

FTIR-spektroskopische Analyse von Hydroxid in natürlichen Olivinen: Eine Charakterisierung von OH-Signaturen

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktorin der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Mineralogie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie,

Geographie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Cornelia Alexandra Luft

geb. in Wetzlar

Mainz, im Februar 2023

Tag der mündlichen Prüfung: 13.10.2023

D77, Mainzer Dissertation

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Cornelia Luft, dass ich die vorliegende Dissertation „FTIR-spektroskopische Analyse von Hydroxid in natürlichen Olivinen: Eine Charakterisierung von OH-Signaturen“ ohne Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und nicht veröffentlicht.

.....
Ort, Datum

.....
Unterschrift

Zusammenfassung

Obwohl Olivin ein nominell wasserfreies Mineral (*NAM* = engl. *nominal anhydrous mineral*) ist, kann es erhebliche Mengen H^+ in sein Gitter einbauen, was den Erdmantel zu einem wichtigen Wasserreservoir macht (s. z. B. LIBOWITZKY & BERAN 2006). Darüber hinaus ist Olivin eines der Hauptminerale in primitiven Magmen und die Wasserstoffkonzentration und -mobilität im Gitter schränkt die flüchtigen Bestandteile in magmatischen und vulkanischen Systemen entscheidend ein. Der H^+ -Einbau erfolgt in Gitterdefekte, die v. a. Leerstellen (*Vakanzen*) innerhalb der beiden energetisch ungleichen MgO_6 -oktaedrischen oder SiO_4 -tetraedrischen Positionen darstellen (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983). Ziel dieser Doktorarbeit ist die Ermittlung herkunftsspezifischer Merkmale und Unterschiede verschiedener Olivin-Vorkommen und -Genesetypen, unter besonderer Berücksichtigung des H^+ -Einbaus. So sollen Rückschlüsse auf die Bildungsbedingungen gezogen werden.

Insgesamt wurden 75 Olivine aus 16 verschiedenen Vorkommen charakterisiert, indem zunächst chemische Analysen mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS) und Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma und Laserablation (LA-ICP-MS) durchgeführt wurden. Unterscheidungsmerkmale zeigen sich v. a. in graphischen Gegenüberstellungen in Dreiecksdiagrammen der stark variierenden Spurenelemente in metasomatischen Olivinen (CaO , MnO , NiO / CoO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 / Sc_2O_3 , ZnO , LiO_2) und Mantel-Olivinen (CoO , Al_2O_3 , Cr_2O_3). Der Chemismus spiegelt die Zusammensetzung des Magmas, in der die Olivine kristallisierten, wider. Hauptanalysewerkzeug ist die hochsensitive FTIR-Spektrometrie, die sich gut für die Detektion der IR-aktiven OH-Dipole eignet. Für orientierungsabhängige Messungen dienten orientierte Proben-Würfel. Aufgrund der Kristallsymmetrie von Olivin müssen drei polarisierte FTIR-Spektren je Probe aufgezeichnet werden: Eines bei einer Ausrichtung des elektrischen Feldvektors E der polarisierten Strahlung parallel zur a-, eines zur b- und eines zur c-Achse. Mittels *Peak-Fittens* wurden 47 Peaks zwischen $3.175 - 3.637 \text{ cm}^{-1}$ detektiert, die alle durch frühere Arbeiten belegt sind. Dabei treten durchwegs dieselben Peaks mit demselben polarisationsabhängigen Verhalten innerhalb eines Vorkommens auf, während die Variabilität zwischen den Vorkommen groß ist. Kein einzelner OH-Peak ist vorkommensspezifisch, jedoch die Peak-Verhältnisse. Jeder Peak oder Peak-Gruppe beruht auf bestimmten H^+ -Einbaumechanismen, die größtenteils mithilfe von Literaturdaten zugeordnet wurden. Somit kann mittels eines OH-Spektrums, das die Bedingungen während des Kristallwachstums widerspiegelt, auf ein Vorkommen sowie bei orientierten Messungen auf die Orientierung geschlossen werden.

Die OH-Gehaltsberechnung gemäß dem Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetz anhand eines OH-Spektrums wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Grund sind die vielen, unterschiedlichen Substitutionsmechanismen, die spezifische Absorptionskoeffizienten ϵ aufweisen (KOVÁCS et al. 2010). Alle OH-Spektren mit eigenen ϵ -Werten aus der Literatur wurden durch Erfassung von Hauptabsorptionsbereichen und Hauptbanden charakterisiert, um im Anschluss ähnliche Spektren auf denselben ϵ -Wert zu beziehen. Die ermittelten Wassergehalte liegen zwischen 0 – 107 wt ppm, sind innerhalb eines Vorkommens vergleichbar und zeigen, dass dieselben petrogenetischen Bedingungen zum Einbau gleicher H^+ -Mengen in die Gitter führen.

Für meinen Papa

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Danksagung	II
Widmung	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	XV
Anhangsverzeichnis	XIX
Abkürzungsverzeichnis	XXX
1 Einleitung	31
1.1 Motivation.....	31
1.2 Stand der Forschung	34
1.3 Gliederung der Arbeit.....	36
2 Theoretischer Hintergrund: Das nominell wasserfreie Mineral Olivin	38
2.1 Einführung.....	38
2.2 Olivin-Genese	39
2.3 Olivin-Eigenschaften	41
2.4 IR-spektrometrische Untersuchung von strukturell gebundenem OH ⁻ im realen Olivin-Kristall.....	46
3 Methodik.....	49
3.1 Probenbeschreibung.....	49
3.1.1 Geografie und Geologie der Probenentnahmestellen	49
3.1.2 Probenansprache.....	50
3.2 Kristallstrukturbestimmung	53
3.3 Probenpräparation.....	59
3.3.1 Probenvoraussetzungen	59
3.3.2 Probenpräparation idiomorpher Kristalle	60
3.3.3 Probenpräparation xeno- und hypidiomorpher Kristalle	60
3.3.3.1 Vorarbeit.....	60
3.3.3.2 Probenpräparation mithilfe der UV-Vis-NIR-Spektroskopie.....	62
3.4 Elementanalytische Methoden	65
3.4.1 Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS)	65
3.4.2 Massenspektrometrie an induktiv gekoppeltem Plasma mit Laserablation (LA-ICP-MS).....	69
3.4.3 Qualitätskontrollen der Messungen.....	73
3.5 Schwingungsspektroskopische Analysemethoden	75
3.5.1 FTIR-Spektrometrie.....	79
3.5.1.1 Grundlagen	79
3.5.1.2 Messdurchführung.....	81
3.5.1.3 Spektrenbearbeitung.....	83
3.5.1.4 Erstellung von Polarisationsdiagrammen mittels orientiert aufgenommener OH-Spektren.....	84
3.5.1.5 Güte der Messungen	86
3.5.2 Raman-Spektrometrie	92
3.6 Berechnung der OH-Gehalte aller Olivine mittels FTIR-Spektrometrie	96
3.6.1 Wissenschaftliche Kontroversen über die Berechnung der OH-Gehalte in Olivin	96
3.6.2 Zusammenfassung der molaren (dekadischen) Absorptionskoeffizienten ϵ für Olivin, deren Herleitung und Anwendung.....	100
3.6.3 Methodik der OH-Gehaltsberechnung in dieser Arbeit	109

4	Ergebnisse und Auswertungen	112
4.1	Chemische Charakterisierung aller Olivine	112
4.1.1	Haupt- und Spurenelementchemie	112
4.1.2	Zusammenhänge zwischen Spurenelementen und Olivin-Genese	126
4.1.3	Aufstellung der Mineralformeln anhand chemischer Analysedaten	130
4.1.4	Forsterit-Gehaltsbestimmung anhand chemischer Analysedaten	133
4.1.5	Forsterit-Gehaltsbestimmung mittels Raman-Spektrometrie.....	136
4.2	FTIR-spektrometrische Untersuchungen der strukturellen OH ⁻ -Gruppen.....	143
4.2.1	Bewertung der Probenpräparation für orientierungsabhängige Untersuchungen	143
4.2.2	Analysen der OH-Spektren aller Proben.....	144
4.2.2.1	Olivine aus Pakistan (PK).....	145
4.2.2.2	Olivin aus Pakistan, Swat (PKS1).....	156
4.2.2.3	Olivine aus Afghanistan (AF).....	158
4.2.2.4	Olivine aus Myanmar (MMR).....	163
4.2.2.5	Olivine aus China, Baishan (CNB).....	170
4.2.2.6	Olivine aus China, Jiaohe (CNJ)	171
4.2.2.7	Olivine aus China, Zhangjiakou (CNZ)	172
4.2.2.8	Olivine aus Vietnam, Zentrales Hochland (VN).....	173
4.2.2.9	Olivine aus Nordamerika, San Carlos (US)	175
4.2.2.10	Olivin aus Nordamerika (USSC1).....	178
4.2.2.11	Olivine aus Norwegen, Lom (NO)	179
4.2.2.12	Olivin aus Norwegen, Sunnmøre (NOoA1)	183
4.2.2.13	Olivine aus Deutschland, Eifel (DE).....	188
4.2.2.14	Olivine aus Ägypten, St. John (EG).....	193
4.2.2.15	Olivine aus Äthiopien (ET).....	198
4.2.2.16	Olivine aus Südafrika (AFR).....	201
4.2.2.17	Olivine aus Madagaskar (MG).....	205
4.2.2.18	Forsterit aus Vietnam, Yên Bái (Fo2)	209
4.2.3	Vergleich der OH-Spektren aller Proben	212
4.2.3.1	OH-Profile, Peakpositionen und -halbwidths	212
4.2.3.2	Peak-Absorptionsverhalten je Schwingungsrichtung des E-Vektors der Polarisation	218
4.2.4	Peakzuordnung zu den Substitutionsmechanismen und petrogenetische Ableitung	224
4.2.5	Peakzuordnung zur OH ⁻ -Orientierung im Olivin-Gitter	235
4.2.5.1	Methode 1: Ermittlung der OH ⁻ -Orientierung durch Abgleich der Peakposition mit den Abständen der Gitter-Sauerstoffe der SiO ₄ -Tetraeder und MgO ₆ -Oktaeder	235
4.2.5.2	Methode 2: Ermittlung der OH ⁻ -Orientierung mithilfe Atomarer Computersimulationstechniken	239
4.3	OH-Gehalte und Dichten aller Proben	244
4.3.1	Mittels FTIR-Spektrometrie ermittelte OH-Gehalte	244
4.3.2	Petrogenetische Ableitungen anhand der OH-Gehalte.....	251
4.3.3	Zusammenhänge zwischen Spurenelementen und Wasserstoff im Gitter.....	255
4.3.4	Verschiebung der OH-Peaks in Abhängigkeit von der Dichte bzw. dem Forsterit-Gehalt	260
4.4	Exkurs: „Konservierung“ der primären OH-Signatur	262
4.5	Raman-spektrometrische Untersuchung auf OH-Gehalt.....	263
4.6	UV-Vis-NIR-spektrometrische Untersuchung der Proben.....	266
5	Fazit	280
6	Literaturverzeichnis.....	283
Anhang	296

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schmelzverhalten im Forsterit (Mg_2SiO_4) – Fayalit (Fe_2SiO_4)-Zweistoffsystem (WENK & BULAKH 2004).....	41
Abbildung 2.2: Typische Kristallmorphologie eines Olivin-Einkristalls. Eingetragen sind die typischen Kristallflächen mit Miller'sche Indizes $\{hkl\}$ und das Kristallachsenkreuz (verändert nach: OKRUSCH & MATTHES 2009).	43
Abbildung 2.3: Forsterit mit pseudo-hexagonal-dichtester Packung inkl. Darstellung der Elementarzelle mit den Maßen $a = 4,762 \text{ \AA}$, $b = 10,225 \text{ \AA}$ und $c = 5,994 \text{ \AA}$. a) Polyhedrale Darstellung. Blau: O-Atome, Hellgrün: M1-Oktaeder (im Inneren: Mg-Atom), Dunkelgrün: M2-Oktaeder (im Inneren: Mg-Atom), Rot: Tetraeder (im Inneren: Si-Atom) und b) molekulare Darstellung. Blau: O-Atome, Hellgrün: Mg-Atome (M1-Positionen), Dunkelgrün: Mg-Atome (M2-Positionen), Rot: Si-Atome (verändert nach: CrystalMaker®, Demo Version 1.2, 2005, CrystalMaker Software Ltd., University of Oxford Begbroke Science Park, Begbroke, England).....	45
Abbildung 2.4: OH-Defektstellen in der Olivin-Struktur. a) Bevorzugte Lage in Richtung a-Achse: O1 wird partiell durch OH ersetzt und der OH-Dipol zeigt in Richtung der Si-Leerstelle (nicht elektrisch neutral), b) weitere OH-Lagen parallel zur b-Achse, die in Richtung M1- sowie M2-Vakanzen zeigen (M2 ist elektrisch neutral) (verändert nach: GOSÉ et al. 2010).	48
Abbildung 3.1: Zusammenstellung der identifizierten Kristalltrachten der idiomorphen Proben (eine Kombination der Flächen ist möglich)	52
Abbildung 3.2: Analyseverfahren mit einem Vierkreisdiffraktometer. a) Goniometerkopf mit montierter Probe, b) Geräte-Komponenten (oberhalb der Probe befinden sich Zubehörteile für Niedrig- und Hochtemperaturversuche, die für diese Messungen irrelevant waren), c) Aufkleben der orientierten Probe und d) graphische Darstellung der Kappa-Geometrie (a: Phi-Achse, b: Kappa-Achse, c: Omega-Achse, d: Theta-Achse) (verändert nach: OXFORD DIFFRACTION 2003).....	56
Abbildung 3.3: Präzessionsgoniometer. a) Modell: Seifert ID3000 der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, b) vereinfachtes Schema (verändert nach: BUERGER 1964) und c) Beugungsbild (Präzessionsaufnahme) einer Olivin-Probe.....	58
Abbildung 3.4: Probenpräparation. a) Stativ zur Probeneinbettung in Technovit®, b) fertige Technovit®-Tablette mit eingeschlossener orientierter Probe und c) Wülfing'scher Schleifapparat zur Fertigung planparalleler Flächen.	62
Abbildung 3.5: Vereinfachtes Schema eines konventionellen IR-Spektroskops (WEHRMEISTER & HÄGER 2006) ...	63
Abbildung 3.6: Grafische Darstellung eines Probenplättchens mit planparallelen Flächen parallel (001), die senkrecht zum Plexiglasstäbchen liegen (inkl. den repräsentativen $E a$ - und $E b$ -Spektren im NIR-Bereich und ein fertiger Proben-Würfel).....	65
Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau einer EMS (MARKL 2015)	67
Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau eines LA-ICP-MS-Analysegeräts (MARKL 2015)	71
Abbildung 3.9: Schwingungsformen und Dipolmomentänderungen (rot) von linearen, nichtlinearen, zweiatomigen und dreiatomigen Molekülen mit Atom A und Atom B inkl. erklärender Tabelle.....	77
Abbildung 3.10: Deformationsschwingungsformen funktioneller Gruppen größerer Moleküle (dreiatomig dargestellt) mit a) Spreiz-Deformationsschwingung, b) Pendel-Deformationsschwingung, c) Torsionsschwingung und d) Kippschwingung	78
Abbildung 3.11: Rotationsformen zwei- und dreiatomiger Moleküle um eine Hauptträgheitsachse ($S =$ gemeinsamer Schwerpunkt) (SCHMIDT 2000).....	79
Abbildung 3.12: a) Strahlengang und Komponenten in einem konventionellen FTIR-Spektrometer (Fa. Perkin-Elmer Paragon 1000). Q: Lichtquelle, M1-M4: fokussierende Spiegel, BS: Strahlteiler, 1 und 2: zwei durch den Stahlteiler aufgetrennte Einzelstrahlen, SM: Scan-Mechanismus, M _f : feststehender Interferometerspiegel, M _b : beweglicher Interferometerspiegel, D _L : Detektor des Lasers, A:	

Aperturblende, D: Detektor (verändert nach: GÜNZLER & HEISE 1996) und b) Interferogramm. Die Weglänge entspricht der Verschiebung der beiden Strahlen gegeneinander, da beide Strahlen miteinander interferiert haben (BORSODORF & SCHOLZ 1989).	81
Abbildung 3.13: Messgeometrien würfelförmiger Proben. Der polarisierte, senkrecht auftreffende Analysestrahl mit Polarisationsrichtung des E-Vektors (roter Pfeil) parallel zur b-Achse trifft auf die (100)-Ebene des Kristall-Würfels (links) oder auf die (001)-Ebene (rechts). In beiden Fällen wird mit einer Polarisation parallel zur b-Achse gemessen.	82
Abbildung 3.14: Peak-Fitting eines Spektrums im NIR-Bereich am Beispiel einer Olivin-Probe aus Pakistan (PK1). Darin abgebildet ist das Spektrum (blau) mit dem elektrischen Feldvektor E parallel zur a-Achse (Epa) und das Summenprofil (rot gestrichelt) der drei angelegten Gaußkurven (grün).	84
Abbildung 3.15: Messgeometrie im FTIR-Spektrometer. Die Strahlung trifft senkrecht auf die Probenoberfläche ((001)-Ebene). Die Schwingungsrichtung des E-Vektors des polarisierten Lichts liegt parallel zur a-Achse. Der Probendrehstuhl wird je Messung gegen den Uhrzeigersinn in 10°-Schritten gedreht.	86
Abbildung 3.16: Konvergente Strahlung im FTIR-Spektroskop. Bei einer Einstrahlrichtung ausschließlich mit dem roten Strahlengang parallel zur OH-Bindung findet maximale Absorbanz statt. Auch bei einer Einstrahlrichtung senkrecht zur OH-Bindung resultieren geringfügige Absorptionen, da ein geringer Strahlenteil unter einem Winkel auftrifft.	87
Abbildung 3.17: FTIR-Spektren von 3.400 – 3.700 cm ⁻¹ des Vietnam-Olivins VN3, gemessen mit E a. Spektrum <i>bpa 128</i> (orange): Einstrahlrichtung durch die dünnere Probenseite (Scananzahl = 128). Spektrum <i>cpa 512</i> (blau): Einstrahlrichtung durch die dickere Probenseite (Scananzahl = 512). Das <i>bpa 128</i> -Spektrum ist stark verrauscht, während das <i>cpa 512</i> -Spektrum gut aufgelöst und gut identifizierbare Banden zeigt.	90
Abbildung 3.18: Unsicherheiten aus der Probenorientierung am Beispiel der Pakistan-Probe PK1 (UV-Vis-NIR-Spektren)	91
Abbildung 3.19: Darstellung des a) aktiven Raman-Schwingungsmodus (die symmetrische Valenzschwingung ν_s führt zur Änderung der Polarisierbarkeit α , während sich das Dipolmoment μ nicht ändert. α wird kleiner, wenn sich das Molekül durch die Schwingung ν_s staucht und größer, wenn sich das Molekül dehnt) und b) aktiven IR-Schwingungsmodus (bei der asymmetrischen Valenzschwingung ν_{as} tritt eine Änderung von μ in zwei unterschiedliche Richtungen des Moleküls auf. Die Schwingung ist geringfügig mit einer α -Änderung begleitet) (verändert nach: SCHMIDT 2000).	93
Abbildung 3.20: Beispiel Raman-Spektrum eines synthetischen Diamanten. Die Laser-Linie (632,816 nm) entspricht der Erregerlinie, die gleich Null gesetzt ist. Raman-Linien der Anti-Stokes-Seite sind intensitätsschwächer als die der Stokes-Seite, die wiederum intensitätsschwächer als die Erregerlinie sind (WEHRMEISTER & HÄGER 2006).	94
Abbildung 3.21: OH-Spektren diverser Olivin-Vorkommen. a) Nevada, USA; Kaalvallei und Kimberley, Südafrika (verändert nach: BELL et al. 2003) b) Monastery, Südafrika (3 Proben) (verändert nach: BELL et al. 2004), c) Udachnaya, Russland (verändert nach: KOCH-MÜLLER et al. 2006; serp. = Serpentin), d) Nigeria (verändert nach: GOSE et al. 2008), e) St. John, Ägypten (verändert nach: THOMAS et al. 2009) und f) hydratisierter, synthetischer Forsterit mit Fo ₁₀₀ (verändert nach: THOMAS et al. 2009). Eingetragen sind die spezifischen Hauptpeaks sowie die Hauptabsorptionsbereiche (rot).	108
Abbildung 3.22: Fortsetzung: OH-Spektren diverser Olivin-Vorkommen. a) Udachnaya, Russland (verändert nach: KOCH-MÜLLER et al. 2006), b) 8 synthetische Olivine (unpolarisierte Messungen) (verändert nach: KOVÁCS et al. 2010) und c) 7 hydratisierte, synthetische Forsterite mit Fo ₉₀ (verändert nach: WITHERS et al. 2012). Eingetragen sind die jeweiligen Hauptpeaks sowie Hauptabsorptionsbereiche (rot).	109
Abbildung 3.23: Dichtebestimmung der Proben mittels Dichtebestimmungsaufsatzes ME-40290 der Firma Mettler-Toledo GmbH, Gießen, Deutschland.	111
Abbildung 4.1: Elementchemie jeder Probe. Aufgetragen sind a) SiO ₂ gegen MgO (ermittelt mit EMS) und b) FeO gegen NiO (ermittelt mit EMS). Rote Kreuze: Metasomatische Olivine innerhalb des für Mantel-Olivin typischen Bereichs. Schwarzer Kasten: Mantel-Olivin (China-Probe CNB4) als Ausreißer.	114

