

Volatile in Cordierit:
FT-IR-spektroskopische und thermoanalytische
Untersuchungen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel



vorgelegt von
Nouri-Said Rahmoun
29. März 2006

Referent:	Prof. Dr. C.A. Geiger
Koreferent:	Prof. Dr. L. Cemič
Tag der mündlichen Prüfung:	03. Februar 2006
Zum Druck genehmigt:	29. März 2006

à mes Parents,

Sœurs et Frères

Abstract

Cordierite of ideal formula $(\text{Fe,Mg})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}\cdot(\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \dots)$ is a common rock-forming mineral in low- and medium-pressure rocks of the amphibolite and granulite facies. Cordierite can incorporate various molecules in small structural micropores occurring in channels parallel to the *c*-axis. The types of molecules and their concentrations can reveal information about the environment in which the cordierite was formed. The molecular species of 27 natural cordierites, covering a wide range of chemical composition and sampled from different petrologic environments, were analyzed using powder FT-IR spectroscopy. The orientations and behavior of both H_2O and CO_2 in the micropores in natural and synthetic cordierites were studied using both published data and from the measurements in this work. The H_2O - and CO_2 -contents of the different cordierites were measured by Karl-Fischer and coulometric titration. Using the IR spectra, a calibration curve for a determination of the concentration for both molecular H_2O and CO_2 was made. Using the Lambert-Beer law, a linear molar absorption coefficient was calculated (i.e. $\nu_3 = 78,45 \pm 10,20 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ for the H_2O -bands at 3690 and 3595 cm^{-1}). The molar absorption coefficient for the CO_2 -band at 2348 cm^{-1} is $1300 \pm 170 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. The interaction between molecular H_2O and carbon dioxide with the cordierite structure, before and after heating at $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, was studied using IR spectra and the autocorrelation method. The results indicate no or little interaction between these molecular species and the framework.

In order to characterize further the molecular species and their degassing behavior in cordierite, the molecular species were studied using high vacuum-high temperature extraction experiments with simultaneous thermal gravimetry and mass spectrometry (DEGAS). H_2O and CO_2 are the predominant molecular species, but He, Ar, N_2 , H_2S , SO_2 and aliphatic hydrocarbons were also detected. The temperature-dependent degassing profiles for H_2O and CO_2 are a function of the molecular and/or alkali-content. The degassing profiles of H_2O and CO_2 show characteristic differences. The temperature of the degassing maximum varied between $780\text{-}850 \text{ }^\circ\text{C}$ for H_2O and $800\text{-}980 \text{ }^\circ\text{C}$ for CO_2 . The kinetics of H_2O and CO_2 loss in natural and synthetic cordierite was also studied. A data analysis shows that the dehydration and decarbonation of cordierite are controlled by two different processes and can be affected by the alkali-cation content.

Kurzfassung

Cordierit mit der idealen Formel $(\text{Fe,Mg})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}\cdot(\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \dots)$ ist ein gesteinsbildendes Mineral, das bei mittleren bis hohen Temperaturen und niedrigen bis mittleren Drücken stabil ist. Cordierite können bei entsprechenden physikalischen Bedingungen eine Vielzahl verschiedener, in der Umgebung vorkommender Moleküle und/oder Atome in den Käfigen aufnehmen. Diese volatilen Spezies erlauben Rückschlüsse auf die Umgebungsbedingungen bei der Cordieritbildung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden synthetische und natürliche Cordierite mit unterschiedlicher Zusammensetzung, Genese und Herkunft bezüglich ihrer Volatile IR-spektroskopisch und thermoanalytisch untersucht. Die Orientierung und das Verhalten von H_2O und CO_2 in den Käfigen der natürlichen und synthetischen Cordierite wurden anhand von Literaturdaten sowie Daten aus dieser Arbeit untersucht. Die H_2O - und CO_2 -Gehalte wurden coulometrisch bestimmt. Die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten des H_2O -Moleküls in natürlichem Cordierit ergab einen mittleren Wert von $78,45 \pm 10,20 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten des CO_2 -Moleküls ergab einen mittleren Wert von $1300 \pm 170 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Die Wechselwirkung zwischen H_2O -/ CO_2 -Molekülen und der Kristallstruktur wurde mit der Autokorrelationsmethode vor und nach der Entgasung bei $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Die Auswertung ergab, dass diese molekularen Spezies keinen oder nur einen geringfügigen Einfluß auf das Gerüst ausüben.

Das Gasabgabeverhalten natürlicher und synthetischer Cordierite wurde mittels der DEGAS-Methode (direct evolved gas analyzing system) untersucht. H_2O and CO_2 sind die wesentlichen freiwerdenden volatilen Bestandteile. He, Ar, N_2 , H_2S , SO_2 und aliphatische Kohlenwasserstoffe sind nur im ppm- bis ppb-Bereich vertreten. Die H_2O - and CO_2 -Freisetzung hängt außer von Druck und Temperatur auch von der chemischen Zusammensetzung, hierbei besonders vom Alkaligehalt, ab. Die H_2O - und CO_2 -Abgabeprofile der einzelnen Cordieritproben zeigen charakteristische Merkmale. Die Temperaturen der maximalen Entgasungsgeschwindigkeit liegen zwischen $780\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ für H_2O und $800\text{-}980 \text{ }^\circ\text{C}$ für CO_2 . Die Kinetik der H_2O - bzw. CO_2 -Freisetzung zeigt, dass die Dehydratation respektive CO_2 -Freisetzung durch zwei verschiedene Prozesse kontrolliert wird und kann erheblich vom Alkaligehalt beeinflusst werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Kristallstruktur	1
1.3	Kristallchemie	7
1.4	Motivation und Zielsetzung der Arbeit	10
2	Synthese	12
2.1	Synthese von Mg-Cordierit	12
2.1.1	H ₂ O-Einbau	13
2.1.2	CO ₂ -Einbau	13
2.2	Probenbeschreibung	14
3	Phasencharakterisierung	16
3.1	Elektronenstrahl-Röntgenmikroanalyse	16
3.2	Bestimmung des H ₂ O-Gehaltes von Cordierit	18
3.3	Bestimmung des CO ₂ -Gehaltes von Cordierit	19
3.4	Röntgenpulverdiffraktometrie	20
3.4.1	Rietveld-Analyse	20
3.4.2	Standardabweichungen der verfeinerten Parameter	21
3.5	Ergebnisse	23
4	Fourier-transformierte IR-Spektroskopie	29
4.1	Grundlagen	29
4.2	Michelson-Interferometer	33
4.3	Experimentelles	35
4.3.1	Probenpräparation	36
4.3.2	IR-Pulverspektren-Aufnahme	36
4.3.3	FT-IR-Spektren-Betrachtung	37
4.4	Qualitative Analyse	42
4.4.1	H ₂ O-Bandenzuordnung in Cordieriten	43
4.4.2	CO ₂ -Bandenzuordnung in Cordieriten	46
4.4.3	Andere Volatile	51
4.4.4	Diskussion und Zusammenfassung	52
4.5	Quantitative Analyse	57
4.5.1	H ₂ O-Kalibrierung	58

4.5.2	CO ₂ -Kalibrierung	63
4.5.3	Unsicherheiten	67
4.6	Hard Mode FT-IR-Spektroskopie	68
4.6.1	Grundlagen	68
4.6.2	Ergebnisse	72
4.6.3	Diskussion und Zusammenfassung	81
5	Thermoanalytik	83
5.1	Einleitung	83
5.2	Experimentelles	84
5.3	Massenspektren-Auswertung	86
5.4	Analyse der Meßergebnisse	88
5.4.1	H ₂ O- und CO ₂ -Moleküle	88
5.4.2	Andere Volatile	95
5.5	Bestimmung des H ₂ O- bzw. CO ₂ -Gehaltes	97
5.6	Entgasungsverhalten der Cordierite	102
5.6.1	Dehydratation vom synthetischem Cordierit	102
5.6.2	Dehydratation von natürlichem Cordierit	105
5.6.3	CO ₂ -Freisetzung	106
5.6.4	Andere Volatile	109
5.6.5	Kinetik der Gasabgabe	111
5.7	Diskussion	120
5.7.1	Synthetischer Mg-Cordierit	120
5.7.2	Natürliche Cordierite	122
6	Zusammenfassung	129
	Literaturverzeichnis	134
	A Verwendete Abkürzungen	146
	B Mikrosonden-Analyse	147
	C Rietveld-Verfeinerungen	151
	D FT-IR-Pulverspektren	154
	E Cordierit-Entgasungsprofile	163

Abbildungsverzeichnis

1	Kristallstruktur des Cordierits senkrecht zur kristallographischen c-Achse.	2
2	Kristallstruktur des Cordierits parallel zur kristallographischen c-Achse.	3
3	Si-, Al-Verteilung in Cordierit	4
4	Schematische Ausschnitt eines Wassermoleküls in einem Hohlraum der Käfigstruktur von Cordierit.	9
5	Al- Si- und Mg-Verteilungsbilder.	16
6	Korrelation zwischen der Zahl der zweiwertigen Kationen auf der Oktaederposition und der Zahl der drei- und vierwertigen Kationen auf der Tetraederposition.	17
7	Rietveld-Verfeinerung des synthetischen H ₂ O-freien Mg-Cordierits	23
8	Variation der Gitterparametern in Abhängigkeit vom H ₂ O-Gehalt in synthetischen Mg-Cordieriten.	26
9	Abhängigkeit des Wassergehaltes synthetischen Mg-Cordierits von der H ₂ O-Fugazität.	28
10	Elektromagnetische Strahlung	30
11	Energiebereiche der elektromagnetischen Strahlung	30
12	Schema eines harmonischen Oszillators	31
13	Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers.	34
14	IR-Pulverspektren im H ₂ O-Schwingungsbereich eines natürlichen Cordierits.	37
15	Die Normalschwingungen des freien H ₂ O-Moleküls	39
16	Die Normalschwingungen des freien CO ₂ -Moleküls	40
17	Absorptionsspektrum der Luft	41
18	IR-Pulverspektrum eines natürlichen Cordierits	42
19	IR-Pulverspektren synthetischer und natürlicher Cordierite	43
20	Die H ₂ O-Deformationsschwingungen alkalireicher Cordierite	45
21	Absorptionsbanden des CO ₂ -Moleküls eines natürlichen Cordierits und von synthetischen Mg-Cordieriten.	47
22	Die Deformationsschwingung des CO ₂ -Moleküls in Cordierit	49
23	Beziehung zwischen asymmetrische Streckschwingung und 3709 cm ⁻¹ -Absorptionsbande	50

24	FT-IR-Pulverspektrum eines natürlichen Cordierits im Bereich 2600-3300 cm^{-1}	51
25	CO_2 -Kalibrierung	54
26	Abhängigkeit des Alkaligehalts vom CO_2 -Molenbruch in Cordieriten.	55
27	Beispiel einer Kurvenanpassung eines IR-Pulverspektrums im H_2O -Schwingungsbereich	59
28	H_2O -Kalibrierung	60
29	Korrelation zwischen dem spektroskopisch berechneten $^{(2)}\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt in mol pro Formeleinheit und dem durch die Mikrosonde bestimmten Alkaligehalt in mol pro Formeleinheit	62
30	Beispiel einer Kurvenanpassung eines IR-Pulverspektrums im CO_2 -Schwingungsbereich	63
31	CO_2 -Eichgerade	64
32	CO_2 -Kalibrierung in Cordierit.	66
33	Schematische Darstellung des Schwingungsspektrums eines silikatischen Minerals (Kieffer, 1979).	69
34	FT-IR-Pulverspektrum eines natürlichen Cordierits im mittleren Infrarot-Schwingungsbereich (MIR) zwischen den Wellenzahlen 300 und 1600 cm^{-1} . Das Verhältnis von Probe zu KBr ist 1:200.	70
35	Korrelation zwischen den Δ_{Corr} (1400-800 cm^{-1})-Werten und dem H_2O -Gehalt in mol pFE bzw. CO_2 -Gehalt in Gew%(CO_2)	72
36	IR-Pulverspektrenvergleich vor und nach der Temperaturbehandlung	74
37	Die Entwicklung der Δ_{Corr} -Werte (in cm^{-1}) als Funktion des Alkaligehaltes pro Formeleinheit (pFE) vor und nach einer Temperaturbehandlung	78
38	Die Entwicklung der Δ_{Corr} -Werte als Funktion des Fe-Molenbruchs vor und nach einer Temperaturbehandlung	79
39	Die Entwicklung der Differenzen der Linienbreiten $\delta(\Delta_{\text{Corr}})$ (a) mit dem Fe-Molenbruch bzw. (b) dem Alkaligehalt.	80
40	Vereinfachte Darstellung der Analyseanordnung des DEGAS-Prinzips	84

41	Vergleich der Massenspektren m/z 18, 17, 16 und 1 eines natürlichen Cordierits. Probenbez.: 2630; Probenmasse 10.7 mg; Heizrate: 10 °C/min	88
42	Die Variation der Ionenstrom der Masse m/z 18 mit den Ionenströmen der entsprechenden Fragmenten.	89
43	Entgasungsprofile der Massen m/z 17, m/z 18, m/z 19 und m/z 20 eines natürlichen Cordierits.	91
44	Vergleich der Massenspektren m/z 12, 16, 28 und m/z 44 eines natürlichen Cordierits. Probenbezeichnung: VS-3; Probenmasse: 10,5 mg Heizrate: 10 °C/min	92
45	Entwicklung des Ionenstromes des Massenspektrums m/z 44 mit den Ionenströmen der Massenspektren m/z 13, 16, 28 und m/z 12 eines natürlichen Cordierits	93
46	Vergleich der Massenspektren m/z 16, 18 und 44 eines natürlichen Cordierits	94
47	Gewichtsänderung bei dynamischer Aufheizung (10 °C/min) eines natürlichen Cordierits in Hochvakuum (linke Ordinate). Die Massenspektren m/z 18 und 44 (rechte Ordinate).	97
48	Gegenüberstellung der aus Karl-Fischer-Titration bzw. DEGAS ermittelten absoluten H ₂ O- bzw. CO ₂ -Gehalten	100
49	Eichung der DEGAS mit der KFT-Methode	101
50	Entwässerungsprofile synthetischer H ₂ O-haltigen Mg-Cordieriten.	102
51	Entwässerungsprofile von synthetischen H ₂ O-führenden Mg-Cordieriten.	104
52	Entwässerungsprofile ausgewählter Cordieritproben. Gewichtsänderung bei dynamischer Aufheizung (10 °C/min) in Hochvakuum (Rote Kurve). Die Entwicklung der Ionenstrom der Masse m/z 18 mit der Temperatur in °C (Schwarze Kurve). (Probenmasse:10-17 mg).	107
53	Entgasungsprofile ausgewählter Cordieritproben. Gewichtsänderung bei dynamischer Aufheizung (10 °C/min) in Hochvakuum .	108
54	Entgasungsprofile ausgewählter Cordieritproben. Dargestellt ist die Entwicklung des Ionenstromes der Masse m/z 4 mit der Temperatur. Probenmasse: 10-17 mg; Heizrate 10 °C/min	110

55	Abhängigkeit des Logarithmus der H ₂ O-Umsatzrate von der Temperatur bei ausgewählten Cordieritproben. Die rote Linie in Bereich 1 ist das Ergebnis einer Anpassung mit einer linearen Regression ($y = m \cdot x + b$). R gibt den Korrelationskoeffizienten an.	114
56	Abhängigkeit des Logarithmus der Umsatzrate der H ₂ O-Freisetzung von der Temperatur bei synthetischem Mg-Cordierit. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis einer Anpassung mit einer linearen Gleichung ($y = m \cdot x + b$). R gibt den Korrelationskoeffizienten an.	115
57	Abhängigkeit des Logarithmus der Umsatzrate der CO ₂ -Freisetzung von der Temperatur bei ausgewählten Cordieritproben. Die rote Linie in Bereich 2 ist das Ergebnis einer Anpassung mit einer linearen Regression ($y = m \cdot x + b$). R gibt den Korrelationskoeffizienten an.	116
58	Abhängigkeit des doppelten Logarithmus der Umsatzrate als Funktion der Temperatur	119
59	Schematische Darstellung eines Teils von Cordieritstruktur betrachtet entlang <i>c</i> -Achse. Dargestellt sind nur die Si-, Al-Tetraeder und Mg-, Fe-Oktaeder.	123
60	Die Temperaturen der maximalen Entgasungsgeschwindigkeit (T_M) der (a) H ₂ O- bzw. (b) CO ₂ -Freisetzung als Funktion des Alkaligehaltes (pFE.: pro Formeleinheit).	124
61	Abhängigkeit der Ionenströme der Massenspektren m/z 4 bzw. m/z 18 und 44 mit der Temperatur	126
62	Entgasungsprofil der Masse m/z 18 (H ₂ O ⁺), 23 (Na ⁺) und 44 (CO ₂ ⁺) in Abhängigkeit von der Temperatur.	128
63	Graphische Darstellung einer Rietveld-Verfeinerung eines bei 4 kbar und 600 °C synthetisierten H ₂ O-haltigen Mg-Cordierits. . .	151
64	Graphische Darstellung einer Rietveld-Verfeinerung eines bei 3 kbar und 600 °C synthetisierten H ₂ O-haltigen Mg-Cordierits. . .	151
65	Graphische Darstellung einer Rietveld-Verfeinerung eines bei 2 kbar und 600 °C synthetisierten H ₂ O-haltigen Mg-Cordierits. . .	152
66	Graphische Darstellung einer Rietveld-Verfeinerung eines bei 1 kbar und 600 °C synthetisierten H ₂ O-haltigen Mg-Cordierits. . .	152

67	Graphische Darstellung einer Rietveld-Verfeinerung eines bei 4 kbar und 600 °C synthetisierten H ₂ O-freien Mg-Cordierits. . . .	153
68	FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (40-6) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).	154
69	FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (42/IA) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).	154
70	FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (129875) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).	155
71	FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (WYO-2) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).	155
72	FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (Geco-Mine) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).	156
73	FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (C004) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).	156
74	FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (C005) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).	157
75	FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (C006) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).	157
76	FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (CTSiM) vor (blau) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).	158
77	FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (TA-4) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).	158
78	FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (C2623) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).	159
79	FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (TA-1) vor (blau) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).	159
80	FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (KS7107) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).	160
81	FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (KS7114) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).	160
82	FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (VS-3) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).	161
83	FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (Cl-97-2) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).	161
84	FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (84-264-1) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).	162

85 FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (88593) vor
(schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT). 162

Tabellenverzeichnis

1	Zusammenstellung der Atomkoordinaten eines Mg-Cordierits in den Raumgruppen P 6/mcc und <i>Cccm</i>	5
2	Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten natürlichen Cordieritproben.	15
3	Wesentliche Substitutionsmechanismen von natürlichen Cordieriten.	18
4	Zusammenstellung der Gitterkonstanten und Elementarzellvolumina der H ₂ O führenden Mg-Cordierite. Die Standardabweichungen in klammern sind nach Bézar und Lelann (1991) berechnet.	24
5	Gegenüberstellung der in dieser Arbeit ermittelten Molvolumina (J/bar) und den in der Literatur zitierten Werten.	27
6	Die verschiedenen IR-Bereiche	31
7	FT-IR-Meßbedingungen.	38
8	Gegenüberstellung der Absorptionsbanden von freiem H ₂ O und ^(1,2) H ₂ O in Cordieriten.	53
9	Gegenüberstellung der Absorptionsbanden von freiem CO ₂ mit jenen in Cordieriten.	54
10	Vergleich der Absorptionskoeffizienten der asymmetrischen Streckschwingung des CO ₂ -Moleküls mit den Literaturwerten. .	65
11	Gegenüberstellung der Absorptionskoeffizienten beider Meßreihen.	67
12	Δ_{Corr} -Werte der untersuchten natürlichen Cordierite vor und nach der Entgasung bei 1300 °C (KFT). $\delta(\Delta_{Corr}) = {}^{vor}\Delta_{Corr} - {}^{nach}\Delta_{Corr}$	75
13	Charakteristische Massen und entsprechende Bruchstückverteilung bei der Ionisation der Primärmoleküle. Die untergeordneten Fragmente werden in Relation zu dem als 100% gesetzten Wert des Hauptmoleküls angegeben (nach Heide, 1979).	87
14	Die wesentlichen in den Massenspektren nachgewiesenen Fragment- und Molekülonen.	96
15	Gegenüberstellung der Schwingungsbanden von H ₂ O in verschiedenen Aggregatzustände mit jenen von H ₂ O in Cordieriten. . . .	129
16	Gegenüberstellung der Schwingungsformen von freiem CO ₂ mit jenen von CO ₂ in Cordieriten.	130

17	Vergleich der Absorptionskoeffizienten der asymmetrischen Streckschwingung des H ₂ O-Moleküls in Cordieriten mit den Literaturwerten.	131
18	Vergleich der Absorptionskoeffizienten der asymmetrischen Streckschwingung des CO ₂ -Moleküls in Cordieriten mit den Literaturwerten.	131
19	Chemische Zusammensetzungen der in dieser Arbeit untersuchten Cordieriten.	148

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Es sind jetzt fast 200 Jahre vergangen, seit der französische Mineraloge Pierre L. A. Cordier (1777-1861) im Jahre 1808 den Pleochroismus des Minerals Cordierit beschrieb und die Symmetrie als hexagonal annahm. Seitdem wurden immer wieder neue Eigenschaften des Cordierits entdeckt, womit er ein beachtliches Interesse in der mineralogischen Forschung und keramischen Industrie erlangte. Eine herausragende chemisch-physikalische Eigenschaft ist beispielsweise die extrem niedrige Wärmeausdehnung und die damit verbundene hohe Temperaturwechselbeständigkeit. Für die Geowissenschaften ist Cordierit im Hinblick auf die Geobarometrie und Geothermometrie sehr wichtig, da die Mg/Fe-Verteilung zwischen z.B. Granat und Cordierit in erster Linie temperaturabhängig ist (Martignole und Sisi, 1981). Der Wassergehalt natürlicher und synthetischer Cordierite hängt im wesentlichen von Druck und Temperatur ab, wobei nach Schreyer und Yoder (1964) steigende Wassergehalte mit zunehmendem Druck und abnehmender Temperatur zu beobachten sind. Im Hinblick auf die Al/Si-Verteilung in der Elementarzelle dient das Studium der Cordieritstruktur, neben Untersuchungen an Feldspäten, dem besseren Verständnis von Ordnungs- und Unordnungsprozessen in Kristallgittern.

1.2 Kristallstruktur

Die Kristallstruktur des Cordierits ähnelt derjenigen des Berylls, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, (Gossner, 1928)¹. Wegen der in der Kristallstruktur vorkommenden Sechseringe, von denen jeder mit 5 Si und 1 Al besetzt ist (Abbildung 1), zählte man den Cordierit mit der Strukturformel $(\text{Mg}_2\text{Al})^{\text{VI}}(\text{Al}_2)^{\text{VI}}[\text{AlSi}_5]^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ früher zu den Ringsilikaten (Gossner und Mussgnung, 1928)².

Heutzutage faßt man Cordierit als ein Gerüstsilikat mit der Strukturformel $(\text{Mg}_2)^{\text{VI}}[\text{Al}_4\text{Si}_5]^{\text{IV}}\text{O}_{18}$ auf (Zoltai, 1960), da sämtliche Al- und Si-Kationen in tetraedrischer Koordination vorliegen und alle Tetraeder ein dreidimensionales Gerüst bilden (Abbildung 2). Die allgemeine Formel des Cordierits ist $\text{A}_2\text{X}_4\text{Y}_5\text{O}_{18}$. Die X- und Y-Kationen sind tetraedrisch koordiniert, während die

¹Zitiert nach Schreyer und Yoder (1964).

²Zitiert nach Schreyer und Yoder (1964).

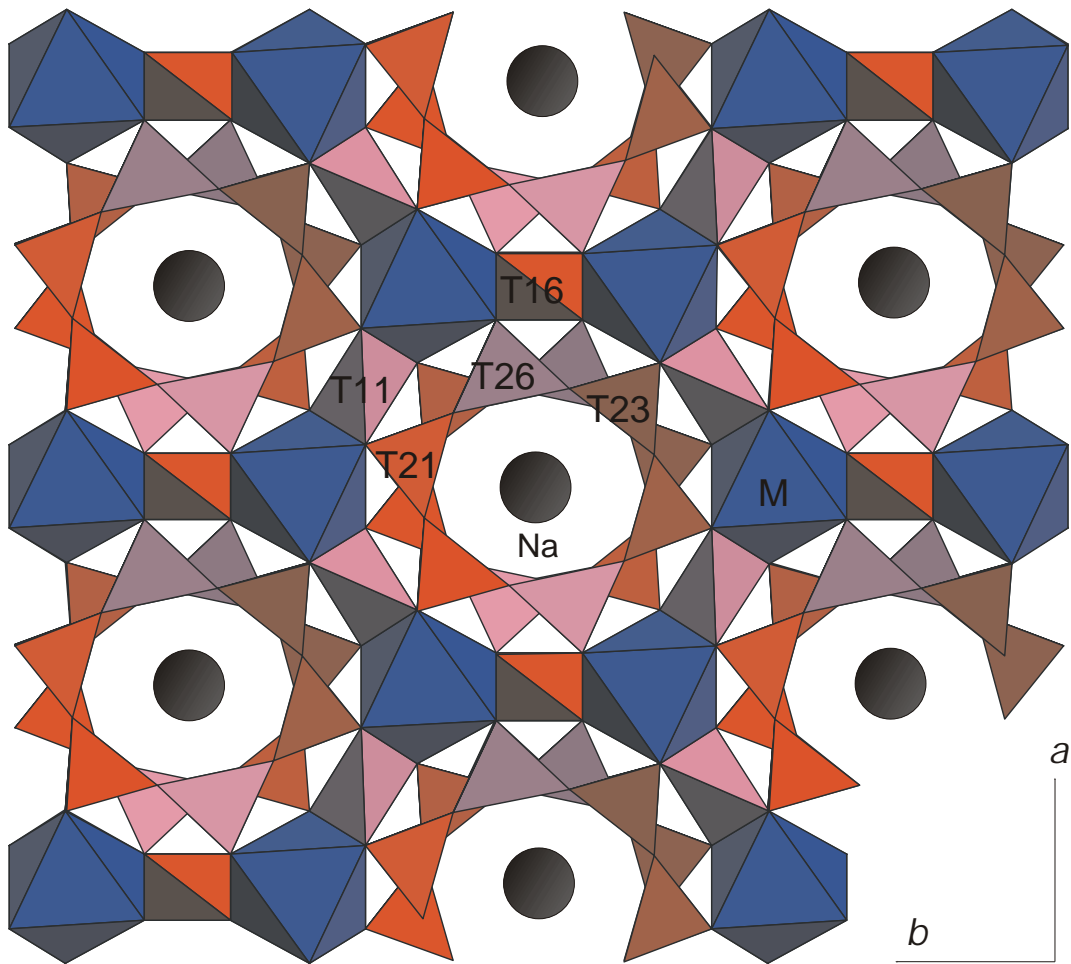


Abbildung 1: Kristallstruktur des Cordierits senkrecht zur kristallographischen c -Achse. Si-Tetraeder (T16, T21 und T23); Al-Tetraeder (T11 und T26) und Mg- und/oder Fe-Oktaedern (M). Na-Kation liegt in dem Sechsering.

Tetraeder über Ecken verknüpft sind und dadurch Sechseringe bilden, die senkrecht zur kristallographischen c -Richtung liegen. Horizontal und vertikal zur c -Achse sind diese Ringe mit anderen Tetraedern verknüpft. Die Plätze der A-Kationen sind oktaedrisch koordiniert (Gibbs, 1966).

Mg-Cordierit, $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$, tritt in zwei Polymorphen auf. Die Hochtemperaturmodifikation (Raumgruppe $P6/mcc$) ist bei 1 bar und Temperaturen oberhalb von $1450\text{ }^\circ\text{C}$ stabil (Schreyer und Schairer, 1961; Smart und Glasser, 1977; Putnis, 1980a,b; Carpenter et al., 1983) und heißt Indialit. Indialit wurde erstmals in einem aufgeschmolzenen Sediment des brennenden Kohlenfeldes von Bo-

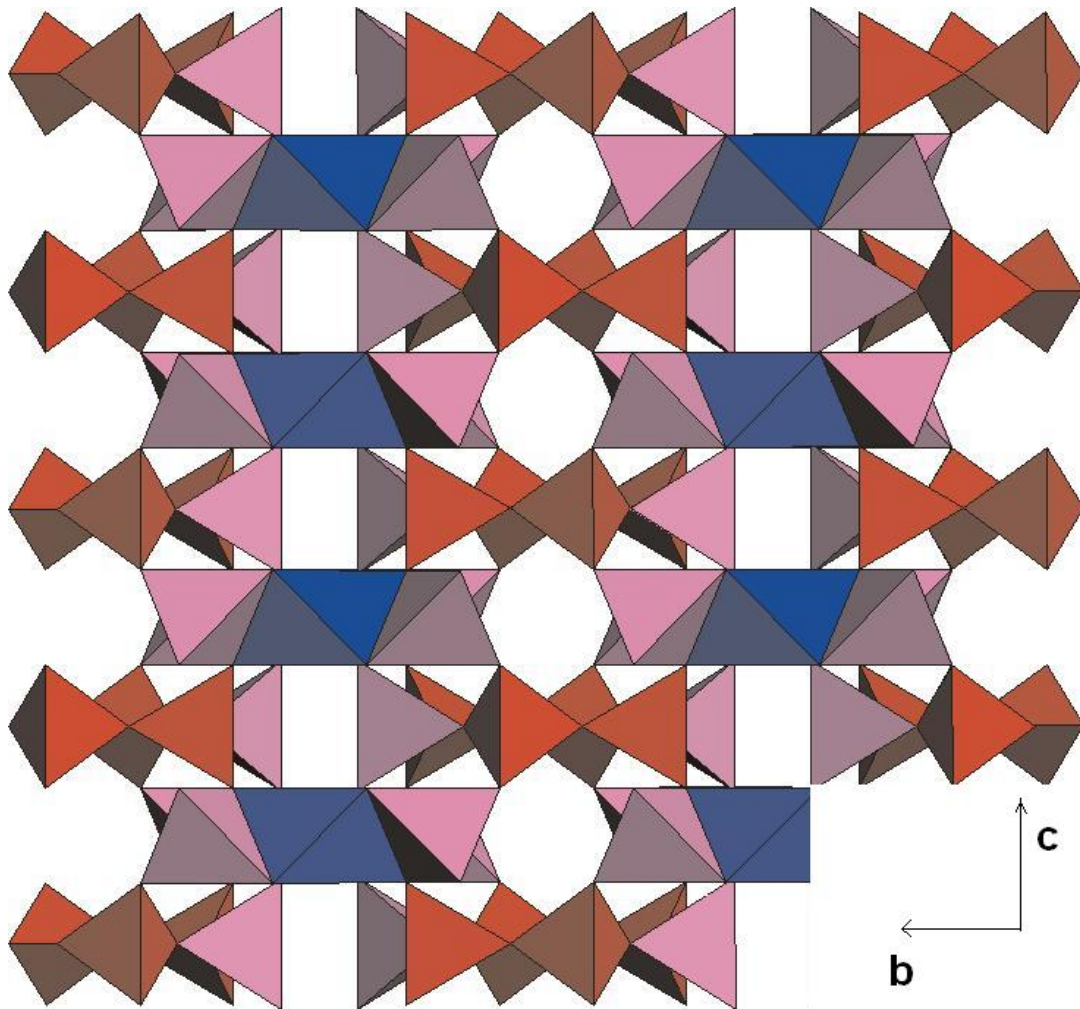


Abbildung 2: Kristallstruktur des Cordierits parallel zur kristallographischen *c*-Achse.

karo (Indien) beschrieben. Miyashiro und Iiyama (1954) betrachteten es daher als neues Mineral und nannten es Indialit. Die chemische Zusammensetzung des Indialits ergab $\text{Mg}_{1.44}\text{Fe}_{0.66}\text{Al}_{4.11}\text{Si}_{4.89}\text{O}_{18}$, die Gitterparameter $a = 9.800(3) \text{ \AA}$, $c = 9.345(3) \text{ \AA}$ und die Raumgruppe $P6/mcc$ (Meagher und Gibbs, 1977). In dieser hexagonalen Form gibt es zwei verschiedene Tetraederplätze, die als T1 und T2 bezeichnet werden. Jede Elementarzelle enthält 6 T1- und 3 T2-Plätze, wobei Al bzw. Si auf dem jeweiligen Tetraederplatz statistisch verteilt sind. Die T2-Tetraeder, die den Sechsering parallel zur *a-b*-Ebene bilden, sind mit 4 Si und 2 Al (Meagher und Gibbs, 1977; Putnis, 1992) besetzt, während die T1, die

diese Ringe in *c*-Richtung zu einem dreidimensionalen Gerüst verbinden, mit 2 Al und 1 Si besetzt sind. Unterhalb der Umwandlungstemperatur von 1450 °C

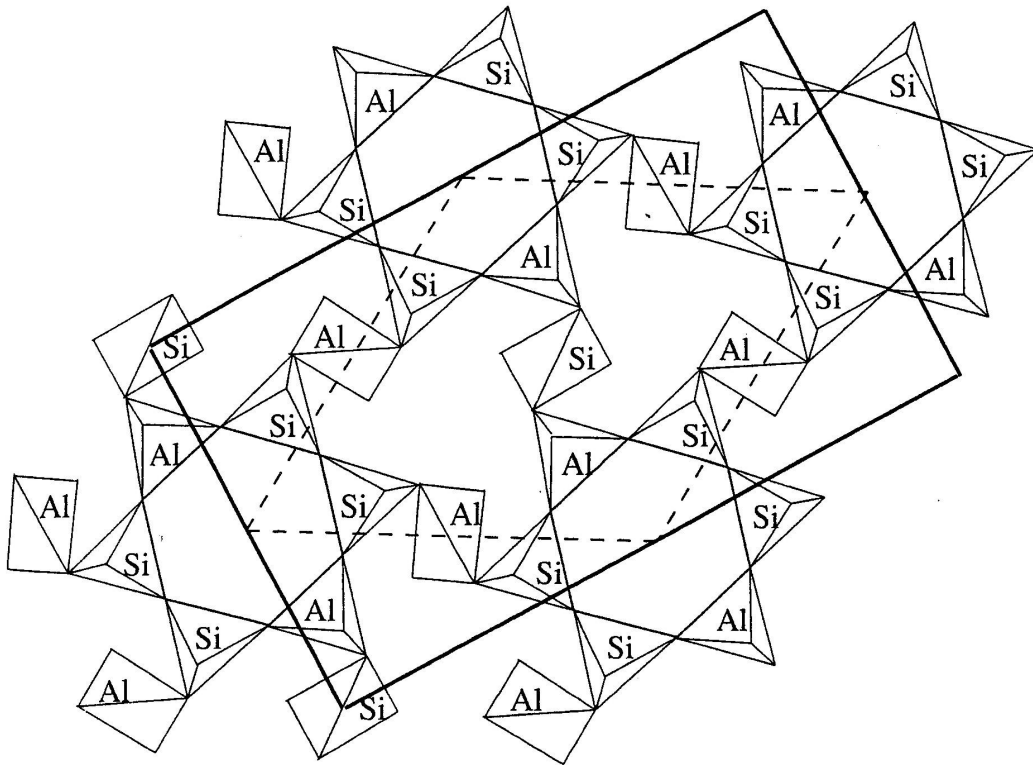


Abbildung 3: Si-, Al-Verteilung in Cordierit. Die ungeordnete Struktur der hexagonalen Zelle ist durch die gestrichelte Linie dargestellt, die durchgezogene Linie zeigt die orthorhombische Struktur (aus Putnis, 1992).

liegt die leicht verzerrte, orthorhombische Modifikation mit der Raumgruppe *Cccm* vor. Die T1-Position spaltet in zwei nicht äquivalente Plätze T_{11} und T_{16} auf, während die T2-Position in drei nichtäquivalente Plätze T_{21} , T_{26} und T_{23} (Meagher und Gibbs, 1977) aufspaltet. Ähnlich spaltet die O1- bzw. O2-Position in O_{11} , O_{16} , O_{13} bzw. O_{21} , O_{26} und O_{23} (Meagher und Gibbs, 1977) auf. Dabei soll z.B. „ T_{11} “ bzw. „ O_{11} “ bedeuten, dass die erste Ziffer für den Tetraedertyp bzw. Sauerstofftyp und die zweite Ziffer für die durchgeführte Symmetrieeoperation steht (Meagher und Gibbs, 1977). Die O1-, O2- und O3-Positionen sind 3-fach und O4, O5 und O6 sind 2-fach zu den Kationen koordiniert (Cohen et al., 1977).

Die T_{11} - und T_{26} -Positionen sind ausschließlich von Al besetzt, und die T_{16} ,

T₂1 und T₂3 Positionen sind von Si besetzt (Gibbs, 1966; Cohen et al., 1977). Die Mg-Kationen sind oktaedrisch koordiniert, die Oktaeder liegen zwischen den Ringen, mit denen sie sowohl über Ecken, als auch über Kanten verknüpft sind. In Tab. 1 sind die strukturellen Unterschiede beider Phasen gegenübergestellt.

Tabelle 1: In der oberen Tabellenteil sind die Atomparameter-Verfeinerung eines synthetischen Mg-Cordierit-Einkristalls mit der Raumgruppe P6/mcc (Armbruster, 1985) dargestellt. Im unteren Tabellenteil sind die Parameter einer Verfeinerung eines natürlichen Mg-Cordierits mit der Raumgruppe *Cccm* (Gibbs, 1966) gegeben.

Atom	Wyckoff- position	Lagen- symmetrie	x/a	y/b	z/c
T1	$6f$	222	1/2	1/2	1/4
T2	$12l$	$m..$	0.37242(2)	0.26585(2)	0
M	$4c$	3.2	1/3	2/3	1/4
O(1)	$24l$	1	0.48495(8)	0.34891(4)	0.14371(4)
O(2)	$12k$	$m..$	0.23085(9)	0.30823(9)	0
T ₁ 1	$8k$	$..m$	1/4	1/4	0.2500(3)
T ₁ 6	$4b$	222	0	1/2	1/4
T ₂ 1	$8l$	$..m$	0.1923(1)	0.0781(3)	0
T ₂ 6	$8l$	$..m$	0.0506(1)	0.3084(4)	0
T ₂ 3	$8l$	$..m$	-0.1351(1)	0.2372(4)	0
O(1)	$16m$	1	0.2466(2)	0.2375(1)	0.3591(5)
O(2)	$16m$	1	0.0616(2)	0.4167(6)	0.3494(5)
O(3)	$16m$	1	-0.1730(1)	0.3091(6)	0.3583(5)
O(4)	$8l$	$..m$	0.1224(4)	0.1848(9)	0
O(5)	$8l$	$..m$	-0.0434(3)	0.2453(8)	0
O(6)	$8l$	$..m$	-0.1639(4)	0.0788(9)	0
M	$8g$	$2..$	0.3374(1)	0	1/4

Die Abweichungen von einer hexagonalen Symmetrie sind gering, deshalb wird Cordierit als orthorhombisch pseudo-hexagonal bezeichnet (Schreyer, 1966).

Nach Miyashiro (1957) ist die Phasenumwandlung von Indialit zu orthorhombischem Tief-Cordierit kontinuierlich und wird durch eine Reihe von strukturellen Zwischenstadien, die verschiedene Ordnungszustände darstellen, begleitet. Diese Phasentransformation macht sich folgendermaßen in Röntgenaufnahmen bemerkbar: Während hexagonaler Cordierit (Indialit) im Röntgenpulverdiagramm bei $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung zwischen 29° und 30° 2θ einen einzigen scharfen Reflex (211) aufweist, zeigen orthorhombische Cordierite in diesem Bereich drei Reflexe, welche nach Iiyama (1956) von niedrigeren zu höheren 2θ -Werten hin als (511), (421) und (131) zu indizieren sind. Miyashiro (1957) führte den Winkel Δ :

$$\Delta = 2\theta_{131} - \frac{2\theta_{511} + 2\theta_{421}}{2} \quad (1)$$

als Verzerrungsindex ein, welcher ein Maß für die Abweichung von der hexagonalen Symmetrie darstellt. Iiyama (1960) fand einen Zusammenhang zwischen Δ und dem $a-b\sqrt{3}$ -Wert, in dem a und b die Gitterparameter in der orthorhombischen Aufstellung $a > b > c$ sind. Nach Selkregg und Bloss (1980) ist der Zusammenhang zwischen Δ und den Gitterparametern durch folgende lineare Gleichung angegeben:

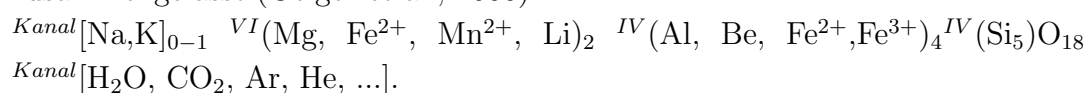
$$\Delta = 1.094(a - b\sqrt{3}). \quad (2)$$

Wie weit die Phasenumwandlung fortgeschritten ist, läßt sich anhand des Verzerrungsindex feststellen. Für $\Delta=0.00$ liegt hexagonale Symmetrie vor, für $0.00 \leq \Delta \leq 0.20$ ein intermediärer Zustand mit Domänen hexagonaler bzw. orthorhombischer Symmetrie, und für $\Delta \geq 0.20$ liegt die orthorhombische Symmetrie vor (Schreyer und Schairer, 1961). Iiyama (1958, 1960) behauptet aufgrund seiner experimentellen Untersuchungen an natürlichen Cordieriten, sowie Schreyer und Yoder (1960, 1964) aufgrund ihrer Arbeit an synthetischen Cordieriten, dass die Kinetik der Hoch/Tief-Umwandlung vom Wassergehalt beeinflusst wird. Putnis et al. (1987) zeigten, dass der Phasenübergang zwar durch den Al/Si-Ordnungsprozess im Tetraedergerüst gesteuert wird, dass es aber keinen Zusammenhang zwischen dem Verzerrungsindex und der Al-, Si-Ordnung gibt. Putnis et al. (1987) haben desweiteren gezeigt, dass der Verzerrungsindex von 0.00 sprunghaft auf 0.24 ansteigt und sich als Funktion der Zeit asymptotisch dem Maximalwert von 0.30 annähert. Außerdem bewirken kurze Temperzeiten einen hohen Verzerrungsindex (Schreyer und Schairer, 1961), weshalb Δ keine Informationen über den Ordnungszustand im Kristallgitter liefern kann.

Der Phasenübergang wurde mit verschiedenen Methoden untersucht, und es wurde festgestellt, dass der Übergang über eine modulierte Struktur abläuft. Die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ist dabei eine geeignete Methode, um die Nahordnung der Struktur zu verfolgen, da nur die nächsten Nachbarn des beobachteten Atoms detektiert werden (Putnis et al., 1987; Fyfe et al., 1986; Putnis et al., 1985; Putnis und Angle, 1985). Daniels et al. (1994) und Wunder et al. (1991) beobachteten an einem synthetischen Mg-Cordierit-Einkristall eine sprunghafte Phasenumwandlung von hexagonal nach orthorhombisch. Der beobachtete kontinuierliche Übergang von hexagonaler zu orthorhombischer Struktursymmetrie an Pulvern wird von ihnen als Folge der Zunahme des Anteils an orthorhombischen Kristalliten im Cordierit gedeutet. Der Anteil der orthorhombischen Kristallite nimmt also mit steigender Temperatur zu, bis alle Hoch-Cordierite (hexagonaler Form) in Tief-Cordierite umgewandelt sind. Diese Deutung ist von Fischer et al. (1996) bestätigt worden, da sie in ihren Pulver-Röntgen-Aufnahmen die Koexistenz von hexagonalem und orthorhombischem Cordierit feststellten.

1.3 Kristallchemie

Natürliche Cordierite weisen einen komplexen Chemismus auf und weichen von der idealen Zusammensetzung der 2:2:5-Darstellung ab. Deshalb ist es nicht angemessen, Cordierite mit der einfachen Summenformel $(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ darzustellen, sondern sie werden vielmehr mit dem folgenden Strukturformel zusammengefasst (Geiger et al., 2000):



Diesem vielfältigen Chemismus verdankt Cordierit seine Fähigkeit, verschiedene Ionen und Kationen in die Kristallstruktur aufnehmen zu können. Diese Variation ist auf kombinierten Austausch von zwei-, drei- und vierwertigen Kationen zurückzuführen. Valenzausgleich wird u.a. von Ionen in den Sechseringen der Cordieritstruktur gewährleistet (Schreyer, 1985). Der Einbau einwertiger Kationen (Na^+) wird z.B. durch Substitution von Al^{3+} durch Be^{2+} und Na^+ (Armbruster und Irouschek, 1983) ermöglicht. Im allgemeinen können diese einwertigen Kationen aufgrund ihrer Größe nur in die Kanäle des Cordierits eingebaut werden. Eine Ausnahme hiervon stellt Lithium (Li^+) mit seinem Ionenradius von 0.68 \AA (Shannon, 1976) dar, das nur in den Oktaederlücken der Cordieritstruk-

tur Platz findet. Dies erfolgt durch Substitution von $\text{Li}^+ + \text{Na}^+$ für Mg^{2+} oder Fe^{2+} (Černý et al., 1982). Wie aus der Formel zu entnehmen ist, kann Fe^{2+} sowohl die Oktaeder- als auch die Tetraederplätze einnehmen (Geiger et al., 2000). Die blauviolette Verfärbung und der ausgeprägte Pleochroismus mancher natürlicher Cordierite beruhen nach (Faye et al., 1968; Smith und Strens, 1976; Geiger et al., 2000) auf Ladungsübergängen zwischen dem oktaedrischen Fe^{2+} mit einem Ionenradius von 0.76 \AA (Shannon, 1976) und dem tetraedrischen Fe^{3+} mit einem Ionenradius von 0.64 \AA (Shannon, 1976). Aus experimentellen Untersuchungen ist bekannt, dass zwischen Mg- und Fe-Cordierit (Boberski und Schreyer, 1990; Eberhard, 1962), zwischen Fe- und Mn-Cordierit (Eberhard, 1962), zwischen Co- und Mg-Cordierit (Wandschneider und Seifert, 1984) und zwischen Co- und Mn-Cordierit (Rahmoun, 2001) eine lückenlose Mischbarkeit besteht; zwischen Mg- und Mn-Cordierit wurde eine große Mischungslücke festgestellt (Eberhard, 1962). In der Natur sind reiner Fe-Cordierit (Sekani-nait), reiner Co-Cordierit und reiner Mn-Cordierit noch nicht bekannt. Die Mg-reichen Cordierite kommen vor allem in metamorphen Gesteinen vor, während Fe-reichere Cordierite vorwiegend in Pegmatiten zu finden sind (Schreyer und Yoder, 1964).

Durch die Anordnung der Sechseringe werden parallel zur c -Achse Kanäle gebildet (Abbildung 2), welche konzentrisch übereinander gelagert und leicht gegeneinander verdreht sind. Der Durchmesser dieser Kanäle beträgt entlang der a -Achse etwa 6 \AA , entlang der b -Achse etwa 5.4 \AA (Armbruster und Bloss, 1982).

Natürliche Cordierite können bei entsprechenden physikalischen Bedingungen eine Vielzahl verschiedener, in der Umgebung vorkommende Moleküle wie H_2O , CO_2 , CO , N_2 , in sich aufnehmen (Gibbs, 1966; Meagher und Gibbs, 1977; Cohen et al., 1977; Beltrame et al., 1976; Armbruster und Bloss, 1982; Geiger et al., 2000). Natürliche Cordierite können aber auch Edelgase wie Argon und Helium führen, welche während der Cordieritbildung in die Kanäle aufgenommen werden (Schreyer, 1985). Die Gehalte an H_2O in natürlichen Cordieriten liegen zwischen 0.3 und 2.3 Gew. % (Bertoldi et al., 2004); der CO_2 -Gehalt schwankt zwischen 0.3 und 2.0 Gew. % (Bertoldi et al., 2004).

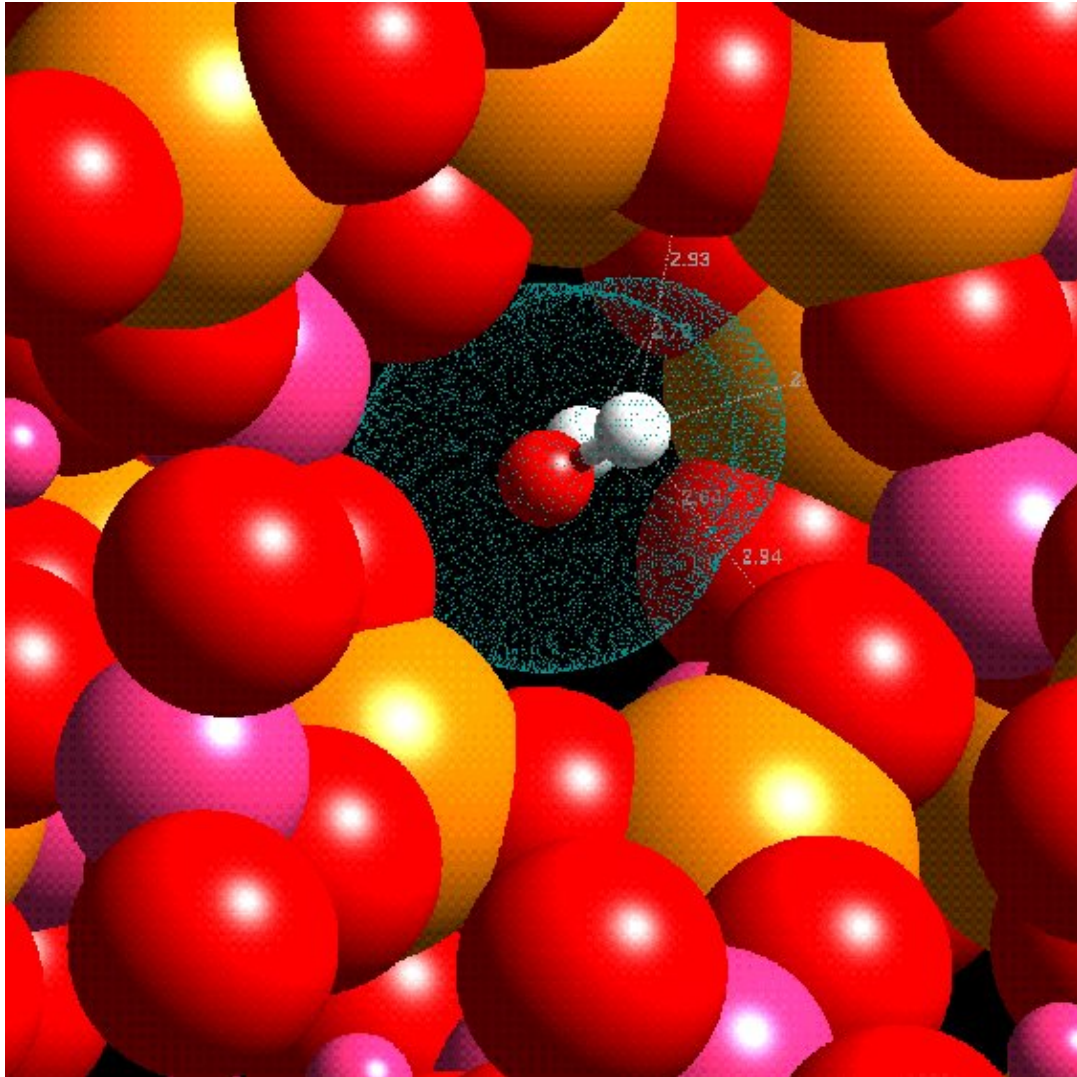


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Wassermoleküls in einem Hohlraum der Käfigstruktur von Cordierit. Rote und gelbe Kugeln repräsentieren die Al- bzw. Si-Tetraeder. Die Oktaederplätze sind lila dargestellt. In den Hohlraum befindet sich ein H₂O-Molekül, dessen H-H-Vektor parallel zur *c*-Achse (Bild von B. Winkler).

1.4 Motivation und Zielsetzung der Arbeit

Cordierit ist ein gesteinsbildendes Mineral, das bei mittleren bis hohen Temperaturen und niedrigen bis mittleren Drücken stabil ist. Er tritt hauptsächlich in metamorphen Gesteinen, aber auch in Migmatiten auf. Für die Petrologie ist eine rasche Bestimmung des Wasser- bzw. CO₂-Gehaltes von großer geochemischer Bedeutung. Die Ermittlung des H₂O- bzw. CO₂-Gehaltes mittels FT-IR-Pulverspektroskopie setzt eine genauere Zuordnung der H₂O- bzw. CO₂-aktiven IR-Absorptionsbande und Eichverfahren voraus. Im wesentlichen können zwei Arten von H₂O unterschieden werden. In alkalifreien Cordieriten besetzen H₂O-Moleküle die Hohlräume, sodass der H-H-Vektor der Wassermoleküle parallel zur Kanalachse liegt (Farrell und Newnham, 1967; Goldman et al., 1977; Aines und Rossman, 1984; Kolesov und Geiger, 2000). In alkalireicheren Cordieriten liegt aufgrund der Affinität der positiven Na-Ionen zum negativ polarisierten Sauerstoff des H₂O-Moleküls zusätzlich der H-H-Vektor des H₂O-Moleküls senkrecht zur Kanalachse (Farrell und Newnham, 1967; Goldman et al., 1977; Aines und Rossman, 1984; Kolesov und Geiger, 2000).

Kolesov und Geiger (2000) berichten anhand Raman-Untersuchungen von synthetischen und alkalifreien Cordieriten, dass möglicherweise freie H₂O-Moleküle auftreten können, deren H-H-Vektor senkrecht zur Kanalachse liegt.

Ebenfalls wurde berichtet, dass zwei Arten von CO₂-Molekülen unterschieden werden können (Farrell und Newnham, 1967).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden folgende Untersuchungen angestellt:

- Hydrothermal- bzw. Hochdruck-Synthesen von H₂O- bzw. CO₂-haltigen Mg-Cordieriten wurden durchgeführt.
- FT-IR-Spektroskopie-Messungen an natürlichen und synthetischen H₂O-Mg-Cordieriten wurden im Energiebereich der OH-Schwingungen durchgeführt, um die von Kolesov und Geiger (2000) neu beschriebene H₂O-Orientierung zu überprüfen.
- Zuordnung der IR-aktiven Banden von CO₂, soweit es die Ergebnisse dieser Arbeit zugelassen haben.
- Ermittlung der Absorptionskoeffizienten aller H₂O- bzw. CO₂-aktiven Banden. Für diesen Zweck wurden 27 natürliche Cordierite bezüglich ihres

H₂O- bzw. CO₂-Gehaltes coulometrisch untersucht (Behrens et al., 2004; Bertoldi et al., 2004). Die Gegenüberstellung der H₂O- bzw. CO₂-Gehalte mit den entsprechenden IR-Intensitäten liefert ein Eichverfahren, das einfache und rasche Bestimmung der H₂O- und CO₂-Gehalte ermöglicht. Die daraus resultierten Absorptionskoeffizienten der IR-aktiven H₂O- und CO₂-Banden wurden mit den Literaturwerten, besonders von Vry et al. (1990) sowie von Goldman et al. (1977), verglichen.

- Außerdem sollte untersucht werden, ob der Einbau von H₂O- und/oder CO₂-Moleküle Einfluß auf die Struktur des Cordierits ausübt, um mögliche Hinweise auf die Wechselwirkung zwischen der Volatile und dem umgebenden Polyedergerüst zu bekommen. Es wurden deshalb in dieser Arbeit Untersuchungen an natürlichen Cordieriten und synthetischen H₂O- bzw. CO₂-führenden Mg-Cordieriten mittels „Hard-Mode FT-IR-Spektroskopie“ durchgeführt.
- Als letztes Ziel wurden 20 Cordieritproben thermoanalytisch mit der DEGAS-Methode (direct evolved gas analyzing system; Heide et al., 2000) untersucht. Diese dynamische Gasanalyse erlaubt den simultanen Nachweis gelöster volatiler Spezies, die möglicherweise Rückschlüsse über die Cordieritbildung und seine Umgebung liefern. Nahezu alle natürlichen Cordierite enthalten in ihren strukturellen Hohlräumen H₂O- und CO₂-Moleküle, und zwar in unterschiedlicher Menge. Es wurde aber auch von natürlichen Cordieriten berichtet (Beltrame et al., 1976; Armbruster, 1985), die N₂, Kohlenwasserstoff-Moleküle und Edelgase, wie Argon und Helium führen können. In der vorliegenden Arbeit sollen die verschiedenen, aus den Cordieritkanälen entweichenden Moleküle zugeordnet werden. Das Problem der Diffusion der verschiedenen Volatile in Cordierit wurde bislang nur flüchtig untersucht Sugiura (1959); Iiyama (1960); Jochum (1986); Giampaolo und Putnis (1989); Sugiura (1959); Iiyama (1960); Jochum (1986); Giampaolo und Putnis (1989); Zimmermann (1981). Das Entgasungsverhalten von natürlichen und synthetischen Mg-Cordieriten bei Atmosphärendruck soll in dieser Arbeit näher untersucht werden, um die Entgasungsmechanismen des Cordierits beschreiben zu können.

2 Synthese

2.1 Synthese von Mg-Cordierit

In diesem Abschnitt werden die durchgeführten Synthesemethoden von Mg-Cordierit beschrieben, für die folgende Chemikalien verwendet wurden:

- Magnesiumoxid, MgO, Alfa Aesar, 99.9 %
- Korund, α -Al₂O₃, Merck, 99.9 %
- Quarz, SiO₂, Riedel de Haën, 99.99 %
- Silberoxalat Ag₂C₂O₄, eigene Herstellung aus Silbernitrat und Oxalsäure.

Zur Durchführung der Synthese war eine Vorbehandlung der Chemikalien notwendig. Um anhaftendes Oberflächenwasser zu entfernen, wurden α -Al₂O₃ und SiO₂ bei 1100 °C für 12 Stunden getempert, MgO bei 800 °C 12 Stunden lang getrocknet und anschließend, wie alle Oxide, im Exsikkator aufbewahrt. Silberoxalat Ag₂C₂O₄ wurde als CO₂-Quelle (Ag₂C₂O₄) gewählt, da Oxalsäure bzw. ihr Salz (Ammoniumoxalat) mit löslichen Silbersalzen unter Bildung von unlöslichem Silberoxalat reagieren. Nach thermogravimetrischen Messungen erfolgt bei Silberoxalat-Kristallpulver ab 140 °C merklicher Zerfall und bei 200 °C explosionsartige Zersetzung. Silberoxalat zersetzt sich in metallisches Ag und CO₂.

Die Synthese des Mg-Cordierits erfolgte nach dem Verfahren von Medenbach et al. (1980), das leicht modifiziert wurde. Zur Herstellung der Ausgangsgläser wurden Oxidmischungen, entsprechend der Stöchiometrie von Mg-Cordierit, eingewogen und in einem Achatmörser homogenisiert. Die mechanische Mischung wurde in einem Platintiegel bei Bedingungen von 1 bar und 1580 °C in einem Kammerofen (Ceram-Aix) geschmolzen. Um Homogenität zu gewährleisten, wurde der Schmelzprozess dreimal wiederholt, so dass ein blasenfreies und homogenes Glas vorlag. Cordieritglas-Presslinge wurden in einem Keramiktiegel für 5 Stunden, bei 950 °C und anschließend für 168 Stunden bei 1250 °C getempert. Die Presslinge wurden mit einer Cordierit Glasscheibe unterlegt und so vor Kontamination beispielsweise vom Platintiegel geschützt.

2.1.1 H₂O-Einbau

Der Einbau von H₂O in synthetischen Cordierit wurde hydrothermal durchgeführt. In der Hydrothermalanlage werden Autoklaven vom Typ „tuttle cold seal vessel“ verwendet (Huebner, 1971). Als Druckmedium wird Leitungswasser eingesetzt. Die Druckmessung erfolgte mit einem Heise-Manometer, dessen Fehler nach Angaben der Hersteller bei ca. ± 0.025 kbar liegt. Die Temperaturregung erfolgte über ein Autoklavthermoelement, das aus NiCr/Ni besteht. Nach Angaben der Hersteller beträgt die Temperaturungenauigkeit dieser Thermolemente $\pm 0.8\%$ der Temperatur in ° Celsius. Die Temperatur- und Druck-Kalibrierung wurden von Selke (2004) durchgeführt. Die Messungen wurden bei Drücken von 1, 2, 3 und 4 kbar und $T = 600$ °C durchgeführt. Für den H₂O-Einbau wurden 2 cm lange Goldrohre mit einem Aussendurchmesser von 5 mm und einer Wandstärke von 0.2 mm angefertigt. Zunächst wurden die Rohre mit Aceton gespült und anschließend ausgeglüht, um organische Reste zu entfernen, daraufhin an einer Seite zugeschweißt. Die so entstandene Goldkapsel wurde mit 150 mg fein gemahlenem Mg-Cordierit und 25 μ l doppelt destilliertem Wasser befüllt und anschließend verschlossen. Zur Dichtigkeitskontrolle wurden die Kapseln vor Beginn der Versuche für ca. drei Stunden bei 150 °C in einem Trockenschrank belassen, und anschließend auf Gewichtskonstanz geprüft, da Undichtigkeiten zu einem Gewichtsverlust durch austretendes Wasser führen müssen.

2.1.2 CO₂-Einbau

Der CO₂-Einbau erfolgte mit Hilfe einer Stempel-Zylinder-Apparatur. Für die Versuche zum CO₂-Einbau wurden Goldkapseln mit einer Durchmesser von 5mm und einer Wandstärke von 0.5 mm eingesetzt. Die Kapseln wurden mit ca. 150 mg fein gemörsertem Mg-Cordierit und 30 mg Silberoxalat gefüllt. Cordierit und Silberoxalat wurden von einer Goldscheibe getrennt. Die Kapsel wurde mittels der Kaltschweißmethode dicht verschlossen (Cemič et al., 1990). Die fertige Kapsel wurde unter dem Mikroskop auf ihre Dichtigkeit kontrolliert. Anschließend wurde die Kapsel in 3/4-Zoll-Hochdruck-Salz Zellen eingebaut. Diese setzen sich aus zylindrischen gepreßten Steinsalzteilen zusammen, in deren Mitte sich die Probekapsel befindet, die konzentrisch von einem Graphit Widerstandsofen umgeben ist. Zur Kontrolle der Temperatur wurde NiCr/Ni-Thermolement verwendet, das sich in einer Schutzhülse aus Keramik weniger

als 1 mm von der Probenkapsel entfernt. Der CO_2 -Einbau wurde bei verschiedenen Drücken ($P_{\text{CO}_2} = 6, 8, 10$ kbar und $T = 600$ °C) durchgeführt.

2.2 Probenbeschreibung

Insgesamt wurden 27 natürliche Cordierite von unterschiedlichem Chemismus, unterschiedlicher Genese und Herkunft in dieser Arbeit untersucht. In der folgenden Tabelle 2 sind die untersuchten Cordieritproben zusammengefasst.

Tabelle 2: Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten natürlichen Cordieritproben.

Probenbez.	Lokalität	Herkunft und Donator [D]
TA-2	Haddam, CT, USA	Pegmatit [TA]
88593	Haddam, Middelsex, USA	Pegmatit [HM]
2630	Haddam, CT, USA	Pegmatit [SI]
84264-1	Guilford, CT, USA	Pegmatit [SI]
C004	Soendeled, Norwegen	Pegmatit [KS]
G-a55a	Pamirs, Muzkol	Pegmatoid [ES]
TUB-1	Dolni Bory, Tschechien	Pegmatit [SH]
106886	Bjordammen, Telemark (Norwegen)	[HM]
TA-4	Arendal (Norwegen)	Granulit [TA]
CL-97-2	Manitoba (Canada)	Granulit [JKV]
VS-1	Chiaravalle Calabria (Italien)	Granulit [VS]
VS-2	Colombo (Sri Lanka)	Granulit [VS]
VS-3	Polia Calabria (Italien)	Granulit [VS]
42/IA	Kiranur (India)	Granulit [PR]
T393	Lhosy (Madagaskar)	Granulit [TR]
40-6	Mt. Ibity (Madagaskar)	Amphibolit [JKV]
25Geco mine	Manitouwadge (Kanada)	Amphibolit [TA]
TA-5	Orijärvi (Finnland)	Orthoamphibol-Gneiss [TA]
TA-1	White Well (Australien)	Phlogopit-Schiefer [TA]
126178F	Snyder Bay (Kanada)	unbekannt [Geiger]
C005	Sundsvall (Schweden)	Migmatit [KS]
WYO-2	Larami Range (USA)	metasomatischer Ursprung [JKV]
H06	El Joyazo vulkano (Spanien)	unbekannt [BC]
CTSiM	Tsihombe (Madagaskar)	Granulit [SH]
C006	Madagaskar	Granulit unbekannt [KS]
129875	Manik Ganga (Sri Lanka)	Granulit [HM]
7114	Sopparjok (Norwegen)	Cordierit-Granat-Gneiss [KS]
TA-6	Ivalo (Finnland)	unbekannt [TA]
TA-3	Tanzania	Edelstein [TA]
C2623	Tanzania	Edelstein [HM]
DA-1	Zimbabwe	Edelstein [DA]
CMikM	Mikon (Madagaskar)	Granulit [TR]

T. Armbruster [TA], Harvard Museum [HM], Smithsonian Institution [SI], Kie-
 ller Sammlung [KS], E. Sokol [ES], S. Hertig [SH], J.K. Vry [JKV], V. Schenk
 [VS], P. Raase [PR], B. Cesare [BSC], D. Ackerman [DA], [TR] T. Razaka-
 manana.

3 Phasencharakterisierung

3.1 Elektronenstrahl-Röntgenmikroanalyse

Die Elektronenstrahl-Mikrosondenanalysen (EPMA) an den synthetischen Cordieriten wurde mit einer Mikrosonde vom Typ JeolJXA 8900R durchgeführt. Die Elementverteilungsbilder für die Elemente Si, Al und Mg zeigen eine homogene Verteilung im synthetisierten Mg-Cordierit (Abbildung 5). Die Formelberechnung wurde auf der Basis von 18 Sauerstoffen d.h. (36 negativen Ladungen) durchgeführt. Als Formel für Mg-Cordierit-Glas werden $Mg_{1,99}Al_{3,94}Si_{5,09}O_{18}$, und für den synthetischen Mg-Cordierit $Mg_{1,99}Al_{3,94}Si_{5,09}O_{18}$, angegeben.

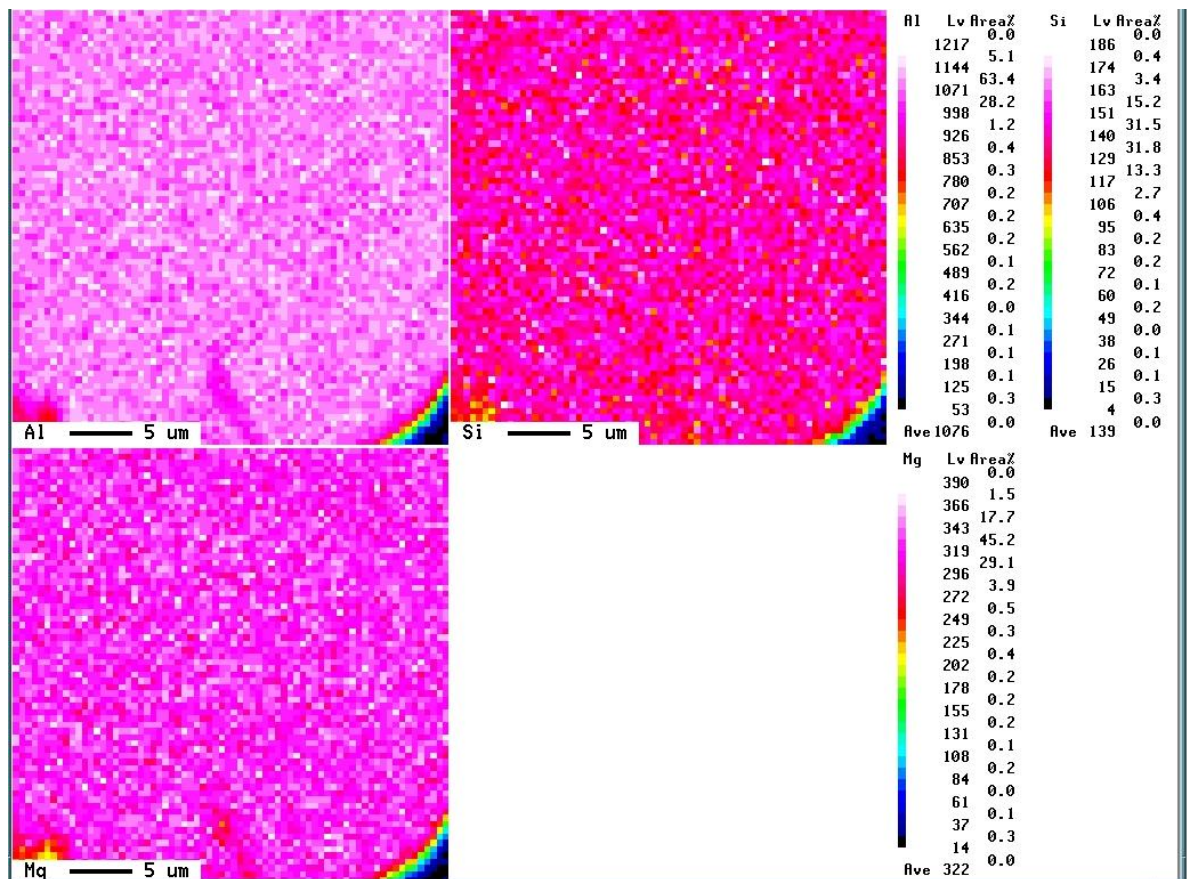


Abbildung 5: Al- Si- und Mg-Verteilungsbilder.

Folgende Mineralphasen wurden als Standards benutzt: Wollastonit $Ca_3[Si_3O_9]$ für Si, Korund Al_2O_3 für Al, Forsterit Mg_2SiO_4 für Mg.

Die chemischen Zusammensetzungen der untersuchten natürlichen Cordierite wurde freundlicherweise von C. Bertoldi zur Verfügung gestellt und befinden sich im Anhang dieser Arbeit. Aus den chemischen Analysen geht hervor, dass die untersuchten natürlichen Cordierite einen komplexen Chemismus aufweisen und von der idealen Zusammensetzung der 2:2:5-Darstellung abweichen. Deshalb ist es nicht angemessen, Cordierite mit der einfachen Summenformel $A_2Al_4Si_5O_{18}$ darzustellen. Stattdessen werden sie mit der allgemeinen Summenformel $^{Kanal} [Na, K, Li]_m^{IV} (Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Li)_2^{VI} (Al, Be, Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+})_4 Si_5 O_{18}^{Kanal} [H_2O, CO_2, Ar, He, \dots]$ zusammengefasst; $0 \leq m \leq 1$ (Schreyer, 1985; Geiger et al., 2000; Bertoldi et al., 2004).

