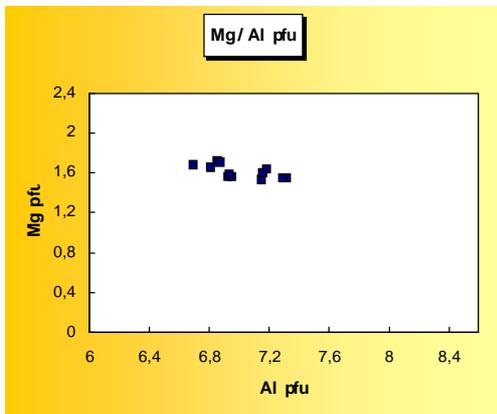
Fe+Mg/Al pfu



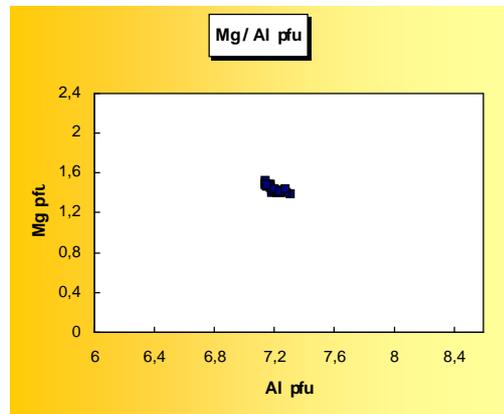
Fe+Mg/Al pfu



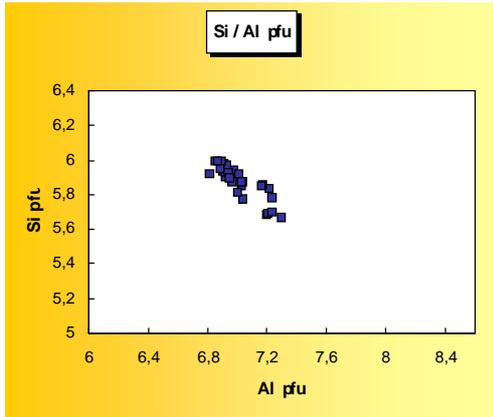
Mg/Al pfu



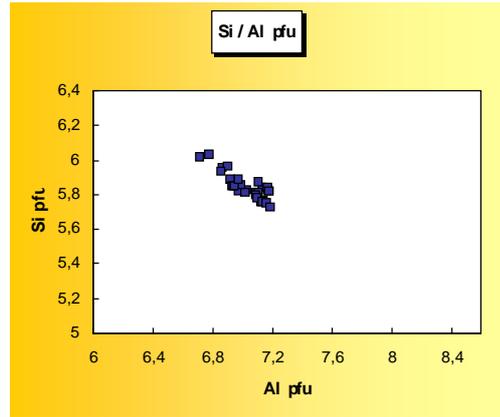
Mg/Al pfu



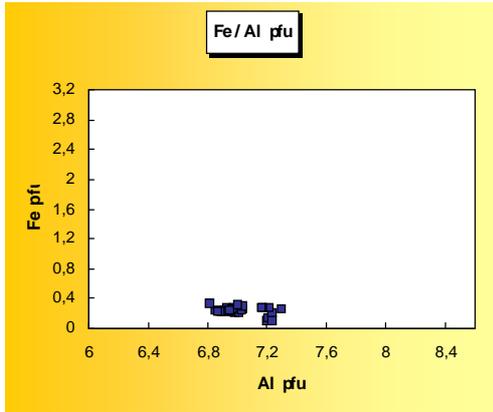
HT1H2



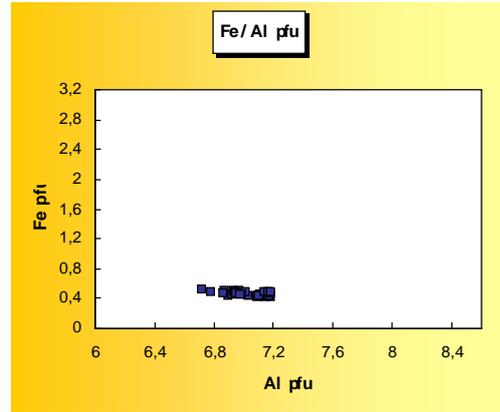
HT7H



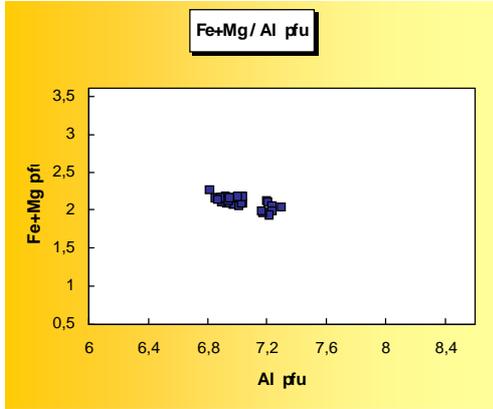
Fe/Al pfu



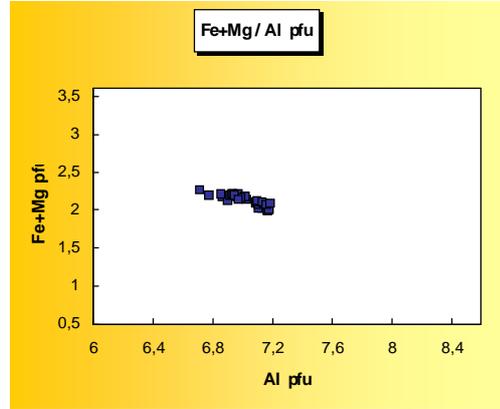
Fe/Al pfu



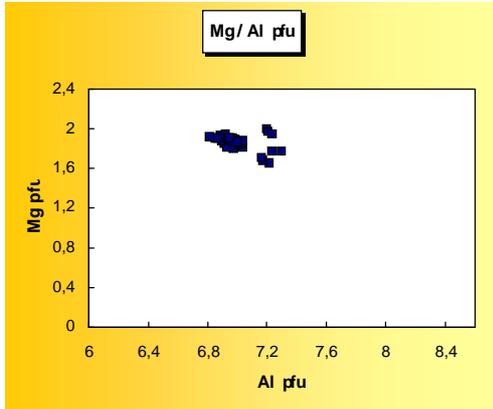
Fe+Mg/Al pfu



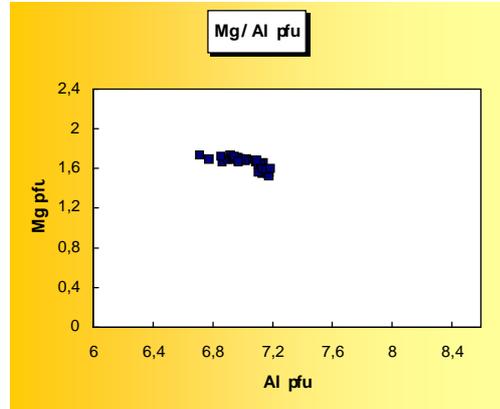
Fe+Mg/Al pfu



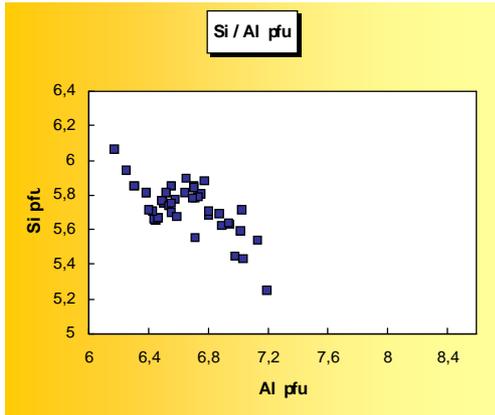
Mg/Al pfu



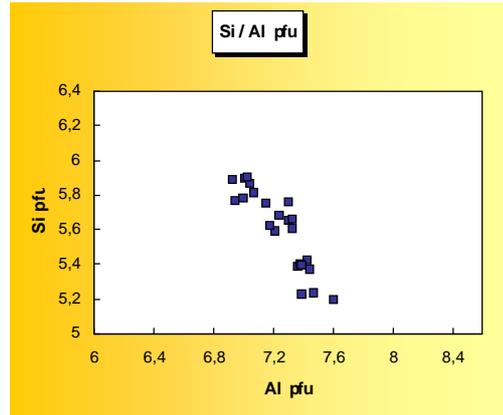
Mg/Al pfu



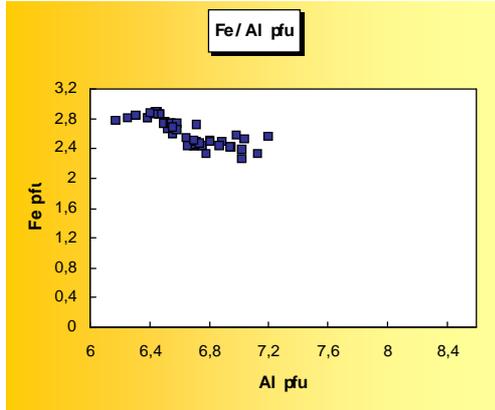
HT2I



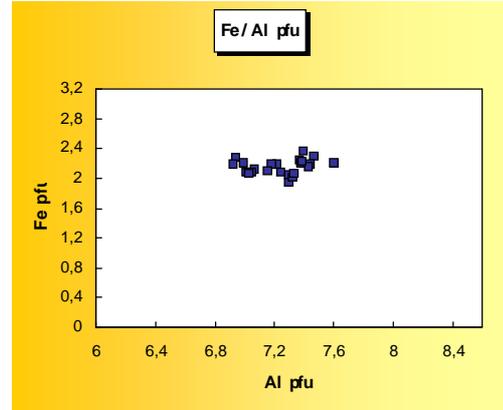
HT4I



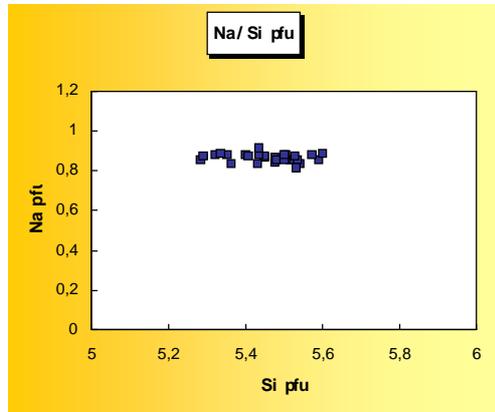
Fe / Al pfu



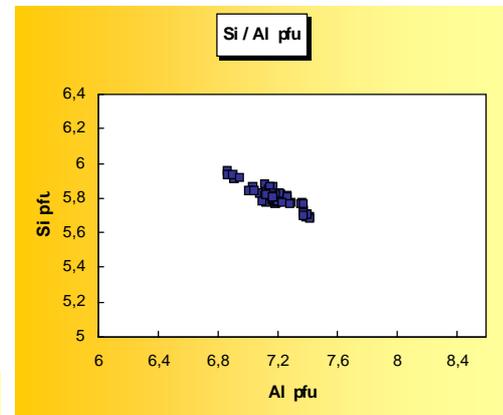
Fe / Al pfu



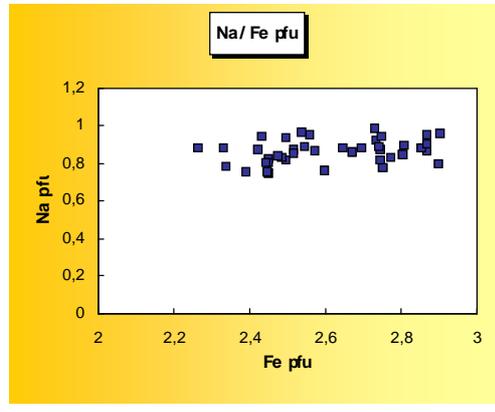
Na / Si pfu



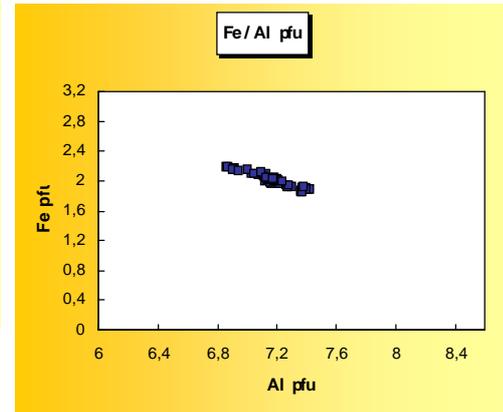
HT5I



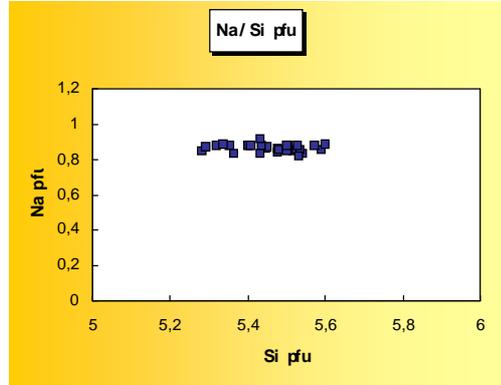
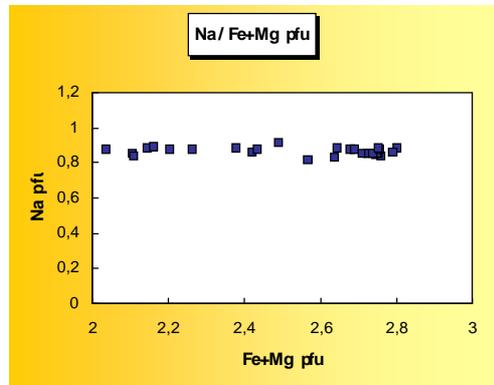
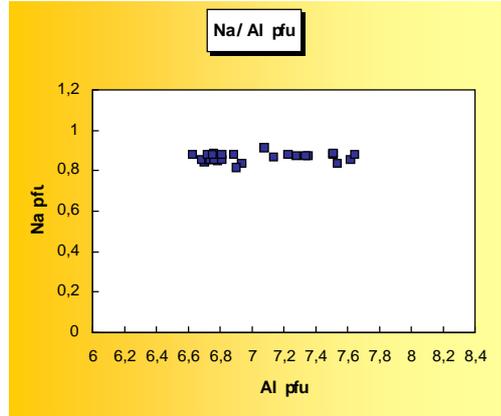
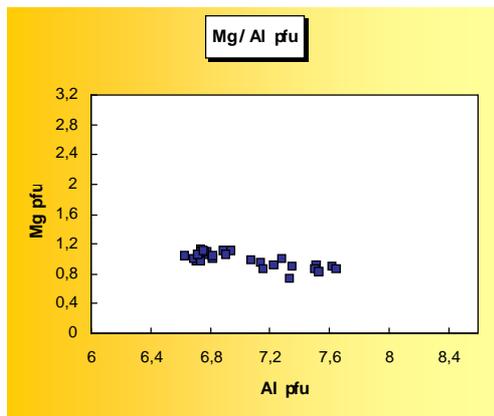
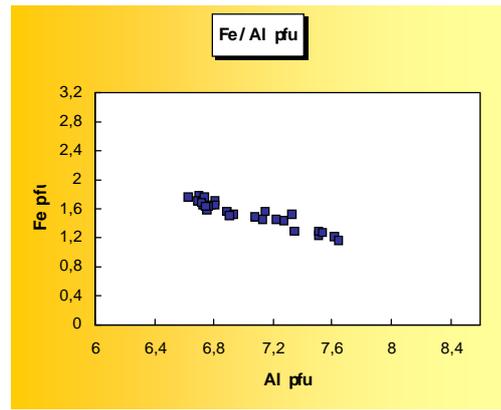
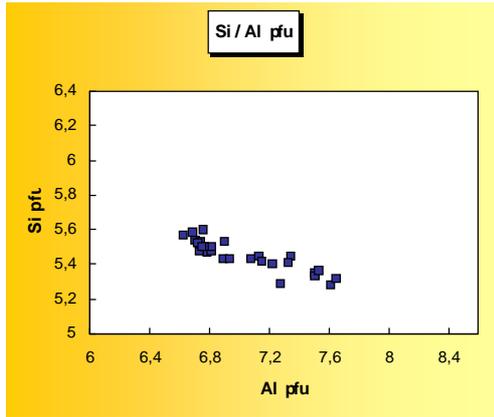
Na / Fe pfu



Fe / Al pfu



HT2K



ANHANG IV (ZUM KAP. 6.2.2):

- Die Messparameter und Ergebnisse zu den Strukturverfeinerungen vom Magnesiofoitit, Schörl und dem Fe³⁺-haltigem Foitit (zusammengestellt von V. Kahlenberg) (Sorry, it's in english!)
- Kommentar zur Fe-Besetzung im Foitit

1) Die Strukturverfeinerung des Magnesiofoitits

Table 1. Data collection and refinement parameters

(A) Crystal - cell data	
a (Å)	15.896(3)
c (Å)	7.1365(10)
V (Å ³)	1561.6(5)
Space group	<i>R3m</i>
Z	3
Formula	
D_{calc} (g cm ⁻³)	3.00
μ (cm ⁻¹)	19.47
(B) Intensity measurements	
Crystal shape	Fragment of a trigonal prism
Diffractometer	Stoe IPDS
Monochromator	Graphite
Θ -range	4.11°-32.84°
Reflection range	$ h \leq 24 ; k \leq 23 ; l \leq 10$
Measured reflections	10014
Unique reflections	1394
Unique reflections ($I > 2 \sigma(I)$)	1352
R_{int}	0.026
(C) Refinement of the structure	
Restraints / Parameters	1 / 85
Absolute structure parameter	-0.06(10)

R1 ($F_o > 4 \sigma(F_o)$), R1 (all reflections)	0.017 , 0.019
wR2 (all reflections)	0.047, 0.048
Weighting parameter	
Goodness of Fit	1.145
Final $\Delta\rho_{\min}$ (e / \AA^3)	-0.35
Final $\Delta\rho_{\max}$ (e / \AA^3)	1.02
$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	$wR2 = (\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma(w(F_o^2)^2))^{1/2}$
$w = 1 / (\sigma^2 (F_o^2) + (aP)^2 + bP)$	$P = (2F_c^2 + \max(F_o^2, 0)) / 3$

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Y	0.9372(1)	0.0629(1)	0.5545(1)	0.006(1)
Z	0.7386(1)	0.7023(1)	0.5363(1)	0.002(1)
T	0.8106(1)	0.8083(1)	0.9275(1)	0.002(1)
B	0.1096(1)	0.8904(1)	0.3827(3)	0.004(1)
O(1)	0	0	0.6997(3)	0.009(1)
O(2)	0.0611(1)	0.9389(1)	0.4231(2)	0.008(1)
O(3)	0.8701(1)	0.1299(1)	0.4333(2)	0.009(1)
O(4)	0.0944(1)	0.9056(1)	0.9961(2)	0.007(1)
O(5)	0.9057(1)	0.0943(1)	0.0208(2)	0.006(1)
O(6)	0.8166(1)	0.8049(1)	0.7023(1)	0.005(1)
O(7)	0.7144(1)	0.7144(1)	0.0034(1)	0.005(1)
O(8)	0.7301(1)	0.7908(1)	0.3653(1)	0.006(1)

Table 3. Selected interatomic distances (Å) and bonding angles (°)

Y	- O1	2.017(1)	O2 - Y - O2	96.84(6)
	- O2	1.947(1) x 2	O2 - Y - O6	87.78(5)
	- O6	1.971(1) x 2	O6 - Y - O6	87.58(6)
	- O3	2.038(2)	O2 - Y - O1	81.68(5)
	Mean	1.982	O6 - Y - O1	98.1(5)
			O2 - Y - O3	102.09(5)
			O6 - Y - O3	77.78(4)
			Mean	89.94
Z	- O6	1.892(1)	O8 - Z - O7	96.05(5)
	- O8	1.891(1)	O8 - Z - O6	94.74(5)
	- O7	1.890(1)	O7 - Z - O8	78.16(4)
	- O8	1.917(1)	O6 - Z - O8	91.31(4)
	- O7	1.942(1)	O8 - Z - O7	77.58(4)
	- O3	2.004(1)	O7 - Z - O7	90.30(2)
	Mean	1.923	O6 - Z - O7	93.95(5)
			O8 - Z - O7	96.28(4)
			O8 - Z - O3	97.18(5)
			O7 - Z - O3	96.22(5)
			O6 - Z - O3	80.45(5)
			O8 - Z - O3	89.49(5)
			Mean	90.14

T	- O7	1.606(1)	O7 - T - O6	110.49(5)
	- O6	1.612(1)	O7 - T - O4	109.4(7)
	- O4	1.618(1)	O6 - T - O4	111.18(6)