Abbildung 4.2: Elementchemie jeder Probe. a) MnO gegen CaO (ermittelt mit EMS) und b) NiO gegen MnO (ermittelt mit LA-ICP-MS). Rote Kreuze: Metasomatische Olivine innerhalb des für Mantel-Olivin typischen Bereichs. Schwarzer Kasten: Mantel-Olivin (China-Probe CNZ3) als Ausreißer.....	115
Abbildung 4.3: Elementchemie jeder Probe. Aufgetragen sind a) CaO gegen CoO (ermittelt mit LA-ICP-MS) und b) TiO ₂ gegen Al ₂ O ₃ (ermittelt mit LA-ICP-MS; logarithmische Skalierung der x-Achse, Basis 2). Rote Kreuze: Metasomatische Olivine innerhalb des für Mantel-Olivin typischen Bereichs. Schwarzer Kasten: Mantel-Olivine als Ausreißer.	116
Abbildung 4.4: Elementchemie jeder Probe. Aufgetragen sind a) V ₂ O ₃ gegen Cr ₂ O ₃ (ermittelt mit LA-ICP-MS; logarithmische Skalierung der x-Achse, Basis 2); b) ZnO gegen Sc ₂ O ₃ (ermittelt mit LA-ICP-MS; logarithmische Skalierung der x-Achse, Basis 2). Rote Kreuze: Metasomatische Olivine innerhalb des für Mantel-Olivin typischen Bereichs.	117
Abbildung 4.5: Elementchemie jeder Probe. Aufgetragen sind a) P ₄ O ₆ gegen Li ₂ O (ermittelt mit LA-ICP-MS; logarithmische Skalierung der Achsen, Basis 2)	118
Abbildung 4.6: Boxplots, differenziert in metasomatische Olivine und Mantel-Olivine der Oxide a) NiO, b) MnO und CaO, c) Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ und CoO, d) Na ₂ O, ZnO, Sc ₂ O ₃ und TiO ₂ , e) Li ₂ O und V ₂ O ₃ und f) P ₄ O ₆	120
Abbildung 4.7: Dreiecksdiagramme spezifischer Oxide zur graphischen Darstellung chemischer Unterscheidungsmerkmale der Vorkommen von a) metasomatischen Olivinen (CaO, MnO und NiO), b) Mantel-Olivinen (CoO, Cr ₂ O ₃ und Al ₂ O ₃), c) metasomatischen Olivinen (CoO, Cr ₂ O ₃ und Al ₂ O ₃) inkl. Dreieck in höherer Auflösung und d) metasomatischen Olivinen (Sc ₂ O ₃ , ZnO und Li ₂ O) inkl. Dreieck in höherer Auflösung	121
Abbildung 4.8: Grafische Darstellung der gemittelten Hauptelementgehalte in wt % aller Olivin-Vorkommen, ermittelt aus der EMS-Analyse. Fo ₈₀ , Fo ₁₀₀ = theoretische Hauptelementgehalte nach RÖSLER (1991) eines Olivins mit Fo ₈₀ und eines Forsterits mit Fo ₁₀₀ ; Fo ₂ = natürlicher Forsterit aus Nordvietnam/Yên Bái (die Berechnung der Durchschnittslinien erfolgte unter Ausschluss von Fo ₈₀ , Fo ₁₀₀ und Fo ₂).	123
Abbildung 4.9: Grafische Darstellung der gemittelten Spurenelementkonzentrationen in wt % aller Olivin-Vorkommen, ermittelt via LA-ICP-MS (zur besseren Anschauung weist die Ordinate drei unterschiedliche Maßstäbe auf). Mantel-Olivine: China (Baishan, Jiaohe, Zhangjiakou), Südvietnam, USA (San Carlos), Deutschland (Eifel), Äthiopien, Madagaskar (für NOoA1 wurde P ₄ O ₆ , Sc ₂ O ₃ und Na ₂ O nicht gemessen).	124
Abbildung 4.10: Unterscheidungsdiagramm gemäß DE HOOG et al. (2010): MnO- / Al ₂ O ₃ -Gehalte zur Zuordnung der Mantel-Olivine zum Lherzoloth-Typ (Abkürzungen: CNB = China, Baishan; CNJ = China, Jiaohe; CNZ = China, Zhangjiakou; USoA = USA, Arizona, San Carlos; US2 = USA, Arizona; DE = Deutschland, Eifel; ET = Äthiopien; MG = Madagaskar).....	128
Abbildung 4.11: Boxplots der Forsteritgehalte von metasomatisch gebildeten Olivinen und Mantel-Olivinen dieser Arbeit	133
Abbildung 4.12: Raman-Spektrum der a) Pakistan-Probe PKoA6 und b) Forsterit-Probe Fo2 (Nordvietnam, Yên Bái) (eingetragen sind die Positionen der Peak-Maxima)	136
Abbildung 4.13: Vier Schwingungsarten ν_1 , ν_2 , ν_3 und ν_4 des isolierten, unverzerrten SiO ₄ -Tetraeders (BERAN et al. 2004)	137
Abbildung 4.14: Auftragung verschiedener Fo-Gehalte (ermittelt via EMS) gegen die zugehörigen Positionen des Hauptpeaks HP2, ermittelt aus den Raman-Analysen. Die schwarzen und grauen Datenpunkte stammen von KUEBLER et al. (2006). Die roten Datenpunkte stammen von Proben dieser Arbeit und sind mit „*“ in der Datentabelle gekennzeichnet. Die Fo-Gehalte wurden gemäß $(100 \cdot \text{Mg}) / (\text{Mg} + \text{Fe})$ berechnet. Zum Vergleich befindet sich die ursprüngliche Kurve von KUEBLER et al. (2006) oben links in der Abbildung. Die Legende bezieht sich auf beide Graphen.	141
Abbildung 4.15: Raman-Spektren der unorientierten Ägypten-Probe EG7, aufgenommen mit unterschiedlichen Probenorientierungen	143

Abbildung 4.16: Orientiert aufgezeichnete FTIR-Spektren von 1.000 – 6.000 cm ⁻¹ des Olivins aus Pakistan PKoA5 in Übersicht inkl. OH-Bereich von 3.400 – 3.800 cm ⁻¹ in höherer Auflösung, gemessen mit E a, E b und E c (Epa, Epb, Epc)	145
Abbildung 4.17: Peak-Fitting am Beispiel des Pakistan-Olivins PKoA5. E-Vektor schwingt parallel zur a) a-Achse (Epa), b) b-Achse (Epb) und c) c-Achse (Epc). Ursprungsspektren (nach Basislinienkorrekturen) in blau. Die Summe der Gaußkurven (grün) bilden die Summenprofile (rot gestrichelt). Oben befinden sich die Peak-Positionen (Hauptpeaks in rot).....	147
Abbildung 4.18: FTIR-Spektren einer Probe aus Pakistan aus Sapat (Kaghan Valley) mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse. Eingetragen sind die von GOSE et al. (2010) ermittelten Peakpositionen (verändert nach: GOSE et al. 2010).....	150
Abbildung 4.19: IR-Spektren einer Probe aus Pakistan (aufgenommen in 15°-Schritten) mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a) a-Achse (0°) bis c-Achse (90°), b) b-Achse (0°) bis c-Achse (90°) und c) b-Achse (0°) bis a-Achse (90°). Eingetragen sind die von Kovács et al. (2008) ermittelten Peakpositionen (verändert nach: Kovács et al. 2008).....	150
Abbildung 4.20: Säulendiagramme der Amplituden der Hauptpeaks bei 3.566, 3.579,4, 3.596,5 und 3.612,6 cm ⁻¹ (Amplituden als A/d-Werte in cm ⁻¹) je Schwingungsrichtung des E-Vektors mit a) E a, b) E b und c) E c	151
Abbildung 4.21: Graduelle Veränderung der OH-Profile der Probe aus Pakistan PK1 vom a) E a- bis E b-Spektrum (abpa0 – abpa90), b) E b- bis E c-Spektrum (cbpb0 – cbpb90) und c) E c- bis E a-Spektrum (acpc0 – acpc90)	153
Abbildung 4.22: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe PK1 in der (001)-Ebene. a) Peaks bei 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.605 / 3.612,6 cm ⁻¹ und b) Peaks bei 3.548,5 / 3.557,5 / 3.566 / 3.572 / 3.591 / 3.619 cm ⁻¹	154
Abbildung 4.23: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe PK1 in der (100)-Ebene. a) Peaks bei 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.605 / 3.612,6 cm ⁻¹ und b) Peaks bei 3.548,5 / 3.557,5 / 3.566 / 3.572 / 3.591 / 3.619 cm ⁻¹	155
Abbildung 4.24: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe PK1 in der (010)-Ebene. a) Peaks bei 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.605 / 3.612,6 cm ⁻¹ und b) Peaks bei 3.548,5 / 3.557,5 / 3.566 / 3.572 / 3.591 / 3.619 cm ⁻¹ . Für eine bessere Ansicht wurde das Diagramm um 10° gedreht.....	155
Abbildung 4.25: FTIR-Spektren der Probe aus Pakistan PKS1 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)	156
Abbildung 4.26: FTIR-Spektren der Proben aus Afghanistan AF1 – AF5 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)	158
Abbildung 4.27: Säulendiagramme der Amplituden der Hauptpeaks bei 3.566, 3.579,4, 3.596,5 und 3.612,6 cm ⁻¹ (Amplituden als A/d-Werte in cm ⁻¹) je Schwingungsrichtung des E-Vektors mit a) E a, b) E b und c) E c	160
Abbildung 4.28: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe AF5 in der (001)-Ebene. a) Peaks bei 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.605 / 3.612,6 cm ⁻¹ und b) Peaks bei 3.548,5 / 3.557,5 / 3.566 / 3.572 / 3.591 / 3.619 cm ⁻¹	161
Abbildung 4.29: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe AF5 in der (100)-Ebene. a) Peaks bei 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.605 / 3.612,6 cm ⁻¹ und b) Peaks bei 3.548,5 / 3.557,5 / 3.566 / 3.572 / 3.591 / 3.619 cm ⁻¹	161
Abbildung 4.30: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe AF5 in der (010)-Ebene. a) a) Peaks bei 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.605 / 3.612,6 cm ⁻¹ und b) Peaks bei 3.548,5 / 3.557,5 / 3.566 / 3.572 / 3.591 / 3.619 cm ⁻¹	162
Abbildung 4.31: FTIR-Spektren der Proben aus Myanmar MMR1 – MMR5 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)	163

Abbildung 4.32: Säulendiagramme der Amplituden der Hauptpeaks bei 3.548, 3.566, 3.579,4, 3.596,5 und 3.612,6 cm^{-1} (Amplituden als A/d-Werte in cm^{-1}) je Schwingungsrichtung des E-Vektors mit a) E a, b) E b und c) E c.....	165
Abbildung 4.33: Polarisierete FTIR-Spektren eines Myanmar-Olivins aus der Literatur. Die Peakpositionen bei 3.675, 3.612 und 3.595 cm^{-1} wurden von ZHANG et al. (2019b) detektiert. Die anderen Peaks sind jene, die auch in dieser Arbeit gefunden wurden (verändert nach: ZHANG et al. (2019b))......	166
Abbildung 4.34: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe MMR1 in der (001)-Ebene. a) Peaks bei 3.524 / 3.548,5 / 3.557,5 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.566 / 3.572 / 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.612,6 cm^{-1}	166
Abbildung 4.35: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe MMR1 in der (100)-Ebene. a) Peaks bei 3.524 / 3.548,5 / 3.557,5 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.566 / 3.572 / 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.612,6 cm^{-1}	167
Abbildung 4.36: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe MMR1 in der (010)-Ebene. a) Peaks bei 3.524 / 3.548,5 / 3.557,5 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.566 / 3.572 / 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.612,6 cm^{-1}	167
Abbildung 4.37: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe MMR4 in der (001)-Ebene. a) Peaks bei 3.566 / 3.579,4 / 3.598 / 3.612,6 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.548,5 / 3.586,9 / 3.591 / 3.605 cm^{-1}	168
Abbildung 4.38: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe MMR4 in der (100)-Ebene. a) Peaks bei 3.566 / 3.579,4 / 3.598 / 3.612,6 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.548,5 / 3.586,9 / 3.591 / 3.605 cm^{-1}	168
Abbildung 4.39: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe MMR4 in der (010)-Ebene. a) Peaks bei 3.566 / 3.579,4 / 3.598 / 3.612,6 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.548,5 / 3.586,9 / 3.591 / 3.605 cm^{-1}	169
Abbildung 4.40: FTIR-Spektren der Proben aus China (Baishan) CNB1, CNB2, CNB4, CNB5 und CNB6 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc) (die Pfeile verweisen auf eine Bande, die bei ca. 3.598 cm^{-1} im Epc-Spektrum liegt).....	170
Abbildung 4.41: FTIR-Spektren der Proben aus China (Jiaohe) CNJ1 und CNJ2 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc).....	171
Abbildung 4.42: FTIR-Spektren der Proben aus China (Zhangjiakou) CNZ1, CNZ2, CNZ3 und CNZ4 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc) (die Pfeile verweisen auf Banden, die bei ca. 3.572 und 3.598 cm^{-1} im Epa-Spektrum liegen).....	172
Abbildung 4.43: FTIR-Spektrum eines Olivins aus der Hebei-Provinz (China), gemessen mit E a. Der Pfeil markiert eine Bande bei ca. 3.572 cm^{-1} (verändert nach: MILLER et al. 1987).....	173
Abbildung 4.44: FTIR-Spektren der Proben aus Vietnam (Zentrales Hochland) VN1 und VN3 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc).....	173
Abbildung 4.45: Säulendiagramme der Amplituden der Hauptpeaks bei 3.524, 3.562 und 3.572 cm^{-1} (Amplituden als A/d-Werte in cm^{-1}) je Schwingungsrichtung des E-Vektors mit E a.....	174
Abbildung 4.46: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe VN1 in a) der (001)-Ebene und b) der (010)-Ebene. Peaks liegen bei 3.524 / 3.537 / 3.548,5 / 3.562 / 3.572 / 3.598 cm^{-1}	174
Abbildung 4.47: FTIR-Spektren der USA-Proben US2, USoA1 – USoA4 und USoA6 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc).....	175
Abbildung 4.48: Säulendiagramme der Amplituden der Hauptpeaks bei 3.562, 3.572 und 3.598 cm^{-1} (Amplituden als A/d-Werte in cm^{-1}) je Schwingungsrichtung des E-Vektors mit E a.....	176
Abbildung 4.49: IR-Spektren eines Olivins aus San Carlos, Arizona, USA. Vier Messgeometrien (0°, 30°, 60° und 90°) entsprechen Polarisationsrichtungen reichend von E a bis E c. Das gestrichelte Profil entspricht einem mit unpolarisiertem Licht aufgenommen Spektrum. Eingetragen sind die Hauptpeaks bei 3.572, 3.564 und 3.525 cm^{-1} (verändert nach KOVÁCS et al. 2008).....	177
Abbildung 4.50: FTIR-Spektrum der Probe USSC1 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc).....	178

Abbildung 4.51: FTIR-Spektren der Proben aus Norwegen (Lom) NO1, NO2, NO4 und NO6 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc).....	179
Abbildung 4.52: Säulendiagramme der Amplituden der Hauptpeaks bei 3.566, 3.579,4 und 3.612,6 cm ⁻¹ (Amplituden als A/d-Werte in cm ⁻¹) je Schwingungsrichtung des E-Vektors mit a) E a, b) E b und c) E c	181
Abbildung 4.53: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe NO2 in der (001)-Ebene. a) Peaks bei 3.566 / 3.572 / 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.612,6 cm ⁻¹ und b) Peaks bei 3.524 / 3.548,5 / 3.557,5 cm ⁻¹	182
Abbildung 4.54: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe NO2 in der (100)-Ebene. a) Peaks bei 3.566 / 3.572 / 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.612,6 cm ⁻¹ und b) Peaks bei 3.524 / 3.548,5 / 3.557,5 cm ⁻¹	182
Abbildung 4.55: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe NO2 in der (010)-Ebene. a) Peaks bei 3.566 / 3.572 / 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.612,6 cm ⁻¹ und b) Peaks bei 3.524 / 3.548,5 / 3.557,5 cm ⁻¹	183
Abbildung 4.56: FTIR-Spektrum der Norwegen-Probe (Sunnmøre) NOoA1 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)	183
Abbildung 4.57: FTIR-Spektren von drei Norwegen-Olivinen aus Almklovdalen (Probe 1, 2 und 3), gemessen mit E a. Eingetragen sind die Peakpositionen, die im Zuge dieser Arbeit detektiert worden sind (verändert nach: MOSENFELDER et al. 2006b).....	185
Abbildung 4.58: FTIR-Spektrum einer Probe aus Norwegen, gemessen mit E a. Eingetragen sind die Peakpositionen, die im Zuge dieser Arbeit detektiert worden sind (verändert nach: MILLER et al. 1987).	185
Abbildung 4.59: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe NOoA1 in der (001)-Ebene. a) Peaks bei 3.479 / 3.566 / 3.572 / 3.579,4 / 3.597 / 3.612,6 cm ⁻¹ und b) Peaks bei 3.537 / 3.539 / 3.548,5 cm ⁻¹ ..	186
Abbildung 4.60: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe NOoA1 in der (100)-Ebene. a) Peaks bei 3.479 / 3.566 / 3.572 / 3.579,4 / 3.597 / 3.612,6 cm ⁻¹ und b) Peaks bei 3.537 / 3.539 / 3.548,5 cm ⁻¹ ..	187
Abbildung 4.61: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe NOoA1 in der (010)-Ebene. a) Peaks bei 3.479 / 3.566 / 3.572 / 3.579,4 / 3.597 / 3.612,6 cm ⁻¹ und b) Peaks bei 3.537 / 3.539 / 3.548,5 cm ⁻¹ ..	187
Abbildung 4.62: FTIR-Spektren der Proben aus Deutschland DE2, DE4 und DE5 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)	188
Abbildung 4.63: Säulendiagramme der Amplituden der Hauptpeaks bei 3.328, 3.356,5, 3.524 und 3.572 cm ⁻¹ (Amplituden als A/d-Werte in cm ⁻¹) je Schwingungsrichtung des E-Vektors mit a) E a, b) E b und c) E c	189
Abbildung 4.64: FTIR-Spektren von Eifel-Olivinen, Deutschland. Oben: Dreiser Weiher, unten: Leyendecker Grube. Eingetragen sind die von SCHMÄDICKE et al. (2013) ermittelten Peakpositionen (verändert nach: SCHMÄDICKE et al. 2013).....	190
Abbildung 4.65: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe DE5 in der (001)-Ebene. a) Peaks bei 3.548,5 / 3.557,5 / 3.566 / 3.586,9 / 3.598 cm ⁻¹ und b) Peaks bei 3.328 / 3.356,5 / 3.524 / 3.562 / 3.572 / 3.579,4 cm ⁻¹	191
Abbildung 4.66: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe DE5 in der (100)-Ebene. a) Peaks bei 3.548,5 / 3.557,5 / 3.566 / 3.586,9 / 3.598 cm ⁻¹ , b) Peaks bei 3.356,5 / 3.524 / 3.562 / 3.572 / 3.579,4 cm ⁻¹ und c) Peaks bei 3.228 / 3.328 cm ⁻¹	191
Abbildung 4.67: Polardiagramm ausgewählter OH-Peaks der Probe DE5 in der (100)-Ebene mit Peaks bei 3.228 / 3.328 cm ⁻¹	192
Abbildung 4.68: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe DE5 in der (010)-Ebene. a) Peaks bei 3.228 / 3.548,5 / 3.557,5 / 3.566 / 3.586,9 / 3.598 cm ⁻¹ und b) Peaks bei 3.328 / 3.356,5 / 3.524 / 3.562 / 3.572 / 3.579,4 cm ⁻¹	192

Abbildung 4.69: FTIR-Spektren der Proben aus Ägypten EG1, EG2, EG3, EG6 und EG7 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)	193
Abbildung 4.70: Säulendiagramme der Amplituden der Hauptpeaks bei 3.228, 3.406,4, 3.572 und 3.897 cm^{-1} (Amplituden als A/d-Werte in cm^{-1}) je Schwingungsrichtung des E-Vektors mit a) E a, b) E b und c) E c	195
Abbildung 4.71: FTIR-Spektren einer Olivin-Probe aus Ägypten (St. John), gemessen mit polarisierter Strahlung mit E a, E b und E c. Eingetragen sind die im Zuge dieser Arbeit ermittelten Peakpositionen (verändert nach: THOMAS et al. 2009)	195
Abbildung 4.72: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe EG7 in der (001)-Ebene. a) Peaks bei 3.228 / 3.406 / 3.572 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.562 / 3.566 / 3.579,4 / 3.586,9 / 3.597 cm^{-1}	196
Abbildung 4.73: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe EG7 in der (100)-Ebene. a) Peaks bei 3.228 / 3.406 / 3.572 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.562 / 3.566 / 3.579,4 / 3.586,9 / 3.597 cm^{-1}	197
Abbildung 4.74: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe EG7 in der (010)-Ebene. a) Peaks bei 3.228 / 3.406 / 3.572 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.562 / 3.566 / 3.579,4 / 3.586,9 / 3.597 cm^{-1}	197
Abbildung 4.75: FTIR-Spektren der Äthiopienproben ET1 – ET5 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)	198
Abbildung 4.76: Säulendiagramme der Amplituden der Hauptpeaks bei 3.524, 3.572, 3.328 und 3.356,5 cm^{-1} (Amplituden als A/d-Werte in cm^{-1}) je Schwingungsrichtung des E-Vektors mit a) E a, b) E b und c) E c	199
Abbildung 4.77: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe ET3 in der a) (001)-Ebene, b) (100)-Ebene und c) (010)-Ebene. Dargestellt sind die Peaks bei 3.328 / 3.356,5 / 3.524 / 3.562 / 3.572 cm^{-1}	200
Abbildung 4.78: FTIR-Spektren der Proben aus Südafrika AFR2, AFR4 und AFR5 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)	201
Abbildung 4.79: IR-Spektren von Olivin aus der a) Kaalvallei- und b) Kimberley-Mine, gemessen mit polarisierter Strahlung mit E a, E b und E c. Eingetragen sind die von MOSENFELDER et al. (2011) ermittelten Peakpositionen. Bei Angabe von zwei Werten, bezieht sich ersterer auf Kaalvallei und zweiterer auf Kimberley. Bei einem einzelnen Wert verfügen beide Vorkommen über dieselbe Peakposition (verändert nach: BELL et al. 2003)	203
Abbildung 4.80: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe AFR2 in der (001)-Ebene. a) Peaks bei 3.524 / 3.562 / 3.572 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.541 / 3.548,5 / 3.557,5 / 3.579,4 cm^{-1}	204
Abbildung 4.81: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe AFR2 in der (010)-Ebene. a) Peaks bei 3.524 / 3.562 / 3.572 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.541 / 3.548,5 / 3.557,5 / 3.579,4 cm^{-1}	204
Abbildung 4.82: FTIR-Spektren der Proben aus Madagaskar MG1 - MG5 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)	205
Abbildung 4.83: Säulendiagramme der Amplituden der Hauptpeaks bei 3.328, 3.356,5, 3.524 und 3.572 cm^{-1} (Amplituden als A/d-Werte in cm^{-1}) je Schwingungsrichtung des E-Vektors mit a) E a, b) E b und c) E c	207
Abbildung 4.84: FTIR-Spektrum eines Olivins aus Nosy Mitsio (Madagaskar), gemessen mit E a. Eingetragen sind die von MILLER et al. (1987) ermittelten Peakpositionen (der Pfeil verweist auf einen Peak bei 3.562 cm^{-1}) (verändert nach: MILLER et al. 1987)	207
Abbildung 4.85: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe MG2 in der (001)-Ebene. a) Peaks bei 3.524 / 3.562 / 3.572 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.328 / 3.356,5 / 3.483 / 3.541 / 3.548,5 / 3.579,4 cm^{-1} ..	208
Abbildung 4.86: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe MG2 in der (100)-Ebene. a) Peaks bei 3.524 / 3.562 / 3.572 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.328 / 3.356,5 / 3.483 / 3.541 / 3.548,5 / 3.579,4 cm^{-1} ..	208
Abbildung 4.87: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe MG2 in der (010)-Ebene. a) Peaks bei 3.524 / 3.562 / 3.572 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.328 / 3.356,5 / 3.483 / 3.541 / 3.548,5 / 3.579,4 cm^{-1} ..	209