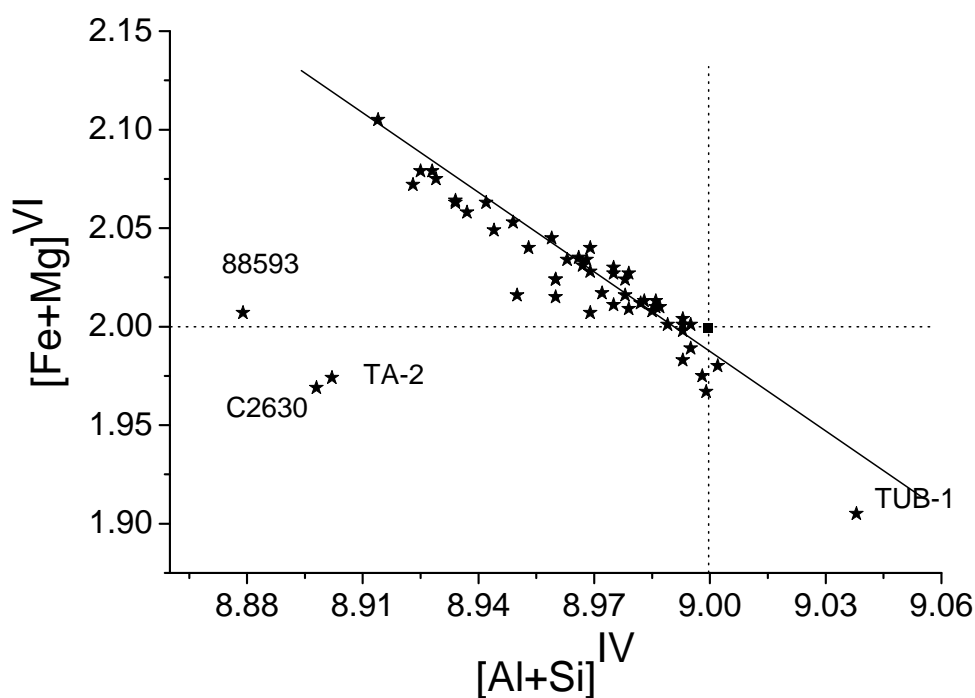


Abbildung 6: Korrelation zwischen der Zahl der zweiwertigen Kationen auf der Oktaederposition und der Zahl der drei- und vierwertigen Kationen auf der Tetraederposition. Die alkalireichen Cordieritproben aus Haddam (aus Pegmatiten) stellen eine Ausnahme vom allgemeinen Trend dar. Das rote Quadrat entspricht der idealen Cordieritzusammensetzung 2:2:5.

Die starke Variation der Zusammensetzung ist, wie bereits erwähnt, auf die Fähigkeit der Cordierite zurückzuführen, auf den Oktaeder- und Tetraederpositionen Substitutionen durchzuführen. Abbildung 6 zeigt, dass weitaus die

meisten der untersuchten Cordierite eine leichte Anreicherung der zweiwertigen Kationen gegenüber den drei- und vierwertigen Kationen aufweisen. So zeigt z.B. die Cordieritprobe TUB-1 ein Defizit auf den Oktaederplätzen und eine leichte Anreicherung an Kationen auf den Tetraederplätzen, was nach Černý et al. (1982) auf eine Substitution u.a. $^{[Kanal]}\text{Li} + ^{[VI]}\text{Li}$ für $^{[VI]}\text{Mg}$ zurückzuführen ist. Die chemischen Zusammensetzungen der drei Cordieritproben aus den Pegmatiten (2630, 88593 und TA-2; Abbildung 6) zeigen ein Al-Defizit, hohe Be-Gehalte und Alkalireichtum (Armbruster und Irouschek, 1983). Dies legt den Schluß nahe, dass in diesen Cordieriten im wesentlichen eine Substitution $^{[Kanal]}\text{Na} + ^{[IV]}\text{Be}$ für $^{[IV]}\text{Al}$ stattfindet. In Tabelle 2 sind mögliche gekoppelte Substitutionen aus der Literatur zusammengestellt.

Tabelle 3: Wesentliche Substitutionsmechanismen von natürlichen Cordieriten.

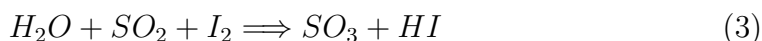
(1)	$^{Kanal}\text{Na}^+ + ^{IV}(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}) \Leftrightarrow ^{IV}\text{Al}^{3+}$	Schreyer (1965)
(2)	$^{Kanal}\text{Na}^+ + ^{IV}\text{Be}^{2+} \Leftrightarrow ^{IV}\text{Al}^{3+}$	Černý und Povondra (1966)
(3)	$^{Kanal}\text{Na}^+ + ^{IV}\text{Li}^+ \Leftrightarrow ^{IV}\text{Mg}^{2+}$	Schreyer (1985)
(4)	$^{Kanal}\text{Na}^+ + ^{IV}\text{Al}^{3+} \Leftrightarrow ^{IV}\text{Si}^{4+}$	Schreyer (1985)
(5)	$^{VI}\text{Li}^+ + ^{IV}\text{Si}^{4+} \Leftrightarrow ^{VI}\text{Mg}^{2+} + ^{IV}\text{Al}^{3+}$	Schreyer (1965)
(6)	$^{Kanal}\text{Na}^+ + ^{VI}\text{Fe}^{2+} \Leftrightarrow ^{IV}\text{Fe}^{3+}$	Geiger et al. (2000)
(7)	$(^{VI}\text{Mg}^{2+}, ^{VI}\text{Fe}^{2+}) + ^{IV}\text{Si}^{4+} \Leftrightarrow 2 ^{IV}\text{Al}^{3+}$	Schreyer (1985)

Gleichung (2) z.B. führt zum theoretischen Endglied $\text{NaMg}_2[\text{Al}_3\text{BeSi}_5\text{O}_{18}]$, d.h. einer Anreicherung von Si gegenüber Al.

3.2 Bestimmung des H_2O -Gehaltes von Cordierit

Die analytische Bestimmung des H_2O -Gehaltes von Cordierit erfolgte durch coulometrische Karl-Fischer-Titration. Die Karl-Fischer-Titration hat sich

als meistverwendete Methode zur Wassergehaltsbestimmung von Feststoffen durchgesetzt. Bei dieser Methode wird die Menge an thermisch freigesetztem Wasser durch die chemische Reaktion:



bestimmt. Die Reaktion ist spezifisch für H_2O . Das für die Reaktion benötigte I_2 wird elektrolytisch an der Anode erzeugt:



3.3 Bestimmung des CO_2 -Gehaltes von Cordierit

Die coulometrische CO_2 -Bestimmung der untersuchten natürliche Cordierite wurde im Mineralogischen Institut der Universität Hannover³ durchgeführt. Die Probe wird im Sauerstoffstrom auf 1200 °C erhitzt, wobei CO_2 aus den Cordieritkanälen ausgetrieben wird. Bei der coulometrischen Titration wird bei konstantem Strom im ersten Schritt der Titrant elektrochemisch erzeugt. Im zweiten Schritt reagiert der Titrant dann mit dem zu bestimmenden Stoff. Die Meßzelle enthält z.B. eine Bariumperchlorat-Lösung, die auf einen schwach basischen pH-Wert vorelektrolysiert ist. Wird CO_2 absorbiert, so nimmt die Alkalität der Lösung infolge der Ausfällung von Bariumcarbonat gemäß der Reaktion



ab. Die Änderung des pH-Werts wird dann elektrolytisch durch Erzeugung von OH^- -Ionen auf den ursprünglichen pH-Wert titriert:



Die dabei gemessene Elektrizitätsmenge (in Coulomb) ist proportional zum CO_2 -Gehalt.

³Labor von Herrn Dr. H. Behrens, dem an dieser Stelle gedankt sei.

3.4 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Phasenreinheit der synthetisierten Mg-Cordierite wurde röntgenographisch überprüft. Die Wellenlängen von Röntgenstrahlung besitzen etwa die gleiche Größenordnung wie die Netzebenenabstände eines Kristalls, und daher werden diese gebeugt. Werden kristalline Pulver von monochromatischen Röntgenstrahlen getroffen, so werden die Röntgenstrahlen an allen Netzebenen, für die die Braggsche Beziehung

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (7)$$

erfüllt ist, gebeugt. Hierbei wird n als Interferenzzahl ($n = 1, 2, 3, \dots$), λ als Wellenlänge, d_{hkl} als Netzebenenabstand und θ als Glanzwinkel bezeichnet. Das Röntgenbeugungsdiagramm ist für jede kristalline Substanz charakteristisch und kann daher für eine Identifizierung herangezogen werden. Die Identifizierung der verschiedenen Syntheseprodukte erfolgte durch den Vergleich mit den Diffraktogrammen bekannter Substanzen bzw. mit deren d -Werten. Die Pulverdiffraktogramme wurden mit einem D8-Diffraktometer der Firma Bruker aufgenommen.

3.4.1 Rietveld-Analyse

Um strukturelle und kristall-chemische Informationen mittels Röntgenanalyse aus Pulverdaten der synthetisierten Mg-Cordierite zu gewinnen, wird die Rietveld-Methode (Rietveld, 1969) herangezogen. Bei der Rietveldmethode werden „least squares Verfeinerungen“ solange durchgeführt, bis die bestmögliche Übereinstimmung zwischen einem gemessenen und einem - anhand von Strukturdaten sowie von globalen Parametern - berechneten Beugungsdiagramm erreicht ist. Dies geschieht im iterativen Prozeß durch Variation der Kristallstruktur- und Profilparameter.

Die beobachtete Intensität y_i^{beo} wird der berechneten Intensität y_i^{ber} am Meßpunkt i gegenübergestellt. Die Intensität y_i^{ber} für jeden Meßpunkt wird aus dem Strukturmodell durch Summation der Beiträge innerhalb eines bestimmten Bereiches benachbarter Reflexe und dem Untergrund nach folgender Gleichung ermittelt (Rietveld, 1969):

$$y_i^{ber} = s \sum |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) A + y_{bi}. \quad (8)$$

- s : Skalierungsfaktor
 K : repräsentiert die Millerschen Indizes hkl eines Bragg-Reflexes
 ϕ : Profilmfunktion
 F_K : Strukturfaktor des K -ten Bragg-Reflexes
 y_{bi} : Untergrundintensität an der i -ten Stelle im Diffraktogramm
 A : faßt die Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur zusammen

Die Abschätzung der Qualität einer Rietveldverfeinerung wird durch R -Werte angegeben (Young, 1995). Der theoretische minimale Wert R_{exp} wird als Erwartungswert bezeichnet:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum w_i (y_i^{beo})^2}}. \quad (9)$$

w_i und y_i^{beo} sind der Gewichtungsfaktor und die gemessene Intensität am i -ten Meßpunkt. N gibt die Anzahl der Meßpunkte im Diffraktogramm und P die Anzahl der verfeinerten Parameter an. Die Größe S_y , die im Verfeinerungsprozess minimiert wird, wird nachfolgend definiert als

$$S_y = \sum w_i (y_i^{ber} - y_i^{beo})^2. \quad (10)$$

Der Übereinstimmungsfaktor χ^2 „Goodness of fit“ (Pawley, 1980; Scott, 1983; Bézar und Lelann, 1991) ist wie folgt definiert:

$$\chi^2 = \sqrt{\frac{S_y}{N - P}} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}. \quad (11)$$

R_{wp} ist der gewichtete Profilübereinstimmungswert. Die Gitterparameter der verschiedenen synthetisierten H₂O- bzw. CO₂-führenden Mg-Cordierite wurden mittels des Programm „Fullprof“ von Rodriguez-Carvajal (1990) verfeinert. Als Ausgangswerte für die Verfeinerung dienten die experimentell bestimmten Gitterparameter von Armbruster (1985). Die Reflexform wurde mit einer Pseudo-Voigt-Funktion angepaßt. Der Untergrund wurde mit einem Polynom dritter Ordnung angepaßt; weiterhin wurden Reflexhalbwertsbreiten und der Lorentzanteil in der Pseudo-Voigt-Funktion verfeinert.

3.4.2 Standardabweichungen der verfeinerten Parameter

Als Indikator für die Präzision eines verfeinerten Parameters x_j wird die berechnete Standardabweichung σ_j angegeben (Young, 1995). Diese Standardabweichung ist der kleinste Fehler, der sich allein aus der Meßstatistik

ergibt. Zusätzliche Fehler im Modell, Profilparameter oder Instrumentellen werden durch die Multiplikation der errechneten Standardabweichung mit dem GOF-Index χ^2 (Pawley, 1980; Scott, 1983; Bézar und Lelann, 1991) multipliziert.

3.5 Ergebnisse

In Abbildung 7 ist beispielhaft ein angepaßtes Pulverdiffraktogramm des synthetischen H₂O-freien Mg-Cordierits (1 atm) dargestellt. Die Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen H₂O-führenden Mg-Cordierite befinden sich im Anhang dieser Arbeit.

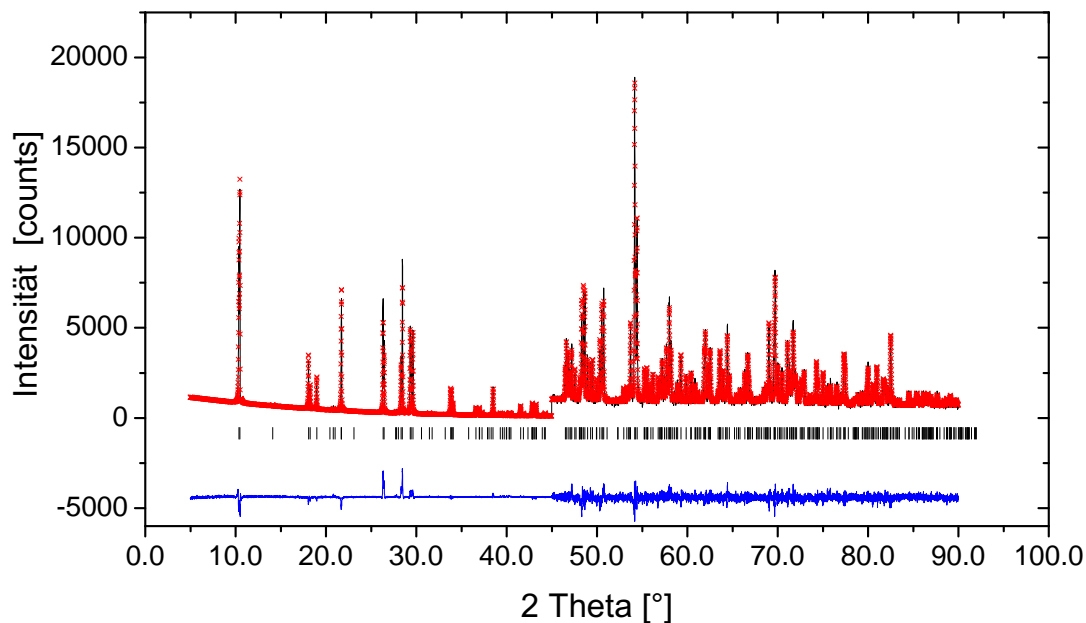


Abbildung 7: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung (Kreuz) gegen das gemessene Pulverdiffraktogramm (Linie) eines bei 1 atm synthetisierten H₂O-freien Mg-Cordierits. Unterhalb des Diffraktogramms sind die berechneten Reflexlagen und die Differenzkurve (blau) abgebildet. Ab $2\Theta = 45^\circ$ sind alle Intensitäten mit einem Faktor 10 multipliziert.

Die Ergebnisse der Rietfeld-Verfeinerung H₂O-führender Mg-Cordierite sind in Tab. 4 zusammengestellt. Es zeigt sich, dass die Gitterparameter nur geringe Änderungen mit steigendem H₂O-Gehalte erfahren haben.

Tabelle 4: Zusammenstellung der Gitterkonstanten und Elementarzellenvolumina der H₂O führenden Mg-Cordierite. Die Standardabweichungen in Klammern sind nach Bézar und Lelann (1991) berechnet.

Gitterparameter	1 bar	1 kbar	2 kbar	3 kbar	4 kbar	4 kbar trocken
$a \text{ \AA}$	17.0553(4)	17.0577(7)	17.0543(8)	17.0515(6)	17.0491(29)	17.0598(4)
$b \text{ \AA}$	9.7167(2)	9.7278(4)	9.7274(5)	9.7212(4)	9.7201(17)	9.7214(3)
$c \text{ \AA}$	9.3375(2)	9.3437(4)	9.3446(4)	9.3456(4)	9.3457(17)	9.3379(2)
$V \text{ \AA}^3$	1547.428(67)	1550.445(115)	1550.218(128)	1549.147(95)	1548.758(469)	1548.646(71)
$e_s \cdot 10^{-3}$	6.654	6.095	6.072	6.303	6.298	6.654
Δ	0.25	0.23	0.23	0.24	0.24	0.25
*Gew% H ₂ O	0	1.25	1.35	1.74	1.93	0

e_s : Die spontane Deformation (Winkler et al., 1991).

Δ : Verzerrungsindex (Miyashiro, 1957).

* H₂O-Gehalt wurde IR-spektroskopisch ermittelt.

Die Abweichung des Mg-Cordierits von der hexagonalen Symmetrie ist durch die spontane Deformation e_S (Winkler et al., 1991) wiedergegeben, die wie folgt definiert wird:

$$e_S = \frac{a - \sqrt{3}b}{a + \sqrt{3}b}. \quad (12)$$

Im Vergleich zum berechneten Wert von 0.0081 für Mg-Cordierit (Winkler et al., 1991) und dem experimentellen Wert von 0.0066 für natürlichen Mg-Cordierit (Gibbs, 1966) sind die hier synthetisierten Mg-Cordierite geordnet.

Die Änderung der Gitterparameter und des Volumens der Elementarzelle in Abhängigkeit vom H₂O-Gehalt ist in Abbildung 8 dargestellt.

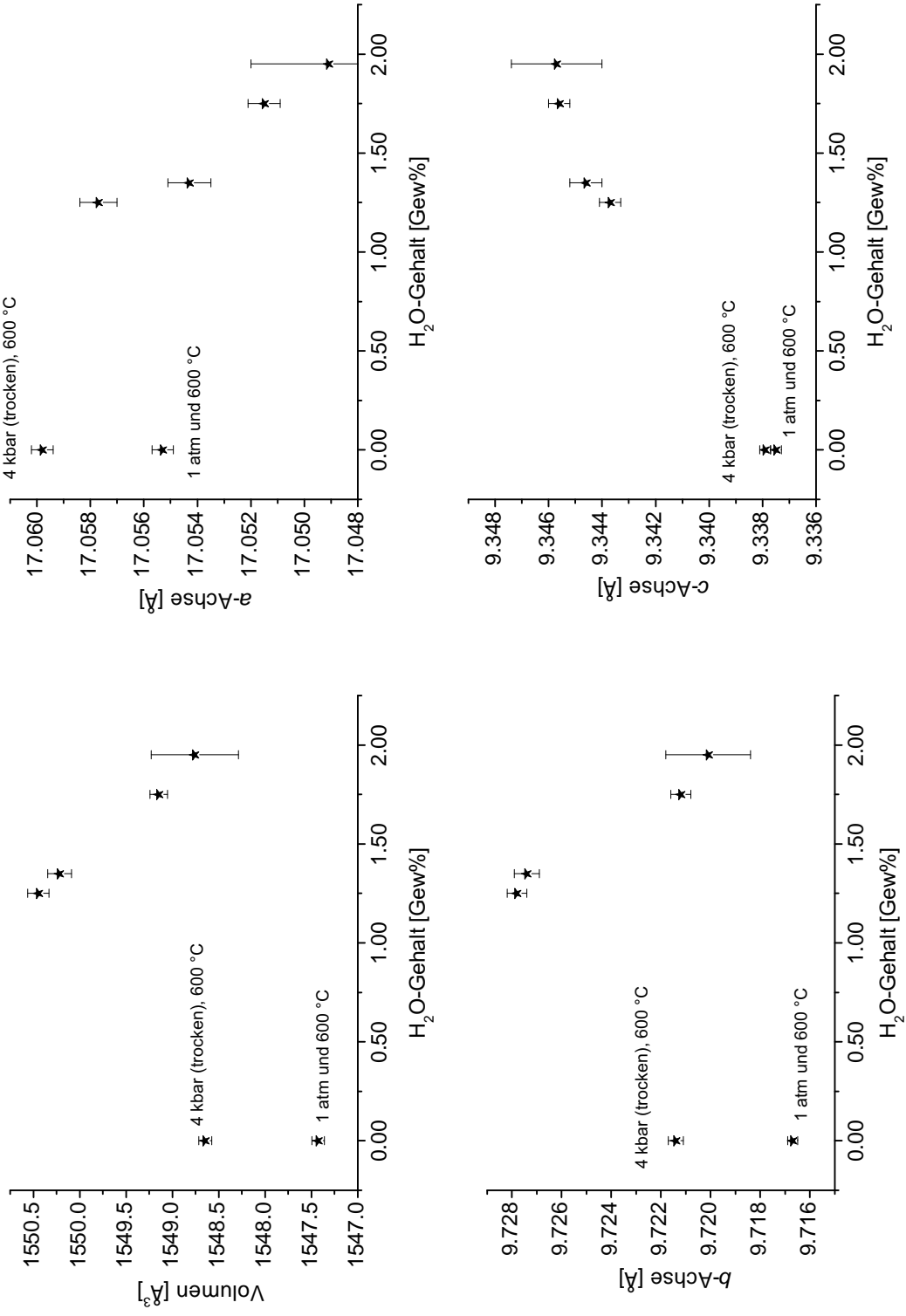


Abbildung 8: Variation der Gitterparameter (*a*, *b* und *c*) und des Volumens der Elementarzelle in Abhängigkeit vom H₂O-Gehalt. H₂O-Gehalte wurden IR-spektroskopisch bestimmt.

Die Differenzen der Gitterparameter und Molvolumina zwischen hydrierten Mg-Cordieriten und bei 1 bar bzw. bei 4 kbar synthetisiertem Mg-Cordierit sind nur sehr gering, sodass bezweifelt werden muß, ob die Differenzen nicht doch im Rahmen der Fehlergrenzen liegen. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde das Experiment bei $P_{H_2O} = 4$ kbar und $T = 600$ °C mit Mg-Cordierit ohne Wasser wiederholt. Da H_2O als Druckmedium benutzt wurde, wurde eine sehr geringe Menge von H_2O in Mg-Cordierit IR-spektroskopisch festgestellt. Deshalb wurde die Probe bei 1200 °C vollständig entwässert und erneut die Gitterparameter berechnet. Ein Vergleich der Elementarzellvolumina, sowie der Gitterparameter von wasserfreiem und hydriertem Mg-Cordierit ($T = 600$ °C) ergab nur eine geringe Abweichung (Tabelle 5). Aus der Tabelle 5 ist ersichtlich, dass eine gute Übereinstimmung der in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen mit den Literaturdaten vorliegt.

Tabelle 5: Gegenüberstellung der in dieser Arbeit ermittelten Molvolumina (J/bar) und den in der Literatur zitierten Werten.

	Molvolumen (J/bar)
Geiger und Voigtländer (2000)	23,316(7)
Mirwald (1981)	23,327(7)
Carey (1995)	23,336(5)
Le Breton und Schreyer (1993)	23,318(5)
diese Arbeit	23,297(6) (1 bar)
	23,315(7) (4 kbar-trocken)
	23,318(5) (4 kbar- H_2O)

Aufgrund der vielfältigen Korrekturvorschläge zur Berechnung der Standardabweichungen, die z.T. sehr große Ungenauigkeit ergeben, sind die Reaktionsvolumina durch den Einbau von H_2O nicht signifikant, d.h. zwischen hydriertem und wasserfreiem Cordierit liegt ein annähernd ideales Mischvolumenverhalten vor.

Der maximale Wassergehalt in Cordierit ist bis heute nicht zufriedenstellend geklärt. Mirwald et al. (1979) zeigten anhand experimenteller Untersuchungen zur H_2O -Einbau in Mg-Cordieriten, dass mehr als 1 mol H_2O pro Formeleinheit

eingebaut werden kann. Allerdings muß festgehalten werden, dass Mg-Cordierit bei den angegebenen Versuchsbedingungen von 11 kbar und $T = 500\text{ °C}$ nicht mehr thermodynamisch stabil ist. Da pro Formeleinheit nur ein Ring vorliegt, ist stark anzunehmen, dass jeweils ein H_2O -Molekül mit einem Radius von 1.4 Å im Hohlraum dieses Ringes Platz finden kann, dessen Innenradius leicht jenen des H_2O -Moleküls übersteigt (Schreyer und Yoder, 1964). Außerdem haben Röntgen-Einkristalluntersuchungen aber auch gezeigt, dass H_2O bisher nur auf einer kristallographischen Position $(0,0,1/4)$ im Kanal der Cordieritstruktur nachgewiesen wurde (Cohen et al., 1977). Abbildung 9 stellt die Variation des H_2O -Einbaus als Funktion der H_2O -Fugazität graphisch dar. Hieraus ist ersichtlich, dass sowohl in dieser Arbeit als auch in der Literatur (Armbruster und Bloss, 1982; Mirwald et al., 1979; Carey, 1995; Putnis, 1980b) maximal 1 mol H_2O pro FE eingebaut werden kann. Außerdem sind bis jetzt keine natürlichen Cordierite bekannt, welche mit Sicherheit mehr als 1 Molekül H_2O pro Formeleinheit führen (Schreyer, 1985). Der höchste gemessene H_2O -Gehalt von $0,743\text{ mol}$ pro Formeleinheit wurde an einem Cordierit aus Pegmatiten bestimmt (Černý et al., 1982).

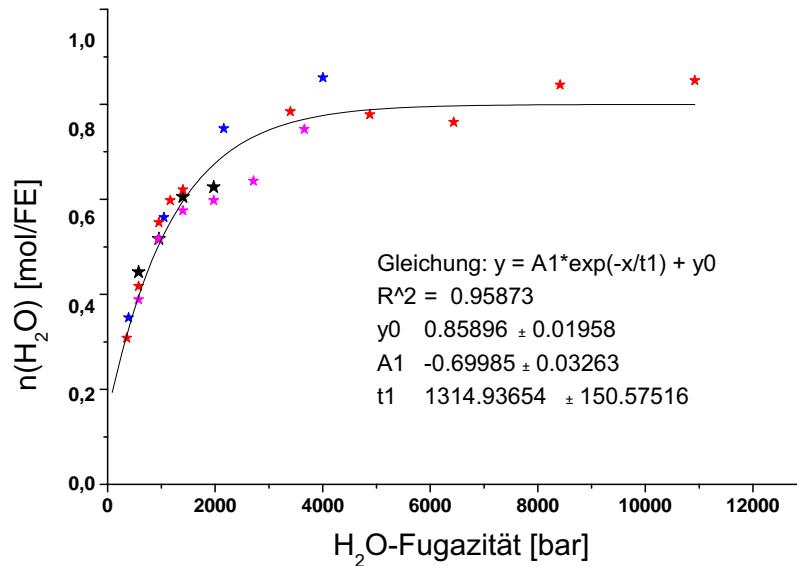


Abbildung 9: Abhängigkeit des Wassergehaltes synthetischen H_2O -haltigen Mg-Cordierits von der H_2O -Fugazität. Gezeigt sind eigene und Literaturdaten. Lila: Mirwald et al. (1979); Blau: Armbruster und Bloss (1982); Rot: Carey (1995); Schwarz: diese Arbeit.

4 Fourier-transformierte IR-Spektroskopie

Kristalline Festkörper, amorphe Substanzen, Flüssigkeiten und gasförmige Substanzen können mit Hilfe von IR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die Absorption von IR-Strahlung wird durch die Anregung von Gitterschwingungen (Phononen) in Festkörpern, aber auch durch die Anregung von Rotations- und Normalschwingungen in gasförmigen Molekülen bzw. in Flüssigkeiten wie z.B. CO₂ und H₂O hervorgerufen. Daher zeigen IR-Spektren von Festkörpern wohldefinierte Absorptionsmaxima, die Phononen zugeordnet werden können. Das aufgenommene Spektrum wird auch als „Fingerprint“ bezeichnet, da sich chemische, strukturelle, elektronische oder magnetische Änderungen in eben diesen Spektren auf charakteristische Weise manifestieren. Bei amorphen Stoffen kommt es zur Anregung von phononenähnlichen Schwingungen.

Die Bedeutung der Infrarot-Spektroskopie beruht auf dem hohen Informationsgehalt eines Spektrums. Beispielsweise ist es möglich, aus dem Spektrum wichtige Daten über den Aufbau von Festkörpern, aber auch von Molekülen abzuleiten. Auf den folgenden Seiten werden daher die wesentlichen Grundlagen der FT-IR-Spektroskopie dargestellt. Weitergehende Informationen zur Gerätetechnik und zu den theoretischen Grundlagen findet man in zahlreichen Lehrbüchern z.B. Günzler (1989); Salje und Bismayer (1997).

4.1 Grundlagen

Elektromagnetische Wellen sind Transversalwellen, die sich im Vakuum mit Lichtgeschwindigkeit ausbreiten. Sie setzen sich aus einem elektrischen und einem magnetischen Feld zusammen. Diese Felder schwingen gleichphasig im rechten Winkel aufeinander und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung (Abbildung 10). Die Gesamtheit der Wellenlängen elektromagnetischer Wellen bilden das elektromagnetische Spektrum. Dazu gehören u. a. Radiowellen, Mikrowellen, Infrarotstrahlung, sichtbares Licht, UV-Strahlung, Röntgen- und Gamma-Strahlung u.s.w (Abbildung 11). In der Literatur werden für die verschiedenen physikalischen Größen der elektromagnetischen Strahlung verschiedene Einheiten verwendet: die Wellenlänge λ [Å], die Wellenzahl ν [cm⁻¹], die Frequenz ω und die Quantenenergie ϵ . Abbildung 11 gibt einen Überblick über die verschiedenen Bereiche des elektromagnetischen Spektrums.

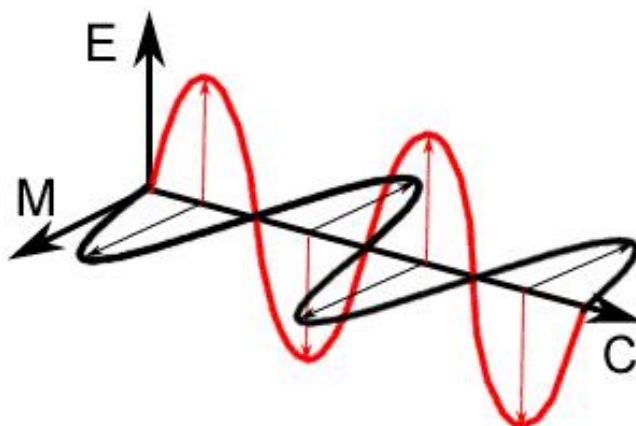


Abbildung 10: Linear polarisierte elektromagnetische Strahlung, die sich in die c -Richtung fortpflanzt. E bzw. M stellen das elektrische bzw. magnetische Feld dar.

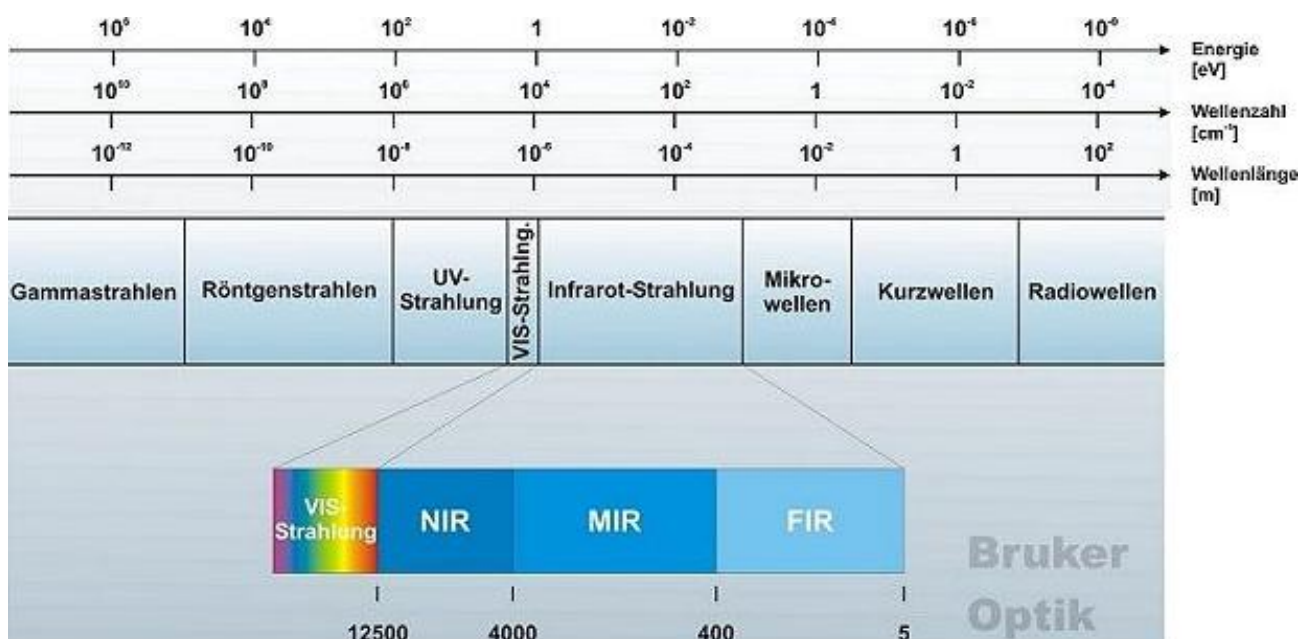


Abbildung 11: Die verschiedenen Bereiche des elektromagnetischen Spektrums.

Die elektromagnetische Wellen zeigen Reflexions-, Brechungs-, Beugungs- und Polarisationserscheinungen. Die Infrarot-Spektroskopie zählt zu den ältesten und am weitesten verbreiteten spektroskopischen Untersuchungsmethoden und wird im allgemeinen in die drei Bereiche gegliedert (Tab. 6): nahes- (NIR),

mittleres- (MIR) und fernes-Infrarot (FIR).

Tabelle 6: Die verschiedenen IR-Bereiche

	nahes IR	mittleres IR	fernes IR
Wellenzahl in cm^{-1}	12500 - 4000	4000 - 300	300 - 10
Strahlungsenergie in eV	1.55 - 0.124	0.124 - 0.031	0.031 - 0.0012
Wellenlänge in nm	10^{-1} - 10	10 - 40	40 - 1000

Um die durch Infrarotstrahlung angeregten Schwingungszustände im Festkörper bzw. im Molekül zu veranschaulichen, wird ein harmonischer Oszillator mit parabolischem Potential als physikalisches Modellsystem benutzt. Dieser Oszillator führt harmonische Schwingungen aus, die durch die Kreisfunktionen Sinus und Cosinus beschrieben werden können. Eine mathematische Beschreibung stellt das zweiatomige Molekül mit den Punktmassen m_1 und m_2 dar, die über eine elastische Feder miteinander verbunden sind (Abbildung 12).

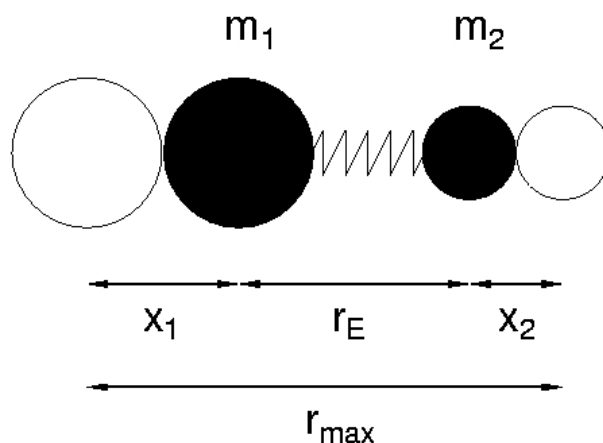


Abbildung 12: Schema eines zweiatomigen Moleküls als harmonischer Oszillator. m_1 und m_2 sind die Massen der beiden Atome, r_E ist der Gleichgewichtsabstand und x_i die Auslenkung aus der Ruhelage.

Wird ein Atom aus seiner Gleichgewichtslage um den Betrag Δr von seinem Gleichgewichtsabstand r_E entfernt, entsteht eine rücktreibende Kraft F .

Die rücktreibende Kraft ist proportional zur Auslenkung und kann durch das Hookesche Gesetz beschrieben werden:

$$F = -k * \Delta r. \quad (13)$$

Die Kraftkonstante k kann daher als Maß für die Stärke der Bindung zwischen den beiden Atomen angesehen werden. Die Schwingungsenergien eines Moleküls lassen sich in guter Näherung durch die Energie eines linearen harmonischen Oszillators beschreiben. Es gilt:

$$E_{vib} = h\nu_{osc}(n + \frac{1}{2}) \quad (14)$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

mit

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (15)$$

E_{vib}	Energie
k	Kraftkonstante
h	Planksches Wirkungsquantum
μ	reduzierte Masse [$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$]
ν_{osc}	Frequenz des Oszillators
n	Schwingungsquantenzahl

Diese Energien sind gequantelt, d.h. es existieren nur diskrete Energie- bzw. Schwingungszustände. Der Zusammenhang zwischen Schwingungsfrequenz ν_{osc} und Kraftkonstante k ist bezüglich der Interpretation des Infrarotspektrums eines Festkörpers von Nutzen. Die Frequenzen werden in Hertz $Hz = 1/s$ gemessen. Die Kreisfrequenz $\bar{\nu}$ hängt über $\bar{\nu} = 2\pi \cdot \nu$ mit der Frequenz ν zusammen. Üblicherweise wird jedoch statt der Frequenzen die Wellenzahl als Einheit angegeben:

$$\bar{\nu}_{osc} = \frac{\nu_{osc}}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad [cm^{-1}]. \quad (16)$$

Hierbei wird c als Vakuumlichtgeschwindigkeit ($3 \cdot 10^8$ km/sek) und λ als Wellenlänge bezeichnet. Das Auftreten von Obertönen (d.h. $\Delta\nu = +2, 3, \dots$) im

Infrarotspektrum zeigt, dass der harmonische Oszillator kein vollkommenes Modell für ein Molekül ist. Der Harmonische Oszillator versagt deshalb bei der Beschreibung hochenergetischer Schwingungen von Molekülen. Aufgrund der Auswahlregeln können zusätzliche Banden, die als Oberton-, Kombinations- und Differenzbanden bezeichnet werden, auftreten.

4.2 Michelson-Interferometer

Die wichtigste Komponente eines Fourier-Transform-IR-Spektrometers ist das Interferometer, wie es ursprünglich von Michelson Ende des 19. Jahrhunderts konzipiert wurde. Abbildung 13 zeigt eine schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers, das gegenüber der dispersiven Spektroskopie eine Reihe von Vorteilen aufweist:

- **Multiplex-Betrieb:** Alle Wellenlängen werden im Interferometer gleichzeitig gemessen, während sie im Monochromator nacheinander detektiert werden müssen. Hierdurch erreicht man gegenüber den dispersiven Spektrometern sehr viel kürzere Meßzeiten bei gleichem Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Das Rauschen kann wegen der kurzen Meßzeiten pro Scan durch Akkumulation vieler Interferogramme verringert werden.
- **Hohe Frequenzgenauigkeit (Connes-Vorteil):** Die Wellenzahlstabilität von Spektren, die über ein Interferometer erhalten werden, ist höher als die der dispersiven Spektrometer. Dies liegt daran, dass die Frequenzskala von FT-Geräten an einen He-Ne-Laser geknüpft ist, der eine interne Referenz für jedes Interferogramm liefert.
- **Hoher Durchsatz (Lichtleitwert-Vorteil):** In FT-IR-Spektrometern werden an Stelle der Spaltöffnung kreisförmige Aperturblenden eingesetzt. Dies hat den Vorteil, dass wegen der größeren durchstrahlten Fläche ein sehr viel höherer Strahlungsdurchsatz ermöglicht wird, was zu einem deutlich höheren Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Spektrum führen kann.

Die wesentlichen Bausteine eines Interferometers sind ein fester und ein beweglicher Spiegel und der Strahlteiler (Beamsplitter). Dieser spaltet die einfallende Lichtwelle in Teilwellen auf, die räumlich getrennt über verschiedene Wege geführt werden. Die eine Teilwelle gelangt zum festen Spiegel, die andere zum

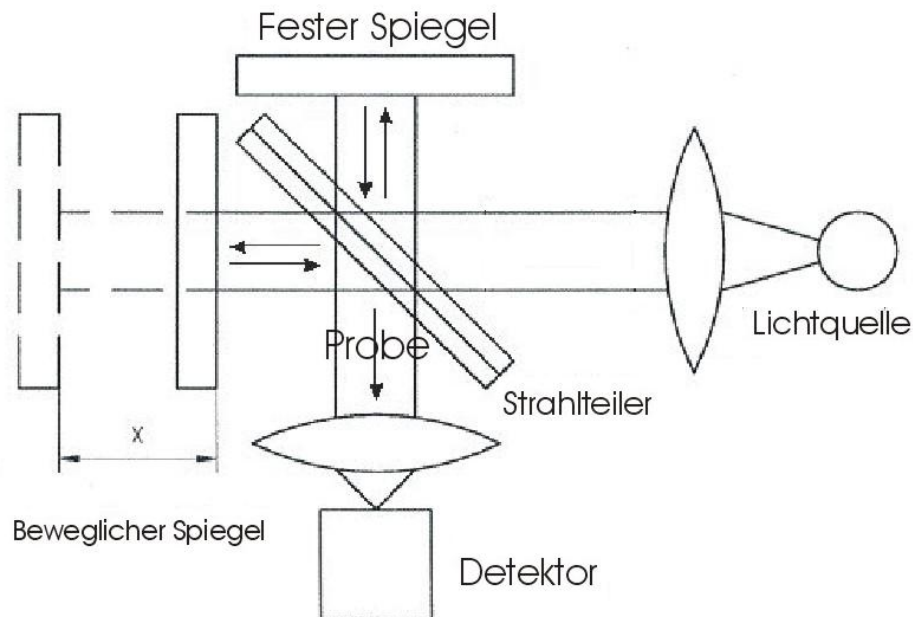


Abbildung 13: Schematische Darstellung eines Michelson-Interferometers.

beweglichen Spiegel. Die beiden Teilstrahlen werden am jeweiligen Spiegel reflektiert und interferieren dann am Strahlteiler. Von dort fällt ein resultierender Teilstrahl zurück auf die Quelle. Die andere Hälfte verläßt das Interferometer in Richtung Probenraum, wird dort auf die Probe fokussiert und trifft schließlich auf den Detektor. Im Detektor entsteht ein Interferenzbild, dessen Intensität $I(x)$ von der jeweiligen Stellung des beweglichen Spiegels abhängt.

Am Strahlteiler kommt es zur Interferenz beider Strahlen. Durch die Auslenkung des beweglichen Spiegels um eine Weglänge x aus der Position $x = 0$, bei der die beiden Spiegel den gleichen Abstand zum Strahlteiler haben, entsteht zwischen den beiden Teilstrahlen ein Gangunterschied von $\delta = 2 * x$. Am Detektor wird die Intensität der Strahlung in Abhängigkeit des Gangunterschieds δ gemessen. Für eine monochromatische Strahlungsquelle, wie z.B. einen Laser, erhält man ein cosinusförmiges Signal. Bei Vorliegen einer polychromatischen Strahlungsquelle setzt sich das Signal durch Überlagerung der Kosinus-Funktionen aller vorhandenen Wellenlängen im Spektrum zusammen. Da am Nullpunkt für alle Wellenlängen der Kosinus gleich eins ist, liegt an dieser Position ein ausgeprägtes Maximum vor. In Richtung höherer Gangunterschiede flachen die Amplituden infolge destruktiver Interferenz rasch ab. Für

ein „ideales“ Interferogramm $I(\delta)$ gilt:

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\tilde{\nu}) \cos 2\pi\tilde{\nu}\delta d\tilde{\nu}. \quad (17)$$

In dieser Gleichung ist $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ die Wellenzahl der verwendeten Strahlung und $B(\tilde{\nu})$ die Intensität der emittierten Strahlung bei dieser Wellenzahl. Nach der Fourier-Transformation erhält man eine Darstellung der Intensität in Abhängigkeit von der Frequenz $I(\delta)$, die als FT-IR-Spektrum bezeichnet wird:

$$B(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} I(\delta) \cos 2\pi\tilde{\nu}\delta d\delta. \quad (18)$$

Die Gleichungen 17 und 18 sind ineinander umwandelbar, und werden als Fourier-transformiertes Paar bezeichnet. Im ersten Teil wird die Veränderung der Energiedichte als Funktion des Wegunterschieds δ beschrieben. Der zweite Teil zeigt die Veränderung der Intensität als Funktion der Wellenzahl.

4.3 Experimentelles

Zur Gewinnung des IR-Spektrums eines Festkörpers werden KBr-Presslinge hergestellt. Die KBr-Preßtechnik bleibt eine der gebräuchlichsten und einfachsten Methoden zur Präparation pulverförmiger Substanzen für die IR-Spektroskopie. Außerdem ist KBr in einem Spektralbereich von 6500 cm^{-1} bis 350 cm^{-1} durchlässig und eignet sich gut für spektroskopische Fragestellungen. Da Kaliumbromid hygroskopisch ist, kommt es immer zu einer Trübung des Presslings. Dies führt zu störenden Absorptionseffekten bei 3450 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} , die Adsorptionwasser zugeordnet sind. Die KBr-Preßtechnik wurde erfolgreich bei quantitativen Bestimmungen eingesetzt und wird durch zahlreiche, in der Literatur publizierte Analyseverfahren, in denen diese Technik eingesetzt wird, dokumentiert. Beispiele sind die quantitative Bestimmungen des H_2O - bzw. des CO_2 -Gehaltes in Festkörpern und Gläsern, der H_2O -/ CO_2 -Gehalte in Cordieriten (Vry et al., 1990) und des CO_2 -Gehaltes in Gläsern (Fine und Stolper, 1985; Behrens et al., 2004).

4.3.1 Probenpräparation

Für die Herstellung eines Presslings mit 13 mm Durchmesser wurden 1 mg Cordierit und 200 mg Kaliumbromid (Merck, Artikel-Nr. 102.907) eingewogen. Die Phasenreinheit der Cordieritproben wurde unter dem Mikroskop kontrolliert. Es wurden nur Körner ausgesucht, die phasenrein sind, d.h. die „Edelsteinqualität“ besitzen. Für die IR-Pulverspektroskopie müssen die Kristallpartikel im allgemeinen klein gegenüber der zu messenden Wellenlänge sein. Größere Kristalle geben sich im Spektrum durch den unerwünschten sogenannten „Christiansen-Effekt“ zu erkennen, der wegen Lichtstreuverlusten die Absorption bei hohen Wellenzahlen rasch ansteigen läßt und die Bandform auf der langwelligen Seite verzerrt. Solche Artefakte im Spektrum können zu Fehlinterpretationen führen. Zur Vermeidung dieses Effektes wird die Menge der Probe zunächst eingewogen, dann sehr fein im Achatmörser gemahlen. Anschließend werden 200 mg KBr beigemischt und homogenisiert. Die mit KBr vermischte Cordierit-Probe wird anschließend in ein evakuierbares Presswerkzeug gegeben und mit einer hydraulischen Presse bei laufender Vakuumpumpe und einem Druck von 1 GPa zu einem tablettenförmigen Pressling gepresst. Nach 10 min wird der fertige Tablette entnommen. Die Dicke des Pressling beträgt etwa 0,058 cm. Die Salzkristallite bestehen aus einem ionischen Festkörperverbund, der im Infrarot nicht absorbiert, also transparent ist. Unter hohem Druck wird Kaliumbromid zähflüssig und zu einer homogenen, amorphen und durchlässigen Tablette verpreßt. Um das durch KBr aufgenommene adsorbierte Wasser zu verringern, wurden die fertigen Preßlinge bei laufender Vakuumpumpe in Exsikkator bei 150 °C für ca. 24 Stunden aufgeheizt. Den Vorteil dieser Prozedur zeigt Abbildung 14. Das beim Mörsern und/oder Tablettenpressen adsorbierte Wasser macht sich in Form von Absorptionseffekten zwischen 2900 und 3500 cm^{-1} bemerkbar (blaues Spektrum). Durch die Temperaturbehandlung werden diese Effekte verringert und so kommt es zu einer Verbesserung der Spektren-Qualität (schwarzes Spektrum).

4.3.2 IR-Pulverspektren-Aufnahme

Die Messungen im Rahmen dieses Versuchs wurden mit einem FT-IR-Spektrometer (Modell IFS 66v von Bruker) durchgeführt. Die Hauptkomponenten sind eine GLOBAR als IR-Quelle und ein Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektor (MCT). Die Steuerung der Messung und die Fouriertransformation der

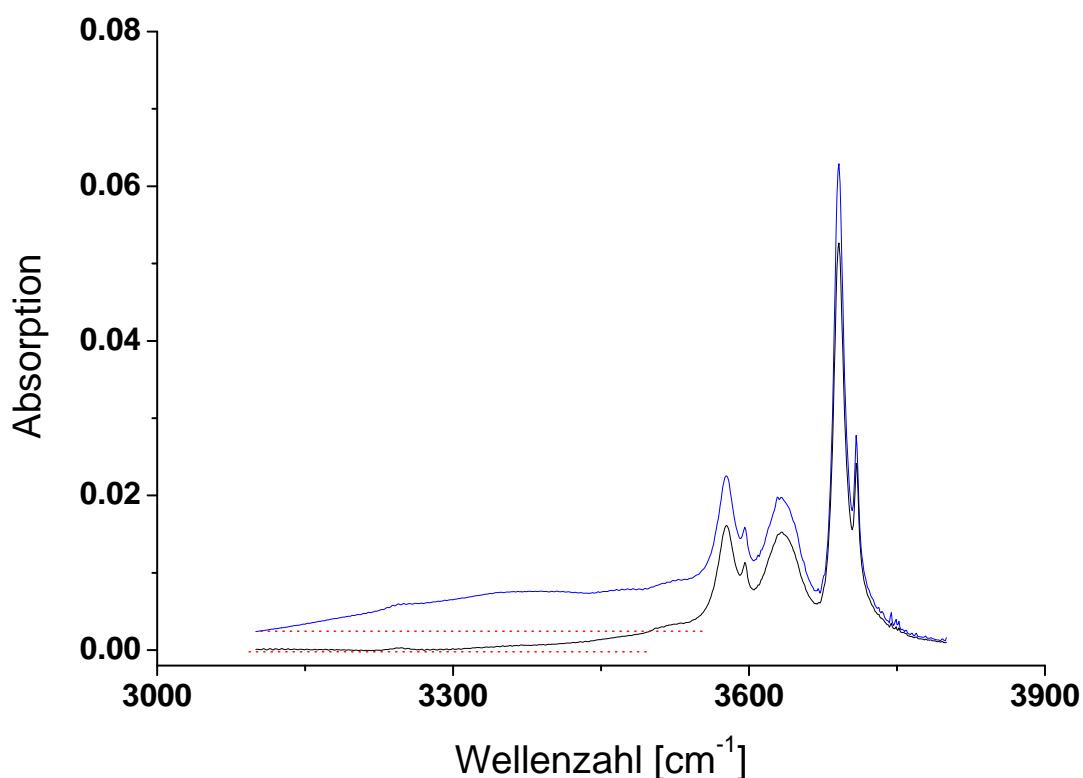


Abbildung 14: IR-Pulverspektren im H₂O-Schwingungsbereich eines natürlichen Cordierits. blaues Teilspektrum: direkt nach der Anfertigung der KBr-Presslinge. Schwarzes Teilspektrum: nach einer Temperaturbehandlung des KBr-Presslings unter Vakuum.

erhaltenen Interferogramme wird durch die Software OPUS gewährleistet. Das Spektrometer wurde stets evakuiert (auf ca. 5 mbar), so dass atmosphärisches CO₂ und H₂O die Auswertungen der Spektren nicht beeinflussen. Als Referenz wurden reine KBr-Presslinge verwendet. Alle Messungen wurden im mittleren Infrarot-Bereich (5000-350 cm⁻¹) durchgeführt.

4.3.3 FT-IR-Spektren-Betrachtung

Es ist angebracht, in diesem Abschnitt einige ausführliche Betrachtungen über das Verhalten von H₂O- bzw. CO₂-Molekülen in der Gasphase anzustellen, um zu einem besseren Verständnis der Schwingungsformen von H₂O und CO₂ in Cordieriten zu kommen. Folgende Überlegungen müssen in die Betrachtungen einbezogen werden:

Tabelle 7: FT-IR-Meßbedingungen.

Optikparameter	
Strahlungsquelle	Globar(MIR)
Detektor	DTGS (MIR)
Strahlteiler	KBr
Spiegelgeschwindigkeit	0.32 cm/s
Apertur Durchmesser	12 mm
Aquisitionparameter	
Akquisitionsmode	einseitig, schneller Rücklauf
Auflösung	2 cm ⁻¹
Anzahl Scans pro Spektrum	512
FT-Parameter	
Apodisationsfunktion	Vier-Punkt (Trapezfunktion)
Phasenkorrektur	Mertz
Zero-Filling-Faktor	2

- Die Anzahl der Grundsvingungen und ihre Symmetrie.
- Die Möglichkeit, dass Oberton- und Kombinationsbanden auftreten.
- Der Einfluß der Rotationsbewegung auf die Spektren.

Jedes Atom kann Bewegungen in allen drei Raumrichtungen durchführen. Ein System von N Massenpunkten hat $3N$ Freiheitsgrade. Von diesen $3N$ Freiheitsgraden beschreiben drei die Translationsbewegungen des Moleküls, drei weitere Freiheitsgrade beschreiben die Rotation um den Schwerpunkt des Moleküls, und drei werden als interne Schwingungen bezeichnet. Im allgemeinen hat ein N -atomiges, nicht lineares Molekül $3N-6$ interne Schwingungen, während bei linearen Molekülen die Zahl der internen Schwingungen $3N-5$ beträgt. Für das polare H_2O -Molekül gibt es drei interne Schwingungsformen, die auch als Normalschwingungsmodi bezeichnet werden. Im allgemeinen werden diese drei Normalschwingungen des H_2O -Moleküls (Abbildung 15) als symmetrische ($\nu_1=3652 \text{ cm}^{-1}$), asymmetrische ($\nu_3=3756 \text{ cm}^{-1}$) und Deformationsschwingun-

gen ($\nu_2=1595\text{ cm}^{-1}$) bezeichnet. Alle diese Grundschwingungen sind IR-aktiv, da diese Schwingungen mit einer Veränderung der schon bestehenden Dipolmoments verknüpft sind.

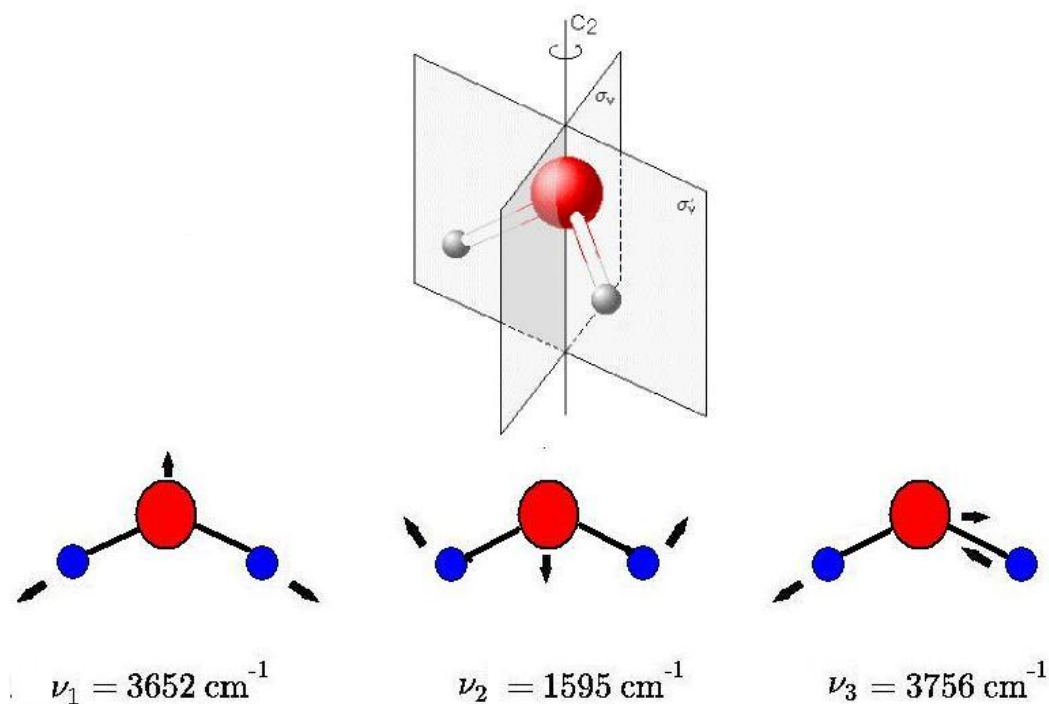


Abbildung 15: Die Normalschwingung des freien H_2O -Moleküls. C_2 und σ_V sind die Symmetrieelemente des H_2O -Moleküls.

Das lineare dreiatomige CO_2 -Molekül, dessen Normalschwingungen in Abbildung 16 dargestellt sind, besitzt ein Inversionszentrum. Darum besteht Alternativverbot, d.h., dass IR-aktive Schwingungen nicht Raman-aktiv sind und umgekehrt. So ist die symmetrische Streckschwingung ($\nu_1=1388\text{ cm}^{-1}$) nur Raman-aktiv, während die asymmetrische Streckschwingung ($\nu_3 = 2349\text{ cm}^{-1}$) nur IR-aktiv ist. Die IR-aktive Deformationsschwingung ist zweifach entartet (ν_2 und $\nu_4 = 667\text{ cm}^{-1}$), d.h. zu einem einzigen Energiewert gibt es zwei Wellenfunktionen, welche zwei identische Bewegungen in aufeinander senkrechten Ebenen beschreiben.

Abbildung 17 zeigt das IR-Spektrum der Luft zwischen 0 und 6000 cm^{-1} . Daraus ist deutlich zu erkennen, dass die Absorptionsbanden in den Bereichen $300\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, $1300\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ und $3350\text{--}3950\text{ cm}^{-1}$ auf das in der Atmosphäre

enthaltene H₂O zurückzuführen sind. Die Absorptionsbanden im Bereich 2300-2400 cm⁻¹ und bei 670 cm⁻¹ werden den CO₂-Schwingungsformen von atmosphärischem CO₂ zugeordnet (Osberg und Hornig, 1952).

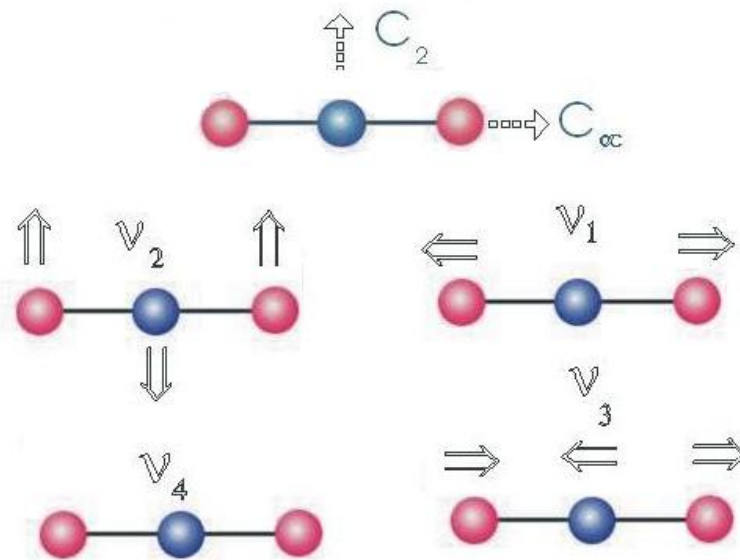


Abbildung 16: Die vier Normalschwingungen des freien CO₂-Moleküls und dessen Symmetrieelementen (C₂ und C_∞ sind zwei Drehachsen). ν₁ (1388 cm⁻¹) und ν₃ (2349 cm⁻¹) sind die symmetrische bzw. asymmetrische Streckschwingung. ν₂ und ν₄ sind zwei identische Bewegungen in aufeinander senkrechten Ebenen (entartet) und treten bei 667 cm⁻¹ auf.

Die H₂O-Absorptionslinie besteht aus einer großen Anzahl eng gepackter Komponenten, deshalb werden diese auch als Bandenspektren bezeichnet. Die Abstände zwischen den Komponenten liegen in der Größenordnung von ca. 1 cm⁻¹, was auf einen gleichzeitig mit dem Schwingungsübergang erfolgenden Rotationsübergang zurückzuführen ist (P. W. Aktins, 1985). So wird die Rotation des Moleküls bei der Schwingung beschleunigt oder abgebremst. Bei einem Schwingungsübergang von $\nu \rightarrow \nu + 1$ ändert sich die Rotationsquantenzahl J um ± 1 . Die Absorptionslinien zerfallen dann in verschiedene Zweige. Es resultiert ein R-Zweig, für den $\Delta J = 1$, und ein P-Zweig, für den $\Delta J = -1$ gilt. Die Rotationsfeinstruktur des CO₂-Moleküls ist nicht aufgelöst, sondern wird durch die charakteristische Kontur wiedergegeben.

Aufgrund der Auswahlregel erhält man zusätzlich Kombinations- und Differenzbanden. Die Kombinationsbanden ergeben sich einfach aus der Addition

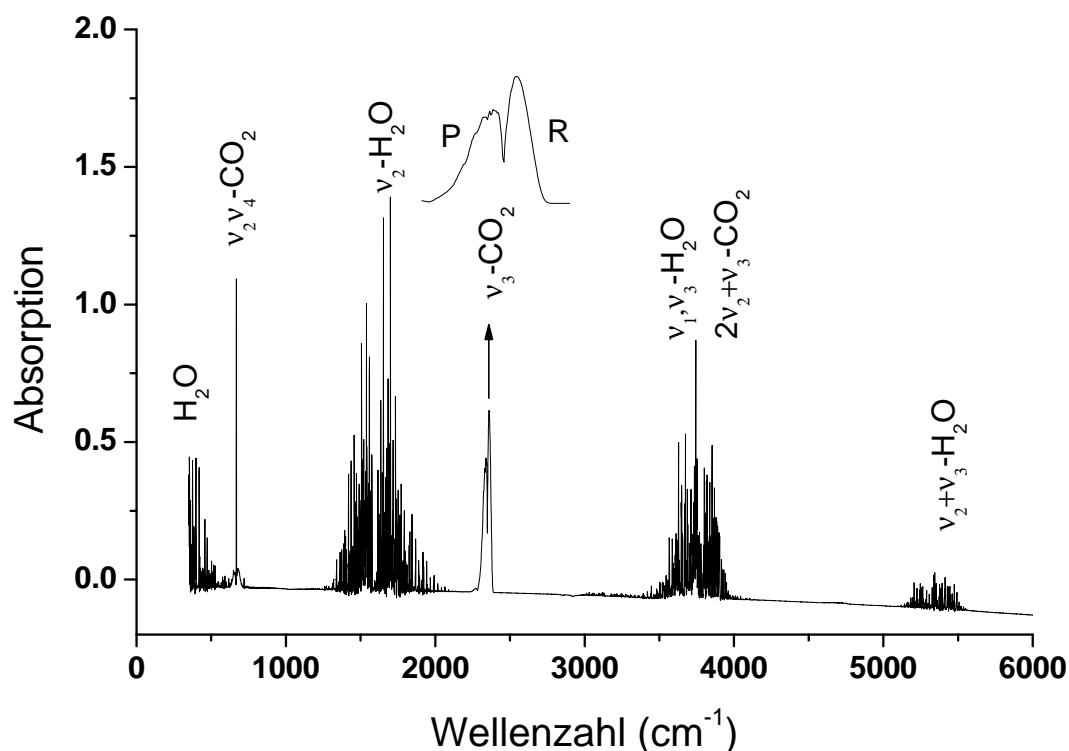


Abbildung 17: Absorptionsspektrum der Luft im Wellenzahlbereich 0-6000 cm^{-1} . Aufgenommen mit einem IFS 66v Spektrometer der Firma Bruker.

zweier oder mehrerer Grundschwingungen. Im Falle von H_2O setzt sich diese Kombinationsbande aus den symmetrischen Streckschwingungen und den Deformationsschwingungen ($\nu_2 + \nu_1$) zusammen. Abbildung 17 zeigt bei 5350 cm^{-1} eine solche Kombinationsbande, deren Intensität deutlich schwächer ist als die Intensitäten der Grundschwingungen. Im Falle von CO_2 setzt sich die Kombinationsbande aus $2\nu_2 + \nu_3$ oder $\nu_1 + \nu_3$ zusammen und tritt bei 3715 cm^{-1} auf. Diese Absorptionsbanden fallen mit der asymmetrischen Streckschwingung des freien H_2O -Moleküls zusammen.

4.4 Qualitative Analyse

Die in dieser Arbeit untersuchten natürlichen und synthetischen Cordierite können unterschiedliche Gehalte an H_2O und CO_2 aufweisen. In diesem Abschnitt wird eine qualitative Beschreibung von FT-IR-Pulverspektren natürlicher und synthetischer Cordierite gegeben.

Im allgemeinen treten im Bereich $1500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ die Grundschwingungen der in den Cordieritkanälen befindlichen Volatile (H_2O und CO_2) auf. Die Schwingungsformen der H_2O Moleküle im Cordieritkanal liegen zwischen $3500\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ und 1600 cm^{-1} , jene von CO_2 im Bereich $2300\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$. Die Absorptionsbanden der kohlenstoffhaltigen Derivate (CH_4 , CH_3 , CH_2, \dots) treten bei Wellenzahlen zwischen $2800\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ auf (Abbildung 18).

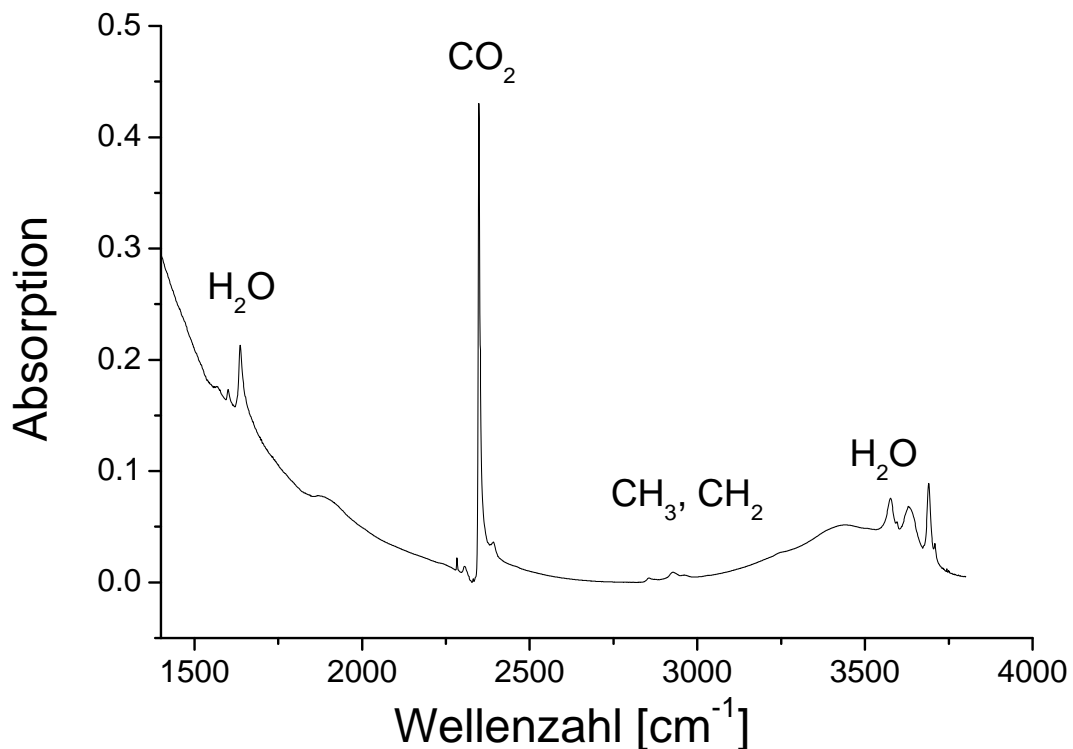


Abbildung 18: IR-Pulverspektrum eines natürlichen Cordierits im Bereich zwischen 1400 und 4000 cm^{-1} (Verhältnis $\text{KBr:Probe} = 200:1$).

4.4.1 H₂O-Bandenzuordnung in Cordieriten

Nach bisheriger Kenntnis kann ein H₂O-Molekül in zwei verschiedenen diskreten Kristallorientierungen vorliegen. In Cordieriten kann sich der H-H-Vektor des H₂O-Moleküls parallel zur kristallographischen *c*-Achse orientieren. Diese Orientierung entspricht dem „Typ 1“ H₂O in der Einleitung von Goldman et al. (1977) bzw. „Klasse 1“ nach Kolesov und Geiger (2000). Alkalihaltige Cordierite können einen zweiten Typ H₂O führen. Dieser Typ ist an Alkalikationen gebunden und die Orientierung des H-H-Vektors des H₂O-Moleküls ist senkrecht zur *c*-Achse. Diese Orientierung entspricht dem „Typ 2“ H₂O in der Einleitung von Goldman et al. (1977) bzw. „Klasse 2“ nach Kolesov und Geiger (2000). Abbildung 19 zeigt einen Ausschnitt des FT-IR-Pulverspektrums eines natürlichen und eines synthetischen Cordierits im Vergleich. Synthetische alkalifreie Mg-Cordierite besitzen keine Alkaliionen, und deswegen keine H₂O-Moleküle der Klasse 2.

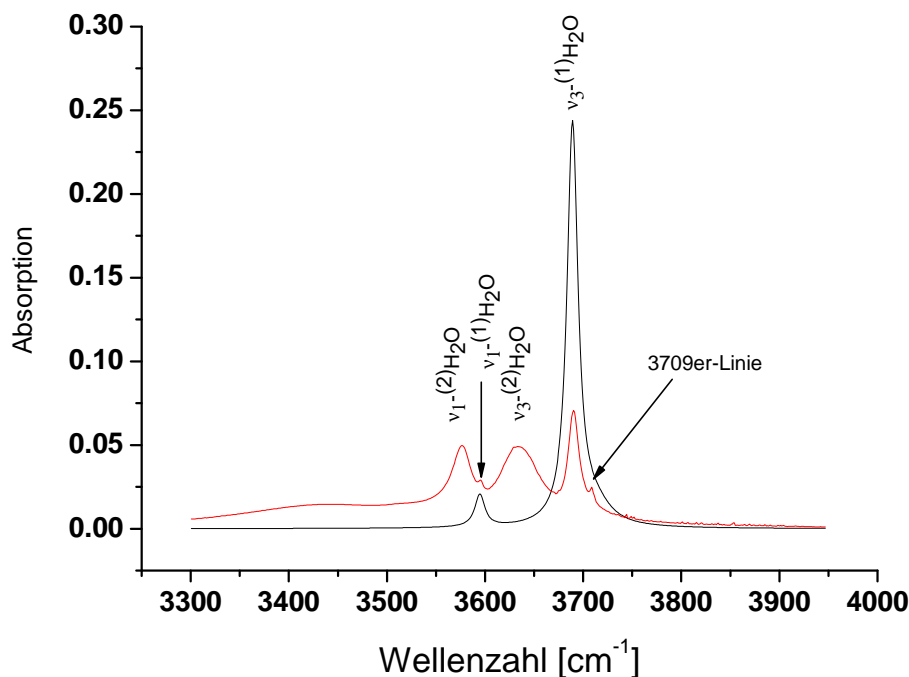


Abbildung 19: FT-IR Pulverspektren natürlicher (C004, Soendeled, Norwegen: Rot) und synthetischer Cordierit (Schwarz) im H₂O-Schwingungsbereich (Einwaage für einen KBr-Pressling: 200 mg; Probe: 1 mg). Die Zahl in der Klammer gibt die H₂O-Klasse an.