	- O5	1.630(7)	O7 - T - O5	109.21(7)
	Mean	1.616	O6 - T - O5	109.83(6)
			O4 - T - O5	106.59(7)
			Mean	109.46
B	- O2	1.366(3)	O2 - B - O8	121.01(8) x2
	- O8	1.378(2) x 2	O8 - B - O8	117.93(17)
	Mean	1.374	Mean	119.98

2) Die Strukturverfeinerung des Schörls

Table 1. Data collection and refinement parameters

(A) Crystal - cell data	
a (Å)	15.9939(10)
c (Å)	7.2289(5)
V (Å ³)	1601.4(2)
Space group	<i>R3m</i>
Z	3
Formula	
D_{calc} (g cm ⁻³)	3.133
μ (cm ⁻¹)	19.45
(B) Intensity measurements	
Crystal shape	Fragment of a trigonal prism
Diffractometer	Stoe IPDS
Monochromator	Graphite
Radiation	MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å
X-ray power	50 kV, 40 mA
Detector to sample distance	60 mm
Rotation width in ϕ (°)	1.5
No. of exposures	240
Irridation time / exposure (min.)	4.00
Reflection range	$ h \leq 20 ; k \leq 20 ; l \leq 9$
Measured reflections	8114
Unique reflections	951
Unique reflections ($I > 2 \sigma(I)$)	891
R_{int}	0.037
(C) Refinement of the structure	
Restraints / Parameters	5 / 95
Absolute structure parameter	0.00(3)
$R1$ ($F_o > 4 \sigma(F_o)$), $R1$ (all reflections)	0.024 , 0.027
$wR2$ (all reflections)	0.061

Weighting parameter	0.022 , 4.041
Goodness of Fit	1.137
Final $\Delta\rho_{\min}$ (e / \AA^3)	-0.32
Final $\Delta\rho_{\max}$ (e / \AA^3)	0.46
$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	$wR2 = (\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma(w(F_o^2)^2))^{1/2}$
$w = 1 / (\sigma^2 (F_o^2) + (aP)^2 + bP)$	$P = (2F_c^2 + \max(F_o^2, 0)) / 3$

Atom	x	y	z	U(eq)
X	0	0	0.8450(7)	0.033(2)
Y	0.0613(1)	0.1226(1)	0.4407(1)	0.014(1)
Z	0.2614(1)	0.2983(1)	0.4659(1)	0.010(1)
T	0.1895(1)	0.1913(1)	0.0762(1)	0.012(1)
B	0.2198(2)	0.1099(2)	0.6204(7)	0.014(1)
O(1)	0	0	0.3035(9)	0.028(1)
O(2)	0.1224(1)	0.0612(1)	0.5884(5)	0.018(1)
O(3)	0.1318(2)	0.2636(2)	0.5655(5)	0.021(1)
O(4)	0.1858(1)	0.0929(1)	0.0074(5)	0.018(1)
O(5)	0.0929(1)	0.1858(1)	0.9850(5)	0.018(1)
O(6)	0.1859(2)	0.1961(2)	0.2992(3)	0.015(1)
O(7)	0.2848(2)	0.2842(2)	0.9988(3)	0.017(1)
O(8)	0.2699(2)	0.2090(2)	0.6356(3)	0.017(1)
H3	0.133(3)	0.266(3)	0.659(9)	0.030

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

The refined site occupancies are : 86(2)%Na / 14(2)%□ (for X), 58.8(4)%Fe / 41.2(4)%Al (for Y) and 85.6(2)%Al / 14.4(2)%Fe (for Z).

Table 3. Selected interatomic distances (Å) and bonding angles (°)

Y	- O1	1.967(3)	O2 - Y - O2	94.17	
	- O2	2.005(2) x 2	O2 - Y - O6	88.51	x2
	- O6	2.014(3) x 2	O6 - Y - O6	88.46	
	- O3	2.151(4)	O2 - Y - O1	84.39	x2
	Mean	2.026	O6 - Y - O1	100.39	x2
			O2 - Y - O3	99.31	x2
			O6 - Y - O3	75.77	x2
			Mean	89.95	
Z	- O6	1.900(3)	O6 - Z - O8	90.92	
	- O8	1.906(2)	O7 - Z - O8	95.89	
	- O7	1.909(2)	O6 - Z - O8	94.23	
	- O8	1.938(2)	O7 - Z - O8	77.61	
	- O7	1.976(2)	O6 - Z - O7	92.72	
	- O3	1.993(2)	O7 - Z - O7	90.66	
	Mean	1.937	O8 - Z - O7	78.47	
			O8 - Z - O7	96.57	
			O6 - Z - O3	82.21	
			O7 - Z - O3	95.52	
			O8 - Z - O3	90.72	
			O8 - Z - O3	96.20	
			Mean	90.14	

X - O2 2.513(5) x 3
 -O5 2.765(4) x 3
 -O4 2.829(4) x 3
 Mean 2.702

T	- O7	1.606(2)	O7 - T - O6	110.13(12)
	- O6	1.616(3)	O7 - T - O4	110.38(15)
	- O4	1.623(1)	O6 - T - O4	111.51(15)
	- O5	1.641(2)	O7 - T - O5	110.01(16)
	Mean	1.622	O6 - T - O5	110.35(15)
			O4 - T - O5	104.33(18)
			Mean	109.45

B	- O2	1.369(7)	O2 - B - O8	120.6(2) x2
	- O8	1.377(4) x 2	O8 - B - O8	118.8(5)
	Mean	1.374	Mean	120.0

3) Die Strukturverfeinerung des Fe³⁺-haltigem Foitit

Table 1. Data collection and refinement parameters

(A) Crystal - cell data	
a (Å)	15.941(1)
c (Å)	7.120(1)
V (Å ³)	1566.9(3)
Space group	<i>R3m</i>
Z	3
Formula	
D_{calc} (g cm ⁻³)	3.15
μ (cm ⁻¹)	20.08
(B) Intensity measurements	
Crystal shape	Fragment of a trigonal prism
Diffractometer	Stoe IPDS
Monochromator	Graphite
Θ -range	4.11°-32.86°
Reflection range	$ h \leq 24 ; k \leq 23 ; l \leq 10$
Measured reflections	11214
Unique reflections	1413
Unique reflections ($I > 2 \sigma(I)$)	1155
R_{int}	0.058
(C) Refinement of the structure	
Restraints / Parameters	1 / 88