Abbildung 4.88: Mit unpolarisierter Strahlung aufgezeichnetes FTIR-Spektrum der unorientierten Forsterit- Probe Fo2 aus Vietnam (Yên Bái) im a) NIR-MIR-Bereich und b) hochaufgelöst im OH- Absorptionsbereich (inkl. Peakpositionen).....	209
Abbildung 4.89: OH-Spektren natürlicher Forsterite aus a) Pamir, Tadschikistan (polarisierte FTIR-Spektren) (verändert nach: LIBOWITZKY & BERAN 1995) und b) Ji'an, Jilin-Provinz, NE-China (mit unpolarisiertem Licht aufgenommen) (verändert nach: WANG et al. 2020)	211
Abbildung 4.90: Unterschiedlicher Peak-Pleochroismus exemplarischer Peaks verschiedener Vorkommen, mit Peaks bei a) 3.523 bzw. 3.524 cm^{-1} , b) 3.572 cm^{-1} und c) 3.586,9 cm^{-1} (Säulenhöhe entspricht den Absorptionsintensitäten je Richtung).....	223
Abbildung 4.91: Unterschiedlicher Pleochroismus exemplarischer Peaks (in schwarz) zweier Vorkommen. a) <i>Pakistan-Olivin (Probe PKoA14):</i> 3.566 cm^{-1} -Peak mit $b > c > a$ und 3.572 cm^{-1} -Peak mit $b > a \gg c$, b) <i>Norwegen, Sunnmøre (Probe NOoA1):</i> 3.566 cm^{-1} -Peak mit $c \gg a > b$ und 3.572 cm^{-1} -Peak mit $a \gg c >$ b.	224
Abbildung 4.92: Atomare Abstände (in Å) der nicht-hydratisierten, ionenbesetzten Tetraeder und Oktaeder M1/M2 in natürlichem Olivin mit der Zusammensetzung $\text{Fo}_{90}\text{Fa}_{10}$. Die rot gekennzeichneten Daten beziehen sich auf die Abstände zwischen Zentrum und den spezifischen O-Atomen (Daten von BIRLE et al. 1968).	237
Abbildung 4.93: Grafische Darstellung vom a) [Ti]-Defekt (durch Ti^{4+} -Substitution in M1 werden zwei H^+ -Ionen in einem benachbarten Tetraeder parallel zur a-Achse substituiert) und b) [Mg]-Defekt (zwei H^+ -Ionen befinden sich entlang der gegenüberliegenden Kanten parallel zur c-Achse in M1) (das Koordinatensystem gilt für beide Abbildungen) (verändert nach: BALAN et al. 2011)	241
Abbildung 4.94: Grafische Darstellung von a) vier verschiedenen [Si]-Defekten (die vierfache negative relative Ladung einer T-Vakanz wird durch den Einbau von vier H^+ kompensiert) (verändert nach: BALAN et al. 2011) und vom b) [triv]-Defekt (M2 wird mit einem dreiwertigen Metallkation dotiert und für den Ladungsausgleich wird in einem benachbarten M1 ein H^+ eingebaut (Rot = O^{2-} -Ionen, Gelb = Mg^{2+} - Ionen, Blau = Si^{4+} -Ionen; Das Koordinatensystem gilt für beide Abbildungen) (verändert nach: BLANCHARD et al. 2017)	242
Abbildung 4.95: Lineare Regressionsanalyse der Gesamtabsorbanzen der OH-Spektren aller Proben bezogen auf die H_2O -Gehalte (AFR = Südafrika; MG = Madagaskar; DE = Deutschland (Eifel); AF = Afghanistan; NOoA1 = Norwegen (Sunnmøre); EG = Ägypten (St. John); PKoA = Pakistan)	249
Abbildung 4.96: Korrelationsdiagramm zwischen TiO_2 - und Wassergehalt ausgewählter Olivine dieser Arbeit	260
Abbildung 4.97: Korrelationsdiagramm zwischen Dichte und Fo-Gehalt der Olivin-Vorkommen inkl. Forsterit- Probe Fo2.....	261
Abbildung 4.98: Raman-Spektrum der Probe aus Pakistan PKoA6 (Messparameter: Vergrößerung: 50x, Messzeit: 50 s mit 2 Messdurchläufen). Im OH-Bereich erscheinen keine Banden.....	265
Abbildung 4.99: Raman-Spektren des OH-Bereichs der Probe aus Pakistan PKoA6, aufgenommen mit unterschiedlichen Messparametern: a) Vergrößerung: 50x, Messzeit: 100 Sekunden mit drei Messdurchläufen und b) Vergrößerung: 10x, Messzeit: 100 Sekunden mit zwei Messdurchläufen. In beiden Spektren erscheinen keine Banden.	265
Abbildung 4.100: UV-Vis-NIR-Spektren der Probe aus Pakistan PK1 (drei Spektren je Messgeometrie). a) Mit <i>cut off</i> und fehlerhaften b a-Spektren und b) ohne <i>cut off</i> und korrigierten b a-Spektren.....	268
Abbildung 4.101: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Probe aus Pakistan PK1	269
Abbildung 4.102: Peak-Fitting am Beispiel der Probe aus Pakistan PK1 mit Peaks bei 850 nm (P1), 1.035 nm (P2), 1.226 nm (P3) und 1.114 nm (P4). E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) Achse (E a-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von 1,90 cm^{-1} (P1), 11,20 cm^{-1} (P2) und 6,42 cm^{-1} (P3)), b) b-Achse (E b-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von 2,29 cm^{-1} (P1), 3,37 cm^{-1} (P2) und 2,72 cm^{-1} (P3)), und c) c-Achse (E c-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von 1,43 cm^{-1} (P1), 1,75 cm^{-1} (P2), 2,03	

cm ⁻¹ (P3) und 1,19 cm ⁻¹ (P4). In den Spektren außerdem eingetragen, sind die jeweiligen Absorptionsmaxima bei 1.050, 1.047 und 1.096 nm.....	270
Abbildung 4.103: Olivin-Spektrum (Fo ₉₀) im a) UV-Vis-NIR-Bereich und b) NIR-Bereich (Peak P1 (~860 nm); Peak P2 (~1.040 nm); Peak P3 (~1.210 nm); Peak P4 (~1.100 nm; abgelesen aus Spektrum)) (verändert nach: TARAN & KOCH-MÜLLER 2006)	271
Abbildung 4.104: Peakverhältnisse der Amplituden (A/d-Werte in cm ⁻¹) je Polarisationsrichtung (E a, E b und E c) der Proben USoA2, AFR4, AF3, PKoA3 und PK1. Verhältnisse zwischen a) Peak P2 und Peak P3, b) Peak P2 und Peak P1 und c) Peak P2 und Peak P4.	271
Abbildung 4.105: Kristallfeldzustände, Elektronenkonfigurationen und spinerlaubte Elektronenübergänge 1 – 7 der 3d-Orbitale von Fe ²⁺ (M1,M2). Das übergehende Elektron ist rot umrandet. Die in dieser Arbeit detektierten Peaks P1, P2, P3 und P4 sind ihren Elektronenübergängen zugeteilt. Die Energieseparation zwischen t _{2g} und e _g zeigt sich im Kristallfeldaufspaltungsparameter Δ ₀ (verändert nach: BURNS 1993).....	273
Abbildung 4.106: Temperaturversuche an Olivin (Fo ₉₀). Die NIR-Spektren, gemessen mit E a und E b geben eine Änderung der Banden infolge Temperaturerhöhung wieder (TARAN & KOCH-MÜLLER 2006).....	275
Abbildung 4.107: Orientiert aufgenommene Vis-Spektren der Pakistan-Probe PK1 (eingetragen sind die Bandenpositionen).....	277
Abbildung 4.108: Energieleveldiagramm mit unterschiedlichen Kristallfeldzuständen bezogen auf 3d ⁶ -Ionen wie Fe ²⁺ . Die Ordinate gibt die spektroskopischen Terme inkl. ihrer Energielevel wieder, während die Abszisse die Größe der Kristallfeldaufspaltung darlegt. Die Energiewerte der in dieser Arbeit detektierten Peaks bei 450, 470, 490, 525 und 640 nm wurden den spezifischen Elektronenübergängen zugeteilt (verändert nach: BURNS 1970).....	279

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bisher veröffentlichte Abhandlungen zum Thema OH-Konzentrationsberechnung von Olivin in chronologischer Reihenfolge	36
Tabelle 2: Zusammenstellung der Olivin-Gruppe inkl. chemischer Formeln (nach: STRUNZ & NICKEL 2001)	39
Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften von Forsterit und Fayalit. ¹ RAMDOHR & STRUNZ 1978; ² DEER et al. 1982b; ³ RÖSLER 1991; ⁴ OKRUSCH & MATTHES 2009; ⁵ MARKL 2015; ⁶ VINX 2015	42
Tabelle 4: Zell- und Kristallparameter von Forsterit und Fayalit. a, b, c = Kristallografische Richtungen der Kanten der Elementarzelle; KS = Kristallsystem; KZ = Koordinationszahl; KK = Kristallklasse (nach: STRUNZ & NICKEL 2001)	42
Tabelle 5: Olivin-Genese je Vorkommen (alle metasomatisch gebildeten Olivine entstanden durch Beteiligung hydrothermalen Fluides). ¹ GOSE et al. (2010); ² JAN & KHAN (1996); ³ BOUILHOL et al. (2012); ⁴ HARLOW & THU (2014); ⁵ KOVÁCS et al. (2008); ⁶ GOSE et al. (2008); ⁷ FARYAD (2002); ⁸ CHEN et al. (2003); ⁹ MILLER et al. (1987); ¹⁰ BRIZI et al. (2003); ¹¹ KENT & ROSSMAN (2002); ¹² MALSY & KLEMM (2010); ¹³ CHAUVIRÉ et al. (2015); ¹⁴ BROMFIELD & SHRIDE (1956); ¹⁵ KOIVULA (1981); ¹⁶ KUROSAWA et al. (1997); ¹⁷ MEDARIS et al. (2018); ¹⁸ BEYER et al. (2006); ¹⁹ GRIFFIN (1971); ²⁰ MEYER (2013); ²¹ SCHMINCKE (2014); ²² WITT-EICKSCHEN & KRAMM (1998); ²³ SCHMÄDICKE et al. (2013); ²⁴ FREUND & OBERHEUSER (1986); ²⁵ MOSENFELDER et al. (2006b); ²⁶ KURAT (1992); ²⁷ KURAT et al. (1993); ²⁸ ORLANDO et al. (2006); ²⁹ AOKI (1975); ³⁰ DE HOOG et al. (2010); ³¹ CUCCINIELLO et al. (2017); ³² SRIPOONJAN et al. (2019); ³³ THUYET et al. 2016; ³⁴ ARNDT et al. (2010)	50
Tabelle 6: Zusammenfassung der Olivin-Probenmaße aus der Literatur inkl. Vorkommen. ¹ MILLER et al. (1987); ² GOSE et al. (2008); ³ BAI & KOHLSTEDT (1993); ⁴ BERAN & PUTNIS (1983); ⁵ Mosenfelder et al. (2011); ⁶ KOVÁCS et al. (2008); ⁷ KOHLSTEDT et al. (1996); ⁸ FERRISS et al. (2018); ⁹ TOLLAN et al. (2018); ¹⁰ SCHMÄDICKE et al. (2013); ¹¹ FREUND & OBERHEUSER (1986)	60
Tabelle 7: Messeinstellungen der EMS-Analysen (TAP = Talliumacidphthalat, PET = Pentaerythrit, LIF = Lithiumfluorid)	69
Tabelle 8: Relative Messabweichungen in % aufgrund inakkuratere Probenorientierung	92
Tabelle 9: Zusammenstellung der integralen molaren (dekadischen) Absorptionskoeffizienten ϵ_i aus der Literatur für die Berechnung von Wassergehalten in Olivin in Abhängigkeit von der Probenherkunft bzw. Substitutionsmechanismus [Ti], [triv], [Si] oder [Mg] (inkl. Fo-Gehalt, Wasseranalysemethoden, Hauptabsorptionsbereiche und Hauptpeaks). *konvergierter ϵ_i -Wert aus den von KOVÁCS et al. (2010) bestimmten Faktoren; hyd., synth. = hydratisiert, synthetisch; k. A. = keine Angabe, pp = pp-scattering. ¹ BELL et al. (2003); ² BELL et al. (2004); ³ KOCH-MÜLLER et al. (2006); ⁴ GOSE et al. (2008); ⁵ THOMAS et al. (2009); ⁶ KOVÁCS et al. (2010); ⁷ WITHERS et al. (2012)	106
Tabelle 10: Kationenanzahl (apfu) auf Basis von vier Sauerstoff-Atomen umgerechnet in Formeleinheiten (Gehalte der Hauptelemente (Si, Mg, Fe) stammen aus der EMS-Analyse und die der Spurenelemente aus der LA-ICP-MS-Analyse) (wissenschaftliche Notation: E = 10 ^x)	131
Tabelle 11: Fortsetzung: Kationenanzahl (apfu) auf Basis von vier Sauerstoff-Atomen umgerechnet in Formeleinheiten (Gehalte der Hauptelemente (Si, Mg, Fe) stammen aus der EMS-Analyse und die der Spurenelemente aus der LA-ICP-MS-Analyse) (wissenschaftliche Notation: E = 10 ^x)	131
Tabelle 12: Fortsetzung: Kationenanzahl (apfu) auf Basis von vier Sauerstoff-Atomen umgerechnet in Formeleinheiten (Gehalte der Hauptelemente (Si, Mg, Fe) stammen aus der EMS-Analyse und die der Spurenelemente aus der LA-ICP-MS-Analyse) (wissenschaftliche Notation: E = 10 ^x)	132
Tabelle 13: Fortsetzung: Kationenanzahl (apfu) auf Basis von vier Sauerstoff-Atomen umgerechnet in Formeleinheiten (Gehalte der Hauptelemente (Si, Mg, Fe) stammen aus der EMS-Analyse und die der Spurenelemente aus der LA-ICP-MS-Analyse) (wissenschaftliche Notation: E = 10 ^x)	132
Tabelle 14: Forsterit-Gehalte (Fo _x) in % aller Proben, ermittelt mit der EMS inkl. Literaturdaten in % (ebenfalls via EMS). ¹ JAN & KHAN (1993); ² GOSE et al. (2008); ³ BOUILHOL et al. (2012); ⁴ FARYAD (2002); ⁵ HARLOW & THU (2014); ⁶ CHEN et al. (2003); ⁷ ZHANG et al. (2019A); ⁸ KENT & ROSSMAN (2002); ⁹ THUYET et al. (2016); ¹⁰ HUONG	

et al. (2012); ¹¹TOLLAN et al. (2018); ¹²MACKWELL et al. (1985); ¹³FOSTER et al. (2013); ¹⁴AUBAUD et al. (2007); ¹⁵KUROSAWA et al. (1997) (Fo-Gehalte wurden anhand der EMS-Ergebnisse berechnet); ¹⁶MEDARIS et al. (2018); ¹⁷BEYER et al. (2006); ¹⁸MEDARIS (1984); ¹⁹GRIFFIN (1971); ²⁰WITT-EICKSCHEN & KRAMM (1998); ²¹SCHMÄDICKE et al. (2013); ²²KURAT et al. (1993); ²³LEMAIRE et al. (2004); ²⁴MOSENFELDER et al. (2006b); ²⁵BELETE et al. (2002); ²⁶ALEMAYEHU et al. (2016); ²⁷ORLANDO et al. (2006); ²⁸AOKI (1975); ²⁹DE HOOG et al. (2010); ³⁰BELL et al. (2003); ³¹CUCCINIELLO et al. (2017); ³²CHAUVIRÉ et al. (2015); ³³GAETANI et al. (2014); ³⁴SRIPOONJAN et al. (2019)135

Tabelle 15: Raman-Peakpositionen (in cm ⁻¹) der Olivin-Probe PKoA6 (Pakistan) und Forsterit-Probe Fo2 (Nordvietnam, Yên Bái) im Literaturvergleich (unterteilt in Wellenzahlbereiche 1 – 3). T = Translation; R = Rotation; ν ₁ , ν ₃ = Valenzschwingungen; ν ₂ , ν ₄ = Deformationsschwingungen; A _g = Symmetrische Schwingung; B _g = Antisymmetrische Schwingung. ¹ CHOPELAS (1991); ² KOLESOV & GEIGER (2004)138	138
Tabelle 16: Fo-Gehalte in % ermittelt via EMS (Fo _x ^{EMS}), ermittelt via Raman-Analyse mit der Formel von KUEBLER et al. (2006) (Fo _x ²) und ermittelt via Raman-Analyse mit der verbesserten Formel von KUEBLER et al. (2006) (Fo _x ²)142	142
Tabelle 17: Zusammenfassung der OH-Peakparameter der Pakistan-Olivine im Literaturvergleich mit weiteren Pakistan-Proben (die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet). ¹ GOSE et al. (2008); ² GOSE et al. (2010); ³ KOVÁCS et al. (2008)148	148
Tabelle 18: Zusammenfassung der Peakparameter nicht-intrinsischer separater wasserhaltiger Einschlüsse (NSI) verschiedener Olivin-Vorkommen. ¹ MILLER et al. (1987) (Norwegen); ² MATSYUK & LANGER (2004) (Sibirien); ³ KOCH-MÜLLER et al. (2006) (NE-Russland); ⁴ KITAMURA et al. (1987) (Buell Park, USA); ⁵ GOSE et al. (2010) (Pakistan); ⁶ KHISINA et al. (2001) (Udachnaya, Sibirien); ⁷ KHISINA et al. (2001) (Obnazennaya, Sibirien)148	148
Tabelle 19: Zusammenfassung der Peakparameter der PKS1-Probe inkl. Peak-Pleochroismus (die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet)157	157
Tabelle 20: Zusammenfassung der Peakparameter aller Proben aus Afghanistan (AF1, AF2, AF3, AF4 und AF5) inkl. Peak-Pleochroismus (die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet)159	159
Tabelle 21: Zusammenfassung der Peakparameter aller Proben aus Myanmar (MMR1, MMR2, MMR3, MMR4 und MMR5) inkl. Peak-Pleochroismus (die jeweiligen Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet)164	164
Tabelle 22: Zusammenfassung der Peakparameter aller Proben aus Vietnam (VN1 und VN3) inkl. Peak-Pleochroismus (die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet)174	174
Tabelle 23: Zusammenfassung der Peakparameter aller San Carlos-Proben (USoA1, USoA3, USoA4 und USoA6) inkl. Peak-Pleochroismus und Literaturvergleich. ¹ MOSENFELDER et al. (2011); ² FERRISS et al. (2018); ³ CLINE et al. (2018); ⁴ BERRY et al. (2005); ⁵ BAI & KOHLSTEDT (1993); ⁶ KOVÁCS et al. (2008)176	176
Tabelle 24: Zusammenfassung der Peakparameter aller Proben aus Norwegen (Lom) (NO1, NO2, NO4 und NO6) inkl. Peak-Pleochroismus die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet)180	180
Tabelle 25: Zusammenfassung der Peakparameter von der Norwegen-Probe (Sunnmøre) NOoA1 inkl. Peak-Pleochroismus und Literaturvergleich (die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet). ¹ MOSENFELDER et al. (2006b); ² GOSE et al. (2008); ³ Miller et al. (1987)184	184
Tabelle 26: Zusammenfassung der Peakparameter aller Proben aus Deutschland (Eifel) (DE2, DE4 und DE5) inkl. Peak-Pleochroismus und Literaturvergleich (die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet). ¹ SCHMÄDICKE et al. (2013) (Olivin vom Dreiser Weiher)189	189
Tabelle 27: Zusammenfassung der Peakparameter aller Proben aus Ägypten (St. John) (EG1, EG2, EG3, EG6 und EG7) inkl. Peak-Pleochroismus und Literaturvergleich (die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet). ¹ FEUND & OBERHEUSER (1983); ² MOSENFELDER et al. (2011); ³ BERAN & PUTNIS (1983); ⁴ MOSENFELDER et al. (2006b); ⁵ THOMAS et al. (2009)194	194
Tabelle 28: Zusammenfassung der Peakparameter aller Proben aus Äthiopien (ET1, ET2, ET3, ET4 und ET5) inkl. Peak-Pleochroismus (die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet)199	199

Tabelle 29: Zusammenfassung der Peakparameter von der Südafrika-Probe (AFR2) inkl. Peak-Pleochroismus und Literaturvergleich (die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet). ¹ MOSENFELDER et al. (2011).....	202
Tabelle 30: Zusammenfassung der Peakparameter aller Proben aus Madagaskar (MG1, MG2, MG3, MG4 und MG5) inkl. Peak-Pleochroismus (die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet)	206
Tabelle 31: Zusammenfassung der Peakparameter der Forsterit-Probe Fo2 im Literaturvergleich und Vergleich mit den Olivin-Proben dieser Arbeit. Die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet. *LIBOWITZKY & BERAN (1995).....	210
Tabelle 32: Zusammenfassung aller in dieser Arbeit detektierten OH-Peaks im Literaturvergleich. ¹ MILLER et al. (1987); ² LIBOWITZKY & BERAN (1995); ³ LEMAIRE et al. (2004); ⁴ SMYTH et al. (2006); ⁵ MOSENFELDER et al. (2006a); ⁶ KOCH-MÜLLER et al. (2006); ⁷ GOSE et al. (2010); ⁸ BERAN & PUTNIS (1983); ⁹ FREUND & OBERHEUSER (1986); ¹⁰ BAI & KOHLSTEDT (1993); ¹¹ YOUNG et al. (1993); ¹² MATSYUK & LANGER (2004); ¹³ GOSE et al. (2008); ¹⁴ MATVEEV & STACHEL (2007); ¹⁵ FERRISS et al. (2018); ¹⁶ KOHLSTEDT et al. (1996); ¹⁷ KITAMURA et al. (1987); ¹⁸ MOSENFELDER et al. (2006b); ¹⁹ KHISINA et al. (2001); ²⁰ KUROSAWA et al. (1997); ²¹ SCHMÄDICKE et al. (2013); ²² WALKER et al. (2007); ²³ AUBAUD et al. (2007); ²⁴ KOVÁCS et al. (2008); ²⁵ MOSENFELDER et al. (2011); ²⁶ BERRY et al. (2005); ²⁷ CLINE et al. (2018); ²⁸ JOLLANDS et al. (2016)	214
Tabelle 33: Fortsetzung: Zusammenfassung aller in dieser Arbeit detektierten OH-Peaks im Literaturvergleich. ¹ MILLER et al. (1987); ² LIBOWITZKY & BERAN (1995); ³ LEMAIRE et al. (2004); ⁴ SMYTH et al. (2006); ⁵ MOSENFELDER et al. (2006a); ⁶ KOCH-MÜLLER et al. (2006); ⁷ GOSE et al. (2010); ⁸ BERAN & PUTNIS (1983); ⁹ FREUND & OBERHEUSER (1986); ¹⁰ BAI & KOHLSTEDT (1993); ¹¹ YOUNG et al. (1993); ¹² MATSYUK & LANGER (2004); ¹³ GOSE et al. (2008); ¹⁴ MATVEEV & STACHEL (2007); ¹⁵ FERRISS et al. (2018); ¹⁶ KOHLSTEDT et al. (1996); ¹⁷ KITAMURA et al. (1987); ¹⁸ MOSENFELDER et al. (2006b); ¹⁹ KHISINA et al. (2001); ²⁰ KUROSAWA et al. (1997); ²¹ SCHMÄDICKE et al. (2013); ²² WALKER et al. (2007); ²³ AUBAUD et al. (2007); ²⁴ KOVÁCS et al. (2008); ²⁵ MOSENFELDER et al. (2011); ²⁶ BERRY et al. (2005); ²⁷ CLINE et al. (2018); ²⁸ JOLLANDS et al. (2016).....	215
Tabelle 34: Peak-Pleochroismus aller analysierten Olivin-Vorkommen inklusive Genesetyp (<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> = Polarisationsrichtung entlang der Kristallachsen <i>a</i> , <i>b</i> und <i>c</i>). Gruppeneinteilung gemäß KOVÁCS et al. (2010) in Gruppe 1, 2 und 3.....	220
Tabelle 35: Peak-Pleochroismus diverser Olivin-Vorkommen inklusive Genesetyp aus der Literatur (<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> = Polarisationsrichtung entlang der Kristallachsen <i>a</i> , <i>b</i> und <i>c</i>). Einfachheitshalber sind die in dieser Arbeit detektieren Peakpositionen angegeben. ¹ GOSE et al. (2010); ² SCHMÄDICKE et al. (2013); ³ BERAN & PUTNIS (1983); ⁴ MILLER et al. (1987); ⁵ LIBOWITZKY & BERAN (1995); ⁶ MATSYUK & LANGER (2004); ⁷ LEMAIRE et al. (2004); ⁸ KOCH-MÜLLER et al. (2006); ⁹ KHISINA et al. (2001).	221
Tabelle 36: Hydratisierte und nicht-hydratisierte Defekte in Olivin, ihre zugehörigen OH-Bereiche sowie Banden (die mit „/“ getrennten Werte entsprechen derselben Bande). Me = Metallkationen. ¹ LEMAIRE et al. (2004); ² BERRY et al. (2005); ³ WALKER et al. (2007); ⁴ FERRISS et al. (2018); ⁵ BERRY et al. (2007b); ⁶ KOVÁCS et al. (2010); ⁷ BERRY et al. (2007a); ⁸ FERRISS et al. (2018); ⁹ MATVEEV & STACHEL (2007); ¹⁰ BALAN et al. (2011); ¹¹ BLANCHARD et al. (2017)	230
Tabelle 37: [Si]- und [triv]-Banden (cm ⁻¹) in Gegenüberstellung mit den Banden dieser Arbeit (die mit „/“ getrennten Werte entsprechen derselben Bande). Die [triv]-Defekte wurden den Vorkommen dieser Arbeit zugeteilt (DE = Deutschland (Eifel), MG = Madagaskar, NOoA1 = Norwegen (Sunnmøre), ET = Äthiopien). ¹ LEMAIRE et al. (2004); ² BERRY et al. (2005); ³ WALKER et al. (2007); ⁴ FERRISS et al. (2018); ⁵ BERRY et al. (2007a); ⁶ KOVÁCS et al. (2010); ⁷ BERRY et al. (2007b); ⁸ FERRISS et al. (2018); ⁹ MATVEEV & STACHEL (2007); ¹⁰ BALAN et al. (2011); ¹¹ BLANCHARD et al. (2017) (¹¹ *(4H) ^x _{Si} ; ¹¹ **{(4H) ^x _{Si} (Fe ²⁺) ^x _{M1} })	230
Tabelle 38: Unterteilung von [Si] nach MATVEEV & STACHEL (2007) in Abhängigkeit vom Druck	232
Tabelle 39: Atomare Abstände (in Å) der nicht-hydratisierten, ionenbesetzten Tetraeder und Oktaeder M1/M2 in natürlichem Olivin (Fo ₉₀ Fa ₁₀) sowie Fayalit (Fa ₉₂ Fo ₄ Te ₄). *Kante zwischen zwei Oktaedern; †Kante zwischen Oktaeder und Tetraeder; (2) = existiert zweimal im Polyeder (Daten von BIRLE et al. 1968).	238
Tabelle 40: Zuordnung exemplarischer OH-Banden zu möglichen OH-Dipolorientierungen anhand Literaturangaben. Die Dipolausrichtungen liegen parallel zu den in Klammern aufgeführten	