H₂O-Moleküle der Klasse 1 (im folgenden nur als ⁽¹⁾H₂O bezeichnet) führen im Cordieritkanal asymmetrische Streckschwingungen aus ($\nu_3 = 3691 \text{ cm}^{-1}$), deren Intensität deutlich stärker ist als die Intensitäten der symmetrischen Streckschwingung ($\nu_1=3595 \text{ cm}^{-1}$) ist. H₂O-Moleküle der Klasse 2 (⁽²⁾H₂O) führen sowohl asymmetrische ($\nu_3 = 3634 \text{ cm}^{-1}$) als auch symmetrische ($\nu_1 = 3576 \text{ cm}^{-1}$) Streckschwingungen aus und zwar ungefähr mit gleicher Amplitude.

Raman Untersuchungen von Kolesov und Geiger (2000) haben gezeigt, dass die ν_1 -Absorptionsbande von ⁽²⁾H₂O beim Abkühlen auf 5 K in zwei Absorptionsbanden aufspaltet. Kolesov und Geiger (2000) kamen zu dem Schluß, dass es möglicherweise je nach Alkali-H₂O-Verhältnis zwei verschiedene Typen von ⁽²⁾H₂O in dieser Klasse gibt. Typ 1 mit einem 1:1-Verhältnis, dessen Absorptionsbande bei 3629 cm^{-1} liegt, und Typ 2 mit einem Na⁺:H₂O-Molekül Verhältnis von 1:2, dessen Absorptionsbande bei 3639 cm^{-1} zu beobachten ist.

Die Deformationsschwingung des ⁽¹⁾H₂O-Moleküls macht sich ganz schwach bei 1602 cm^{-1} bemerkbar. ⁽²⁾H₂O zeigt dagegen zwei Absorptionsbanden bei 1626 und 1637 cm^{-1} , deren Intensitäten vom ⁽²⁾H₂O-Gehalt und vom Gehalt der Alkalikationen abhängen (Abbildung 20). Das Vorhandensein von zwei Deformationsbanden legt den Schluß nahe, dass es sich tatsächlich um zwei verschiedene Typen von ⁽²⁾H₂O handelt. Außerdem zeigen die Linienbreiten der ν_3 -Absorptionsbande des ⁽¹⁾H₂O-Moleküls der untersuchten Cordieritproben geringe Halbwertsbreiten. Der Wert liegt bei natürlichen Cordieriten um $9\text{-}12 \text{ cm}^{-1}$ und bei synthetischem Mg-Cordierit um 14 cm^{-1} . Dagegen zeigen natürliche Cordierite für ν_3 von ⁽²⁾H₂O eine größere Halbwertsbreite ($35\text{-}50 \text{ cm}^{-1}$). Die in dieser Arbeit angestellten Beobachtungen unterstützen den experimentellen Befund von Kolesov und Geiger (2000), dass zwei verschiedene Typen von ⁽²⁾H₂O vorhanden sind.

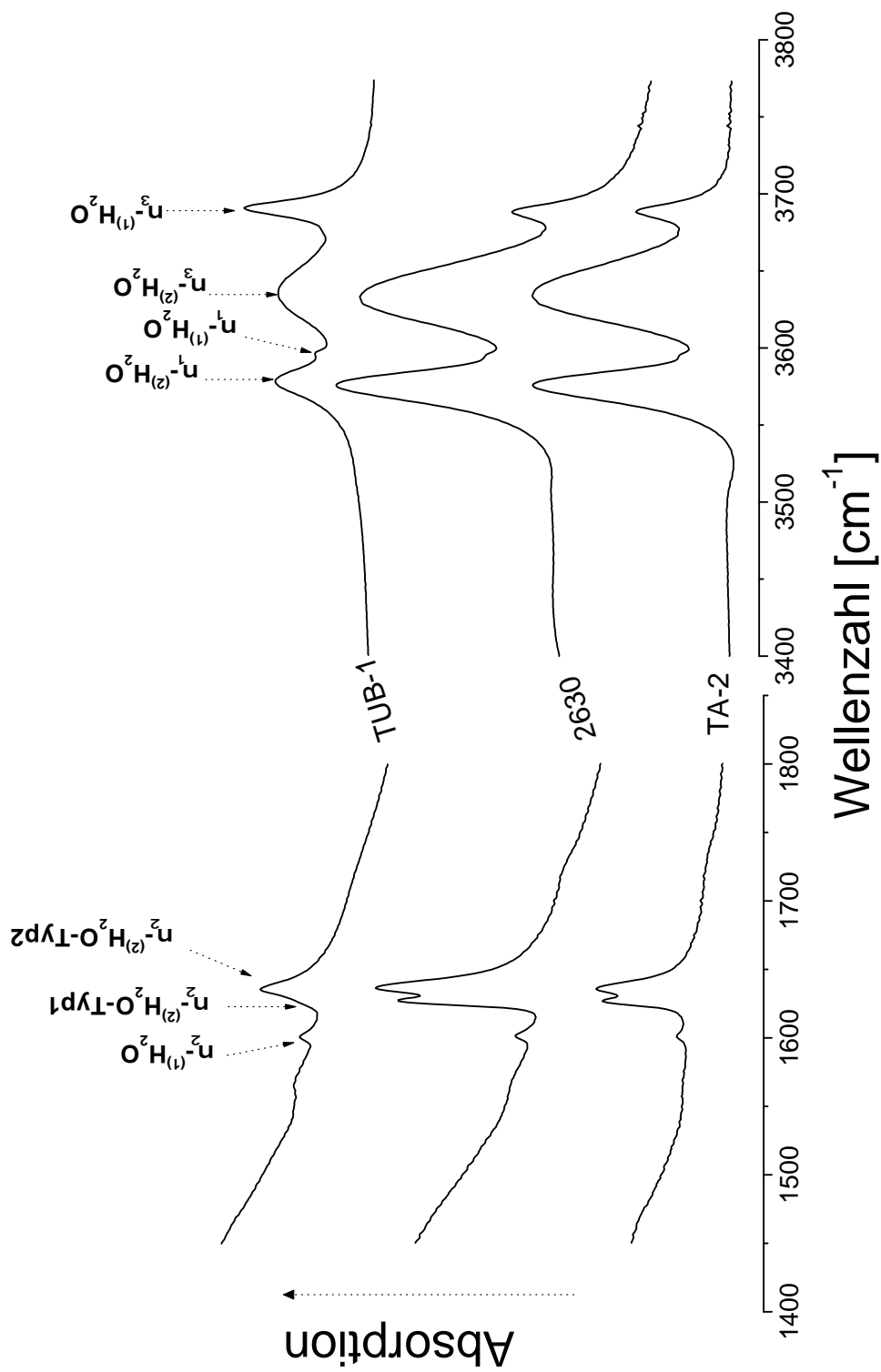


Abbildung 20: Die H_2O -Deformationsschwingungen alkalireicher Cordierite aus Pegmatiten (Probenbez.: TUB-1, 88593, 2630 und TA-2) und die dazugehörigen symmetrischen bzw. asymmetrischen Streckschwingungen.

4.4.2 CO₂-Bandenzuordnung in Cordieriten

In natürlichen Cordieriten treten neben H₂O-Molekülen auch CO₂-Moleküle auf. Farrell und Newnham (1967) konnten an den IR-Spektren von Cordierit-Einkristallen zeigen, dass der O-C-O Vektor der CO₂-Moleküle senkrecht zur kristallographischen *c*-Achse liegt (CO₂-Typ A) oder parallel zur kristallographischen *c*-Achse (CO₂-Typ C) ausgerichtet sein kann. Diese Befunde werden sowohl von Aines und Rossman (1984) als auch von Armbruster und Bloss (1982) bestätigt. Werding und Mirwald (1982) sowie Le Breton (1989) beschreiben fünf verschiedene CO₂-Absorptionsbanden in FT-IR-Pulverspektren (2250-2500 cm⁻¹) von natürlichen Cordieriten und von CO₂-führenden synthetischen Mg-Cordieriten. In Abbildung 21 sind die fünf Absorptionsbanden bei 2390, 2353, 2348, 2307 und 2283 cm⁻¹ dargestellt.

Die starke Absorptionsbande bei 2348 cm⁻¹ in den Pulverspektren (Abbildung 21) wird nach Armbruster und Bloss (1982), Werding und Mirwald (1982), Aines und Rossman (1984) den asymmetrischen Streckschwingungen des CO₂-Moleküls zugeordnet, deren O-C-O-Vektor parallel zur kristallographischen *a*-Achse ausgerichtet ist.

Die Absorptionsbande bei 2353 cm⁻¹ wird von Werding und Mirwald (1982) und von Le Breton (1989) der asymmetrischen Streckschwingung des CO₂-Moleküls zugerechnet, dessen O-C-O-Vektor parallel zur kristallographischen *c*-Achse ausgerichtet ist. Während bei den untersuchten natürlichen Cordieriten in dieser Arbeit die Intensität der 2348er-Absorptionsbande die Intensität der 2353er-Absorptionsbande stets übertrifft, zeigen synthetische CO₂-haltige Mg-Cordierite eine Variation des 2353/2348-Verhältnisses mit dem Druck und damit mit dem CO₂-Gehalt (Abbildung 21). Dieses Verhalten der Absorptionsbanden des CO₂-Moleküls in den synthetischen Mg-Cordieriten-Pulverspektren wurde ebenso von Le Breton (1989) beobachtet. Nach Werding und Mirwald (1982) und Le Breton (1989) entspricht das Verhältnis der Absorptionsbanden bei den Wellenzahlen 2353 und 2348 cm⁻¹ dem Verhältnis von A-Typ zu C-Typ in Cordierit. Die von Armbruster und Bloss (1982) an einem natürlichen Cordierit aus White Well (TA-1) ermittelten Ergebnisse widersprechen den oben angeführten Befunden, zumal an einem entwässerten und anschließend bei 7 kbar und 600 °C mit CO₂ gesättigtem Cordierit nachgewiesen werden konnte,

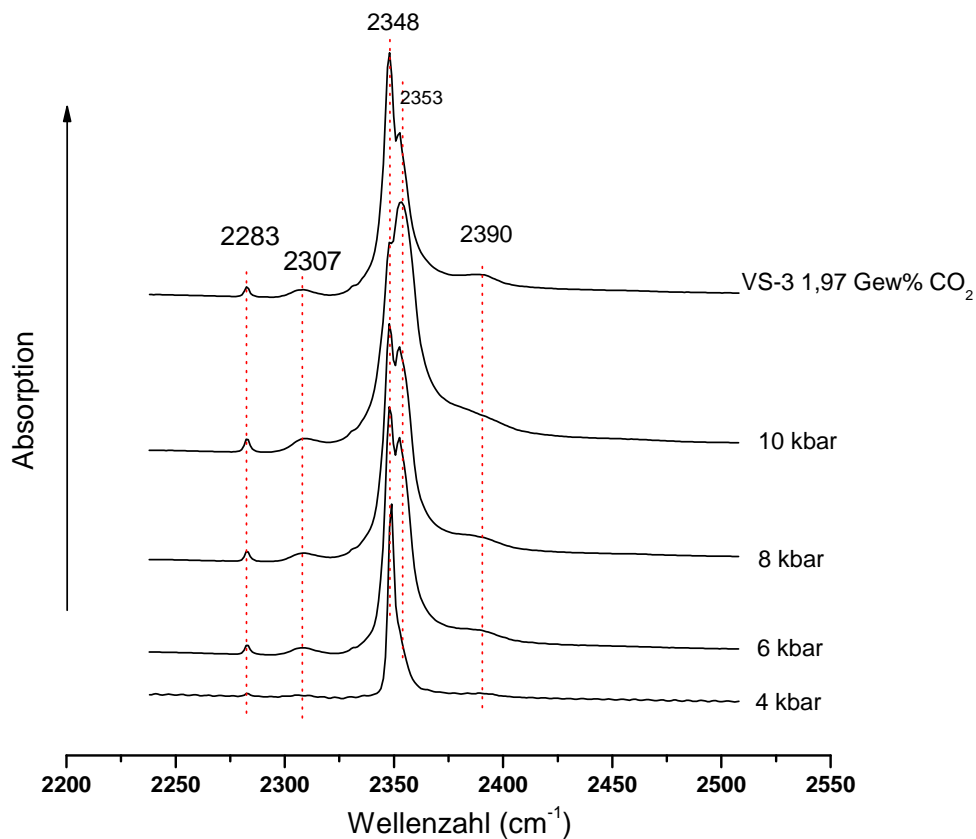


Abbildung 21: Absorptionsbanden des CO₂-Moleküls im IR-Pulverspektren (2200-2550 cm⁻¹) eines natürlichen Cordierits (VS-3) und von synthetischen Mg-Cordieriten, die bei verschiedenen CO₂-Drücken hergestellt wurden.

dass der O-C-O Vektor ausschließlich parallel zur kristallographischen *a*-Achse ausgerichtet ist. Außerdem deuten die experimentellen Untersuchungen von Aines und Rossman (1984) darauf hin, dass bei Anlegen einer Temperatur von 750 °C an einem natürlichen Cordierit-Einkristall an der rechten Seite der 2348er Absorptionsbande eine deutlich erkennbare Schulter auftritt, und es zu einer 50 %-igen Zunahme der integrierten Intensitäten kommt. Dieser Vorgang ist reversibel. Aines und Rossman (1984) kamen zu dem Schluß, dass es sich nicht um eine neue Absorptionsbande handelt, da dieser Effekt nur in derselben Polarisationsrichtung vorkommt. Bei einer Erhöhung der Temperatur wird die Drehschwingungen des CO₂-Moleküls erhöht.

Die Absorptionsbanden bei den Wellenzahlen von 2307 cm^{-1} und 2390 cm^{-1} können möglicherweise als Kombination von Streckerschwingungen und Rotation angesehen werden (Aines und Rossman, 1984).

Die Absorptionslinie bei 2283 cm^{-1} wird in dieser Arbeit der asymmetrischen Streckerschwingung des $^{13}\text{CO}_2$ -Moleküls (mit dem Kohlenstoffisotop ^{13}C) zugeordnet, da freie $^{13}\text{CO}_2$ -Moleküle eine Absorptionslinie bei 2284 cm^{-1} (Osberg und Hornig, 1952) aufweisen. Die Intensität der 2283 cm^{-1} Absorptionsbande nimmt mit zunehmendem CO_2 -Gehalt zu.

Für die Bestimmung der Lage der Deformationsschwingungsform des CO_2 -Moleküls im Cordierit wurden Spektren von unbehandelten volatilhaltigen Cordieriten mit solchen nach einer Temperaturbehandlung von 1300° (KFT) verglichen. Abbildung 22 zeigt eine graphische Darstellung der Spektren einer natürlichen CO_2 -reichen Cordieritprobe (VS-3) und von CO_2 -haltigen Mg-Cordieriten, die bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ und 1 atm bzw. 10 kbar synthetisiert wurden. Die Intensität der Deformationsschwingung ist deutlich kleiner als jene der asymmetrischen Streckerschwingung. Es wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass bei 4 kbar nur ungefähr $0,5\text{ Gew}\%$ CO_2 (vgl. H_2O : ca. $1,97\text{ Gew}\%$) eingebaut werden kann. Dieser Unterschied ist auf die unterschiedliche Größe der eingebauten Moleküle zurückzuführen. Mit zunehmendem CO_2 -Gehalt nimmt die Intensität der Deformationsschwingung zu. Die Absorptionslinie bei 647 cm^{-1} wird in dieser Arbeit der Deformationsschwingung des CO_2 -Moleküls zugeordnet und liegt um 20 cm^{-1} niedriger als jene des freien CO_2 -Moleküls.

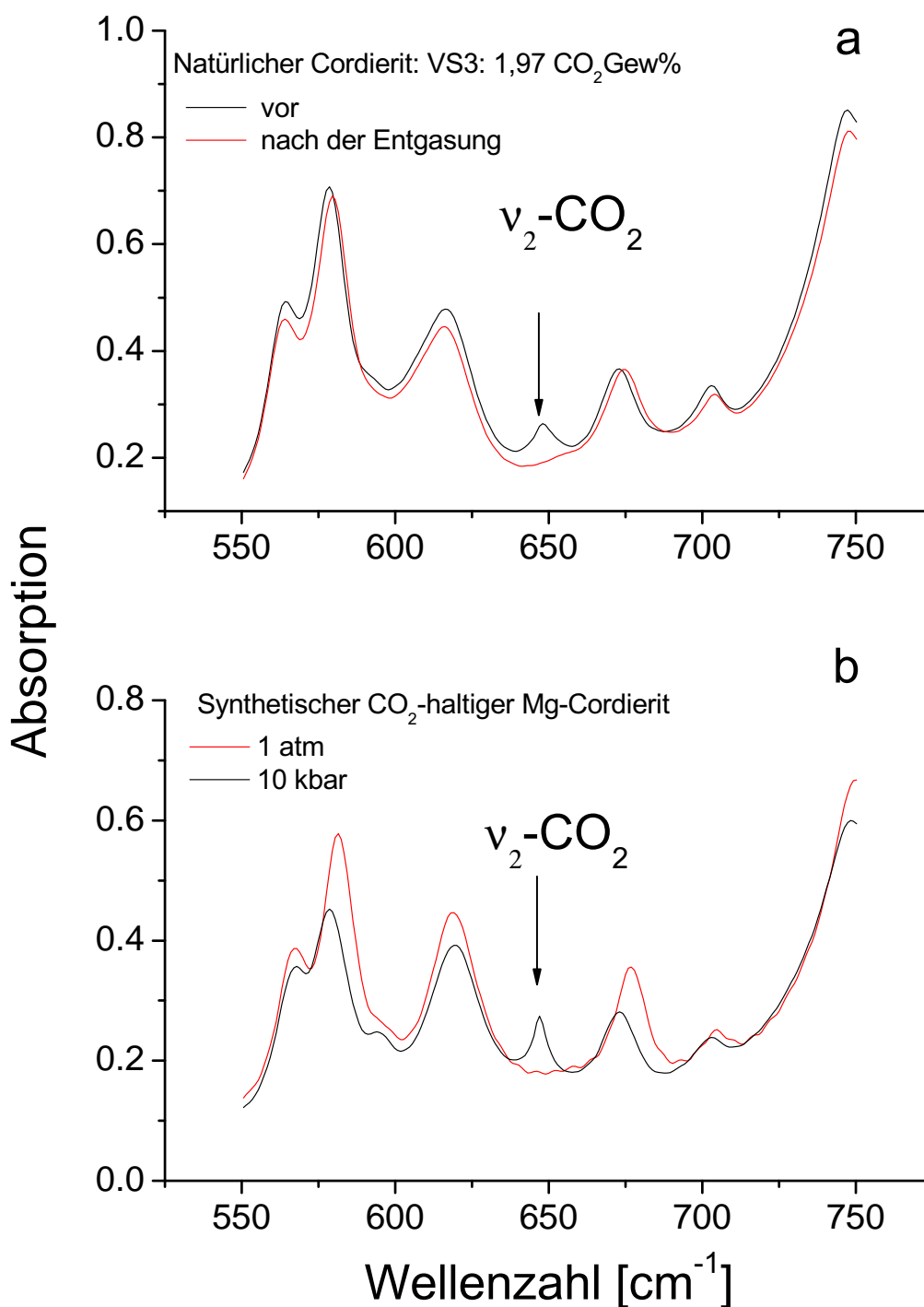


Abbildung 22: Die Deformationsschwingung des CO₂-Moleküls tritt in das unbehandelte Cordierit IR-Pulverspektrum (schwarze Linie) auf, aber nicht in das Pulverspektrum (rote Linie), das nach der vollständigen Entgasung bei einer Temperatur von 1300 °C angefertigt wurde (a). Diese Absorptionsbande tritt ebenfalls bei CO₂-führende Mg-Cordierit auf, welches bei 10 Kbar und 600 °C synthetisiert wurde verglichen mit dem IR-Pulverspektrum, das bei 1 atm synthetisiert wurde (b).

Die Absorptionsbande bei der Wellenzahl von 3709 cm^{-1} wurde von Aines und Rossman (1984) als OH-Schwingung und später von Kolesov und Geiger (2000) als freies molekulares H_2O identifiziert, dessen H-H-Vektor senkrecht zur kristallographischen c -Achse liegt. Einen direkten Vergleich der IR-Pulverspektren von CO_2 -reichen mit CO_2 -armen natürlichen Cordieriten zeigt Abbildung 23. Daraus ist zu entnehmen, dass die Intensität der Absorptionsbande bei 3709 cm^{-1} (VS-3 in Abb. 23) gut mit der Intensität der CO_2 -Absorptionsbande korreliert. Die Absorptionsbande bei 3709 cm^{-1} ist auch

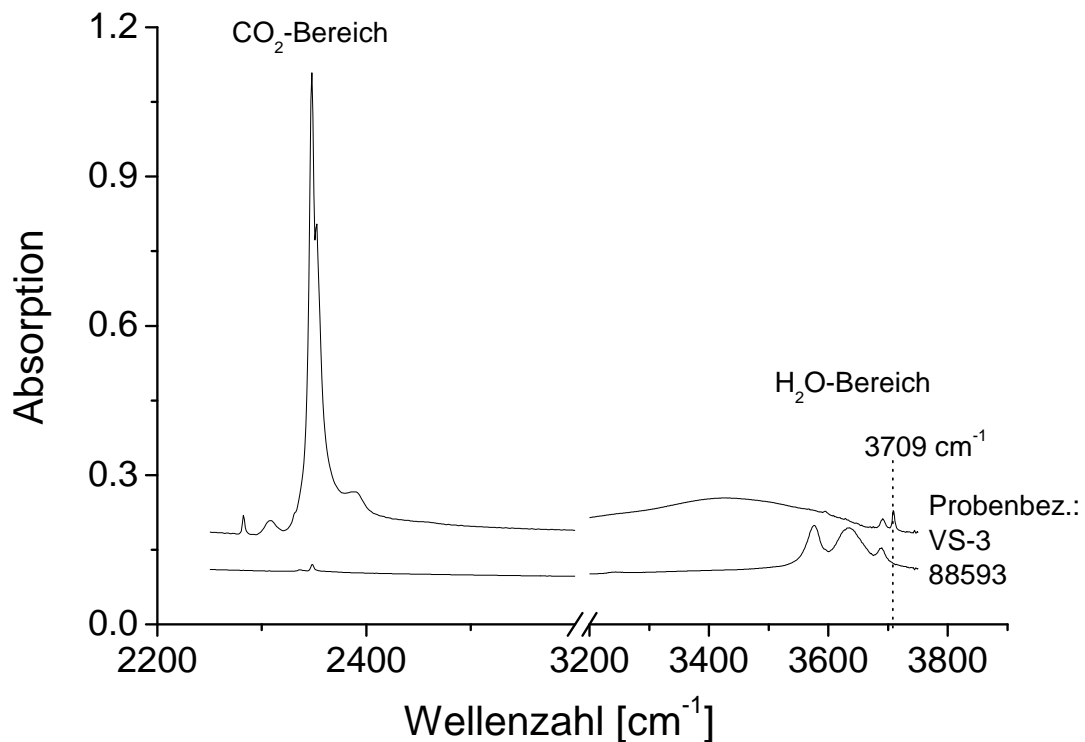


Abbildung 23: Vergleich zwischen der Intensität der asymmetrischen Streck-schwingung des CO_2 -Moleküls bei 2348 cm^{-1} und der Intensität der 3709 cm^{-1} -Absorptionsbande für die Proben 88593 und VS-3.

bei Spektren von CO_2 -führenden und H_2O -freien synthetischen Mg-Cordieriten wiederzufinden. Bei CO_2 -Gas tritt bei 3716 cm^{-1} eine Kombinationsbande auf, die sich aus $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_3$ zusammensetzt (Osberg und Hornig, 1952). Deshalb wird in dieser Arbeit die 3709 cm^{-1} -Absorptionsbande der $(\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_3)$ - CO_2 Kombinationsbande zugeordnet. Sie liegt also nur 7 cm^{-1} niedriger als jene des freien CO_2 -Moleküls.

4.4.3 Andere Volatile

Mottana et al. (1983) sowie Khomenko und Langer (1999) berichten von alkanhaltigen Volatilen, insbesondere CH_3 - und CH_2 -Gruppen, in natürlichen Cordieriten. Die Autoren fanden heraus, dass die symmetrische bzw. asymmetrische Streckschwingung des CH_3 -Radikale bei $\tilde{\nu}_{as} = 2951\text{-}2959$ bzw. $\tilde{\nu}_s = 2871\text{-}2874$ cm^{-1} auftritt. Die Absorptionsbanden des CH_2 -Radikale treten bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu}_{as} = 2920\text{-}2923$ cm^{-1} und $\tilde{\nu}_s = 2850\text{-}2851$ cm^{-1} auf (Khomenko und Langer, 1999). Abbildung 24 zeigt IR-Pulverspektrum eines natürliche Cordierit im Bereich $2600\text{-}3300$ cm^{-1} . Die Intensitäten der Absorptionsbanden des CH_3 - bzw. CH_2 -Ggruppen sind jedoch sehr gering, so dass eine quantitative Bestimmung des CH_3 - bzw. CH_2 -Gehaltes in natürlichen Cordieriten nicht aussagekräftig ist.

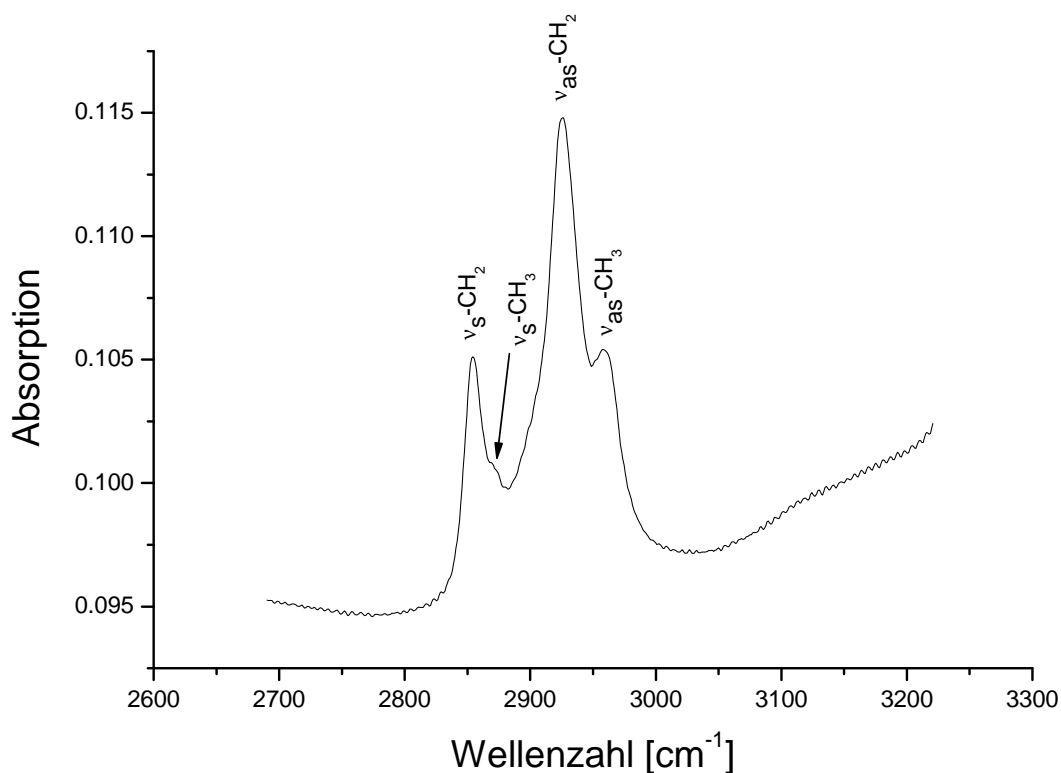


Abbildung 24: FT-IR-Pulverspektrum eines natürlichen Cordierits im Bereich $2600\text{-}3300$ cm^{-1} .

4.4.4 Diskussion und Zusammenfassung

Die Lagen der H₂O-Absorptionsbanden in den FT-IR-Pulverspektren der verschiedenen Cordierite stimmen gut mit den Literaturwerten überein (Goldman et al., 1977; Aines und Rossman, 1984; Kolesov und Geiger, 2000). Einen Vergleich der verschiedenen H₂O-Absorptionsbanden zeigt Tabelle 8. Einzelne H₂O-Moleküle der Klasse 1 werden während der Cordierit-Entstehung in den Käfigen des Cordierits eingeschlossen und werden als freie H₂O-Moleküle betrachtet (Goldman et al., 1977; Aines und Rossman, 1984; Kolesov und Geiger, 2000). Für das freie H₂O-Molekül beträgt der Energieunterschied zwischen ν_3 und ν_1 104 cm⁻¹. Davon unterscheidet sich der Wert für ⁽¹⁾H₂O in Cordieriten mit 95 cm⁻¹ nur gering, was auf eine geringe Wechselwirkung mit den umgebenen Sauerstoffen des Cordierits hindeutet (Kolesov und Geiger, 2000). Im Gegensatz dazu beträgt dieser Energieunterschied im Falle des ⁽²⁾H₂O-Moleküls 58 cm⁻¹. Dieser Energiedifferenz ist ein Hinweis dafür, dass das ⁽²⁾H₂O-Molekül im Cordierit einer Wechselwirkung mit den Alkalikationen unterliegt.

Von freien H₂O-Molekülen hin zu H₂O-Molekülen in Cordieriten verschieben sich die Lagen der Deformationsschwingungen (ν_2) zu höheren Wellenzahlen, und zwar in dieser Reihenfolge: $\nu_2\text{-H}_2\text{O}^{gas} < \nu_2\text{-}^{(1)}\text{H}_2\text{O}^{Cord} < \nu_2\text{-}^{(2)}\text{H}_2\text{O}^{Cord}$. Im Gegenzug verschieben sich die Lagen der symmetrischen bzw. der asymmetrischen Streckerschwingungen (ν_1 bzw. ν_3) zu niedrigeren Wellenzahlen (Reihenfolge: $\nu_1\text{-}^{(2)}\text{H}_2\text{O}^{Cord} > \nu_1\text{-}^{(1)}\text{H}_2\text{O}^{Cord} > \nu_1\text{-H}_2\text{O}^{gas}$ bzw. $\nu_3\text{-}^{(2)}\text{H}_2\text{O}^{Cord} > \nu_3\text{-}^{(1)}\text{H}_2\text{O}^{Cord} > \nu_3\text{-H}_2\text{O}^{gas}$). Dieser gleichzeitige Ab- bzw. Anstieg der Lagen der Absorptionsbande ist ein zusätzlicher Hinweis dafür, dass das H₂O-Molekül in molekularem Zustand im Cordieritkanal vorliegt.

Das Auftreten von zwei Absorptionsbanden der Deformationsschwingungen (ν_2) des ⁽²⁾H₂O-Moleküls ist ein Beweis für das Vorhandensein von zwei Typen von H₂O-Molekülen. Typ 1 mit einem Alkali:H₂O-Verhältnis von 1:1 und Typ 2 mit einem Verhältnis von 2:1. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Raman-Untersuchungen von Kolesov und Geiger (2000).

FT-IR-Pulverspektren von CO₂-haltigen natürlichen und synthetischen Cordieriten zeigen die gleichen Absorptionsbanden wie jene des freien CO₂-Moleküls. Die Position der Absorptionsbanden des CO₂-Moleküls stimmen mit den Literaturwerten überein (Farrell und Newnham, 1967; Armbruster und Bloss, 1982; Le Breton, 1989). Die Absorptionsbande der asymmetrischen Streckerschwingung des CO₂-Moleküls tritt bei einer Wellenzahl auf, die nur

Tabelle 8: Gegenüberstellung der Absorptionsbanden von freiem H₂O und ^(1,2)H₂O in Cordieriten.

Zuordnung ν_1, ν_2, ν_3	H ₂ O Gaszustand	⁽¹⁾ H ₂ O cm ⁻¹	⁽²⁾ H ₂ O cm ⁻¹	Differenz cm ⁻¹
0,1,0	1595	1602	1634	-7; -39
1,0,0	3652	3595	3576	57; 76
0,0,1	3756	3690	3634	66; 122
0,1,1	5337	5333	n. b.	4

n. b.: nicht beobachtet

1 cm⁻¹ niedriger ist als bei CO₂ in der Gasphase ($\nu_3 = 2349$ cm⁻¹). Die Wechselwirkung mit Umgebung ist deshalb als gering anzusehen.

Optische- und Röntgen-Einkristall-Messungen an synthetischem Mg-Cordierit (Armbruster, et al. 1982) und IR-Einkristall-Untersuchungen an natürlichem Cordierit (Aines und Rossman, 1984) deuten darauf hin, dass das CO₂-Molekül eine kombinierte Schwingungs- und Rotationsbewegung durchführt. Das CO₂-Molekül schwingt entlang der *a*-Richtung, während die *c*-Richtung die Drehachse darstellt.

Die natürlichen Cordierite in dieser Arbeit zeigen eine positive Korrelation zwischen den Intensitäten der Absorptionsbanden bei 2353 cm⁻¹ und 2348 cm⁻¹, was auf nur eine einzige Orientierung des CO₂-Moleküls in den Cordieritkanälen hinweist (Abbildung 25). Deshalb werden die 2348er- bzw. 2353er-Absorptionsbande in dieser Arbeit nicht als eigenständige Absorptionsbanden betrachtet, sondern als zwei Linien einer Absorptionsbande.

Die Absorptionsbanden 2307 und 2390 cm⁻¹, deren Intensitäten von H₂O- bzw. CO₂-Gehalt abhängen, werden von Aines und Rossman (1984) als gekoppelte Schwingung und behinderte Rotation bezeichnet. Diese Absorptionsbanden werden mit zunehmender Temperatur ebenfalls breiter. Einen Vergleich der verschiedenen Absorptionsbanden von CO₂ in Cordierit und jenen von dem freien CO₂-Molekül zeigt Tabelle 9. Der Einbau von CO₂-Molekülen in Cordierit-Kanäle erfolgt zunächst dergestalt, dass der O-C-O-Vektor parallel zur kristallographischen *c*-Achse orientiert ist, weil die Länge des ausgestreckten CO₂-Moleküls den Durchmesser des Secherrings übersteigt. Das CO₂-Molekül

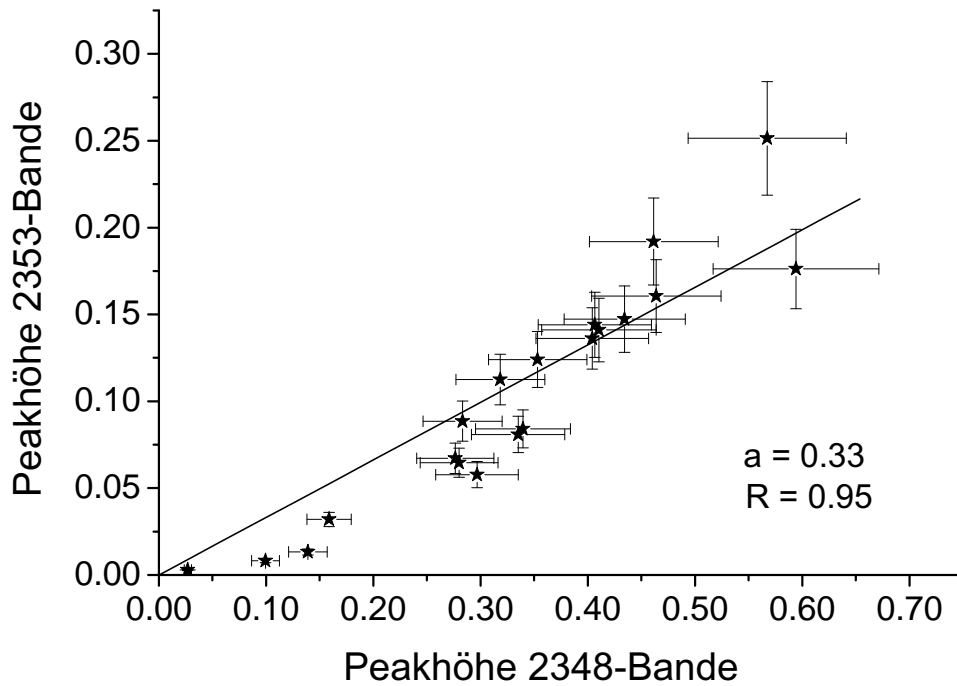


Abbildung 25: Der Zusammenhang zwischen den Intensitäten der 2348er und der 2353er Absorptionsbanden. Die rote Linie ist das Ergebnis einer linearen Anpassung mit einer Steigung a . R gibt den Korrelationskoeffizienten an.

Tabelle 9: Gegenüberstellung der Absorptionsbanden von freiem CO_2 mit jenen in Cordieriten.

	CO_2 gasförmig	CO_2 -Cordierit	Differenz
ν_1, ν_2, ν_3	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
0,1,0	2349*	2348#	1
1,0,0	667*	647**	20
0,0,1	1354*	1330+	24
0,1,1	3716*	3709**	8

*: Osberg und Hornig (1952)

+: Kolesov und Geiger (2000)

#: Farrell und Newnham (1967); Armbruster und Bloss (1982); Le Breton (1989)

** : dieser Arbeit.

muß anschließend eine Rotation um 90° im Käfig durchführen, um sich in der bevorzugten a -Richtung ausrichten zu können (Armbruster und Bloss, 1982). Die Länge der Käfige in Richtung der a -Achse bietet mehr Raum für das ausgestreckte CO_2 -Molekül als die in Richtung der b -Achse. In dem Fall, dass das lineare CO_2 -Molekül parallel zur c -Achse ausgerichtet ist, kann nach Armbruster und Bloss (1982) das Kohlenstoffatom nur im Sechsering sitzen, so dass die Sauerstoffatome in den oberen und unteren Käfigen liegen. In dieser Anordnung besetzt ein CO_2 -Molekül zwei Käfige. Die untersuchten natürlichen Cordierite in dieser Arbeit zeigen, dass Cordierite mit zunehmendem Alkaligehalt mehr H_2O als CO_2 aufnehmen (Abbildung 26). Das Vorhandensein von Alkaliionen im Sechsering macht die zweite CO_2 -Orientierung (O-O-Vektor parallel zur c -Achse) unwahrscheinlicher.

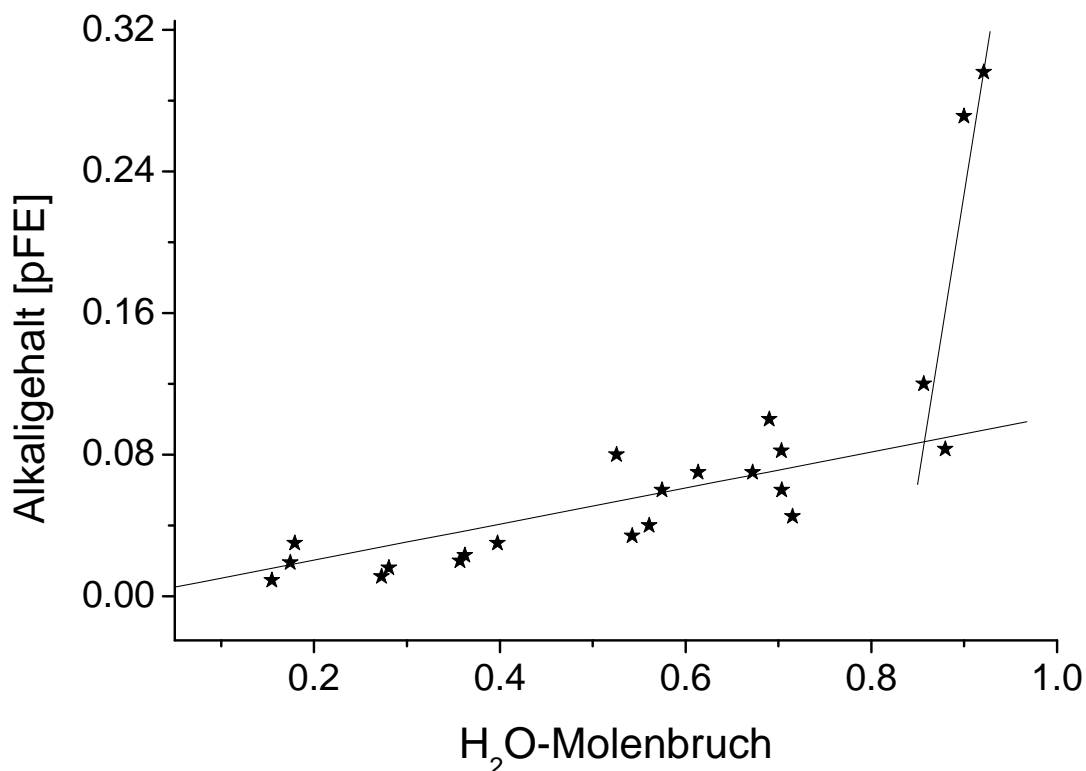


Abbildung 26: Abhängigkeit des Alkaligehalts pro Formeleinheit [pFE] vom H_2O -Molenbruch ($x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2}$) in Cordieriten.

Aufgrund fehlender Alkaliionen in den Sechseringen des synthetischen Mg-Cordierits könnte ein kleiner Teil der CO₂-Moleküle die zweite Position besetzen (O-O-Vektor parallel zur kristallographischen *c*-Achse). Die Variation der Verhältnisse der beiden Absorptionsbanden (2349 und 2353er Absorptionsbande) und dem CO₂-Gehalt (s. Abbildung 21) könnte möglicherweise auf eine Überlappung des C-Typ (Le Breton, 1989) CO₂ mit der 2353er Absorptionsbande zurückzuführen sein, die von einem Anstieg der Intensität begleitet wird.

4.5 Quantitative Analyse

Die IR-Spektroskopie kann für die quantitative Bestimmung z.B. der H₂O- bzw. CO₂-Konzentration in Cordierit herangezogen werden. Grundlage für die Anwendung der IR-Spektroskopie in der quantitativen Analytik ist das Lambert-Beersche Gesetz, dem zufolge die Konzentration c (mol/l) der absorbierenden Substanz und die Schichtdicke d (cm) proportional zur Absorption A (Intensitätsverhältnis von einfallendem und austretendem Licht) sind:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot c \cdot d. \quad (19)$$

Diese Gleichung beschreibt den Zusammenhang von drei veränderlichen Größen (c, d, A) und einer Stoffkonstanten, welche als Absorptionskoeffizient (ϵ) bezeichnet wird. Der Absorptionskoeffizient ϵ beschreibt die „Fähigkeit“, bei einer bestimmten Wellenlänge Energie zu absorbieren. Der Wert variiert mit der Wellenlänge (λ), der zu untersuchenden Substanz, ist aber für eine gegebene Substanz und eine gegebene Wellenlänge (λ) konstant. Je grösser der Absorptionskoeffizient, desto effektiver wird Strahlung vom Medium aufgenommen. Der Absorptionskoeffizient wird in l^{*}mol⁻¹cm⁻¹ angegeben.

Im allgemeinen werden die Absorptionsbanden aufgrund der Anharmonizität nicht als Linien abgebildet, sondern besitzen eine begrenzte Form und Breite. Daher hängt der Absorptionskoeffizient mit der Frequenz zusammen. Der Zusammenhang wird folgendermaßen definiert:

$$\epsilon^* = \int_{\text{Band}} \epsilon(\nu) \cdot d\nu, \quad (20)$$

wobei ϵ^* der molare Absorptionskoeffizient ist und in l^{*}mol⁻¹cm⁻² angegeben wird. Die Bestimmung des H₂O- bzw. CO₂-Gehaltes durch die FT-IR-Spektroskopie ist keine absolute Methode und setzt deshalb eine Eichkurve voraus. Die absoluten H₂O- und CO₂-Gehalte der untersuchten natürlichen Cordierite wurden mittels coulometrischer Titration (Bertoldi et al., 2004) bestimmt. Die H₂O- bzw. CO₂-Gehalte sind in Tabelle B im Anhang aufgelistet.

4.5.1 H₂O-Kalibrierung

Eine quantitative Auswertung stark überlappender Banden kann durch Kurvenanpassung erhalten werden. Viele dieser Prozeduren basieren auf dem Algorithmus der kleinsten Fehlerquadrate. Bei diesem Verfahren wird versucht, die Summe der Fehlerquadrate, d.h. die Abweichungen bei allen Wellenlängen zwischen dem gemessenen und dem berechneten Wert, zu minimieren. Neben den Variablen Peakhöhe und Bandbreite muß auch der Typ der Kurvenform berücksichtigt werden. Die Fitprozedur wurde mit der „Opus-Software“ der Firma Bruker durchgeführt. Es wurde der Levenberg-Marquardt-Algorithmus verwendet (Basislinienmethode). Beim Fitten wurden Basislinie, Peakhöhe und Bandbreite gleichzeitig freigegeben. Während ⁽¹⁾H₂O-Banden mit einer Lorentz-Funktion angepaßt wurden, wurden für ⁽²⁾H₂O-Banden eine Gauss-Funktion gewählt. Diese Fitprozedur wurde für alle Cordierit-Spektren angewandt. Die zwei breiteren Banden bei den Wellenzahlen von 3450 und 3550 sind auf das in KBr aufgenommene atmosphärische H₂O zurückzuführen und liefern in den Auswertungen keinen Beitrag, da diese von Cordieritspektrum abgezogen werden. Für die Kalibrierung wurden die asymmetrischen Streckschwingungen der H₂O-Moleküle beider Klassen herangezogen. Abbildung 27 zeigt ein Fitbeispiel des IR-Pulverspektrums eines natürlichen Cordierits (Probe: CTSiM, Madagaskar) im Wellenzahlbereich von 3100 bis 3800 cm⁻¹. Für die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten werden die Intensitäten der asymmetrischen Streckschwingungen (ν_3 -⁽¹⁾H₂O + ν_3 -⁽²⁾H₂O) gegenüber den durch Karl-Fischer-Titration (KFT) gemessenen H₂O-Gehalten in mol/l aufgetragen. Abbildung 28a zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen der Summe der Intensitäten der Absorptionsbanden und dem durch KFT ermittelten H₂O-Gehalt. Der H₂O-Gehalt in mol pro Liter KBr wurde mit folgender Gleichung berechnet:

$$c_{H_2O} = \frac{m_{cord} \cdot gew\%(H_2O)}{1800 \cdot r^2 \cdot d \cdot \pi} \quad (21)$$

wobei c_{H_2O} bzw. m_{cord} die Konzentration bzw. die eingesetzte Masse der Probe ist. Der Radius der KBr-Tablette beträgt $r = 0,65 \text{ cm}$, die Dicke beträgt $d = 0,058 \text{ cm}$. Der H₂O-Gehalt wurde auf ein Liter KBr bezogen. Die Eichkurve in Abbildung 28b zeigt graphisch den Zusammenhang zwischen dem H₂O-Gehalt in (mol/l KBr) und der Summe der relativen IR-Intensitäten der ν_3 -⁽¹⁾H₂O- und ν_3 -⁽²⁾H₂O-Absorptionsbanden.

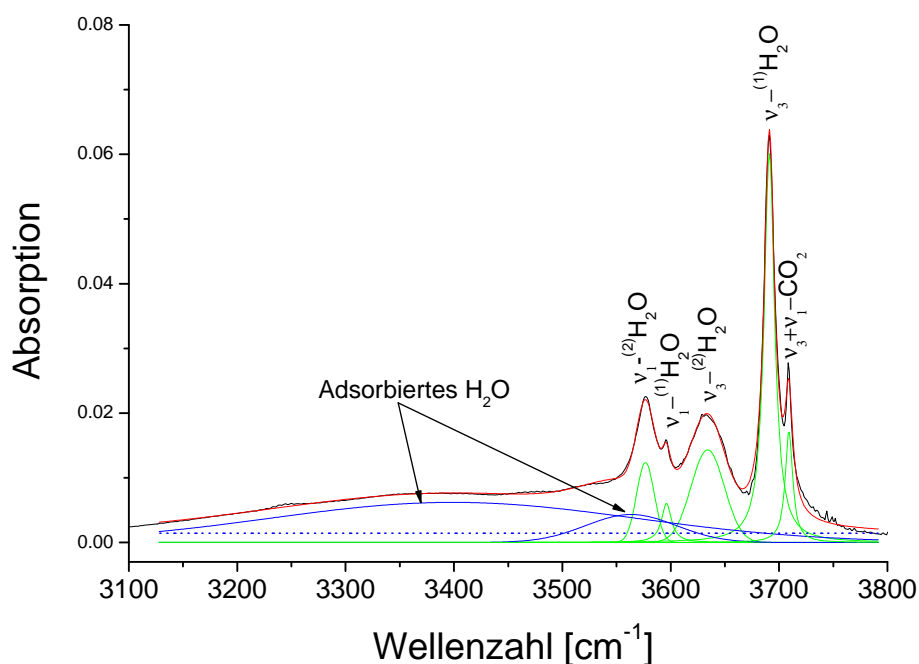


Abbildung 27: Beispiel einer Kurvenanpassung eines IR-Pulverspektrums eines natürlichen Cordierits mittels des Levenberg-Marquardt-Algorithmus im Bereich $3100\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$. Beobachtete (schwarz), berechnete (rot), H_2O -Banden (grün) und adsorbiertes Wasser (blaue). (Probenbez. CTSiM; 1 mg Probe in 200 mg KBr).

Danach lassen sich die Summe der Intensitäten $\nu_3^{-(1)}\text{H}_2\text{O}$ und $\nu_3^{-(2)}\text{H}_2\text{O}$ linear mit dem H_2O -Gehalt (mol/l KBr) beschreiben. Die Steigung in Abbildung 28b stellt nach dem Lambert-Beerschen Gesetz das Produkt aus dem Absorptionskoeffizienten und der Dicke der Tablette ($d = 0,058\text{ cm}$) dar. Daraus ergibt sich ein mittlerer Absorptionskoeffizient von $78,45 \pm 10,20\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert von Vry et al. (1990) ($77\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Allerdings entspricht dieser Absorptionskoeffizient nur dem Mittelwert, der sich aus den beiden Absorptionskoeffizienten der beiden H_2O -Klassen zusammensetzt. Die Werte der einzelnen Absorptionskoeffizienten der jeweiligen Klasse lassen sich nach Matrixschreibweise auflösen, da wir ein System vom 20 Gleichungen ($n = 20$ Proben) und nur zwei Unbekannten (ϵ_1 und ϵ_2) haben:

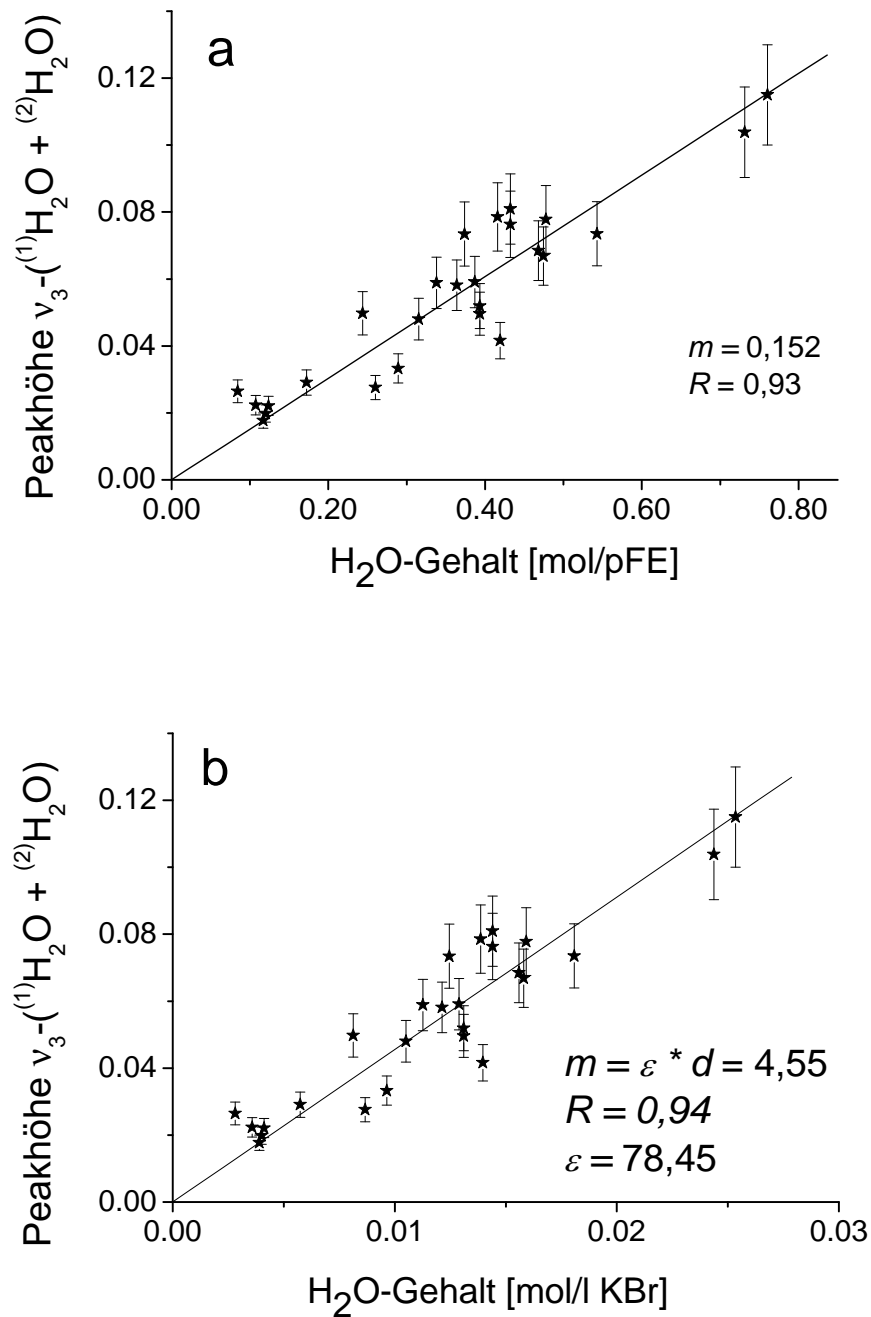


Abbildung 28: Entwicklung der IR-Intensitäten von H₂O mit (a) den durch Karl-Fischer-Titration ermittelten H₂O-Gehalten (mol pro Formeleinheit); (b) mit dem H₂O-Gehalt bezogen auf ein Liter KBr (mol/l KBr), hervorgerufen durch das im Cordierit enthaltene H₂O. Die Linien sind die Ergebnisse einer Anpassung mit einer linearen Regression ($y = a \cdot x + b$). R gibt den Korrelationskoeffizienten an. ϵ bzw. d ist der Absorptionskoeffizient bzw. Dicke.

$$\begin{pmatrix} c_{H_2O,tot}^1 \\ c_{H_2O,tot}^2 \\ \vdots \\ c_{H_2O,tot}^n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1^1 C_1 & A_2^1 C_2 \\ A_1^2 C_1 & A_2^2 C_2 \\ \vdots & \vdots \\ A_1^n C_1 & A_2^n C_2 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \end{pmatrix}$$

Mit ϵ_1 und ϵ_2 : Absorptionskoeffizienten der $^{(1)}\text{H}_2\text{O}$ - bzw. $^{(2)}\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle; $A_{1,2}^j$: Intensität der asymmetrischen Streckschwingung der $^{(1)}\text{H}_2\text{O}$ - bzw. $^{(2)}\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle von Probe j_i , $C_{1,2}$: Konzentration der $^{(1)}\text{H}_2\text{O}$ bzw. $^{(2)}\text{H}_2\text{O}$ in der Probe j_i ; $c_{H_2O,tot}^j$: Gesamt- H_2O -Gehalt in der Probe j .

Die Lösung dieser Gleichungen ergibt einen Wert von $75,5 \pm 9,8 \text{ l}^*\text{mol}^{-1}*\text{cm}^{-1}$ für $^{(1)}\text{H}_2\text{O}$ und einen Wert von $72,5 \pm 9,4 \text{ l}^*\text{mol}^{-1}*\text{cm}^{-1}$ für $^{(2)}\text{H}_2\text{O}$. Diese Werte weichen erheblich von den Werten ab, die Goldman et al. (1977) angeben haben $209 \text{ l}^*\text{mol}^{-1}*\text{cm}^{-1}$ für $^{(1)}\text{H}_2\text{O}$ und $269 \text{ l}^*\text{mol}^{-1}*\text{cm}^{-1}$ für $^{(2)}\text{H}_2\text{O}$. Die Berechnung der Absorptionskoeffizienten von Goldman et al. (1977) basiert auf drei Cordieritproben, deren H_2O -Gehalte sehr hoch geschätzt sind (2,31-3,62 Gew%)⁴. Außerdem gehen Goldman et al. (1977) bei der Berechnung der Absorptionskoeffizienten davon aus, dass jedes Alkalikation mit 2 H_2O -Molekülen gekoppelt ist, was nicht immer der Fall ist. Deshalb sind die berechneten Absorptionskoeffizienten von Goldman et al. (1977) kritisch zu betrachten, zumal eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von Vry et al. (1990) vorliegt. Um das Verfahren in Bezug auf seine Richtigkeit zu überprüfen, wurden die berechneten $^{(2)}\text{H}_2\text{O}$ -Gehalte den durch die Mikrosonde bestimmten Daten gegenübergestellt, da der Gehalt an Alkalikationen stets an $^{(2)}\text{H}_2\text{O}$ gekoppelt ist. Wie aus der Abbildung 29 ersichtlich ist, liegt eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Alkaligehalt und dem berechneten $^{(2)}\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt vor. Die Steigung gibt das Verhältnis von $^{(2)}\text{H}_2\text{O}$ zu Alkali-Kationen wieder. Daraus ist zu entnehmen, dass jedes Natrium an 1,9 H_2O -Moleküle gebunden ist.

⁴Cordierit kann maximal 1 H_2O -Molekül pro Formel Einheit (entspricht 2,99 Gew%) einbauen.

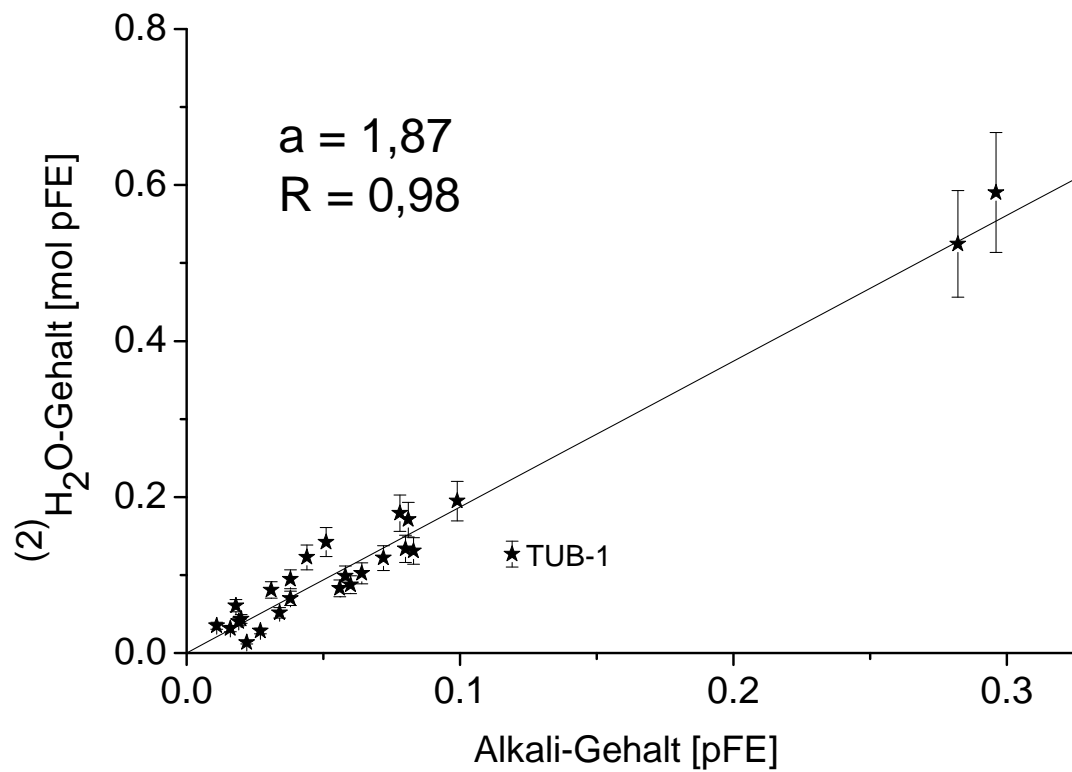


Abbildung 29: Korrelation zwischen dem spektroskopisch berechneten $(^2)\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt in mol pro Formeleinheit [pFE] und dem durch die Mikrosonde bestimmten Alkaligehalt in mol pro Formeleinheit [pFE]. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis einer Anpassung mit einer linearen Regression ($y = a \cdot x + b$). R gibt den Korrelationskoeffizienten an.

4.5.2 CO₂-Kalibrierung

Die quantitative Analyse der CO₂-Absorptionsbanden (Abbildung 30) wurde analog zu jener der H₂O-Banden durchgeführt.

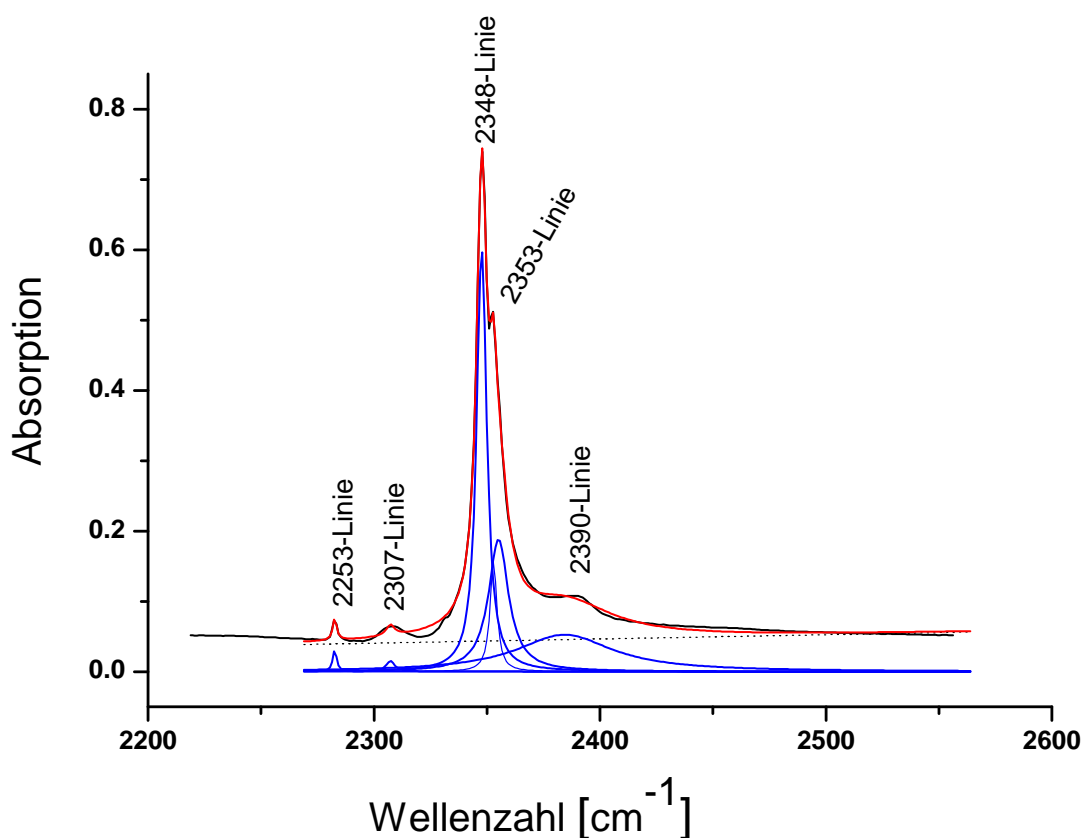


Abbildung 30: Beispiel einer Kurvenanpassung eines IR-Pulverspektrums eines natürlichen Cordierits mittels des Levenberg-Marquardt-Algorithmus im Bereich 2250-2450 cm⁻¹. IR-Spektrum des Cordierits (schwarz), angepasste Spektrum (rot). Fitergebnis der verschiedenen CO₂-Absorptionsbanden (blau). (Probenbez.: VS-3; 1 mg Probe in 200 mg KBr).

Die Abhängigkeit der Intensität der 2348er- bzw. der 2353er Bande vom CO₂-Gehalt der Cordierite zeigt Abbildung 31. Es zeigt sich, dass sowohl die Intensität der 2348er- als auch die der 2353er-Absorptionsbanden linear vom CO₂-Gehalt abhängen.

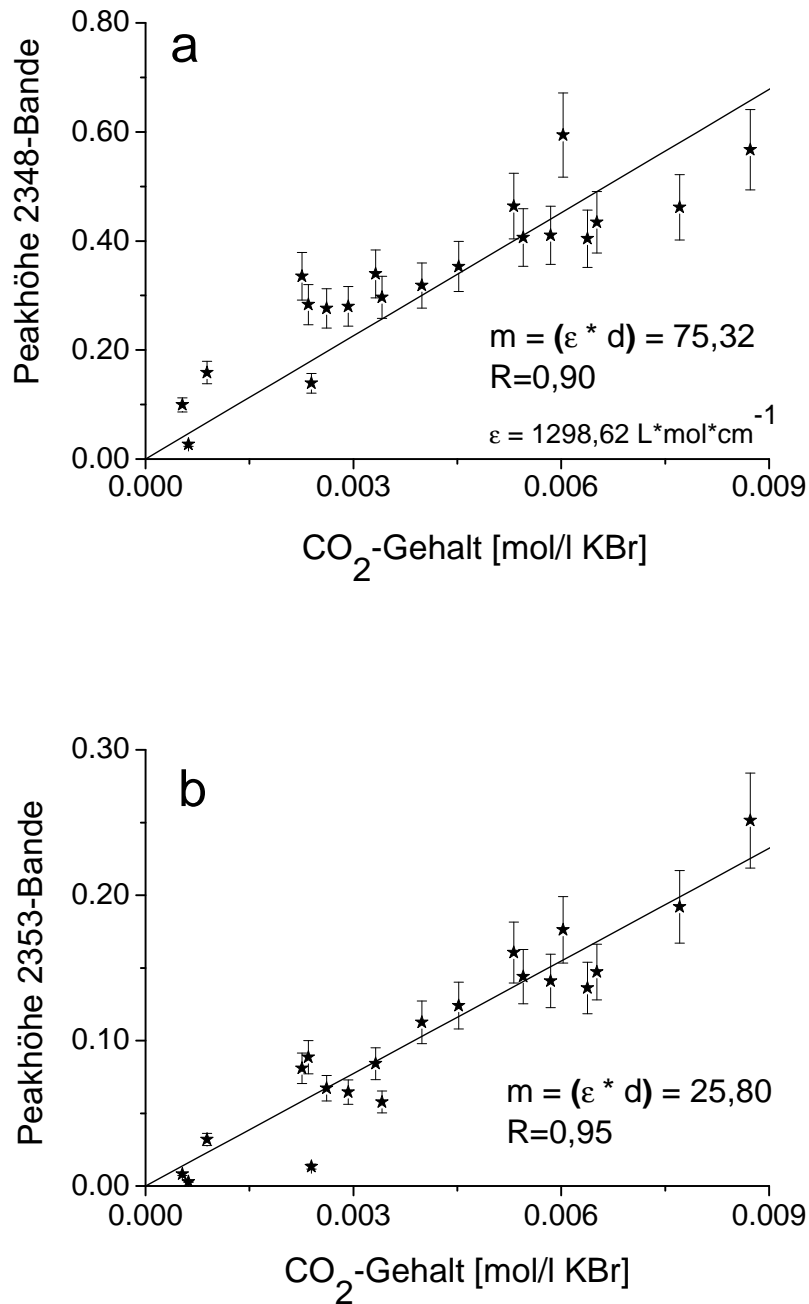


Abbildung 31: Die Abhängigkeit der Intensität der Absorptionsbande bei 2348 cm^{-1} (a) bzw. 2353 cm^{-1} (b) vom CO_2 -Gehaltes bezogen auf ein Liter KBr (mol/l KBr). Die Linien sind die Ergebnisse einer Anpassung mit einer linearen Regression ($y = a \cdot x + b$). R gibt den Korrelationskoeffizienten an. ϵ bzw. d repräsentieren den Absorptionskoeffizienten bzw. die Dicke.

Tabelle 10: Vergleich der Absorptionskoeffizienten der asymmetrischen Streck-schwingung des CO₂-Moleküls mit den Literaturwerten.

Autor	ν_3 -CO ₂ cm ⁻¹	Material	ϵ in l [*] mol ⁻¹ *cm ⁻¹
Vry et al. (1990)	2348	nat. Cordierit	630
diese Arbeit	2348	nat. Cordierit	1300 ±170
Fine und Stolper (1985)	2352	syn. AAS-Gläser	945 ±45
Behrens et al. (2004)	2349	syn. Rhyolitglas	1214 ±78

AAS: Alkali-Aluminosilikat

nat: natürliche

syn: synthetische

Daraus ergibt sich für die 2348er-Absorptionsbande ein mittlerer Absorptionskoeffizient von $1300 \pm 170 \text{ l}^* \text{mol}^{-1} * \text{cm}^{-1}$ (Abbildung 31a). In Tabelle 10 sind die in dieser Arbeit ermittelten CO₂-Absorptionskoeffizienten den Literaturwerten gegenübergestellt. Der in dieser Arbeit ermittelte Absorptionskoeffizient für ν_3 -CO₂ ist fast zweimal größer als der von Vry et al. (1990) bestimmte ($630 \text{ l}^* \text{mol}^{-1} * \text{cm}^{-1}$). Hingegen stimmt der erhaltene Wert besonders gut mit dem in der Arbeit von Behrens et al. (2004) ermittelten Wert (Tabelle 10) überein. Deshalb ist der Absorptionskoeffizient für ν_3 CO₂ von Vry et al. (1990) kritisch zu betrachten.

Eine deutlich bessere Korrelation wurde zwischen dem CO₂-Gehalt natürlicher Cordierite und dem Flächenintegral der CO₂-Absorptionsbande erzielt. Diese positive Korrelation kann als zusätzlicher Hinweis dafür angesehen werden, dass die 2348er und 2353er Absorptionslinien die gleiche CO₂-Absorptionsbande darstellen. In Abbildung 32a sind die integrierten Intensitäten gegen die CO₂-Konzentration bezogen auf ein Liter KBr aufgetragen. Wie nach dem Lambert-Beerschen Gesetz zu erwarten ist, ist eine lineare Abhängigkeit vom CO₂-Gehalt gegeben. Die Absorptionskoeffizienten werden aus der Steigung der Kalibrierfunktion m und der Schichtdicke d berechnet. Der integrierte molare Absorptionskoeffizient beträgt $13600 \pm 1700 \text{ l}^* \text{mol}^{-1} * \text{cm}^{-2}$.