Absolute structure parameter	0.01(5)
R1 ($F_o > 4 \sigma(F_o)$), R1 (all reflections)	0.0434 , 0.0627
wR2 (all reflections)	0.0789, 0.0845
Weighting parameter	
Goodness of Fit	1.040
Final $\Delta\rho_{\min}$ (e / \AA^3)	-0.97
Final $\Delta\rho_{\max}$ (e / \AA^3)	0.95
$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	$wR2 = (\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \Sigma(w(F_o^2)^2))^{1/2}$
$w = 1 / (\sigma^2 (F_o^2) + (aP)^2 + bP)$	$P = (2F_c^2 + \max(F_o^2, 0)) / 3$

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Y	0.9380(1)	0.0620(1)	0.5524(1)	0.006(1)
Z	0.7386(1)	0.7021(1)	0.5362(1)	0.004(1)
T	0.8104(1)	0.8082(1)	0.9278(1)	0.004(1)
B	0.1102(2)	0.8898(2)	0.3826(9)	0.005(1)
O(1)	0	0	0.7048(13)	0.026(1)
O(2)	0.0621(1)	0.9379(1)	0.4207(6)	0.011(1)
O(3)	0.8677(2)	0.1323(2)	0.4336(6)	0.010(1)
O(4)	0.0941(1)	0.9059(1)	0.9955(6)	0.007(1)
O(5)	0.9047(1)	0.0953(1)	0.0186(5)	0.007(1)
O(6)	0.8143(2)	0.8030(2)	0.7020(4)	0.006(1)
O(7)	0.7138(2)	0.7144(2)	0.0050(4)	0.005(1)
O(8)	0.7294(2)	0.7903(2)	0.3667(3)	0.005(1)

Table 3. Selected interatomic distances (Å) and bonding angles (°)

Y	- O1	2.027(4)	O2 - Y - O2	99.0(2)
	- O2	1.953(3) x 2	O2 - Y - O6	87.03(14)
	- O6	2.021(3) x 2	O6 - Y - O6	86.9(2)
	- O3	2.118(4)	O2 - Y - O1	83.5(2)
	Mean	2.016	O6 - Y - O1	98.0(2)
			O2 - Y - O3	102.09(12)
			O6 - Y - O3	75.74(11)
			Mean	89.89
Z	- O6	1.870(3)	O8 - Z - O7	78.43(11)
	- O8	1.888(3)	O8 - Z - O6	91.11(12)
	- O7	1.875(3)	O7 - Z - O8	96.31(12)
	- O8	1.914(3)	O6 - Z - O8	94.35(12)
	- O7	1.950(3)	O8 - Z - O7	77.22(11)
	- O3	1.989(2)	O7 - Z - O7	90.23(5)
	Mean	1.914	O6 - Z - O7	93.22(13)
			O8 - Z - O7	96.03(11)
			O8 - Z - O3	91.23(14)
			O7 - Z - O3	95.4(2)
			O6 - Z - O3	82.3(2)
			O8 - Z - O3	95.93(14)
			Mean	90.15

T	- O7	1.615(3)	O7 - T - O6	109.57(14)
	- O6	1.612(3)	O7 - T - O4	109.72(17)
	- O4	1.619(2)	O6 - T - O4	111.35(17)
	- O5	1.628(2)	O7 - T - O5	108.81(17)
	Mean	1.619	O6 - T - O5	109.73(16)
			O4 - T - O5	107.61(20)
			Mean	109.47
B	- O2	1.355(7)	O2 - B - O8	120.58(24) x2
	- O8	1.378(4) x 2	O8 - B - O8	118.78(32)
	Mean	1.370	Mean	119.98

Kommentar zur Fe-Besetzung im Foitit

Der folgende Text ist als Ergänzung zum Kapitel 6.2.2 (Y- und Z-Position) gedacht. Er geht näher auf die Problematik ein, inwiefern die Einkristallstrukturanalyse zuverlässig aussagen kann, ob die Z-Position im Foitit ausschließlich mit Aluminium besetzt ist oder ob kleine Mengen an Fe doch nicht detektierbar sind. An dem IW-gepufferten Foitit (HT10B) wird der Fall demonstriert, dass die Besetzungsverhältnisse auf Y entscheidende Hinweise auf diese Frage geben:

Laut normierter EMS-Analyse hat dieser Fe-Foitit $1.57Fe$ und $7.43 Al$ pF, die auf 3 Y-Positionen und 6 Z-Positionen zu verteilen sind.

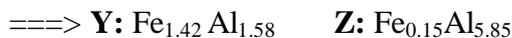
1.Fall: Fe nur auf der Y-Position



Es ergeben sich 52.3 Atom% Fe auf der Y-Position. Dieses Verhältnis wird durch die Strukturverfeinerung (52.7 Atom% Fe) bestätigt.

2.Fall: Man berücksichtigt den Fehler einer Strukturverfeinerung, wonach sich 2.5%

Fe und 97.5% Al auf der Z-Position befinden könnten¹⁸.



Es ergeben sich 47.3 Atom% Fe auf der Y-Position. Dieses Verhältnis liegt aber gegenüber dem aus der Strukturverfeinerung ermittelten Wert von 52.7 Atom% Fe nicht mehr in den Fehlergrenzen.

Es soll hier noch mal herausgestellt werden, dass diese Betrachtungen nur an gut definierten Kristallen zu sicheren Ergebnissen führen. Sobald andere Kationen mit Fe-ähnlichen Streuvermögen (Ti^{4+} , Cr^{3+} ...) zusätzlich die Y- und Z-Positionen besetzen, kann die Platzbesetzung von Fe nicht mehr eindeutig festgestellt werden.

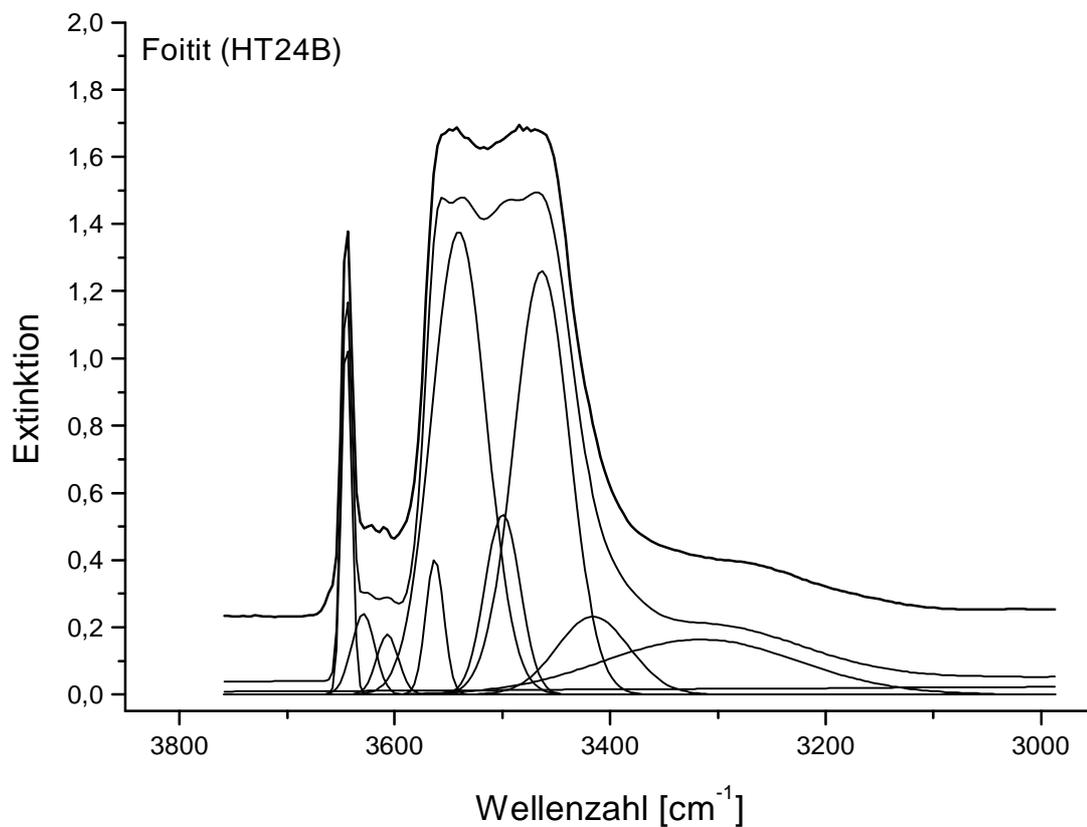
¹⁸ Hier zeigt sich der Vorteil der Mößbauer-Spektroskopie gegenüber einer Strukturverfeinerung. Die Besetzung von 0.15 Fe pF auf 6Z-Positionen liegt bei den integralen röntgenographischen Methoden im Fehlerbereich und ist nicht zuverlässig zu erfassen. Die Mößbauerspektroskopie hingegen könnte diese 0.15 Fe pF detektieren, da diese Menge ca. 10 % des Gesamteisens (0.15/1.57Fe pF) entspräche.

ANHANG V: PLOTS DER ANGEPASTEN IR-SPEKTREN

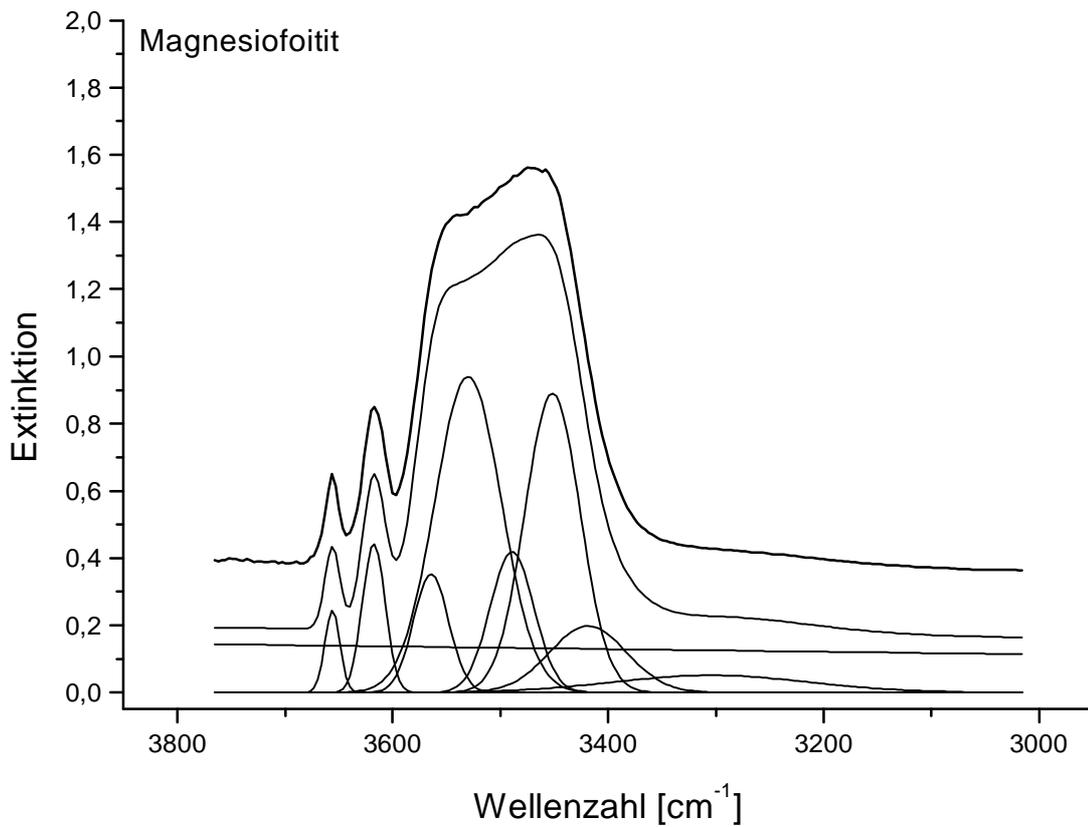
Die gemessene IR-Spektrum sind mit einer durchgezogenen Linie dargestellt. Etwas nach leicht oben versetzt ist das angepasste Spektrum (gestrichelt) hinzugefügt. Die dazugehörigen Gauß-Kurven (durchgezogene Linien) befinden sich auf der Y-Nulllinie.

Die zum Spektrum zugehörige angefitzten Bandenpositionen etc. sind in der Tabelle darunter aufgeführt.