Hauptabsorptionsrichtungen (HWB = Halbwertsbreite). ¹LIBOWITZKY & BERAN (1995) (natürl. Forsterit); ²LEMAIRE et al. (2004) (hyd., synth. Forsterit); ³SMYTH et al. (2006) (hyd., synth. Olivin); ⁴GOSE et al. (2010) (Pakistan-Olivin); ⁵LIU et al. (2019) (hyd., synth. Forsterit)239

Tabelle 41: Für die Wassergehaltsberechnung verwendete ϵ_i -Werte inkl. gemeinsame Hauptpeaks (auch wenn keine gemeinsamen Hauptpeaks vorlagen, sahen sich die OH-Profile ähnlich). Intervalle = I 1, I 2 und I 3. ϵ_i -Werte spezifischer Vorkommen: ϵ_1^1 : Kaalvallei (Südafrika), ϵ_1^2 : Kimberley (Südafrika), ϵ_1^3 : Black Rock Summit (USA) (BELL et al. 2003); ϵ_2 : Monastery (Südafrika) (BELL et al. (2004); ϵ_3 : Udachnaya (Russland) (KOCH-MÜLLER et al. (2006); ϵ_4 : Nigeria (Afrika) (GOSE et al. 2008); ϵ_5 : Ägypten (St. John) (THOMAS et al. 2009); ϵ_6 : Hyd., synth. Forsterit Fo₁₀₀ (THOMAS et al. 2009); ϵ_7 : Udachnaya (Russland) (THOMAS et al. 2009); ϵ_8 [Si], ϵ_8 [Mg], ϵ_8 [triv], ϵ_8 [Ti]: [Si]-, [Mg]-, [triv]-, [Ti]-Substitutionsmechanismen (KOVÁCS et al. 2010); ϵ_9 : Hyd., synth. Forsterit Fo₉₀ (WITHERS et al. 2012)245

Tabelle 42: Mittels FTIR-Spektrometrie ermittelte H₂O-Konzentrationen (c(H₂O)) der Olivine bezüglich spezifischer ϵ_i -Werte. Bei mehreren c(H₂O)-Werten wurde der Mittelwert inkl. Standardabweichung berechnet.247

Tabelle 43: Mittels FTIR-Spektrometrie ermittelte H₂O-Konzentrationen (c(H₂O)) der Olivine, unterteilt in verschiedene OH-Bereiche (Intervalle I 1, I 2 und I 3) mit spezifischen ϵ_i -Werten. Bei mehreren c(H₂O)-Werten wurde der Mittelwert inkl. Standardabweichung berechnet.....248

Tabelle 44: H₂O-Gehalte (wt ppm) von Olivinen vergleichbarer Vorkommen aus der Literatur inkl. der verwendeten Messmethode (pp-scattering = Proton-Proton-Streuung, SIMS = Sekundärionen-Massenspektrometrie, NRA = Nuklear-Reaktionsanalyse) bzw. Rechenmethode mittels totaler integraler Absorbanz der drei polarisierten Spektren. k. A. = keine Angabe. ¹MILLER et al. (1987); ²KUROSAWA et al. (1997); ³KENT & ROSSMAN (2002); ⁴BELL et al. (2003); ⁵BELL et al. (2004); ⁶GOSE et al. (2008); ⁷THOMAS et al. (2009); ⁸KOVÁCS et al. (2010); ⁹MOSENFELDER et al. (2011); ¹⁰SCHMÄDICKE et al. (2013); ¹¹FERRISS et al. (2018); ¹²AUBAUD et al. (2007)251

Tabelle 45: Messparameter der Raman-Analysen im Literaturvergleich. *gemessen via Laserleistungshandmessgerät (LaserCheck der Firma Coherent, Inc.; Santa Clara, Kalifornien, USA); k. A. = keine Angabe264

Tabelle 46: Zusammenstellung der NIR-Peakpositionen von verschiedenen Olivinen im Literaturvergleich. ¹BURNS (1970); ²BURNS (1993); ³ULLRICH et al. (2002); ⁴TARAN & KOCH-MÜLLER (2006); ⁵NICHOLIS et al. (2006).....276

Tabelle 47: Banden im Vis-Bereich von Olivin im Literaturvergleich. ¹BURNS 1970; ²ULLRICH et al. 2002; ³STEINBACH 2016.....277

Anhangsverzeichnis

A 1: Geographie und Geologie der Proben-Vorkommen	303
A 2: Zusammenstellung der in dieser Arbeit verwendeten Olivin-Proben unterteilt in die verschiedenen Probenpakete (in Klammer: Ursprüngliche Probenanzahl des Probenpakets) inkl. Kristallgestalt, Einschlussbeschreibung und Zulieferer. ¹ Mineralogische Sammlung der Johannes Gutenberg-Universität Mainz; ² Edelsteinschleiferer F. A. Becker, Idar-Oberstein; ³ Rohsteinhandlung G. Bohrer, Idar-Oberstein; ⁴ Edelsteinschleiferei P. Lind, Idar-Oberstein; ⁵ Edelsteinhandel H. Schleife, Idar-Oberstein; ⁶ Edelsteinmarkt Luc Yen, Yên Bái-Provinz, Vietnam; ⁷ AG Petrologie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz; ⁸ Mineralienmesse Nieder-Olm	304
A 3: Proben aus Pakistan (je Probe 2 Abbildungen): a1,2) PKoA1 (Anwachsung an (010)), b1,2) PKoA2, c1,2) PKoA3, d1,2) PKoA4, e1,2) PKoA5 (Anwachsung an (010)), f1,2) PKoA6, g1,2) PKoA7, h1,2) PKoA8, i1,2) PKoA9, j1,2) PKoA10, k1,2) PKoA11, l1,2) PKoA12, m1,2) PKoA13 und n1,2) PKoA14	305
A 4: Proben aus Pakistan (je 2 Abbildungen): a1,2) PKoA15 (Anwachsung an (111)), b1,2) PKoA16 (Anwachsung an (010)) und c1,2) PK1 (Anwachsung an (010))	306
A 5: Kristalltracht der idiomorphen Olivin-Proben (ausgebildete Kristallflächen sind mit einem „x“ gekennzeichnet). PK = Pakistan; USSC = USA / San Carlos	306
A 6: Habitus, Eigenfarbe sowie Trichroismus (inkl. Achsenfarben) der unbehandelten Proben aus Pakistan (<i>a</i> , <i>b</i> und <i>c</i> repräsentieren die kristallografischen Richtungen [100], [010] und [001])	306
A 7: Eigenfarben, Trichroismus sowie Achsenfarben der unbehandelten Olivin-Proben (<i>a</i> , <i>b</i> und <i>c</i> repräsentieren die kristallografischen Richtungen [100], [010] und [001])	307
A 8: Proben aus Pakistan präpariert. a) PK1, b) PKoA1, c) PKoA2, d) PKoA3, e) PKoA4, f) PKoA5, g) PKoA6, h) PKoA7, i) PKoA8, j) PKoA9, k) PKoA10, l) PKoA11, m) PKoA12, n) PKoA13, o) PKoA14, p) PKoA15 und q) PKoA16 (Ausrichtung der kristallografischen <i>a</i> -Achse = senkrecht und <i>b</i> -Achse = waagrecht)	308
A 9: Pakistan (Swat)-Probe PKS1. a) natur und b) präpariert (präparierte Probe: Ausrichtung der kristallografischen <i>a</i> -Achse = senkrecht und <i>b</i> -Achse = waagrecht)	309
A 10: Probe aus Afghanistan (AF). a) Probe AF1 natur, b) Probe AF1 präpariert, c) Probe AF2 natur, d) Probe AF2 präpariert, e) Probe AF3 natur, f) Probe AF3 präpariert, g) Probe AF4 natur, h) Probe AF4 präpariert, i) Probe AF5 natur und j) Probe AF5 präpariert (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen <i>a</i> -Achse = senkrecht und <i>b</i> -Achse = waagrecht)	309
A 11: Proben aus Myanmar (MMR). a) Probe MMR1 natur, b) Probe MMR1 präpariert, c) Probe MMR2 natur, d) Probe MMR2 präpariert, e) 28 MMR-Proben natur (inkl. MMR3, MMR4 und MMR5), f) Probe MMR3 präpariert, g) Probe MMR4 präpariert und h) Probe MMR5 präpariert (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen <i>a</i> -Achse = senkrecht und <i>b</i> -Achse = waagrecht)	310
A 12: Proben aus China (CN). a) Probe CNB1 natur, b) Probe CNB1 präpariert, c) Probe CNB2 natur, d) Probe CNB2 präpariert, e) Probe CNB4 natur, f) Probe CNB4 präpariert, g) Probe CNB5 natur, h) Probe CNB5 präpariert, i) Probe CNB6 natur, j) Probe CNB6 präpariert, k) Probe CNJ1 natur, l) Probe CNJ1 präpariert, m) Probe CNJ2 natur, n) Probe CNJ2 präpariert, o) 7 facettierte CNZ-Proben (inkl. CNZ1, CNZ2 und CNZ3), p) Probe CNZ1 präpariert, q) Probe CNZ2 präpariert, r) Probe CNZ3 präpariert, s) Probe CNZ4 natur, t) Probe CNZ4 präpariert, u) Probe CNZ5 natur und v) Probe CNZ5 war nicht-orientierbar (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen <i>a</i> -Achse = senkrecht und <i>b</i> -Achse = waagrecht)	311
A 13: Proben aus Vietnam (VN). a) Probe VN1 natur, b) Probe VN1 präpariert, c) Probe VN2 natur, d) Probe VN2 war nicht-orientierbar, e) Probe VN3 natur, f) Probe VN3 präpariert, g) Probe VN4 natur und h) Probe VN4 präpariert (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen <i>a</i> -Achse = senkrecht und <i>b</i> -Achse = waagrecht)	312
A 14: Proben aus Nordamerika (USA). a) Probe US2 natur, b) Probe US2 präpariert, c) Probe US3 natur, d) Probe US3 war nicht-orientierbar, e) Probe USoA1 natur, f) Probe USoA1 präpariert, g) Probe USoA2	

natur, h) Probe USoA2 präpariert, i) Probe USoA3 natur, j) Probe USoA3 präpariert, k) Probe USoA4 natur, l) Probe USoA4 präpariert, m) Probe USoA6 natur und n) Probe USoA6 präpariert (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht).....	312
A 15: Proben aus Norwegen (NO). a) Probe NO1 natur, b) Probe NO1 präpariert, c) Probe NO2 natur, d) Probe NO2 präpariert, e) Probe NO4 natur, f) Probe NO4 präpariert, g) Probe NO5 natur, h) Probe NO5 war nicht-orientierbar, i) Probe NO6 natur, j) Probe NO6 präpariert, k) 6 Proben aus Sunnmore (inkl. Probe NOoA1) und l) Probe NOoA1 präpariert (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht).....	313
A 16: Proben aus Deutschland (DE). a) Probe DE1 natur, b) Probe DE1 war nicht-orientierbar, c) Probe DE2 natur, d) Probe DE2 präpariert, e) Probe DE3 natur, f) Probe DE3 war nicht-orientierbar, g) Probe DE4 natur, h) Probe DE4 präpariert, i) Probe DE5 natur und j) Probe DE5 präpariert (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht).....	313
A 17: Proben aus Ägypten (EG). a) Probe EG1 natur, b) Probe EG1 präpariert, c) Probe EG2 natur, d) Probe EG2 präpariert, e) Probe EG3 natur, f) Probe EG3 präpariert, g) Probe EG6 natur, h) Probe EG6 präpariert, i) Probe EG7 natur und j) Probe EG7 präpariert (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht).....	314
A 18: Proben aus Ägypten (ET). a) 40 ET-Proben natur (inkl. ET1, ET2, ET3, ET4, ET5), b) Probe ET1 präpariert, c) Probe ET2 präpariert, d) Probe ET3 präpariert, e) Probe ET4 präpariert und f) Probe ET5 präpariert (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht).....	314
A 19: Proben aus Afrika (AFR). a) Probe AFR1 natur, b) Probe AFR1 war nicht-orientierbar, c) Probe AFR2 natur, d) Probe AFR2 präpariert, e) Probe AFR3 natur, f) Probe AFR3 nicht-orientierbar, g) Probe AFR4 natur, h) Probe AFR4 präpariert, i) Probe AFR5 natur und j) Probe AFR5 präpariert (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht).....	315
A 20: Proben aus Madagaskar (MG). a) ca. 150 MG-Proben natur (inkl. MG1, MG2, MG3, MG4, MG5), b) Probe MG1 präpariert, c) Probe MG2 präpariert, d) Probe MG3 präpariert, e) Probe MG4 präpariert und f) Probe MG5 präpariert (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht).....	315
A 21: USA-Probe aus San Carlos USSC1. a) natur und b) präpariert (präparierte Probe: Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht).....	316
A 22: Probe aus Afghanistan AF4 (unorientiert) für unpolarisierte Messung in Plättchenform.....	316
A 23: Forsterit-Probe Fo2 (Vietnam). a) Muttergestein bestehend aus dolomitischen Marmor mit rotem Spinell, b) Forsterit-Probe und c) präparierte Probe (unorientiert) in Plättchenform.....	316
A 24: Qualitätskontrolle der EMS-Analyse (Messung 1 und 2). Elementgehalte bezogen auf deren Oxidverbindungen im Mittel (\bar{x}) in wt %, Standardabweichungen (σ) in wt %, relative Standardabweichungen s_r in % (bdl = below detection limit; n. g. = nicht gemessen).....	317
A 25: Qualitätskontrolle der LA-ICP-MS-Analyse (Messung 1). Elementgehalte bezogen auf spezifische Isotope mit Mittelwerten (\bar{x}) in $\mu\text{g/g}$, Standardabweichungen (σ) in $\mu\text{g/g}$, relative Standardabweichungen (s_r) in %, Literaturwerten (L) in $\mu\text{g/g}$ und deren Abweichung (A) zum Mittelwert in % (SC = San Carlos-Olivin; ALE = Ålesund-Olivin). ¹ GeoReM, *Mittelwert, ² Max-Planck-Institut für Chemie Mainz (unpubliziert). 317	317
A 26: Qualitätskontrolle der LA-ICP-MS-Analyse (Messung 2). Elementgehalte bezogen auf spezifische Isotope mit Mittelwerten (\bar{x}) in $\mu\text{g/g}$, Standardabweichungen (σ) in $\mu\text{g/g}$, relative Standardabweichungen (s_r) in %, Literaturwerten (L) in $\mu\text{g/g}$ und deren Abweichung (A) zum Mittelwert in % (SC = San Carlos-Olivin). ¹ GeoReM, *Mittelwert, *Maximalwert.....	318
A 27: Ergebnisse der EMS-Analyse. Gemittelte Elementkonzentrationen in wt % je Probe inkl. σ = Standardabweichung (n) in wt % (wurden nur in einem Messpunkt Konzentration erfasst, konnte kein σ ermittelt werden); bdl: below detection limit; kursiv: Korrektur von Ausreißern; n. g. = nicht gemessen); ¹ Messung 1; ² Messung 2.....	319

A 28: Fortsetzung: Ergebnisse der EMS-Analyse. Gemittelte Elementkonzentrationen in wt % je Probe inkl. σ = Standardabweichung (n) in wt % (wurden nur in einem Messpunkt Konzentration erfasst, konnte kein σ ermittelt werden); bdl: below detection limit; kursiv: Korrektur von Ausreißern; n. g. = nicht gemessen); ¹ Messung 1; ² Messung 2	320
A 29: Fortsetzung: Ergebnisse der EMS-Analyse. Gemittelte Elementkonzentrationen in wt % je Probe inkl. σ = Standardabweichung (n) in wt % (wurden nur in einem Messpunkt Konzentration erfasst, konnte kein σ ermittelt werden); bdl: below detection limit; kursiv: Korrektur von Ausreißern; n. g. = nicht gemessen); ¹ Messung 1; ² Messung 2	321
A 30: Fortsetzung: Ergebnisse der EMS-Analyse. Gemittelte Elementkonzentrationen in wt % je Probe inkl. σ = Standardabweichung (n) in wt % (wurden nur in einem Messpunkt Konzentration erfasst, konnte kein σ ermittelt werden); bdl: below detection limit; kursiv: Korrektur von Ausreißern; n. g. = nicht gemessen); ¹ Messung 1; ² Messung 2	322
A 31: Fortsetzung: Ergebnisse der EMS-Analyse. Gemittelte Elementkonzentrationen in wt % je Probe inkl. σ = Standardabweichung (n) in wt % (wurden nur in einem Messpunkt Konzentration erfasst, konnte kein σ ermittelt werden); bdl: below detection limit; kursiv: Korrektur von Ausreißern; n. g. = nicht gemessen); ¹ Messung 1; ² Messung 2	323
A 32: Gemittelte Ergebnisse der EMS-Analyse. (Oxidverbindungen in wt %). σ = Standardabweichung (n) in wt %; bdl = below detection limit; n. g. = nicht gemessen; * Messung 1. Länderkürzel gemäß Ländercode ISO 3166-1: PKoA = Pakistan; AF = Afghanistan; MMR = Myanmar; CNB = China/Baishan; CNJ = China/Jiaohe; CNZ = China/Zhangjiakou; VN = Südvietnam/Zentrales Hochland; US = USA/Arizona; USoA = USA/Arizona/San Carlos; USSC = USA/Arizona/San Carlos; NO = Norwegen/Lom; NOoA = Norwegen/Sunnmøre; DE = Deutschland/Eifel; EG = Ägypten/St. John; ET = Äthiopien; AFR = Südafrika; MG = Madagaskar; Fo2 = Forsterit (Nordvietnam/Yên Bái).....	324
A 33: LA-ICP-MS-Ergebnisse. Gemittelte Elementkonzentrationen in wt % je Probe (σ = Standardabweichung (n) in wt %; bdl: below detection limit; n. g. = nicht gemessen; kursiv: Korrektur von Ausreißern).....	325
A 34: Fortsetzung: LA-ICP-MS-Ergebnisse. Gemittelte Elementkonzentrationen in wt % je Probe (σ = Standardabweichung (n) in wt %; bdl: below detection limit; n. g. = nicht gemessen; kursiv: Korrektur von Ausreißern)	326
A 35: Fortsetzung: LA-ICP-MS-Ergebnisse. Gemittelte Elementkonzentrationen in wt % je Probe (σ = Standardabweichung (n) in wt %; bdl: below detection limit; n. g. = nicht gemessen; kursiv: Korrektur von Ausreißern)	327
A 36: Fortsetzung: LA-ICP-MS-Ergebnisse. Gemittelte Elementkonzentrationen in wt % je Probe (σ = Standardabweichung (n) in wt %; bdl: below detection limit; n. g. = nicht gemessen; kursiv: Korrektur von Ausreißern)	328
A 37: Fortsetzung: LA-ICP-MS-Ergebnisse. Gemittelte Elementkonzentrationen in wt % je Probe (σ = Standardabweichung (n) in wt %; bdl: below detection limit; n. g. = nicht gemessen; kursiv = Korrektur von Ausreißern)	329
A 38: Gemittelte Ergebnisse der LA-ICP-MS-Analyse. (Oxidverbindungen in wt %). σ = Standardabweichung (n) in wt %; bdl = below detection limit; n. g. = nicht gemessen; E = 10 ^x (wissenschaftliche Notation). Länderkürzel gemäß Ländercode ISO 3166-1: PKoA = Pakistan; AF = Afghanistan; MMR = Myanmar; CNB = China/Baishan; CNJ = China/Jiaohe; CNZ = China/Zhangjiakou; VN = Südvietnam/Zentrales Hochland; US = USA/Arizona; USoA = USA/Arizona/San Carlos; USSC = USA/Arizona/San Carlos; NO = Norwegen/Lom; NOoA = Norwegen/Sunnmøre; DE = Deutschland/Eifel; EG = Ägypten/St. John; ET = Äthiopien; AFR = Südafrika; MG = Madagaskar; Fo2 = Forsterit (Nordvietnam/Yên Bái).....	330
A 39: Literaturvergleich Haupt- und Spurenelementgehalt in Olivin (Oxidverbindungen in wt %). ¹ GOSE et al. (2010); ² BOUILHOL et al. (2012) (5 Proben); ³ CHEN et al. (2003) (2 Proben) (KM = Kolorimetrie; AAS = Atomspektroskopie); ⁴ ZHANG et al. (2019a) (10 Proben); ⁵ KENT & ROSSMAN (2002); ⁶ KUROSAWA et al. (1997) (2 Proben); ⁷ AUBAUD et al. (2007); ⁸ DE HOOG et al. (2010) (San Carlos: Hauptelemente bestimmt an 1 Probe, Spurenelemente bestimmt an 4 Proben; Kimberley: 3 Proben; Kaalvallei: 3 Proben);	