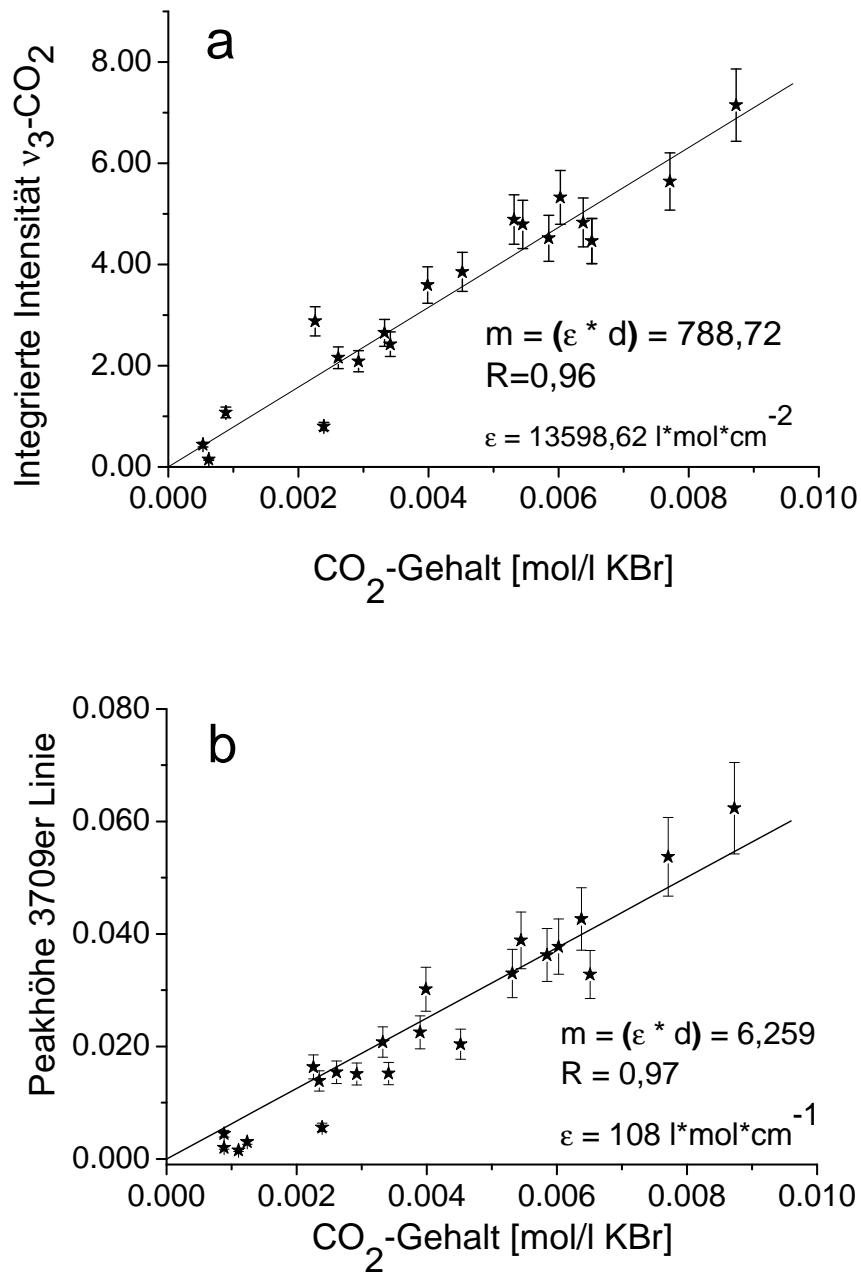


Abbildung 32: (a) Die Abhängigkeit der integrierten Intensität vom CO₂-Gehalt bezogen auf ein Liter KBr (mol/l KBr). (b) Der Zusammenhang zwischen der Peakhöhe der 3709er-Bande und dem CO₂-Gehalt, bezogen auf den CO₂-Gehalt im KBr Pressling. Die Linien sind die Ergebnisse einer Anpassung mit einer linearen Regression ($y = a \cdot x + b$). R gibt den Korrelationskoeffizienten an. ϵ bzw. d repräsentieren den Absorptionskoeffizienten bzw. die Dicke.

Der CO₂-Gehalt konnte außerdem mit Hilfe der 3709er-Absorptionsbande bestimmt werden, da eine lineare Abhängigkeit der Intensität der 3709 cm⁻¹-Absorptionsbande vom CO₂-Gehalt in Cordierit existiert (Abbildung 32b). Diese Abhängigkeit untermauert die bereits oben erwähnte Vermutung, dass die 3709er-Absorptionsbande als Schwingungsform des CO₂-Moleküls zu betrachten ist. Aus der Steigung ergibt sich ein mittlerer Absorptionskoeffizient von $108 \pm 14 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

4.5.3 Unsicherheiten

Die Anwendung der KBr-Pressetechnik bei der quantitativen Bestimmung fester Stoffe ist mit hohen Unsicherheiten verbunden, die vor allem auf den Einfluß der Partikelgröße und der Inhomogenität der Presslinge zurückzuführen sind. Entscheidend in einem kalibrierten Analyseverfahren ist vor allem die Reproduzierbarkeit des gesamten Verfahrens. Die KBr-Presslinge wurden an drei verschiedenen Positionen gemessen, um die Kornverteilung in der KBr-Tablette zu überprüfen. Die Unsicherheit bezüglich der Inhomogenität lag bei ca. 10 %. Die Reproduzierbarkeit dieses Verfahrens wurde während der Anfertigung dieser Arbeit durch die Durchführung von zwei Serien von Messungen innerhalb von drei Jahren überprüft. Die Ergebnisse beider Meßreihen sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: Gegenüberstellung der Absorptionskoeffizienten beider Meßreihen.

	1. Meßreihe (2001) l [*] mol ⁻¹ l [*] cm ⁻¹	2. Meßreihe (2004) l [*] mol ⁻¹ l [*] cm ⁻¹	Mittelwert l [*] mol ⁻¹ l [*] cm ⁻¹
$\epsilon(\text{ges})$	72	78,45	75,23
$\epsilon_1 (^1\text{H}_2\text{O})$	72,5	75,5	74
$\epsilon_2 (^2\text{H}_2\text{O})$	70	72,5	71,25

Für die relative Unsicherheit der Absorptionskoeffizienten wurde deshalb ein konstanter Wert von 13 % angenommen.

4.6 Hard Mode FT-IR-Spektroskopie

In diesem Abschnitt wird der Einfluß von H₂O und CO₂ auf die Kristallstruktur der synthetischen und natürlichen Cordierite mittels Autokorrelationsanalyse von IR-Spektren untersucht.

4.6.1 Grundlagen

Cordierit, Mg₂Al₄Si₅O₁₈, besteht aus 58 Atomen pro Formeleinheit und besitzt dabei $(3N-3) = 171$ Freiheitsgrade, d.h. in IR- und Raman-Spektren treten 171 Schwingungsmodi auf. Wie bereits im vorigen Kapitel angesprochen, vermittelt ein Schwingungsspektrum wesentliche Informationen über den molekularen Aufbau. Jedoch ist die Zuordnung aufgrund starker Überlappung der Absorptionsbanden im IR-Spektrum sehr schwierig. Die IR-Spektren der meisten Silikate können in 5 verschiedene Bereiche unterteilt werden (Kieffer, 1979):

- Bereich 1: Hier werden die asymmetrischen Si-O-Si Streckschwingungen und Si-O Streckschwingungen zusammengefasst (800-1200 cm⁻¹).
- Bereich 2: Enthält die symmetrischen Streckschwingungen und/oder Si-O-Si überbrückende Deformationen (700-800 cm⁻¹).
- Bereich 3: Er umfaßt die Schwingungen von Si-Al-O Deformationen im isolierten Tetraeder (400-700 cm⁻¹).
- Bereich 4: Hier werden die Schwingungsformen anderer Polyeder-Deformationen und Gitter-Verzerrungen zusammengefasst (ca. 300-400 cm⁻¹).
- Bereich 5: Akkustische Moden (ca. 100 cm⁻¹).

Die graphische Darstellung eines solchen theoretischen IR-Spektrums zeigt Abbildung 33.

In Abbildung 34 ist ein Absorptionsspektrum eines natürlichen Cordierits im Bereich zwischen 300-1600 cm⁻¹ dargestellt. Im wesentlichen treten in diesem Bereich Schwingungen des Cordieritgerüsts auf und werden daher als Gitterschwingungen bezeichnet. Langer und Schreyer (1969) unterteilten diese

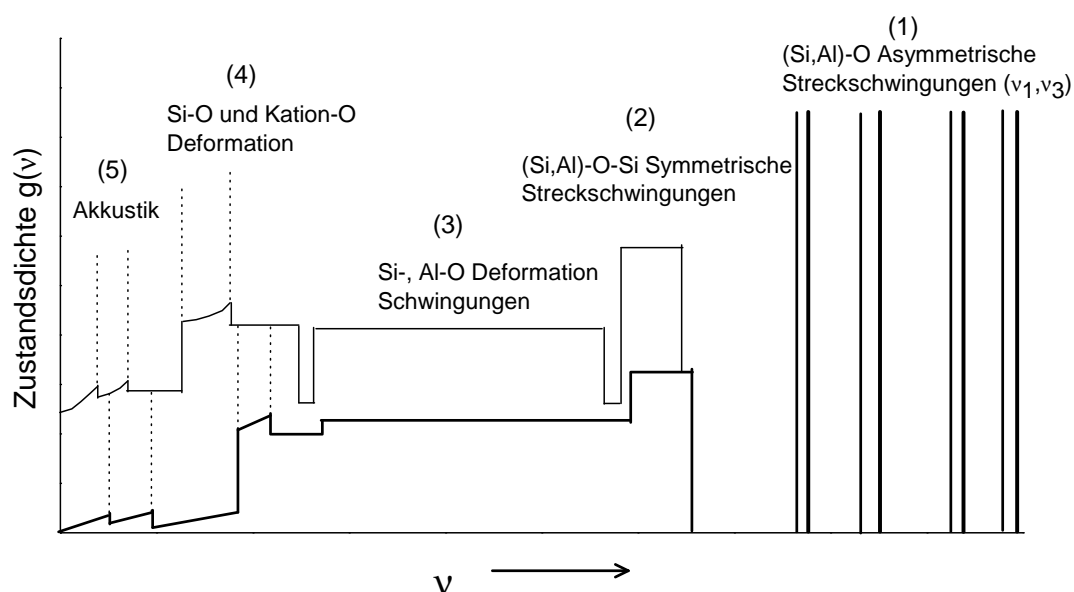


Abbildung 33: Schematische Darstellung des Schwingungsspektrums eines silikatischen Minerals (Kieffer, 1979).

Gitterschwingungen in 6 verschiedene Bereiche (A-F). Die Banden bei $1140\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$ und $830\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$, die nach Langer und Schreyer (1969) als F- bzw. E-Serie bezeichnet wurden, repräsentieren die Streckerschwingungen der T-O-Bindung. Die unterschiedliche Lage der beiden Banden ist als Folge der Si-O bzw. Al-O-Schwingung zu erklären. Beide Serien werden in dieser Arbeit in dem Bereich 1 zusammengefasst. Die D-Serie, die zwischen $720\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ liegt, wird den symmetrischen Streckerschwingungen der Tetraeder zugeordnet (Langer und Schreyer, 1969). Die von Langer und Schreyer (1969) als B und C bezeichneten Bandserien zwischen $510\text{ und }590\text{ cm}^{-1}$ sowie $590\text{ und }710\text{ cm}^{-1}$ sind den Oktaeder-Streckerschwingungen zuzuordnen.

Chemische oder strukturelle Änderungen, z.B. Fe-Mg-Austausch oder Alkali-Einbau, führen zu Veränderungen im Phononenspektrum. Diese lokalen Änderungen machen sich im Spektrum durch Variation der Linienbreiten oder der Wellenzahl bemerkbar. Das Autokorrelationsverfahren stellt eine Analysenmethode dar, die diese lokalen Änderungen erfassen kann (Salje und Bismayer, 1997). Die Anwendung der Autokorrelationsanalyse eines IR-Spektrums (Absorption α , gegen Frequenz ω) wird wie folgt durchgeführt: Das primäre Spektrum wird in Teil-Segmente unterteilt, so dass die beiden Endpunkte eines Teil-

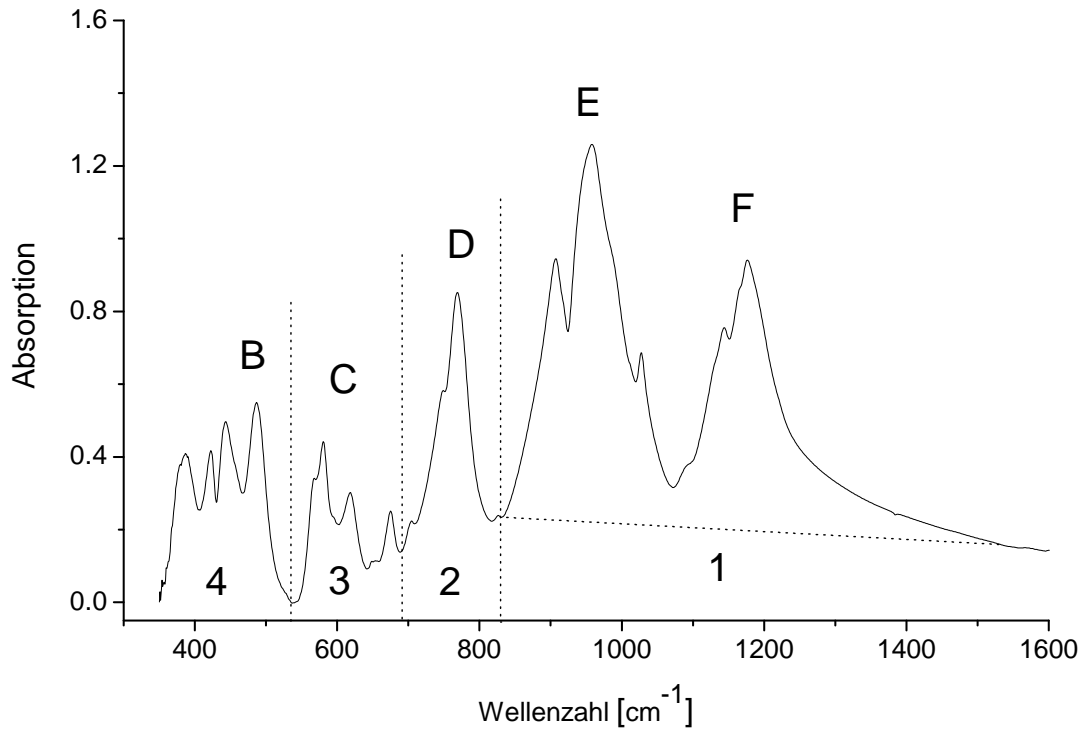


Abbildung 34: FT-IR-Pulverspektrum eines natürlichen Cordierits im mittleren Infrarot-Schwingungsbereich (MIR) zwischen den Wellenzahlen 300 und 1600 cm^{-1} . Das Verhältnis von Probe zu KBr ist 1:200.

spektrums eine lineare Basislinie bilden. Danach wird jedes Teilspektrum mittels Autokorrelationsanalyse mit sich selbst gefaltet. Die mathematische Definition der Autokorrelationsfunktion ist:

$$\text{Corr}(\alpha, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(\omega + \acute{\omega}) \alpha \omega d\omega, \quad (22)$$

wobei $\alpha(\omega)$ das Teilspektrum ist und $\alpha(\omega + \acute{\omega})$ dasselbe um die Frequenz $\acute{\omega}$ versetzte. Das erhaltene Autokorrelationsspektrum $\text{Corr}(\alpha, \omega)$ hängt von dem Offset $\acute{\omega}$ ab. Die Halbwertsbreiten dieses Zentralpeaks, der mit einer Gauß-Funktion angepaßt wird, liefern Informationen über die Halbwertsbreiten des IR-Segmentes. Die Gauß Funktion ist definiert als:

$$G = k_0 \exp \left[- \left(\frac{x - k_1}{k_2} \right)^2 \right], \quad (23)$$

wobei k_0 , k_1 und k_2 die Amplitude bzw. der Mittelwert der Wellenzahl und der Abstand der Wendepunkte der Gauß-Funktion sind. Die Anpassung der Gauß-Funktion an den Zentralpeak für verschiedene Offsets ($\omega = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$) liefert verschiedene k_2 -Werte. k_2 ist ein Maß für die Breite der angepaßten Gaußfunktion. Die Extrapolation aller k_2 -Werte gegen Null liefert den gültigen k_2 -Wert. Nach Salje und Bismayer (1997) ist der Zusammenhang zwischen Linienbreitenparameter Δ_{Corr} und k_2 durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\Delta_{Corr} = \frac{2.354k_2}{\sqrt{2}} \quad (24)$$

Das IR-Segment zwischen 800 und 1400 cm^{-1} synthetischer und natürlicher Cordierite wurde mittels Autokorrelationsanalyse untersucht. Dieses IR-Segment entspricht der E- und der F-Serie von Langer und Schreyer (1969). Die Banden werden den asymmetrischen Streckschwingungen der Al- und Si-Tetraeder zugeordnet, deren Sauerstoffatome die Käfige bilden.

4.6.2 Ergebnisse

Die Analyse der Δ_{Corr} -Werte von FT-IR-Pulverspektren liefert Informationen über mögliche Wechselwirkungen zwischen der Cordierit-Kristallstruktur und den Molekülen. Die Entwicklung der Δ_{Corr} -Werte der FT-IR-Pulverspektren von synthetischen Mg-Cordieriten mit unterschiedlichen H₂O- bzw. CO₂-Gehalten zeigt Abbildung 35.

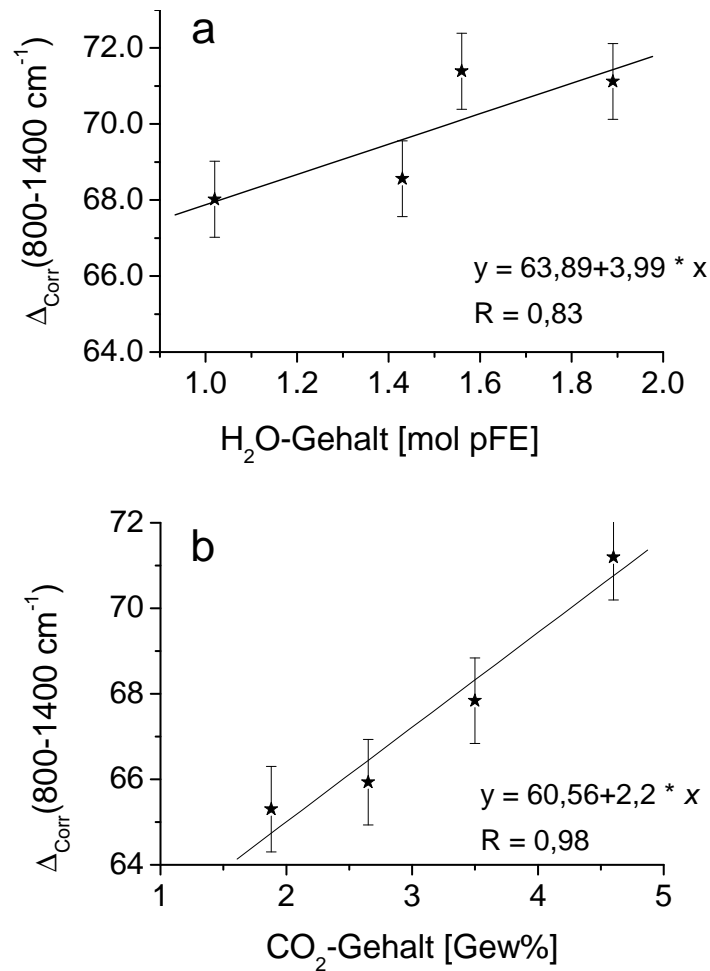


Abbildung 35: Korrelation zwischen den Δ_{Corr} (1400-800 cm⁻¹)-Werten und (a) dem H₂O-Gehalt in mol pro Formeleinheit (pFE) bzw. (b) dem CO₂-Gehalt in Gew%(CO₂). CO₂- und H₂O-Gehalte wurden mit den entsprechenden mittels IR-Spektroskopie ermittelten Absorptionskoeffizienten berechnet. Die Linien sind die Ergebnisse einer Anpassung mit einer linearen Regression ($y = a \cdot x + b$). R gibt den Korrelationskoeffizienten an.

Danach zeigen H₂O- bzw. CO₂-führende synthetische Mg-Cordierite eine lineare Abhängigkeit des Δ_{Corr} (1400-800 cm⁻¹) vom Fluidgehalt. Mit zunehmendem H₂O- bzw. CO₂-Gehalt steigen die Δ_{Corr} -Werte von 67 auf 71 cm⁻¹ für H₂O bzw. von 65 auf 72 cm⁻¹ für CO₂. Diese Änderungen sind, wie es zu erwarten war, gering und betragen etwa 2,8 cm⁻¹ für H₂O bzw. 6 cm⁻¹ für CO₂, was auf eine kleine Wechselwirkung zwischen der Kristallstruktur von Mg-Cordierit und H₂O bzw. CO₂ hindeutet.

Abbildung 36 zeigt exemplarisch FT-IR-Pulverspektren natürlicher Cordierite von unterschiedlichem Chemismus und Herkunft vor und nach der vollständigen Entgasung bei 1300 °C. Im allgemeinen weisen FT-IR Pulverspektren von Mg-reichen natürlichen Cordieriten vor und nach der vollständigen Entgasung bei 1300 °C (bezüglich der Peaklagen und Peakform) nur geringe Unterschiede auf (Abbildung 36a). Außerdem zeigen diese IR-Spektren vor und nach der Entgasung aufgelöste Absorptionsbanden, die denen eines geordneten Mg-Cordierits ähneln. FT-IR-Pulverspektren Fe-reicher (Abbildung 36b) und alkali-reicher (Abbildung 36c) Cordieritproben erfahren hingegen eine leichte Vergrößerung der Linienbreiten. Im Anhang befinden sich sämtliche FT-IR-Pulverspektren der mit der Temperatur vorbehandelten und unbehandelten natürlichen Cordierite.

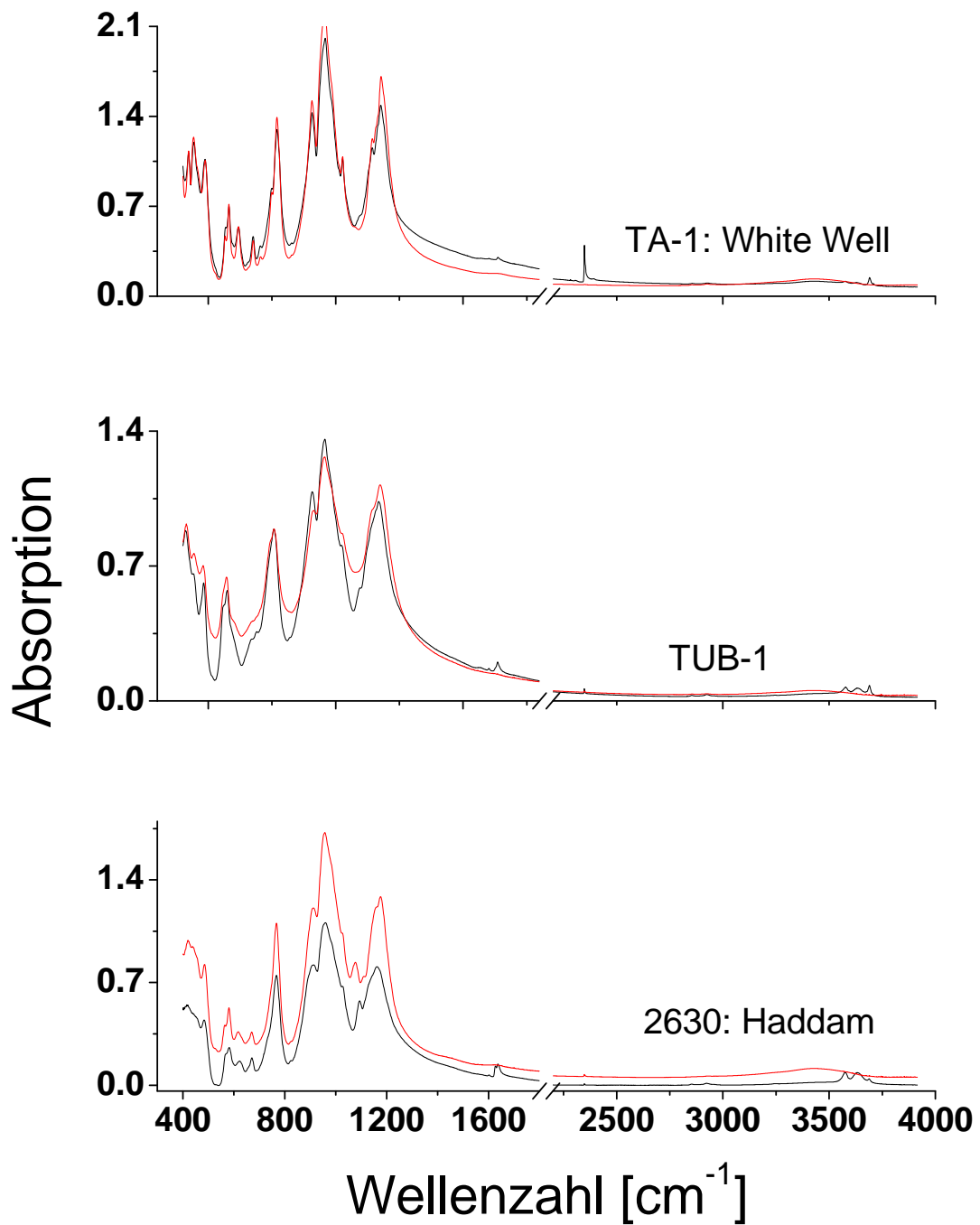


Abbildung 36: Spektren-Vergleich natürlicher Cordierite (Proben: TA-1, TUB-1 und 2630) vor (schwarz) und nach (rot) der vollständigen Entgasung bei 1300 °C (Karl-Fischer-Titration). Das Verhältnis Cordieritprobe zu KBr ist 1:200. Das obere Bild: Mg-reiche Cordierite; das mittlere: Bild Fe-reiche Cordierite; und das untere Bild: Alkalireiche Cordierite.

Die durch Autokorrelationsanalyse bestimmten Δ_{Corr} -Werte im Bereich 800-1400 cm^{-1} vor ($^{vor}\Delta_{Corr}$) und nach ($^{nach}\Delta_{Corr}$) der Entgasung der natürlichen Cordierite sowie die Differenzen $\delta(\Delta_{Corr})$ sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Δ_{Corr} -Werte der untersuchten natürlichen Cordierite vor und nach der Entgasung bei 1300 °C (KFT). $\delta(\Delta_{Corr}) = ^{vor}\Delta_{Corr} - ^{nach}\Delta_{Corr}$.

Probenbez.	$^{vor}\Delta_{Corr}_{1400-800}$ cm^{-1}	$^{nach}\Delta_{Corr}_{1400-800}$ cm^{-1}	$\delta(\Delta_{Corr})$ cm^{-1}
KS-7114	73,32	76,42	-3,09
HO6	77,90	104,15	-26,26
Cl97-2	65,37	70,33	-4,96
VS-1	84,41	82,00	2,32
KS-7107	72,39	70,81	1,58
TA-4	69,73	74,67	-4,94
40-6	74,26	76,71	-2,45
DA-1	72,23	71,03	1,20
Geco Mine	78,26	77,55	0,66
TA-1 (White Well)	64,39	67,53	-3,14
88593	94,84	94,79	0,05
2630	100,09	97,00	3,09
MikM	70,68	71,38	-0,71
VS-3	66,18	68,04	-1,86
129875	67,53	68,97	-1,45
C005	68,16	66,37	1,79
C006	72,48	72,25	0,25
CTSiM	71,79	71,11	0,68
42/IA (Kiranur)	73,30	73,55	-0,25
WYO-2	70,70	73,29	-2,60
84-264-1	78,35	75,79	-2,56
C2623	75,16	76,84	-1,68
G155-a	75,06	77,00	-1,94
C004	78,35	73,67	-4,68
TUB-1	90,79	106,04	-15,28

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, sind die Δ_{Corr} -Werte natürlicher Cordierite vor und nach der Temperaturbehandlung höher als die synthetischer Mg-Cordierit. Der Unterschied ist auf die chemische Zusammensetzung zurückzuführen, da natürlicher Cordierit einen komplexen Chemismus aufweist.

Die Δ_{Corr} -Werte variieren zwischen 64 und 90 cm^{-1} für die unbehandelten Cordieritproben (volatilhaltige Cordierite) bzw. von 67 auf 106 cm^{-1} für die mit der Temperatur behandelten Cordieritproben. Abbildung 37a zeigt die Entwicklung der Δ_{Corr} -Werte unbehandelter Cordieritproben mit dem Alkaligehalt. Daraus geht hervor, dass mit zunehmendem Alkaligehalt die Δ_{Corr} -Werte zunehmen. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen von Geiger und Grams (2003). Δ_{Corr} -Werte nach der vollständigen Entgasung bei 1300 °C (KFT) korrelieren ebenfalls mit dem Alkaligehalt (Abbildung 37b). Aus der Steigung der beiden Graphen geht hervor, dass nur geringfügige Änderungen nach der Temperaturbehandlung stattfanden, was auf geringe Wechselwirkung zwischen den verschiedenen in den Cordieritkanälen befindlichen Volatilen und dem Gittergerüst hindeutet. Die beiden Fe-reichen Cordieritproben (H06 und TUB-1) in Abbildung 37a stellten eine Ausnahme dar.

Die Entwicklung der Δ_{Corr} -Werte mit dem Fe-Molenbruch vor und nach der Entgasung bei 1300 °C (KFT) zeigt Abbildung 38. Die unbehandelten Proben zeigen abgesehen von Na-reichen Cordieritproben (2630 und 88593) eine lineare Abhängigkeit vom Fe-Molenbruch (Abbildung 38a). Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Geiger und Grams (2003). Bei den temperaturbehandelten Cordieritproben hingegen ist diese Linearität nicht mehr gegeben (Abbildung 38b), da beide Fe-reichen Cordieritproben (H06 und TUB-1) ungewöhnlich hohe Δ_{Corr} -Werte nach der Entgasung bei 1300 °C aufweisen.

$\delta(\Delta_{Corr})$ liefert Informationen über die Entwicklung der Linienbreiten vor und nach der Temperaturbehandlung. Die Korrelation des Alkaligehaltes bzw. des Fe-Molenbruchs mit den Differenzen der Linienbreiten $\delta(\Delta_{Corr})$ vor und nach der Entgasung zeigt Abbildung 39a, b. Die Fe-reichen Cordierite (Proben TUB-1 und H06) stellen eine Ausnahme dar, deren IR-Pulverspektren vor und nach der Temperaturbehandlung deutliche Unterschiede aufweisen (Abbildung 36b), die auf eine mögliche Oxidation des oktaedrisch koordinierten Fe^{2+} zurückzuführen sind. Die $\delta(\Delta_{Corr})$ -Werte schwanken zwischen ± 6 . Wenn die Ordnungszustände, mögliche (Fe, Mn)-Oxidation und die Fehler in Betracht gezogen werden, ist der Einfluß von H_2O und CO_2 auf Δ_{Corr} zu vernachlässigen.

Die mit der Autokorrelationsanalyse erzielten Ergebnisse sind im Einklang mit den Ergebnissen der Rietveld-Analyse. Bei der Rietveld-Analyse von synthetischem, H₂O- bzw. CO₂-führendem Mg-Cordierit wurde keine nennenswerte Volumenänderung als Folge des H₂O- bzw. CO₂-Einbaus festgestellt.

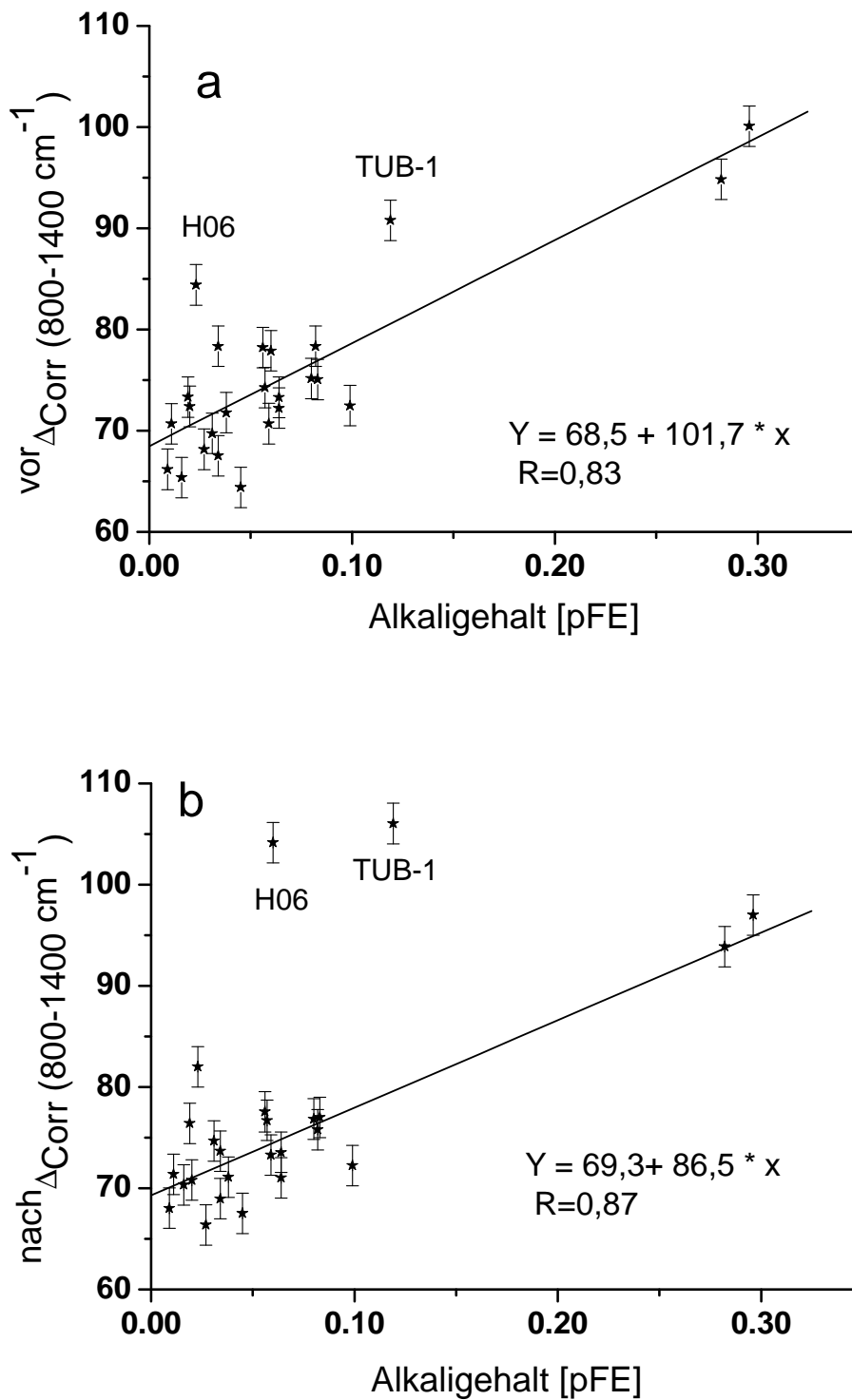


Abbildung 37: Die Entwicklung der Δ_{Corr} -Werte als Funktion des Alkaligehaltes vor (a) und nach (b) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT). Die Linien sind die Ergebnisse einer Anpassung mit einer linearen Regression ($y = a * x + b$). R repräsentiert den Korrelationskoeffizient. Der Fit bei (b) ist ohne die Datenpunkte TUB-1 und H06 durchgeführt worden.

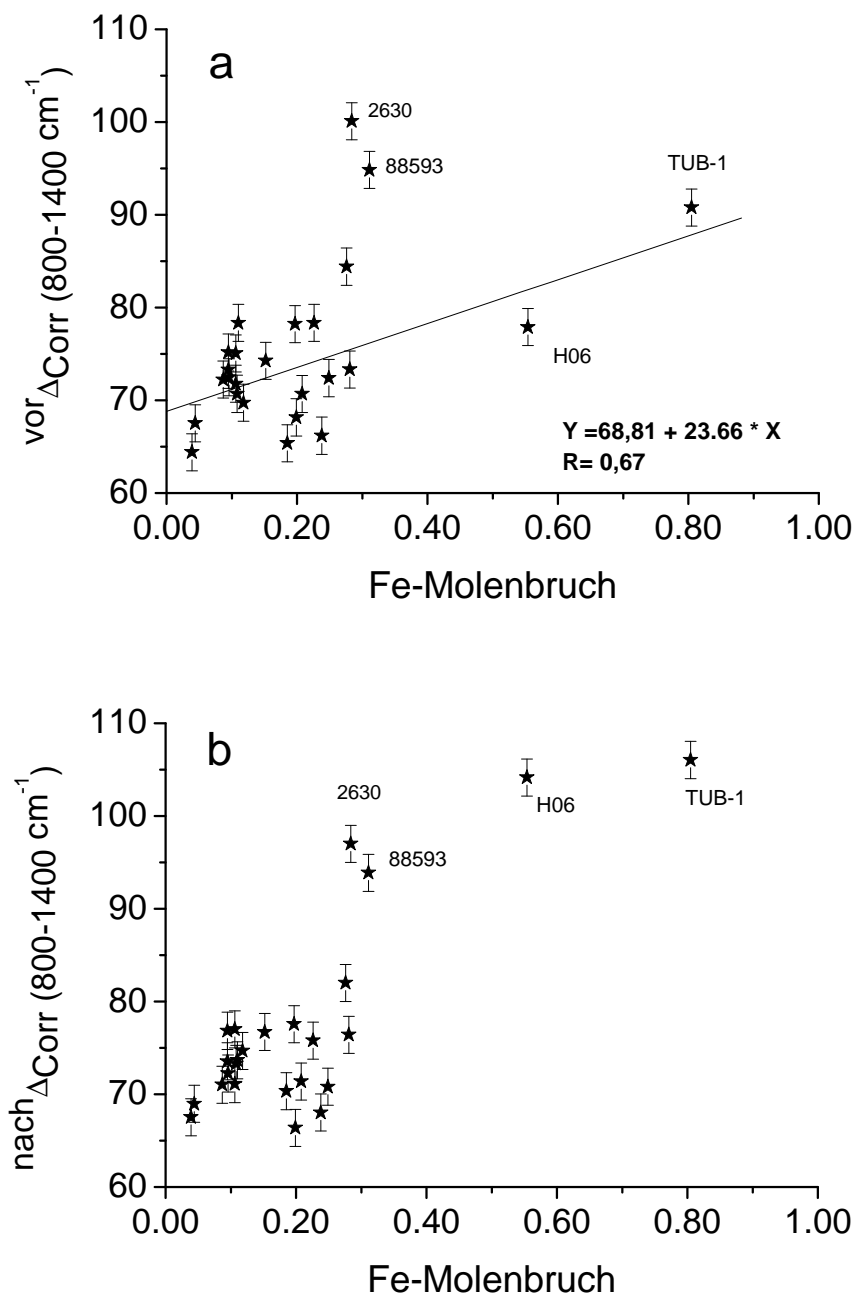


Abbildung 38: Die Entwicklung der Δ_{Corr} -Werte als Funktion des Fe-Molenbruchs vor (a) und nach (b) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT). Die durchgezogene Linie (a) ist das Ergebnis einer Anpassung mit einer linearen Regression ($y = a * x + b$). R gibt den Korrelationskoeffizienten an.

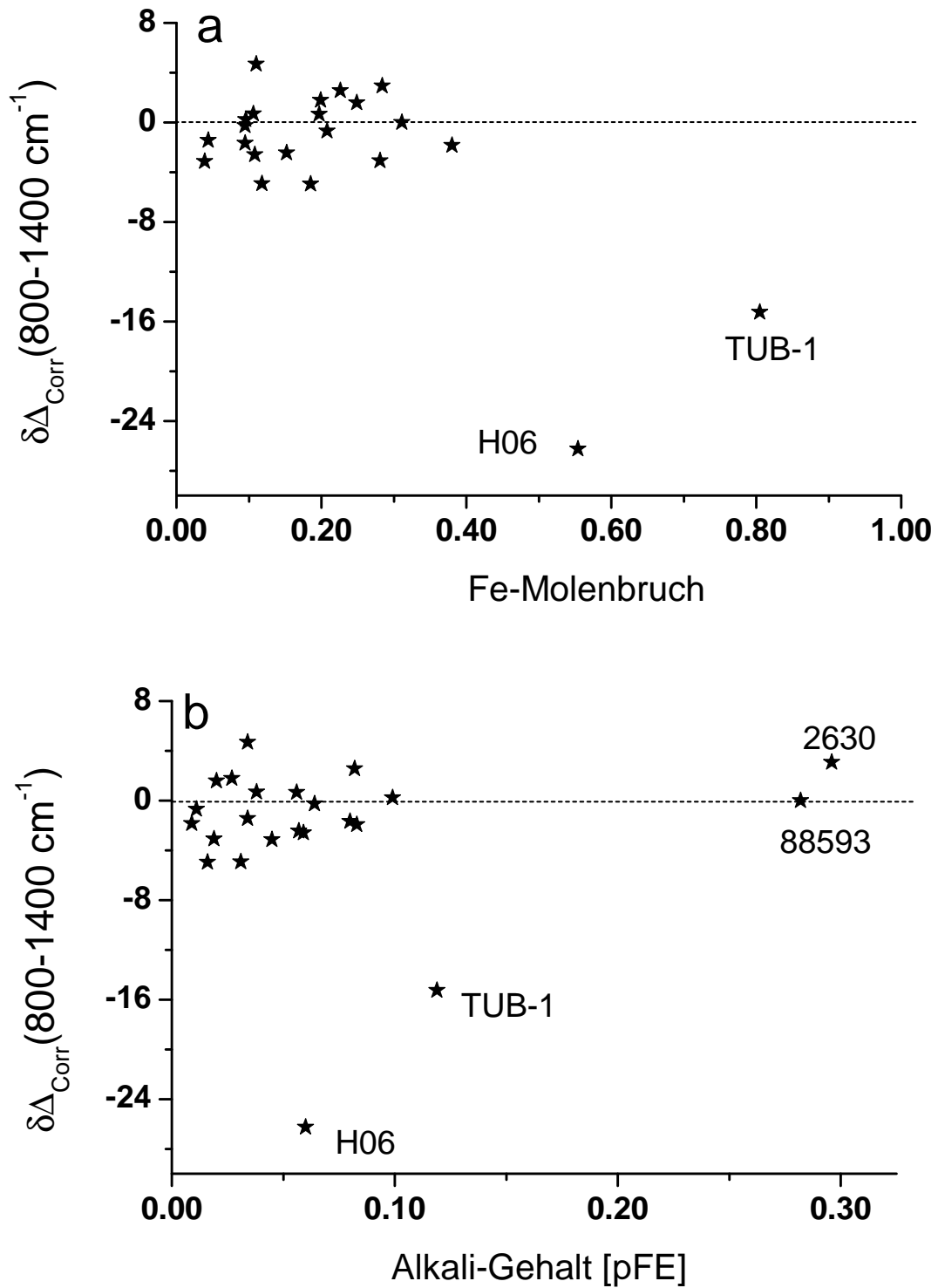


Abbildung 39: Die Entwicklung der Differenzen der Linienbreiten $\delta(\Delta_{\text{Corr}})$ (a) mit dem Fe-Molenbruch bzw. (b) dem Alkaligehalt.

4.6.3 Diskussion und Zusammenfassung

Die Variation der Δ_{Corr} -Werte natürlicher Cordierite ist gekoppelt an die Variabilität der Cordieritzusammensetzung, welche auf gegenseitige Substitution der ein-, zwei-, drei- und vierwertigen Kationen und Metalle zurückzuführen ist. Die experimentellen Ergebnisse von Wallace und Wenk (1980), Armbruster und Bloss (1982), Malcherek et al. (2001) und Geiger und Grams (2003) deuten darauf hin, dass im wesentlichen Alkalieinbau und Fe-Mg-Austausch die Cordierit-Kristallstruktur beeinflusst. Der Mg-Fe-Austausch findet in natürlichen Cordieriten zum größten Teil auf den Oktaederplätzen statt. Nach Hochella et al. (1979) nimmt das Oktaedervolumen mit zunehmendem Fe-Gehalt um 5% (vgl. die Ionenradien $Fe^{2+}=0,74 \text{ \AA}$; $Mg^{2+}=0,66 \text{ \AA}$; Shannon (1976)). Dadurch nimmt der M-O Bindungsabstand (Bindung zwischen dem Zentralatom der Oktaeder und den Sauerstoffen) zu. Die Ringe werden dabei gegeneinander gerückt und leicht verdreht, so dass der T-O-Bindungsabstand zwischen dem Zentralatom der Tetraeder und den Sauerstoffen unverändert bleibt (Hochella et al., 1979). Dadurch nehmen die *a*- und *b*-Gitterparameter zu, während der *c*-Gitterparameter leicht abnimmt (Hochella et al., 1979). Andererseits wird durch den Alkali-Einbau der *b*-Gitterparameter beeinflusst, so dass die Cordierit-Kristallstruktur annähernd hexagonale Symmetrie annimmt (Armbruster, 1986). In den Phonenspektren machen sich diese Änderungen in den Peaklagen und Linienbreiten bemerkbar (Geiger und Grams, 2003). Dabei verschieben sich die Peaklagen mit zunehmendem Fe- bzw. Na-gehalt zu niedrigeren Wellenzahlen, wie in dieser und der Arbeit von Geiger und Grams (2003) festzustellen war. Änderungen in den Oktaedern machen sich beispielsweise in den Spektren durch Variation der C1-, C2-, A4- und A5-Absorptionsbanden, aber auch durch eine Verschiebung der Absorptionsbanden zu niedrigeren Wellenzahlen bemerkbar (Geiger und Grams, 2003).

Neben solchen rein geometrischen Betrachtungen spielen bei der Substitution auch noch die Bindungsenergien eine Rolle, welche aber sehr schwer zu überschauen sind, da natürliche Cordierite einen vielfältigen und komplexen Chemismus aufweisen.

Für die Petrologie ist die Bestimmung der Kationenverhältnisse, insbesondere des Fe-Molenbruchs ($Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg^{2+})$) in natürlichen Cordieriten von großer Bedeutung. Die Messung der Achsenwinkel und optischen Brechungsindizes erlauben Rückschlüsse über das Mg/Fe-Verhältnis. Jedoch zeigt die-

se Arbeit, dass die optische Eigenschaften natürlicher Cordierite auch von anderen Parametern abhängen. So enthalten z.B. Cordierite aus Pegmatiten neben hohen Fe^{2+} -Konzentrationen eine beträchtliche Menge an Mn^{2+} und Alkali-Kationen, was sicherlich die Cordierit Kristallstruktur beeinflusst. Hochtemperatur-Diffraktometrie von Hochella et al. (1979) an natürlichen Cordieriten (TA-1 und TUB-1) hat gezeigt, dass nach dem Aufheizprozeß ein leichter Volumenanstieg festzustellen war. Die Differenzen der a - und b -Gitterparameter vor und nach dem Aufheizprozeß führten Hochella et al. (1979) auf die Ordnungszustände und/oder mögliche Fe-Oxidation während des Aufheizens zurück. Nach der Temperaturbehandlung bei 1300 °C (KFT) weisen die in dieser Arbeit untersuchten Cordierite (ausgenommen die Fe-reichen Cordieritproben H06 und TUB-1) nur geringfügige Änderungen der Δ_{Corr} -Werte auf. Die Differenzen der Linienbreiten $\delta(\Delta_{\text{Corr}})$ -Werte schwanken um $\pm 6 \text{ cm}^{-1}$. Wenn die Ordnungszustände, mögliche (Fe, Mn)-Oxidation und die Fehler in Betracht gezogen werden, ist der Einfluß von H_2O und CO_2 auf Δ_{Corr} zu vernachlässigen.

5 Thermoanalytik

5.1 Einleitung

Im allgemeinen können physikalische und chemische Eigenschaften mit der thermischen Analyse untersucht werden. Die thermische Analyse umfaßt eine Reihe von Meßmethoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder eines Reaktionsgemisches als Funktion der Temperatur oder Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem linearen Aufheizprogramm unterworfen wird. Zu den wichtigsten Verfahren zählen u. a. Thermogravimetrie (TG), Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC). Der Informationsgehalt einer Messung kann durch Kombination von zwei thermoanalytischen Meßmethoden, wie z.B. TG und Massenspektrometrie, erhöht werden. Die Kopplung von Vakuumheißextraktion und Massenspektrometrie erlaubt den simultanen Nachweis gelöster volatiler Spezies, die während des Aufheizens im Vakuum aus festen Stoffen entweichen. Hinsichtlich des Chemismus von Cordierit sind die strukturellen Hohlräume von großer Bedeutung, da sie in Abhängigkeit von Druck und Temperatur unterschiedliche Mengen an Alkalikationen, besonders Natrium, und leichtflüchtigen Gemengteilen aufnehmen. Natürliche Cordierite führen verschiedene Gasmoleküle, die während der Bildung des Cordierits eingeschlossen wurden. Diese Gasmoleküle können die Bildungsbedingungen und den Chemismus zur Zeit der Entstehung des Cordierits widerspiegeln. Außerdem lassen sich aus der Analyse der Entgasungsprofile neben Hinweisen über die Bildungsbedingungen auch Informationen über physikalische Eigenschaften, z.B. Aktivierungsenergien oder Diffusionskoeffizienten, herleiten (Lepezin und Melenevsky, 1977; Zimmermann, 1981; Jochum, 1986). Die wesentlichen volatilen Phasen in Cordieriten sind H_2O und CO_2 . Es wurde aber auch von Cordieriten berichtet, die z.B. SO_2 , H_2 , Ar, H_2S , N_2 , CO , aufweisen (Beltrame et al., 1976). Diese Moleküle kommen in unterschiedlichen Konzentrationen vor. Abgesehen von einigen wenigen wissenschaftlichen Arbeiten (Lepezin und Melenevsky, 1977; Zimmermann, 1981; Aines und Rossman, 1984; Giampaolo und Putnis, 1989) sind das Entgasungsverhalten und die Kinetik der Gasabgabe in natürlichen Cordieriten bis heute nicht zufriedenstellend geklärt.

5.2 Experimentelles

Das Gasabgabeverhalten natürlicher Cordierite wurde in dieser Arbeit mittels der DEGAS-Methode (direct evolved gas analyzing system; Heide et al., 2000) untersucht. Bei dieser Methode handelt es sich um eine Kopplung von Massenspektrometrie und Thermogravimetrie. Das DEGAS-Verfahren ist eine dynamische Variante der Gas-Untersuchungen, da neben dem Nachweis der Gasarten eine kontinuierliche Beobachtung des Abgabeverhaltens bei thermischen Prozessen möglich ist. Den schematischen Aufbau der DEGAS-Anlage zeigt Abbildung 40.

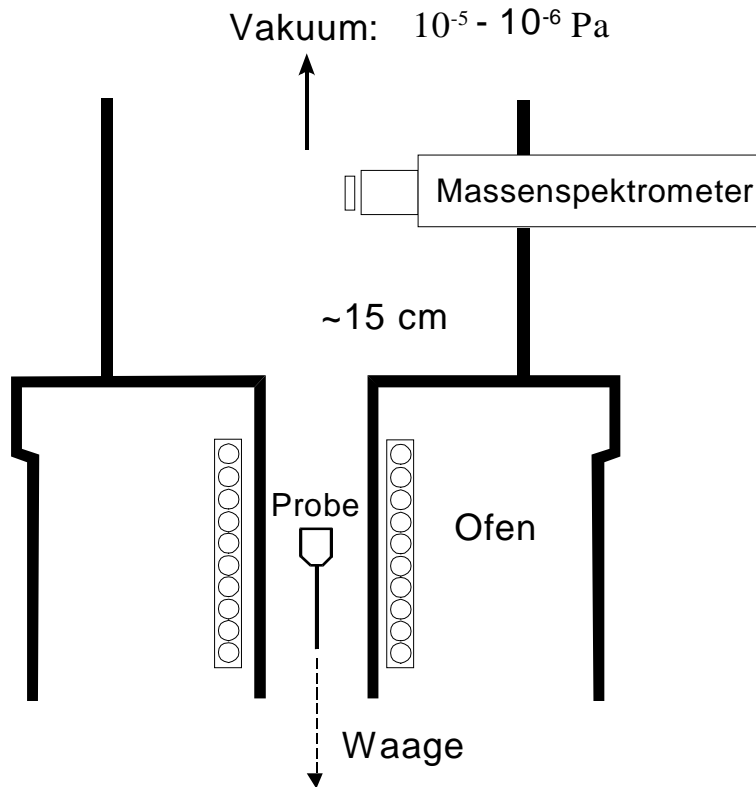


Abbildung 40: Vereinfachte Darstellung der Analyseanordnung des DEGAS-Prinzips (direct evolved gas analyzing system; Heide et al., 2000); hier ist eine simultane Thermoanalyse (Netzsch STA 429) mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Balzer QMG 420) und einer Waage gekoppelt. Der Abstand zwischen Probenhalter und Massenspektrometer beträgt 15 cm. Die Abbildung ist aus Heide et al. (2000).

Grundbaustein für den Nachweis der extrahierten Volatile ist ein Quadrupol-Massenspektrometer QSM 125 mit gasdichter Ionenquelle der Firma BALZERS. Das notwendige Vakuum wird durch eine Turbomolekularpumpe TSU 060 gewährleistet. Quadrupol-Massenspektrometer sind für die Online-Gasanalyse geeignet und ermöglichen Messungen im Millisekundenbereich. Sie besitzen eine hohe Messdynamik vom ppm- bis in den Prozent-Bereich.

In Quadrupol-Massenspektrometern werden meist einfach aufgebaute Elektronenstoß-Ionenquellen eingesetzt. Die aus einer direkt beheizten Kathode emittierten Elektronen werden nach Beschleunigung in einem elektrischen Feld in den Ionisierungsraum eingeschlossen. Ein Teil der dort in der Gasphase vorhandenen Atome und Moleküle wird durch Elektronenstoß ionisiert⁵. Die Energie der stoßenden Elektron hat großen Einfluß auf die Art und Anzahl der entstehenden Ionen. Die durch Ionisierung erzeugten Teilchen sind oftmals nicht stabil und gehen deshalb zum Teil in energieärmere, stabilere Formen über. Dabei kommt es zu Bindungsbrüchen oder Umlagerungen im Molekül (Fragmentierung). Im Analysator erfolgt die Massentrennung nach dem Verhältnis Masse durch Ladung (m/z) von ionisierten Atomen oder Molekülen.

Die Vorrichtung zur Extraktion der Volatile besteht aus der Hochtemperaturkammer, der Gasüberführung mit Totaldruckmeßgerät und dem Kalibriersystem. Zur Vermeidung von Wasseradsorption ist die Apparatur bis maximal 120 °C ausheizbar.

Der Vorteil dieser Anordnung liegt in der sehr kurzen Verweilzeit der entweichenden Gase im Bereich zwischen Probe und Ionenquelle. Daraus resultiert ein hohes Ungleichgewicht, das eine Reaktion in der Gasphase vor der Ionisation weitgehend unterbindet.

Cordieritsplitter mit einem Gewicht von 10-10,7 mg und einer Korngröße von 1-1,5 mm, und 10 mg synthetisches H₂O-haltiges Mg-Cordieritpulver⁶ (ungefähr 10 mm) wurden mittels der DEGAS-Anlage untersucht. Die Probe wur-

⁵Bei der Wechselwirkung der Elektronen mit den Probenmolekülen kann entweder die zur Abspaltung eines Elektrons notwendige Energie (Bildung eines positiven Ions) oder ein Elektron in ein unbesetztes Orbital aufgenommen werden (Bildung eines negativen Ions).

⁶Die synthetischen Mg-Cordieritproben, die unterschiedliche H₂O-Gehalte aufweisen, wurden freundlicherweise von C. Bertoldi zur Verfügung gestellt.

de mit einem kontrollierten Temperaturprogramm von 10 °C/min bis 1450 °C hochgeheizt. Die Messungen wurden an der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der Schiller-Universität Jena durchgeführt (unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Heide).

5.3 Massenspektren-Auswertung

Wegen der Überlagerung verschiedener Ionen gleicher Masse ist es nicht immer einfach, zwischen primären Gasmolekülen und Ionisationsprodukten zu unterscheiden (unter primären Gasmolekülen werden hier solche verstanden, die in Probenraum und Ionenquelle vorliegen). Eine qualitative Analyse dieser Bruchstücke kann jedoch Informationen über die Gaszusammensetzung liefern, da die Fragmentierung nur nach bestimmten Mustern erfolgen kann. So entstehen z.B. bei der Ionisation von CO₂ u. a. die Fragmente ¹³C (m/z 13), CO₂⁺ (m/z 44), CO⁺ (m/z 28), ¹²C⁺ (m/z 12) und ¹⁶O⁺ (m/z 16). Bei der Ionisation von H₂O entstehen die Fragmente ¹H⁺, (¹⁶O¹H)⁺, ¹⁶O⁺, ¹⁸O⁺ und (¹H₂¹⁶O)⁺. Diese Bruchstücke entstehen in bestimmten Verhältnissen zueinander, abhängig von den ionisierten Teilchen. In Tabelle 13 sind die Moleküle H₂O, CO₂, H₂, SO₂, F sowie HF und ihre wesentlichen Fragmente mit ihren Bruchstückverteilungen aufgelistet.

Bei der Zuordnung der Massenspektren sollten zusätzlich die Isotopie-Effekte zur Auswertung herangezogen werden, da diese Effekte nützliche Informationen zur Trennung der primären von sekundären Molekülen liefern.

Tabelle 13: Charakteristische Massen und entsprechende Bruchstückverteilung bei der Ionisation der Primärmoleküle. Die untergeordneten Fragmente werden in Relation zu dem als 100% gesetzten Wert des Hauptmoleküls angegeben (nach Heide, 1979).

Molekül	Masse	m/z												
		1	2	12	14	16	17	18	28	32	34	44	48	64
H	1	100												
H ₂	2		100											
H ₂ O	18	2,4			1,8	26	100							
CO ₂	44			6		9		28		100				
SO ₂	64					5			10			50	100	
N ₂	28						52	100						
CO	28			47		17		100						

m/z : Masse/Ordnungszahl

5.4 Analyse der Meßergebnisse

Unter den oben beschriebenen Meßbedingungen wurden Splitter von 20 natürlichen Cordieriten unterschiedlicher Herkunft und Entstehungsbedingungen analysiert. Gemessen wurde über verschiedene Massenbereiche (m/z 1-64). Außerdem wurden synthetische H₂O-haltige Mg-Cordierite mit verschiedenen H₂O-Gehalten ebenfalls thermoanalytisch untersucht.

5.4.1 H₂O- und CO₂-Moleküle

H₂O und CO₂-Moleküle sind im Massenspektrometer als H₂O⁺ (m/z 18) und CO₂⁺ (m/z 44) nachweisbar. Die Analyse der untersuchten Cordierite zeigt, dass die H₂O-Entgasungsprofile ein synchronisiertes Abgabeverhalten aufweisen. Einen graphischen Vergleich der Massen m/z 18 mit m/z 1, 16 und 17 zeigt Abbildung 41. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass zwischen den verschiedenen Fragmenten ein Zusammenhang vorliegt.

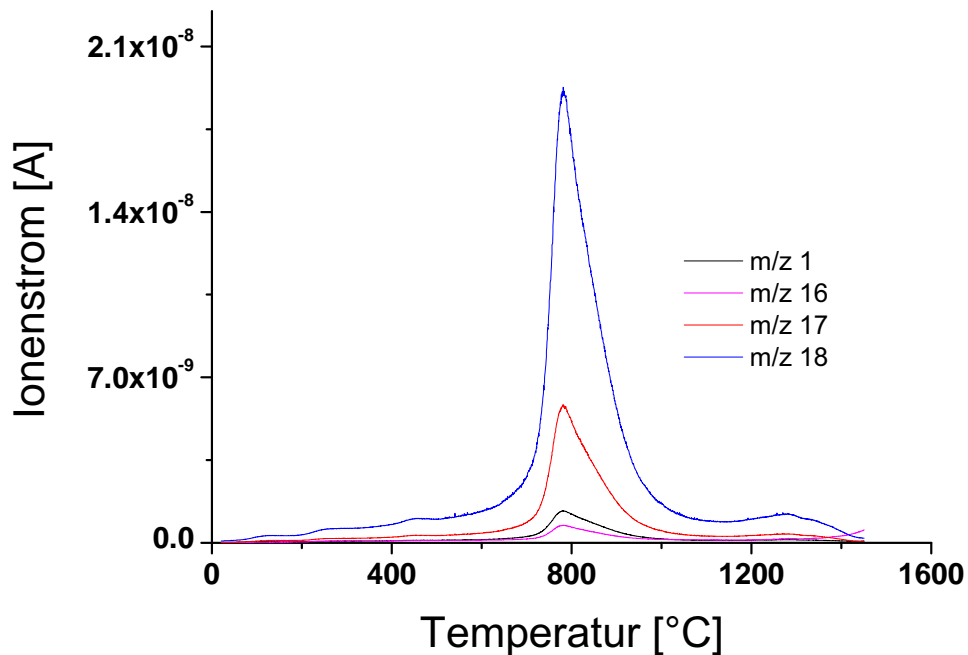


Abbildung 41: Vergleich der Massenspektren m/z 18, 17, 16 und 1 eines natürlichen Cordierits. Probenbez.: 2630; Probenmasse 10.7 mg; Heizrate: 10 °C/min

Die Bestimmung der Intensitätsverhältnisse, d.h. die Gegenüberstellung der Ionenströme der verschiedenen Fragmente zu den Hauptmolekülen, kann wertvolle Informationen über die Zuordnung der gemessenen Fragmente liefern, da die Fragmente nur in bestimmten Verhältnissen zueinander stehen. Eine Auftragung des Ionenstromes der Masse m/z 18 gegenüber den Ionenströmen der entsprechenden Fragmente (m/z 1, 16 und m/z 17) zeigen Abbildungen 42 b,c und d. Daraus ist ersichtlich, dass eine lineare Abhängigkeit zwischen Ionenstrom

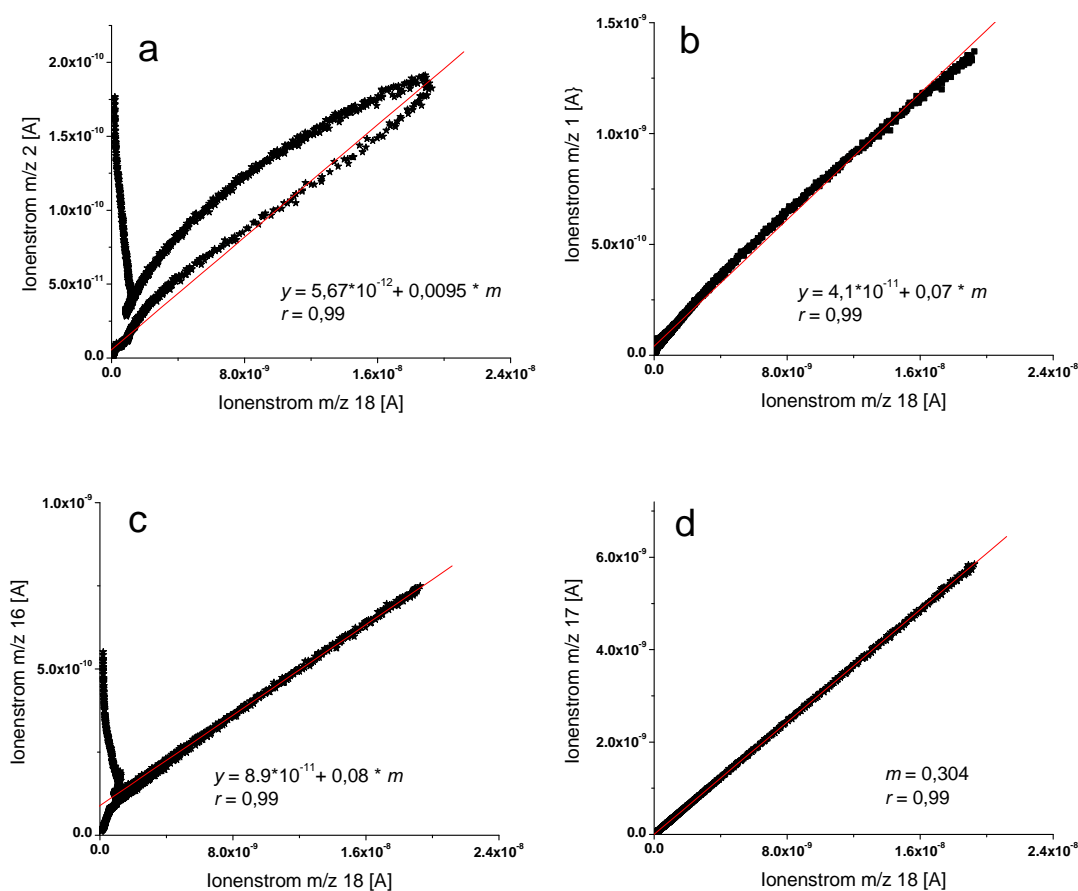


Abbildung 42: Variation des Ionenstromes der Masse m/z 18 mit den Ionenströmen der Massen (a) m/z 2, (b) m/z 1, (c) m/z 16, (d) m/z 17 eines natürlichen Cordierits. Die roten durchgezogenen Linien sind die Ergebnisse einer Anpassung mit einer linearen Gleichung. Probenbezeichnung: 2630; Probenmasse 10.7 mg; Heizrate 10 °C/min

der Masse m/z 18 und den Ionenströmen der Massen m/z 1, 16 und 17 vorliegt. Üblicherweise wird die Häufigkeit der Fragmente in Relation zu dem als 100%

gesetzten Wert des Hauptmolekülions angegeben. Das m/z 17:16:1-Verhältnis liegt bei 30:3:7 und ist in Übereinstimmung mit dem Wert aus Tabelle 13.

Die Entwicklung der Masse m/z 18 mit 2 zeigt Abbildung 42a. Daraus ist zu entnehmen, dass ein Teil der Masse m/z 2 sehr gut mit der Entwicklung der Masse m/z 18 korreliert. Da bei der gewählten Messbedingungen die Ionisierung des H_2O -Moleküls kein m/z 2 Fragment entsteht (Prof. Heide, pers. Mitt.), ist diese Teilkorrelation auf das Vorhandensein des schweren Wasserstoffatoms (Deuterium ^2H) zurückzuführen. Die Steigung der Geraden in Abbildung 42a liefert das Massenverhältnis m/z 2 zu m/z 18 und beträgt einen Wert von 0,00951. Deuterium macht nach IUPAC („Internationale Union für reine und angewandte Chemie“) 0,0082 bis 0,0184 % aller Wasserstoffatome aus. Die Masse m/z 2 setzt sich also aus zwei verschiedenen Spezies zusammen. Ein Teil wird als primäres Gasmolekül H_2 betrachtet. Der zweite Teil ist höchwahrscheinlich durch die Ionisierung des schweren Wassermoleküls $\text{D}_2^{16}\text{O}^+$ entstanden.

Die Entgasungsprofile der Massen m/z 19 und 20, die theoretisch Fluor (F) und Fluorwasserstoff (HF) zugeordnet werden könnten, zeigen einen synchronisierten Abgabeverlauf mit der Masse m/z 18 (Abbildung 43). Da Sauerstoff und Wasserstoffatome in verschiedenen Isotopen vorkommen können, könnten diese Massen auch den schweren $^1\text{H}_2^{18}\text{O}^+$ und/oder $^2\text{H}_2^{16}\text{O}^+$ bzw. $^1\text{H}^{18}\text{O}^+$ - und/oder $^2\text{H}^{16}\text{O}^+$ -Molekülen zugeordnet werden. Das Intensitätsverhältnis der Massen m/z 20 zu m/z 18 ($^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ zu $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$) beträgt 0,2 %, was auf das Mengenverhältnis der beiden stabilen Isotope des Sauerstoffs ^{18}O und ^{16}O hindeutet. Die Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffs besteht nach Angaben der IUPAC zu 99,76 % aus ^{16}O und zu 0,2 % aus ^{18}O . Jedoch ist es schwierig, eine Trennung zwischen Sauerstoff- und Wasserstoffisotopen vorzunehmen. Deshalb werden die Massen m/z 20 und m/z 19 $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ oder $^1\text{H}^{18}\text{O}$ bzw. $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ oder $^2\text{H}^{16}\text{O}$ zugeordnet. Bei allen untersuchten Cordieriten korrelieren die Massen m/z 18 und m/z 20. Dies ist ein Hinweis dafür, dass die untersuchten Cordierite kein Fluor aufweisen.

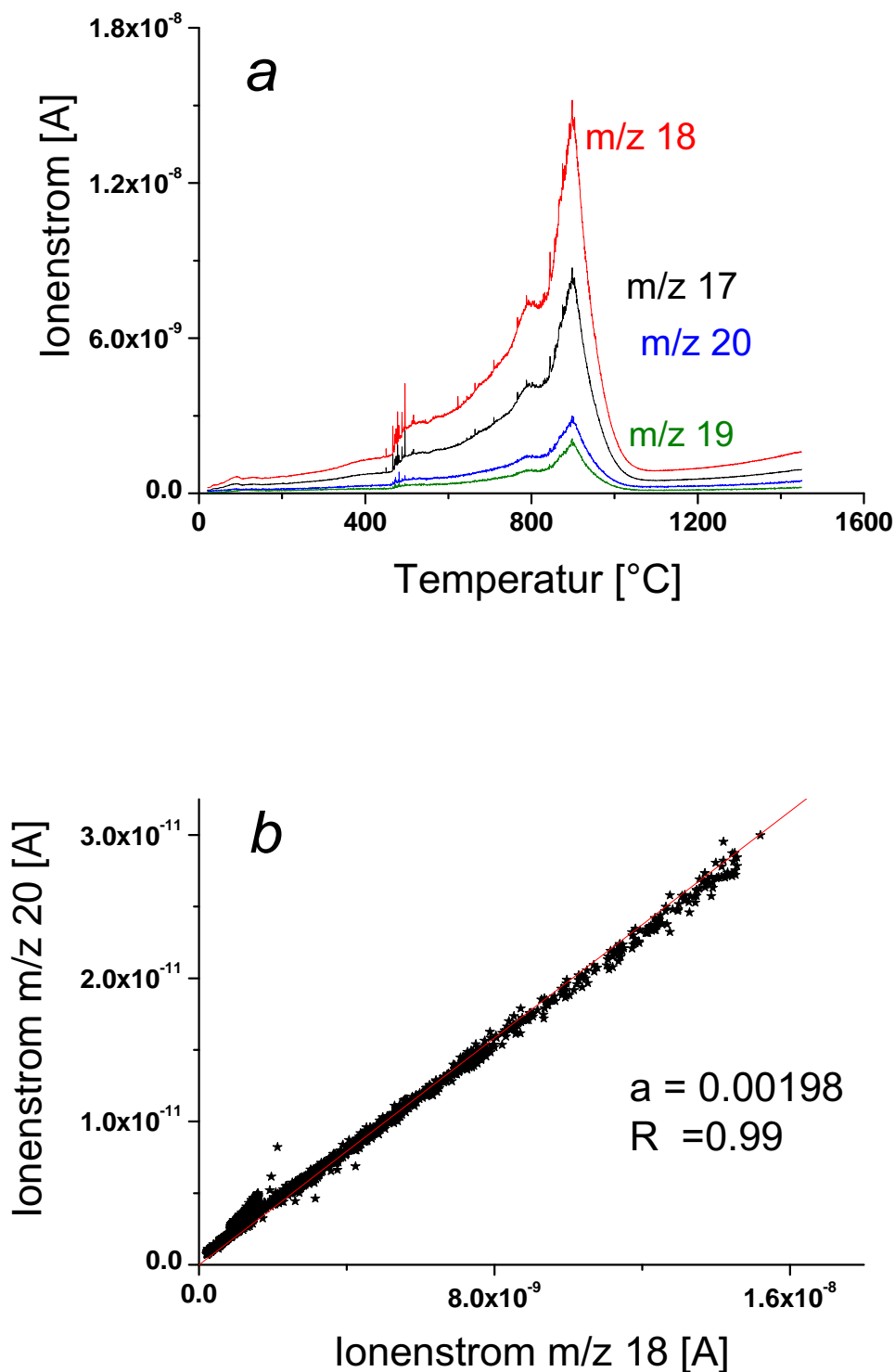


Abbildung 43: (a) Entgasungsprofile der Massen m/z 17, m/z 18, m/z 19 und m/z 20 eines natürlichen Cordierits (b) zeigt die Ionenströme der Masse m/z 18 und 20. Die rote Linie ist das Ergebnis einer Anpassung mit einer linearen Gleichung ($y = a \cdot x + b$). Demnach liegt eine Korrelation zwischen den Ionenströmen vor. R gibt den Korrelationskoeffizienten an. Messung bei einer Heizrate von $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ und einer Probenmasse von $10,7 \text{ mg}$.