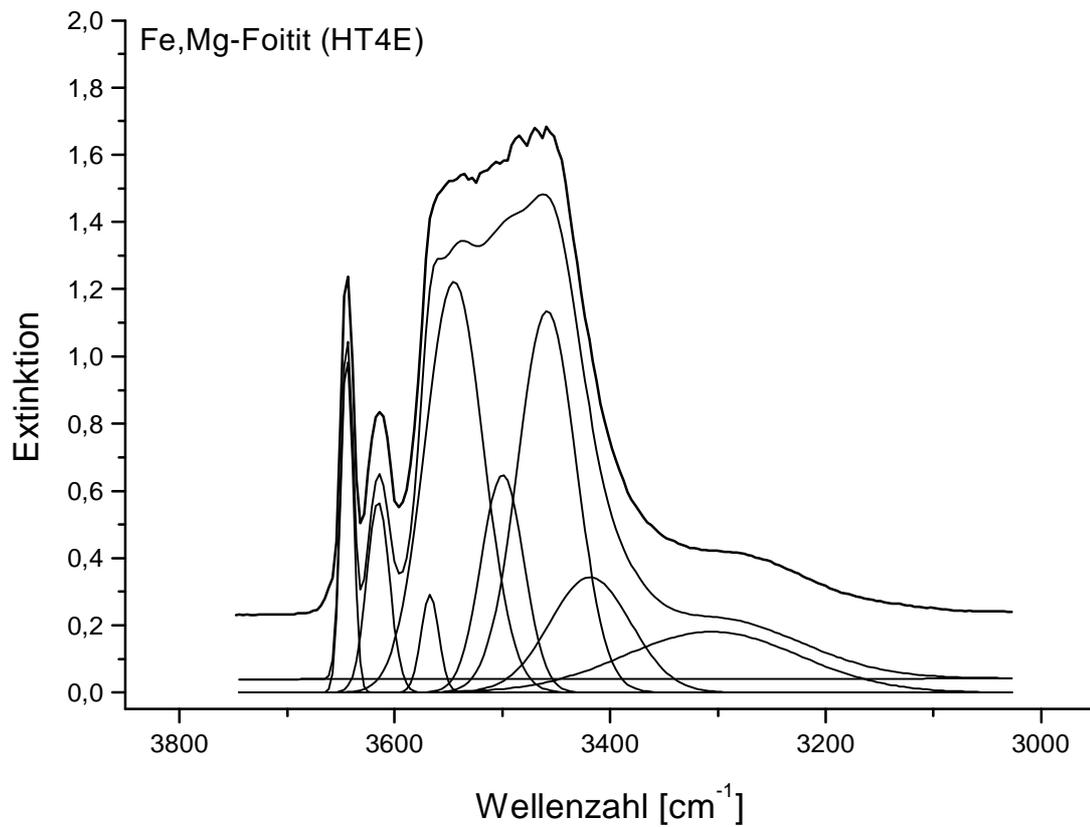
Die polarisierten Spektren $E \perp c$ sind nicht dargestellt, da bei den dünnen Kristallen ($15 \mu\text{m}$) keine Absorptionen beobachtet wurden.



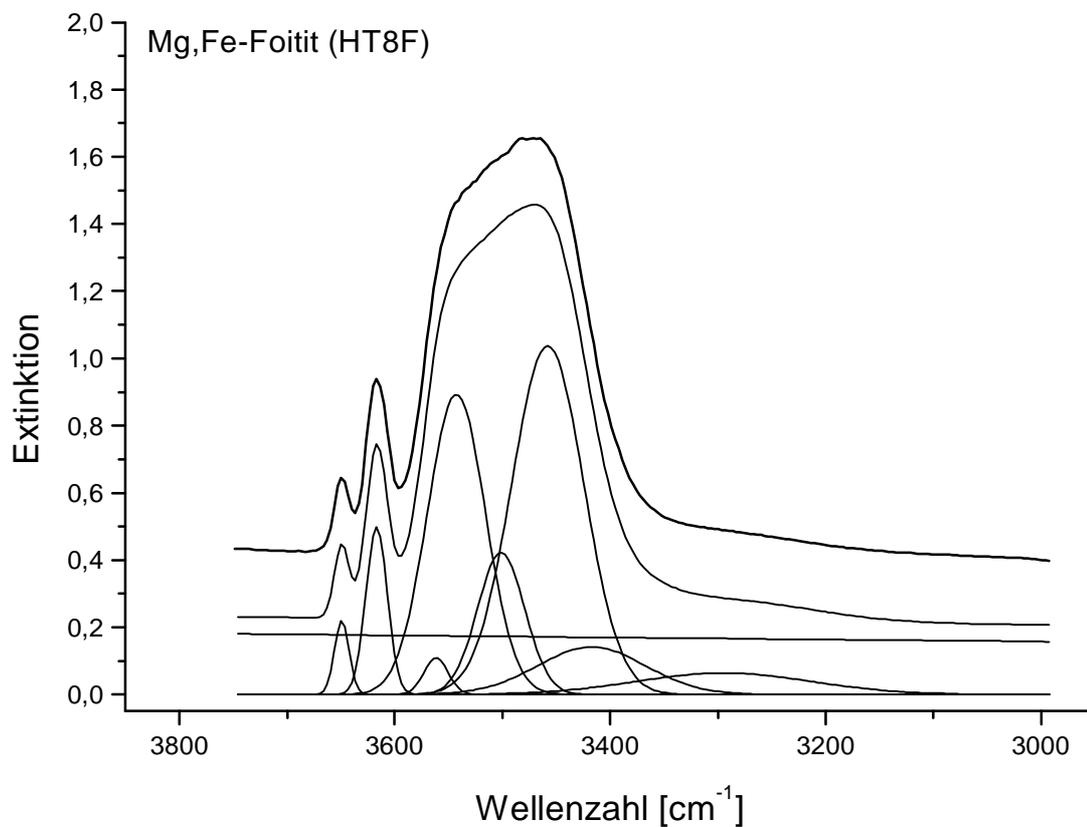
Typ OH	inneres OH				äußeres OH				
Position [cm^{-1}]	3645	3630	3607	3563	3540	3500	3464	3416	3316
Extinktion	1,09	0,24	0,18	0,40	1,38	0,54	1,26	0,23	0,16
Halbwertsbreite [cm^{-1}]	10,60	25,04	23,90	19,83	59,75	38,09	60,63	79,23	213,37
abs. Integral [cm^{-1}]	12,25	6,37	4,51	8,49	87,47	21,72	81,33	19,53	37,03
rel. Integral [%]	4,39	2,29	1,62	3,05	31,38	7,79	29,18	7,01	13,28
Summe [%]	11,35				88,65				
Extinktionskoeffizient	26672	30427	36005	46873	52407	62383	71331	83136	107835
Korrekturfaktor	1,00	0,88	0,74	0,57	0,51	0,43	0,37	0,32	0,25
kor. Integral [cm^{-1}]	12,25	5,58	3,34	4,83	44,52	9,29	30,41	6,27	9,16
kor. rel. Integral [%]	9,75	4,44	2,66	3,85	35,43	7,39	24,20	4,99	7,29
kor. Summe [%]	20,70				79,30				



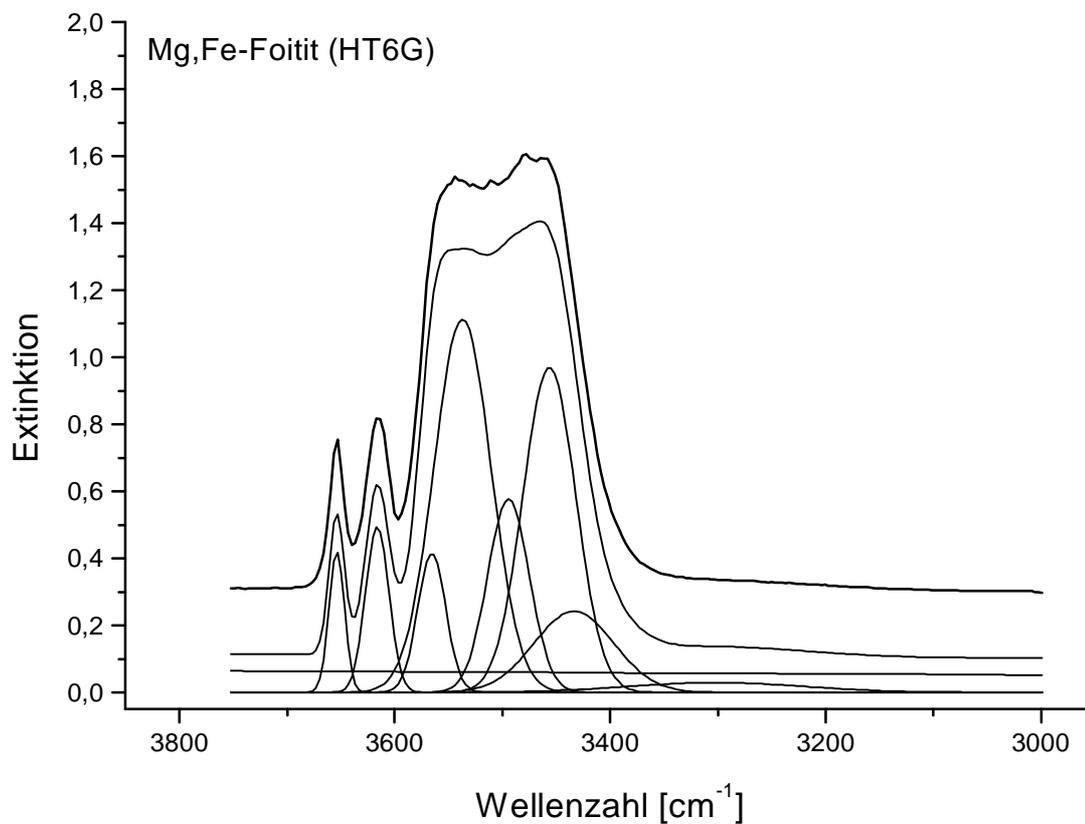
Typ OH	inneres OH			äußeres OH				
Position [cm ⁻¹]	3656	3618	3565	3530	3489	3452	3419	3305
Extinktion	0,24	0,44	0,35	0,94	0,42	0,89	0,20	0,05
Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	16,52	24,86	38,65	72,82	47,83	60,38	83,78	212,63
abs. Integral [cm ⁻¹]	4,30	11,72	14,50	72,86	21,31	57,22	17,64	11,49
rel. Integral [%]	2,04	5,55	6,87	34,52	10,10	27,11	8,36	5,44
Summe [%]	14,46			85,54				
Extinktionskoeffizient	23891	33371	46473	54948	65006	74284	82410	110537
Korrekturfaktor	1,00	0,72	0,51	0,43	0,37	0,32	0,29	0,22
kor. Integral [cm ⁻¹]	4,30	8,39	7,46	31,68	7,83	18,40	5,11	2,48
kor. rel. Integral [%]	5,02	9,79	8,70	36,98	9,14	21,48	5,97	2,90
kor. Summe [%]	23,52			76,48				



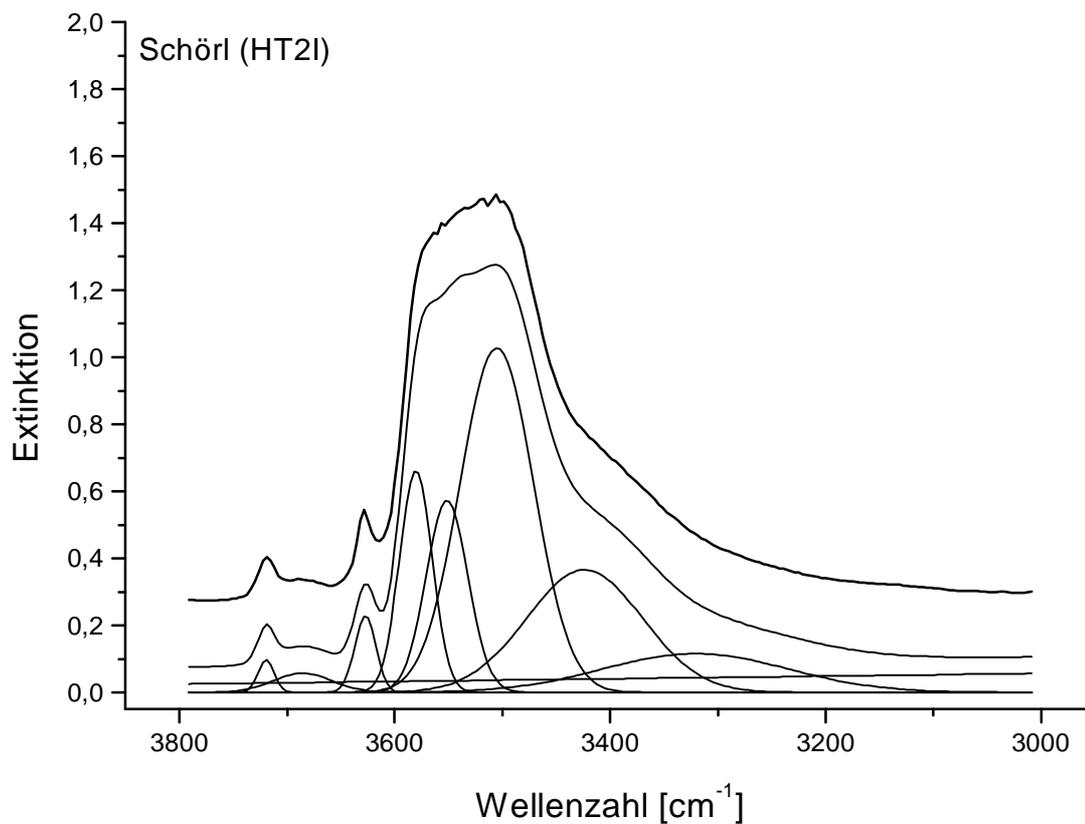
Typ OH	inneres OH			äußeres OH				
Position [cm ⁻¹]	3645	3616	3567	3545	3500	3459	3419	3306
Extinktion	1,01	0,57	0,29	1,22	0,65	1,14	0,34	0,18
Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	12,96	25,20	19,39	63,92	46,22	63,73	88,67	191,43
abs. Integral [cm ⁻¹]	13,91	15,24	6,01	83,19	31,85	77,01	32,38	36,81
rel. Integral [%]	4,69	5,14	2,03	28,07	10,74	25,98	10,92	12,42
Summe [%]	11,86			88,14				
Extinktionskoeffizient	26754	33849	45765	51300	62377	72547	82454	110298
Korrekturfaktor	1,000	0,790	0,585	0,522	0,429	0,369	0,324	0,243
kor. Integral [cm ⁻¹]	13,91	12,04	3,52	43,39	13,66	28,40	10,51	8,93
kor. rel. Integral [%]	10,35	8,96	2,62	32,29	10,17	21,14	7,82	6,65
kor. Summe [%]	21,93			78,07				