⁹MEDARIS (1984); ¹⁰GRIFFIN (1971); ¹¹SCHMÄDICKE et al. (2013) (8 Proben); ¹²MOSENFELDER et al. (2006b); ¹³ORLANDO et al. (2006) (2 Proben) (XRF = Röntgenstrahlfluoreszenz; AAS = Atomspektroskopie; Ti = Titration); ¹⁴BELL et al. (2003); ¹⁵SRIPOONJAN et al. (2019) (26 Proben); ¹⁶THUYET et al. (2016) (9 Proben); ¹⁷Jan & Khan (1996) (7 Proben); ¹⁸STOCKTON & MANSON (1983) (Myanmar: 4 Proben; San Carlos: 3 Proben; St. John: 2 Proben) (* = in Form von Oxidverbindungen umgerechnet; - = nicht gemessen) ..331

A 40: Fortsetzung: Literaturvergleich Haupt- und Spurenelementgehalt in Olivin (Oxidverbindungen in wt %). ¹ GOSE et al. (2010); ² BOUILHOL et al. (2012) (5 Proben); ³ CHEN et al. (2003) (2 Proben) (KM = Kolorimetrie; AAS = Atomspektroskopie); ⁴ ZHANG et al. (2019a) (10 Proben); ⁵ KENT & ROSSMAN (2002); ⁶ KUROSAWA et al. (1997) (2 Proben); ⁷ AUBAUD et al. (2007); ⁸ DE HOOG et al. (2010) (San Carlos: Hauptelemente bestimmt an 1 Probe, Spurenelemente bestimmt an 4 Proben; Kimberley: 3 Proben; Kaalvallei: 3 Proben); ⁹ MEDARIS (1984); ¹⁰ GRIFFIN (1971); ¹¹ SCHMÄDICKE et al. (2013) (8 Proben); ¹² MOSENFELDER et al. (2006b); ¹³ ORLANDO et al. (2006) (2 Proben) (XRF = Röntgenstrahlfluoreszenz; AAS = Atomspektroskopie; Ti = Titration); ¹⁴ BELL et al. (2003); ¹⁵ SRIPOONJAN et al. (2019) (26 Proben); ¹⁶ THUYET et al. (2016) (9 Proben); ¹⁷ Jan & Khan (1996) (7 Proben); ¹⁸ STOCKTON & MANSON (1983) (Myanmar: 4 Proben; San Carlos: 3 Proben; St. John: 2 Proben) (* = in Form von Oxidverbindungen umgerechnet; - = nicht gemessen)	332
A 41: Raman-Spektren der Proben aus Pakistan PK1, PKoA1, PKoA2, PKoA3, PKoA4 und PKoA5 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)	333
A 42: Raman-Spektren der Proben aus Pakistan PKoA6, PKoA7, PKoA8, PKoA9, PKoA10 und PKoA11 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)	334
A 43: Raman-Spektren der Proben aus Pakistan PKoA12, PKoA13, PKoA14, PKoA15, PKoA16 und PKS1 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)	335
A 44: Raman-Spektren der Probe aus Afghanistan AF1, AF2, AF3, AF4 und AF5 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)	336
A 45: Raman-Spektren der Proben aus Myanmar MMR1, MMR2, MMR3, MMR4 und MMR5 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)	337
A 46: Raman-Spektren der Proben aus China (Baishan) CNB1, CNB2, CNB4, CNB5 und CNB6 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)	338
A 47: Raman-Spektren der Proben aus China (Jiaohe) CNJ1 und CNJ2 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks).....	339
A 48: Raman-Spektren der Proben aus China (Zhangjiakou) CNZ1, CNZ2, CNZ3 und CNZ4 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)	339
A 49: Raman-Spektren der Proben aus Vietnam VN1 und VN3 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks).....	340
A 50: Raman-Spektren der USA-Proben US2, USoA1, USoA2, USoA3, USoA4 und USoA6 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)	341
A 51: Raman-Spektrum der USA-Proben USSC1 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)..	342
A 52: Raman-Spektren der Proben aus Norwegen NOoA1, NO1, NO2, NO4 und NO6 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)	343
A 53: Raman-Spektren der Proben aus Deutschland (Eifel) DE2, DE4 und DE5 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)	344
A 54: Raman-Spektren der Proben aus Ägypten (St. John) EG1, EG2, EG3, EG6 und EG7 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)	345
A 55: Raman-Spektren der Proben aus Ägypten ET1, ET2, ET3, ET4 und ET5 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)	346
A 56: Raman-Spektren der Südproben aus Afrika AFR2, AFR4 und AFR5 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks).....	347

A 57: Raman-Spektren der USA-Proben MG1, MG2, MG3, MG4 und MG5 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)	348
A 58: Hauptpeak-Positionen in cm^{-1} aller in dieser Arbeit untersuchten Proben (HP1 = Hauptpeak 1; HP2 = Hauptpeak 2) und die mittels der Formel von KUEBLER et al. (2006) berechneten Forsterit-Gehalte in % ($F_{o,x}$).....	349
A 59: Probenmaße der UV-Vis-NIR-Messungen bzgl. Messgeometrien (die Bezeichnung <i>a</i> -, <i>b</i> - und <i>c</i> -Achse entsprechen den kristallographischen Richtungen [100], [010] und [001])	350
A 60: UV-Vis-NIR-Spektrum der Probe AF3. a) Messungen je Ebene und b) gemittelte Messungen je Polarisationsrichtung.....	351
A 61: UV-Vis-NIR-Spektrum der Probe AFR4. a) Messungen je Ebene und b) gemittelte Messungen je Polarisationsrichtung.....	351
A 62: UV-Vis-NIR-Spektrum der Probe PKoA3. a) Messungen je Ebene und b) gemittelte Messungen je Polarisationsrichtung.....	351
A 63: UV-Vis-NIR-Spektrum der Probe USoA2. a) Messungen je Ebene und b) gemittelte Messungen je Polarisationsrichtung.....	352
A 64: Fitting-Prozedur des NIR-Spektrums der Probe AF3 mit Peaks bei 850 nm (P1), 1.035 nm (P2), 1.226 nm (P3) und 1.114 nm (P4). E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse (Epa-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $2,36 \text{ cm}^{-1}$ (P1), $13,56 \text{ cm}^{-1}$ (P2) und $9,02 \text{ cm}^{-1}$ (P3)), b) b-Achse (Epb-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $3,00 \text{ cm}^{-1}$ (P1), $4,78 \text{ cm}^{-1}$ (P2) und $4,12 \text{ cm}^{-1}$ (P3)), und c) c-Achse (Epc-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $1,70 \text{ cm}^{-1}$ (P1), $2,80 \text{ cm}^{-1}$ (P2), $3,16 \text{ cm}^{-1}$ (P3) und $1,59 \text{ cm}^{-1}$ (P4)).....	352
A 65: Fitting-Prozedur des NIR-Spektrums der Probe AFR4 mit Peaks bei 850 nm (P1), 1.035 nm (P2), 1.226 nm (P3) und 1.114 nm (P4). E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse (Epa-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $3,25 \text{ cm}^{-1}$ (P1), $17,0 \text{ cm}^{-1}$ (P2) und $10,9 \text{ cm}^{-1}$ (P3)), b) b-Achse (Epb-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $4,37 \text{ cm}^{-1}$ (P1), $5,89 \text{ cm}^{-1}$ (P2) und $5,04 \text{ cm}^{-1}$ (P3)), und c) c-Achse (Epc-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $2,96 \text{ cm}^{-1}$ (P1), $3,64 \text{ cm}^{-1}$ (P2), $4,15 \text{ cm}^{-1}$ (P3) und $2,13 \text{ cm}^{-1}$ (P4)).....	353
A 66: Fitting-Prozedur des NIR-Spektrums der Probe PKoA3 mit Peaks bei 850 nm (P1), 1.035 nm (P2), 1.226 nm (P3) und 1.114 nm (P4). E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse (Epa-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $2,36 \text{ cm}^{-1}$ (P1), $13,64 \text{ cm}^{-1}$ (P2) und $8,15 \text{ cm}^{-1}$ (P3)), b) b-Achse (Epb-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $2,86 \text{ cm}^{-1}$ (P1), $4,32 \text{ cm}^{-1}$ (P2) und $3,63 \text{ cm}^{-1}$ (P3)), und c) c-Achse (Epc-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $1,66 \text{ cm}^{-1}$ (P1), $2,29 \text{ cm}^{-1}$ (P2), $2,43 \text{ cm}^{-1}$ (P3) und $1,49 \text{ cm}^{-1}$ (P4)).....	353
A 67: Fitting-Prozedur des NIR-Spektrums der Probe USoA2 mit Peaks bei 850 nm (P1), 1.035 nm (P2), 1.226 nm (P3) und 1.114 nm (P4). E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse (Epa-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $3,46 \text{ cm}^{-1}$ (P1), $17,31 \text{ cm}^{-1}$ (P2) und $10,81 \text{ cm}^{-1}$ (P3)), b) b-Achse (Epb-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $3,95 \text{ cm}^{-1}$ (P1), $5,60 \text{ cm}^{-1}$ (P2) und $4,84 \text{ cm}^{-1}$ (P3)), und c) c-Achse (Epc-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $2,54 \text{ cm}^{-1}$ (P1), $2,94 \text{ cm}^{-1}$ (P2), $3,73 \text{ cm}^{-1}$ (P3) und $2,29 \text{ cm}^{-1}$ (P4)).....	354
A 68: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Proben aus Pakistan a) PKoA1, b) PKoA2, c) PKoA3, d) PKoA4, e) PKoA5 und f) PKoA6.....	355
A 69: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Proben aus Pakistan a) PKoA7, b) PKoA8, c) PKoA9, d) PKoA10, e) PKoA11 und f) PKoA12.....	356
A 70: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Proben aus Pakistan a) PKoA13, b) PKoA14, c) PKoA15 und d) PKoA16.....	357
A 71: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Probe aus Afghanistan a) AF1 (nur c a), b) AF2 (nur b a), c) AF3, d) AF4 und e) AF5.....	358

A 72: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Proben aus Myanmar a) MMR1 (nur c a), b) MMR2 (nur c a), c) MMR3, d) MMR4 und e) MMR5	359
A 73: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der China-Proben (Baishan) a) CNB1 (nur b a), b) CNB2 (nur b a), c) CNB4 (nur c a), d) CNB5 (nur b a) und e) CNB6 (nur c a)	360
A 74: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der China-Proben (Jiaohe) a) CNJ1 (nur c a) und b) CNJ2 (nur c a)	361
A 75: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der China-Proben (Zhangjiakou) a) CNZ1, b) CNZ2 (nur c a), c) CNZ3 und d) CNZ4 (nur c a)	361
A 76: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Proben aus Vietnam a) VN1 und b) VN3	362
A 77: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der USA-Proben (San Carlos) a) US2 (nur c a), b) USoA1, c) USoA2, d) USoA3 (nur c a), e) USoA4 und f) USoA6 (nur c a)	363
A 78: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Proben aus Norwegen aus Sunnmøre: a) NOoA1 (nur c a) und aus Lom: b) NO1 (nur c a), c) NO2(nur c a), d) NO4 und e) NO6	364
A 79: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Proben aus Deutschland a) DE2 (nur b a), b) DE4 (nur c a) und c) DE5	365
A 80: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Proben aus Ägypten a) EG1, b) EG2, c) EG3 (nur c a), d) EG6 (nur b a) und e) EG7 (nur b a)	366
A 81: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Proben aus Ägypten a) ET1 (nur b a), b) ET2 (nur b a), c) ET3 (nur b a), d) ET4 (nur b a) und e) ET5 (nur c a)	367
A 82: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Südproben aus Afrika a) AFR2, b) AFR4 und c) AFR5	368
A 83: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Proben aus Madagaskar a) MG1, b) MG2 (nur c a), c) MG3 (nur c a), d) MG4 und e) MG5 (nur b a)	369
A 84: Probenmaße der FTIR-Messungen (die Bezeichnung a-, b- und c-Achse entsprechen den kristallographischen Richtungen [100], [010] und [001])	370
A 85: Zusammenstellung der Messgeometrien inkl. Scananzahl und Röntgenstrahlbeugungsmethoden. optisch = Ausrichtung der Kristallachsen bestimmt anhand Kristallmorphologie; Vierkreis = Vierkreis-Röntgenstrahldiffraktometer; Precession = Einkristallröntgenstrahl-Präzessionsgoniometer; n. o. = nicht orientierbar	371
A 86: FTIR-Spektren der Proben a) PK1, b) PKoA1, c) PKoA2, d) PKoA3, e) PKoA4 und f) PKoA5	372
A 87: FTIR-Spektren der Proben a) PKoA6, b) PKoA7, c) PKoA8, d) PKoA9, e) PKoA10 und f) PKoA11	373
A 88: FTIR-Spektren der Proben a) PKoA12, b) PKoA13, c) PKoA14, d) PKoA15 und e) PKoA16	374
A 89: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PK1. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse	375
A 90: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA1. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse	375
A 91: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA2. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse	376
A 92: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA3. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse	376
A 93: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA4. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse	377
A 94: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA6. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse	377
A 95: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA7. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse	378
A 96: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA8. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse	378

A 97: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA9. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	379
A 98: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA10. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	379
A 99: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA11. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	380
A 100: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA12. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	380
A 101: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA13. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	381
A 102: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA14. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	381
A 103: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA15. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	382
A 104: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA16. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	382
A 105: Peak-Pleochroismus der einzelnen Proben aus Pakistan (die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke hervorgehoben)	383
A 106: Hauptpeak-Verhältnisse aller Proben aus Pakistan in cm^{-1} (messrichtungsabhängig ist der höchste Peak auf 1 normiert).....	383
A 107: Gemittelte Hauptpeak-Verhältnisse der Proben aus Pakistan ($\bar{x}_{\text{Verh.}}$). $\bar{x}_{\text{Verh.}}$ ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben (s = Standardabweichung (n))	384
A 108: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKS1. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse	384
A 109: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe USSC1. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	384
A 110: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe AF1. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse	385
A 111: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe AF2. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse	385
A 112: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe AF3. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse	386
A 113: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe AF4. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse	386
A 114: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe AF5. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse	387
A 115: Hauptpeak-Verhältnisse aller Proben aus Afghanistan in cm^{-1} (messrichtungsabhängig ist der höchste Peak auf 1 normiert). $\bar{x}_{\text{Verh.}}$ ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben (s = Standardabweichung (n))	387
A 116: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe MMR1. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	388
A 117: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe MMR2. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	388
A 118: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe MMR3. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	389

A 119: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe MMR4. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	389
A 120: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe MMR5. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	390
A 121: Hauptpeak-Verhältnisse der Proben aus Myanmar MMR1 und MMR2 in cm^{-1} (messrichtungsabhängig ist der größte Peak wurde auf 1 normiert). $\bar{x}_{\text{Verh.}}$ ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben ($s = \text{Standardabweichung (n)}$).....	390
A 122: Hauptpeak-Verhältnisse der Proben aus Myanmar MMR3 – MMR5 in cm^{-1} (messrichtungsabhängig ist der größte Peak auf 1 normiert). $\bar{x}_{\text{Verh.}}$ ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben ($s = \text{Standardabweichung (n)}$).....	391
A 123: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Proben a) VN1 und b) VN3. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a-Achse.....	391
A 124: Hauptpeak-Verhältnisse der VN-Proben in cm^{-1} (messrichtungsabhängig ist der größte Peak auf 1 normiert). $\bar{x}_{\text{Verh.}}$ ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben ($s = \text{Standardabweichung (n)}$).....	391
A 125: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Proben a) USoA1 und b) USoA3. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a-Achse.....	392
A 126: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Proben a) USoA4 und b) USoA6. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a-Achse.....	392
A 127: Hauptpeak-Verhältnisse der USoA-Proben in cm^{-1} (messrichtungsabhängig ist der größte Peak auf 1 normiert). $\bar{x}_{\text{Verh.}}$ ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben ($s = \text{Standardabweichung (n)}$).....	392
A 128: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe NOoA1. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	393
A 129: Hauptpeak-Verhältnisse der NOoA1-Probe in cm^{-1} (messrichtungsabhängig ist der größte Peak auf 1 normiert).....	393
A 130: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe NO1. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	394
A 131: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe NO2. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	394
A 132: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe NO4. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	395
A 133: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe NO6. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	395
A 134: Hauptpeak-Verhältnisse der NO-Proben in cm^{-1} (messrichtungsabhängig ist der größte Peak auf 1 normiert). $\bar{x}_{\text{Verh.}}$ ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben ($s = \text{Standardabweichung (n)}$).....	396
A 135: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe DE2. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	396
A 136: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe DE4. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	397
A 137: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe DE5. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	397
A 138: Hauptpeak-Verhältnisse der DE-Proben in cm^{-1} (messrichtungsabhängig ist der größte Peak auf 1 normiert). $\bar{x}_{\text{Verh.}}$ ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben ($s = \text{Standardabweichung (n)}$).....	398

A 139: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe EG1. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	398
A 140: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe EG2. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	399
A 141: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe EG3. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	399
A 142: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe EG6. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	400
A 143: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe EG7. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	400
A 144: Hauptpeak-Verhältnisse der EG-Proben in cm^{-1} (messrichtungsabhängig ist der größte Peak auf 1 normiert). $\bar{x}_{\text{verh.}}$ ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben (s = Standardabweichung (n))	401
A 145: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Proben a) ET1, b) ET2 und c) ET4. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a-Achse.....	401
A 146: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe ET3. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse und b) c-Achse.....	401
A 147: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe ET5. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	402
A 148: Hauptpeak-Verhältnisse der ET-Proben in cm^{-1} (messrichtungsabhängig ist der größte Peak auf 1 normiert). $\bar{x}_{\text{verh.}}$ ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben (s = Standardabweichung (n))	402
A 149: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe AFR2. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse und b) c-Achse.....	402
A 150: Hauptpeak-Verhältnisse der AFR2-Probe in cm^{-1} (messrichtungsabhängig ist der größte Peak auf 1 normiert).....	403
A 151: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe MG1. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	403
A 152: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe MG2. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	404
A 153: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe MG3. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a-Achse	404
A 154: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe MG4. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse.....	404
A 155: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe MG5. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse und b) c-Achse.....	405
A 156: Hauptpeak-Verhältnisse der MG-Proben in cm^{-1} (messrichtungsabhängig ist der größte Peak auf 1 normiert). $\bar{x}_{\text{verh.}}$ ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben (s = Standardabweichung (n))	405
A 157: Spektren für Polardiagramm der Probe PK1 apb.....	406
A 158: Spektren für Polardiagramm der Probe PK1 bpc	407
A 159: Spektren für Polardiagramm der Probe PK1 cpa	408
A 160: Spektren für Polardiagramm der Probe AF5 apb.....	409
A 161: Spektren für Polardiagramm der Probe AF5 bpa.....	409
A 162: Spektren für Polardiagramm der Probe AF5 cpa	410
A 163: Spektren für Polardiagramm der Probe MMR1 apc	410

A 164: Spektren für Polardiagramm der Probe MMR1 bpa	411
A 165: Spektren für Polardiagramm der Probe MMR1 cpb	411
A 166: Spektren für Polardiagramm der Probe MMR4 apc.....	412
A 167: Spektren für Polardiagramm der Probe MMR4 bpa	412
A 168: Spektren für Polardiagramm der Probe MMR4 cpa.....	413
A 169: Spektren für Polardiagramm der Probe VN1 bpa	413
A 170: Spektren für Polardiagramm der Probe VN1 cpa.....	413
A 171: Spektren für Polardiagramm der Probe NO2 apb.....	414
A 172: Spektren für Polardiagramm der Probe NO2 bpc	414
A 173: Spektren für Polardiagramm der Probe NO2 cpa	415
A 174: Spektren für Polardiagramm der Probe NOoA1 apb	415
A 175: Spektren für Polardiagramm der Probe NOoA1 bpc.....	416
A 176: Spektren für Polardiagramm der Probe NOoA1 cpa.....	416
A 177: Spektren für Polardiagramm der Probe DE5 apb.....	417
A 178: Spektren für Polardiagramm der Probe DE5 bpa.....	417
A 179: Spektren für Polardiagramm der Probe DE5 cpb.....	418
A 180: Spektren für Polardiagramm der Probe EG7 apc.....	418
A 181: Spektren für Polardiagramm der Probe EG7 bpc.....	419
A 182: Spektren für Polardiagramm der Probe EG7cpa.....	419
A 183: Spektren für Polardiagramm der Probe ET3 apc.....	420
A 184: Spektren für Polardiagramm der Probe ET3 bpc	420
A 185: Spektren für Polardiagramm der Probe ET3 cpa.....	420
A 186: Spektren für Polardiagramm der Probe AFR2 bpc.....	421
A 187: Spektren für Polardiagramm der Probe AFR2 cpa	421
A 188: Spektren für Polardiagramm der ProbeMG2 apb	422
A 189: Spektren für Polardiagramm der Probe MG2 bpc	422
A 190: Spektren für Polardiagramm der Probe MG2 cpa.....	422
A 191: Peakparameter der Proben aus Pakistan PK1, PKoA1 – PKoA9	423
A 192: Peakparameter der Proben aus Pakistan PKoA10 – PKoA16 und PKS1	424
A 193: Peakparameter der Probe aus Afghanistan AF1 – AF5	425
A 194: Peakparameter der Proben aus Myanmar MMR1 – MMR5	426
A 195: Peakparameter der Proben aus Vietnam VN1 und VN3	426
A 196: Peakparameter der USA-Proben (San Carlos) USoA1, USoA3, USoA4 und USoA.....	426
A 197: Peakparameter der Proben aus Norwegen (Lom) NO1, NO2, NO4 und NO6.....	427
A 198: Peakparameter der Norwegen-Probe (Sunnmøre) NOoA1	428
A 199: Peakparameter der Proben aus Deutschland (Eifel) DE2, DE4 und DE5.....	429
A 200: Peakparameter der Proben aus Ägypten (St. John) EG1, EG2, EG3, EG6 und EG7	430
A 201: Peakparameter der Proben aus Ägypten ET1 – ET5	430
A 202: Peakparameter der Südafrika-Probe AFR2	431
A 203: Peakparameter der Proben aus Madagaskar MG1 – MG5	431
A 204: OH-Intervalle in cm^{-1} für die Wassergehaltsberechnung (NOoA1, DE, ET und MG verfügen über mehrere Intervalle).....	432

A 205: Totale integrale Absorbanzen im OH-Bereich (NOoA1, DE, ET und MG haben mehrere Intervalle (I1, I2 und I3)).....	432
A 206: Dichteberechnung (m_{normal} : Gewicht Probe (g); m_{Wasser} : Gewicht Probe in Wasser (g); T_{Wasser} : Wassertemperatur (°C) mit Dichte bei 17 °C = 0,999 g/cm ³ ; 20,5 °C = 0,998 g/cm ³ ; 22 °C = 0,998 g/cm ³ ; 24 °C = 0,997 g/cm ³ ; 24,8 °C = 0,997 g/cm ³	432
A207: Totale integrale Absorbanzen der [Ti]-Banden inkl. daraus hervorgegangene Wassergehalte	432