Dem Auftreten des CO_2 -Moleküls wurden die Fragmente m/z 44, 28, 16 und m/z 12 zugeordnet. Einen graphischen Vergleich der Masse m/z 44 mit m/z 12, 16 und m/z 28 zeigt Abbildung 45. Daraus ist ersichtlich, dass zwischen den verschiedenen Fragmenten eine Korrelation vorliegt.

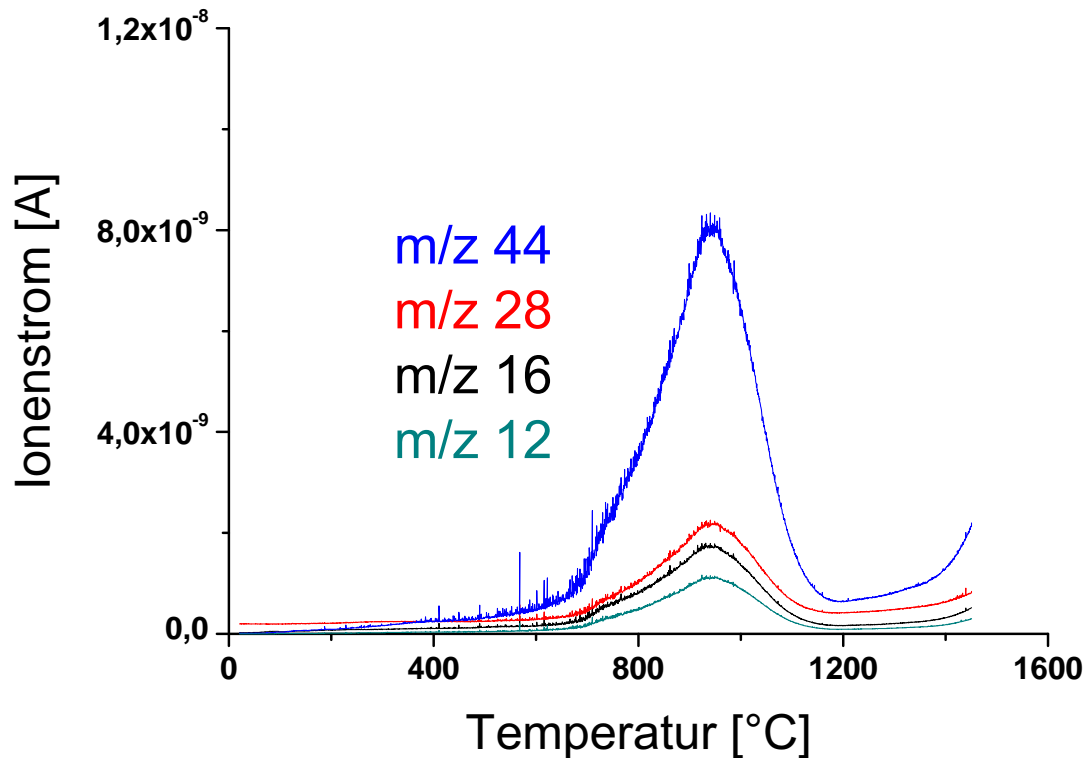


Abbildung 44: Vergleich der Massenspektren m/z 12, 16, 28 und m/z 44 eines natürlichen Cordierits. Probenbezeichnung: VS-3; Probenmasse: 10,5 mg Heizrate: $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

Die Entwicklung des umgesetzten Ionenstroms (in Ampere) dieser Massenspektren als Funktion der Temperatur (in $^\circ\text{C}$) zeigt Abbildung 45. Daraus geht hervor, dass es zu einem synchronisierten Abgabeverhalten kommt, was mit dem Auftreten von CO_2 und seinen Ionisationsprodukten (m/z 12, 16 und 28) zusammenhängt. Der Vergleich der Intensitätsverhältnisse der Masse m/z 44 mit den jeweiligen Bruchstücken m/z 28, 16 und 12 liefert ein Massenverhältnis von 25:22:13. Dieser Cordierit zeigt einen leichten Anstieg der Massen m/z 16 und 12 gegenüber den Werten aus Tabelle 13 (28:9:6). Der leichte Anstieg der Masse 12 könnte ein Hinweis dafür sein, dass das Kohlenstoffatom aus zwei

verschiedenen Quellen, beispielsweise zusätzlich aus aliphatischen Kohlenwasserstoffverbindungen, stammt.

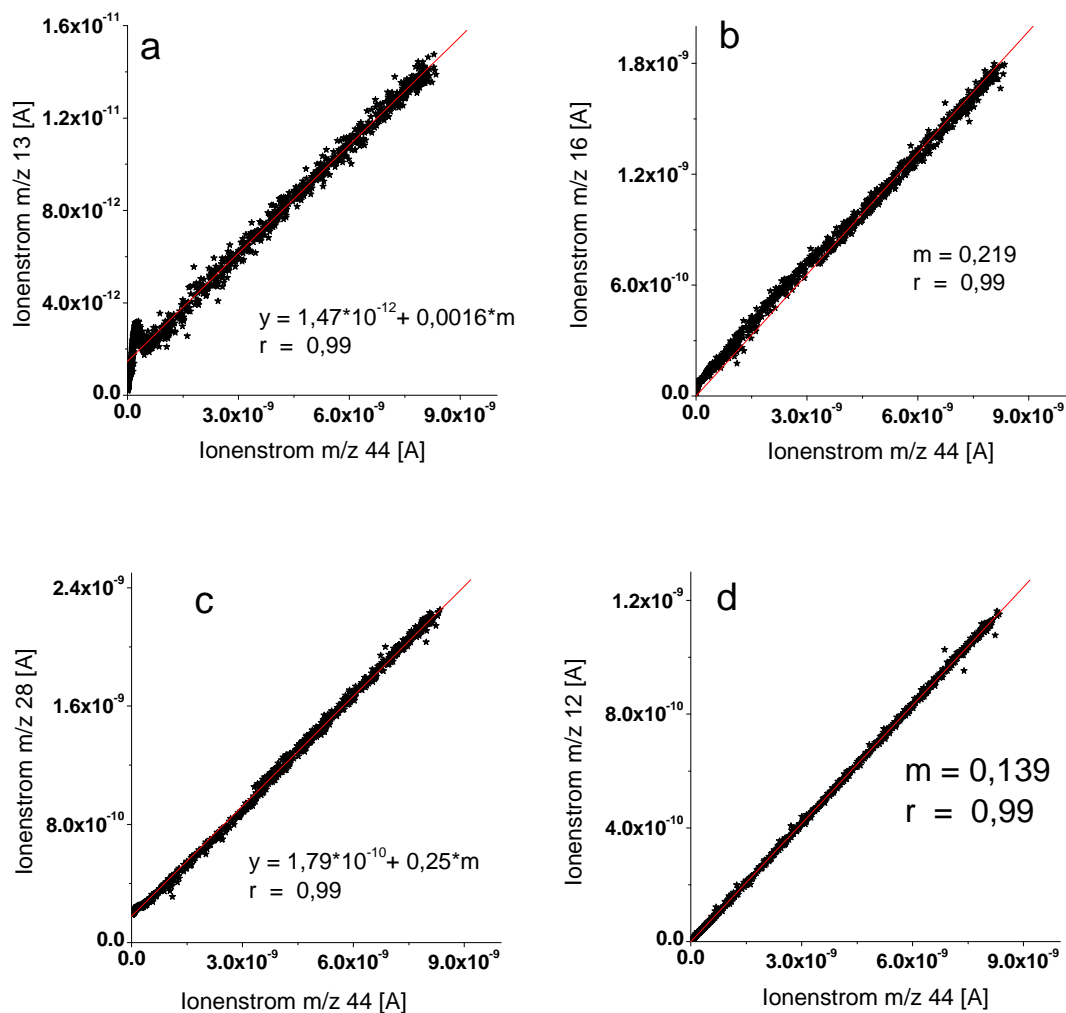


Abbildung 45: Entwicklung des Ionenstromes des Massenspektrums m/z 44 mit den Ionenströmen der Massenspektren m/z 13, 16, 28 und m/z 12 eines natürlichen Cordierits. Die rote durchgezogene Linien sind die Ergebnisse einer Anpassung mit einer linearen Gleichung. Probenbez.: VS-3; Probenmasse: 10,5 mg; Heizrate: 10 °C/min.

In den untersuchten Cordieritproben ist das Massenverhältnis m/z 28:44 (28:100 nach Heide, 1979) jedoch nicht immer konstant. Bei manchen Cordieriten treten sogar hohe Massenverhältnisse auf, was auf das Vorhandensein von primären CO- und/oder N₂-Molekülen hindeutet.

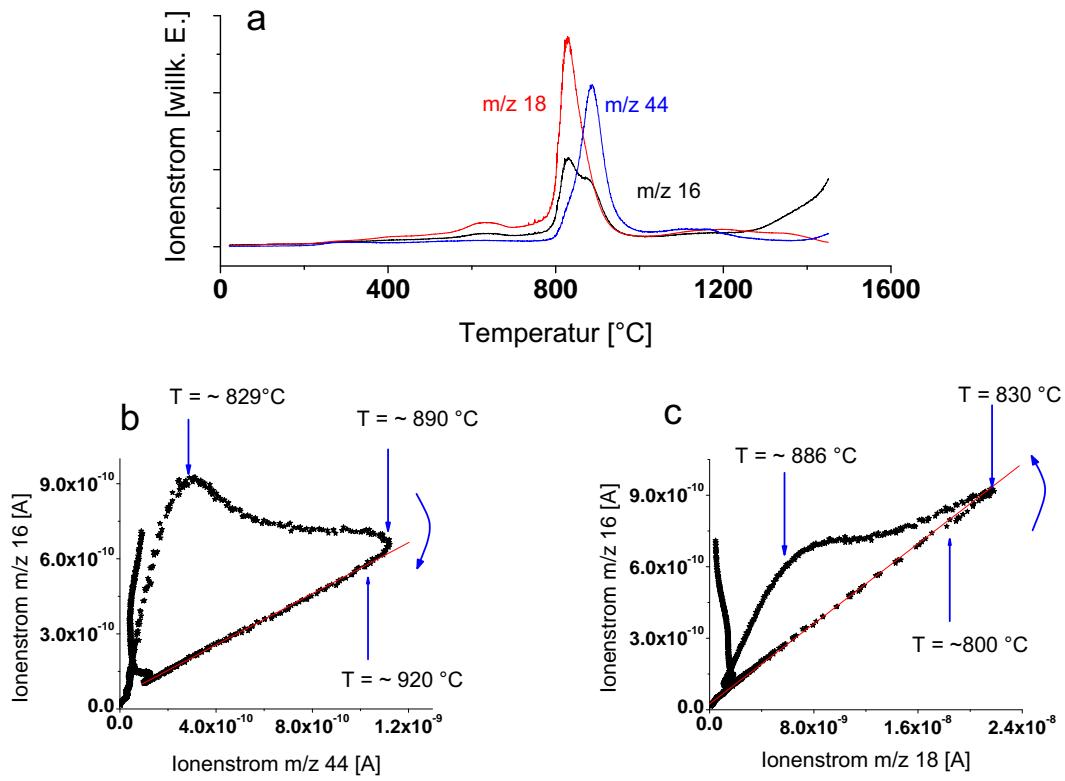


Abbildung 46: (a) Vergleich der Massenspektren m/z 16, 18 und 44 eines natürlichen Cordierits. (b und c) Variation der Ionenströme der Massen m/z 18 und 44 in Abhängigkeit vom Ionenstrom der Masse m/z 16. Probenbez.: C2623; Heizrate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Das Signal bei m/z 16 könnte formal durch verschiedene Ionen hervorgerufen werden (CH_4^+ und/oder O^+). Jedoch zeigen die untersuchten Cordierite, dass das Entgasungsprofil der Masse m/z 16 nur durch Ionisierung der H_2O - und CO_2 -Moleküle entstanden ist. In Abbildung 46a sind die Entgasungsprofile der Massen m/z 16, 18 und 44 dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass das Massenspektrum m/z 16 durch die Ionisierung zweier primärer Moleküle entstanden ist. Die Variation des Ionenstroms der Masse m/z 16 mit m/z 18 bzw. 44 ist in Abbildungen 46b bzw. 46c dargestellt. Demnach resultiert das Massenspektrum m/z 16 fast ausschließlich aus der Dissoziation von H_2O - und CO_2 -Molekülen.

5.4.2 Andere Volatile

Die Analysen der Intensitätsverhältnisse der Massen m/z 32, 48 und 64 zeigen eine gute Korrelation, was mit dem Auftreten von SO_2 und seinen Ionisationsprodukten m/z 48 $(\text{SO})^+$, m/z 32 S^+ und/oder $(\text{O}_2)^+$ verbunden ist. Bei der Entgasung von Cordieritproben wurden weiterhin andere Massen detektiert, z.B. m/z 2 (H_2^+), m/z 4 (He^+), m/z 34 (H_2S^+) und m/z 34, 35 und 36, die wahrscheinlich den Chlorisotopen zugeordnet werden können.

Zusammenfassend läßt sich die Konzentration der Gase aus der Skalierung der Entgasungsprofile ablesen. H_2O und CO_2 sind die wesentlichen freiwerdenden Bestandteile der Volatile. Die übrigen Massen, insbesondere m/z 28 (CO , N_2), m/z 4 (He), m/z 19 H^{18}O^+ , m/z 20 $^1\text{H}_2^{18}\text{O}^+$ sowie Chlor (^{35}Cl und ^{37}Cl) und Chlorwasserstoff (HCl) sind nur im ppm- bis ppb-Bereich vertreten, da die erfassten Ionenströme dieser Massenspektren in der niedrigsten Größenordnung von 10^{-12} bis 10^{-14} A liegen. Tabelle 14 gibt einen Überblick über die im Massenspektrometer nachgewiesenen Fragmente und die zugehörigen spezifischen Massen (m/z). Die Entgasungsprofile aller detektierten Massen der in dieser Arbeit untersuchten Cordieritproben sind im Anhang E zusammengestellt.

Tabelle 14: Die wesentlichen in den Massenspektren nachgewiesenen Fragment- und Molekülionen.

Masse	Molekül (Bruchstück)
m/z 1	H, als Ionisationsprodukt von H ₂ O, H ₂ , Kohlenwasserstoffe
m/z 2	H ₂ ⁺ , D
m/z 4	He ⁺
m/z 12	¹² C ⁺ als Ionisationsprodukt von CO, CO ₂ u.a.
m/z 13	¹³ C ⁺ als Ionisationsprodukt von CO, CO ₂ , ¹² CH u.a.
m/z 14	¹² CH ₂ oder N, als Ionisationsprodukt von N ₂
m/z 15	¹² CH ₃ ⁺
m/z 16	O, als Ionisationsprodukt von H ₂ O, O ₂ , CO, CO ₂ u.a., ¹² CH ₄
m/z 17	OH, als Ionisationsprodukt von H ₂ O, ¹³ CH ₄
m/z 18	H ₂ O
m/z 19	¹⁸ OH als Ionisationsprodukt von H ₂ ¹⁸ O
m/z 20	¹⁸ OH ₂
m/z 23	Na
m/z 28	N ₂ , CO, auch als Ionisationsprodukt von CO ₂
m/z 32	O ₂ , S, auch als Ionisationsprodukt von SO ₂ , ³⁴ S
m/z 34	H ₂ S
m/z 35	³⁵ Cl
m/z 36	HCl Chlorwasserstoff
m/z 37	³⁷ Cl
m/z 40	Ar
m/z 44	CO ₂
m/z 48	SO, Ionisationsprodukt von SO ₂
m/z 64	SO ₂

5.5 Bestimmung des H₂O- bzw. CO₂-Gehaltes

H₂O- bzw. CO₂-Gehalte von kristallinen Festkörpern können nach thermischer Zersetzung mittels verschiedener analytischer Verfahren bestimmt werden. Die simpelste Analysemethode ist die Messung der Gewichtsänderung des Festkörpers nach dem Glühen. Jedoch ist diese Methode, wie im Fall des Cordierits unspezifisch, da jede Form von Gewichtsänderung mitgemessen wird. Die Oxidation von zweiwertigem Eisen z.B. führt zu einer Gewichtszunahme.

In Abbildung 47 ist exemplarisch das Thermogravimetrie-Diagramm (TG) eines natürlichen Cordierits dargestellt. Die restlichen thermogravimetrischen Kurven sind im Anhang zusammengestellt.

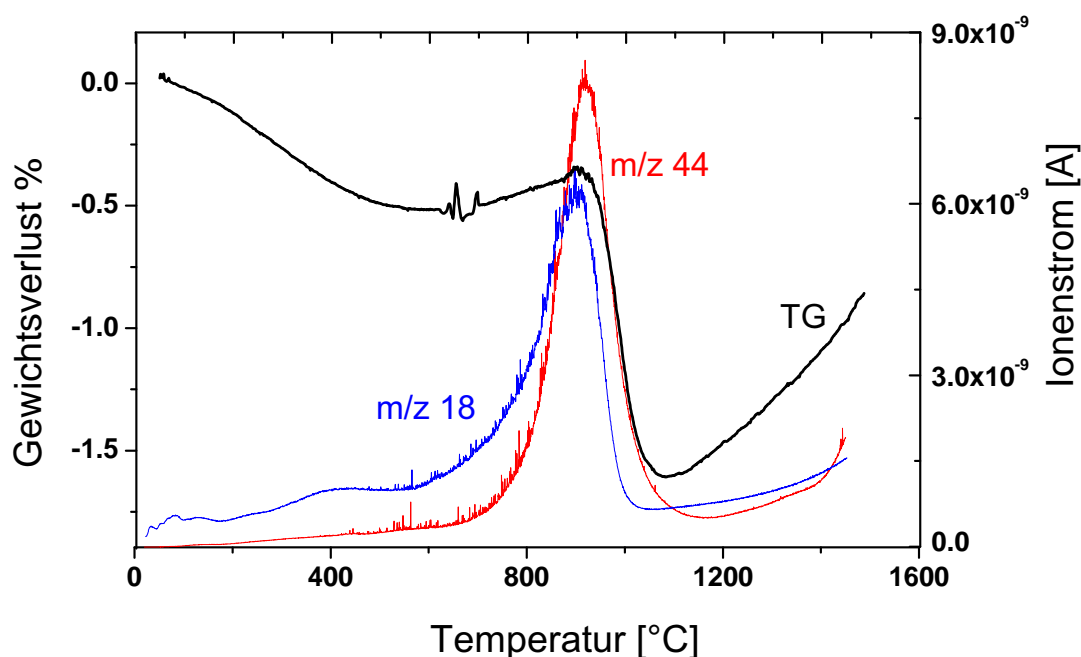


Abbildung 47: Gewichtsänderung bei dynamischer Aufheizung (10 °C/min) eines natürlichen Cordierits in Hochvakuum (linke Ordinate). Die Massenspektren m/z 18 und 44 (rechte Ordinate).

Der Gewichtsverlust verläuft zunächst moderat, gefolgt von einem leichten Massenanstieg. Anschließend kommt es zu einem steilen Kurvenabfall, der mit Dehydratation und CO₂-Freisetzung verbunden ist. Das Beispiel zeigt, wie unspezifisch die Analyse der Gewichtsänderung sein kann. Daher wurde auf weiterführende methodische Arbeiten zu diesem Problem verzichtet.

Die Bestimmung des absoluten H₂O- bzw. CO₂-Gehaltes mit der DEGAS-Methode ist prinzipiell möglich. Die abgegebene Menge einer Gasart i läßt sich durch Integration des zeitlichen Verlaufs des Ionenstromes $I_{MS(i)}$ bestimmen:

$$dQ = \int I \cdot dt. \quad (25)$$

mit: Q Ladungsmenge, gemessen in Coloumb C; t : Zeit gemessen in Sekunden s . Ist die abgeschiedene Stoffmenge n proportional zur Ladungsmenge Q , so gilt:

$$n = \frac{1}{zF} \int I \cdot dt \quad (26)$$

mit: F Faraday-Konstante = $9,468 \cdot 10^4$ C/mol; z ist die Zahl der Ladungen. Die Gesamtabgabe errechnet sich aus der Summe der Einzelmengen Q einer Gasart in den Meßzeitintervallen dt . So wurden für die Berechnung des absoluten H₂O- bzw. CO₂-Gehaltes m/z 18 (H₂O⁺), m/z 17 (OH⁺), und m/z 1 (H⁺) für H₂O-Moleküle sowie m/z 44, 28, 12 und m/z 13 für CO₂ in Betracht gezogen. In Abbildung 48 sind die mit dem DEGAS-Verfahren ermittelten absoluten H₂O- bzw. CO₂-Gehalte den entsprechenden KFT-Gehalten bzw. aus coulometrischer Titration bestimmten CO₂-Gehalten gegenübergestellt. Es zeigt sich wegen der Streuung in den beiden Graphen, dass die mit der DEGAS-Methode bestimmten H₂O- bzw. CO₂-Gehalte deutlich von den KFT- bzw. durch coulometrische Titration bestimmten Ergebnissen abweichen. Die Ursache dafür ist nach Gaber (1999) möglicherweise in dem Evakuierungsverhalten oder anderen vakuumtechnischen Parametern wie z.B. Vakuumbedingungen im Extraktions teil oder Nachweisempfindlichkeit zu suchen. Aufgrund der hohen Freisetzungsraten von H₂O-reichen Cordieritproben und vor allem wegen der fast gleichzeitigen Gas-Freisetzung (s. Abbildung 47) können möglicherweise nicht alle freigesetzten primären Moleküle elektronisch erfaßt werden (Nachweisgeschwindigkeit, Totzeit des Detektors). Im folgenden wird die Bestimmung der H₂O- bzw. CO₂-Gehalte der natürlichen Cordierite unter Verwendung anderer H₂O- bzw. CO₂-Bestimmungsmethoden zur Eichung der DEGAS-Methode versucht. Als Maß für die aus den Cordieriten freigesetzten H₂O- bzw. CO₂-Mengen wurden die ermittelten Integralwerte der Masse m/z 18 H₂O bzw. m/z 44 für CO₂ angenommen.

In Abbildung 49a sind die ermittelten Integralwerte der H₂O-Extraktionskurven natürlicher Cordierite zu den entsprechenden durch KFT

bestimmten H₂O-Gehalten in Beziehung gesetzt. Aus Abbildung 49a ist ersichtlich, dass - abgesehen von drei Ausreißern, welche relativ hohe m/z 18 Integralwerte zeigen - die m/z 18 Integralwerte mit den entsprechenden Wassergehalten korrelieren.

Die Integralwerte der Masse m/z 44 wurden den aus coulometrischen Titration bestimmten Werten gegenübergestellt (Abbildung 48b). Die Integralwerte der Masse m/z 44 zeigen zwar eine lineare Abhängigkeit mit den aus coulometrischen Titration ermittelten CO₂-Gehalten (Abbildung 49), jedoch ist eine gewisse Streuung zu beobachten.

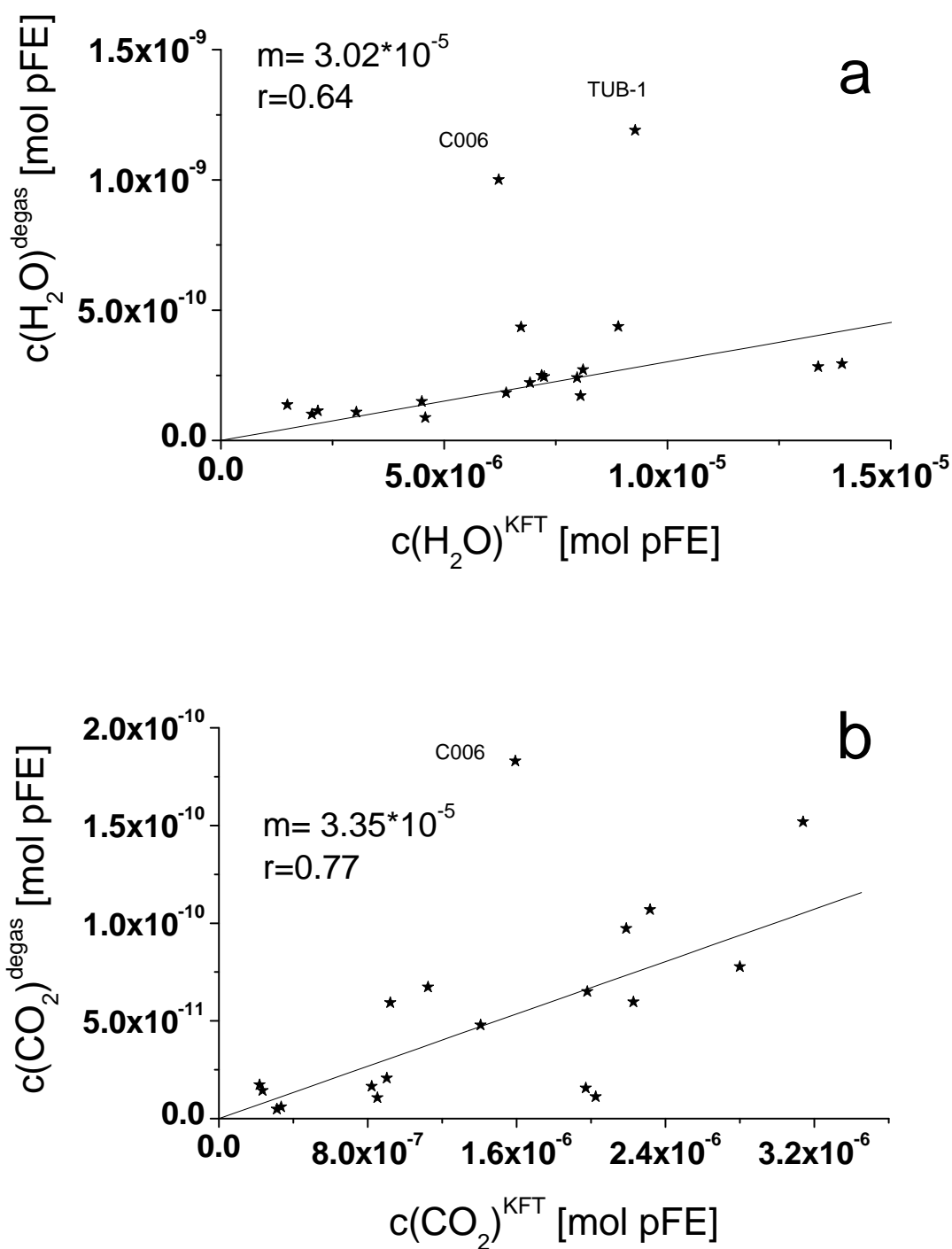


Abbildung 48: Gegenüberstellung der aus Karl-Fischer-Titration bzw. DEGAS ermittelten absoluten (a) H_2O - bzw. (b) CO_2 -Gehalte. Der Fit ist ohne den Datenpunkten TUB-1 und C006 bei (a) und ohne den Datenpunkt C006 bei (b) durchgeführt. Die roten durchgezogenen Linien sind die Ergebnisse einer linearen Anpassung der Form $y = a \cdot x + b$. R gibt den Korrelationskoeffizienten an.

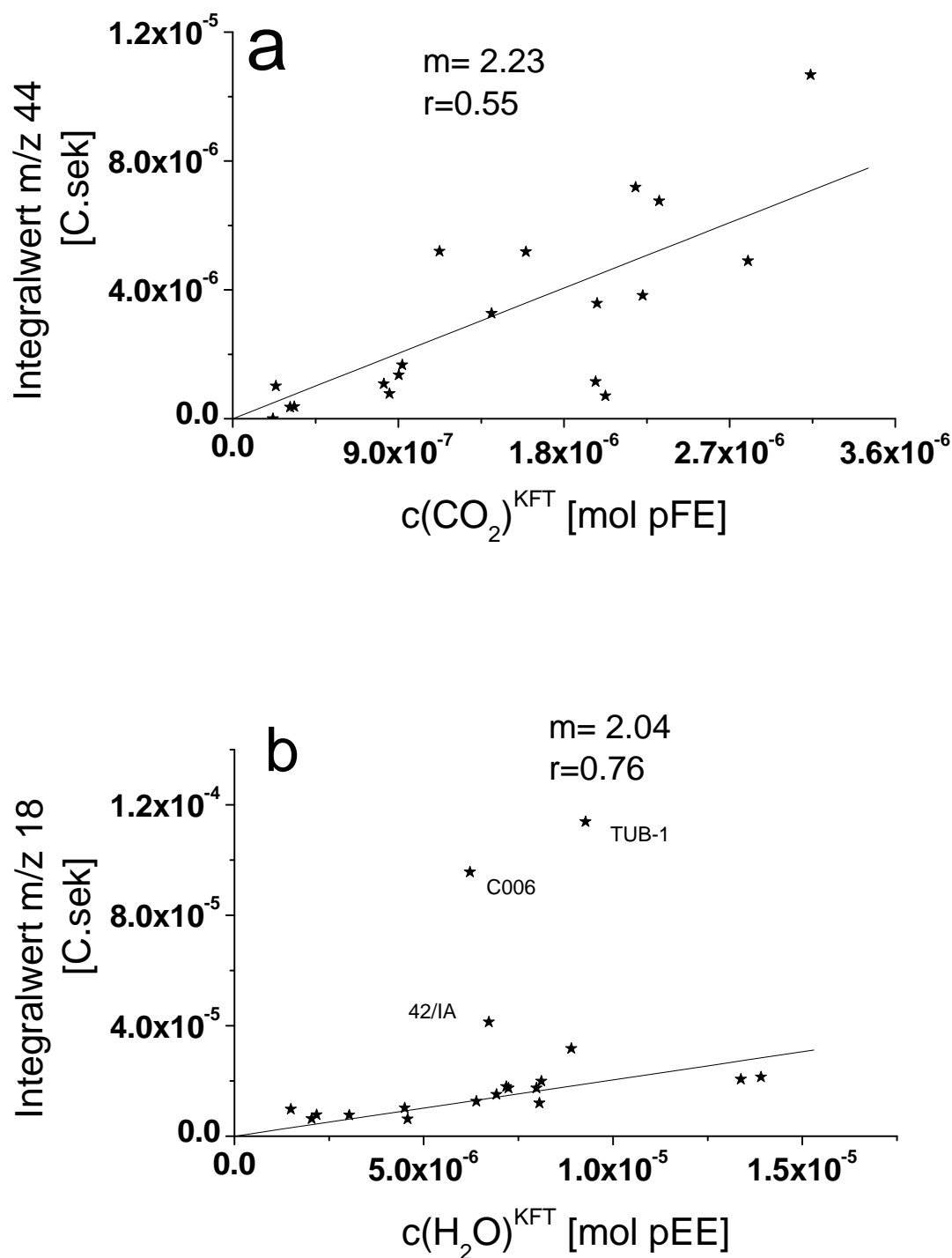


Abbildung 49: Zusammenhang zwischen den Integralflächen der (a) m/z 18- bzw. (b) m/z 44 Entgasungsprofile und den durch KFT bzw. coulometrisch bestimmten H_2O - bzw. CO_2 -Gehalten. In (b) erfolgte die Geradenanpassung ohne Berücksichtigung der Daten TUB-1, C006 und 42/IA. Die roten durchgezogenen Linien sind die Ergebnisse einer linearen Anpassung. a bzw. R sind die Geradensteigung bzw. Korrelationskoeffizienten.

5.6 Entgasungsverhalten der Cordierite

5.6.1 Dehydratation vom synthetischem Cordierit

Synthetischer Mg-Cordierit wurde ebenfalls thermoanalytisch untersucht. Dazu wurde Cordieritpulver (durchschnittliche Korngröße 10 mm) mit einer konstanten Heizrate von 10 °C/min im Temperaturbereich 25 bis 1400 °C aufgeheizt. In Abbildung 50 ist das H₂O-Abgabeverhalten eines synthetischen H₂O-haltigen Mg-Cordierit der Masse m/z 18 sowie der Verlauf der Gewichtsänderung (H₂O-Verlust durch Aufheizen) als Funktion der Temperatur bzw. Zeit dargestellt.

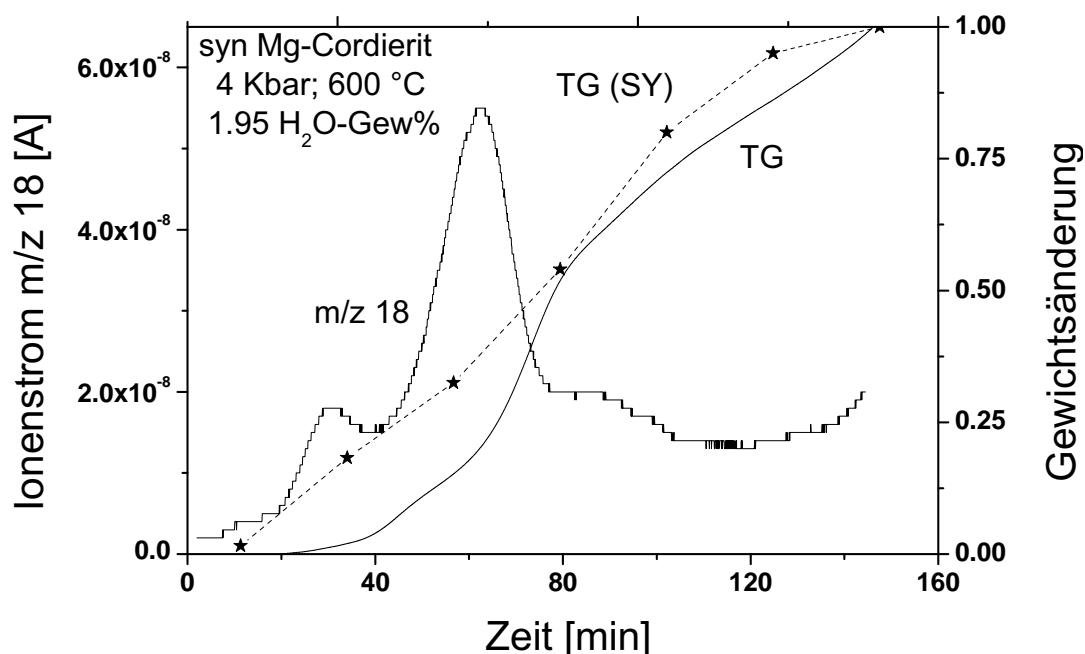


Abbildung 50: Entgasungsprofil der Masse m/z 18 von synthetischen H₂O-führenden Mg-Cordieriten (Probenmasse: 10 mg; Heizrate: 10 °C/min). TG-Kurve zeigt die Gewichtsänderung bei diesem Entgasungsvorgang. TG(SY) zeigt die Gewichtsänderung nach Schreyer und Yoder (1964) für das gleiche Material (gemessen bei einer Heizrate von 2.5 K/min).

Bei allen synthetischen Mg-Cordieritproben setzt bereits ab einer Temperatur von ca. 150 °C eine H₂O-Freisetzung ein (Abbildung 51). Diese frühe Abgabephase, deren Intensität variiert, liegt zwischen 150-300 °C und ist durch ein oder mehrere Nebenmaxima im Entgasungsprofil charakterisiert. Durch

den Mahlprozess werden oberflächennahe Bereiche der Körner aktiviert, die die Bindung von atmosphärischem Wasser ermöglichen. Das Oberflächenwasser bei Pulvern ist bis zu Temperaturen von 400 °C thermisch stabil (Gottschling et al., 2003; Gaber, 1999). Deshalb ist stark anzunehmen, dass die H₂O-Abgabe bei niedrigen Temperaturen aus hygroskopisch gebundenem H₂O resultiert. Die Temperatur der maximalen Dehydrationsgeschwindigkeit liegt bei ungefähr 600 °C, deutlich niedriger als jene von natürlichem Cordierit. Dies ist u.a. auf die Korngröße zurückzuführen. Bei ungefähr 900 °C ist synthetischer Mg-Cordierit vollständig dehydratisiert.

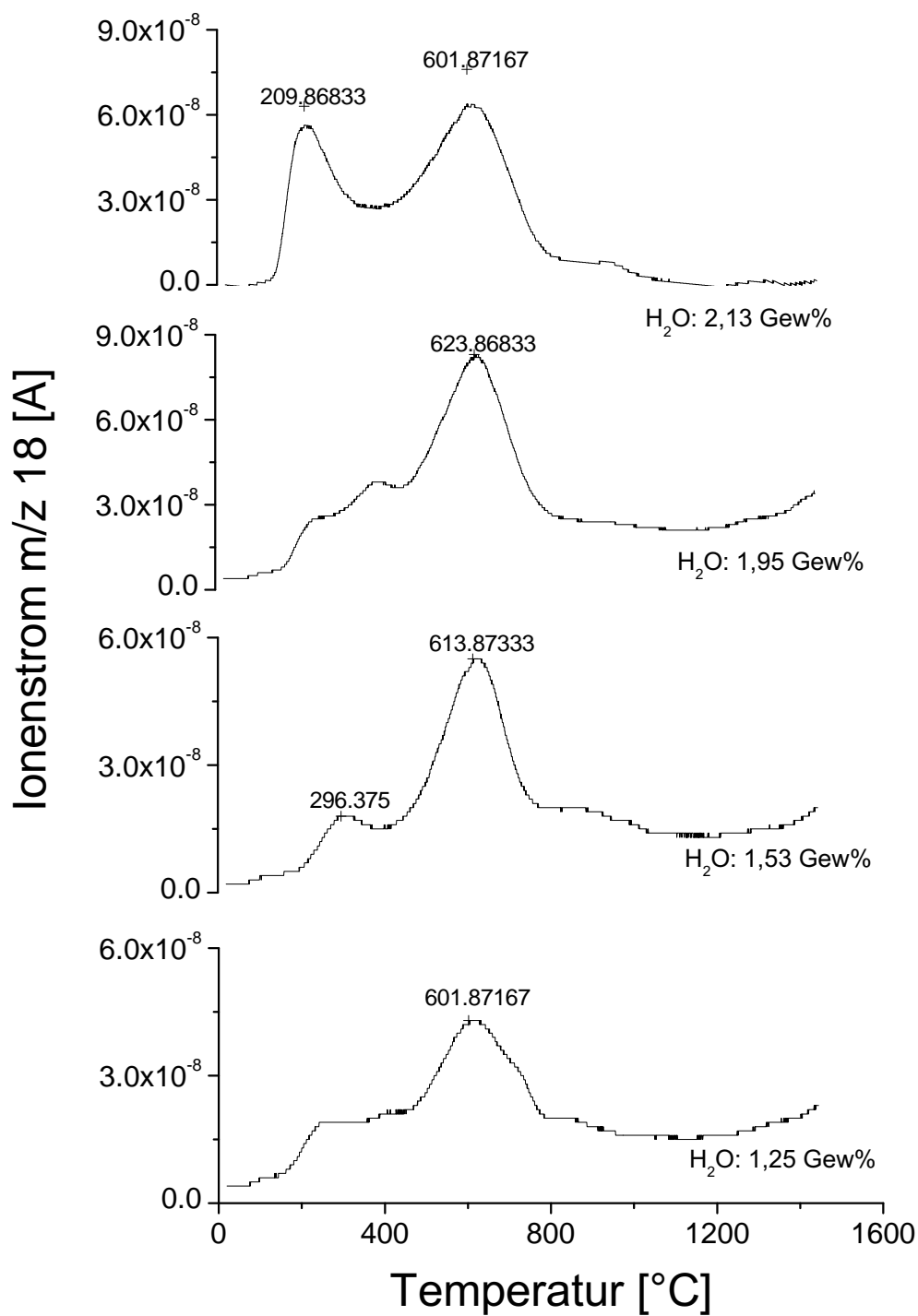


Abbildung 51: Entwässerungsprofile von synthetischen H_2O -führenden Mg-Cordieriten. Dargestellt ist der Ionenstrom der Masse m/z 18 als Funktion der Temperatur (Probenmasse: 10 mg; Heizrate: 10 °C/min).

5.6.2 Dehydratation von natürlichem Cordierit

Die untersuchten Cordieritproben zeigen unterschiedliches H₂O-Abgabeverhalten, was möglicherweise auf Unterschiede in Genese oder Chemismus hinweist. Abbildung 52 zeigt H₂O-Abgabeprofile ausgewählter Cordieritproben, sowie deren Gewichtsänderung mit der Temperatur. Daraus ist zu erkennen, dass H₂O-Abgabeprofile im allgemeinen bei etwa 200 °C beginnen und z. T. bis zu den Temperaturen von 1400 °C anhalten (Abbildung 52). Außerdem weisen die H₂O-Abgabeprofile zum Teil nur ein und zum Teil mehrere Maxima auf. Hierbei hängen die Charakteristika der Freisetzung stark mit der Natur der Probe zusammen:

- Bei Cordieriten aus Pegmatiten, die durch hohe Alkali- und H₂O-Gehalte (zwischen 1.4 und 2.3 H₂O-Gew %) gekennzeichnet sind (z.B. Probe 88593 in Abbildung 52), liegen die Temperaturen der maximalen Entgasungsgeschwindigkeit zwischen 780-800 °C. Die H₂O-Freigabe verläuft zunächst sehr langsam, wobei bis zu einer Temperatur von 600 °C nur ein H₂O-Verlust von ungefähr 5 % zu beobachten ist. Beim weiteren Aufheizen kommt es zu einer explosionsartigen H₂O-Abgabe.
- Bei Cordieriten aus Granuliten, die neben H₂O- auch beträchtliche Anteile an CO₂-Molekülen enthalten (z.B. Proben 42/IA und C006 in Abbildung 52), liegen hingegen die Temperaturen der maximalen Entgasungsgeschwindigkeit zwischen 935 und 945 °C und somit deutlich höher als bei Cordieriten aus Pegmatiten. In Zusammenwirkung mit CO₂-Molekülen verlangsamt sich die Dehydratation. Im allgemeinen weisen natürliche Cordierite aus Granuliten ein individuelles Abgabeprofil auf, was möglicherweise auf die Verhältnisse der Kanalkomponenten zurückzuführen ist.
- Der wohl am detailliertesten untersuchte Cordierit aus White Well, Australien (TA-1 in Abbildung 52), zeigt eine kontinuierliche H₂O-Freisetzung. Die Temperatur der maximalen Entgasungsgeschwindigkeit dieses Cordierits liegt mit ungefähr 920 °C deutlich höher als beim Cordierit aus Pegmatiten. Die bei niedrigen Temperaturen freigesetzte H₂O-Menge ist bei dieser Cordieritprobe ausgeprägter.
- Bei einer Cordieritprobe aus einem Vulkanit, welche durch sehr geringe H₂O- und CO₂-Gehalte, aber auch durch hohe Alkaligehalte (insbesondere

Kalium) gekennzeichnet ist (Abbildung 52; Probe: H06), verläuft die H₂O-Freisetzung mehr oder weniger kontinuierlich.

5.6.3 CO₂-Freisetzung

Die CO₂-Abgabeprofile ausgewählter Cordieritproben zeigt Abbildung 53. Die CO₂-Freisetzung natürlicher Cordierite ist bei niedrigeren Temperaturen stark herabgesetzt. Die CO₂-Moleküle beginnen im allgemeinen bei 300 °C aus der Cordieritkristallstruktur zu entweichen. Die CO₂-Freigabe der untersuchten Cordierite verläuft ebenfalls in mehreren Stufen. Bei höheren Temperaturen (zwischen 860-980 °C) kommt es zu einer intensiven CO₂-Freisetzung. Anschließend setzt sich bei manchen Cordieritproben die CO₂-Abgabe fort. Die entsprechenden Temperaturen liegen in einem Bereich zwischen 1150 und 1250 °C .

Während es bei den CO₂-reichen Cordieritproben in dem Temperaturbereich zwischen 800-1000 °C zu einer intensiven CO₂-Freisetzung kommt, zeigen CO₂-arme Cordieritproben (TUB-1, 2630, 88593) über den gesamten Temperaturbereich einen mehr oder weniger kontinuierlichen Verlauf (s. Abbildung 53).

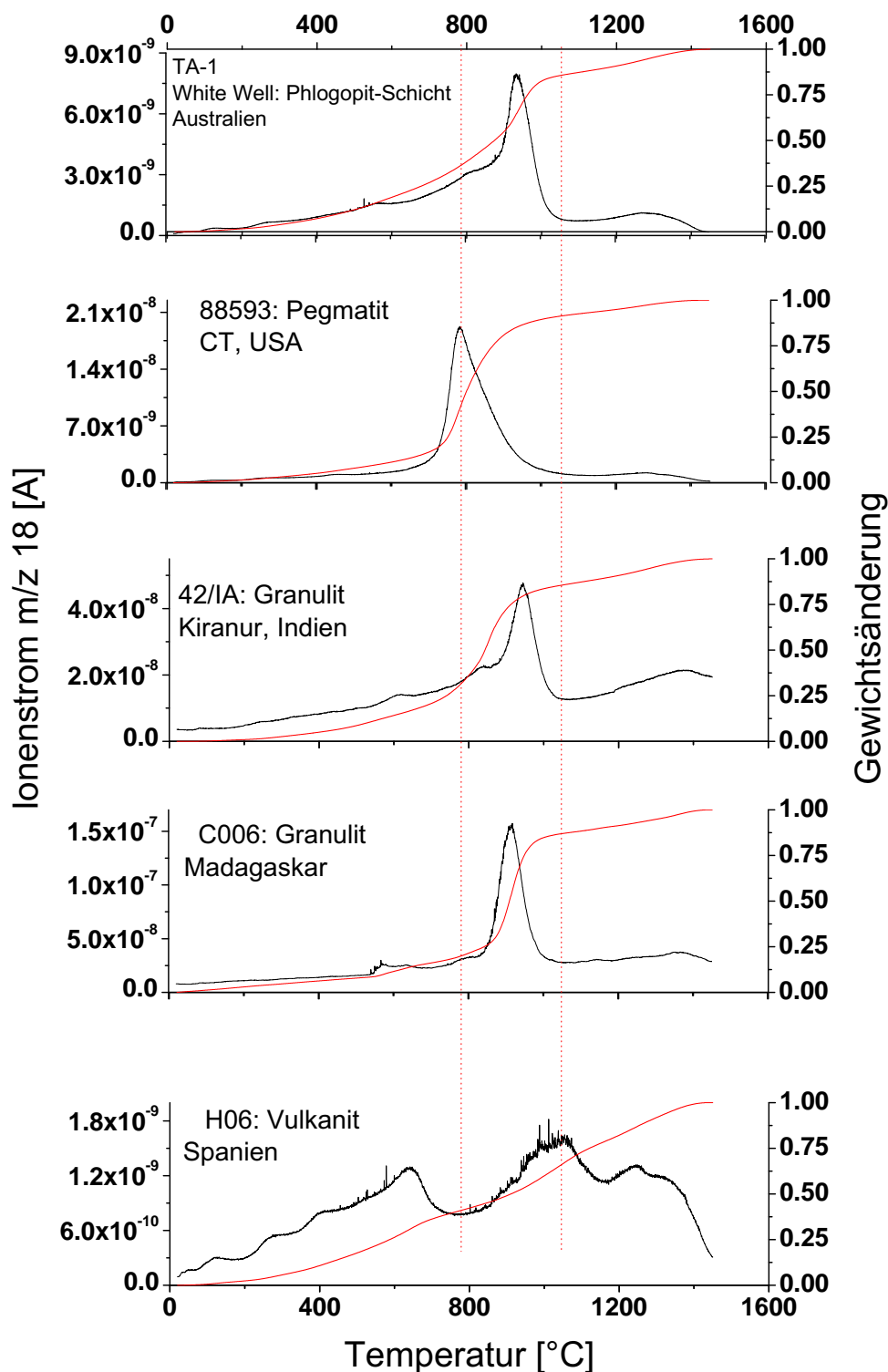


Abbildung 52: Entwässerungsprofile ausgewählter Cordieritproben. Gewichtsänderung bei dynamischer Aufheizung (10 °C/min) in Hochvakuum (Rote Kurve). Die Entwicklung der Ionenstrom der Masse m/z 18 mit der Temperatur in $^{\circ}\text{C}$ (Schwarze Kurve). (Probenmasse: 10-17 mg).

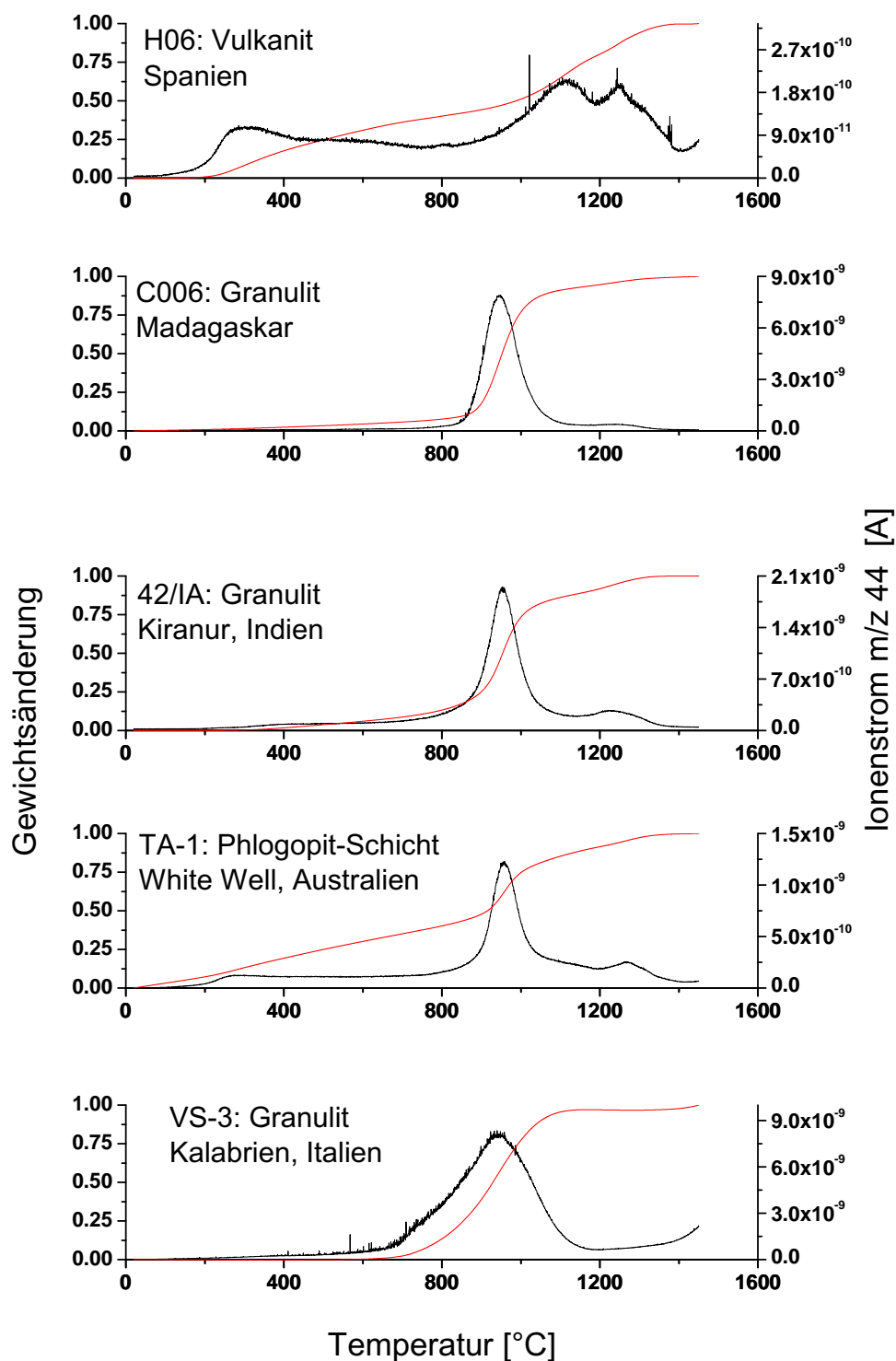


Abbildung 53: Entgasungsprofile ausgewählter Cordieritproben. Gewichtsänderung bei dynamischer Aufheizung ($10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) in Hochvakuum (Rote Kurve). Die Entwicklung der Ionenstrom der Masse m/z 44 mit der Temperatur in $^\circ\text{C}$ (Schwarze Kurve). (Probenmasse: 10-17 mg).

5.6.4 Andere Volatile

Bei der Freisetzung von Helium zeigen Cordieritproben aus Pegmatiten (TUB-1, 88593, 2630) nur ein Maximum, dessen Abgabeprofil dem H₂O-Abgabeprofil ähnelt. Die restlichen Cordieritproben zeigen dagegen zwei deutliche Maxima, wobei sich das erste Maximum zu niederen Temperaturen (660-580 °C), und das zweite Maximum zu höheren Temperaturen verschiebt (830-910 °C; Abbildung 54). Die Verschiebungen der Massenspektren zu höheren Temperaturen entsprechen dem Verlauf des m/z 18 Massenspektrums. Dies läßt vermuten, dass sich das m/z 4 Massenspektrum aus zwei unterschiedlichen Spezies zusammensetzt, nämlich aus Helium (He) und/oder dem schwerem Wasserstoffatom ²H (Deuterium). Die Trennung von He und ²D₂ ist vermutlich im Experiment nicht möglich, da dem Massenspektrometer die Entgasungsfragmente kontinuierlich zugeführt werden.

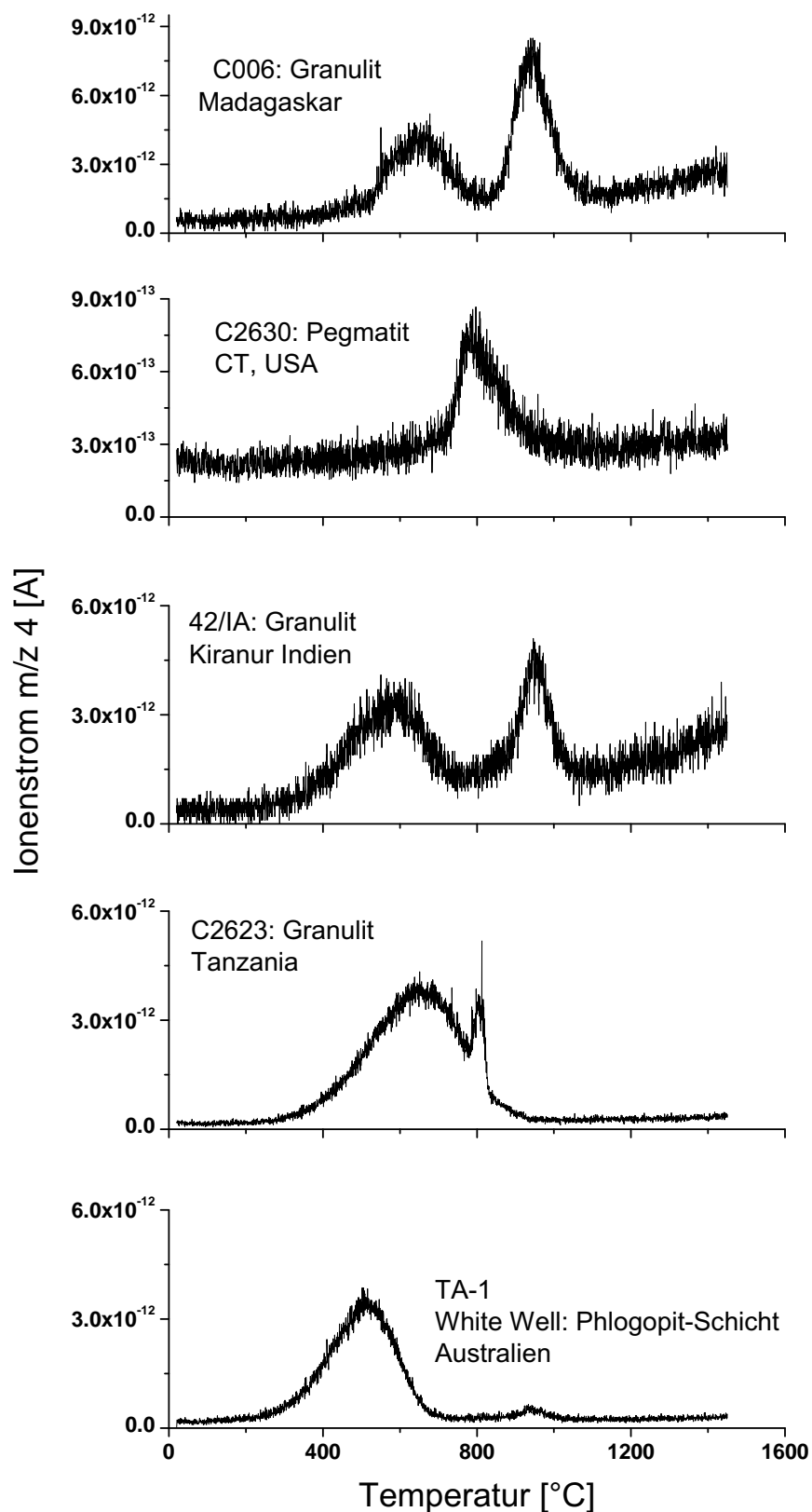


Abbildung 54: Entgasungsprofile ausgewählter Cordieritproben. Dargestellt ist die Entwicklung des Ionenstromes der Masse m/z 4 mit der Temperatur. Probenmasse: 10-17 mg; Heizrate $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

5.6.5 Kinetik der Gasabgabe

Die Kinetik der H₂O-Freisetzung in natürlichen und synthetischen Cordieriten wurde in der Vergangenheit von mehreren Autoren experimentell untersucht: Sugiura (1959); Iiyama (1960); Jochum (1986); Giampaolo und Putnis (1989). Sugiura (1959, durch Zeitreihenanalyse) und Iiyama (1960) stellten anhand thermogravimetrischer Untersuchungen fest, dass die H₂O-Freisetzung von synthetischem Mg-Cordierit in zwei Stufen erfolgt. Die beiden Autoren führten allerdings die zwei Etappen der Gewichtsänderungen bei der Entwässerung auf das Vorhandensein molekularen und substitutionellen Wassers (OH) zurück. Unter der Annahme, dass die Dehydratation eine Reaktion erster Ordnung ist, berechnete Sugiura (1959) für die Freisetzung des stärker gebundenen OH⁻ eine Aktivierungsenergie von 125 kJ/mol. Für die Dehydratationsprozess des molekularen H₂O in synthetischem Mg-Cordierit wurden 40 kJ/mol benötigt. Schreyer et al. (1960) konnten zeigen, dass die gewonnenen experimentellen Daten von Sugiura (1959) und Iiyama (1960) auch anders deutbar sind. Die Autoren fanden eine Analogie zwischen der von Sugiura (1959) angegebenen Entwässerungskurve und den von ihnen gemessenen Argon-Verlusten eines synthetischen Cordierits beim Erhitzen. Die Argon-Freisetzung verläuft in zwei Stufen, obwohl Argon elektroneutral ist. Dieser Zusammenhang schließt die Existenz von strukturellem Wasser OH aus. Dies ist ein seit langem akzeptiert Annahme (Aines und Rossman, 1984; Goldman et al., 1977; Farrell und Newnham, 1967).

Lepezin und Melenevsky (1977) ermittelten anhand von kinetischen Dehydratationsprofilen natürlicher Cordierite aus thermogravimetrischen Untersuchungen, dass die Dehydratation unter Atmosphärendruck in einem Temperaturintervall zwischen 500 und 1300°C erfolgte. Nach Lepezin und Melenevsky (1977) steigen die Aktivierungsenergien des Dehydratationsprozess natürlicher Cordierite entsprechend ihrer Herkunft von der Epidotit-Amphibolit-Fazies (10-170 kJ/mol) über die Amphibolit- (125-210 kJ/mol) bis hin zur Granulit-Fazies (210-270 kJ/mol).

Zimmermann (1981) ermittelte ähnliche Aktivierungsenergien für die Dehydratationsprozess von natürlichem Cordierit. Der Autor schreibt, dass neben Druck und Korngröße auch noch die in den Strukturkanälen befindlichen Moleküle und Ionen, z.B. CO₂, Ar, He, CO, etc..., den Dehydratationsprozess beeinflussen könnten. Jochum (1986) fand anhand thermogravimetrischer

Dehydratationsexperimente mit synthetischen Mg-Cordieriten, dass die für die Dehydratation erforderliche Aktivierungsenergie mit zunehmendem Na-Gehalt steigt; von ungefähr 59 kJ/mol in Na-freiem Mg-Cordierit auf 76 kJ/mol in Mg-Cordierit mit 0.53 Na pFE.

Die unterschiedlichen Ergebnisse in der Literatur zur Ermittlung der Aktivierungsenergien spiegeln einerseits die Variation der Zusammensetzung des untersuchten Materials und diejenige der experimentellen Bedingungen wider. Andererseits wurden die Entgasungskurven mit verschiedenen mathematischen Modellen, die möglicherweise unterschiedliche Werte lieferten, angepaßt. Im folgenden werden zwei mathematische Modelle vorgestellt, mit denen die Dehydratationsmechanismen in Cordieriten modelliert wurden. Anschließend werden mit diesen Modelle die Aktivierungsenergien berechnet.

Die H₂O-Freisetzung in Cordierit wird in der Literatur sowohl als Diffusionsprozess als auch als chemische Reaktion angesehen. Eine allgemeine chemische Entgasungsreaktion verläuft bei konstantem Druck nach folgendem Schema:



Die Kinetik der Zersetzung kann durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$\frac{dc}{dt} = -kc^n \quad (27)$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, c die Konzentration des Eduktes, t die Zeit und n die Ordnung der Reaktion ist. Im Falle von einstufigen Reaktionen $n = 1$ und bei vollständigem Entwässerung, wird der Umsatzgrad α eingeführt, der wie folgt definiert wird:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_s} = \frac{Q}{Q_0}, \quad (28)$$

wobei m_0 , m und m_s die Ausgangs-, die momentane und die Masse nach Abschluß der Reaktion sind. Q ist die Menge des in der Zeit t_0 bis t umgesetzten Materials. Q_0 ist die Gesamtmenge des umgesetzten Materials. Nach dem Ersatz der Konzentration in Gl. 27 durch Gl. 28 erhält man:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k(1 - \alpha)^n \quad (29)$$

Im allgemeinen nimmt die Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion mit steigender Temperatur zu. Für ihre Temperaturabhängigkeit bewährt sich oft der empirische Ansatz der Arrhenius-Gleichung:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right). \quad (30)$$

A wird als präexponentieller Faktor, E_a als die empirische Aktivierungsenergie, R als universelle Gaskonstante in $J/(mol \cdot K)$ und T als absolute Temperatur in Kelvin bezeichnet. Die Kombination der Gl. 30 mit Gl. 27 gibt:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt \quad (31)$$

Man erhält eine allgemeine Gleichung für Zersetzungsprozesse für den Fall $n = 1$, d.h. für eine Reaktion erster Ordnung:

$$\ln\left[\frac{d\alpha}{dt} \cdot \left(\frac{1}{1-\alpha}\right)\right] = \ln(A) - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (32)$$

Dieses Modell wurde von Dave und Chorora (1966) entwickelt. Die Aktivierungsenergie wird durch Auftragung des Logarithmus der Umsatzrate gegen die reziproke Temperatur ermittelt. Die graphische Darstellung dieser Gleichung ergibt im Falle eines einstufigen Prozesses ($n = 1$) eine Gerade mit dem Anstieg $m = E_a/R$. Abbildung 55 zeigt ein Beispiel der Vorgehensweise zur Ermittlung der empirischen „Aktivierungsenergien“.

In Abbildung 55 ist der Logarithmus der Umsatzrate als Funktion der reziproken Temperatur ausgewählter natürlicher Cordierite dargestellt. Daraus ist zu entnehmen, dass bei tieferen Temperaturen ein linearer Zusammenhang zwischen Temperatur und Umsatzrate vorliegt. In diesem Bereich (1 in Abbildung 55) ist die Dehydratation des Cordierits thermisch aktiviert, die Aktivierungsenergien für die untersuchten Cordierite betragen ungefähr 10 kJ/mol. Ab einer bestimmten Temperatur, die von dem einzelnen Cordierit abhängt, steigt der Ionenstrom plötzlich an und diese Linearität ist nicht mehr vorhanden. Dies bedeutet, dass die Dehydratation von natürlichem Cordierit bei höheren Temperaturen von zusätzlichen Faktoren beeinflusst wird.

Die Dehydratation der synthetischen Mg-Cordierite zeigt unabhängig vom H_2O -Gehalt hingegen nur eine einzige „Aktivierungsenergie“, deren Wert 14

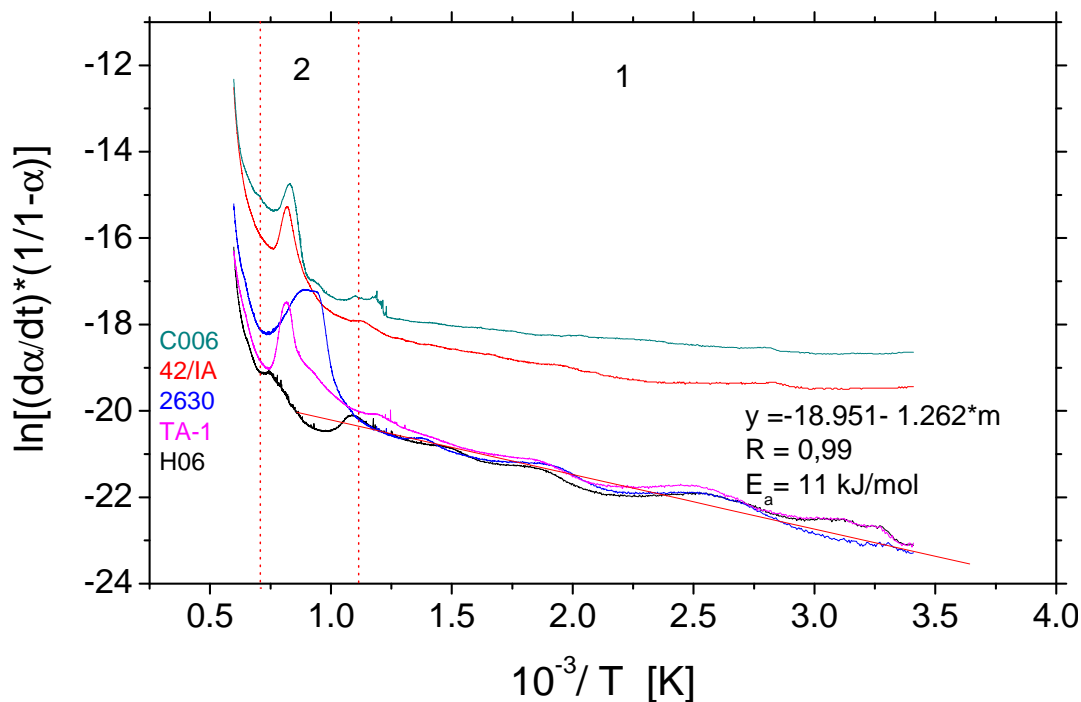


Abbildung 55: Abhängigkeit des Logarithmus der H_2O -Umsatzrate von der Temperatur bei ausgewählten Cordieritproben. Die rote Linie in Bereich 1 ist das Ergebnis einer Anpassung mit einer linearen Regression ($y = m \cdot x + b$). R gibt den Korrelationskoeffizienten an.

kJ/mol beträgt (Abbildung 56).

Dasselbe gilt für die CO_2 -Freisetzung. Die Austreibung der CO_2 -Moleküle aus den Cordieritkanälen verläuft zunächst mit einer kleinen „Aktivierungsenergie“ von 13 kJ/mol . Bei höheren Temperaturen ist der Abgabeprozess nicht mehr eine Reaktion erster Ordnung, was auf einen nicht diffusionsgesteuerten Prozess hinweist.

Ausgehend von der Tatsache, dass die Reaktionsratenkonstanten sowohl konzentrations- als auch temperaturabhängig sind, entwickelten Horowitz und Metzger (1963) ein mathematisches Verfahren, um aus dem Verlauf der TG-Kurven im thermographischen Experiment kinetische Eigenschaften für die Entgasung einer Substanz zu berechnen. Die Methode von Horowitz und Metzger

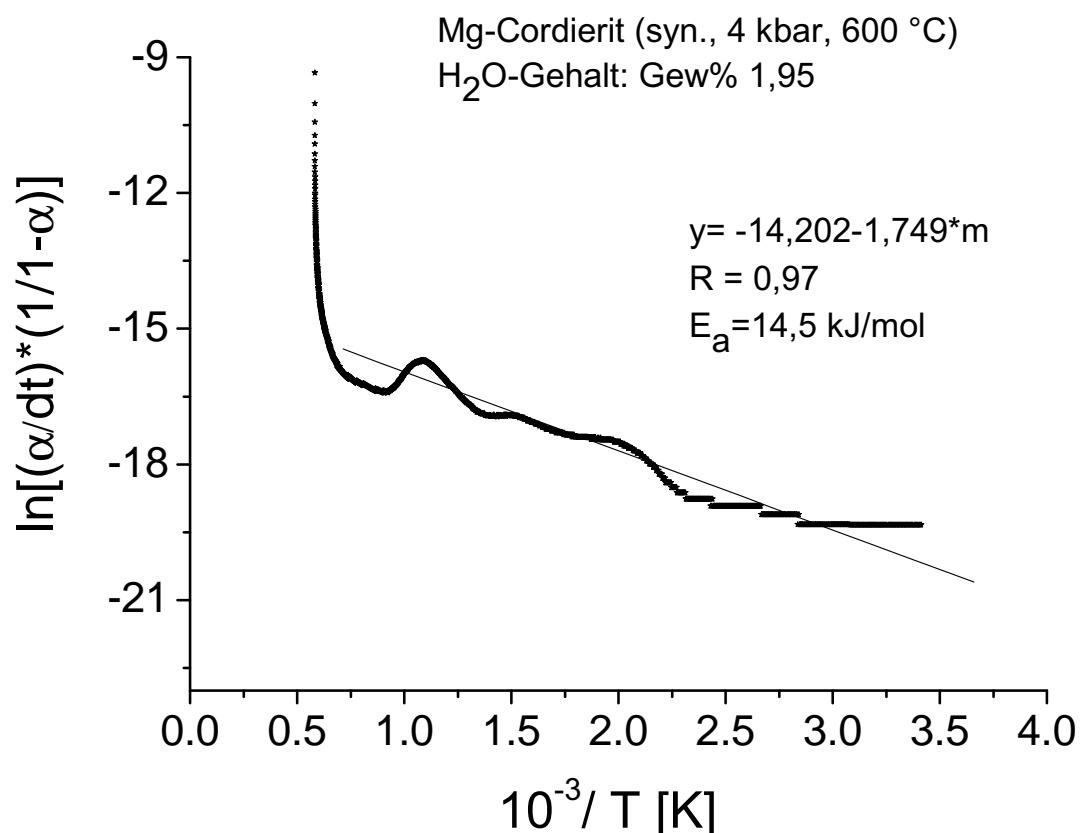


Abbildung 56: Abhängigkeit des Logarithmus der Umsatzrate der H₂O-Freisetzung von der Temperatur bei synthetischem Mg-Cordierit. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis einer Anpassung mit einer linearen Gleichung ($y = m \cdot x + b$). R gibt den Korrelationskoeffizienten an.