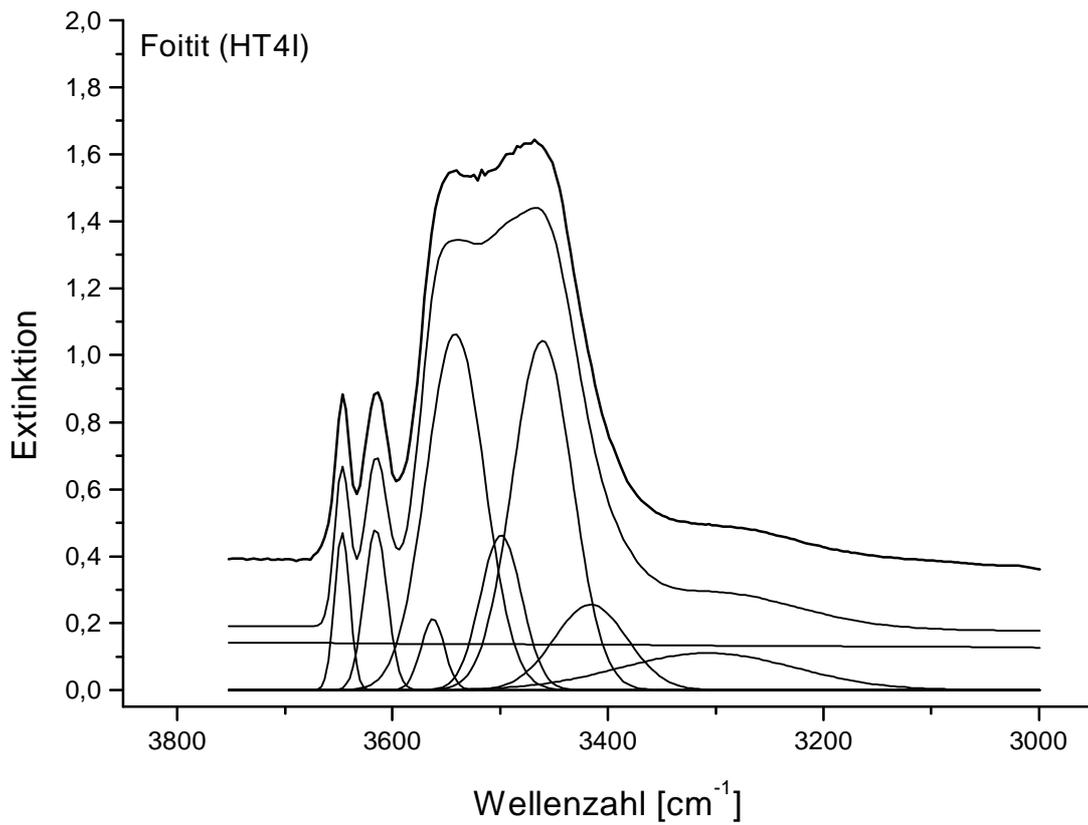
Typ OH	inneres OH			äußeres OH				
Position [cm^{-1}]	3649	3617	3562	3543	3501	3458	3417	3295
Extinktion	0,22	0,50	0,11	0,89	0,42	1,04	0,14	0,06
Halbwertsbreite [cm^{-1}]	16,14	23,40	26,29	63,59	51,68	78,72	117,95	191,43
abs. Integral [cm^{-1}]	3,75	12,38	3,06	60,43	23,22	86,92	17,73	12,96
rel. Integral [%]	1,70	5,62	1,39	27,41	10,53	39,43	8,04	5,88
Summe [%]	8,71			91,29				
Extinktionskoeffizient	25587	33557	47166	51818	62044	72726	82771	113037
Korrekturfaktor	1,000	0,763	0,542	0,494	0,412	0,352	0,309	0,226
kor. Integral [cm^{-1}]	3,75	9,44	1,66	29,84	9,57	30,58	5,48	2,93
kor. rel. Integral [%]	4,02	10,12	1,78	32,00	10,27	32,79	5,88	3,14
kor. Summe [%]	15,93			84,07				



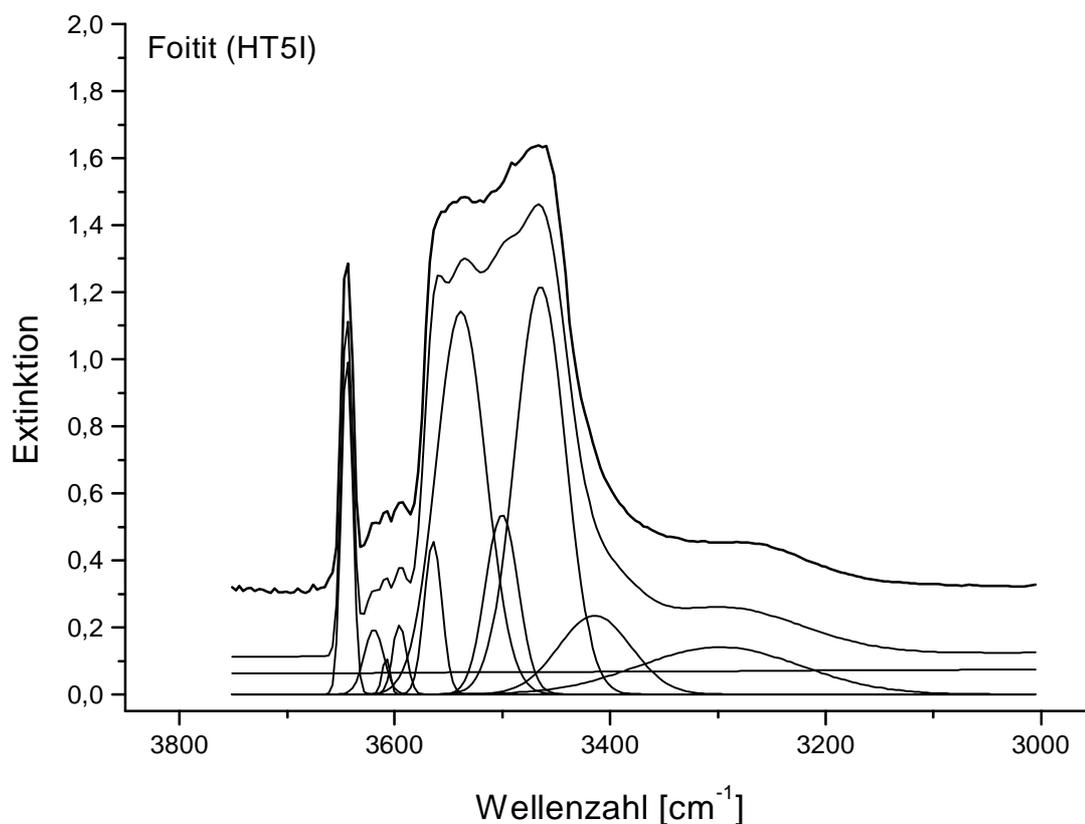
Typ OH	inneres OH			äußeres OH				
Position [cm ⁻¹]	3654	3616	3566	3537	3495	3457	3434	3302
Extinktion	0,42	0,49	0,41	1,11	0,58	0,97	0,24	0,03
Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	17,10	25,60	30,96	62,47	45,70	57,88	87,45	191,43
abs. Integral [cm ⁻¹]	7,63	13,47	13,67	74,02	28,06	59,75	22,54	6,01
rel. Integral [%]	3,39	5,98	6,07	32,88	12,46	26,54	10,01	2,67
Summe [%]	15,44			84,56				
Extinktionskoeffizient	24445	33701	46174	53194	63730	73098	78715	111248
Korrekturfaktor	1,000	0,725	0,529	0,460	0,384	0,334	0,311	0,220
kor. Integral [cm ⁻¹]	7,63	9,77	7,24	34,02	10,76	19,98	7,00	1,32
kor. rel. Integral [%]	7,81	10,00	7,40	34,81	11,01	20,45	7,16	1,35
kor. Summe [%]	25,21			74,79				



Typ OH	inneres OH			äußeres OH				
Position [cm ⁻¹]	3720	3686	3628	3580	3551	3505	3424	3321
Extinktion	0,10	0,06	0,23	0,66	0,57	1,03	0,37	0,12
Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	17,25	64,33	23,00	35,88	45,96	80,29	126,58	201,29
abs. Integral [cm ⁻¹]	1,79	3,95	5,60	25,26	28,04	87,78	49,33	24,82
rel. Integral [%]	0,79	1,74	2,47	11,15	12,37	38,74	21,77	10,95
Summe [%]	5,01			94,99				
Extinktionskoeffizient	8257	16578	30937	42544	49692	61081	81161	106557
Korrekturfaktor	1,00	0,50	0,27	0,19	0,17	0,14	0,10	0,08
kor. Integral [cm ⁻¹]	1,79	1,97	1,50	4,90	4,66	11,87	5,02	1,92
kor. rel. Integral [%]	5,32	5,85	4,45	14,58	13,86	35,29	14,93	5,72
kor. Summe [%]	15,62			84,38				



Typ OH	inneres OH			äußeres OH				
Position [cm ⁻¹]	3647	3616	3563	3542	3499	3461	3416	3308
Extinktion	0,47	0,48	0,21	1,06	0,46	1,04	0,26	0,11
Halbwertsbreite [cm ⁻¹]	16,61	24,97	25,72	63,74	45,45	65,48	79,47	191,43
abs. Integral [cm ⁻¹]	8,32	12,76	5,82	72,12	22,36	72,74	21,61	22,48
rel. Integral [%]	3,49	5,35	2,44	30,28	9,39	30,54	9,07	9,44
Summe [%]	11,29			88,71				
Extinktionskoeffizient	26190	33853	46903	52067	62530	72019	83076	109821
Korrekturfaktor	1,00	0,77	0,56	0,50	0,42	0,36	0,32	0,24
kor. Integral [cm ⁻¹]	8,32	9,87	3,25	36,27	9,36	26,45	6,81	5,36
kor. rel. Integral [%]	7,87	9,34	3,07	34,32	8,86	25,03	6,45	5,07
kor. Summe [%]	20,28			79,72				



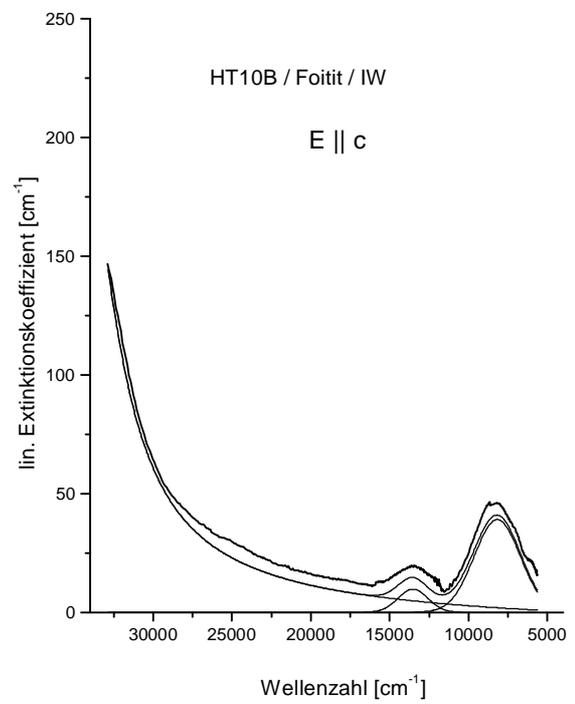
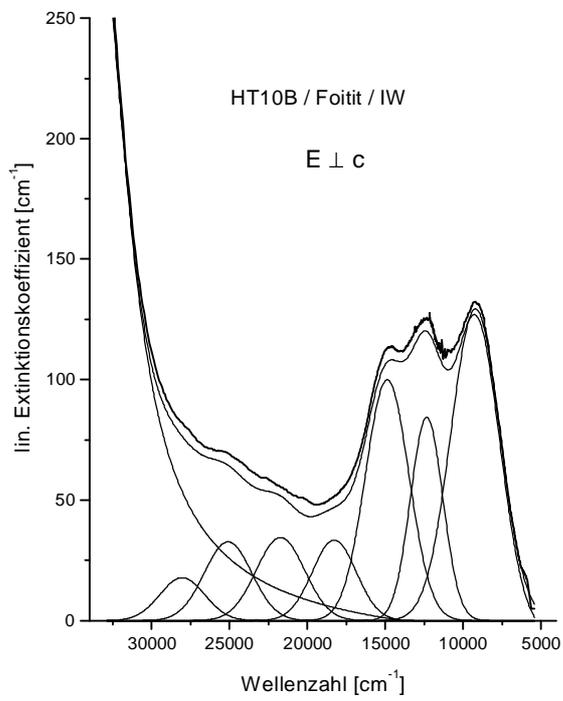
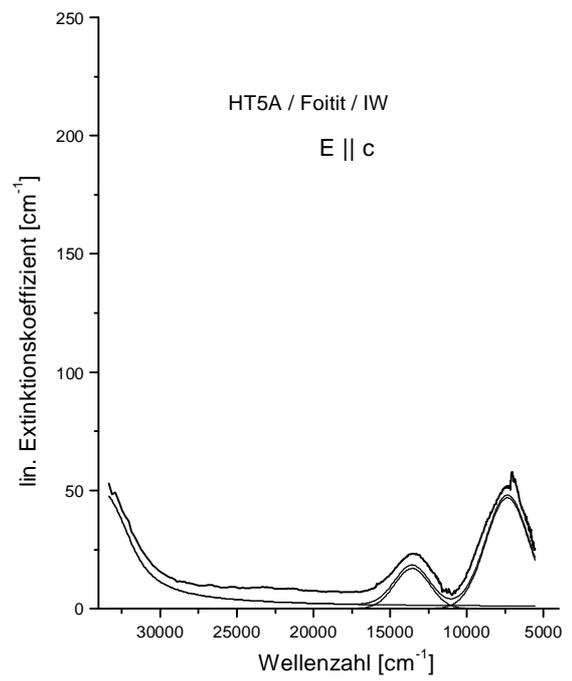
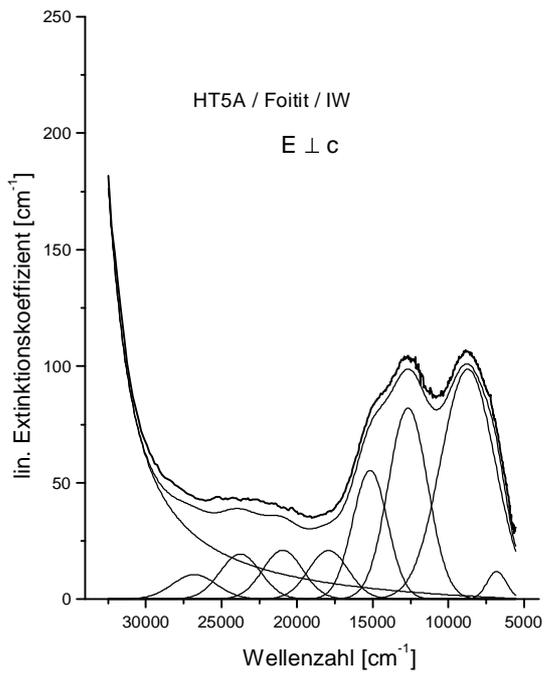
Typ OH	inneres OH					äußeres OH				
Position [cm^{-1}]	3644	3620	3608	3596	3565	3539	3501	3465	3414	3298
Extinktion	1,02	0,19	0,11	0,21	0,46	1,14	0,54	1,22	0,24	0,14
Halbwertsbreite [cm^{-1}]	11,67	21,33	8,56	14,92	19,46	54,25	35,47	55,18	79,23	176,75
abs. Integral [cm^{-1}]	12,69	4,42	1,01	3,31	9,45	65,99	20,23	71,49	19,89	26,52
rel. Integral [%]	5,40	1,88	0,43	1,41	4,02	28,08	8,61	30,42	8,46	11,29
Summe [%]	13,14					86,86				
Extinktionskoeffizient	26769	32845	35682	38787	46481	52878	62207	71018	83514	112171
Korrekturfaktor	1,000	0,815	0,750	0,690	0,576	0,506	0,430	0,377	0,321	0,239
kor. Integral [cm^{-1}]	12,69	3,60	0,76	2,28	5,44	33,41	8,70	26,95	6,37	6,33
kor. rel. Integral [%]	11,91	3,38	0,71	2,14	5,11	31,36	8,17	25,30	5,98	5,94
kor. Summe [%]	23,25					76,75				