Abkürzungsverzeichnis

AF	Afghanistan (Abkürzung entsprechend Ländercode nach ISO 3166-1)
AFR	Afrika (Abkürzung entsprechend Ländercode nach ISO 3166-1)
apfu	<i>Atoms per formula unit</i> (Atome pro Formeleinheit)
CNB	China (Abkürzung entsprechend Ländercode nach ISO 3166-1), Baishan-Distrikt = B
CNJ	China (Abkürzung entsprechend Ländercode nach ISO 3166-1), Jiaohe-Präfektur = J
CNZ	China (Abkürzung entsprechend Ländercode nach ISO 3166-1), Zhangjiakou-Präfektur = Z
DE	Deutschland (Abkürzung entsprechend Ländercode nach ISO 3166-1)
Epa, Epb, Epc	E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt parallel zu den kristallografischen Richtungen [100], [010], [001] (abgekürzt mit a-, b- und c-Achse; p = parallel)
EMS	Elektronenstrahl-Mikrosonde
EG	Ägypten (Abkürzung entsprechend Ländercode nach ISO 3166-1)
ET	Äthiopien (Abkürzung entsprechend Ländercode nach ISO 3166-1)
Fa	Fayalit
Fo	Forsterit
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
LA-ICP-MS	Massenspektrometrie an induktiv gekoppeltes Plasma mit Laserablation (engl. Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry)
M	Oktaeder mit unterschiedlichen Geometrien(M1,M2)
[Mg]	Substitutionsmechanismus innerhalb eines Oktaeders
MG	Madagaskar (Abkürzung entsprechend Ländercode nach ISO 3166-1)
MMR	Myanmar (Abkürzung entsprechend Ländercode nach ISO 3166-1)
NAM	Nominell wasserfreies Mineral (engl. <i>Nominal Anhydrous Mineral</i>)
NIST	National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, USA,
NO	Norwegen (Abkürzung entsprechend Ländercode nach ISO 3166-1)
PK	Pakistan (Abkürzung entsprechend Ländercode nach ISO 3166-1)
PKS	Pakistan (Abkürzung entsprechend Ländercode nach ISO 3166-1), Swat-Distrikt
[Si]	Substitutionsmechanismus innerhalb eines Tetraeders
SIMS	<i>secondary ion mass spectrometry</i> (Sekundärionen-Massenspektrometrie)
T	Tetraeder
[Ti]	Substitutionsmechanismus von Ti ⁴⁺ innerhalb eines Oktaeders
[tri]; [triv]	Substitutionsmechanismus von dreiwertigen Ionen innerhalb eines Oktaeders
US	USA (Abkürzung entsprechend Ländercode nach ISO 3166-1)
USSC	USA (Abkürzung entsprechend Ländercode nach ISO 3166-1), San Carlos = SC
USGS	United States Geological Survey, Reston, Virginia, USA,
UV-Vis-NIR	Spektroskopie über den Ultraviolett-, sichtbaren und Nahinfrarot-Bereich (UV, Vis und NIR)
VN	Vietnam (Abkürzung entsprechend Ländercode nach ISO 3166-1)
XRD	Röntgenstrahlbeugung oder -diffraktion (engl. X-Ray Diffraction)

1 Einleitung

1.1 Motivation

Ohne Wasser wäre die Entstehung von Leben auf der Erde nicht möglich gewesen. So entwickelten sich vor etwa 3,8 Milliarden Jahren die ersten Bausteine des Lebens im damaligen Urozean. Durch diese herausragende Bedeutung für das Leben auf der Erde bildet Wasser einen natürlichen Rohstoff von unschätzbarem Wert. Heute ist unser blauer Planet mit mehr als 70 % von Wasser bedeckt. Jedoch beträgt der Anteil der Hydrosphäre an der Gesamtmasse der Erde nur ca. 0,025 %, sodass wasserhaltige Minerale den größten Teil des gesamten globalen Wassers ausmachen. Damit trägt die Untersuchung von Wasserstoff bis in die atomare Ebene innerhalb dieser Minerale unserem Verständnis des Wasserkreislaufmechanismus zwischen Hydrosphäre und dem Erdinneren bei und ist essenziell für die Bestimmung der Gesamtwassermenge der Erde. Infolgedessen kann die Bedeutung des Erdinneren als Wasserreservoir abgeschätzt und ein Einblick in die Entwicklung unseres Planeten gewonnen werden (SMYTH 2006).

In Verbindung mit Sauerstoff ist Wasserstoff in Form von molekularem Wasser oder als einfach negativ geladenes Hydroxyl-Ion (OH^-), auch *OH-Gruppe* genannt, in der Kristallstruktur stöchiometrisch Wasser-/OH-haltiger Minerale enthalten. In nominell wasserfreien Mineralen, kurz: *NAMs* (engl. *nominal anhydrous minerals*), ist hingegen kein stöchiometrisches Wasser bzw. OH enthalten. Zu diesen zählt Olivin, bei dem allerdings erhebliche Mengen Wasserstoff in Form von OH strukturell gebunden vorliegen. Dieses wird während der Kristallisation in einer wasserhaltigen Schmelze in Gitterdefekte (bei denen es sich v. a. um Leerstellen im Kristallgitter handelt) eingebaut, indem es an die Gitter-Sauerstoffe gebunden wird und damit als Ladungsausgleich dient (LIBOWITZKY & BERAN 2006). In der Literatur wird strukturelles OH vereinfacht als „Wasser“ bezeichnet und die OH-Konzentrationen in Form von H_2O berechnet (s. z. B. BELL & ROSSMAN 1992; WALKER et al. 2007). Typischerweise betragen die H_2O -Gehalte in Olivin weniger als 100 wt ppm (s. z. B. BELL et al. 2004), können jedoch auch Maximalwerte bis 400 wt ppm erreichen (BERAN & LIBOWITZKY 2006).

Olivin ist das vorherrschende Mineral der Gesteine im Oberen Erdmantel und besitzt daher (obwohl es ein NAM ist) eine herausragende Rolle als „Wasser“-tragender Mineralwirt im Oberen Mantel. Darüber hinaus ist es eines der Hauptminerale in primitiven Magmen, wobei die Wasserstoffkonzentration und -mobilität die flüchtigen Bestandteile in magmatischen und vulkanischen Systemen entscheidend einschränkt. Aufgrund seiner enormen Menge hat Olivin, genauer: die enthaltene Wasserstoffkonzentration, eine kontrollierende Funktion auf Mantelphysik und -chemie. Die Untersuchung von Wasserstoff erlaubt Aussagen über den Wassergehalt der ursprünglichen Schmelze, denn der Obere Mantel ist die hauptsächliche Quellregion vulkanischer Aktivität (LIBOWITZKY & BERAN 2004). Wasser beeinflusst geophysikalische Eigenschaften wie die Fortpflanzung seismischer Wellen (KARATO & JUNG 1998; CLINE et al. 2018), die elektrische Leitfähigkeit (HUANG et al. 2005; KARATO 1990), die chemische Diffusivität (WANG et al. 2004), die mechanische Festigkeit und die Mineraldeformation (MACKWELL et

al. 1985) sowie die Kinetik der Subsolidus-Phasenübergänge (WOOD 1995; KUBO et al. 1998). Ebenso werden geologische Prozesse kontrolliert, die sich auf die Mantelrheologie auswirken. Entsprechend wird die Mantelkonvektion und damit der Wärmetransport sowie die Abkühlung der Erde mitgesteuert, worauf die Plattentektonik mitbestimmt wird (KITAMURA et al. 1987; STEINBACH & YUEN 1995). Hinzukommend führt Wasser zur Veränderung von Schmelzeigenschaften wie Schmelztemperatur und -viskosität. Auch können Diffusionsprozesse (BELL & ROSSMAN 2003) und partielle Aufschmelzung (ASIMOW et al. 2004; HIRSCHMANN 2006) resultieren.

Ziel dieser Arbeit ist die Ermittlung von herkunftsspezifischen Unterscheidungsmerkmalen von verschiedenen Olivin-Vorkommen und -Genesetypen, mit Hauptaugenmerk auf ihre strukturellen OH-Gruppen. Weiterhin Bestandteil dieser Arbeit ist die Untersuchung der Einbaumechanismen von Wasserstoff in das Gitter. Dies dient (sofern möglich) der Bewertung der Rolle dieses NAMs als Wasserreservoir im Erdmantel und der Untersuchung von Schmelzeigenschaften in magmatischen und vulkanischen Systemen. Hierfür eignet sich v. a. die IR-Spektrometrie, da diese eine hohe Sensitivität für die Detektion selbst geringer OH-Konzentrationen aufweist. Dies gründet darin, dass ein OH-Dipol eine starke Polarität besitzt, sodass (neben der Analyse großer Schichtdicken) die Absorptionen sehr intensiv erscheinen. Heute setzt sich vor allem die *Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie (FTIR)* aufgrund zahlreicher Vorteile gegenüber dispersiven Spektroskopen durch, z. B. werden alle Frequenzen des IR-Spektrums gleichzeitig anstatt nacheinander gemessen, sodass das Spektrum zeitnah entsteht. Auch ist das Signal-Rausch-Verhältnis sowie die Nachweisgrenze besser (s. z. B. BORSORF & SCHOLZ 1989). Hauptuntersuchungsgegenstand sind die mittels FTIR-Spektrometrie erzeugten OH-Spektren einer Vielzahl natürlicher Olivine verschiedener Vorkommen. Damit schließt diese Studie an zahlreiche, bereits publizierte IR-spektrometrische Untersuchungen von OH in Olivinen an. Anton Beran war der Erste, der im Jahre 1969 die nominellen OH-Gruppen in Olivin mittels IR-Spektroskopie untersuchte, indem er Banden im OH-Absorptionsbereich von 3.100 und 3.750 cm^{-1} detektierte (BERAN 1969). Dennoch sind bis heute die OH-Spektren von Olivinen und damit die Mechanismen sowie kontrollierende Faktoren des Wasserstoffeinbaus in das Gitter nicht komplett verstanden (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; FREUND & OBERHEUSER 1986; MILLER et al. 1987; KITAMURA et al. 1987; KOHLSTEDT et al. 1996; MATVEEV et al. 2001; BELL et al. 2003; LEMAIRE et al. 2004; MATSYUK & LANGER 2004; LIBOWITZKY & BERAN 2006). Grund hierfür ist die große Menge und Diversität der OH-Banden, wobei jede Bande oder auch Banden-Gruppe auf einem bestimmten Einbaumechanismus beruht (MATSYUK & LANGER 2004). So soll diese Studie als Erweiterung zu diesem Forschungsgebiet beitragen, indem neue Erkenntnisse von bereits publizierten Vorkommen oder von bisher nicht untersuchten Vorkommen gewonnen werden.

Diese Arbeit liefert eine Grundlage für breite OH-Spektrenanalysen, indem alle Spektren detailliert charakterisiert werden. Hierfür sollen Banden, ihre Verhältnisse zueinander und Hauptabsorptionsrichtungen je polarisiertem Spektrum erfasst werden. Hinzukommend soll jede Probe durch Ermittlung ihrer Haupt- und Spurenelemente chemisch charakterisiert werden. Dies bietet die Möglichkeit Unterscheidungsmerkmale aufzufinden, um zwischen magmatischen und metamorphen Olivinen zu differenzieren sowie Rückschlüsse auf

die Bildungsbedingungen zu ziehen, denn das OH-Spektrum eines Olivins ist typhhaft für dessen Ursprung (MILLER et al. 1987). Dies unterscheidet Olivin von anderen mantelstammenden NAMs, da sich dieser durch seine Vielfalt an OH-Defekten hervorhebt, d. h. die OH-Spektren zeigen eine große Variabilität mit zahlreichen OH-Banden (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; MILLER et al. 1987; WALKER et al. 2007). Andere NAMs des Erdmantels zeigen hingegen „simple“ OH-Spektren mit wenigen OH-Banden, beruhend auf anderen Einbaumechanismen (siehe zum Vergleich Granat (BERAN & LIBOWITZKY 2006), Mantelpyroxene wie Dipsid, Augit, Omphacit und Orthopyroxen (SKOGBY 2006), Enstatit und Diopsid (INGRIN & SKOGBY 2000) oder Akzessorien wie Kyanit, Rutil, Coesit, Spinell und Zirkon (BERAN & LIBOWITZKY 2006). Granat, Klinopyroxen und Orthopyroxen sind die am meisten auf strukturellen Wasserstoff untersuchten NAMs, die ebenfalls in hohen Anteilen im Erdmantel vertreten sind (INGRIN & SKOGBY 2000). Vorkommensspezifische Unterschiede wurden jedoch bisher nur in Bezug auf Olivin ausgemacht.

Um Hinweise auf die Orientierung der OH-Dipole im orthorhombischen Olivengitter zu erhalten, müssen orientierte Proben-Würfel mit polarisierter Strahlung untersucht werden. Denn sind diese strukturell im Wirtsmaterial orientiert, kann die Menge der einfallenden Strahlung, die absorbiert wird, stark von der relativen Orientierung des OH-Dipols und der Richtung der linearen Polarisation der IR-Strahlung abhängen. Zudem kann Wasser in Form von Fluideinschlüssen oder nicht-orientierten wasserhaltigen Fremdmineraleinschlüssen aufgrund fehlender richtungsabhängiger Absorptionseigenschaften als solches erkannt sowie quantifiziert werden (s. z. B. BERAN et al. 1993, ROSSMAN 1988; LIBOWITZKY & BERAN 2004). So werden bereits veröffentlichte unpolarisierte Aufnahmen um polarisierte Messungen desselben Vorkommens vervollständigt bzw. bisher nicht untersuchte Vorkommen polarisiert gemessen. Mittels polarisierter Messungen kann die räumliche Orientierung der OH-Dipole in den Kristallen dargelegt und Modellvorstellungen über ihren strukturellen Einbau entwickelt werden. Für eine dreidimensionale Darstellung dienen Polarisationsdiagramme, die das polarisationsabhängige Absorptionsverhalten von OH-Banden darlegen. Dies gründet darauf, dass die Absorbanz am höchsten ist, wenn die OH-Bindungsachse parallel zu einer kristallographischen Achse (die ebenfalls parallel zur Schwingungsrichtung des E-Vektors der polarisierten Strahlung liegt) ausgerichtet ist (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; LIBOWITZKY & BERAN 1995). Damit dienen die Untersuchungen als Fortsetzung der Studien von BERAN & PUTNIS (1983) und LIBOWITZKY & BERAN (1995), die als einzige solche Graphen (jedoch nur von je einem Olivin-Vorkommen) erstellten. Zudem präparierten sie Proben in Plättchenform und konnten folglich die Diagramme in nur zwei Kristallebenen aufstellen. So sollen im Zuge dieser Studie für jedes Vorkommen drei Polarisationsdiagramme, eins je Kristallebene, gefertigt werden.

Wie bereits von MILLER et al. (1987) festgestellt, stellt das OH-Spektrum eines Olivins den *Fingerabdruck* für die Bedingungen während des Kristallwachstums dar und kann zur Bestimmung des Vorkommens verwendet werden (*OH-Signal*). Dieser Erkenntnis wurde bis heute keine Bedeutung beigemessen. Für die Edelsteinindustrie ist diese Beobachtung jedoch von hoher Wichtigkeit, da der Handelsruf eines Landes, in dem die Edelsteine abgebaut wurden, den wirtschaftlichen Wert eines Kristalls (neben der Qualität) beträchtlich

mitbestimmt. Hinzukommend steigt auch in der Schmuckbranche die Nachfrage nach Fairtrade-Produkten, denn Edelsteine sind v. a. Exportprodukte von Entwicklungsländern in Industrieländer. Dem Kunden soll aufgezeigt werden, woher die Rohstoffe stammen. Dabei dienen solche Edelstein-Herkunftsnachweise dazu, Informationen über die sozialen und ökologischen Bedingungen bei der Förderung sowie Verarbeitung zu erhalten und bekräftigen die Transparenz der Lieferkette (HÜTZ-ADAMS 2010). Herkunftsnachweise stellen außerdem sicher, dass trotz Handelsverbote keine Edelsteine über illegale Netzwerke oder korrupte Behörden den Weg an Regierungsstellen und Steuern vorbei ins Ausland finden. So waren zum Beispiel die Arbeitsbedingungen in den Minen Myanmars durch die dort herrschende Militärdiktatur im Jahre 2008 dermaßen gravierend, dass die USA den Edelsteinimport aus Myanmar (v. a. von Rubinen) verbot (mit ähnlichen Bestimmungen für die EU und Kanada) (HÜTZ-ADAMS 2010). So trägt diese Arbeit dazu bei, die Herkunft eines Olivins aus unbekannter Quelle zuverlässig zu ermitteln bzw. Herkunftsnachweise zu bestätigen oder ggf. anzuzweifeln.

1.2 Stand der Forschung

Wie im vorhergegangenen Kapitel bereits dargelegt, sind die stark variierenden OH-Spektren von Olivinen und infolgedessen die unterschiedlichen Wasserstoff-Einbaumechanismen in das Gitter nach wie vor nicht komplett identifiziert (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; FREUND & OBERHEUSER 1986; MILLER et al. 1987; KITAMURA et al. 1987; KOHLSTEDT et al. 1996; MATVEEV et al. 2001; BELL et al. 2003; LEMAIRE et al. 2004; MATSYUK & LANGER 2004; LIBOWITZKY & BERAN 2006). Studien, die die Untersuchung dieser Einbaumechanismen behandeln, legen dar, dass Wasserstoff eine Vielzahl unterschiedlicher Positionen im Gitter einnehmen kann. Dabei setzen sie sich in (auch in natürlichen Einkristallen vorkommende) Gitterdefekte. Bei diesen handelt es sich v. a. um Leerstellen innerhalb der beiden energetisch ungleichen MgO_6 -oktaedrischen Positionen (kurz: *M1* und *M2*) oder SiO_4 -tetraedrischen Positionen (kurz: *T*) (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; LEMAIRE et al. 2004; GOSE et al. 2010), denn die Olivin-Struktur kann als Konstrukt aus Tetraedern und Oktaedern betrachtet werden, die an den Ecken (den Sauerstoff-Atomen) miteinander verknüpft sind.

Jede Bande oder Banden-Gruppe gründet auf einem bestimmten Einbaumechanismus. Bis heute ist die bandenspezifische Defektzuordnung nicht komplett aufgelöst (BERRY et al. 2007b; FERRISS et al. 2018). Grund hierfür ist die Vielzahl und Diversität der OH-Banden, die alle innerhalb eines kleinen Wellenzahlbereichs (ca. 700 cm^{-1}) auftreten und damit einer hohen Zahl verschiedener Einbaumechanismen entsprechen (BERRY et al. 2007b). Die große Variabilität des OH-Bereichs von Olivin beruht auf einer Unmenge an kontrollierenden Faktoren, die Defektbildung und Wasserstoffeinbau während der Kristallisation beeinflussen. Dazu zählen z. B. Chemismus der Schmelze, Druck- und Temperaturbedingungen, SiO_2 -Aktivität, Wasserstoff- und Sauerstoff fugazität (MATVEEV et al. 2001; LEMAIRE et al. 2004; WITHERS et al. 2008). Darüber hinaus kann das primäre OH-Signal durch sekundäre Einflüsse wie z. B. Diffusion beim Magmenaufstieg, Schmelzinfiltration und Alteration verfälscht werden (MILLER et al. 1987). Die Identifikation dieser Einflüsse sowie die Reichweite ihrer

Auswirkungen sind kaum nachvollziehbar. So haben in der Vergangenheit verschiedene Autoren mittels Hochdruck-/Hochtemperaturverfahren versucht, die unterschiedlichen Einflüsse im Zuge der Kristallsynthese in wässriger Lösung zu rekonstruieren. Untersucht wurden vor allem die chemischen Umgebungsbedingungen und der Einfluss spezifischer Spurenelemente (s. z. B. BAI & KOHLSTEDT 1993; BERRY et al. 2005; BERRY et al. 2007b; DE HOOG et al. 2010), Druckbedingungen (s. z. B. MATVEEV & STACHEL 2007), SiO₂-Aktivität (s. z. B. MATVEEV et al. 2001; LEMAIRE et al. 2004) und Sauerstoffugazität (s. z. B. BAI & KOHLSTEDT 1993; WITHERS et al. 2008). Des Weiteren wurde versucht, die OH-Spektren verschiedener Olivine zu untergliedern, also Banden zu Gruppen zusammenzufassen und diese ähnlichen Einbaumechanismen zuzuordnen, um Rückschlüsse auf die geologischen/geochemischen Bildungsbedingungen ziehen zu können (BAI & KOHLSTEDT 1993; MATVEEV et al. 2001; MATVEEV & STACHEL 2007; LEMAIRE et al. 2004; MOSENFELDER et al. 2006a, KOCH-MÜLLER et al. 2006, KOVÁCS et al. 2010; FERRISS et al. 2018). Jedoch konnte bis heute nicht jede OH-Bande ihrem spezifischen Einbaumechanismus zugeordnet werden, wobei einer der Gründe die Vielzahl verschiedener Spurenelemente ist, die in Olivin substituiert werden können (BERRY et al. 2007b).

Obwohl bekannt ist, dass orientierungsabhängige Messungen mittels polarisierter Strahlung Auskunft über die Orientierung der OH-Dipole im Gitter geben, wurde dies in vorhergegangenen Untersuchungen vernachlässigt (FERRISS et al. 2018). Auch wurde in der Vergangenheit versäumt, mit unpolarisiertem Licht aufgenommene Spektren mit polarisierten Messungen derselben Herkunft zu vervollständigen. An dieser Stelle knüpft diese Arbeit an. Obwohl bereits auf die vorkommensspezifische OH-Signatur von Olivin verwiesen wurde (MILLER et al. 1987), existieren bis heute keine Daten- bzw. Spektrensammlungen verschiedener Vorkommen, in der OH-Spektren zusammengefasst und detailliert charakterisiert sind, um Unterscheidungsmerkmale aufzulisten. Hinzukommend wurde die Bedeutung von *Hauptbanden*, die höchsten Banden im OH-Spektrum, die zur charakteristischen Struktur des OH-Profiles beitragen, kaum registriert. Denn die Verhältnisse der Amplituden dieser Hauptbanden zeigen sich für ein bestimmtes Vorkommen spezifisch. So sind bis heute die Wasserstoff-Einbaumechanismen in Olivin Gegenstand zahlreicher Studien, sowohl von natürlichen (z. B. BERAN & PUTNIS 1983; MILLER et al. 1987; BELL & ROSSMAN 1992) als auch von synthetischen Olivinen (z. B. MACKWELL et al. 1985; BAI & KOHLSTEDT 1992; 1993; KOHLSTEDT et al. 1996).

Durch die Ermittlung der OH-Konzentration, kann die Bedeutung von Olivin für die Wasserlagerungskapazität im Oberen Mantel bewertet werden (MOSENFELDER et al. 2006b). Für die Bestimmung des OH-Gehalts anhand der OH-Bandenintensitäten wird gemäß dem Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetz der mineralspezifische Absorptionskoeffizient ϵ benötigt. Dieser wiederum wird durch ein anderes sensitives Analysegerät (z. B. Sekundärionen-Massenspektrometrie; SIMS) bestimmt (s. z. B. LIBOWITZKY & ROSSMAN 1997). Unterschiedliche Substitutionsmechanismen, die sich während der Kristallgenese bildeten und möglicherweise durch Metamorphose beeinflusst wurden, haben jedoch ihre eigenen Absorptionskoeffizienten (KOVÁCS et al. 2010) und machen eine einfache Berechnung nach Bouguer-Lambert-Beer schwierig bis unmöglich. Dies geht in der Literatur als kontroverses Thema hervor (z. B. BELL et al. 2003). So stehen bis heute Mineralog:inn:en,

Kristallograph:inn:en und Petrolog:inn:en vor der Herausforderung, eine geeignete Berechnung des OH-Gehalts mittels der Absorptionen im OH-Spektrum zu entwickeln, sodass weitere Untersuchungen zu diesem Thema erforderlich sind. Tabelle 1 bietet eine Zusammenfassung aller Studien zu dieser Thematik. Nach neuestem wissenschaftlichem Kenntnisstand empfehlen THOMAS et al. (2009), KOVÁCS et al. (2010) und WITHERS et al. (2012) solche Absorptionskoeffizienten für die OH-Konzentrationsbestimmung heranzuziehen, die von OH-Profilen stammen, die Ähnlichkeiten mit denen der Proben dieser Arbeit haben. Dies gründet darauf, dass dieselben Banden in unterschiedlichen Olivinen auf die gleichen Substitutionsmechanismen zurückzuführen sind und deshalb gleiche Absorptionskoeffizienten aufweisen. So ist das Anlegen von Tabellenwerken (digitale Datenbanken o. ä.) mit Absorptionskoeffizienten, ermittelt aus spezifischen OH-Signaturen, unter Angabe der Probenherkunft unerlässlich und wurde bisher nicht getätigt.