(1963) beruht auf der Kombination dieser beiden Abhängigkeiten.

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = -Z \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt \quad (33)$$

Die Heizrate β in thermoanalytischen Messungen ist gegeben durch $\beta = \frac{dT}{dt}$. Nach Einsetzen von β in Gl. 33 kann die Aktivierungsenergie der Zersetzungsreaktion abgeschätzt werden:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{k_0}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (34)$$

Bei einer Reaktion erster Ordnung ($n = 1$) führt die Integration der Gleichung

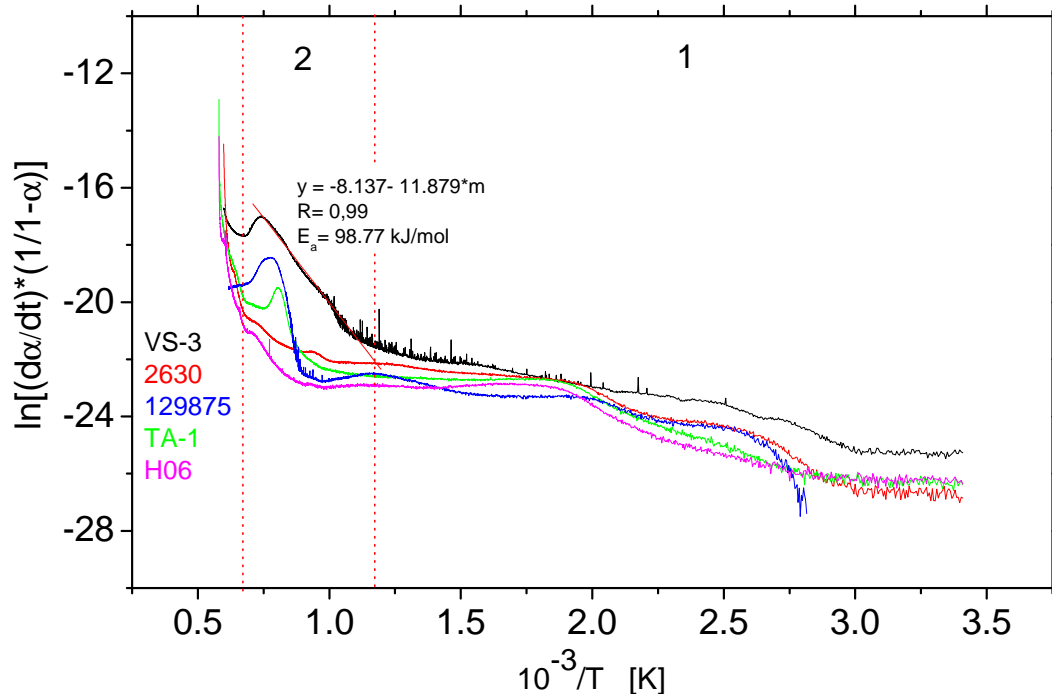


Abbildung 57: Abhängigkeit des Logarithmus der Umsatzrate der CO_2 -Freisetzung von der Temperatur bei ausgewählten Cordieritproben. Die rote Linie in Bereich 2 ist das Ergebnis einer Anpassung mit einer linearen Regression ($y = m \cdot x + b$). R gibt den Korrelationskoeffizienten an.

chung 34 zu:

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = \int_0^T \frac{k_0}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (35)$$

Bei einer bestimmten Temperatur T_M , mit $T = T_M + \Theta$, ist $\frac{Q}{Q_0} = \frac{1}{e}$. Die linke Seite der Gleichung 35 wird gleich Null, wenn $\alpha = 1 - 1/e$. Die entsprechende Temperatur ist die Temperatur der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit (T_M). Desweiteren gilt:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_M + \Theta} \cong \frac{1 - \Theta/T_M}{T_M} \quad (36)$$

$$\text{mit: } \frac{\Theta}{T_M} \ll 1 \quad (37)$$

Die Umstellung der Gl. 35 liefert:

$$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = \frac{k_0}{\beta} \int_{-\Theta}^{\Theta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT_M}\right) \cdot \left(1 - \left(\frac{\Theta}{T_M}\right)\right) d\Theta \quad (38)$$

$$= \frac{k_0}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT_M}\right) \int_{-\Theta}^{\Theta} \exp\left(\frac{E_a \Theta}{RT_M^2}\right) d\Theta \quad (39)$$

Die Integration von Θ in Gl. 39 liefert:

$$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = \frac{k_0}{\beta} \cdot \frac{RT_M^2}{E} \exp\left(\frac{-E_a}{RT_M} \cdot \left(1 - \frac{\Theta}{T_M}\right)\right) \quad (40)$$

Wenn $T_M = T$, dann $\Theta = 0$

$$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = -1 = \frac{k_0}{\beta} \cdot \frac{RT_M^2}{E_a} \exp\left(\frac{-E_a}{RT_M}\right) \quad (41)$$

Durch Substitution der Gl. 41 in Gl. 39 erhält man:

$$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = -\exp\left(\frac{-E_a \Theta}{RT_M^2}\right) \quad (42)$$

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)\right) = \frac{E_a \cdot \Theta}{RT_M^2}. \quad (43)$$

Wird die linke Seite der Gleichung 43 gegen Θ bei der Temperatur der maximalen Entgasungsgeschwindigkeit ($T_M = T - \Theta$) aufgetragen, so ergibt sich eine lineare Abhängigkeit. Aus der Steigung $E_a/(RT_M^2)$ können die „Aktivierungsenergien“ abgeschätzt werden. In Abbildung 58 sind Beispiele zur Abschätzung der „Aktivierungsenergien“ der Dehydratation bzw. Dekarbonatisierung des Cordierits dargestellt. Die Berechnungen ergaben, dass für die Dehydratation bzw. Dekarbonatisierung erforderlichen „Aktivierungsenergien“ 104 kJ/mol bzw. 135 kJ/mol betragen.

Die Ermittlung der Aktivierungsenergie mit diesem recht aufwendigen Rechenverfahren liefert nur Hinweise auf die Temperatur der maximalen Entgasungsgeschwindigkeit und darf wegen der in Gl. 37 ($\Theta/T_M \ll 1$) getroffene

Vereinfachung nicht auf den gesamten Extraktionsbereich extrapoliert werden, wie es Zimmermann (1981); Jochum (1986) getan haben. Dieses Modell ist nur für Dehydratationsprozesse anwendbar, die bei hohen Temperaturen und in kurzer Zeit ablaufen (scharfes Maximum). Deshalb kann es nicht für die Beschreibung der Dehydratation von Cordierit zum Einsatz kommen, bei dem die Massenspektren m/z 18 zum Teil mehrere Maxima aufweisen.

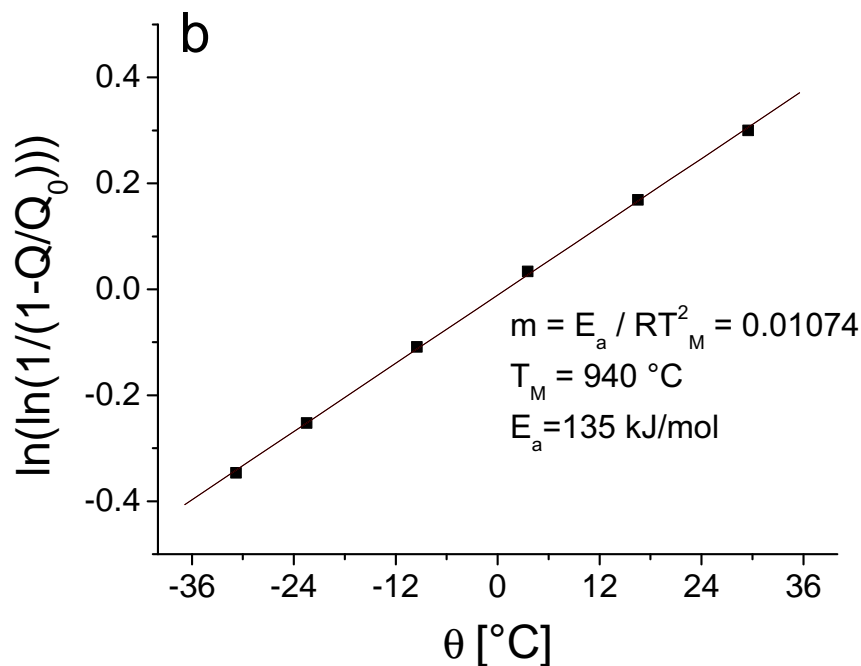
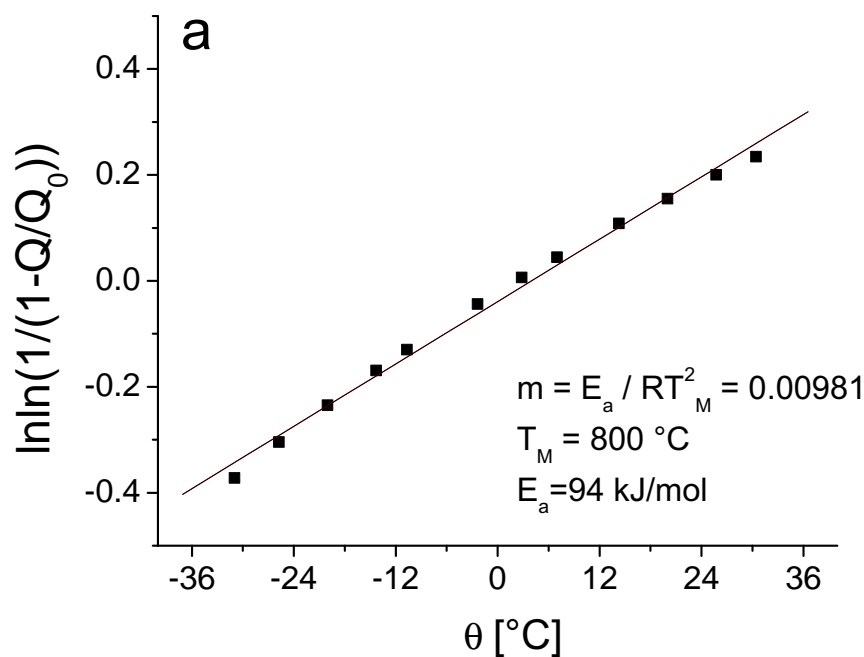


Abbildung 58: Abhängigkeit des doppelten Logarithmus der Umsatzrate der (a) H_2O - (Cordieritprobe: 2630) bzw. (b) der CO_2 -Freisetzung (Cordieritprobe VS-3) als Funktion von Θ . $T_M = 800$ bzw. $940 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sind die Temperatur der maximalen H_2O - bzw. CO_2 -Freisetzung. Die durchgezogenen Linien entsprechen eine linearen Anpassung mit der Steigung m (siehe Text).

5.7 Diskussion

5.7.1 Synthetischer Mg-Cordierit

Die Dehydratation der in dieser Arbeit untersuchten synthetischen Mg-Cordierite wird unabhängig vom H₂O-Gehalt bei konstanter Heizrate (10 °C/min) nur durch einen einzigen Abgabemechanismus kontrolliert. Die für die Dehydratation benötigte Aktivierungsenergie beträgt 14 kJ/mol. Die Behauptung von Jochum (1986), dass die „Aktivierungsenergie“ vom H₂O-Gehalt abhängt, konnte in dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Es war kein Einfluß des H₂O-Gehaltes auf die Aktivierungsenergie festzustellen. Die Dehydratation des synthetischen Mg-Cordierits ist nach den Ergebnissen dieser Arbeit durch ein kontinuierliches Abgabeverhalten gekennzeichnet. Diese Ergebnisse unterstützen die experimentellen Untersuchungen von Schreyer und Yoder (1964) an synthetischem Mg-Cordierit. Schreyer und Yoder (1964) stellten fest, dass die Dehydratation bei einer konstanten Heizrate (2.5 °C/min) ebenfalls einen ungefähr linearen Verlauf aufweist. Die Anwendung der Methode von Dave und Chorora (1966) ergab eine „Aktivierungsenergie“ von 1.5 kJ/mol. Dies zeigt, dass die so berechnete „Aktivierungsenergie“ von der Heizrate abhängt.

Die isotherme Temperaturbehandlung, d.h. schnelles Aufheizen auf eine anschließend konstant gehaltene Temperatur (Zeitreihenanalyse) von H₂O-führenden synthetischen Mg-Cordieriten mit 1 Gew % H₂O (Giampaolo und Putnis, 1989) ergab, dass die H₂O-Abgabekinetik in synthetischem H₂O-haltigen Mg-Cordierit durch zwei thermisch aktivierte Prozesse kontrolliert wird ($E_{a1} = 39$ kJ/mol und $E_{a2} = 135.5$ kJ/mol). Giampaolo und Putnis (1989) führten die niedrige „Aktivierungsenergie“ E_{a1} in dem frühen Abgabestadium auf eine Diffusion von ungeordneten und ungebundenen H₂O-Molekülen zurück. Je höher die eingestellten Temperaturen sind, desto größer sind die abgegebenen H₂O-Mengen. Die größere „Aktivierungsenergie“ E_{a2} entspräche hingegen der H₂O-Freisetzung von geordneten und stark gebundenen H₂O-Molekülen. Demgegenüber ergab die isotherme Temperaturbehandlung von Carey (1990a) von synthetischem H₂O-führenden Mg-Cordierit nur eine einzige „Aktivierungsenergie“ von 100 kJ/mol.

Isotherme Messungen haben im allgemeinen den Vorteil, dass eine vollständige Entkopplung von Zeit und Temperatur vorliegt. Jedoch bereitet die isotherme Temperaturbehandlung häufig Probleme bei der Erfassung des Übergangs aus dem schnellen Aufheizen in den isothermen Zustand. Je höher

die Temperatur wird, um so schwerer ist die Erfassung dieses Übergangs. Außerdem beschreibt die Unterteilung der H₂O-Moleküle bei der Dehydratation in gebundene und ungebundene Moleküle nicht zufriedenstellend die H₂O-Freisetzung in synthetischem Mg-Cordierit, zumal nur ein Klasse von H₂O-Molekülen in denselben Strukturkäfig eingebaut werden kann. Giampaolo und Putnis (1989) fanden eine Analogie zwischen der H₂O-Freisetzung in synthetischem Mg-Cordierit und dem H₂O-Abgabeverhalten in natürlichem Cordierit Mittels Hochtemperatur-IR-Spektroskopie an natürlichen Cordierit-Einkristallen (Aines und Rossman, 1984). Aines und Rossman (1984) beobachteten, dass die H₂O-Moleküle der Klassen 1 und 2 oberhalb einer bestimmten Temperatur (200 °C für Cordierit) allmählich und reversibel von einem gebundenen Zustand in einen ungebundenen, gasähnlichen Zustand übergehen. Erst wenn die gesamten H₂O-Moleküle fast vollständig in ungebundenem Zustand vorliegen, soll nach Aines und Rossman (1984) die Dehydratation beginnen. Für den in ihrer Untersuchung verwendeten natürlichen Cordierit bestimmten sie eine Dehydratationstemperatur von ungefähr 650 °C bei 1 bar. Ein Vergleich beider Ergebnisse ist nicht angemessen, da das untersuchte Material in beiden Arbeiten unterschiedlich ist (Na-freier synthetischer Mg-Cordierit: Giampaolo und Putnis, 1989; alkalihaltiger natürlicher Cordierit: Aines und Rossman, 1984).

Armbruster (1989)⁷ hat außerdem darauf hingewiesen, dass die Ergebnisse von Giampaolo und Putnis (1989) möglicherweise anders zu interpretieren sind. Bei tieferen Temperaturen beruht die höhere Aktivierungsenergie auf der Freisetzung des H₂O-Moleküls, dessen Diffusion durch die Cordieritkanäle erfolgt. Bei höheren Temperaturen hingegen kommt es zuerst zu einer schlagartigen H₂O-Freisetzung, deren Intensität von der Temperatur abhängt (mit einer niedrigen Aktivierungsenergie). In diesem Abgabestadium verläuft die Dehydratation nicht mehr durch die Strukturkanäle, sondern durch die aus thermischen Spannungen entstandenen Risse. Anschließend kommt es zur diffusionsgesteuerten H₂O-Freisetzung (d.h. Freisetzung durch die Strukturkanäle). Die entgasten Cordieritkörner wurden von Giampaolo und Putnis (1989) auf mögliche Risse untersucht. Die Autoren stellten fest, dass nach der Dehydratation keine Risse zu beobachten waren. Dennoch sind die Überlegungen von Armbruster plausibler als jene von Giampaolo und Putnis (1989).

⁷als Kommentar zu der Arbeit von Giampaolo und Putnis (1989).

5.7.2 Natürliche Cordierite

Im Vergleich zu den in dieser Arbeit berechneten „Aktivierungsenergien“ wurden von Lepezin und Melenevsky (1977) mit dem Modell von Dave und Chorora (1966) bzw. Zimmermann (1981) und Jochum (1986) mit dem Modell von Horowitz und Metzger (1963) deutlich unterschiedliche Aktivierungsenergien bestimmt. Einerseits sind die ermittelten Aktivierungsenergien von Zimmermann (1981) bzw. Jochum (1986) auf den ganzen Extraktionsbereich extrapoliert, sodass die Voraussetzung zur Berechnung der Aktivierungsenergien in Gl. 37 ($\Theta/T_M \ll 1$) nicht eingehalten wurde. Andererseits berechneten Lepezin und Melenevsky (1977) die Aktivierungsenergie nur in dem Temperaturintervall 600-900 °C. In diesem Bereich wurden mit dem Modell von Dave und Chorora (1966) vergleichbare „Aktivierungsenergie“ Werte für das Dehydratationsverhalten in natürlichen Cordieriten berechnet. Die „Aktivierungsenergie“-Werte lagen zwischen 70 und 135 kJ/mol.

Während das Dehydratationsverhalten von synthetischem Mg-Cordierit nur von der Temperatur abhängt - zunehmende Temperaturen beschleunigen die Dehydratationsrate - hängt die Dehydratation von natürlichem Cordierit von der Temperatur, aber auch von der chemischen Zusammensetzung ab. Zusätzlich zu den leichtflüchtigen, molekularen Gemengteilen können von natürlichen Cordieriten auch Kationen, vor allem Na⁺-Ionen, in die Strukturkanäle aufgenommen werden. Die Na⁺-Ionen werden in den engeren Regionen der aus Sechseringen bestehenden Kanäle eingebaut (Abbildung 59). Dadurch erscheinen sie besonders dazu geeignet, die Diffusion der H₂O- bzw. CO₂-Moleküle zu behindern.

Die thermischen Untersuchungen an natürlichen Cordieriten in dieser Arbeit ergaben, dass der Dehydratationsprozess von natürlichem Cordierit bei tieferen Temperaturen beträchtlich eingeschränkt wird. Bei hohen Temperaturen erfolgt die Dehydratation von natürlichem Cordierit im Experiment schlagartig. Diese Annahme wird durch die Hochtemperatur-IR Beobachtungen von Aines und Rossman (1984) an natürlichem Cordierit-Einkristall unterstützt. Aines und Rossman (1984) stellten fest, dass sogar bei zweistündigem Tempern bei 600 °C nur ungefähr 10 % des H₂O-Gehaltes durch Diffusion verloren gegangen sei. Bei Temperaturen zwischen 700 und 800 °C nehmen die IR-Intensitäten der ^(1,2)H₂O-Absorptionsbanden rasch ab, was auf eine schnelle H₂O-Freisetzung zurückzuführen ist. Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass die Verlangsa-

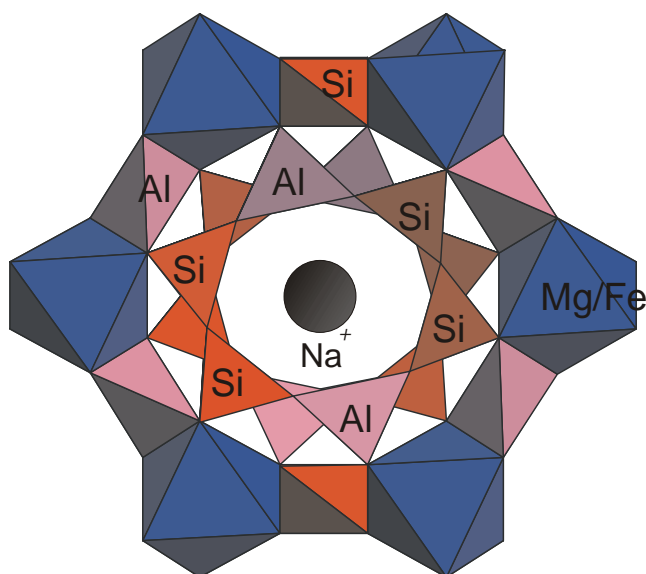


Abbildung 59: Schematische Darstellung eines Teils von Cordieritstruktur betrachtet entlang c -Achse. Dargestellt sind nur die Si-, Al-Tetraeder und Mg-, Fe-Oktaeder.

mung der Dehydratation bei niedrigeren Temperaturen auf die Alkalkationen zurückzuführen ist. Die Abhängigkeit der Temperaturen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit (T_M) vom Alkaligehalt zeigt Abbildung 60a.

Daraus geht hervor, dass der Dehydratationsprozess von Cordierit aus Pegmatiten bei konstanter Heizrate trotz hoher Alkaligehalte bei niedrigeren Temperaturen verläuft als bei allen anderen Cordieritproben (Proben aus Granulit- und Amphibolit-Fazies). Eigentlich würde man erwarten, dass sich diese Maxima mit zunehmendem Alkaligehalt in Richtung höherer Temperaturen verschieben, da die Alkalkationen die Dehydratation behindern sollten. Die mit DEGAS gewonnenen experimentellen Daten deuten darauf hin, dass die Dehydratation von natürlichem Cordierit zwar von den Alkali- und Volatilgehalten abhängt, aber anders als erwartet: Je höher die Alkaligehalte, desto niedriger scheinen die Temperaturen der Entgasungsmaxima zu sein. Möglicherweise bewirken höheren Temperaturen hohe Volatil- und hohe Alkaligehalte hohe Innendrucke in den Cordieritkristallen.

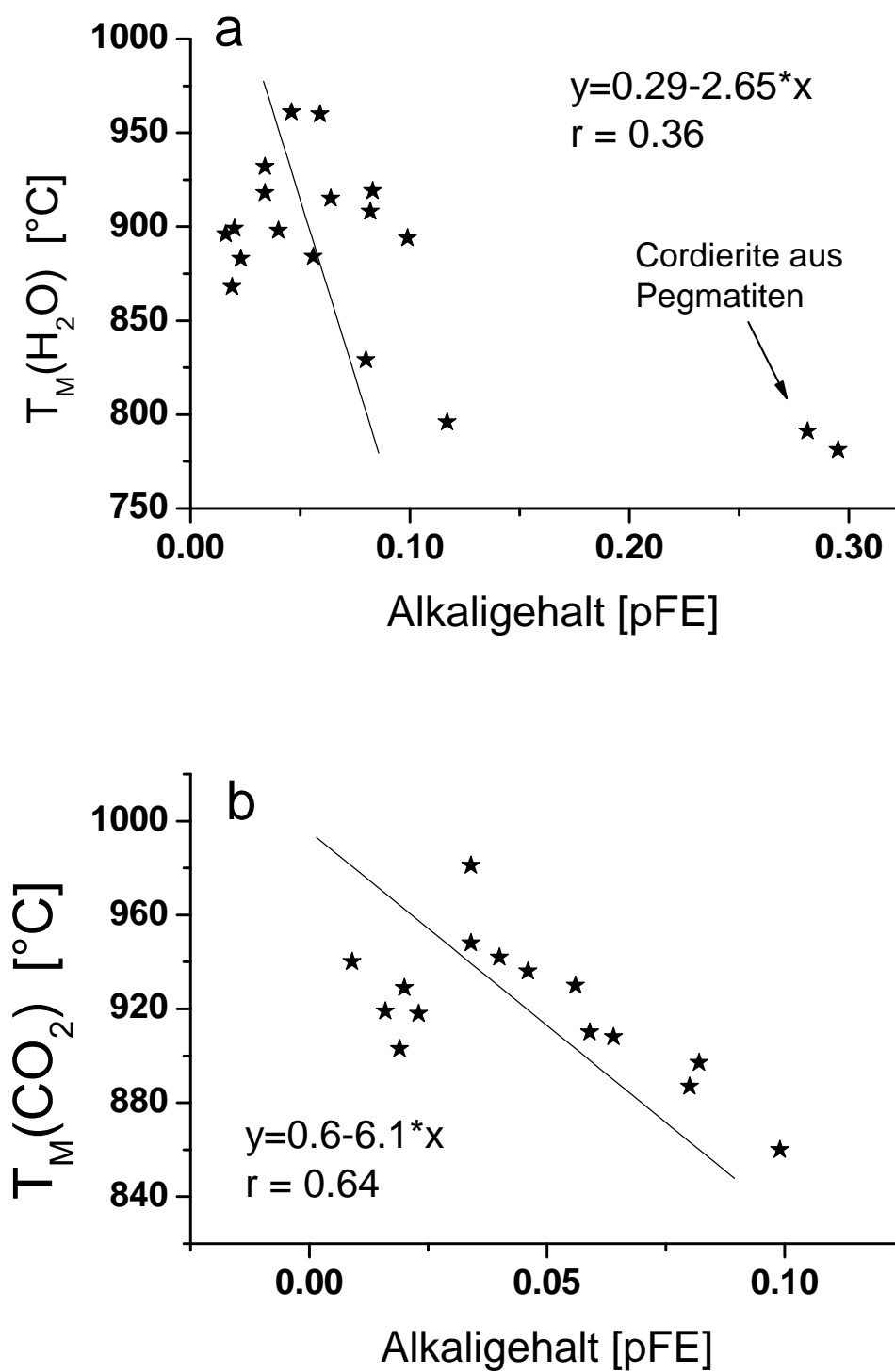


Abbildung 60: Die Temperaturen der maximalen Entgasungsgeschwindigkeit (T_M) der (a) H_2O - bzw. (b) CO_2 -Freisetzung als Funktion des Alkaligehaltes (pFE.: pro Formeleinheit).

Die Variation der Temperatur der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit (T_M) für die CO_2 -Freisetzung zeigt die gleiche Tendenz. Abbildung 60b zeigt, dass sich diese Temperaturen mit zunehmendem Alkaligehalt zu niedrigeren Werten verschieben. Die für die CO_2 -Freisetzung berechneten „Aktivierungsenergien“ der untersuchten Cordierite hängen ebenfalls von den Kanalfüllungen ab.

Die Streuung in den beiden Graphen könnte als Indiz dafür gewertet werden, dass der Entgasungsprozeß in natürlichen Cordieriten - außer durch die Korngröße - noch durch weitere Faktoren beeinflusst wird. Möglicherweise spiegeln die Variationen der H_2O - und CO_2 -Abgabeprofile natürlicher Cordierite die Variabilität der Cordieritzusammensetzungen und der Volatilgehalte (H_2O , CO_2 , Ar, He, CO, H_2S , SO_2) wider. Der Beitrag des Korngrößeneffektes der untersuchten Cordierite dürfte nur eine untergeordnete Rolle spielen, da die Cordieritsplitter der verschiedenen Proben in etwa die gleiche Korngröße (1-2 mm) besaßen. Aus diesem Grund ist ein Vergleich der an natürlichen Cordieriten bestimmten „Aktivierungsenergien“ ohne Charakterisierung der Kanalfüllung nicht sinnvoll.

Einen Vergleich der Massenspektren für m/z 18 und m/z 44 (H_2O^+ und CO_2^+) eines Cordierits zeigt exemplarisch Abbildung 61. Aus der Abbildung geht hervor, dass angesichts des geringen Temperaturunterschieds der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit das Entweichen der Massen m/z 18 und 44 fast zeitgleich verläuft. Die Temperaturdifferenzen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit von H_2O - und CO_2 -Abgabeprofilen der verschiedenen untersuchten Cordierite betragen im allgemeinen zwischen 10 und 50 °C, was mehr oder weniger als eine gleichzeitige H_2O - und CO_2 -Freisetzung aus den Cordieritkanälen angesehen werden kann. Diese gleichzeitige Dehydratation und CO_2 -Freisetzung sind ein Hinweis darauf, dass sich diese Gasmoleküle gegenseitig blockieren. CO_2 -Moleküle sollten auf Grund ihrer Größe (4,5 Å; Armbruster und Bloss, 1982) bei höheren Temperaturen aus dem Kanal entweichen als H_2O (1,4 Å; Armbruster und Bloss, 1982). Außerdem zeigt die Abbildung, dass die H_2O - und CO_2 -Freisetzung erfolgt, nachdem die Masse m/z 4 (Helium) aus den Strukturkanälen ausgetrieben ist.

Die Abgabeprofile (m/z 44) der CO_2 -reichen natürlichen Cordierite liefert Hinweise dafür, dass für einen kleinen Teil der CO_2 -Moleküle (aufgesetzte „Spikes“ in Abbildung 61) die Freisetzung nicht nur durch den Kanal verläuft

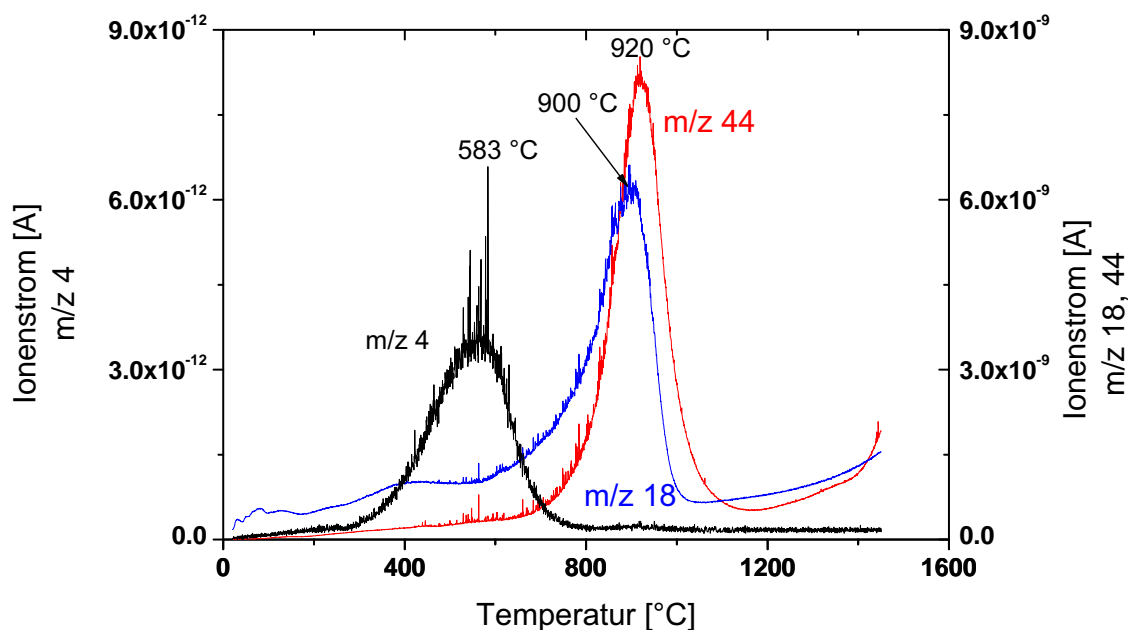
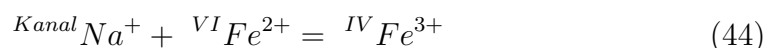


Abbildung 61: Abhängigkeit der Ionenströme der Massenspektren m/z 4 (linke Achse) bzw. m/z 18 und 44 (rechte Achse) mit der Temperatur; Cordieritprobe: Cl-97-2.

(Heide, pers. Mitt.). Die CO_2 -Freisetzung wird möglicherweise zusätzlich durch Risse erfolgen, die bei hohen Temperaturen durch thermische Spannungen entstehen. Die optischen Untersuchungen von Armbruster und Bloss (1982) unterstützen diese Annahme. Die Entgasung einer natürlichen CO_2 -reichen Cordieritprobe hinterläßt parallele Ebenen, welche in den unbehandelten Cordieritproben noch nicht zu beobachten waren. Diese Ebenen, die als Risse interpretiert wurden, weisen nach Armbruster und Bloss (1982) deutlich niedrigere Doppelbrechung zu beiden Seiten der Risse auf.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass den Alkalikationen, insbesondere Natrium, eine besondere Rolle bei der Cordieritentgasung zukommt. Durch dessen Einbau in die engere Bereiche der Kanäle (Abbildung 59) kann die Entgasung beeinflusst werden. Es stellt sich die Frage, was mit dem Alkalikation nach der vollständigen Entgasung geschieht. Die chemischen Zusammensetzungen der mit der Temperatur behandelten Cordieritproben weisen nach der Entgasung bezüglich des Alkaligehaltes nur geringfügige Änderungen auf. Die Entgasungsprofile der H_2O -reichen, Na-, Be-haltigen Cordieritproben (88593, 2630 und TUB-1) dieser Arbeit weisen für die Masse m/z 23 (Natrium) kein deutliches

Maximum auf, das bei alkaliarmen und CO₂-reichen Cordierite hingegen beobachtet wird (Abbildung 62). Damit die Cordieritstruktur stabil bleibt, könnte ein Ausgleich des Na-Verlustes durch z.B. die Oxidation des zweiwertigen Eisens nach folgendem Schema erfolgen (Geiger et al., 2000):



Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten darauf hin, dass die Entgasung des Cordierits komplex ist. Die Dehydratation des Alkalifreien Cordierits hängt von der Temperatur ab: Bei niedrigen Temperaturen ist die H₂O-Freisetzung verlangsamt. Bei höheren Temperaturen kommt es aufgrund des aufgebauten Innendrucks in den Kanälen zur explosiven H₂O-Freisetzung. Bei den alkalihaltigen Cordieritproben ist die Dehydratation bzw. CO₂-Freisetzung bei niedrigen Temperaturen aufgrund des reaktionshemmenden Einflusses des Na-Ions blockiert. Bei höheren Temperaturen verläuft die Gas-Freisetzung, unabhängig von der Gasmoleküle, sehr schnell.

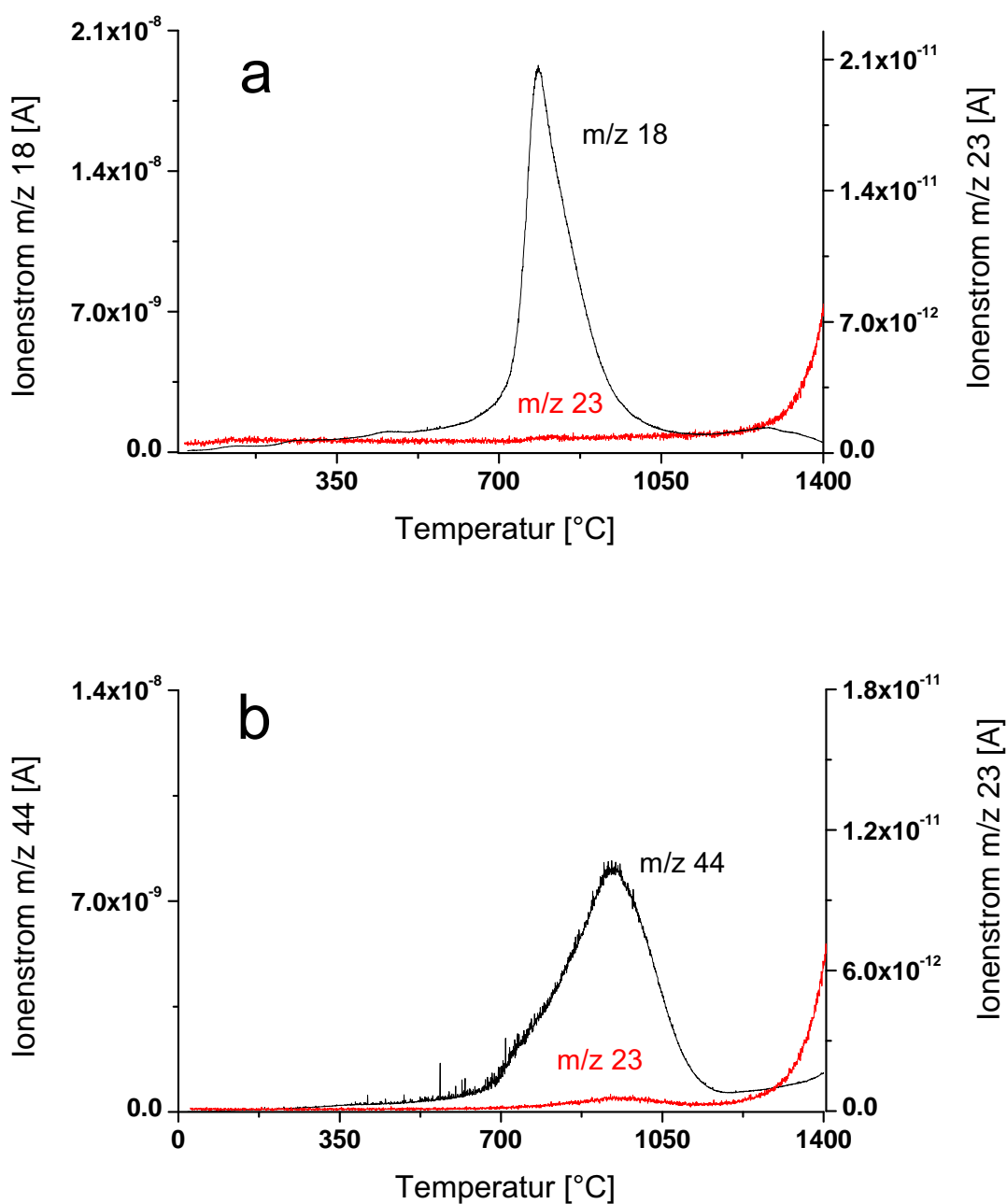


Abbildung 62: Entgasungsprofil der Masse m/z 18 (H_2O^+), 23 (Na^+) und 44 (CO_2^+) in Abhängigkeit von der Temperatur. (a) Vergleich der Massenspektren m/z 18 und 23 eines natürlichen Na-reichen Cordierits aus Pegmatit. (b) Vergleich der Massenspektren m/z 23 und 44 eines natürlichen Na-armen Cordierits aus einem Granulit. Die rechte Ordinatenachse gibt jeweils die Abhängigkeit des Ionenstromes der Masse m/z 23 von der Temperatur an. Die linke Ordinatenachse zeigt die Variation des Ionenstromes (a) der Masse m/z 18 bzw. (b) Masse m/z 44 mit der Temperatur.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden synthetische und natürliche Cordierite bezüglich ihrer Volatile IR-spektroskopisch und thermoanalytisch untersucht. Für diesen Zweck wurden H₂O- bzw. CO₂-führende synthetische Mg-Cordierite hydrothermal bzw. in einer Hochdruckpresse bei verschiedenen Drücken und Temperaturen von 600 °C synthetisiert. Die Röntgendiffraktometrie hat gezeigt, dass durch den Einbau von H₂O bzw. CO₂ kein Reaktionsvolumen auftrat. D.h., dass zwischen hydriertem und wasserfreiem Cordierit ein annähernd ideales Mischverhalten vorliegt.

FT-IR-Pulverspektren von H₂O-führenden natürlichen und synthetischen Cordieriten zeigen die gleichen Absorptionsbanden wie freie H₂O-Moleküle. In Tabelle 15 sind die Lagen der Absorptionsbanden des H₂O-Moleküls in verschiedenen Aggregatzuständen und die H₂O-Absorptionsbanden in Cordieriten gegenübergestellt.

Tabelle 15: Gegenüberstellung der Schwingungsbanden von H₂O in verschiedenen Aggregatzustände mit jenen von H₂O in Cordieriten.

Schwingungsform	H ₂ O _(g) [cm ⁻¹]	⁽¹⁾ H ₂ O [cm ⁻¹]	⁽²⁾ H ₂ O [cm ⁻¹]	H ₂ O _(f) [cm ⁻¹]	Eis [cm ⁻¹]
ν_3	3756	3690	3634	3490	3220
ν_1	3652	3595	*3576 ^{Typ1} (RT) *3571 ^{Typ2} (5 K)	3280	3085
ν_2	1595	1602	#1637 ^{Typ1} #1626 ^{Typ2}	1645	1650

(g) gasförmig; (f) flüssig; ⁽¹⁾ und ⁽²⁾ bezeichnen Klassen von H₂O in Cordierit nach Kolesov und Geiger (2000).

*: Kolesov und Geiger (2000); RT: Raumtemperatur; K: Kelvin

#: diese Arbeit

Das Auftreten von zwei Absorptionsbanden der Deformationsschwingungen ν_2 des ⁽²⁾H₂O-Moleküls bestätigt den experimentellen Befund von Kolesov und Geiger (2000), dass zwei verschiedene Typen von ⁽²⁾H₂O-Molekülen in den Cordieritkäfgen vorhanden sind. Typ 1 mit einem Alkali : H₂O-Verhältnis von 1:1

und Typ 2 mit einem Verhältnis von 2:1.

FT-IR-Pulverspektren von CO₂-haltigen natürlichen und synthetischen Cordieriten zeigen die gleichen Absorptionsbanden wie molekulares CO₂.

Die FT-IR-spektroskopische Untersuchungen lieferten folgende Ergebnisse:

- Es besteht eine Korrelation zwischen den Intensitäten der Absorptionsbanden bei 2353 cm⁻¹ und 2348 cm⁻¹, was auf eine einzige Orientierung des CO₂-Moleküls in den Cordieritkanälen hindeutet.
- Die 3709er Absorptionsbande wurde der kombinierten Schwingung des CO₂-Moleküls zugeordnet.
- Die Absorptionsbande bei 647 cm⁻¹ wird der Deformationschwingung des CO₂-Moleküls zugeordnet.
- Die Absorptionsbande bei 2283 cm⁻¹ wird in dieser Arbeit der asymmetrischen Streckschwingung des ¹³CO₂ zugeordnet. Dieses Beispiel zeigt, dass auch die IR-Spektroskopie Isotopenverhältnisse liefern kann.

In Tabelle 16 sind die Lagen der Absorptionsbanden des freien CO₂-Moleküls und die CO₂-Absorptionsbanden in Cordieriten gegenübergestellt.

Tabelle 16: Gegenüberstellung der Schwingungsformen von freiem CO₂ mit jenen von CO₂ in Cordieriten.

ν_1, ν_2, ν_3	CO ₂ gasförmig* [cm ⁻¹]	CO ₂ Cordierit [cm ⁻¹]	Quelle
0,1,0	2349	2348	Farrell und Newnham (1967)
1,0,0	667	647	diese Arbeit
0,0,1	1354	1330	Kolesov und Geiger (2000)
0,1,1	3716	3709	diese Arbeit

*: Osberg und Hornig (1952)

Die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten des H₂O-Moleküls von natürlichem Cordierit ergab einen mittlereren Wert von $78,45 \pm 10,20$ l*⁻¹*cm⁻¹. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem von Vry et al. (77 l*⁻¹*cm⁻¹) überein. Die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten der verschiedenen Klassen von H₂O in den Cordieritkanälen ergab einen Wert von

Tabelle 17: Vergleich der Absorptionskoeffizienten der asymmetrischen Streck-schwingung des H₂O-Moleküls in Cordieriten mit den Literaturwerten.

Absorptionsbande	<i>Cordierit</i> ϵ -H ₂ O [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]		
	diese Arbeit	Vry et al. (1990)	Goldman et al. (1977)
ν_3 -H ₂ O	78,45 ± 10,20	77	n. b.
$\nu_3^{(1)}$ -H ₂ O	75,5 ± 9,8	n. b.	209
$\nu_3^{(2)}$ -H ₂ O	72,5 ± 9,4	n. b.	269

n. b.: nicht bestimmt

Tabelle 18: Vergleich der Absorptionskoeffizienten der asymmetrischen Streck-schwingung des CO₂-Moleküls in Cordieriten mit den Literaturwerten.

Absorptionsbande	<i>Cordierit</i> ϵ -CO ₂ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]		<i>Rhyolitglas</i> ϵ -CO ₂ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
	diese Arbeit	Vry et al. (1990)	Behrens et al. (2004)
ν_3 -CO ₂	1299 ± 150	630	1214 ± 78
$(\nu_2 + \nu_3)$ -CO ₂	108 ± 11	n. b.	n. b.

n. b.: nicht bestimmt

75,5 ± 9,8 l*mol⁻¹*cm⁻¹ für ⁽¹⁾H₂O und 72,5 ± 9,4 l*mol⁻¹*cm⁻¹ für ⁽²⁾H₂O. Die von Goldman et al. (1977) ermittelte Werten von 209 für ⁽¹⁾H₂O bzw. 269 l*mol⁻¹*cm⁻¹ für ⁽²⁾H₂O weichen deutlich davon ab. Es muss darauf hingewiesen werden, dass in der Arbeit von Goldman et al. (1977) die Bestimmung von des Absorptionskoeffizienten auf einem viel zu hoch abgeschätzten Wassergehalt (3,62 mol pFE) basiert. Deshalb sind die Werte dieser Autoren kritisch zu betrachten.

Der Vergleich des Absorptionskoeffizienten des CO₂-Moleküls mit dem von Vry et al. (1990) bestimmten Wert zeigt einen deutlichen Unterschied (Tab. 18). Der Unterschied ist möglicherweise auf die experimentellen Rahmenbedingungen⁸ zurückzuführen. Der in dieser Arbeit bestimmten Wert für den CO₂-

⁸Der CO₂-Gehalt von Cordieriten wurde in der Arbeit von Vry et al. (1990) im Gegensatz zu dieser Arbeit manometrisch bestimmt. Außerdem wurden in dieser Arbeit eine größere

Absorptionskoeffizienten stimmt gut mit dem in der Arbeit von Behrens et al. (2004) bestimmten Wert überein. Deshalb ist der von Vry et al. (1990) angegebene Wert für den CO₂-Absorptionskoeffizienten kritisch zu betrachten.

Der Einfluß der Volatile auf die Kristallstruktur der natürlichen Cordierite wurde mit der Autokorrelationsmethode untersucht. Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass sowohl H₂O als auch CO₂ nur einen geringfügigen Einfluß auf die Kristallstruktur des Cordierits ausüben. Dies wird auch durch die Ergebnisse der Rietveld-Analyse an synthetischen H₂O-führenden Mg-Cordieriten untermauert.

Die Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen deuten darauf hin, dass natürliche Cordierite unterschiedliche molekulare und atomare Spezies enthalten, was auf eine unterschiedliche Genese hindeutet. H₂O und CO₂ sind die wesentlichen freiwerdenden Volatile in allen Cordieritproben. Die übrigen Massen, insbesondere CO, N₂, He, H¹⁸O⁺, ¹H₂¹⁸O⁺, ³⁵Cl und ³⁷Cl und HCl sind nur im ppm- bis ppb-Bereich vertreten.

Das Dehydratations- bzw. CO₂-Abgabeverhalten von natürlichem Cordierit hängt nicht nur vom Bildungsdruck und der Bildungstemperatur, sondern zusätzlich vom Na-Gehalt ab. Deshalb weisen die untersuchten natürlichen Cordierite recht individuelle H₂O- bzw. CO₂-Abgabeprofile auf. Im allgemeinen wird die H₂O- bzw. CO₂-Freisetzung bei niedrigen Temperaturen aufgrund des Vorhandenseins von Na-Ionen verlangsamt. Bei höheren Temperaturen erfolgt die Dehydratation bzw. Dekarbonation schlagartig.

Die Dehydratation von natürlichem und von synthetischem Cordierit verläuft ebenfalls bei niedrigen Temperaturen sehr langsam, bei hohen Temperaturen hingegen sehr schnell. Die Dehydratation von Cordierit wird nicht nur von einem einzigen Mechanismus kontrolliert, wie es allerdings häufig in der Literatur angegeben wird (Lepezin und Melenevsky, 1977; Carey, 1990a; Zimmermann, 1981). Sie wird vielmehr von zwei unterschiedlichen Abgabeprozessen gesteuert: Durch einen rein diffusiv gesteuerten und ein zweiten, nicht diffusiven Prozess, welcher vom Volatilgehalt abhängt. Deshalb lieferten die verschiedenen Methoden und die unterschiedlichen mathematischen Modelle unterschiedliche Aktivierungsenergien (Giampaolo und Putnis, 1989; Lepezin und Melenevsky, 1977; Zimmermann, 1981; Jochum, 1986). Sogar die isotherme Temperaturbehandlung von synthetischem Mg-Cordierit von Giampaolo und Putnis (1989) bzw.

Zahl von Cordieritproben (27 gegenüber 14 Proben in der Arbeit von Vry et al. (1990)) coulometrisch auf Ihren CO₂-gehalt untersucht.

Carey (1990a) lieferte unterschiedliche Werte. Giampaolo und Putnis (1989) weisen darauf hin, dass die Dehydratation von zwei aktivierten Prozessen kontrolliert wird. Die Arbeit von Carey (1990a) hingegen verzeichnet nur eine einzige Aktivierungsenergie, was auf einen einzigen Abgabeprozess hinweist. Dies ist ein Hinweis dafür, dass diese Aktivierungsenergie möglicherweise keinen physikalischen Hintergrund besitzt. Aines und Rossman (1984) sowie Giampaolo und Putnis (1989) postulieren, dass das H₂O-Molekül bei einer bestimmten Temperatur von einem gebundenen Zustand in einen gasähnlichen Zustand übergeht. Die Dehydratation erfolgt dann, wenn die Bindung aufgebrochen wird. Diese Deutungen stehen im Widerspruch zu den IR-Untersuchungen. Die IR-Untersuchungen legen bezüglich der Lagen der Absorptionsbanden des H₂O- bzw. CO₂-Moleküls eine andere Deutung nahe. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen vielmehr, dass die Dehydratation bzw. CO₂-Freisetzung in zwei Abgabeprozessen abläuft. Eine detaillierte Beschreibung der Gas-Freisetzung sowie die Dynamik benötigt wahrscheinlich weitere Untersuchungen. Hochtemperatur IR-spektroskopische Untersuchungen könnten einen entscheidenden Beitrag zur Klärung dieses Sachverhaltes liefern.

Literatur

- Aines, R. D. und Rossman, G.R. (1984). The high temperature behavior of water and carbon dioxide in cordierite and beryl. *American Mineralogist*, 69:319–327.
- Armbruster, T. und Bloss, F.D. (1980). Channel CO₂ in cordierites. *Nature*, 286:140–141.
- Armbruster, T. und Bloss, F.D. (1982). Orientation and effects of channel H₂O and CO₂ in cordierite. *American Mineralogist*, 67:284–291.
- Armbruster, T. , Schreyer, W. und Hoefs, J. (1982). Very high CO₂ cordierite from Norwegian Lapland: mineralogy, petrology, and carbon isotopes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 81:262–267.
- Armbruster, A. und Bürgi, H.B. (1982). Orientation of CO₂ in the cavity of cordierite, a single crystal X-ray study at 100, 300 and 500 K. *Forschrschritte der Minerlogie*, 60 Beiheft 1:37–39.
- Armbruster, T. und Irouschek, A. (1983). Cordierites from the Lepontine Alps: Na+Be→Al Substitution, gas Content, cell Parameters, and optics *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 82:389–396.
- Armbruster, T. (1985). Crystal structure refinement, Si,Al-ordering, and twinning in „pseudo-hexagonal“ Mg-cordierite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte, H6*, 55:255–267.
- Armbruster, T. (1985). Fe-rich cordierites from acid volcanic rocks, an optical and x-ray single-crystal structure study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91:180–187.
- Armbruster, T. (1985). Ar, N₂ and CO₂ in the structural cavities of cordierite, an optical and X-ray single-crystal study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 12:253–245.
- Armbruster, T., (1986). The role of Na in the structure of low-cordierite: A single-crystal X-ray study. *American Mineralogist*, 71:746–757.

- Beltrame R.J., Norman, D.I., Alexander E.J. und Sawkins, F.C (1976). Volatile released by step-heating a cordierite to 1200 °C. *EOS, Am. Geophys. Union Trans.*, 57:352.
- Behrens, H., Tamic, N. and Holtz, F. (2004). Determination of the molar absorption coefficient for the infrared absorption band of CO₂ in rhyolitic glasses. *American Mineralogist*, 89, 301–306.
- Bézar, J.-F. und Lelann, P. (1991). E.S.D.'s and Estimated Probable Error Obtained in Rietveld Refinements with Local Correlations. *Journal of Applied Crystallography*, 24:1–5.
- Bertoldi, C., Proyer, A., Garbe-Schönberg, D., Behrens, H und Dachs, E., (2004). Comprehensive chemical analyses of natural cordierites: implications for exchange mechanisms. *Lithos*, 78:389–409.
- Bish, D. und Post, J., Hrsg. (1989). *Modern powder diffraction*, Bd. 20 in *Reviews in Mineralogy*. The Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Boberski, C. und Schreyer, W. (1990). Synthesis and water contents of Fe²⁺-bearing cordierites. *European Journal of Mineralogy*, 2:565–584.
- Buerger, M. (1958). *X-Ray Crystallography*. John Wiley & Sons, Inc., 4 Aufl.
- Caglioti, G., Paoletti, A., und Ricci, F. (1958). Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, 3:223–228.
- Carey, J.W., (1995). A thermodynamic formulation of hydrous cordierite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119:155–165.
- Carey, J.W., (1990a). The heat capacity and dehydration kinetics of hydrous cordierites. *Eos, Am. Geophys. Union Trans.*, 71:652.
- Carey, J.W., und Navrotsky, A., (1991). The molar enthalpy of dehydration of hydrous cordierite. *Eos, Am. Geophys. Union Trans.* , 72:145.
- Carpenter, M.A., Putnis, A., Navrotsky, A., und McConnell, J.D.C. (1983). Enthalpy effects associated with Al/Si ordering in anhydrous Mg-cordierite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47:899–906

- Carson, D.G., Rossman, G.R., und Vaughan, R.W.(1982). Orientation and motion of water molecules in cordierites: a proton nuclear magnetic resonance study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 8:14–19.
- Černý, P., Chapman, R., Schreyer, W., Ottolini, L., Bottazzi, P. und McCammon, C., (1997). Lithium in Sekaninaite from the type locality, Dolni Bory, Czech republic *The Canadian Mineralogist*, 35:167–173.
- Černý, P., Povondra, P. (1966). Beryllian cordierite from Vežná (Na,K)+Be=Al. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*,44:36–44.
- Cemič, L., Geiger, C.A., Hoyer, W.W, Koch-Müller, M. und Langer, K. (1990). Piston-cylinder techniques: Pressure and temperature calibration of a pyrophyllite-based assembly by means of DTA measurements, a salt based assembly, and a cold sealing sample encapsulation methode. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte* 2:49–64.
- Cockcroft, J. K. (1994). Dragon. Version 4.09.
- Cohen, J.P., Ross, F.K., und Gibbs, G.V. (1977). An X-ray and neutron diffraction study of hydrous low cordierite. *American Mineralogist*, 62:67–78.
- Cooper, M., Rouse, K., und Sakata, M. (1981). An alternative to the Rietveld profile refinement method. *Zeitschrift für Kristallographie*, 157:101–117.
- Damon, P.E., Kulp, J.L. (1958). Excess Helium and Argon in Beryl and other Minerals *American Mineralogist*, 43:433–459.
- Daniels, P., Wunder, B., Sahl, K., und Schreyer, W. (1994). Changing lattice metrics of synthetic cordierites: The metastable hexagonal to orthorhombic transformation sequence during isothermal annealing. *European Journal of Mineralogy*, 6:323–335.
- Dasgupta, M., Seifert, F., und Schreyer, W. (1974). Stability of manganocordierite and related phase equilibria in part of the system MnO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 43:275–294.
- Dave, N.G. und Chorora, S.K., (1966). A Method for the Evaluation of Kinetics of Solid State Reactions from Thermogravimetric Curves. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, Band. 48:257-266.

- Eberhard, E. (1962). Mischbarkeit und strukturelle Eigenschaften von synthetischem Cordierit in den Systemen (MnO,FeO,MgO,CaO)- Al₂O₃-SiO₂-H₂O bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und Drücken. *Zeitschrift für Kristallographie*, 117:171–183.
- Farrell, E.F. und Newnham, R.E. (1967). Electronic and vibration absorption spectra in cordierite *American Mineralogist*, 52:380–388.
- Faye, G.H., Manning, P.G., und Nickel, E.H. (1968). The polarized optical absorption spectra of Tourmalin, cordierite, chloritoid and vivianite: ferric-ferrous electron interaction as a source of pleochroism. *American Mineralogist*, 53:1174–1201.
- Fischer, A., Kroll, H., und Putnis, A. (1996). ²⁹Si-MAS-NMR-Spektroskopie an Mg-cordierit bei 1250°C, 1290°C und 1345°C. *European Journal of Mineralogy*, 8:55.
- Fischer, A., Breit, U., Kroll, H., und Putnis, A. (1997). Die Phasenumwandlung des Mg-Cordierits. *European Journal of Mineralogy*, 9:809–817.
- Fine, G., Stolper, E. (1985). The speciation of carbon dioxide in sodium aluminosilicate glasses *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91:105–121.
- Fyfe, C., Gobbi, G., und Putnis, A. (1986). Elucidation of the mechanism and kinetics of the Si, Al ordering process in synthetic magnesium cordierite by Si-29 magic angle spinning NMR spectroscopy. *American Journal of Science*, 108:3218–3223.
- Gaber, M. (1999). Phänomenologische Untersuchungen des Wasserabgabeverhaltens von Alkali-Kalzium-Silikatgläsern mit der Vakuum-Extraktionsmethode. Dissertation, Technischen Fakultät der Universität des Saarlandes.
- Geiger, C.A. und Voigtländer, H. (2000). The heat capacity of synthetic anhydrous Mg and Fe cordierite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 138:46–50
- Geiger, C.A., Rager, H. und Czank, M. (2000). Cordierite III: the site occupation and concentration of Fe³⁺. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140:344–352

- Geiger, C.A., Armbruster, T., Khomenko, V, und Quartieri, S. (2000). Cordierite I: The coordination of Fe²⁺. *American Mineralogist*, 85:1255–1264.
- Geiger, C.A., Grams, M. (2003). Cordierite IV: structural heterogeneity and energetics of Mg-Fe- solid solution. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 145:752–764.
- Giampaolo C., Putnis A. (1989). The kinetics of dehydration and order-disorder of molecular H₂O in Mg-cordierite. *European Journal of Mineralogy*, 1:193–202.
- Gibbs, G.V. (1966). The polymorphism of cordierite: I. The crystal structure of low cordierite. *American Mineralogist*, 51:1068–1087.
- Goldman, D.S., Rossman, G.R. und Dollase, W.A. (1977). Channel constituents in cordierite. *American Mineralogist*, 62:1144–1157.
- Gossner, B. (1928). Über strukturelle Beziehungen zwischen Beryll und Cordierit. *Cbl. Miner.* , A:204–207.
- Gossner, B. und Mussnang, F. (1928). Vergleichende röntgenographische Untersuchungen von Magnesium-silikaten. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 58:216–227.
- Gottschling, P, Müller R., Gaber, M., (2003). Numerische Simulation von Gasabgabeprozessen aus Glaspulvern. *Kurzreferate der 77. Glastechnischen Tagung, Leipzig*, p. 140–143.
- Günzler, H. (1989). *IR-Spektroskopie: Eine Einführung, 1. Nachdruck der 2. Auflage 1983*. Verlag Chemie, 2 Aufl.
- Güttler, B., Salje, E., und Putnis, A. (1989). Structural states of Mg-cordierite III: infrared spectroscopy and the nature of the hexagonal-modulated transition. *Physics and Chemistry of Minerals*, 16:365–373.
- Hill, R. und Cranswick, M. (1992). Rietveld refinement round robin I. Analysis of Standard X-Ray and Neutron Data for PbSO₄. *Journal of Applied Crystallography*, 25.
- Heide, K.,(2000). Dynamische thermische Analysenmethoden. *VEP Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie*, Leipzig, 311 S.

- Heide, K., Gerth, K. und Hartmann, E. (2000). The detection of an inorganic hydrocarbon formation in silicate melts by means of a direct-coupled-evolved-gas-analysis-system (DEGAS) *Thermochimica Acta*, 354:165–172
- Hochella, M.F.Jr, Brown, G.E.Jr., Ross, F.K. und Gibbs, G.V. (1979). High-temperature crystal chemistry of hydrous Mg- and Fe-cordierites. *American Mineralogist*, 64:337–351.
- Horowitz, H.H., Metzger, G. (1963). A new analysis of thermogravimetric traces *Analytical Chemistry*, 35:1464–1468
- Huebner, J.S., (1971). Buffering techniques for hydrostatic systems at High temperature and high pressure research. Ulmer, G.C. edition: Research techniques for high pressure and high temperature. Springer Verlag Berlin.
- Iiyama, J. (1956). Optical properties and unit cell dimensions of cordierite and indialite. *Mineralogical Journal*, 1:372–394.
- Iiyama, J. (1958). Transformation des formes haute température, basse température de la cordierite. *Centre de Recherche Academic des Sciences*, 246:795–798.
- Iiyama, J. (1960). Recherches sur le role de léau dans la structure et le polymorphisme de la cordierite. *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie et Cristallographie*, 83:155–179.
- JCPDS-ICDD, Hrsg. (1988). *Powder Diffraction File*. International Centre for Diffraction Data.
- Johannes, W. und Schreyer, W. (1981). Experimental introduction of CO₂ and H₂O into Mg-cordierite. *American Journal of Science*, 281:299–317.
- Jochum, C. (1986). Experimentelle Untersuchung zum Wassereinbau und zur Kinetik der Hydratation und Dehydratation von synthetischen und natürlichen Cordieriten. Dissertation, Fakultät für Geowissenschaften an der Ruhr-Universität Bochum
- Kieffer, S.W. (1979) Thermodynamics and Lattice Vibrations of Minerals: 3. Lattice Dynamics and an approximation for Minerals with Application to Simple Substances and Framework Silikates. *Reviews of Geophysics and space physics*, 17:35–59.

- Kolesov, B.A., Geiger, C.A. (2000). Cordierite II: The role of CO₂ and H₂O. *American Mineralogist*, 85:1265–1274.
- Khomenko, V.M. und Langer, K. (1999). Aliphatic hydrocarbons in structural channels of cordierite: A first evidence from polarized single-crystal IR-absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, 84:1181–1185.
- Langer, K. und Schreyer, W. (1969). Infrared and powder x-ray diffraction studies on the polymorphism of cordierite, Mg₂Al₄Si₅O₁₈. *American Mineralogist*, 54:1442–1459.
- Le Breton, N. und Schreyer, W. F. (1993). Experimental CO₂ incorporation into Mg-cordierite: nonlinear behaviour of the system. *European Journal of Mineralogy*, 5:427–438.
- Le Breton, N. , (1989). Infrared investigation of CO₂-bearing cordierites. Some implication for the study of metapelitic granulites. *Contributions to Mineralogy and Petrology* , 103:387–396.
- Loewenstein, W. (1954). The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist*, 39:92–96.
- Lepezin, G.G., Melenevsky, V.N.. (1977). On the problem of water diffusion in the cordierites. *Lithos*, 10:49–57.
- Malcherek, T. Domeneghetti, M.C., Tazzoli, V., Ottolini, L., McCammon, C and Carpenter, M.A. (2001). Structural properties of ferromagnesian cordierites. *American Mineralogist*, 86:66–79.
- Martignole, J. und Sisi, J.C. (1981). Cordierite-garnet-H₂O equilibrium: a geological thermometer, barometer and water fugacity indicator. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 77:38–46.
- McCusker, L., Von Dreele, R., Cox, D., Louër, D., und Scardi, P. (1999). Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, 32:36–50.
- Meagher, E. und Gibbs, G.V. (1977). The polymorphism of cordierite: II. The crystal structure of indialite. *Canadian Mineralogist*, 15:43–49.

- Medenbach, O., Maresch, W.V., Mirwald, P.V. und Schreyer, W. (1980). Variation of refractive index of synthetic Mg-cordierite with H₂O content. *American Mineralogist*, 65:367–373.
- Mirwald, P. (1981). Phasenübergänge in Cordierit bei hohen Drucken und Temperaturen. *Fortschritte der Mineralogie*, 59,1:129–130.
- Mirwald, P.V., Maresch, W.V. und Schreyer, W. (1979). Der Wassergehalt von Mg-Cordierit zwischen 500 und 800 °C sowie 0,5 und 11 kbar. *Fortschritte der Mineralogie*, 57, Beiheft 1:101–102.
- Miyashiro, A. (1957). Cordierite-indialite relations. *American Journal of Science*, 45:43–62.
- Miyashiro, A. und Iiyama, T. (1954). A preliminary note on a new mineral, indialite, polymorphic with cordierite. *Proceeding Academic Japan*, 30:746–751.
- Osberg, W.E. und Hornig, D.F.(1952). The vibration spectra of molecules and complex ions in crystall.V.I. carbon dioxide *Journal of chemical Physics V 20*, 9:1265–1274.
- Pawley, G. S. (1980). EDINP, the Edinburgh powder profile refinement program. *Journal of Applied Crystallography*, 13:630–633.
- Prince, E. (1995). Mathematical aspects of Rietveld refinement. In Young, R. A., Hrsg., *The Rietveld Method*, S. 43–54. Oxford University Press.
- Putnis, A. (1980a). The distortion index in anhydrous Mg-cordierite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 74:135–141.
- Putnis, A. (1980b). Order-modulated structures and the thermodynamics of cordierite reactions. *Nature*, 287:128–131.
- Putnis, A. (1992). *Introduction to Mineral Sciences*. Oxford University Press, 1 Auflage
- Putnis, A. und Angle, R.J. (1985). Al,Si ordering in cordierite using „magic angle spinning“ NMR II: Models of Al, Si order from NMR data. *Physics and Chemistry of Minerals*, 12:217–222.

- Putnis, A. und Bish, D. (1983). The mechanism and kinetics of Al, Si ordering in Mg-cordierite. *American Mineralogist*, 68:60–65.
- Putnis, A., Fyfe, C., und Gobbi, G. (1985). Al,Si ordering in cordierite using „magic angle spinning“ NMR I: Si-29 spectra of synthetic cordierite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 12:211–216.
- Putnis, A., Salje, E., Redfern, S., Fyfe, C., und Strobl, H. (1987). Structural States of Mg-Cordierite I: Order Parameters from Synchrotron X-Ray and NMR Data. *Physics and Chemistry of Minerals*, 14:446–454.
- Pynn, R. (1990). Neutron scattering: A primer. Los Alamos Science.
- Rahmoun, N-S. (2001). Synthese, Kristallchemische und strukturelle Untersuchungen an Übergangsmetallhaltigen Cordieriten. Diplomarbeit, Institut für Mineralogie der Universität Kiel.
- Rankin, G.A. und Merwin, H.E. (1918). The ternary system MgO-Al₂O₃-SiO₂. *American Journal of Science*, 45:301–325.
- Raase, P. und Schenk, V., (1994). Petrology of granulite-facies metapelites of the Highland Complex, Sri Lanka. Implications for the metamorphic zonation and the PT path. *Precambrian Research*, 66:265–294.
- Ribbe, P. (1983). *Feldspar Mineralogy*, Bd. 2 in *Reviews in Mineralogy*. The Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2:65–71.
- Rodriguez-Carvajal, J. (1990). Fullprof: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. In *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XVth Congress of the International Union of Crystallography (Toulouse, France)*, S. 127.
- Salje, E. und Bismayer, U. (1997). Hard mode spectroscopy: The concept and application. *Phase Transition*, 63:1–75.

- Schenk, V. (1965). P-T-t path of the lower crust in the hercynian belt of southern Calabria. In: Daly, J.S., Cliff, R.A., Yardley, B.W.D. (Eds), evolution of Metamorphic Belts *Geological Society. Special Publications*, 43:337–342.
- Schreyer, W. (1965). Synthetische und natürliche cordierite II: Die chemischen Zusammensetzungen natürlicher Cordierite und ihre Abhängigkeit von PTX-Bedingungen bei der Gesteinsbildung. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, Abhandlungen 103:35–79.
- Schreyer, W. (1966). Synthetische und natürliche cordierite III: Polymorphiebeziehungen. *Neues Jahrbuch Mineralogie*, Abhandlungen 105:211–244.
- Schreyer, W. und Schairer, J.F. (1961). Compositions and structural states of anhydrous Mg-cordierite: a reinvestigation of the central part of the system $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$. *Journal of Petrology*, 2:324–406.
- Schreyer, W. und Yoder, H.S. (1960). Hydrous Mg-cordierite. *Carnegie Institution of Washington Yearbook*, 59:90–91.
- Schreyer, W. und Yoder, H.S. (1964). The system Mg-cordierite H_2O and related rocks. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 101:271–342.
- Schreyer, W. und Yoder, H.S., Aldrich, L.T. (1960). Synthesis of an argon-bearing cordierite. *Carnegie Institution Washington. Yearbook*, 59:94–96.
- Schreyer, W. (1985). Experimental studies on cation substitutions and fluid incorporation in cordierite. *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*, 108:273–291.
- Scott, H. G. (1983). The estimation of standard deviations in powder diffraction Rietveld refinements. *Journal of Applied Crystallography*, 16:159–163.
- Selkregg, K. R. und Bloss, F. D. (1980). Cordierites: compositional controls of Δ , cell parameters, and optical properties. *American Mineralogist*, 65:522–533.
- Shannon, R. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, A32:751–767.

- Selke, R. (2004). Phasenpetrologische Untersuchungen im System Lazulith-Scorzalith Dissertation, Institut für Geowissenschaften an der Christian-Albrecht-Universität zu Kiel.
- Siemens (1983). *Diffraktometer D500/501, Betriebsanleitung*. Siemens AG, Karlsruhe.
- Smart, R. und Glasser, F. (1977). Stable cordierite solid solutions in the MgO-Al₂O₃-SiO₂-system: composition, polymorphism and thermal expansion. *Sciences of Ceramic*, 9:256–263.
- Smith, J. und Bailey, S. (1963). Second review of Al-O and Si-O tetrahedral distances. *Acta Crystallographica*, 16:801–811.
- Smith, G. und Strens, R.G.J. (1976). Intervalence charge transfer absorption in some silicate, oxide and phosphate minerals. In R.G.J. Strens, Ed., *The physics and chemistry of Minerals and rocks*, p. 583–612., Wiley, New York.
- Stout, G. und Jensen, L. (1989). *X-ray Structure Determination*. John Wiley & Sons, Inc, 2 Aufl.
- Sugiura, K. (1959). The water problem of cordierite. *Bulltin Tokyo Institut Technologie*, Ser B1:1–26.
- Voigtländer, H. (1998). Kristallchemische und thermodynamische Untersuchungen an synthetischen und natürlichen Cordieriten. Diplomarbeit, Institut für Mineralogie der Universität Kiel.
- Vry, J., Brown, P.E., und Valley, J. (1990). Cordierite volatile content and the role of CO₂ in high-grade metamorphism. *American Mineralogist*, 75:71–88.
- Wallace, J.H. und Wenk, H.R. (1980). Structure variation in low cordierites. *American Mineralogist*, 65:96–111.
- Wandschneider, P. und Seifert, F. (1984). The system magnesium cordierite-cobalt cordierite. *Communications of the American Ceramic Society*., 67:C163–C164.
- Werdning, G.,; Mirwald, P.W. (1982). Infrarotspektren CO₂-haltiger Mg-Cordierit *Bunsentagung Ulm*, Abstract C25.