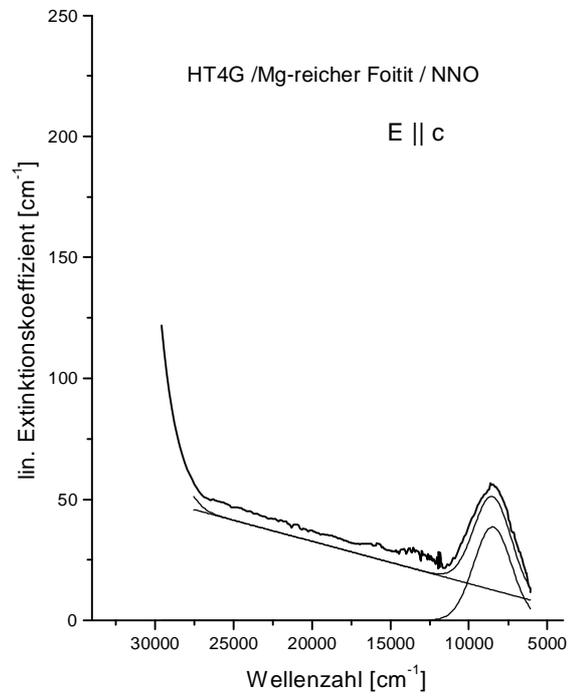
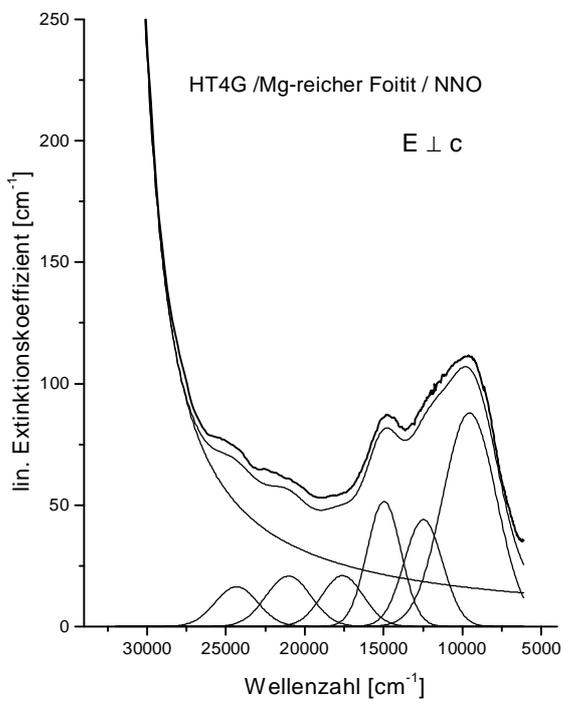
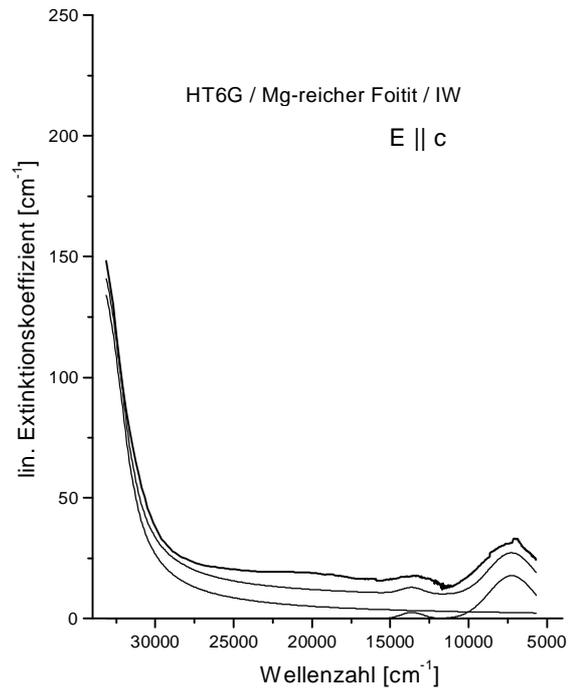
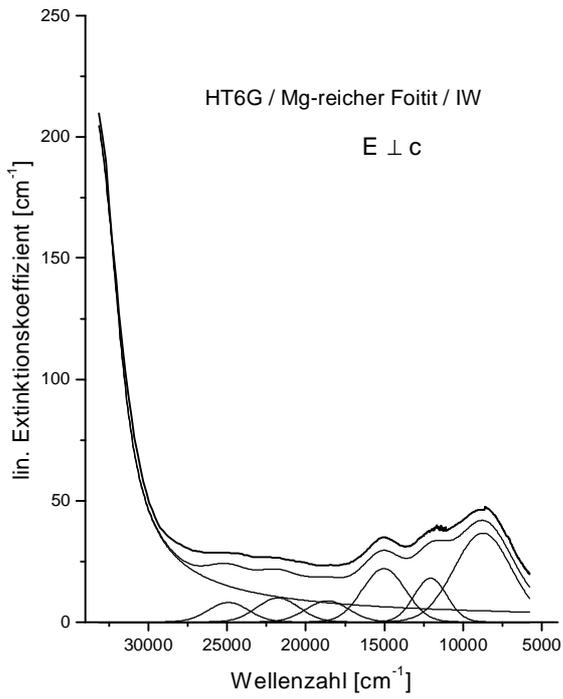
ANHANG VI (ZUM KAP. 6.3.2):

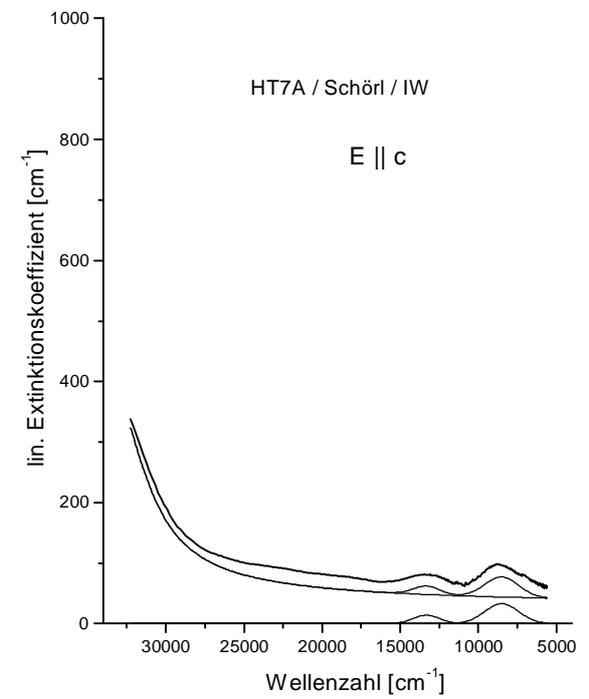
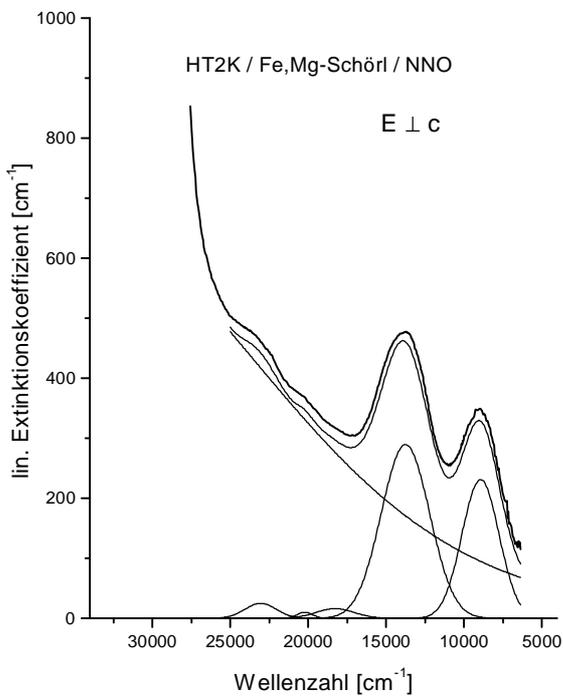
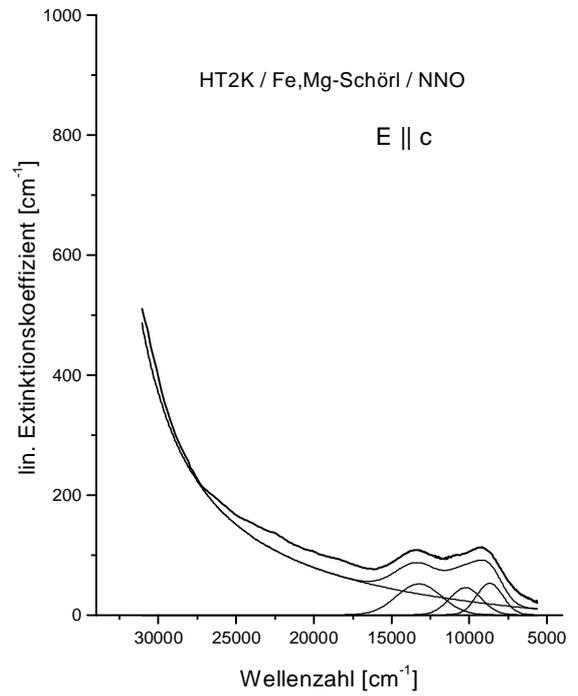
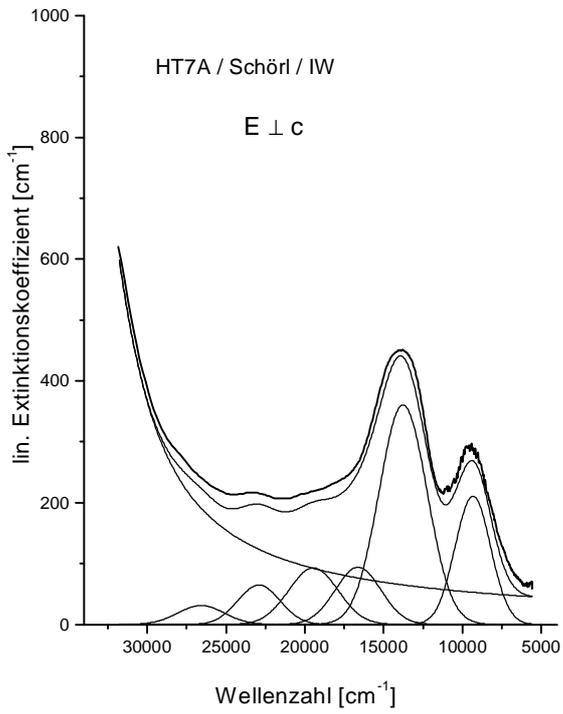
Die bandenanalytisierten VIS-Spektren von Mg, Fe-Foititen und Fe, Mg-Schörle.

Bemerkungen

Die Spektren $E_{\perp c}$ und $E_{\parallel c}$ einer Probe sind nebeneinander angeordnet. Das gemessene Spektrum ist gegenüber den analysierten Kurven leicht nach oben versetzt. Es wurde darauf geachtet, dass die Skalierung der x-Achse (Wellenzahl) in allen Fällen gleich ist. Die Skalierung der y-Achse konnte aufgrund unterschiedlicher Absorptionen in den Proben nicht einheitlich erfolgen. Der Maximalwert der y-Achse wurde je nach Probe mit 250, 500 oder 1000 cm^{-1} gewählt.







ANHANG VII (ZUM KAP. 6. 3. 3):

Tabelle zu den Anpassungen der Mössbauer-Spektren

(Die Fehler in Klammern wurden über die Fehlerfortpflanzung aus den Fehlern der Halbwertsbreite und der Absorption berechnet).

Probe	HT5A/ 700° /NNO	HT7B 700° /NNO	HT10B 700° /IW	HT18B 600° /NNO	HT24B 700° /WM	HT28B 700° /IW	HT25B 700° /NNO	HT31B 700° /NNO
Spek,	1-s245	1-0091	1-0087	1-0086	1-0095	1-s103	1-0097	1-s108
χ^2	0,54	0,46	0,48	0,55	0,47	0,82	0,68	0,47
IS	1,09 (1)	1,09 (1)	1,09 (1)	1,09 (1)	1,09 (1)	1,07 (1)	1,10 (1)	1,09 (1)
QS	2,42 (1)	2,40 (1)	2,41 (1)	2,42 (1)	2,42 (1)	2,42 (1)	2,45 (1)	2,43 (1)
HW	0,26 (1)	0,26 (1)	0,26 (1)	0,27 (1)	0,27 (2)	0,25 (1)	0,28 (1)	0,24 (1)
A%	66 (3)	59 (2)	54 (3)	49 (2)	49 (5)	63 (2)	53 (2)	51 (3)
IS	1,08 (1)	1,07 (1)	1,08 (1)	1,07 (1)	1,08 (1)	1,05 (1)	1,05 (1)	1,07 (1)
QS	2,07 (3)	2,00 (3)	2,12 (6)	2,09 (1)	2,18 (6)	2,11 (2)	2,18 (4)	2,18 (2)
HW	0,29 (7)	0,34 (6)	0,32 (7)	0,33 (3)	0,40 (4)	0,30 (3)	0,40 (5)	0,28 (3)
A%	19 (4)	18 (3)	14 (4)	22 (2)	27 (6)	20 (2)	15,3 (2)	24 (3)
IS	1,09 (1)	1,02 (1)	1,01 (1)	1,04 (1)	1,05 (1)	1,02 (1)	1,03 (1)	1,04 (1)
QS	1,44 (4)	1,40 (3)	1,50 (3)	1,48 (4)	1,48 (4)	1,41 (2)	1,46 (3)	1,45 (2)
HW	0,35 (5)	0,40 (5)	0,66 (4)	0,56 (3)	0,54 (4)	0,45 (3)	0,56 (3)	0,44 (3)
A%	12 (1)	14 (1)	32 (2)	16 (1)	18 (1)	14 (1)	19,0 (1)	14 (1)
IS	0,56 (6)	0,38 (3)	--	0,47 (1)	0,45 (8)	0,47 (3)	0,47 (1)	0,48 (1)
QS	0,85 (f)	0,80 (f)	--	0,76 (2)	0,92 (16)	0,79 (6)	0,81 (3)	0,79 (2)
HW	0,40 (f)	0,50 (f)	--	0,50 (2)	0,58 (10)	0,40 (7)	0,50 (f)	0,41 (3)
A%	3 (1)	9 (1)	--	13 (1)	6 (1)	4 (1)	13 (1)	11 (1)

Probe	HT37B 600° /HM	HT34B 600° /NNO	HT38B 700° /NNO	HT39B 700° /IW	HT40B 700° /NNO	HT1D 700° /NNO	HT2C 600° /IW	HT3C 600° /NNO	HT4C 600° /HM
Spek, χ^2	1-s111 0,62	1-s112 0,4	1-s128 0,51	1-s193 0,99	1-s177 0,42	1-s102 0,7	1-s152 0,68	1-s122 0,56	1-s158 0,52
IS	1,09 (1)	1,09 (1)	1,08 (1)	1,07 (1)	1,07 (1)	1,10 (1)	1,08 (1)	1,08 (1)	1,07 (1)
QS	2,41 (1)	2,40 (1)	2,41 (1)	2,43 (1)	2,46 (1)	2,46 (1)	2,42 (1)	2,40 (1)	2,40 (1)
HW	0,25 (1)	0,27 (1)	0,24 (1)	0,26 (1)	0,21 (2)	0,26 (1)	0,27 (1)	0,26 (1)	0,29 (1)
A%	54 (2)	56 (3)	57 (3)	51 (4)	43 (3)	54 (2)	58 (3)	52 (2)	49 (2)
IS	1,07 (1)	1,06 (1)	1,07 (1)	1,06 (1)	1,03 (1)	1,07 (1)	1,08 (1)	1,05 (1)	1,06 (1)
QS	2,12 (2)	2,09 (3)	2,15 (4)	2,14 (3)	2,18 (3)	2,19 (3)	2,07 (2)	2,07 (1)	2,05 (2)
HW	0,26 (4)	0,25 (5)	0,25 (7)	0,29 (6)	0,30 (3)	0,30 (4)	0,32 (4)	0,30 (3)	0,29 (5)
A%	19 (3)	20 (4)	15 (4)	25 (5)	34 (3)	13 (2)	30 (4)	27 (2)	15 (2)
IS	1,06 (3)	1,11 (2)	1,03 (1)	1,01 (1)	--	1,03 (1)	1,07 (1)	1,06 (1)	1,04 (1)
QS	1,55 (1)	1,46 (7)	1,51 (5)	1,59 (5)	--	1,48 (2)	1,50 (5)	1,53 (5)	1,55 (4)
HW	0,36 (2)	0,40 (f)	0,49 (6)	0,39 (6)	--	0,58 (3)	0,44 (4)	0,31 (6)	0,35 (5)
A%	11 (1)	11 (1)	16 (2)	12 (2)	--	18 (1)	12 (2)	6 (1)	7 (1)
IS	0,47 (1)	0,53 (2)	0,42 (2)	0,4 (5)	0,47 (2)	0,46 (1)	--	0,49 (1)	0,4 (1)
QS	0,78 (2)	0,80 (f)	0,73 (5)	0,80 (9)	0,66 (3)	0,84 (2)	--	0,71 (2)	0,87 (2)
HW	0,44 (3)	0,40 (f)	0,43 (5)	0,40 (f)	0,48 (5)	0,52 (2)	--	0,40 (2)	0,48 (1)
A%	16 (1)	13 (1)	12 (1)	13 (1)	24 (2)	15 (0)	--	16 (1)	29 (1)

Probe Spek, χ^2	HT1E	HT4E	HT5E	HT4F	HT6F	HT8F	HT7G	HT7H
	500°/NNO	600°/IW	600°/NNO	600°/IW	600°/NNO	600°/NNO	600°/NNO	600°/NNO
	1-s124	1-s123	1-s109	1-s107	1-s126	1-s224	1-s194	1-s210
	0,47	0,66	0,54	0,9	0,53	0,77	0,38	0,43
IS	1,07 (1)	1,09 (1)	1,08 (1)	1,09 (1)	1,12 (1)	1,08 (1)	1,06 (1)	1,04 (1)
QS	2,42 (1)	2,42 (1)	2,42 (1)	2,41 (1)	2,46 (1)	2,55 (1)	2,43 (4)	2,36 (2)
HW	0,28 (1)	0,26 (1)	0,28 (2)	0,26 (1)	0,31 (2)	0,28 (1)	0,30 (4)	0,28 (2)
A%	37 (3)	44 (2)	44 (2)	57 (2)	37 (2)	32 (2)	27 (4)	20 (2)
IS	1,05 (1)	1,08 (1)	1,05 (3)	1,08 (1)	1,18 (1)	1,06 (1)	1,05 (1)	1,04 (2)
QS	2,12 (3)	2,08 (1)	2,12 (1)	2,05 (1)	1,97 (2)	2,22 (2)	2,06 (2)	2,05 (2)
HW	0,31 (6)	0,32 (3)	0,30 (2)	0,31 (4)	0,44 (2)	0,32 (4)	0,31 (7)	0,45 (3)
A%	25 (5)	36 (3)	25 (2)	28 (3)	41 (2)	27 (3)	21 (4)	48 (3)
IS	1,04 (1)	1,07 (1)	1,08 (1)	1,08 (1)	--	1,06 (1)	1,03 (f)	1,03 (f)
QS	1,60 (8)	1,50 (3)	1,58 (6)	1,44 (8)	--	1,68 (8)	1,50 (f)	1,50 (f)
HW	0,44 (7)	0,47 (3)	0,45 (4)	0,57 (4)	--	0,53 (6)	0,59 (9)	0,50 (f)
A%	12 (2)	16 (1)	9 (1)	15 (2)	--	13 (2)	17 (2)	9 (1)
IS	0,46 (1)	0,47 (f)	0,47 (1)	--	0,39 (2)	0,45 (1)	0,38 (1)	0,39 (1)
QS	0,77 (3)	0,79 (f)	0,79 (1)	--	0,80 (f)	0,81 (1)	0,90 (3)	0,85 (f)
HW	0,52 (3)	0,40 (f)	0,40 (1)	--	0,53 (4)	0,48 (2)	0,55 (4)	0,50 (f)
A%	26 (1)	4 (0)	22 (1)	--	21 (1)	27 (1)	35 (2)	23 (1)

Probe	HT7A	HT8H	HT1H2	HT2i	HT4i	HT2k	HT2l	HT4l
	600° /IW	600° /NNO	600° /NNO	600° /NNO	600° /IW	600° /NNO	600° /IW	600° /NNO
Spek,nr,	1-s244	1-s223	1-s212	1-s138	1-s176	1-s144	1-s211	1-s195
χ^2	0,66	0,61	0,54	0,66	0,48	0,69	0,49	0,52
IS	1,08 (1)	1,06 (1)	1,07 (1)	1,08 (f)	1,07 (f)	1,07 (1)	1,07 (1)	1,05 (1)
QS	2,45 (1)	2,56 (1)	2,42 (1)	2,44 (f)	2,45 (f)	2,46 (f)	2,45 (1)	2,44 (1)
HW	0,28 (1)	0,40 (3)	0,29 (2)	0,28 (1)	0,31 (1)	0,27 (f)	0,32 (1)	0,29 (2)
A%	44 (1)	21 (1)	25 (1)	35 (0)	31 (0)	33 (0)	38 (0)	32 (1)
IS	1,06 (1)	1,07 (1)	1,07 (1)	1,01 (1)	1,04 (1)	1,01 (1)	0,94 (1)	1,01 (1)
QS	2,06 (2)	2,17 (4)	2,05 (1)	2,06 (1)	1,99 (1)	2,10 (1)	2,03 (2)	2,11 (2)
HW	0,33 (4)	0,50 (f)	0,35 (3)	0,32 (2)	0,39 (2)	0,30 (4)	0,37 (5)	0,35 (6)
A%	23 (1)	32 (1)	40 (1)	21 (1)	34 (1)	18 (1)	17,5 (1)	22 (2)
IS	1,06 (1)	1,04 (1)	1,02 (2)	1,03 (1)	1,04 (1)	1,01 (1)	0,94 (1)	0,93 (2)
QS	1,57 (3)	1,32 (3)	1,57 (4)	1,52 (2)	1,45 (2)	1,61 (3)	1,31 (4)	1,41 (7)
HW	0,40 (4)	0,50 (f)	0,50 (f)	0,34 (3)	0,36 (4)	0,38 (6)	0,48 (5)	0,56 (8)
A%	22 (1)	12 (0)	11 (1)	15 (1)	13 (1)	18 (1)	13,3 (1)	13 (1)
IS	0,56 (2)	0,35 (1)	0,34 (2)	0,53 (4)	0,5 (15)	0,48 (1)	0,44 (1)	0,42 (1)
QS	0,82 (5)	0,80 (f)	0,80 (f)	0,77 (8)	0,77 (30)	0,83 (2)	0,76 (2)	0,83 (3)
HW	0,40 (f)	0,50 (f)	0,50 (f)	0,47 (3)	0,50 (3)	0,51 (2)	0,51 (f)	0,48 (2)
A%	6 (0)	18 (0)	8 (0)	22 (1)	14 (0)	26 (1)	31 (1)	33 (1)
IS	0,92 (3)	0,61 (2)	0,86 (2)	0,74 (10)	0,79 (20)	0,87 (2)	--	--
QS	1,07 (5)	1,20 (f)	1,05 (6)	1,24 (19)	1,34 (42)	1,08 (4)	--	--
HW	0,40 (f)	0,65 (f)	0,69 (6)	0,41 (9)	0,48 (8)	0,37 (9)	--	--
A%	5 (1)	17 (1)	16 (1)	7 (1)	8 (1)	5 (0)	--	--

ANHANG VIII (ZUM KAP. 7.2): DVLS

- 1) Ausgangsdaten für die DVLS- Simulationen
- 2) Ortskoordinaten und Gitterkonstanten der simulierten Cluster
- 3) Bindungswalentztabellen der simulierten Cluster mit Bindungslängen (Å)