- Winkler, B., Dove, M., und Leslie, M. (1991). Static lattice energy minimization and lattice dynamics calculations on aluminosilicate minerals. *American Mineralogist*, 76:313–331.
- Winkler, B., Dove, M., und Leslie, M. (1991). Static lattice energy minimization and lattice dynamics calculations on aluminosilicate minerals. *American Mineralogist*, 76:313–331.
- Wunder, B., Sahl, K. und Schreyer, W.(1991). Abrupt high/low-transition in flux-grown Mg-cordierite single crystals with hour-glass structure. *European Journal of Mineralogy*, 3:809–817.
- Young, R. A. (1995). Introduction to the Rietveld method. In Young, R. A., Hrsg., *The Rietveld Method*, S. 1–38. Oxford University Press.
- Zimmermann, J.L. (1981). La libération de l'eau, du gaz carbonique et des hydrocarbures des cordiérites. Cinétique des mécanismes. Détermination des sites. Intérêt pétrogenétique. *Bulletin Minéralogie*, 194:325–338.
- Zoltai, T. (1960). Classification of silicates and other minerals with tetrahedral structures. *American Mineralogist*, 45:960–973.

A Verwendete Abkürzungen

⁽¹⁾H₂O: H₂O der Klasse 1

⁽²⁾H₂O: H₂O der Klasse 2

FTIR : Fouriertransform-Infrarot

MIR: mittleren Infrarot

ν_1 : symmetrische H₂O-Streckschwingung

ν_2 : H₂O-Biegeschwingung

ν_3 : asymmetrische H₂O-Streckschwingung

ϵ : Absorptionskoeffizienten in l* mol^{-1} * cm^{-1}

$\bar{\nu}$: Wellenzahl in cm^{-1}

λ : Wellenlänge

μ : die reduzierte Masse

k: Kraftkonstante

h : Plancksches Wirkungsquantum

KFT: Karl-Fischer-Titration

m/z : Masse durch Ladung

E_a : Aktivierungsenergie kJ/mol

pFE: pro Formeleinheit

DEGAS: „Directly Evolved Gas Analyzing System“

F: Faraday Konstante = 94680 Coulomb pro Mol

B Mikrosonden-Analyse

Tabelle 19: Chemische Zusammensetzungen der in dieser Arbeit untersuchten Cordieriten.

Probe-Bez.	H06	C2623	42/IA	2630	Haddam	129875	C005	TA-1
SiO ₂	47.61(16)	49.34(15)	49.65(12)	48.16(16)	48.03(14)	49.76(16)	49.49(17)	50.02(13)
Al ₂ O ₃	32.15(14)	33.05(14)	33.17(16)	30.85(12)	30.56(12)	33.60(13)	33.47(10)	33.79(14)
FeO	12.00(14)	2.32(8)	2.34(8)	6.24(11)	6.91(14)	1.06(6)	4.64(9)	1.02(5)
MgO	5.42(5)	12.34(10)	12.54(9)	6.42(11)	8.57	12.99(7)	10.83(7)	13.01(9)
MnO	0.67(3)	0.07(2)	0.03(2)	0.37(3)	0.44(3)	0.03(1)	0.08(2)	0.08(2)
K ₂ O	0.14(1)	0.41(2)	u.ng	u.ng	u.ng	u.ng	u.ng	u.ng
N _{a2} O	0.20(3)	0.41(2)	0.33(3)	1.45(5)	1.38(5)	0.15(2)	0.14(2)	0.23(3)
Σ	98.20(33)	97.52(32)	98.06(26)	95.90(25)	95.88(28)	97.63(29)	98.65(19)	98.15(25)
Si	5.01(1)	4.99(1)	5.00	5.07(1)	5.08(1)	4.99(1)	4.99(1)	4.99(1)
Al	3.99(1)	3.94(1)	3.93	3.83(1)	3.81(1)	3.97(1)	3.98(1)	3.98(1)
Fe	1.06(1)	0.20(1)	0.20	0.55	0.61(1)	0.09(1)	0.40(1)	0.08(1)
Mg	0.85(1)	1.86(1)	1.88	1.39	1.35(1)	1.94(1)	1.62(1)	1.94(1)
Mn	0.06(1)	0.01	s	0.03	0.04	s	0.01	0.01
Na	0.04	0.08	0.06	0.30	0.28	0.03	0.03	0.05(1)
Σ	11.01	11.08	10.97	11.17	11.17	11.02	11.03	11.05
X _{Fe}	0.54(2)	0.10(1)	0.10(1)	0.28(2)	0.27(2)	0.04(1)	0.19(3)	0.04(1)
CO ₂ Gew %	0.28(2)	1.20(1)	0.59(2)	0.38(4)	0.34(3)	1.74(3)	0.12(1)	0.53(2)
H ₂ O Gew %	0.37(1)	1.33(7)	1.21(8)	2.34(2)	2.25(2)	0.38(1)	0.89(7)	1.33(2)

Fortsetzung der Tabelle 16

Probe-Bez.	VS-1	KS-7107	Geco Mine	WYO-2	TUB-1	DA-1	G155-a	40-6
SiO ₂	48.75(13)	48.88(13)	49.18(15)	49.37(13)	49.61(10)	49.60(14)	49.62(18)	49.42(12)
Al ₂ O ₃	32.93(12)	32.94(10)	33.20(14)	33.92(14)	31.84(10)	33.20(17)	33.30(14)	33.20(14)
FeO	6.41(12)	5.84(10)	4.62(12)	2.61(6)	16.27(21)	2.08(9)	2.62(7)	3.71(11)
MgO	9.44(10)	9.86(9)	10.56(9)	12.15(8)	2.21(4)	12.57(8)	12.40(7)	11.59(8)
MnO	0.06(2)	0.04(2)	0.22(2)	0.05(2)	0.73(2)	0.04(2)	0.04(2)	0.05(2)
K ₂ O	u.ng	u.ng	u.ng	u.ng	u.ng	u.ng	u.ng	u.ng
Na ₂ O	0.11(2)	0.10(1)	0.28(2)	0.30(2)	0.57	0.37(2)	0.43(2)	0.29(2)
Σ	97.71(25)	97.65(27)	98.06(32)	97.76(24)	97.22(32)	97.85(32)	98.40(33)	98.26(27)
Si	5.01(1)	5.01(1)	4.99(1)	4.99(1)	4.96(1)	5.00(1)	4.98(1)	4.99(1)
Al	3.99(1)	3.98(1)	3.98(1)	3.96(1)	4.08(1)	3.94(1)	3.94(1)	3.95(1)
Fe	0.55(1)	0.50(1)	0.39(1)	0.22(1)	1.48(2)	0.18(1)	0.22(1)	0.31(1)
Mg	1.45(1)	1.51(1)	1.60(1)	1.83	0.36(1)	1.89(1)	1.86(1)	1.75(1)
Mn	0.01	s	0.02	s	0.07	0.00	0.00	0.01
Na	0.02	0.02	0.06	0.06	0.12	0.07	0.08	0.06
Σ	11.03	11.02	11.04	11.06	11.07	11.08	11.08	11.07
X _{Fe}	0.24(2)	0.25(1)	0.19(2)	0.10(1)	0.81	0.09	0.08	0.15
CO ₂ Gew %	1.32(2)	1.44(1)	1.25(1)	0.51(1)	0.14(2)	0.75(2)	0.20(2)	0.77(1)
H ₂ O Gew %	0.75(1)	0.80(1)	1.29(2)	1.21(2)	1.67(2)	1.19(2)	1.46(7)	1.04(1)

Fortsetzung der Tabelle 16

Probe-Bez.	84264-1	CTSiM	Cl497-2	C006	C004	TA-3	KS-7114	VS-3
SiO ₂	48.02(11)	48.94(16)	49.50(18)	48.40(13)	48.22(15)	48.64(13)	48.67(13)	48.57(17)
Al ₂ O ₃	32.40(13)	32.99(11)	33.33(15)	33.03(11)	32.85(14)	32.45(13)	32,83(10)	32.80(13)
FeO	5.21(9)	2.53(10)	4.37(13)	2.62(7)	2.47(9)	2.33(10)	6.58(11)	5.60(13)
MgO	10.00(6)	12.02(7)	10.87(9)	11.67(9)	11.62(8)	12.10(5)	9.44(6)	10.05(8)
MnO	0.25(3)	0.04(2)	0.06(2)	0.03(1)	0.05(2)	0.07(2)	s	0.05(2)
K ₂ O	u.ng	u.ng	u.ng	u.ng	u.ng	u.ng	u.ng	u.ng
Na ₂ O	0.41(2)	0.19(2)	0.08(2)	0.19(2)	0.50(3)	0.36(2)	0.09(2)	0.04(1)
Σ	96.28(26)	96.73(30)	98.19(28)	95.93(23)	95.72(27)	95.84(25)	97.61(18)	97.10(32)
Si	4.99(1)	4.99(1)	5.01(1)	4.98(1)	4.98(1)	5.00(1)	5.00(1)	5.00(1)
Al	3.97(1)	3.97(1)	3.97(1)	4.00(1)	4.00(1)	3.94(1)	3.98(1)	3.98(1)
Fe	0.45(1)	0.22(1)	0.37(1)	0.23(1)	0.21(1)	0.20(1)	0.57(1)	0.48(1)
Mg	1.55(1)	1.83(1)	1.64(1)	1.79(1)	1.79(1)	1.86(1)	1.45(1)	1.54(1)
Mn	0.02	s	0.01	0.00	0.01	0.01	s	s
Na	0.08	0.04	0.02	0.04	0.10(1)	0.07	0.02	0.01
Σ	11.06	11.05	11.02	11.04	11.09	11.08	11.02	11.01
X _{Fe}	0.22(1)	0.11(1)	0.18(1)	0.11(1)	0.11(2)	0.12(2)	0.28(4)	0.24(5)
CO ₂ Gew %	0.54(2)	0.90(2)	1.37(2)	1.02(2)	0.66(3)	n.g.	1.23(2)	1.97(2)
H ₂ O Gew %	1.28(1)	1.15(3)	0.53(2)	1.12(1)	1.47(2)	1.44(2)	0.26(1)	0.36(2)

u.ng: unterhalb Nachweisgrenze; s: Spuren; n.g.: nicht gemessen

C Rietveld-Verfeinerungen

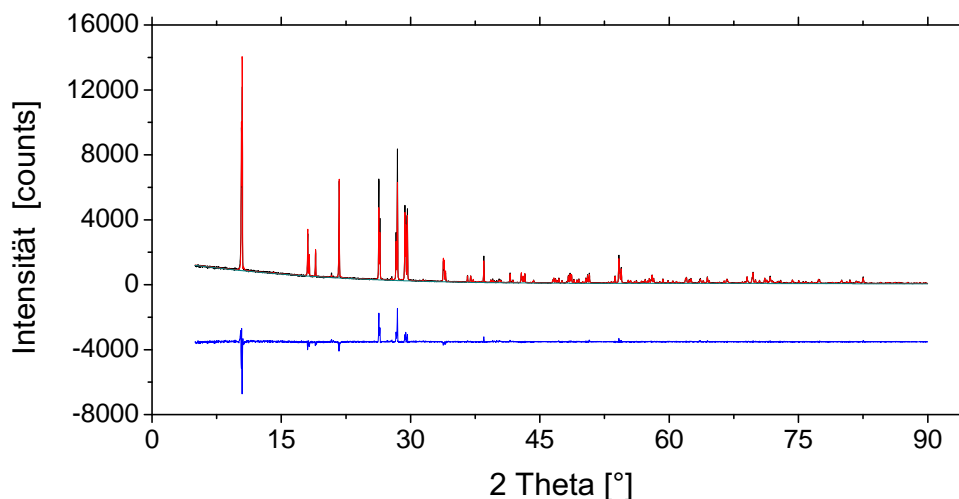


Abbildung 63: Graphische Darstellung einer Rietveld-Verfeinerung eines bei 4 kbar und 600 °C synthetisierten H₂O-haltigen Mg-Cordierits. Schwarz: gemessenes, Rot: berechnetes Diffraktogramm. Blau: Differenz zwischen der gemessenen und berechneten Intensitäten.

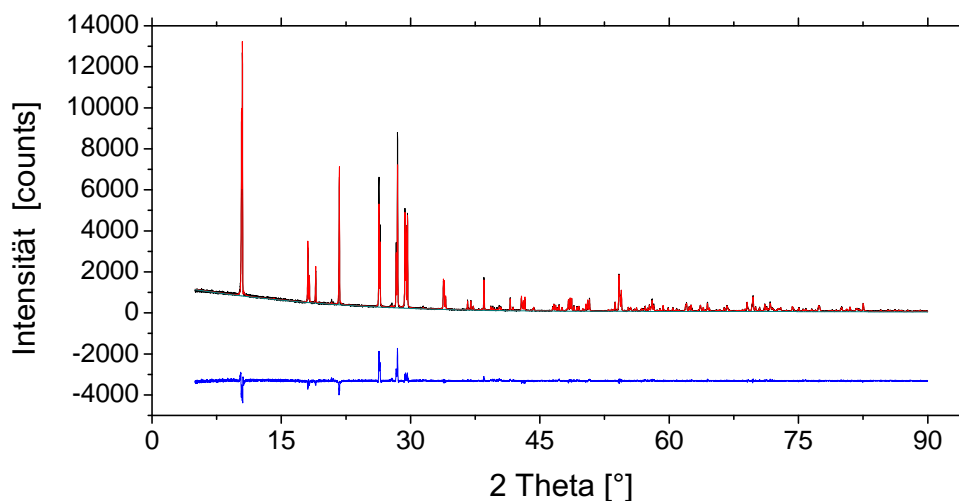


Abbildung 64: Graphische Darstellung einer Rietveld-Verfeinerung eines bei 3 kbar und 600 °C synthetisierten H₂O-haltigen Mg-Cordierits. Schwarz: gemessenes, Rot: berechnetes Diffraktogramm. Blau: Differenz zwischen der gemessenen und berechneten Intensitäten.

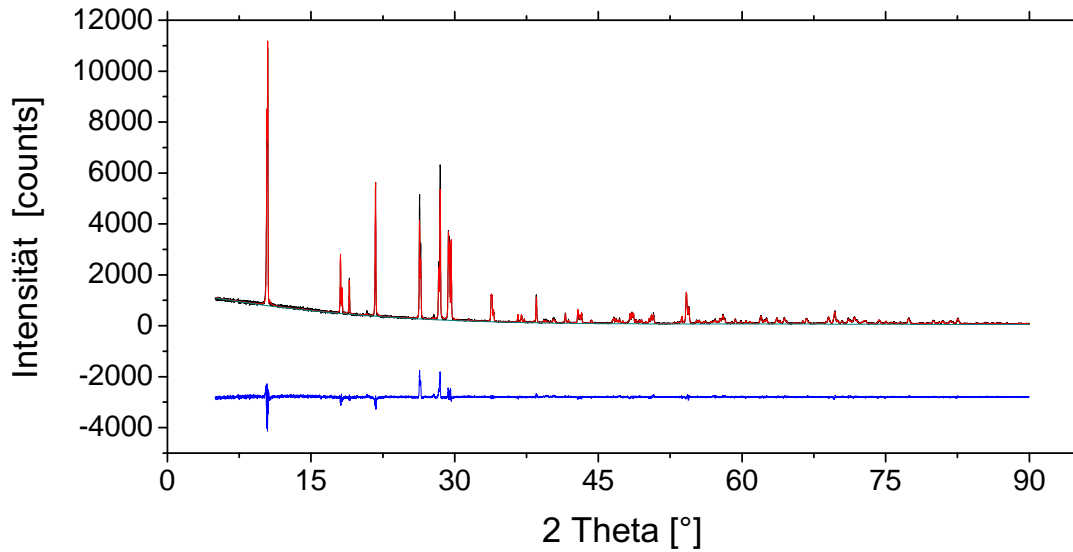


Abbildung 65: Graphische Darstellung einer Rietveld-Verfeinerung eines bei 2 kbar und 600 °C synthetisierten H₂O-haltigen Mg-Cordierits. Schwarz: gemessenes, Rot: berechnetes Diffraktogramm. Blau: Differenz zwischen der gemessenen und berechneten Intensitäten.

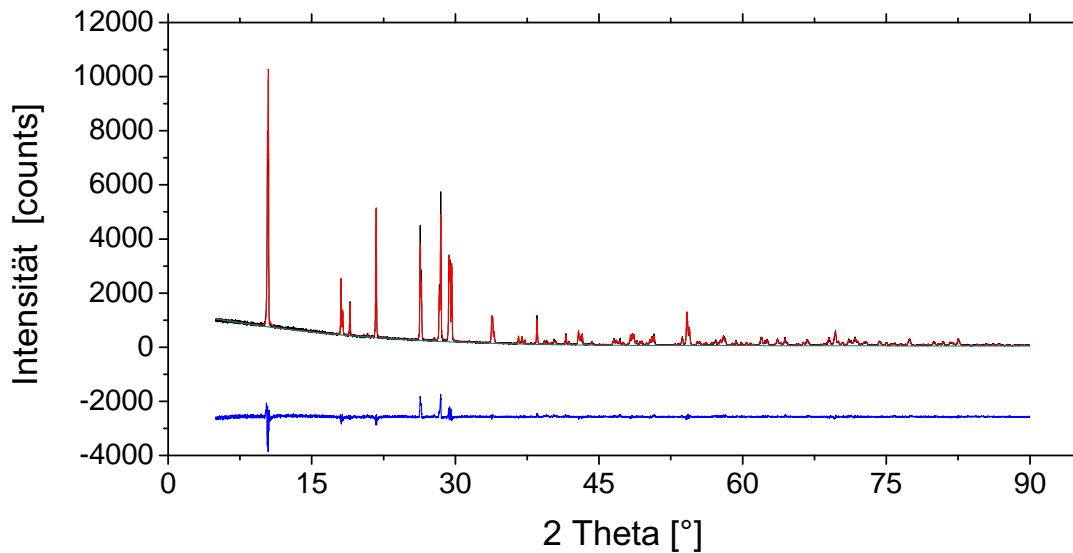


Abbildung 66: Graphische Darstellung einer Rietveld-Verfeinerung eines bei 1 kbar und 600 °C synthetisierten H₂O-haltigen Mg-Cordierits. Schwarz: gemessenes, Rot: berechnetes Diffraktogramm. Blau: Differenz zwischen der gemessenen und berechneten Intensitäten.

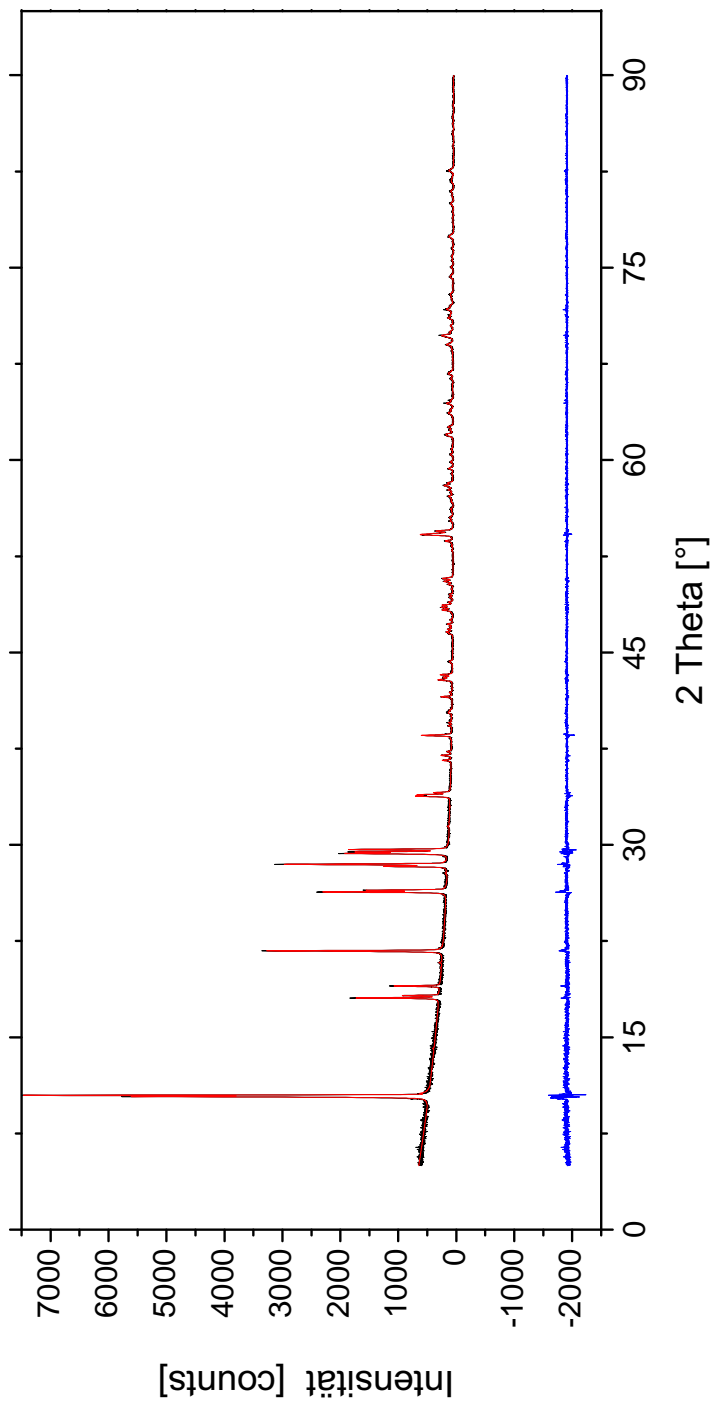


Abbildung 67: Graphische Darstellung einer Rietveld-Verfeinerung eines bei 4 kbar und 600 °C synthetisierten H_2O -freien Mg-Cordierits. Schwarz: gemessenes, Rot: berechnetes Diffraktogramm. Blau: Differenz zwischen der gemessenen und berechneten Intensitäten.

D FT-IR-Pulverspektren

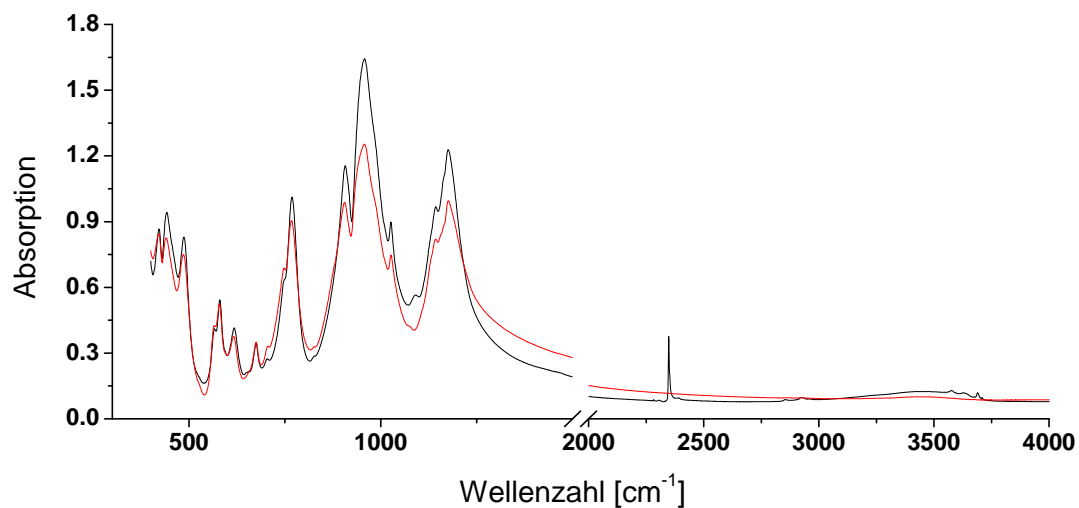


Abbildung 68: FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (40-6) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).

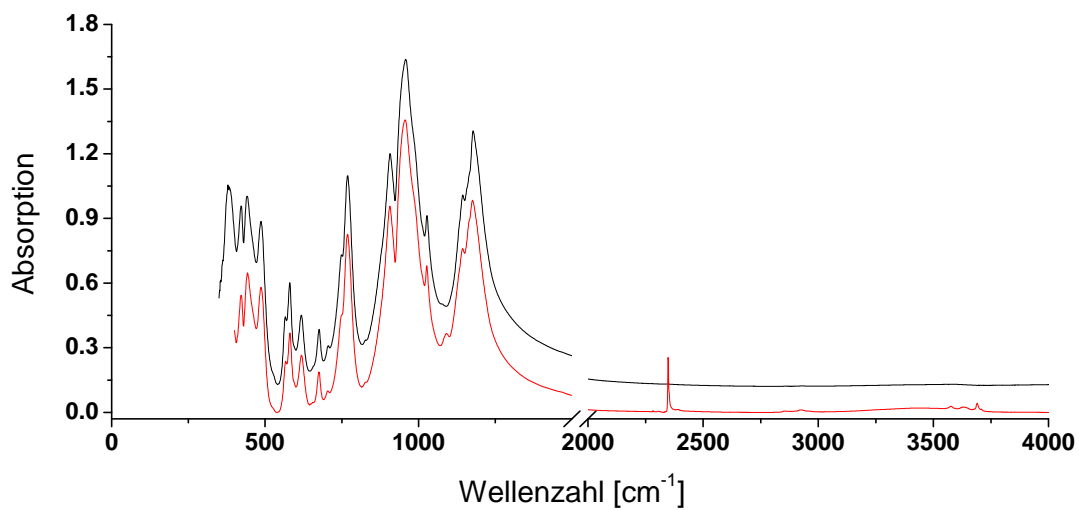


Abbildung 69: FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (42/IA) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).

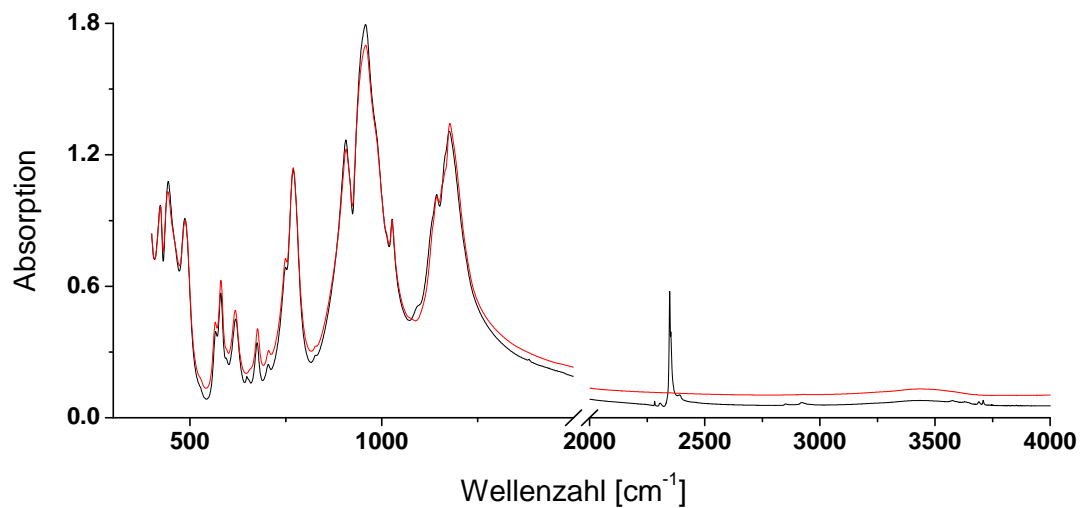


Abbildung 70: FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (129875) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).

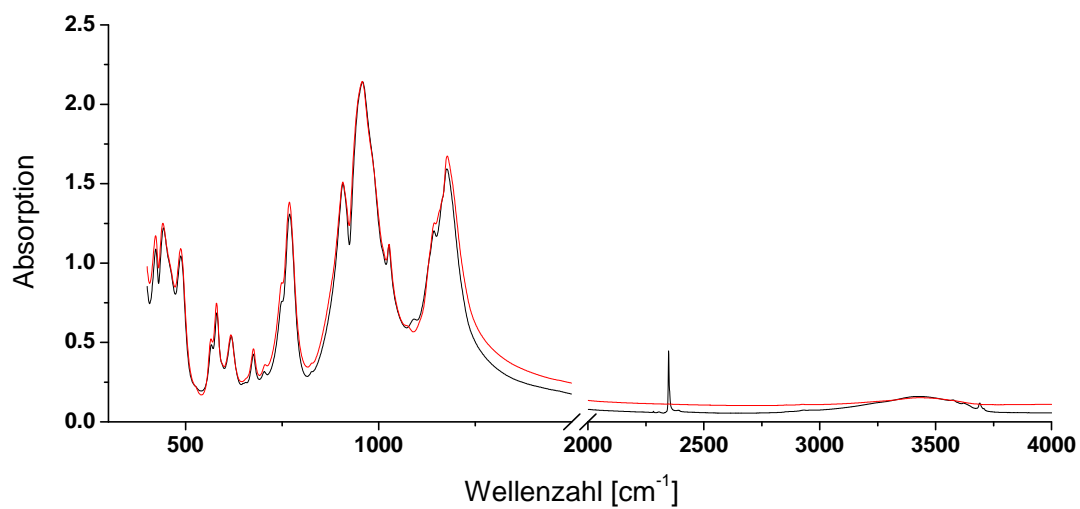


Abbildung 71: FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (WYO-2) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).

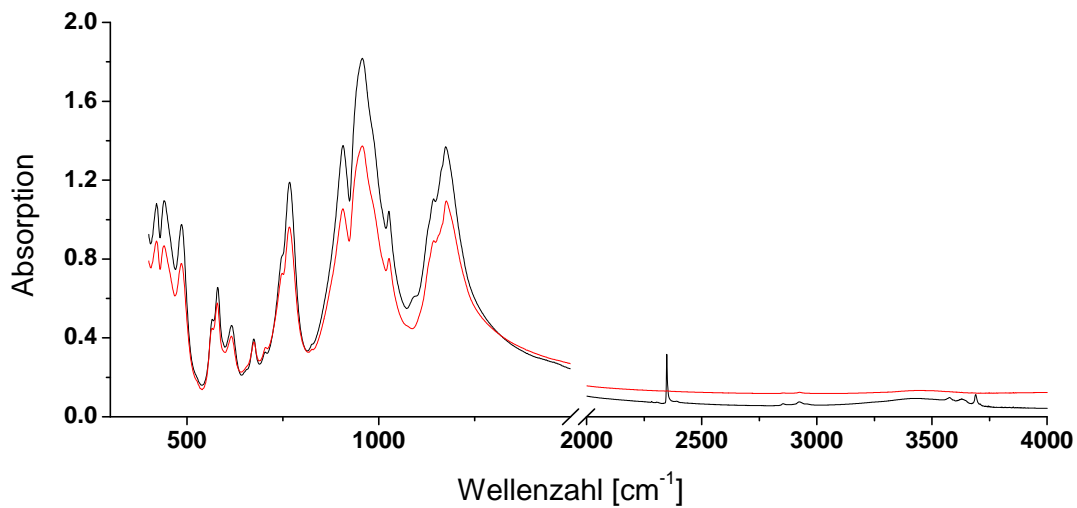


Abbildung 72: FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (Geco-Mine) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).

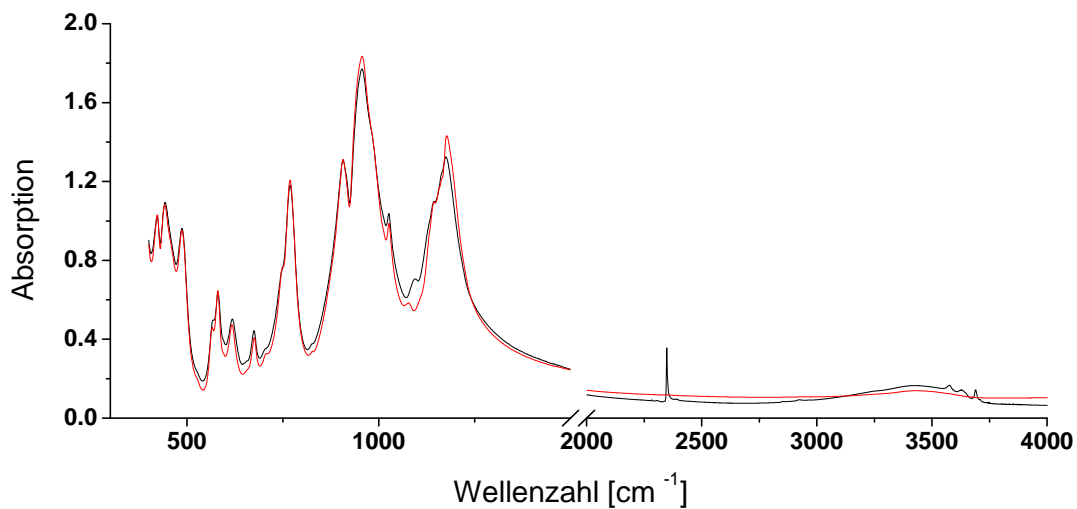


Abbildung 73: FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (C004) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).

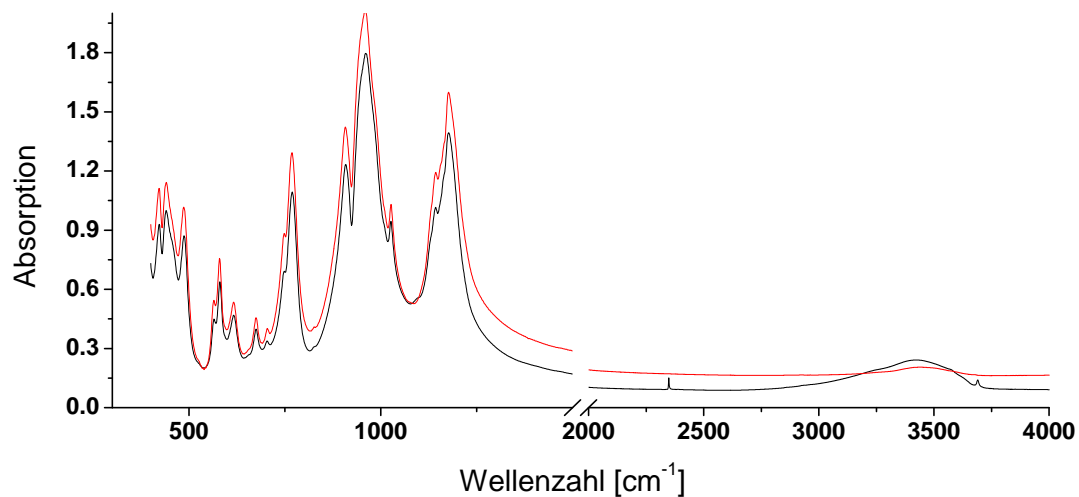


Abbildung 74: FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (C005) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).

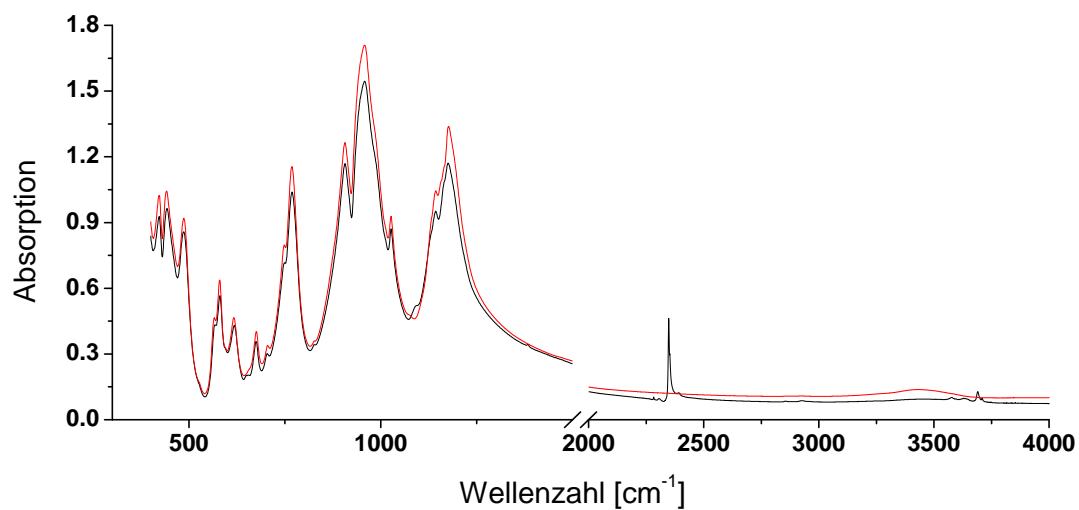


Abbildung 75: FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (C006) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).

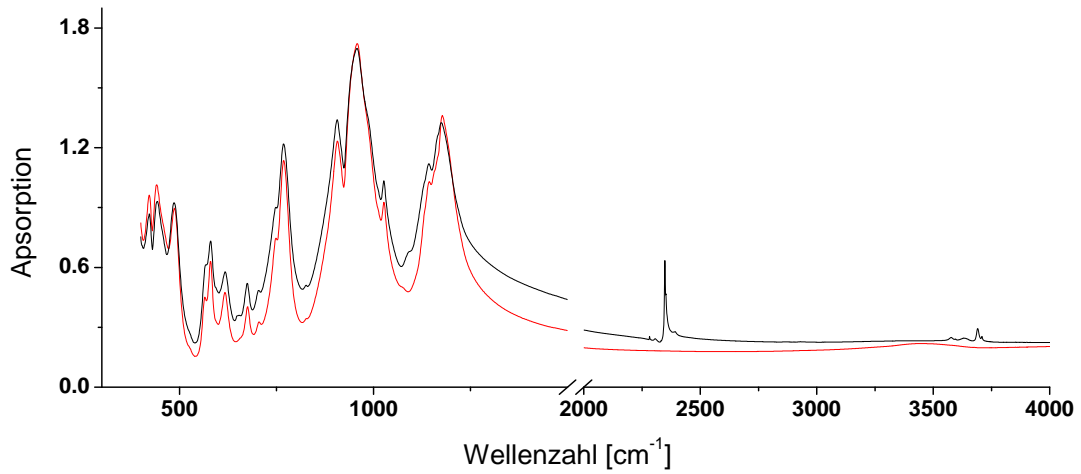


Abbildung 76: FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (CTSiM) vor (blau) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).

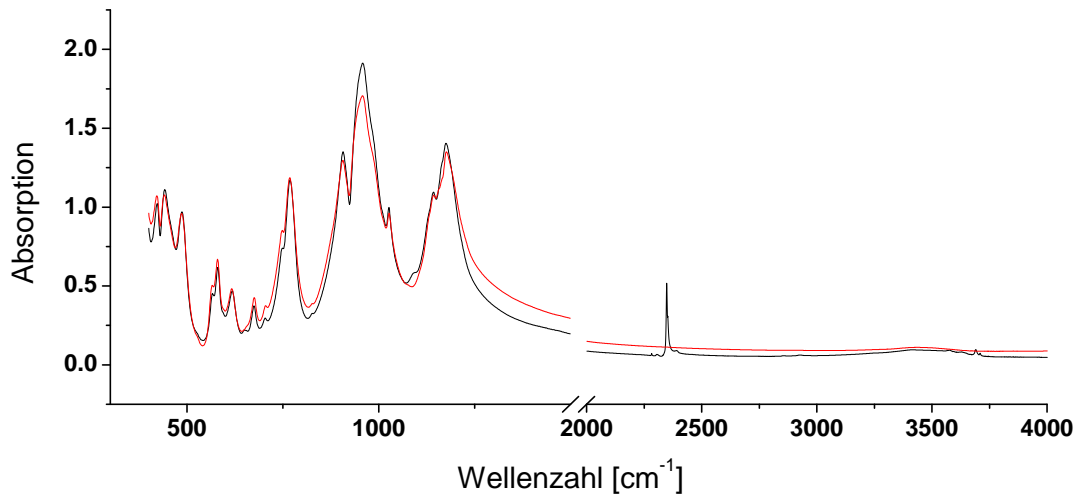


Abbildung 77: FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (TA-4) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).

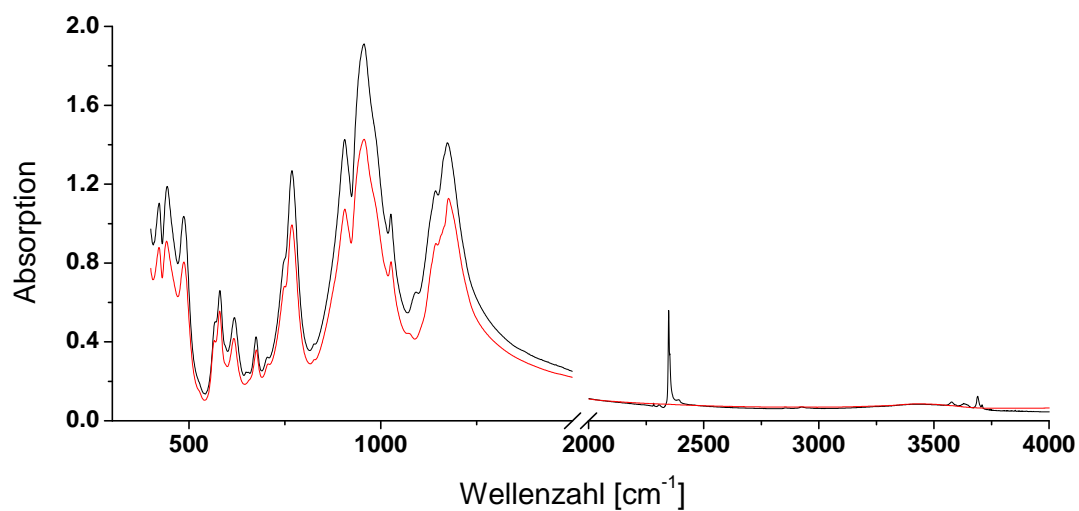


Abbildung 78: FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (C2623) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).

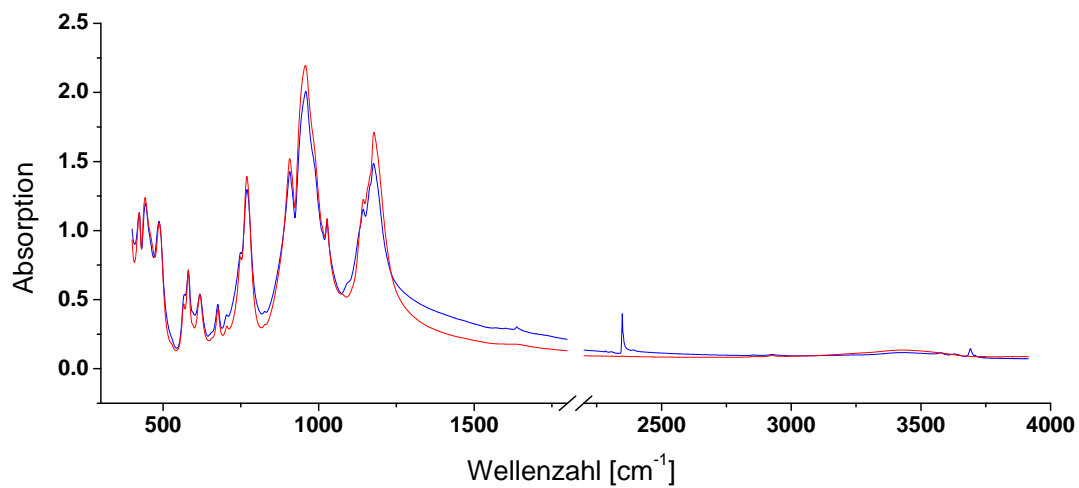


Abbildung 79: FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (TA-1) vor (blau) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).

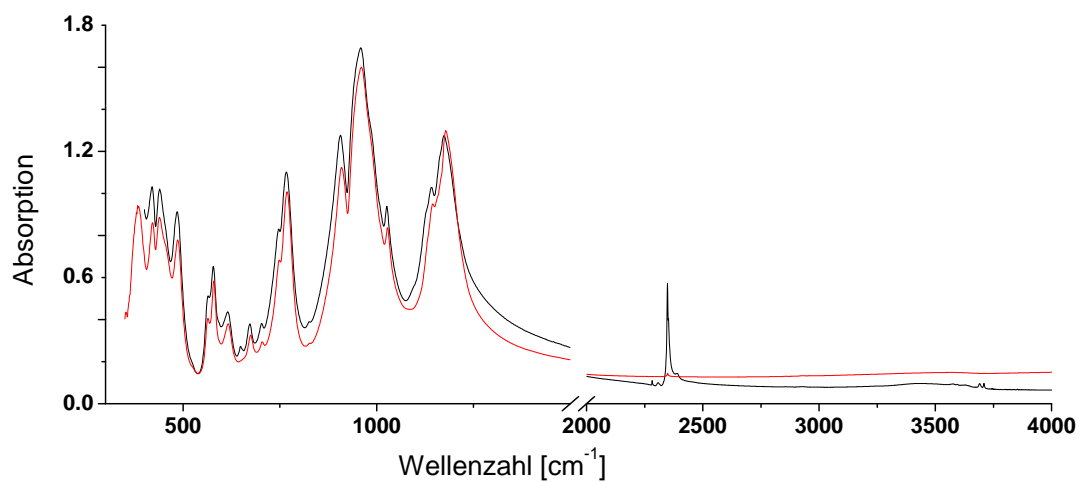


Abbildung 80: FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (KS7107) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).

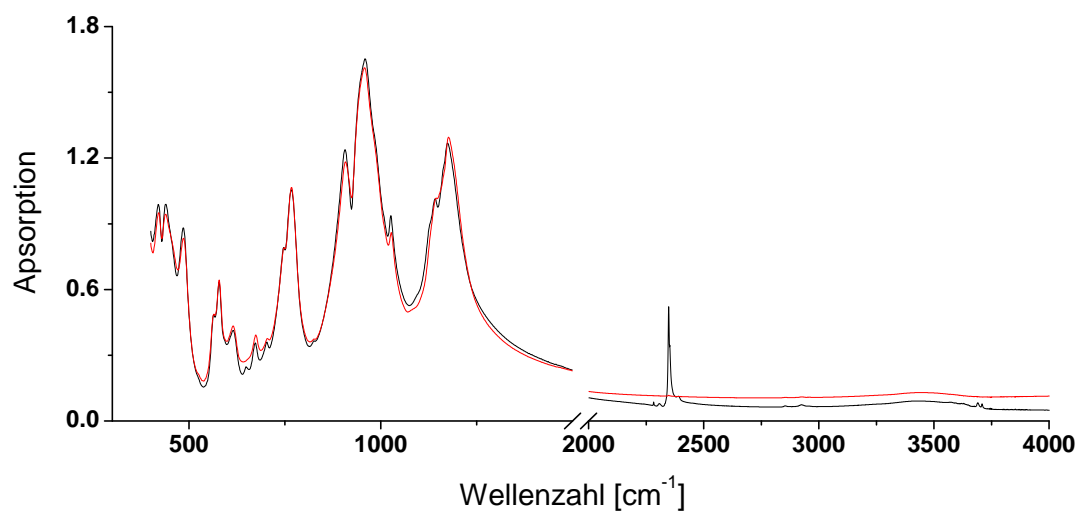


Abbildung 81: FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (KS7114) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).

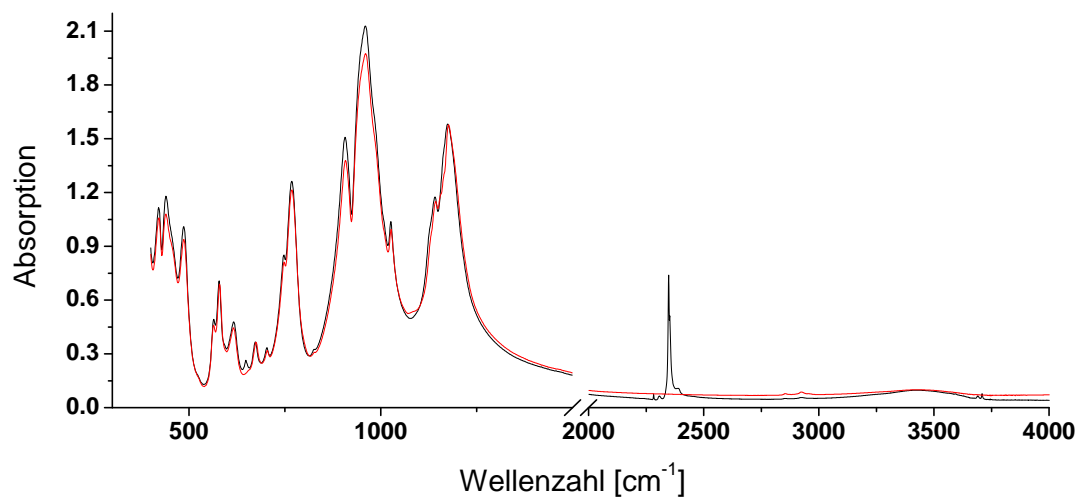


Abbildung 82: FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (VS-3) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).

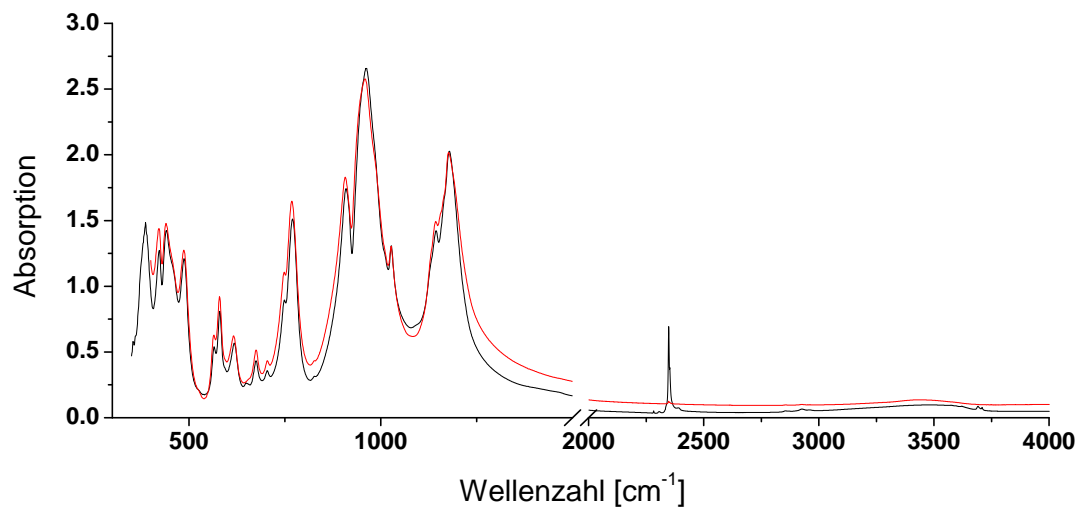


Abbildung 83: FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (Cl-97-2) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).

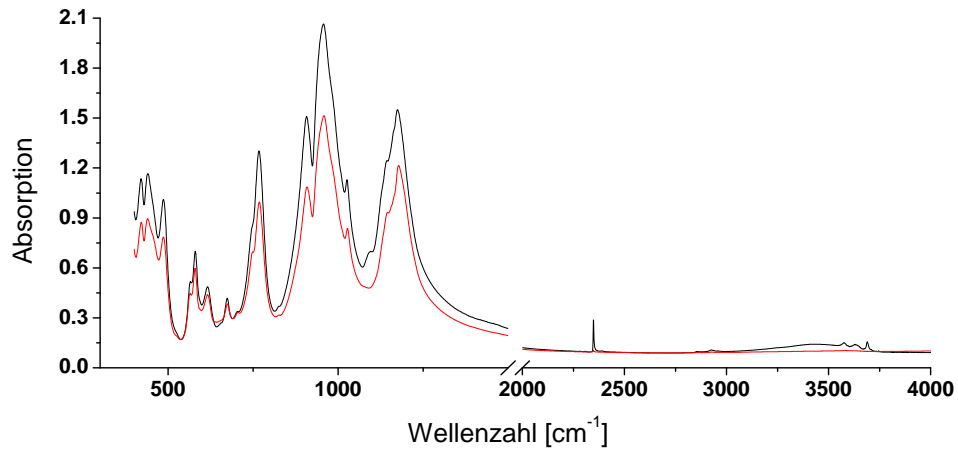


Abbildung 84: FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (84-264-1) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).

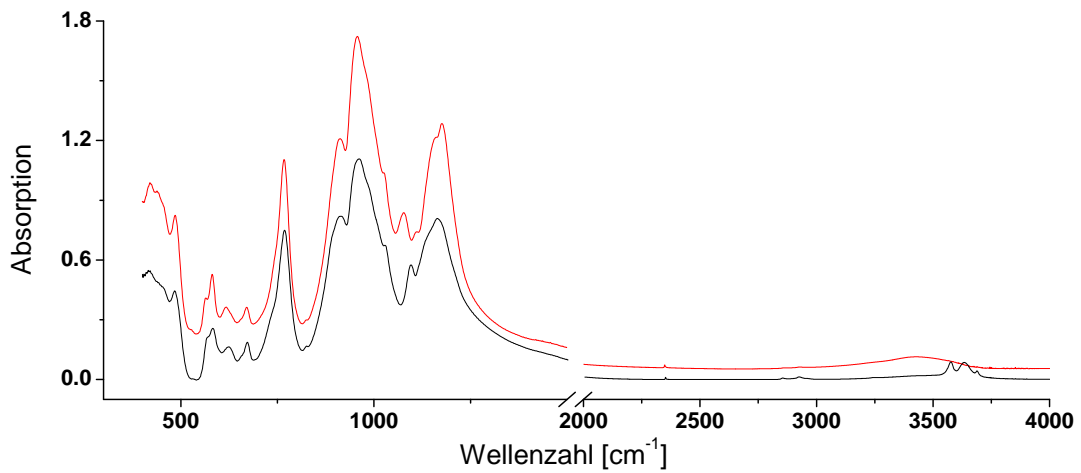
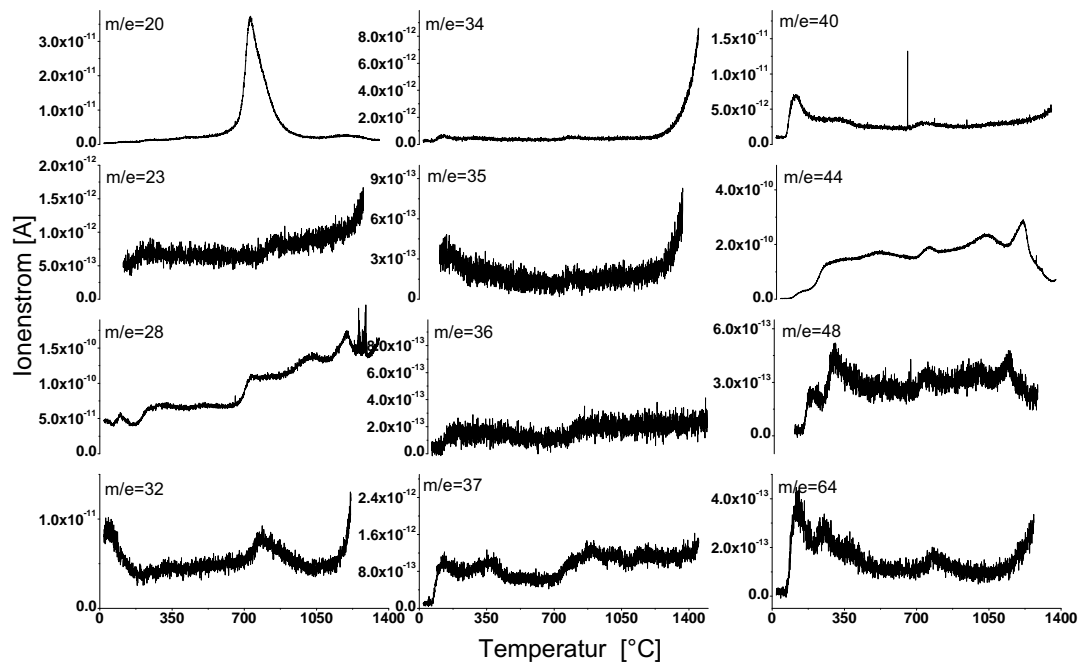
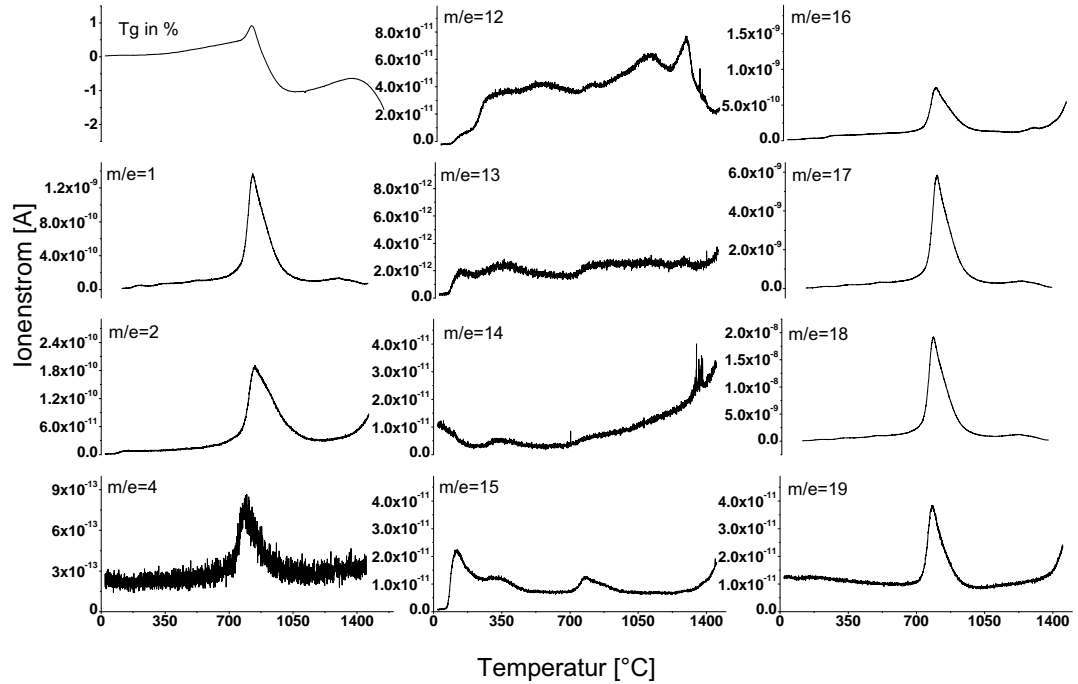
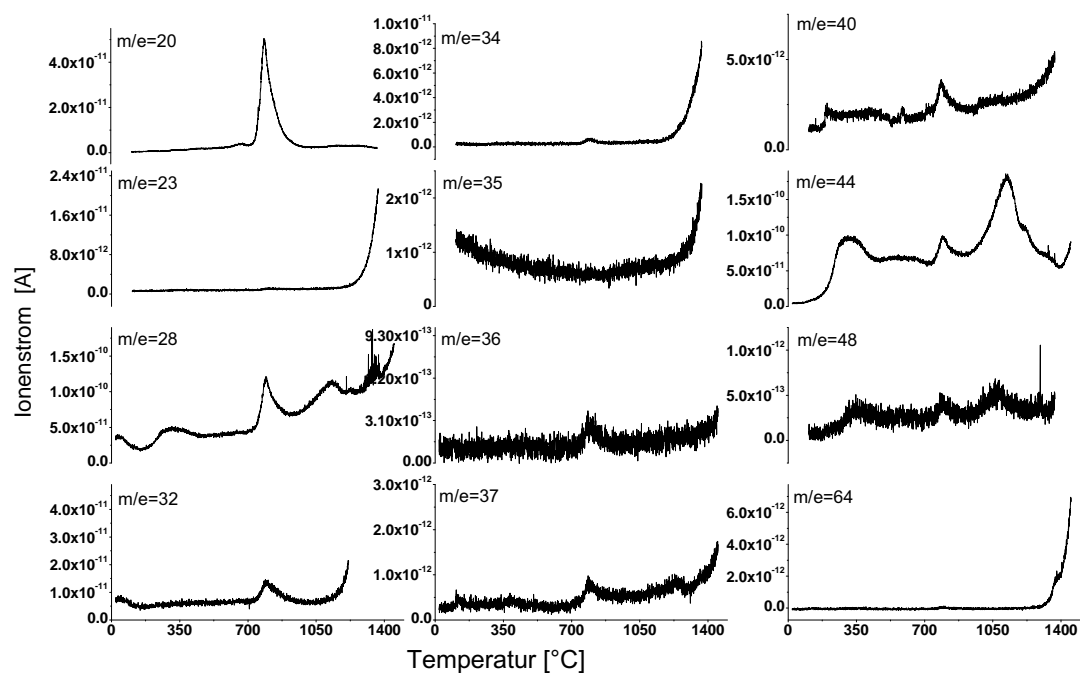
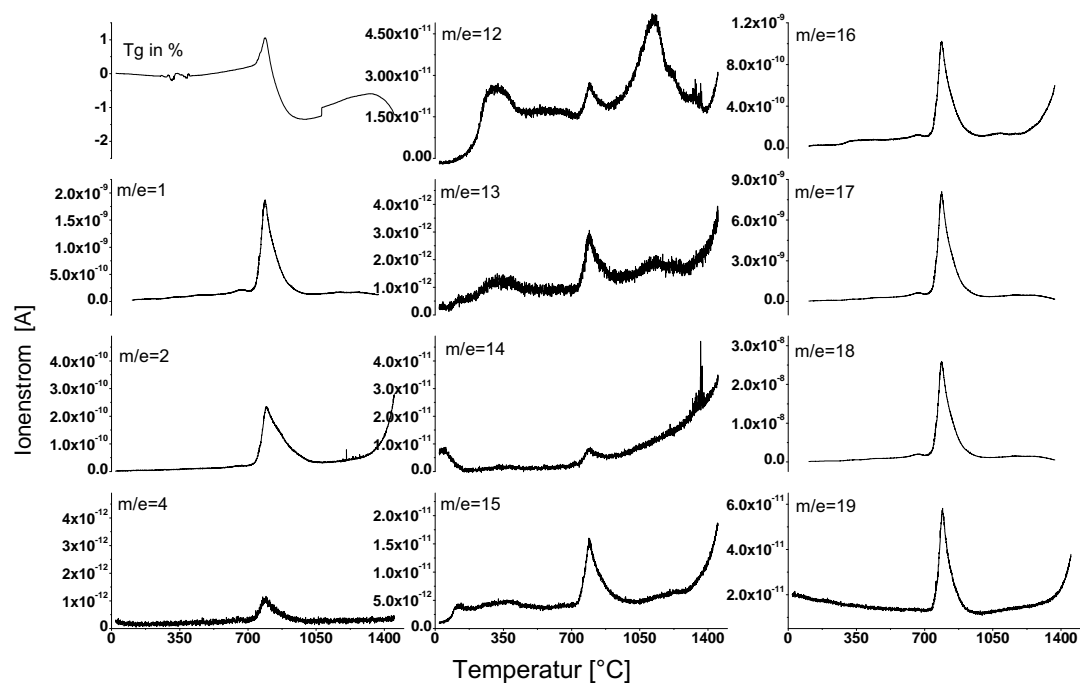


Abbildung 85: FT-IR Spektren eines natürlichen Cordierits (88593) vor (schwarz) und nach (rot) einer Behandlung bei 1300 °C (KFT).

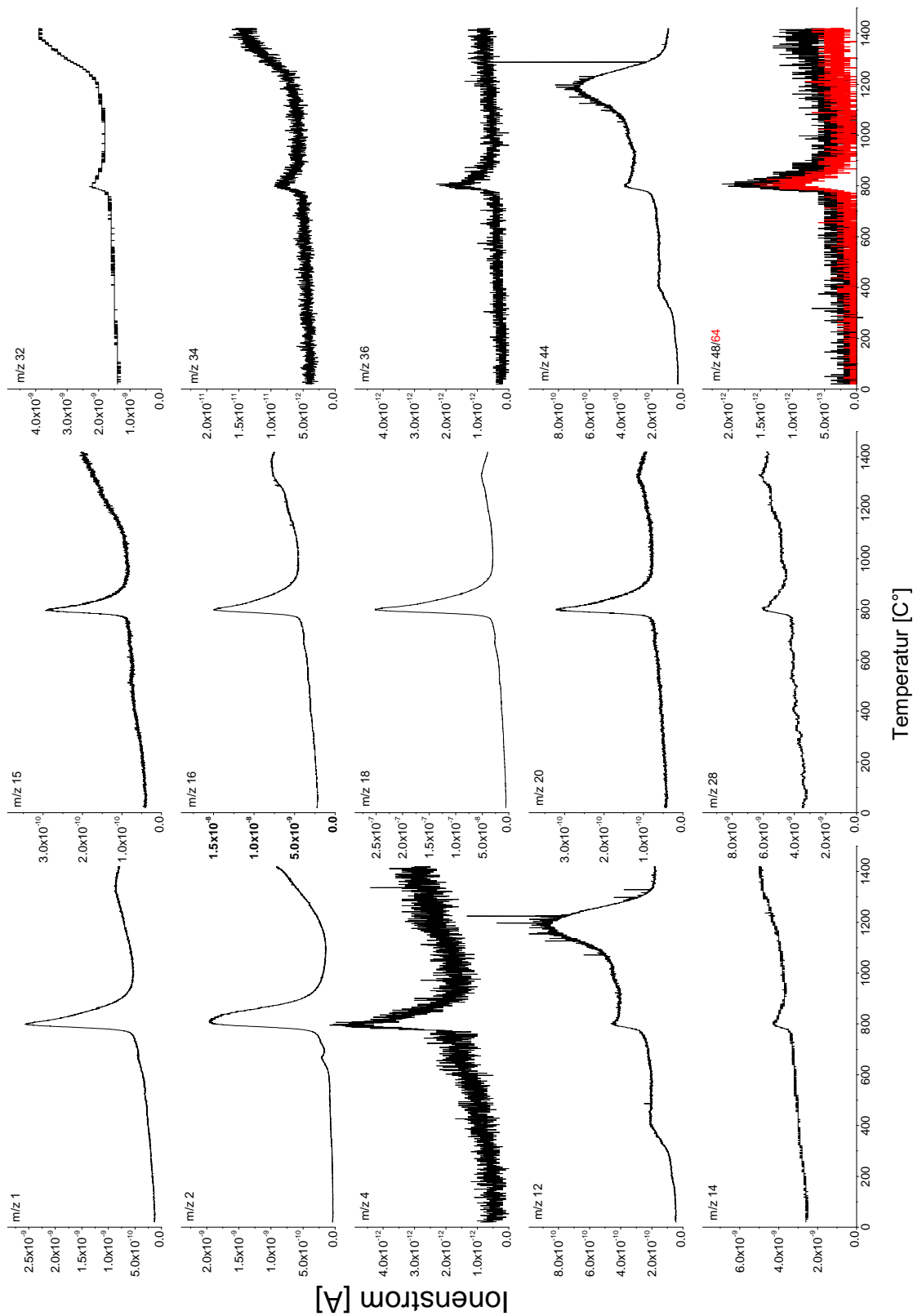
E Cordierit-Entgasungsprofile



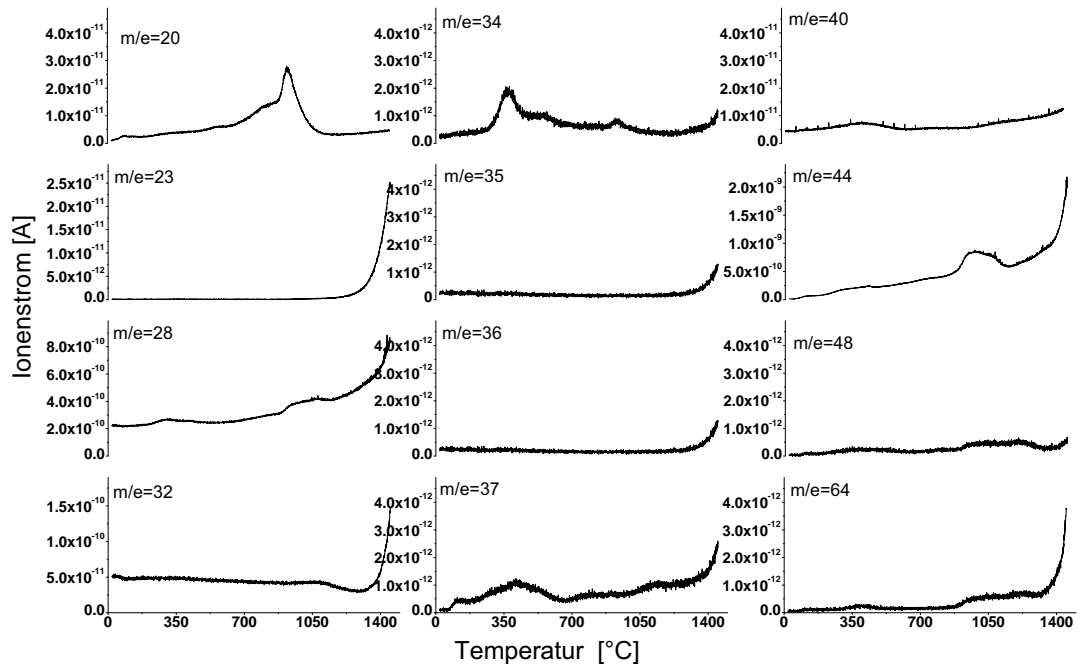
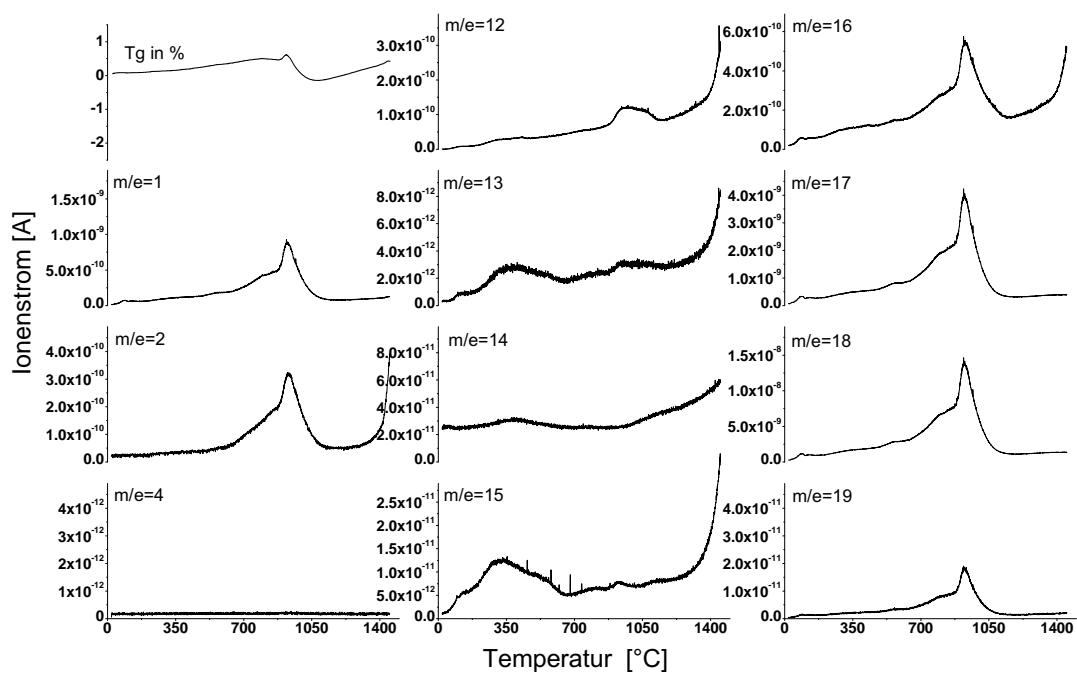
Cordierit 2630: 10,7 mg Tmax. 1450°C, Heizrate 10 °C/min (gem.am 10.12.2001, Netsch)



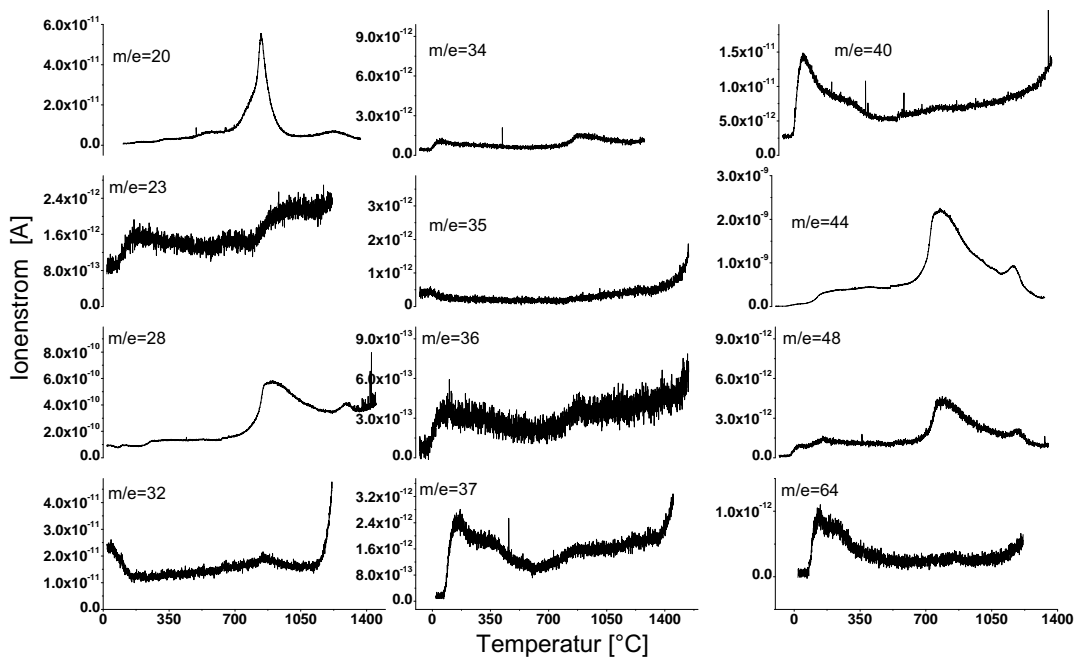
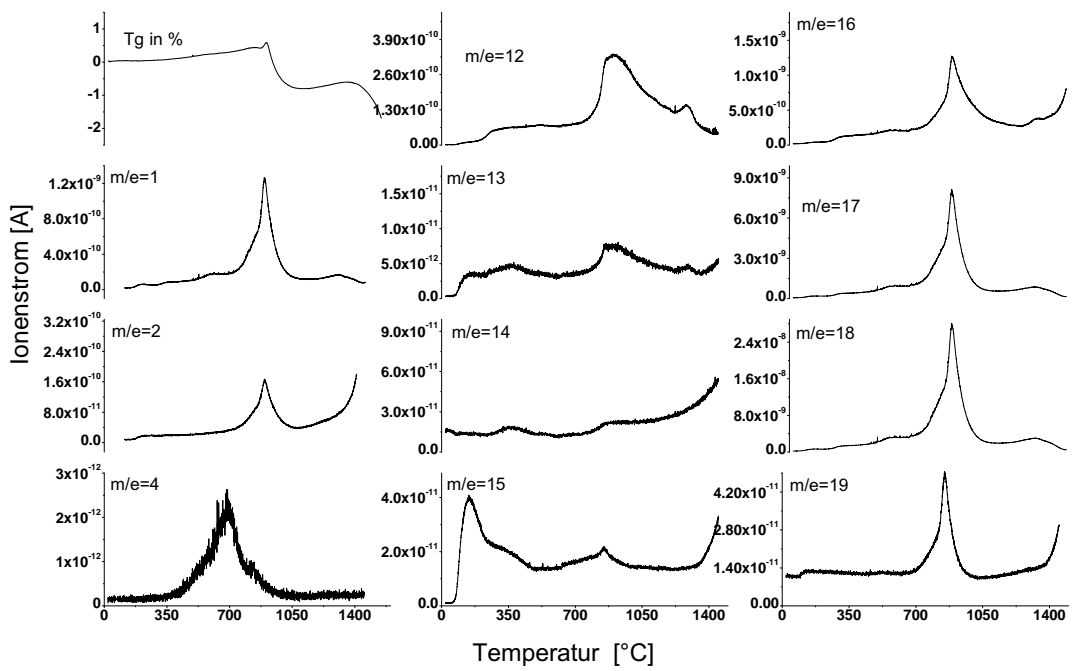
Cordierit 88593: 10,7 mg Tmax. 1450°C, Heizrate 10 °C/min (Netsch)



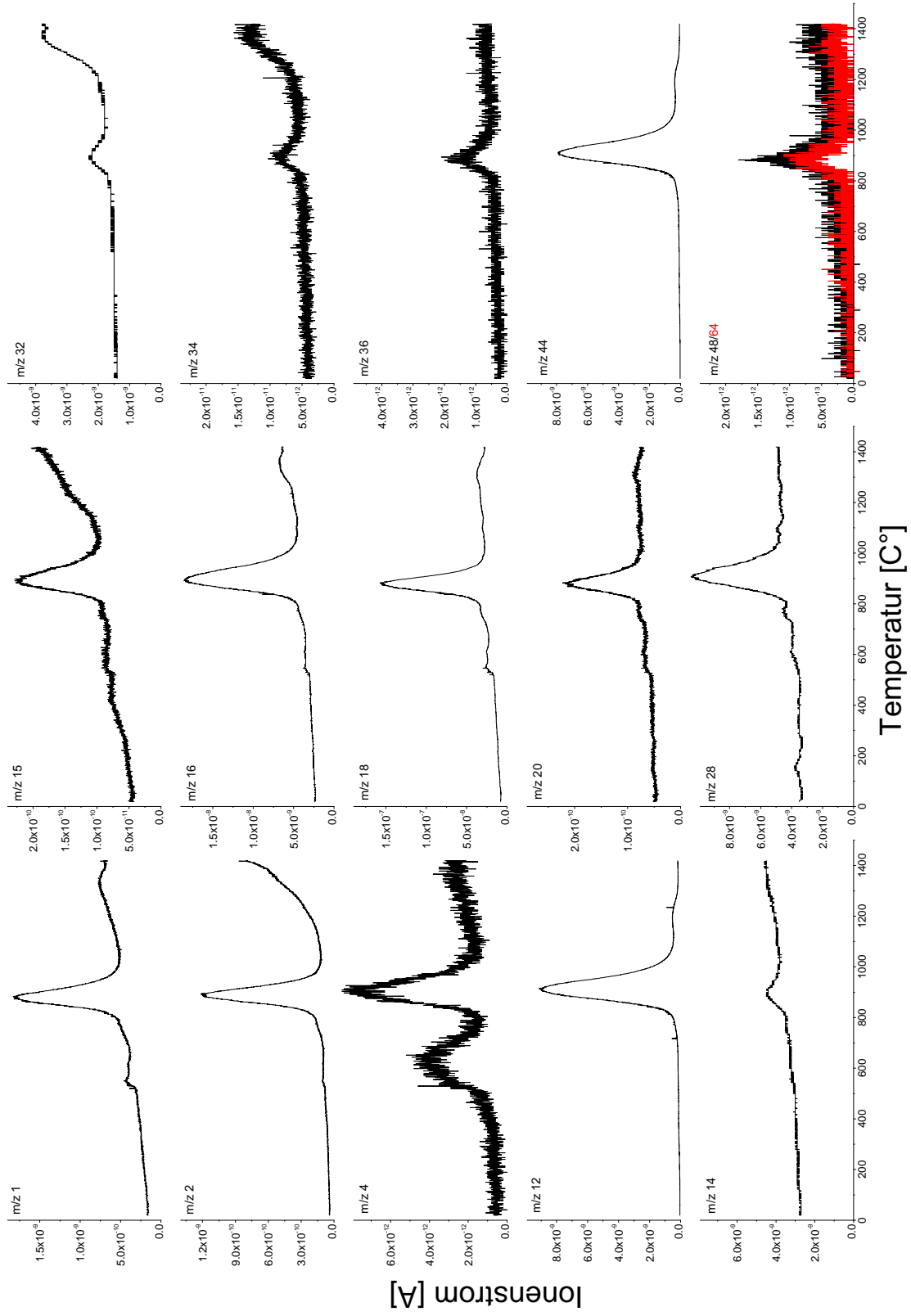
Cordierit TUb-1, Mähren, Czech.Republic: 10mg Tmax. 1400°C, Heizrate 10K/min



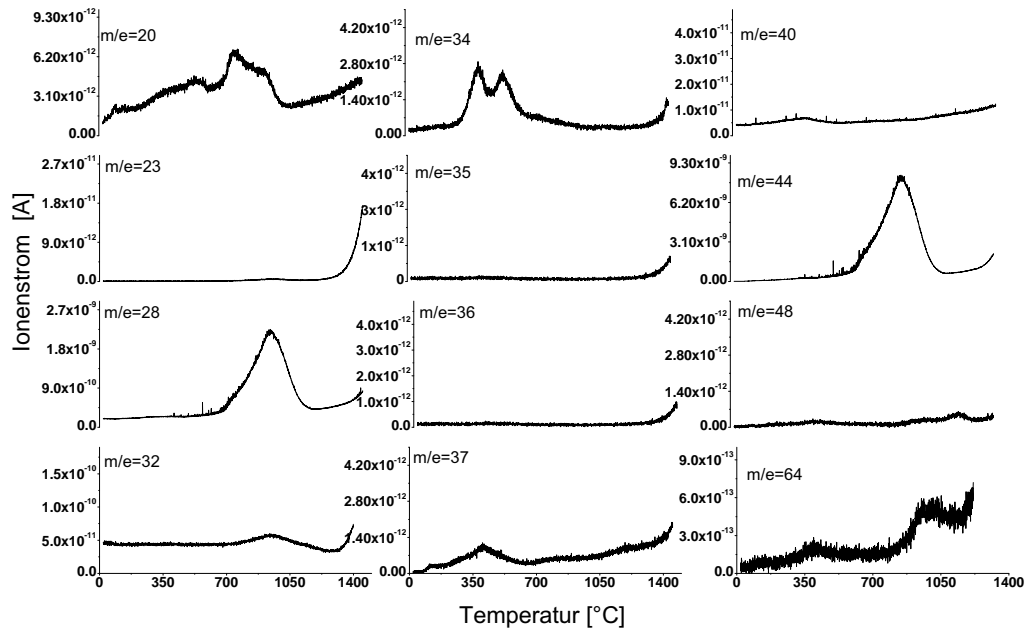
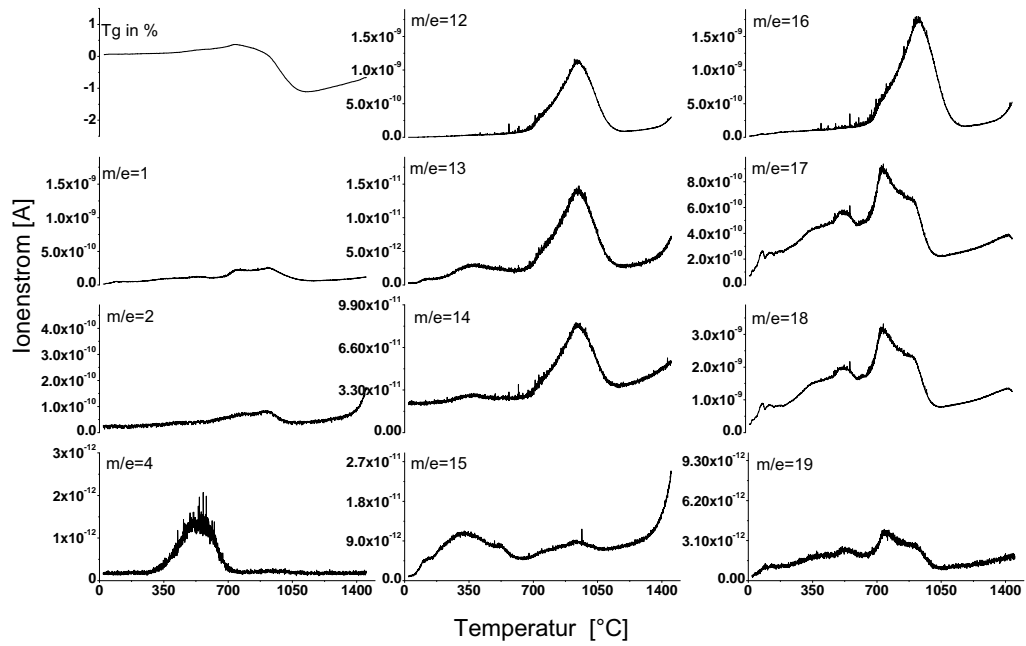
Cordierit G155a: 10 mg Tmax. 1450°C, Heizrate 10 °C/min (gem.am 06.04.2004, Netsch)



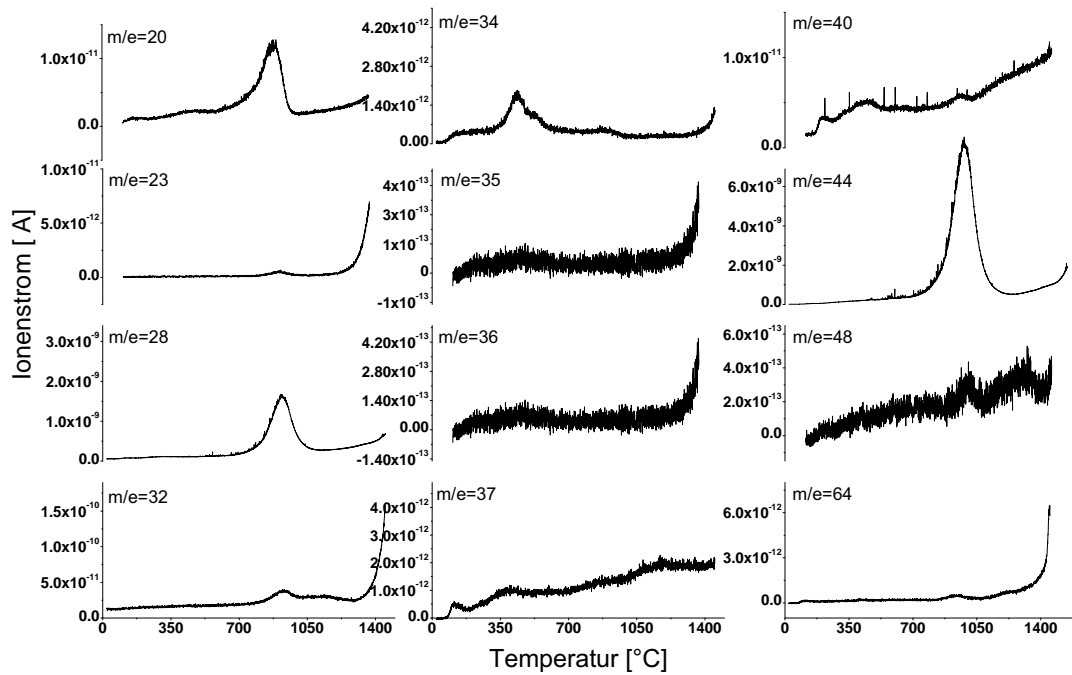
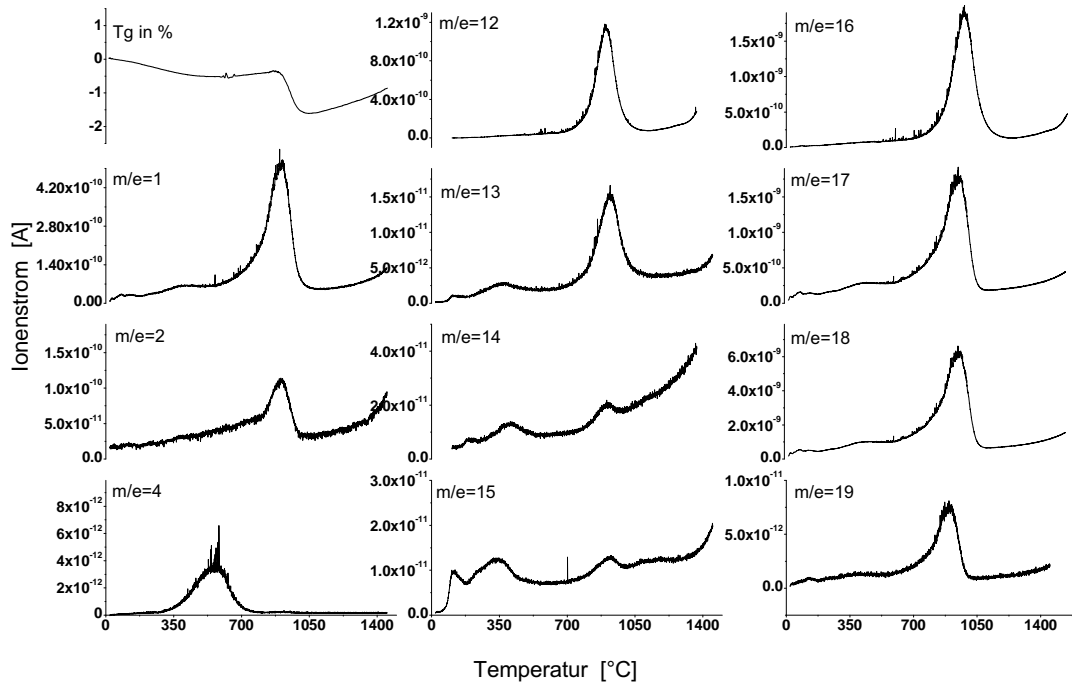
Cordierit C004: 10.9 mg Tmax. 1450°C, Heizrate 10 °C/m (Netsch)



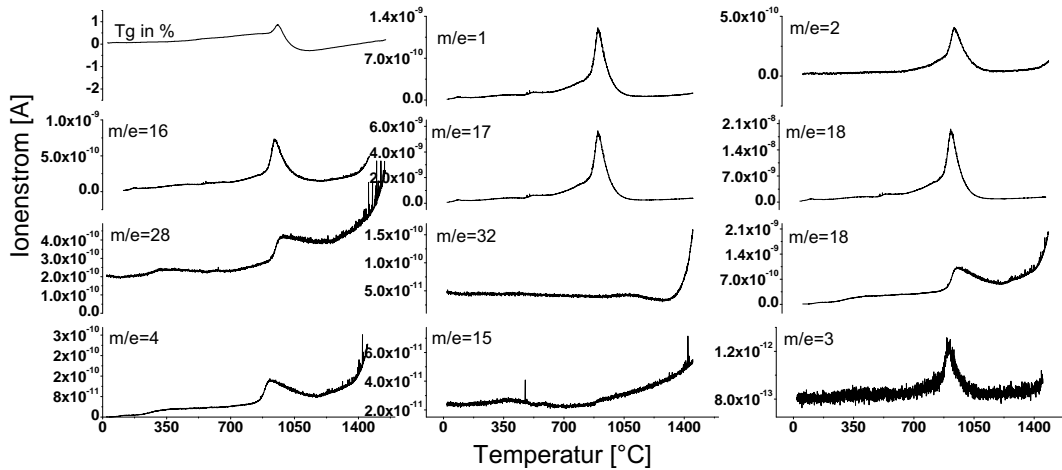
Cordierit C006, Madagascar: 10mg Tmax: 1400°C, Heizrate 10K/min



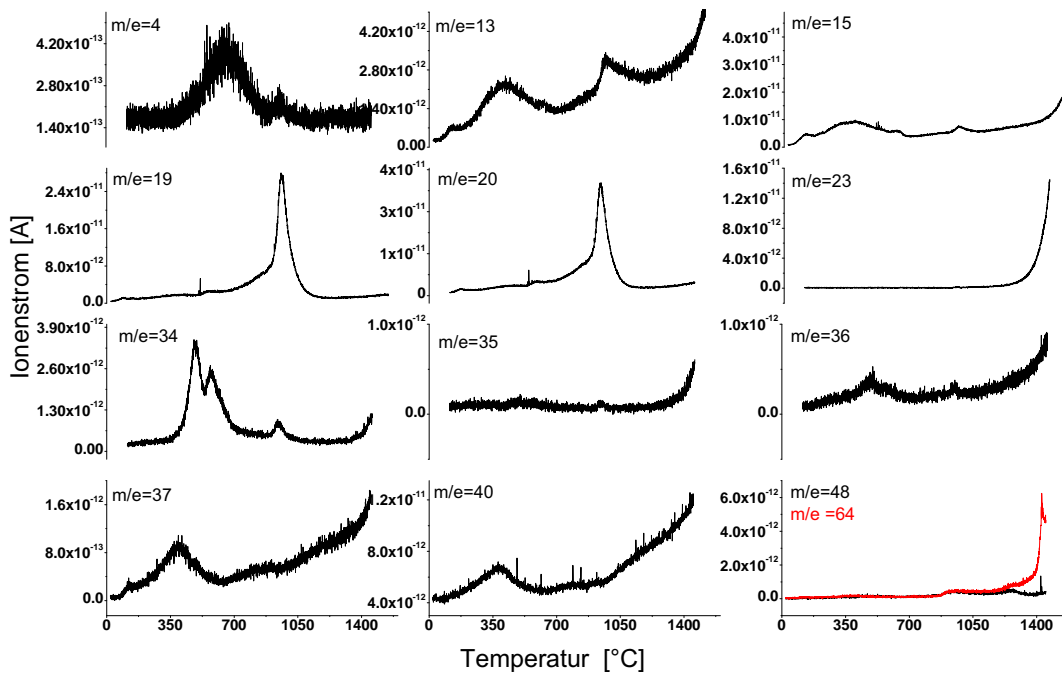
Cordierit: VS-3: 10,2 mg Tmax. 1450°C, Heizrate 10 °C/min (Netsch)



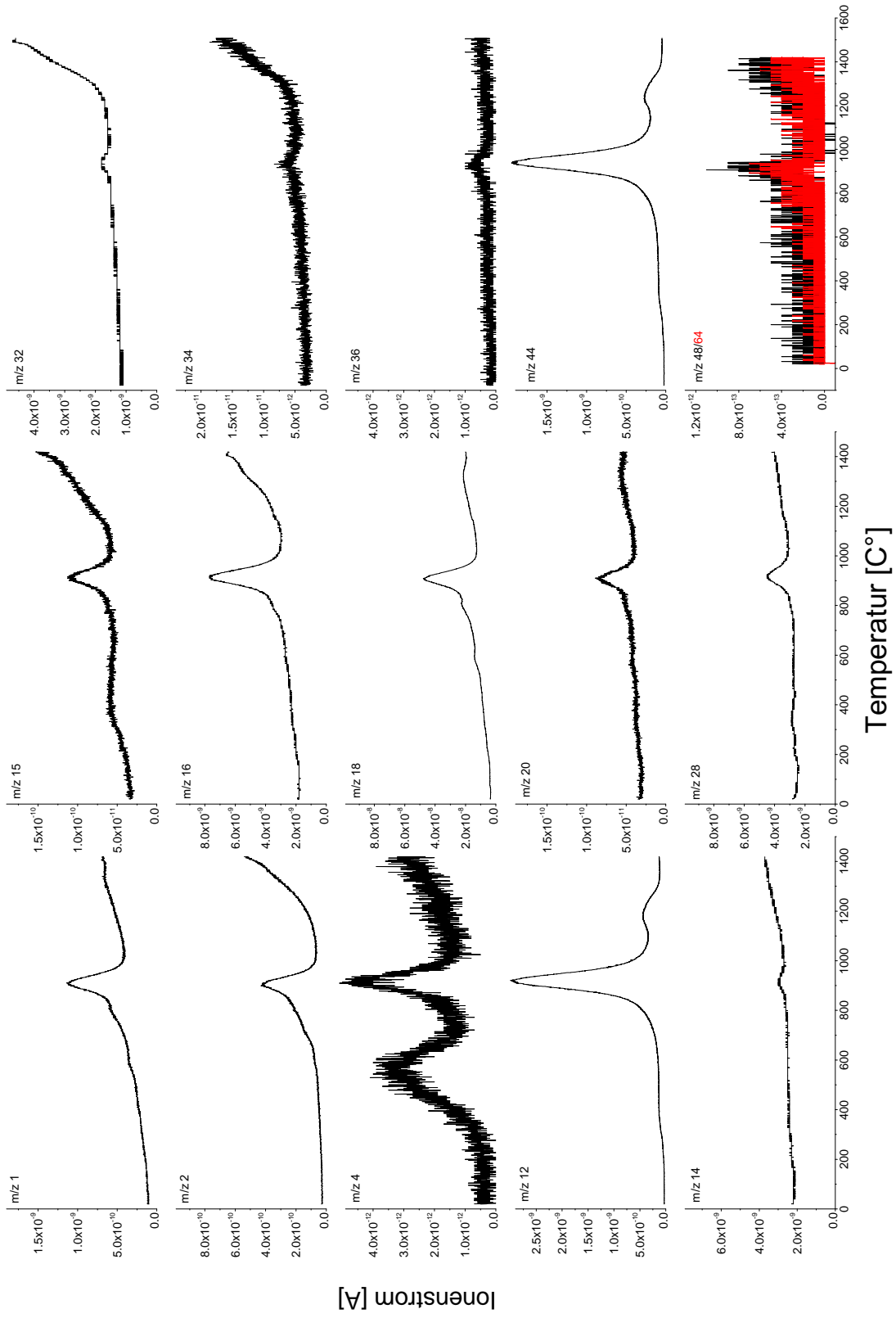
Cordierit-CI97.2: 10,3 mg Tmax. 1450°C, Heizrate 10 °C/min (Netsch)



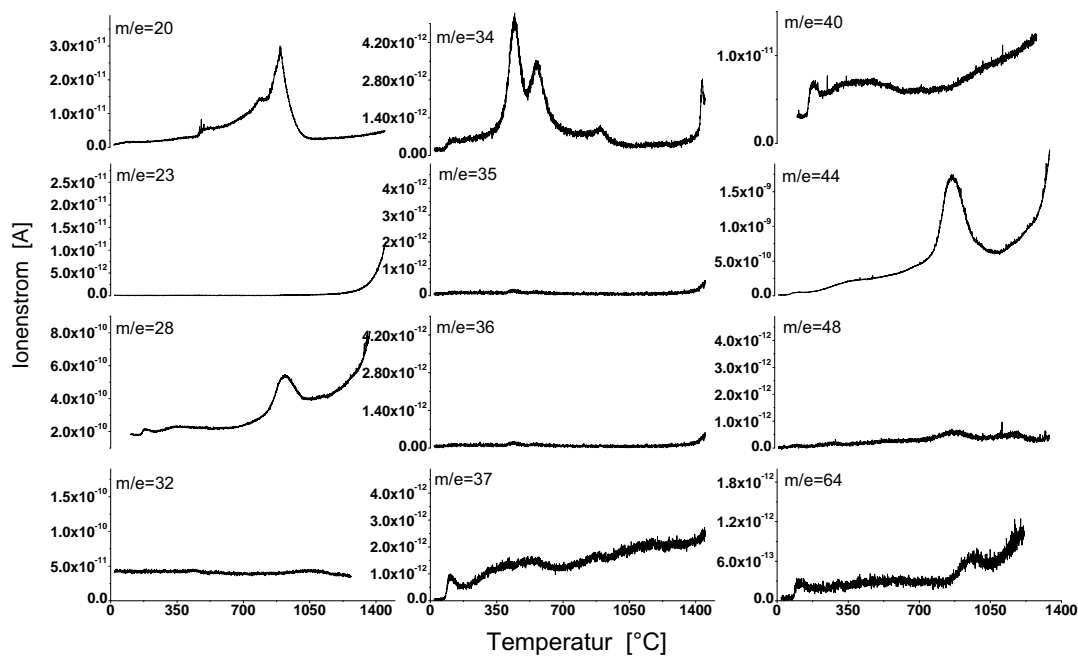
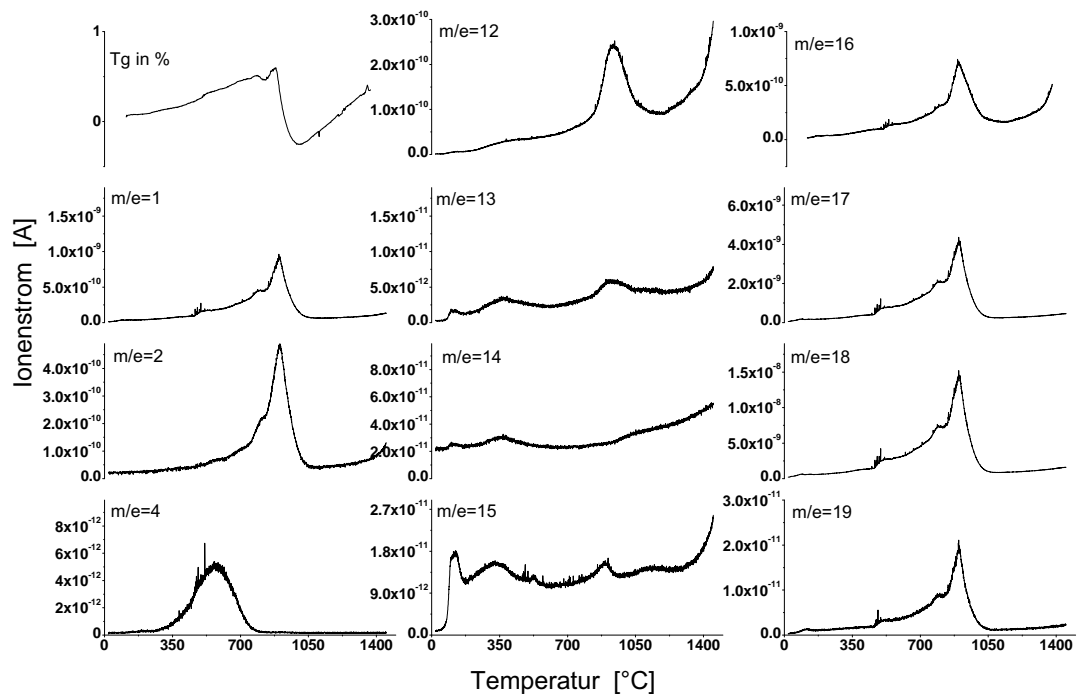
Cordierit 84264-1: 10,1 mg Tmax. 1450°C, heating rate 10 °C/min (gem. am 08.04.2004, Netsch)



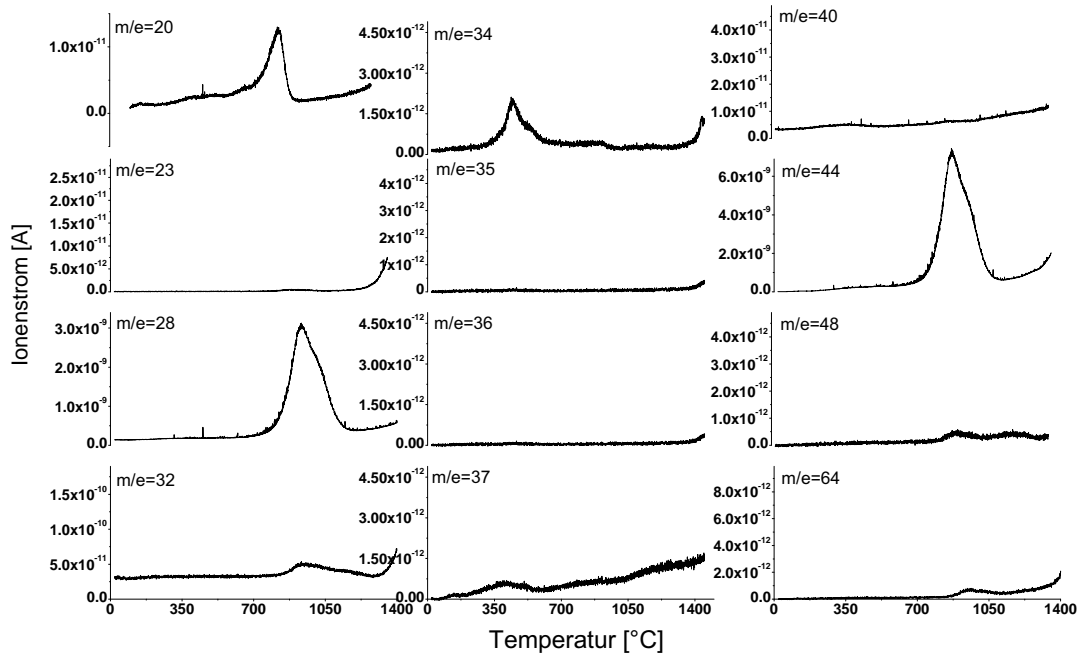
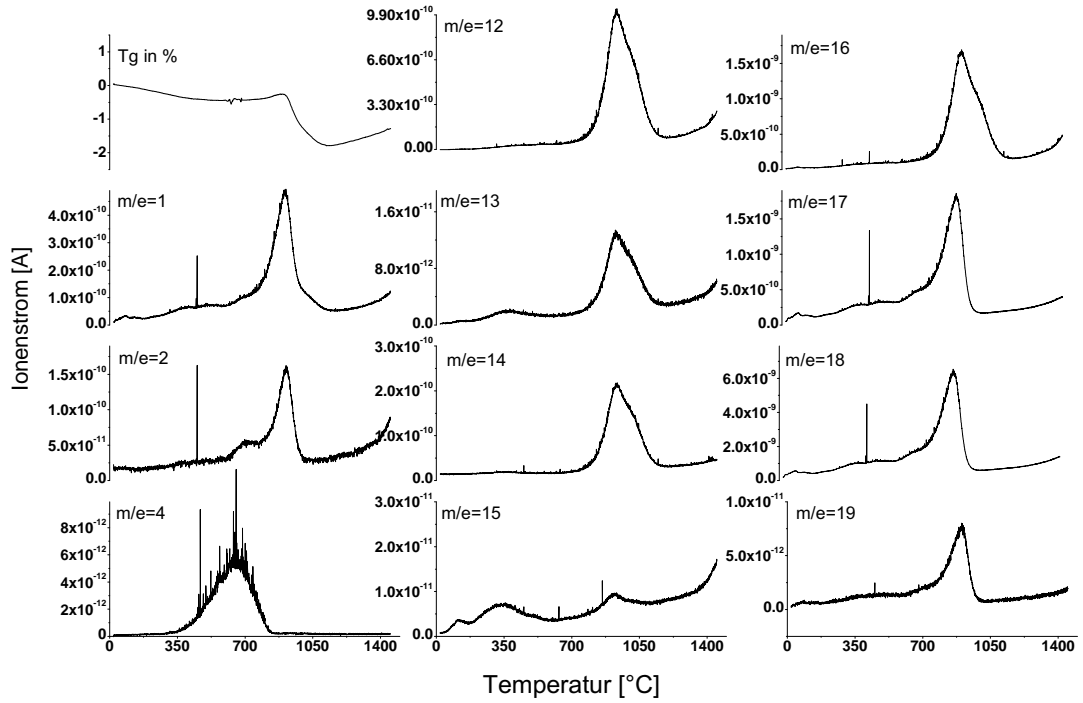
Cordierit 84264-1: 10,1 mg Tmax. 1450°C, Heizrate 10 °C/min (Netsch)



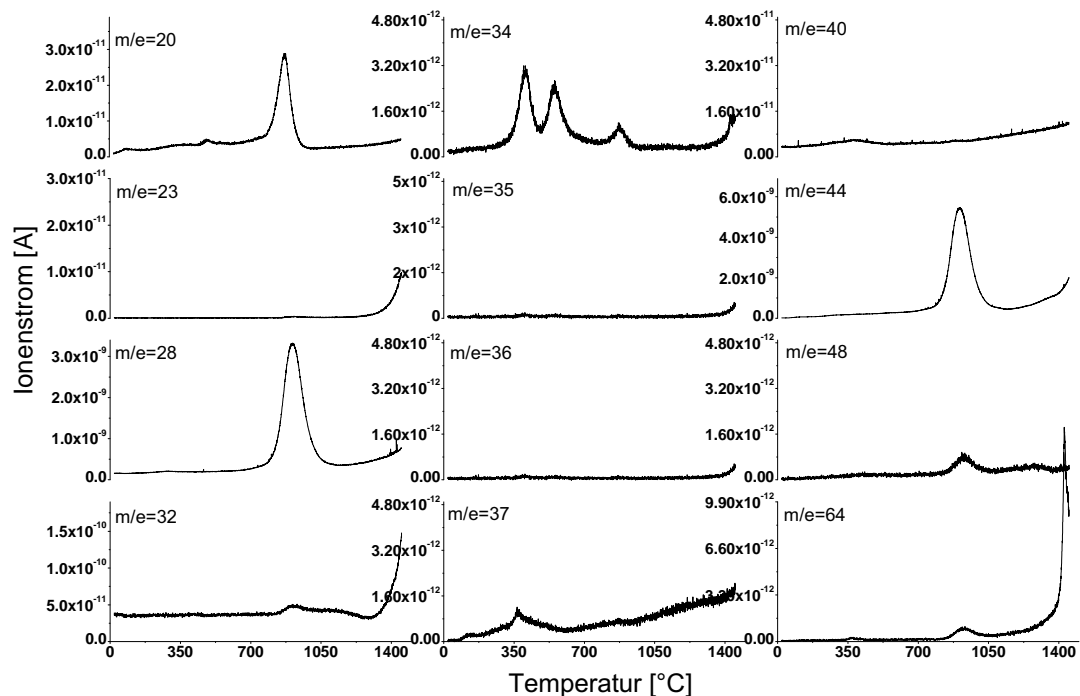
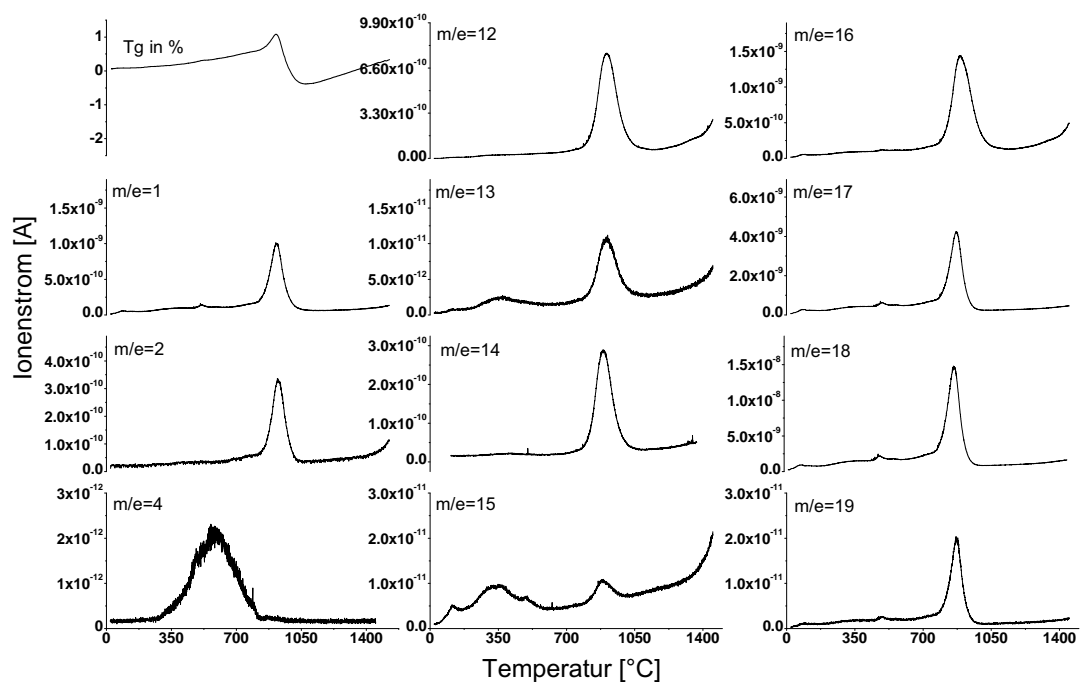
Cordierit Kiranur, Indien: 10mg Tmax. 1400°C, Heizrate 10K/min



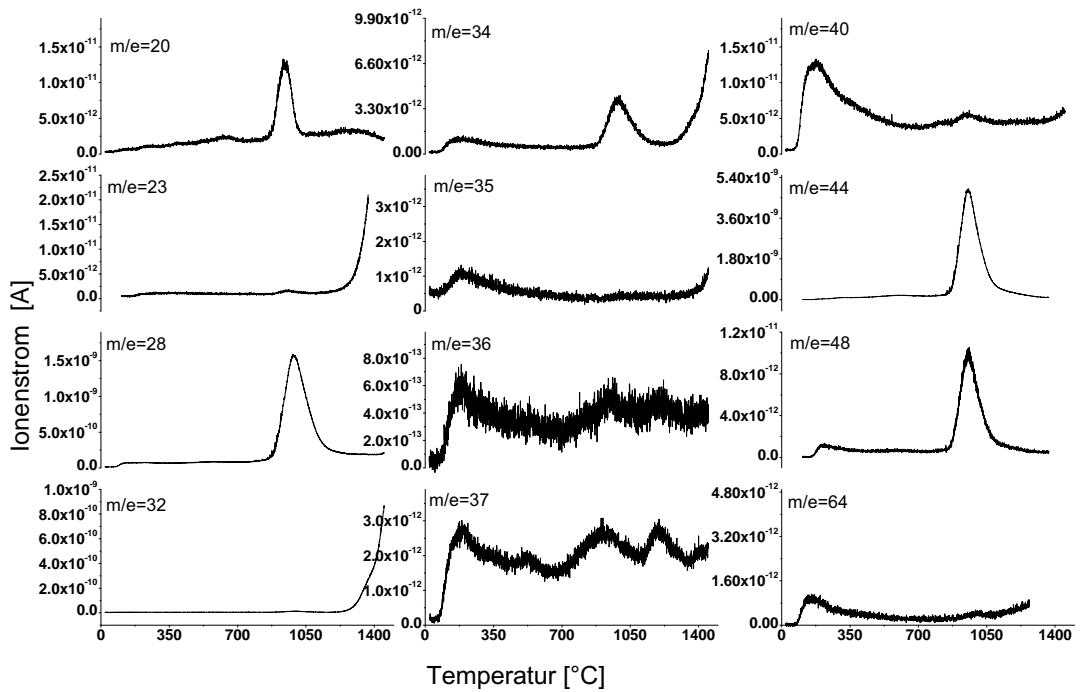
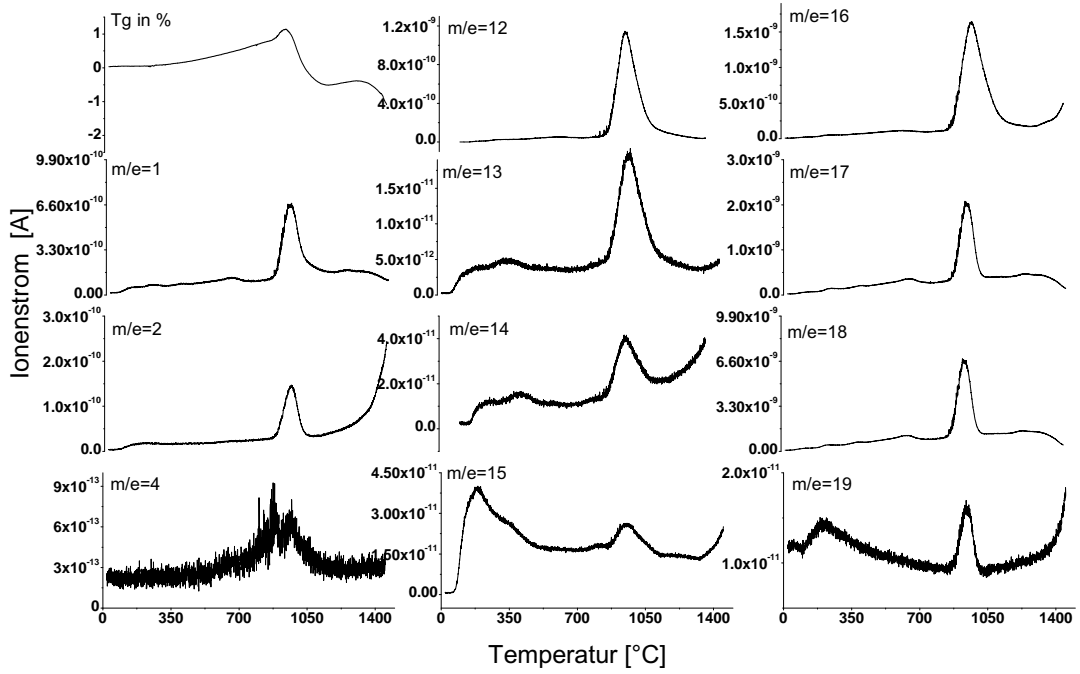
Cordierit Geco-Mine: 10,1 mg Tmax. 1450°C, Heizrate 10 °C/min (Netsch)



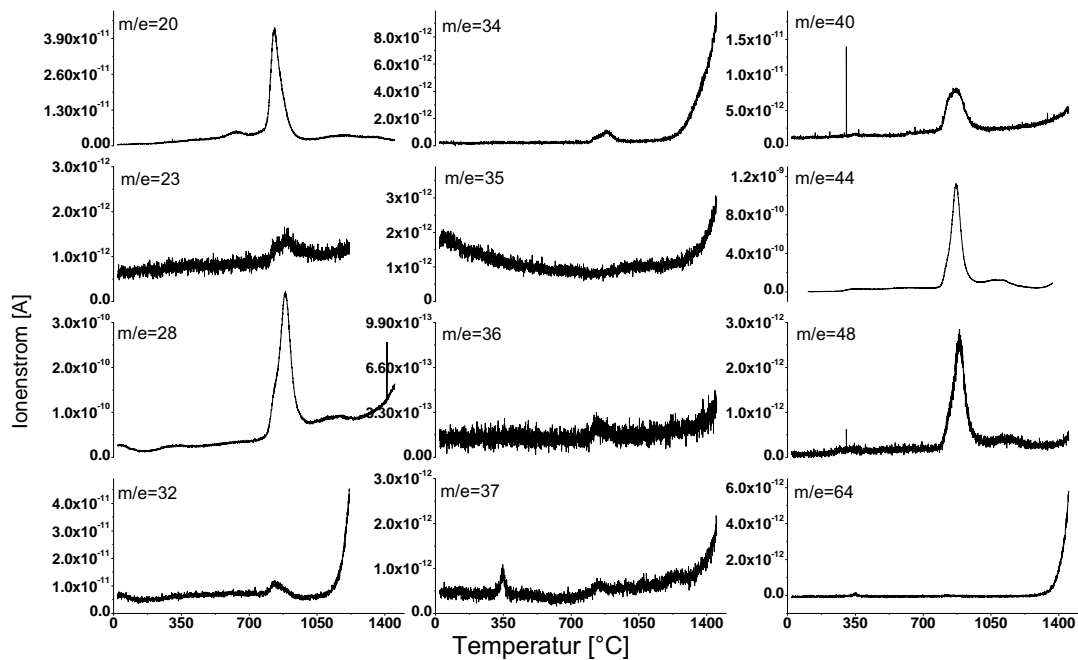
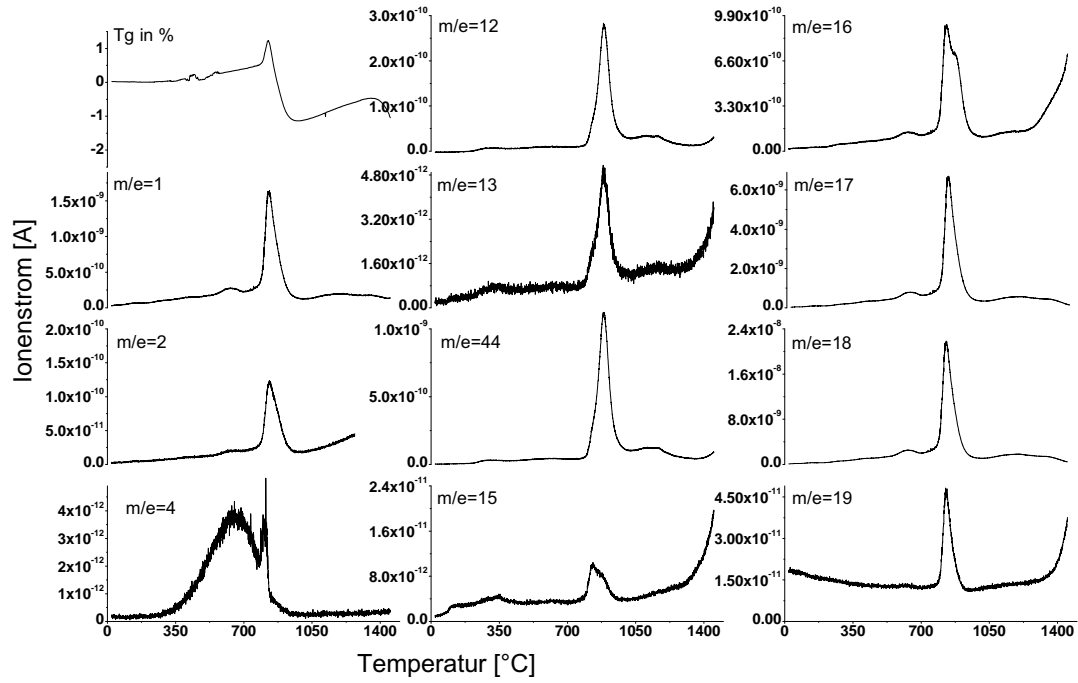
Cordierit-KS7107: 10,3 mg Tmax. 1450°C, Heizrate 10 °C/min (Netsch)



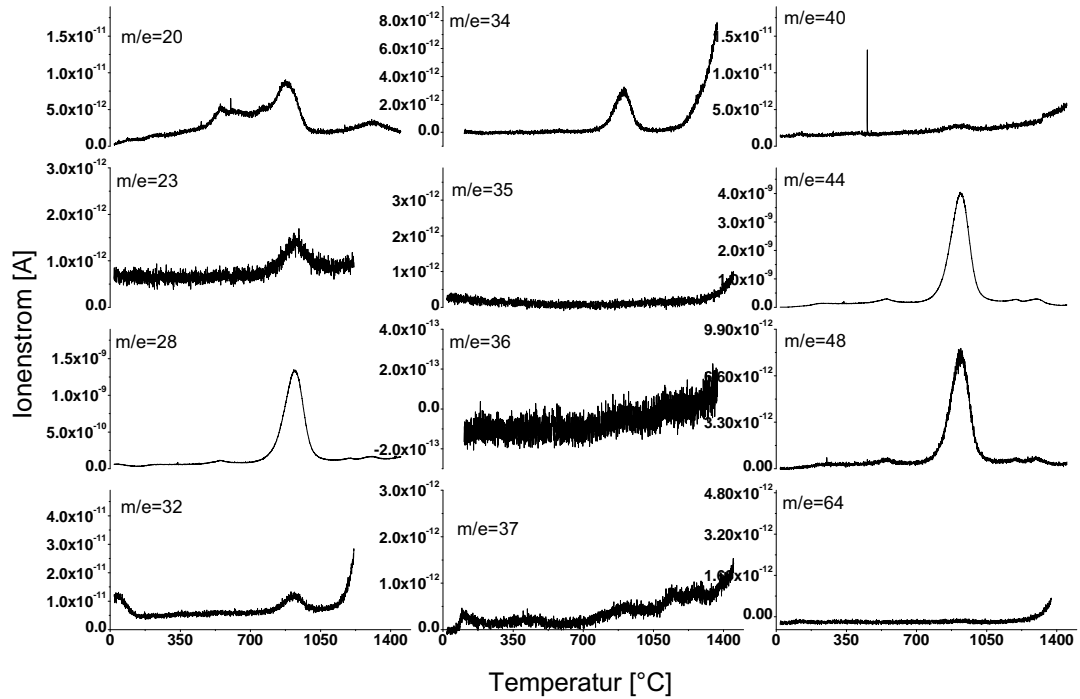
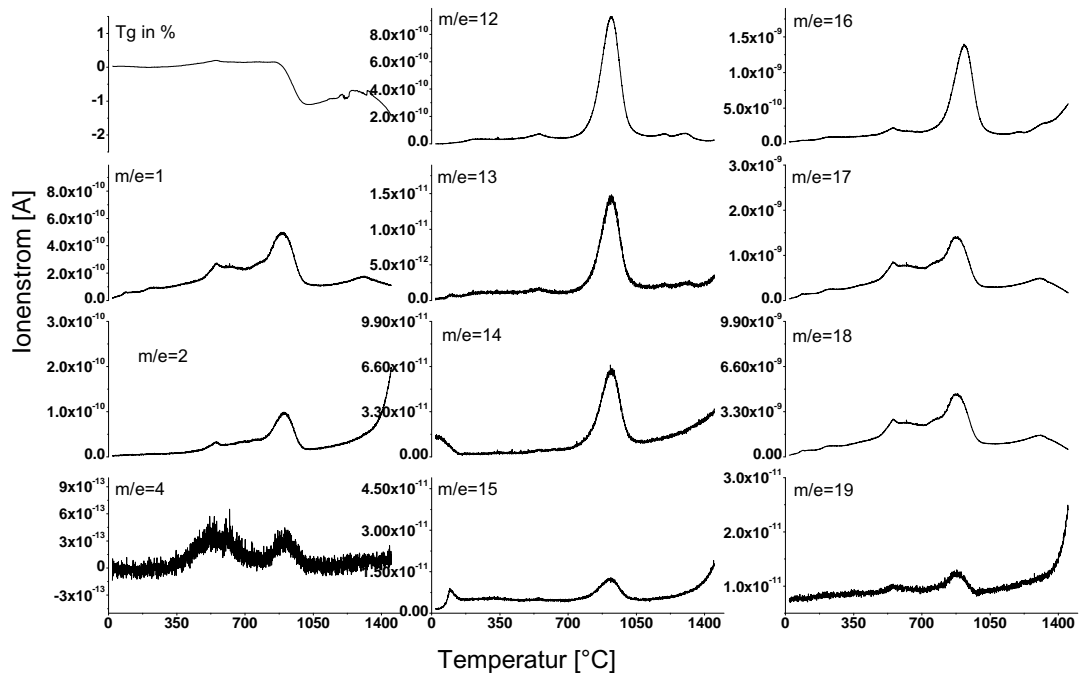
Cordierit-KS-7114: 10,3 mg Tmax. 1450°C, Heizrate 10K/min (Netsch)



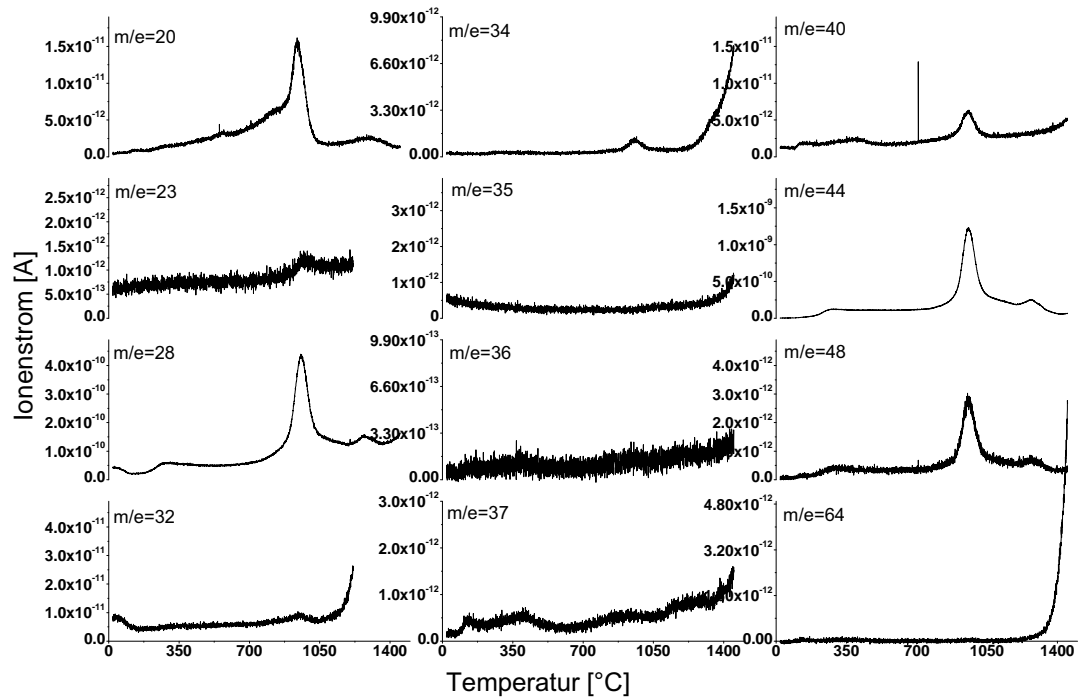
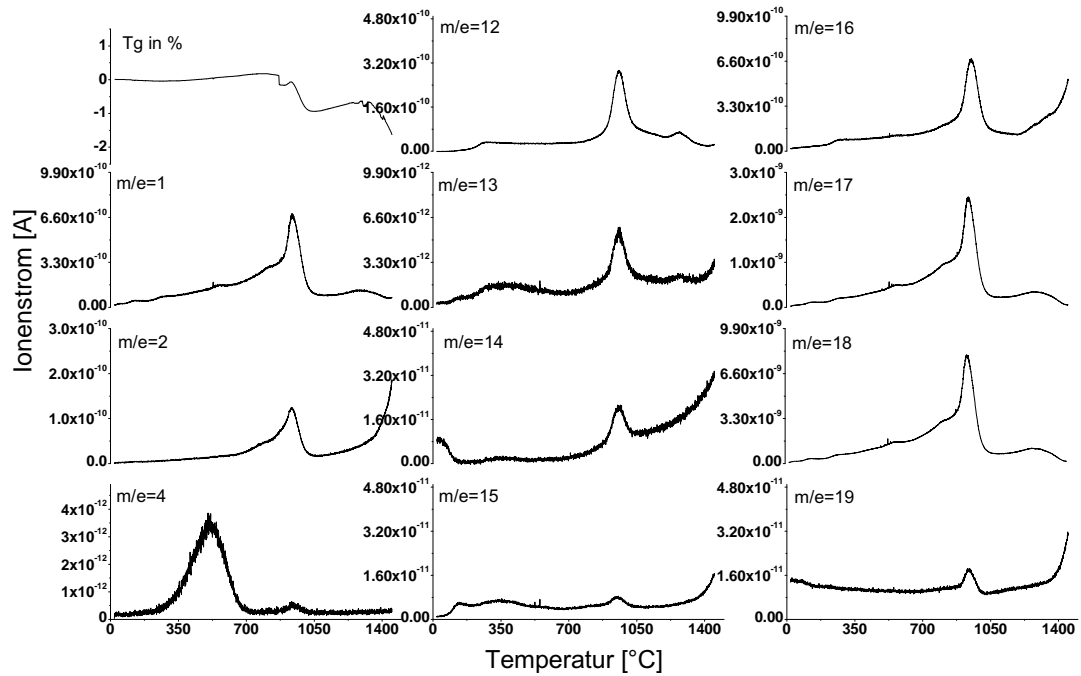
Cordierit 129875: 10,3 mg Tmax. 1450°C, Heizrate 10 °C/min (Netsch)



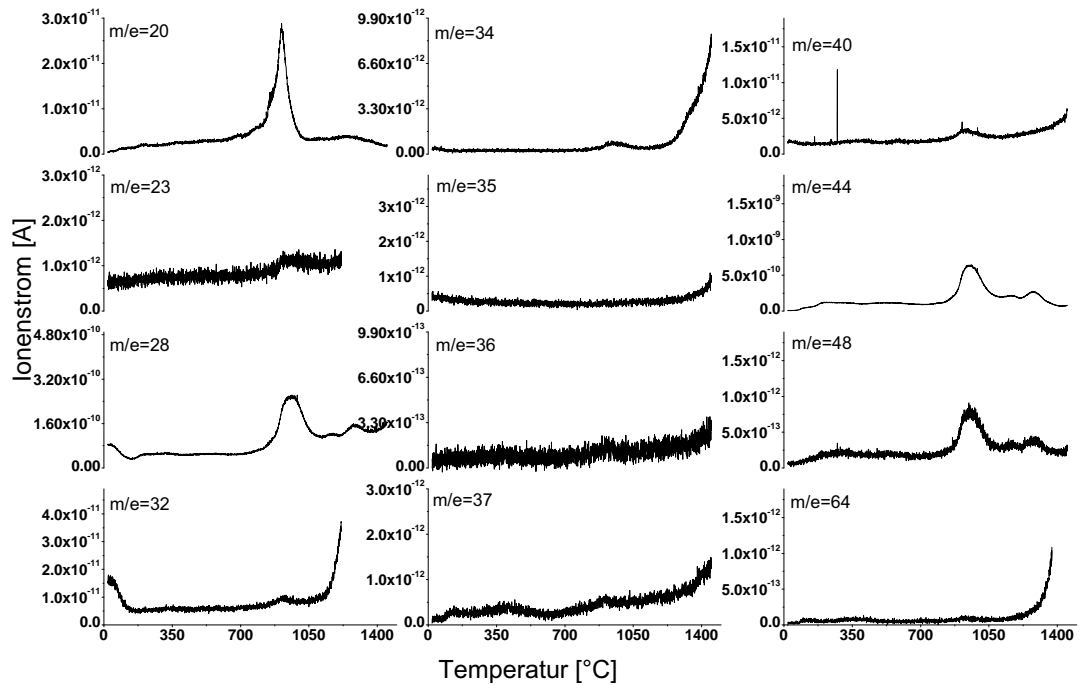
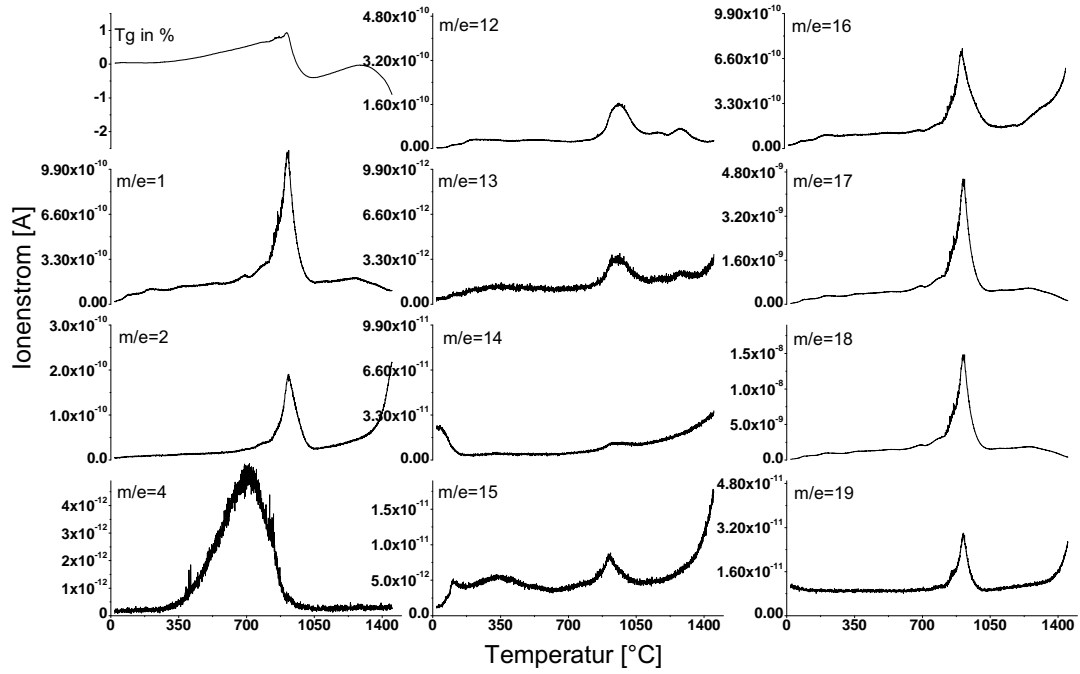
Cordierit C2623:10,8 mg Tmax. 1450°C, Heizrate 10 °C/min (Netsch)



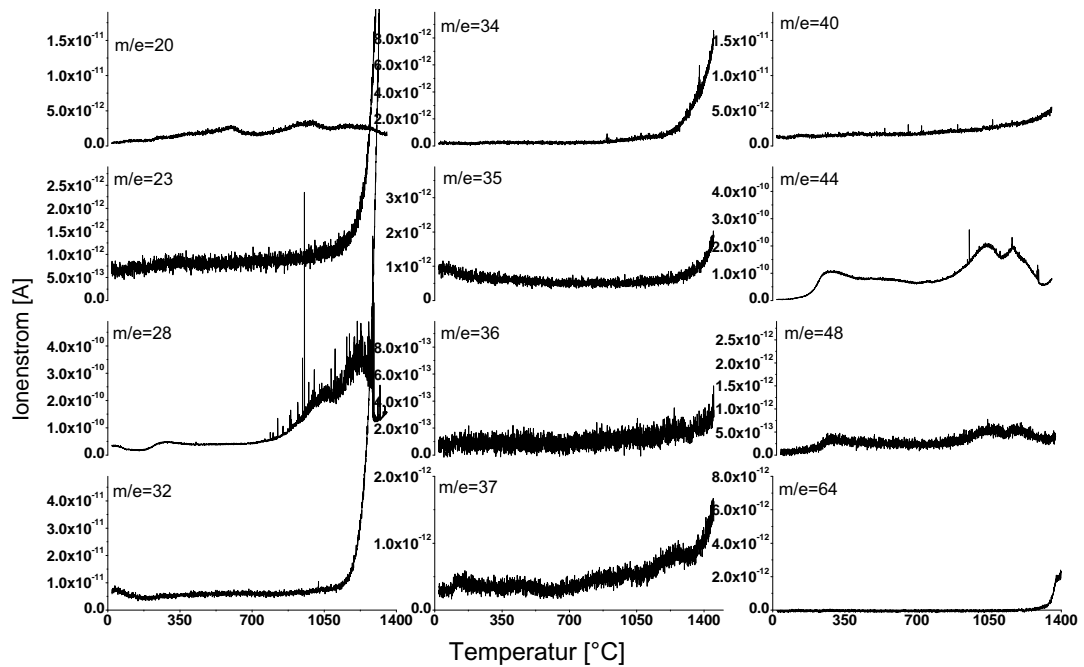
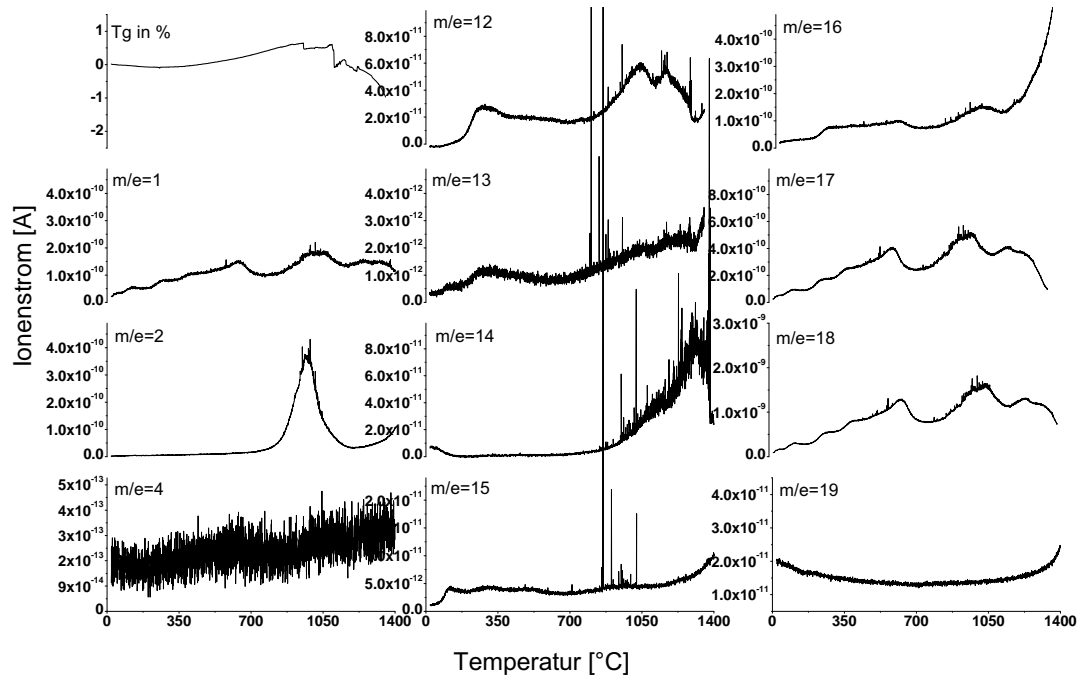
Cordierit VS1: 10,8 mg Tmax. 1450°C, Heizrate 10 °C/min (Netsch)



Cordierit TA-1: 10.9 mg Tmax. 1450°C, Heizrate 10 °C/min (Netsch)



Cordierit WY02: 10.3 mg Tmax. 1450°C, Heizrate 10 °C/min (Netsch)



Cordierit H06: 10,1 mg Tmax. 1450°C, Heizrate 10 °C/min (Netsch)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Nouri-Said Rahmoun

Anschrift Wörthstr. 10
24116 Kiel

Geburtsdatum 23.09.61

Geburtsort Rabat, Marokko

Staatsangehörigkeit marokkanisch

Ausbildung

1983 Abitur
1987 Licence Sciences Experimental

Universität Kiel Seit WS 1991/92 Studium der Mineralogie
Abschluß 2001 als Diplom-Mineraloge
Seit SS 2001 Promotionsstudium (Mineralogie)

Kiel, 29. März 2006

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Nouri-Said Rahmoun, dass die vorgelegte Abhandlung, abgesehen von der Beratung durch meinen akademischen Lehrer Prof. Dr. C.A. Geiger, nach Inhalt und Form meine Arbeit ist.

Kiel, 29. März 2006

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Prof. Dr. C.A. Geiger und em. Prof. Dr. K. Heide, auf deren Anregung die vorliegende Arbeit zurückgeht. Mit Ihnen zu diskutieren war stets anregend.

Ein besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. L. Cemič für die Übernahme des Koreferats sowie die großzügige Bereitstellung verschiedener Geräte der Arbeitsgruppe Experimentelle und Theoretische Petrologie.

Prof. Dr. W. Depmeier, Prof. Dr. V. Schenk und PD. Dr. K. Knorr sage ich einfach „Danke“.

Dr. A. Benisek und PD. Dr. P. Schmidt-Beurmann danke ich für die permanente Diskussionsbereitschaft und zahlreiche gute Tipps, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Dr. W-A. Kahl und Dipl.-Min. N. Jöns für fruchtbares Diskutieren sowie für das Korrekturlesen und die verschiedenen Vorschläge zur Verbesserung dieser Arbeit.

Frau P. Kluge, Frau Dipl.-Ing. B. Mader und A. Fehler seien herzlich bedankt für die angenehme Atmosphäre und vielfältige Unterstützung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projektes Ge 659/6-2, ebenfalls dem Verein zur Förderung ausländischer Studierender in Kiel e.V., vertreten durch Frau Susanne Mielke-Vesper und Martin Lange. Der evangelischen Studentengemeinde in Kiel, besonders Frau Erdmute Jonathal, danke ich sehr herzlich für die starke Unterstützung. Dem International Center Kiel, besonders Herr. Jan Bensien danke ich für die Hilfe bei der Lösung verschiedener Probleme.

Zu guter Letzt danke ich den bisher nicht genannten Mitarbeitern des Instituts für Geowissenschaften (auch den ehemaligen) für die angenehme Atmosphäre während meiner Arbeit. Wen ich zu erwähnen vergaß, möge es mir nachsehen.