1) Ausgangdaten für die DVLS- Simulationen

Ortskoordinaten x, y, z

Cluster $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}$ auf YYY in der
Raumgruppe R3m
(Daten nach Kahlenberg & Veličkov, 2000)

	x	y	z
Y	0,9378	0,0622	0,5519
Z	0,7385	0,702	0,5365
T	0,8104	0,8083	0,9282
B	0,1102	0,8898	0,3817
H1	0	0	0,8365
H3	0,869	0,131	0,3000
O1	0	0	0,7037
O2	0,0619	0,9381	0,4204
O3	0,8673	0,1327	0,4333
O4	0,0943	0,9057	0,9953
O5	0,9051	0,0949	0,0194
O6	0,8138	0,8027	0,7018
O7	0,7139	0,7146	0,0047
O8	0,7292	0,7901	0,3666

Cluster $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Al}$ und $\text{Fe}^{2+}\text{AlAl}$ auf
 YYY in der Raumgruppe Cm
(transformiert aus den oberen Ortskoordinaten der
Raumgruppe R3m)

	x	y	z
Y1	0,08300	0,40670	0,48970
Y2	0,48970	0,00000	0,67630
Z1	0,16730	-0,33280	0,27500
Z2	0,38750	0,11250	0,83450
Z3	0,05480	0,22020	0,50000
T1	0,52300	-0,40310	0,73860
T2	0,33240	-0,40630	0,11990
T3	0,42930	0,30930	0,92610
B1	0,32660	-0,83470	0,49190
B2	-0,00810	-0,50000	0,16130
H1	0,83650	0,00000	0,83650
H31	-0,13450	0,30350	0,16900
H32	0,16900	0,00000	0,56200
O1	0,70370	0,00000	0,70370
O21	0,38950	-0,90720	0,48230
O22	-0,01770	-0,50000	0,29660
O31	-0,00030	0,30090	0,30060
O32	0,30060	0,00000	0,69870
O41	0,94820	-0,85860	0,08960
O42	0,58960	-0,50000	0,80670
O51	-0,43310	0,35760	0,92450
O52	-0,07550	0,00000	0,20920
O61	0,29490	-0,39580	0,51560
O62	0,60320	0,08750	0,89910
O63	0,20740	0,30820	0,69070
O71	-0,35220	-0,35770	0,71860
O72	-0,13800	-0,85660	0,29010
O73	0,00440	-0,28580	0,00540
O81	0,00200	-0,42550	0,09580
O82	0,26170	-0,83420	0,57650
O83	0,3362	-0,2404	0,4275

Auslenkungsparameter U_{ij}

(mit welchen der Wertebereich der Ortskoordinaten eingeschränkt wurde)

	Raumgruppe R3m			Raumgruppe Cm		
	x	y	z	x	y	z
Y	0,00641	0,00641	0,01321	0,0100	0,0032	0,0196
Z	0,00582	0,00536	0,00515	0,0022	0,0025	0,0110
B	0,00705	0,00788	0,00855	0,0050	0,0044	0,0156
T	0,0064	0,0064	0,00926	0,0061	0,0032	0,0157
O1	0,0351	0,0351	0,00917	-0,0084	0,0176	0,0443
O2	0,02303	0,02303	0,01037	-0,0011	0,0115	0,0334
O3	0,01325	0,01325	0,00532	-0,0013	0,0066	0,0186
O4	0,01102	0,01102	0,01087	0,0054	0,0055	0,0219
O5	0,00948	0,00948	0,00975	0,0050	0,0047	0,0192
O6	0,00948	0,00993	0,00695	0,0022	0,0052	0,0164
O7	0,00742	0,00776	0,00702	0,0033	0,0041	0,0144
O8	0,01088	0,00635	0,01002	0,0046	0,0009	0,0209

2) Ortskoordinaten und Gitterkonstanten der simulierten Cluster

Fe²⁺Fe²⁺Fe²⁺ auf YYY

	x	y	z	Raumgruppe R3m	
				a	c
Y	0,9359	0,0641	0,5519		
Z	0,7385	0,7007	0,5417		
T	0,8110	0,8092	0,9302		
B	0,1098	0,8902	0,3803		
H1	0,0000	0,0000	0,8319	16,072	7,162
H3	0,8651	0,1349	0,3061		
O1	0,0000	0,0000	0,7108		
O2	0,0637	0,9363	0,4100		
O3	0,8631	0,1369	0,4344		
O4	0,0931	0,9069	0,9957		
O5	0,9037	0,0963	0,0207		
O6	0,8070	0,7991	0,7088		
O7	0,7155	0,7157	0,0095		
O8	0,7293	0,7885	0,3691		

Fe²⁺Fe²⁺Al auf YYY

	x	y	z			
Y1	0,0807	0,4048	0,4799	Raumgruppe Cm		
Y2	0,4907	0,0000	0,6756	a	b	c
Z1	0,1683	-0,3314	0,2658	10,3800	15,984	9,529
Z2	0,3889	0,1121	0,8261			
Z3	0,0526	0,2199	0,4890		β	
T1	0,5202	-0,4035	0,7252		138,32	
T2	0,3327	-0,4066	0,1082			
T3	0,4298	0,3090	0,9168			
B1	0,3263	-0,8361	0,4835			
B2	-0,0055	-0,5000	0,1520			
H1	0,8265	0,0000	0,8412			
H31	-0,1313	0,2985	0,1583			
H32	0,1726	0,0000	0,5514			
O1	0,7048	0,0000	0,7165			
O21	0,3884	-0,9115	0,4868			
O22	-0,0188	-0,5000	0,2801			
O31	-0,0016	0,2955	0,2858			
O32	0,3019	0,0000	0,6867			
O41	0,9482	-0,8586	0,0822			
O42	0,5868	-0,5000	0,7951			
O51	-0,4340	0,3565	0,9127			
O52	-0,0705	0,0000	0,1992			
O61	0,2971	-0,3964	0,5018			
O62	0,6010	0,0820	0,8853			
O63	0,2096	0,3040	0,6911			
O71	-0,3555	-0,3591	0,7042			
O72	-0,1390	-0,8584	0,2769			
O73	0,0077	-0,2856	-0,0045			
O81	0,0020	-0,4246	0,0836			
O82	0,2640	-0,8333	0,5695			
O83	0,3364	-0,2395	0,4180			

Fe²⁺ AlAl auf YYY

	x	y	z	Raumgruppe Cm		
				a	b	c
Y1	0,0799	0,4054	0,4804	10,3230	15,894	9,476
Y2	0,4859	0,0000	0,6626			
Z1	0,1660	-0,3351	0,2690			
Z2	0,3866	0,1134	0,8288	β 138,29		
Z3	0,0570	0,2202	0,4971			
T1	0,5233	-0,4029	0,7342			
T2	0,3314	-0,4053	0,1160			
T3	0,4273	0,3093	0,9195			
B1	0,3254	-0,8333	0,4832			
B2	-0,0113	-0,5000	0,1583			
H1	0,8379	0,0000	0,8155			
H31	-0,1358	0,3088	0,1677			
H32	0,1703	0,0000	0,5634			
O1	0,7121	0,0000	0,6916			
O21	0,3906	-0,9033	0,4597			
O22	-0,0166	-0,5000	0,3009			
O31	-0,0016	0,3072	0,2994			
O32	0,2993	0,0000	0,6962			
O41	0,9483	-0,8562	0,0844			
O42	0,5921	-0,5000	0,7993			
O51	-0,4294	0,3602	0,9263			
O52	-0,0759	0,0000	0,2059			
O61	0,2927	-0,3953	0,5177			
O62	0,6055	0,0920	0,8977			
O63	0,2052	0,3134	0,6743			
O71	-0,3530	-0,3564	0,7147			
O72	-0,1374	-0,8569	0,2877			
O73	0,0011	-0,2849	-0,0021			
O81	0,0019	-0,4264	0,0951			
O82	0,2608	-0,8346	0,5677			
O83	0,3360	-0,2413	0,4241			

3) Bindungswalentabellen der simulierten Cluster mit Bindungslängen (Å)

Die Bindungslängen sind in kleinerer Schrift unter der zugehörigen Bindungswalenz aufgeführt.

Cluster $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}$

	Y	Z		Si	B	H1	H3	Σ
O1	0,328 2,117					1,007 0,867		1,992
O2	0,396 2,048				1,215 1,303			2,006
O3	0,267 2,193	0,412 1,987					0,895 0,92	1,986
O4				1,000 1,617				2,000
O5				0,945 1,638			0,109 2,309	1,999
O6	0,325 2,121	0,605 1,845		1,070 1,592				2,000
O7		0,415 1,984	0,527 1,896	0,987 1,622				1,929
O8		0,579 1,861	0,472 1,937		0,893 1,417			1,944
Σ	2,037 2,108	3,010 1,918		4,001 1,617	3,000 1,379	1,007	1,004	

Cluster Fe²⁺Fe²⁺Al

	Y1	Y2	Z1	Z2	Z3	T1	T2	T3	B1	B2	H1	H31	H32	Σ
O1	0,282 2,173	0,458 1,948									0,989 0,875			2,011
O21	0,395 2,049	0,561 1,873							1,050 1,357					2,005
O22	0,429 2,018									1,139 1,327				1,997
O31	0,262 2,201		0,404 1,994		0,427 1,974							0,895 0,920		1,988
O32		0,357 2,040		0,398 2,000									0,862 0,937	2,015
O41							1,073 1,591	0,932 1,643						2,005
O42						1,000 1,617								2,000
O51						0,920 1,648		0,965 1,630				0,113 2,287		1,998
O52							0,942 1,639						0,123 2,232	2,008
O61	0,345 2,099		0,594 1,852			1,061 1,595								2,000
O62		0,523 1,899		0,547 1,882			0,932 1,643							2,002
O63	0,343 2,101				0,572 1,866			1,087 1,586						2,002
O71				0,528 1,895	0,459 1,947	1,019 1,610								2,007
O72			0,431 1,970		0,524 1,898		1,047 1,600							2,003
O73			0,550 1,880	0,448 1,956				1,014 1,612						2,012
O81			0,477 1,933	0,590 1,854						0,935 1,400				2,002
O82				0,494 1,920	0,520 1,901				1,008 1,372					2,022
O83			0,553 1,878		0,507 1,910				0,935 1,400					1,995
Σ	2,055 2,107	2,982 1,922	3,010 1,918	3,006 1,918	3,009 1,916	4,000 1,618	3,994 1,618	3,999 1,618	2,993 1,376	3,008 1,376		1,008	0,985	

Cluster Fe²⁺AlAl

	Y1	Y2	Z1	Z2	Z3	T1	T2	T3	B1	B2	H1	H31	H32	Σ
O1	0,385 2,012	0,311 2,137									0,961 0,888			2,042
O21	0,661 1,812	0,394 2,050							0,930 1,402					1,985
O22	0,519 1,902									0,955 1,392				1,992
O31	0,417 1,983		0,395 2,003		0,372 2,025							0,845 0,946		2,028
O32		0,281 2,175		0,412 1,987									0,887 0,924	1,992
O41							0,932 1,643	1,067 1,593						1,999
O42						1,000 1,617								2,000
O51						0,942 1,639		0,930 1,644				0,134 2,176		2,006
O52							0,940 1,640						0,119 2,254	1,998
O61	0,451 1,954		0,534 1,891			1,014 1,612								1,998
O62		0,321 2,126		0,587 1,856			1,087 1,586							1,995
O63	0,510 1,908				0,556 1,876			0,927 1,645						1,994
O71				0,555 1,877	0,478 1,932	1,044 1,601								2,077
O72			0,477 1,933		0,556 1,876		1,047 1,600							2,080
O73			0,521 1,900	0,472 1,937				1,079 1,589						2,072
O81			0,555 1,877	0,489 1,924						1,022 1,367				2,065
O82				0,491 1,922	0,552 1,879				1,008 1,372					2,051
O83			0,520 1,901		0,489 1,924				1,070 1,350					2,078
Σ	2,942 1,929	2,020 2,111	3,002 1,918	3,006 1,917	3,003 1,919	4,000 1,617	4,006 1,617	4,002 1,618	3,008 1,375	2,999 1,375		0,979	1,006	

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name:	Boza Velickov
Geburtsdatum und -ort:	8. Januar 1971 in Berlin-Schöneberg
Familienstand:	ledig
Eltern:	Frau Milanka Velickova, geb. Stojneva, (Beruf: Schneiderin) Herr Nenko Velickov (Beruf: Wasserinstallateur)
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Schulbildung

September 1977 bis Juli 1983	Wilhelm-Hauff-Grundschule in Berlin-Wedding
September 1983 bis Juli 1990	Diesterweg-Oberschule (Gymnasium) in Berlin-Wedding
Juni 1990	Abitur (Note 2,2)

Hochschulbildung

Oktober 1990 bis August 1996	Studium der Mineralogie an der TU-Berlin Schwerpunktfach: Kristallographie
April 1993	Vordiplom (Note: gut)
August 1996	Diplom (Note: gut)

Praktische Tätigkeiten

Oktober 1993 bis September 1996	Studentische Hilfskraft mit Lehraufgaben
Oktober 1996 bis Juli 1999	wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TU-Berlin in einem DFG- geförderten Projekt
seit März 2000	Universitätsstelle als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für angewandte Geowissenschaften, Fachrichtung Mineralogie

Forschungsaufenthalte

Oktober und Dezember 1997	Orléans (Frankreich), CNRS-CRSCM (6 Wochen)
---------------------------	---------------------------------------------

EDV-Kenntnisse

Beherrschung von Windows 2000, Kenntnisse in Benutzung diverser Software (Microsoft Office, Graphikprogramme etc.), Programmierkenntnisse in PASCAL und C
Internet, Email

Sprachkenntnisse

Englisch: fließend in Wort und Schrift
Serbokroatisch: gut

Berlin, den 17. April 2002