Tabelle 1: Bisher veröffentlichte Abhandlungen zum Thema OH-Konzentrationsberechnung von Olivin in chronologischer Reihenfolge

BELL et al. 2003	GOSE et al. 2008	MOSENFELDER et al. 2011
MOSENFELDER et al. 2006a	THOMAS et al. 2009	WITHERS et al. 2012
KOCH-MÜLLER et al. 2009	KOVÁCS et al. 2010	Shuai & Yang 2017
MATVEEV & STACHEL 2007	KOCH-MÜLLER & RHEDE 2010	

1.3 Gliederung der Arbeit

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung des Wasserstoffeinbaus in natürlichen Olivinen unterschiedlicher Vorkommen mittels polarisierter FTIR-Spektrometrie. In einem ersten Schritt erfolgt die Probenansprache, also die Einteilung der Proben nach Vorkommen, Kristallmaße/-gestalt, Eigenfarbe und Pleochroismus. Um Rückschlüsse auf die Genesebedingungen zu ziehen, erfolgt eine geologische Beschreibung der einzelnen Vorkommen sowie eine Einteilung der Proben in Genesetypen. Im Anschluss wird die Präparation orientierter Proben-Würfel sowie die physikalischen Grundlagen der hierfür verwendeten technischen Geräte erläutert. Mit dieser Arbeit wird eine Methode zur Herstellung orientierter Proben-Würfel vorgestellt und bewertet. Zu den Probeneigenschaften zählt auch die chemische Charakterisierung inklusive der Ermittlung des Forsterit-Gehalts sowie die Aufstellung der Mineralformel. Die chemischen Analysen erfolgten an allen Proben mittels der sich komplementierenden Analysegeräte, eine Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS) und einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma und Laserablation (LA-ICP-MS). Die Ergebnisse wurden interpretiert, indem ein Zusammenhang zwischen Spurenelementen, Wasserstoffeinbau sowie petrogenetische Zuordnung diskutiert wurde.

Die FTIR-Spektrenanalysen der insgesamt 75 Proben bilden den Hauptumfang dieser Arbeit. Interpretiert wurde der OH-Absorptionsbereich von $3.100 - 3.750 \text{ cm}^{-1}$ (s. z. B. BELL et al. 2003). Hierfür müssen die Spektren in einzelne Peaks separiert werden, um Parameter wie Peakpositionen, -amplituden, -halbwidthsbreiten und -flächen zu erhalten. Diese Prozedur wird als *Peak-Fitting* bezeichnet und erfolgte mittels der Spektrenbearbeitungssoftware *MagicPlotPro* (Fa. Magicplot Systems, LLC, St. Petersburg, Russland). Die OH-

Peaks wurden mit Literaturdaten abgeglichen, die Peakparameter tabellarisch angelegt und sowohl Vergleiche innerhalb eines Vorkommens als auch zwischen verschiedenen Vorkommen gezogen. Diese Daten wurden in Hinblick auf die geologischen Bildungsbedingungen interpretiert. Hinzukommend konnten für jede Probe Hauptpeaks (Peaks, die durch ihre herausragenden Höhen zum charakteristischen Aussehen eines Spektrums führen) ausgemacht werden. Je Spektrum wurden die Verhältnisse der Amplituden der Hauptpeaks berechnet, die vorkommensspezifisch sind.

Um Hinweise auf die Orientierung der OH-Dipole im orthorhombischen Olivengitter zu erhalten, wurde jeder Proben-Würfel mit polarisiertem Licht untersucht. Aufgrund der Kristallsymmetrie von Olivin müssen drei polarisierte FTIR-Spektren je Probe für jede Richtung aufgezeichnet werden: Eines bei einer Ausrichtung des elektrischen Feldvektors E der polarisierten Strahlung parallel zur kristallographischen a -, eines zur b - und eines zur c -Achse. Für dreidimensionale Modellvorstellungen über die Lage der OH-Dipole im Gitter bilden Polarisationsdiagramme grafisch das richtungsabhängige Absorptionsverhalten der Peaks (genauer: ihrer Amplituden) innerhalb einer Kristallebene ab. Diese wurden anhand einer ausreichenden Menge polarisierter Spektren mittels *Microsoft Excel* für jedes Olivin-Vorkommen erzeugt. Durch Hinzuziehen von Literaturdaten konnten die Banden oder Bandengruppen anhand ihrer Polarisationsabhängigkeiten den Orientierungen der OH-Dipole im Gitter und damit den spezifischen Einbaumechanismen zugeordnet werden.

Das folgende Kapitel behandelt die Ermittlung der OH-Konzentrationen der Proben. Hierfür eignet sich das nach BERAN et al. (1993) umgewandelte Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz. Da der Absorptionskoeffizient strukturabhängig ist, muss die Mineraldichte miteinbezogen werden. Diese wurde auf Grundlage des archimedischen Prinzips durch hydrostatische Wägung für alle Proben bestimmt. Durch Literaturrecherche wurden alle für Olivin existierende Absorptionskoeffizienten zusammengetragen sowie die spezifischen OH-Signaturen eingehend charakterisiert (v. a. Hauptabsorptionsbereiche und Hauptpeak-Positionen).

Für eine vollständige schwingungsspektrometrische Beschreibung des OH-Bereichs wurden abschließend Analysen mit einem Raman-Spektroskop, das nach anderen physikalischen Phänomenen als das FTIR-Spektroskop verfährt, durchgeführt, denn für die Erfassung aller OH-Molekülschwingungen sind beide Methoden notwendig (BORSORF & SCHOLZ 1989). OH gilt jedoch als ein schwacher Raman-Streuer, sodass die OH-Banden nicht intensiv sind. Das Verfahren eignet sich deshalb weniger für die geringen OH-Konzentrationen in Olivin (GEIGER 2004; WEIS et al. 2018).

2 Theoretischer Hintergrund: Das nominell wasserfreie Mineral Olivin

2.1 Einführung

Das Mineral Olivin ist wahrscheinlich schon seit der Antike bekannt. Der Name stammt von G. A. Werner (1790) und bezieht sich auf die olivgrüne Farbe (SCHRÖCKE & WEINER 1981). Die Edelsteinvariante mit seiner klaren kräftig grünen Farbe heißt Peridot (griech. *Peridóna* = in Fülle geben; bezogen auf seinen Flächenreichtum) oder auch Chrysolith (griech. *Chrysos* = Gold; *lithos* = Stein; „Goldstein“) (BRAUNS & CHUDOBA 1964). Olivin zählt zu den Silikaten, die ein gemeinsames Strukturprinzip besitzen: Ihr Grundbaustein ist der SiO_4 -Tetraeder, d. h. ein kleines Si^{4+} -Kation ist tetraedrisch von vier großen O^{2-} -Anionen umgeben. So ergibt sich ein vierfach negativ geladener Anion-Komplex (s. z. B. OKRUSCH & MATTHES 2009). Um die negative Ladung auszugleichen, werden zusätzliche Kationen wie Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} und Ni^{2+} in die Kristallstruktur unter Kationenersatz eingebaut (RÖSLER 1991). In der Gliederung der Silikate zählen Olivine zu den Inselsilikaten (griech. *Nesosilikate* oder engl. *Orthosilikate*) (s. z. B. BRAUNS & CHUDOBA 1964). In diesen werden die Gitter-Sauerstoffe benachbarter SiO_4 -Tetraeder durch Kationen (und nicht über Si-O-Si-Bindungen) aneinandergebunden, sodass die Tetraeder inselförmig voneinander isoliert sind (s. z. B. MARKL 2015). Inselsilikate zeichnen sich durch ein geringes Si:O-Verhältnis, eine dichte Kugelpackung und eine hohe Dichte aus (WENK & BULAKH 2004).

Olivin als Mischkristall ist isomorph, d. h. es bilden sich Minerale mit gleicher Kristallstruktur unter wechselnden Zusammensetzungen durch Ionensubstitution. Die neutrale Gesamtladung bleibt erhalten, indem entweder Ionen gleicher Ladung substituiert oder bei Ionen mit anderer Ladung zusätzliche Ladungsträger eingebaut werden. Die Menge der substituierten Kationen ergibt sich aus deren relativer Häufigkeit in der ursprünglichen Gesteinsschmelze, aus der der Olivin kristallisierte (s. z. B. GROTZINGER & JORDAN 2016). Der Begriff *Olivin* bezieht sich auf alle Mischkristalle, die sich aus der lückenlose Mischkristallreihe der beiden Endglieder Forsterit ($\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$) (kurz: *Fo*) und Fayalit ($\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$) (kurz: *Fa*) (OKRUSCH & MATTHES 2009) oder auch aus einer Reihe, bestehend aus den drei Endgliedern Fayalit, Forsterit und Tephroit ($\text{Mn}_2[\text{SiO}_4]$), zusammensetzen (MARKL 2015). Olivin als Mischkristall hat die allgemeine Formel: $A_2^{2+}[\text{SiO}_4]$ ($A = \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{u. v. m.}$). Im Speziellen ist mit *Olivin* ein Mineral der Fo-Fa-Mischkristallreihe mit der Formel: $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_4$ gemeint, mit einem Forsterit-Gehalt von 70 bis 90 % (RÖSLER 1991). Nach der in der Literatur gebräuchlichen Benennung von Olivinen wird dies mit $\text{Fo}_{70} - \text{Fo}_{90}$ abgekürzt, wobei *Fo* für Forsterit steht und der Forsterit-Gehalt in % tiefgestellt beziffert wird (VINX 2015). Forsterit wurde von Levy 1824 nach dem berühmten Mineralogen J. Forster benannt und Fayalit von GMELIN 1840 nach seinem ersten Fundort (Insel Fayal; Azoren) (BRAUNS & CHUDOBA 1964). Neben der Verwendung als Edelstein, findet Olivin auch in der Metallurgie Verwendung (z. B. als Schlacken-Konditionierer, Hochtemperaturwerkstoff, Gießereisand) und wird als Olivinsand wegen seiner Härte als Abrasions- oder Füllmaterial genutzt. Neben vielen weiteren Anwendungsmöglichkeiten kann Olivin als Mg/SiO₂-Quelle als Dünger für den Boden eingesetzt werden (HARBEN & SMITH 2006).

Nach der von Hugo Strunz im Jahre 2001 veröffentlichten 9. Auflage der 1941 erstmalig erschienenen *Systematik der Mineralien* sind die Silikate der Klasse 9 zugeordnet. Inselsilikate gehören der Abteilung A an. Die Olivin-Gruppe als Mischkristallserie gehört zur Unterabteilung C (Inselsilikate ohne weitere Anionen; Kationen in oktaedrischer [6] Koordination) und wird der Gruppe 05 zugeordnet. Daraus ergibt sich die Systemnummer: 9.AC.05 mit der Bezeichnung *Olivin-Monticellit-Ringwoodit-Gruppe*, die sich in die drei Serien: Forsterit-, Monticellit- und Wadsleyit-Ringwoodit-Serie spaltet (s. Tabelle 2) (STRUNZ & NICKEL 2001).

Tabelle 2: Zusammenstellung der Olivin-Gruppe inkl. chemischer Formeln (nach: STRUNZ & NICKEL 2001)

Forsterit-Serie		Monticellit-Serie		Wadsleyit-Ringwoodit- Serie	
Forsterit	Mg ₂ [SiO ₄]	Monticellit	CaMg[SiO ₄]	Wadsleyit	β-(Mg,Fe) ₂ [SiO ₄]
Fayalit	Fe ₂ [SiO ₄]	Glaukochroit	CaMn[SiO ₄]	Ringwoodit	γ-(Mg,Fe) ₂ [SiO ₄]
Tephroit	Mn ₂ [SiO ₄]	Kirschsteinit	CaFe[SiO ₄]		
Liebenbergit	Ni ₂ [SiO ₄]				
Laihunit-1M	Fe ²⁺ Fe ³⁺ [SiO ₄]				
Laihunit-3M	Fe ²⁺ Fe ³⁺ [SiO ₄]				

2.2 Olivin-Genese

Olivin ist das vorherrschende Mineral der Gesteine des Oberen Erdmantels. Dieser reicht von der Mohorovičić-Diskontinuität bis zur Mantelübergangszone (1. Diskontinuität) in ca. 410 km Tiefe (BERAN & LIBOWITZKY 2006). Unter den Ozeanen beginnt er in 6 - 8 km Tiefe und unter den Kontinenten in 30 – 40 km Tiefe (MARESCHE et al. 2016). So ist Olivin über einen weiten Druck-Temperaturbereich stabil (BERAN & LIBOWITZKY 2006). Der am häufigsten gesteinsbildende Olivin besitzt einen Forsterit-Gehalt von Fo₇₀ – Fo₉₅ (VINX 2015). Gesteinsbildender Olivin kommt als Hauptgemengteil in ultrabasischen Gesteinen (Peridotit) und als Nebengemengteil in basischen Gesteinen (Gabbro, Basalt) vor. Peridotit (benannt nach Peridot) ist ein Intrusivgestein von dunkler graugrüner Farbe und stellt das vorherrschende Gestein des Oberen Erdmantels dar. Zu den Peridotiten zählen Dunite, Harzburgite, Lherzolithe und Wehrlite, die alle nach dem Streckeisendiagramm IUGS2004 als Ultramafite, Gesteine mit einer Farbzahl M > 90, gelten. Dunit besteht fast ausschließlich aus Olivin. Sein Gesamtproxengehalt beträgt max. 10 Vol.-%. Zum Harzburgit, Lherzolith oder Wehrlit zählen hingegen Gesteine, die zwischen 40 bis 90 Vol.-% Olivin enthalten und sich hinsichtlich ihres Gehalts an Ortho- oder Klinopyroxenen unterscheiden. Harzburgit enthält < 5 % Klinopyroxen und > 95 % Orthopyroxen und Wehrlit > 95 % Klinopyroxen und < 5 % Orthopyroxen. Lherzolith liegt dazwischen (MARESCHE et al. 2016). Insgesamt enthält Peridotit weniger als 10 Vol.-% Feldspäte mit einem SiO₂-Gehalt von unter 45 Vol.-% (GROTZINGER & JORDAN 2016). Dunite und Peridotite weisen Fo-Gehalte von Fo₉₂ und Fo₈₈ auf, während Gabbros, Dolerite und Basalte von Fo₈₅ – Fo₄₀ reichen (DEER et al. 1982a). Fayalitischer Olivin (< Fo₂₀) tritt in Magmatiten mit hohem Fe/Mg-Verhältnis oder in Metamorphiten aus Fe-reichen Edukten auf. Olivin liegt sowohl in Vulkaniten als auch in Plutoniten vor, denn der Obere Erdmantel ist die hauptsächliche Quellregion vulkanischer Aktivität. In „frischen“ Vulkaniten erscheint er überwiegend unalterit. In Plutoniten kann er serpentiniert und somit in eine

dichte Masse aus Serpentin und fein verteiltem Magnetit umgewandelt erscheinen (VINX 2015). Durch Akkumulation in der Magmakammer (Olivin als magmatische Frühausscheidung) sinken die Kristalle zum Boden und bilden Kumulate (MARESCH et al. 2016). Als Xenolithe (Einsprenglinge) können Olivine durch aufsteigende Magmen an die Erdoberfläche befördert werden. War genug Zeit vorhanden, konnten diese frei in der Schmelze wachsen und eine idiomorphe Ausbildung entwickeln. Häufig befinden sich Olivinknollen (Olivinbomben) als Xenolithe mit körnigem bis dichtem Gefüge in Basalt (OKRUSCH & MATTHES 2009). Große idiomorphe Kristalle können in Hohlräumen oder Gängen magmatischer Gesteine gefunden werden (SCHRÖCKE & WEINER 1981). Olivin erscheint ebenfalls in Kontakt- und Regionalmetamorphiten (VINX 2015). Zum Beispiel kann unter metasomatischen Bedingungen innerhalb von Marmorschichten, die aus Si-reichen Kalkstein oder Dolomit entstanden, Forsterit gebildet werden (MALSY & KLEMM 2010; CHAUVIRÉ et al. 2015). Auch können sich im inneren Kontakthof von Granitintrusionen Serpentinegesteine in Olivin-führende Gesteine zurückverwandeln. Zudem ist Olivin wesentlicher Bestandteil in Silikatmeteoriten (SCHRÖCKE & WEINER 1981). Geringfügig ist Olivin auch als Detritusanteil in Sedimentiten zu finden und stammt vor allem aus Geröllen Olivin-führender Gesteine (VINX 2015). Olivin unterliegt ab der 1. Diskontinuität des Erdmantels einer isochemischen Phasenveränderung in Wadsleyit mit verdichteter Struktur. In 520 km Tiefe (2. Diskontinuität) wird Wadsleyit in Ringwoodit überführt, mit einer weiter verdichteten Spinellstruktur. Unterhalb der 2. Diskontinuität des Erdmantels in 660 km Tiefe zerfällt Ringwoodit zu Mg-Si-Perowskit und Magnesiowüstit (MARKL 2015).

Das Schmelzverhalten im Fo-Fa-Zweistoffsystem ist in Abbildung 2.1 einzusehen. Bei einem Druck < 1 bar liegt der Schmelzpunkt von Forsterit bei 1.890 °C und der von Fayalit bei 1.205 °C . Bei Abkühlung einer Schmelze mit der Zusammensetzung $\text{Fo}_{50}\text{Fa}_{50}$ (Punkt x) auf 1.650 °C (T_1) wird die Liquiduskurve erreicht und es kommt zur Ausfällung von $\text{Fo}_{80}\text{Fa}_{20}$ (Punkt x_1). Die Soliduskurve dient als Anzeiger für die Zusammensetzung. Zwischen Liquidus- und Soliduskurve befindet sich ein Olivin/Schmelzgemisch, wobei sich bei weiterer Abkühlung immer mehr Kristalle bilden, bis bei Erreichen der Solidustemperatur die Schmelze ganz verschwunden ist (Kristallisationsdifferentiation). Mit Abkühlung (entlang der Pfeilrichtung) werden Mischkristalle und Schmelze immer Fa-reicher. So bilden sich bei 1.440 °C (T_3) Mischkristalle mit $\text{Fo}_{50}\text{Fa}_{50}$ (Punkt x_3), die dem Ausgangschemismus der Schmelze entsprechen. Punkt x_2 markiert die Kristallisation von $\text{Fo}_{70}\text{Fa}_{30}$ (OKRUSCH & MATTHES 2008; WENK & BULAKH 2004).

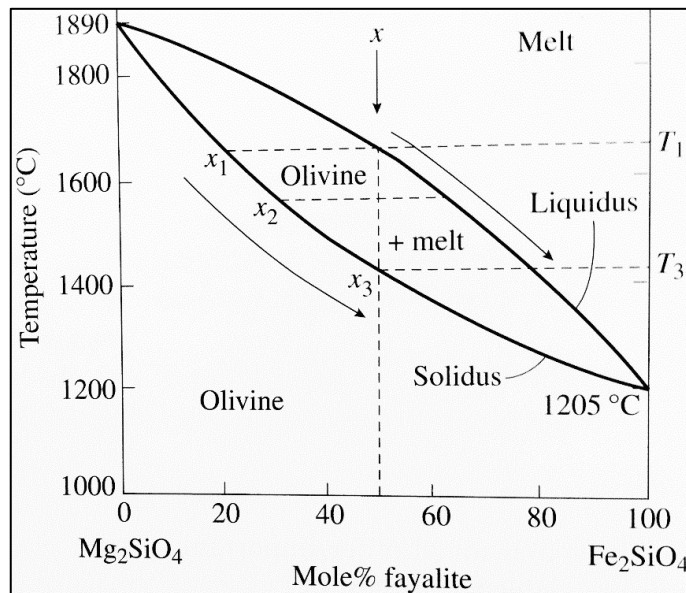


Abbildung 2.1: Schmelzverhalten im Forsterit (Mg₂SiO₄) – Fayalit (Fe₂SiO₄)-Zweistoffsystem (WENK & BULAKH 2004)

2.3 Olivin-Eigenschaften

Chemische Merkmale

Olivin mit Fo₇₀ – Fo₉₀ setzt sich aus den chemischen Hauptbestandteilen 45 – 50 wt % MgO, 40 – 42 wt % SiO₂ und 8 – 12 wt % FeO zusammen. Nebenbestandteile können sein: 0,1 – 0,6 wt % NiO, max. 5 wt % MnO, 0,08 – 0,5 wt % CaO, 0,01 – 0,08 wt % CoO, 0,1 – 1,0 wt % TiO₂, 0,1 – 0,7 wt % Al₂O₃ und max. 0,48 wt % Cr₂O₃ (für Silikate üblich, ist die Angabe der Bestandteile in Form von Oxidverbindungen in wt %). Olivin ist in HCl fast unlösbar und zersetzt sich aus einer Pulverform in konzentrierter H₂SO₄-Säure in ein SiO₂-Gel (RÖSLER 1991).

Physikalische Merkmale

Zu den physikalischen Eigenschaften von Mineralen zählen mechanische und optische Merkmale. Die wichtigsten Merkmale von Forsterit und Fayalit sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Hinzukommend zeichnen sich Olivine durch einen muscheligen Bruch, einen Glasglanz auf Kristallflächen, einen Fettglanz auf Bruchflächen und eine weiße Strichfarbe aus. Olivin-Kristalle sind transparent bis durchscheinend, wobei Beimengungen, Einschlüsse und Verwitterung zu einem trüben Aussehen führt (s. z. B. OKRUSCH & MATTHES 2009; RÖSLER 1991; RAMDOHR & STRUNZ 1978). Von Forsterit bis Fayalit wechselt die Farbe von farblos, über blassgrün zu gelb, einem satten olivgrün, bernsteinfarben bis bräunlich von Mg-haltigen Fayalit und anschließend dunkelbraun bis nahezu schwarz von reinem Fayalit (VINX 2015). Olivin ist optisch anisotrop und weist damit ein richtungsabhängiges Absorptionsverhalten für Licht auf. Mithilfe von polarisiertem Licht kann Olivin *Pleochroismus* (griech. *pleon* = mehr; *chroma* = Farbe; *Mehrfarbigkeit*) zeigen (s. z. B. OKRUSCH & MATTHES 2009). Dies gründet auf dem Wellencharakter von Licht, dessen Schwingungen in einem zweidimensionalen Vektorraum beschrieben werden können. Lichtquellen senden unpolarisierte Strahlung aus, deren Schwingungen in alle drei Raumrichtungen zufällig verteilt sind. Da es sich bei Licht um Transversalwellen handelt, bewegen sich deren Schwingungen

senkrecht zur Ausbreitungsrichtung, wobei der (für die IR-Spektrometrie genutzte) elektrische Feldvektor (kurz: *E*-Vektor) und der magnetische Feldvektor senkrecht zueinanderstehen. Ein Polarisator (oder Polarisationsfilter) erzeugt polarisierte Strahlung, indem er, unter Erhaltung der Ausbreitungsrichtung des Lichtes, nur eine dieser Schwingungsrichtungen durchlässt. Bei polarisiertem Licht ist die Orientierung des E-Vektors auf eine Richtung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung beschränkt (s. z. B. PEDROTTI et al. 2007). Die Indikatrix von Olivin mit orthorhombischer Symmetrie ist ein dreiachsiges Ellipsoid, dessen ungleich lange Achsen mit den kristallografischen Achsen zusammenfallen, wobei $n_\gamma > n_\beta > n_\alpha$ (n = Hauptbrechungsindizes; Hauptachsen der Indikatrix). Olivin ist doppelbrechend zweiachsig positiv (besitzt also zwei Richtungen der optischen Isotropie) und weist demnach drei unterschiedliche Absorptionsfarben auf. Diese erscheinen, sobald die Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zu den Hauptachsen der Indikatrix (die parallel zu den Kristallachsen verlaufen) ausgerichtet wird. Diese Art von Pleochroismus wird als *Trichroismus* (*Dreifarbigeit*) bezeichnet (s. z. B. WEHRMEISTER & HÄGER 2006; OKRUSCH & MATTHES 2009).

Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften von Forsterit und Fayalit. ¹RAMDOHR & STRUNZ 1978; ²DEER et al. 1982b; ³RÖSLER 1991; ⁴OKRUSCH & MATTHES 2009; ⁵MARKL 2015; ⁶VINX 2015

	Forsterit	Fayalit
Farbe	Farblos bis lichtgelbgrün ¹ ; grün, limonengelb, farblos ² ; farblos, in Aggregaten hellgrün ³	Gelb bis olivgrün; verwittert braunrot und metallisch schimmernd, auch schwarz und undurchsichtig ¹ ; blass-gelb, grünlich-gelb, Bernsteinengelb ² ; Dunkelgelb bis grünlich-schwarz ³ ;
Glanz	Starker Glasglanz ^{3,6}	Starker Glasglanz (nahe Diamantglanz) ³
Härte	7 ² ; 6,5 – 7 ³ , 7 ⁶	6,5 ¹ ; 6,5 ² ; 6 – 6,5 ³
Dichte (g/cm ³)	3,27 ¹ ; 3,222 ² ; 3,22 ³ ; 3,2 ⁴ ; 3,2 ⁵ ; 3,2 ⁶	4,2 ¹ ; 4,392 ² ; 4 – 4,35 ³ ; 4,3 ⁴ ; 4,3 ⁵ ; 4,4 ⁶
Spaltbarkeit	{010} und {100} (unperfekt) ² ; 2 nach (010) ³	{010} (mäßig), {100} (schwach) ² ; 2 nach (010) ³

Kristallographische Merkmale

William Lawrence Bragg ordnete im Jahre 1926 die Olivin-Struktur einer orthorhombischen Symmetrie zu. Bis auf eine Ausnahme (Laihunit) gehören alle Minerale der Olivin-Gruppe dem orthorhombischen Kristallsystem an. Dieses wird durch drei Achsen mit $a \neq b \neq c$ und einem Winkel von $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ beschrieben (OKRUSCH & MATTHES 2009). In dieser Studie werden die Richtungen der optischen Indikatrix folgendermaßen auf die Kristallachsen bezogen: $a = \gamma$, $b = \alpha$ und $c = \beta$ (s. z. B. BELL et al. 2003). Die Zell- und Kristallparameter von Forsterit und Fayalit befinden sich in Tabelle 4.

Tabelle 4: Zell- und Kristallparameter von Forsterit und Fayalit. a , b , c = Kristallografische Richtungen der Kanten der Elementarzelle; KS = Kristallsystem; KZ = Koordinationszahl; KK = Kristallklasse (nach: STRUNZ & NICKEL 2001)

	Forsterit	Fayalit
a [Å]	4,75	4,82
b [Å]	10,2	10,48
c [Å]	5,98	6,09
KS	orthorhombisch	orthorhombisch
KZ	4	4
KK	mmm	mmm

Eine weitere Unterteilung bezieht Olivin zur Kristallklasse *Orthorhombisch-dipyramidal*, nach der Hermann-Mauguin-Symbolik: $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ (Kurzschreibweise: *mmm*) (OKRUSCH & MATTHES 2009) und nach der Schönflies-Symbolik: D_{2h} . Dies entspricht drei senkrecht auf den Achsen stehenden Spiegelebenen und drei 2-zähligen Drehachsen parallel zur a-, b- und c-Achse, die die Schnittlinien dieser Ebenen ergeben. Das einzelne Inversionszentrum $\bar{1}$ befindet sich im Kristallzentrum (s. z. B. BORCHARDT & OTT 2009; KLEBER et al. 2010). Der Kristallklasse zugehörig, sind auch orthorhombische Dipyramiden, deren Kanten durch Pinakoide abgestumpft werden (RAMDOHR & STRUNZ 1978). Die Kristallmorphologie gibt die äußeren Begrenzungen eines Kristalls wieder und setzt sich aus Kristalltracht und Kristallhabitus zusammen. Für eine geometrische Beschreibung der Kristallflächen wird ein Koordinatensystem in den Schwerpunkt des Kristalls gelegt. In der Regel wird die vorn-rückwärts verlaufende Achse *a-Achse*, die links-rechts verlaufende Achse *b-Achse* und die vertikale Achse *c-Achse* genannt (WINKLER 1955). Die Benennung der Kristallflächen erfolgt mit den Miller'sche Indizes (hkl) (s. z. B. BORCHARDT-OTT 2009; KLEBER et al. 2010). Allgemein entsprechen die makroskopisch sichtbaren Begrenzungsflächen eines Kristalls den Netzebenen mit niedrigen Indizes (MASSA 2016). Die am häufigsten anzutreffenden Kristallflächen von Olivinen sind die Vertikalprismen {110} und {120}, in Kombination mit dem Längsprisma {021}, dem Querprisma {101}, der Dipyramide {111} und dem seitlichen Pinakoid {010} (s. Abbildung 2.2; OKRUSCH & MATTHES 2009). Des Weiteren beschreiben RAMDOHR & STRUNZ (1978) die Flächen {110}, {012}, {100}, {010}, {001}, {011}, {101}, {102}, {111}. DEER et al. (1982b) nennen hinzukommend {001}-Flächen.

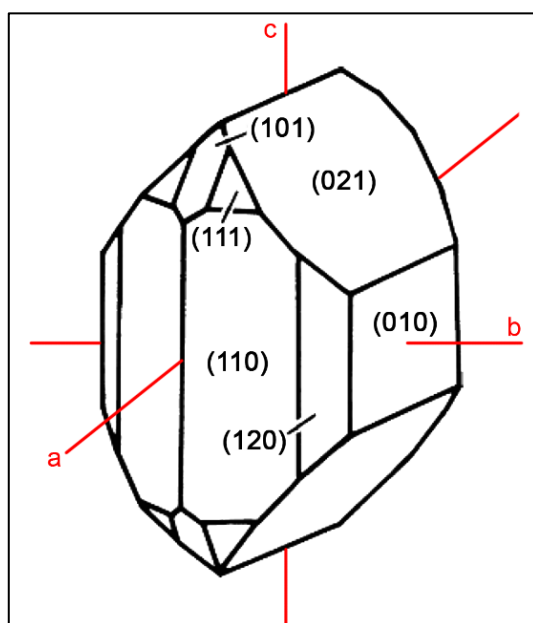


Abbildung 2.2: Typische Kristallmorphologie eines Olivin-Einkristalls. Eingetragen sind die typischen Kristallflächen mit Miller'sche Indizes {hkl} und das Kristallachsenkreuz (verändert nach: OKRUSCH & MATTHES 2009).

Die Kristallstruktur des Olivins ähnelt einer hexagonal dichten Kugelpackung der O-Atome (OKRUSCH & MATTHES 2009). In einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung ist jede Kugel von sechs anderen Kugeln umgeben, sodass sich zwischen je drei Kugeln eine Lücke befindet. Werden die hexagonalen Schichten gegenseitig versetzt gestapelt, kommen die Kugeln einer Schicht über den Lücken der vorangegangenen zu liegen (Stapelfolge:

ABAB...). Die entstandenen Lücken zwischen vier Kugeln heißen Tetraederlücken, während die Lücke zwischen drei Kugeln einer Schicht und drei Kugeln der nächsten Schicht Oktaederlücke genannt wird. Es gilt: Eine dichteste Kugelpackung weist doppelt so viele Tetraederlücken wie Kugeln auf, während Oktaederlücken genauso oft wie Kugeln auftreten (MORTIMER & MÜLLER 2007). Für eine bessere Veranschaulichung dient es, sich die Olivin-Struktur als ein Gebilde aus verschiedenartigen Polyedern, $(\text{SiO}_4)^{4-}$ -Tetraeder und $(\text{MgO}_6)^{10-}$ -Oktaeder, vorzustellen, die an den Ecken, also den Sauerstoff-Atomen, miteinander verknüpft sind. In der Literatur werden Tetraeder mit *T* und Oktaeder mit *M* abgekürzt (O würde zur Verwechslung mit Sauerstoff führen) (MARKL 2015). In einem theoretischen (idealen) Olivin sitzen in den Tetraedern Si^{4+} -Ionen. Metallionen (z. B. Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+}) besetzen Oktaeder. Dabei ist die Hälfte der M-Plätze mit Kationen und die T-Plätze mit $\frac{1}{8}$ Si-Atomen besetzt (STRUNZ & NICKEL 2001). Jedoch wird durch den Ioneneinbau in das Gitter die Struktur der $(\text{SiO}_4)^{4-}$ -Tetraeder und $(\text{MgO}_6)^{10-}$ -Oktaeder derart verzerrt, dass das Gitter nicht hexagonal, sondern *pseudohexagonal* bzw. *orthorhombisch* ist (RAMDOHR & STRUNZ 1978). Die dicht gepackten Schichten pseudohexagonaler Symmetrie verlaufen parallel (100) (OKRUSCH & MATTHES 2009). Das Ausmaß der Verzerrung hängt von der Größe, Masse, Elektronegativität und Polarisierung der Kationen ab (WYCKHOFF 1960). Durch diese Gitterverzerrung ergeben sich zwei verschiedene Oktaeder: *M1* und *M2*, die beide durch ihre unterschiedliche Verzerrung und Größe energetisch nicht gleichwertig sind. Aufgrund dessen nehmen die Kationen unterschiedliche Plätze ein. So gehen z. B. größere Ionen auf *M2*, da $M1 < M2$ ist (MARKL 2015). In der Forsterit-Fayalit-Serie sind die Mg^{2+} - und Fe^{2+} -Ionen statistisch in beiden M-Plätzen verteilt, während in der Fayalit-Tephroit-Serie die größeren Mn^{2+} -Ionen die größeren *M2*-Plätze einnehmen, sodass Fe^{2+} bevorzugt auf *M1* anzutreffen ist (BURNS 1974). *M1* und *M2* liegen in unterschiedlichen Ebenen: *M1* stellt das Symmetriezentrum dar (Punktsymmetrie an einem Inversionszentrum: $\bar{1}$) und *M2* befindet sich in nicht-zentrischer Lage in der Spiegelebene (Punktsymmetrie: *m*), in der auch Si^{4+} sitzt (BERAN & PUTNIS 1983). Der zentrosymmetrische *M1*-Platz in Olivin kann annähernd mit der Pseudosymmetrie D_{4h} (nach Schönflies: ditetragonal-dipyramidal) und der asymmetrische *M2*-Platz als C_{2v} -Pseudosymmetrie (nach Schönflies: orthorhombisch-pyramidal) beschrieben werden (ULLRICH 2002). Neben unterschiedlichen M-Plätzen liegen auch unterschiedliche Gitterpositionen für die Sauerstoff-Atome vor (*O1*, *O2* und *O3*). Diese befinden sich in unterschiedlichen Ebenen. *O1* und *O2* liegen, ebenso wie *M2* und Si^{4+} , in einer Spiegelebene, während sich *O3* auf einer allgemeinen Position befindet. Jedes der verzerrten Tetraeder in der Olivin-Struktur wird durch ein *O1*, ein *O2* und zwei *O3* aufgespannt und jedes O-Atom ist durch drei Mg-Atome und einem Si-Atom koordiniert (BERAN & PUTNIS 1983). Abbildung 2.3a zeigt Forsterit in polyhedraler und Abbildung 2.3b Forsterit in molekularer Darstellung. In ersterer sind die Tetraeder in Rot dargestellt. Im Zentrum dieser befindet sich je ein Si-Atom (KZ = 4). Die Tetraederspitzen zeigen abwechselnd nach „vorn“ und „hinten“. In beiden M-Plätzen (*M1*: Hellgrün; *M2*: Dunkelgrün) kommt je ein Mg-Atom zu liegen (KZ = 6). In der zweiten Abbildung sind die einzelnen Atome inklusive ihrer Bindungen dargestellt (Blau: O-Atome, Rot: Si-Atome, Hellgrün: *M1*-Kationen, Dunkelgrün: *M2*-Kationen).

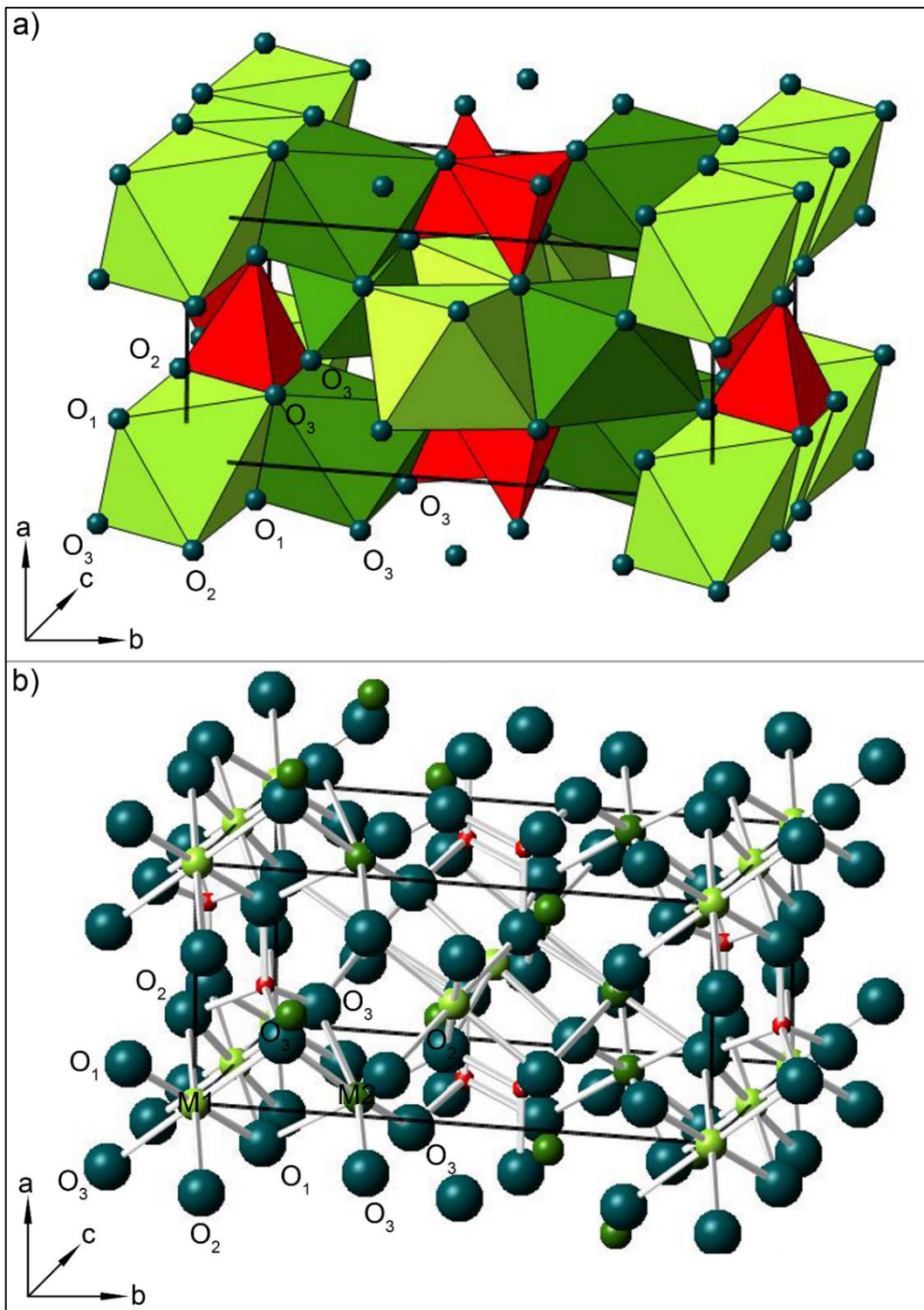


Abbildung 2.3: Forsterit mit pseudohexagonal-dichtester Packung inkl. Darstellung der Elementarzelle mit den Maßen $a = 4,762 \text{ \AA}$, $b = 10,225 \text{ \AA}$ und $c = 5,994 \text{ \AA}$. a) Polyhedrale Darstellung. Blau: O-Atome, Hellgrün: M1-Oktaeder (im Inneren: Mg-Atom), Dunkelgrün: M2-Oktaeder (im Inneren: Mg-Atom), Rot: Tetraeder (im Inneren: Si-Atom) und b) molekulare Darstellung. Blau: O-Atome, Hellgrün: Mg-Atome (M1-Positionen), Dunkelgrün: Mg-Atome (M2-Positionen), Rot: Si-Atome (verändert nach: CrystalMaker®, Demo Version 1.2, 2005, CrystalMaker Software Ltd., University of Oxford Begbroke Science Park, Begbroke, England).

2.4 IR-spektrometrische Untersuchung von strukturell gebundenem OH⁻ im realen Olivin-Kristall

Anton Beran untersuchte im Jahre 1969 als Erster mittels spektroskopischer Methoden die OH-Gruppen in Olivin-Kristallen aus Norwegen und konnte feststellen, dass diese innerhalb der Kristallstruktur gebunden sind. Dabei vermutete er T-Leerstellen, die in Zusammenhang mit dem H⁺-Einbau standen (BERAN 1969). BERAN & PUTNIS (1983) gaben an, dass neben T-Leerstellen H⁺ auch in M-Leerstellen eingebaut werden kann, unter Erhalt der Ladungsneutralität. Hinzukommend zeigten polarisierte Messungen ein richtungsabhängiges Verhalten der OH-Absorptionsbanden. So kamen die Autoren zu der Ansicht, dass die OH-Dipole orientiert im Kristallgitter vorliegen und entwickelten erste Vorstellungen über die H⁺-Positionen im Gitter. Im Gegensatz zu einem theoretisch gesehenen idealen Kristall, weist ein realer Kristall (und auch Einkristall) *Gitterfehler* (oder *Gitterdefekte*) auf. Diese Unregelmäßigkeiten sind Grundlage für bestimmte chemische oder mechanische Kristalleigenschaften. Zu den Gitterdefekten zählen Punkt-, Linien- und Flächendefekte (s. z. B. BORCHARDT-OTT 2009; KLEBER et al. 2010). In Olivin treten v. a. Punktdefekte auf, genauer: Gitterleerstellen, bei denen einzelne Atome an bestimmten Punkten im Gitter fehlen (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; LIBOWITZKY & ROSSMAN 1997). Diese sogenannten *Vakanzen* bilden sich bereits während des Kristallwachstums unter Ladungsausgleich (s. z. B. BORCHARDT-OTT 2009; KLEBER et al. 2010).

Neben OH, kann auch molekulares Wasser in Olivin entlang von Frakturen oder als Fluideinschlüsse erscheinen. Dieses absorbiert in einem anderen Wellenzahlbereich als OH und kann problemlos identifiziert werden (MILLER et al. 1987). Ebenso verhalten sich Fremdphasen, die als dreidimensionale Gitterdefekte in Form wasserhaltiger Mineraleinschlüsse auftreten. Häufig anzutreffen sind: Ti-Klinohumit (MOSENFELDER et al. 2006b), Serpentin und Talk (MILLER et al. 1987; KISHINA et al. 2001; MATSYUK & LANGER 2004), weitere Minerale der Humit-Gruppe (MILLER et al. 1987; ROSSMAN 2006), Amphibol und wasserhaltiger Wadsleyit (MATSYUK & LANGER 2004). Analysen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zeigen, dass in Olivin auch Flächen- und Liniendefekte vorkommen können. Dabei werden Flächendefekte als, zwischen den Kristallebenen eingelagerte, OH⁻-Monoschichten betrachtet, die IR-spektroskopisch als Humit-Mineralschichten detektiert werden (KITAMURA et al. 1987). Die Bildung dieser planaren Defekte ist energetisch günstiger als Versetzungen, die linienförmige Defekte darstellen. Diese sind OH-tragende Punktdefekte und werden als solche IR-spektroskopisch detektiert (KITAMURA et al. 1987; KHISINA et al. 2001). In Olivin erfolgt der Wasserstoffeinbau v. a. während der Kristallisation in einer wasserhaltigen Schmelze, in der die H⁺-Ionen in Vakanzen Platz finden und dabei an die Gitter-Sauerstoffe gebunden werden (*hydratisierte Defekte*). Der H⁺-Einbau geschieht unter Ladungsausgleich. Ein Kristall hat nach außen hin eine neutrale Gesamtladung. Bildet sich eine M-Vakanz ist der Oktaeder durch das fehlende Mg²⁺-Ion zweifach negativ und erhält durch den Einbau zweier H⁺-Ionen eine neutrale Ladung. Dahingegen werden vier H⁺-Ionen benötigt, um eine T-Vakanz, die durch das fehlende Si⁴⁺-Ion vierfach negativ geladen ist, auszugleichen (s. z. B. WALKER et al. 2007). Die Energie (= Position), an der eine OH-Bande im IR-Spektrum erscheint, ist v. a. von der OH-Bindungslänge abhängig, die die Stärke des OH-Dipolmoments mitbestimmt, denn ein OH-Dipol

besitzt ein starkes elektrisches Dipolmoment, das sich aus dem Produkt der Ladungsdifferenz und dem Abstand der beiden Ladungen ergibt, und ist damit stark IR-aktiv. Durch Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung gerät der OH-Dipol in Schwingung, wobei nur solche Schwingungen im IR-Spektrum in Form von Banden erscheinen, die Änderungen des Dipolmoments erzeugen. Jede unterschiedliche Schwingungsform verursacht eine Bande bei spezifischer Position (die physikalischen Grundlagen, auf denen die Schwingungsanalyse beruht, werden in einem folgenden Kapitel näher erläutert). Dabei gilt: Je größer die Wellenzahl, an der die OH-Bande erscheint, desto stärker das Dipolmoment (BORS DORF & SCHOLZ 1989). Damit ist die Stärke des OH-Dipolmoments abhängig von der Defektgeometrie, die die OH-Bindungslänge und -winkel steuert. Allerdings sind bis heute die verschiedenen Defektgeometrien in NAMs nicht identifiziert. Dem zugrunde liegen variierende Mengen der T- und M-Vakanzen sowie die Substitutionen verschiedener Ionen an unterschiedlichen Gitterpositionen in variierenden Mengen, die zu unterschiedlichen Deformationen der Oktaeder und Tetraeder führen (THOMAS et al. 2009).

Des Weiteren ist ein OH-Dipol als polarer Protonen-Donator in der Lage, über sein Wasserstoff-Atom eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem negativen Sauerstoff-Atom (Protonen-Akzeptor) einzugehen (in der Literatur als punktierte Linie dargestellt: $O - H \cdots O$). Die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke kann zur Verringerung der Kraftkonstante der $O - H$ -Bindung führen, sodass die OH-Banden bei kleineren Wellenzahlen erscheinen (BORS DORF & SCHOLZ 1989; THOMAS et al. 2009). Allerdings sind (wenn vorhanden) die Wasserstoffbrückenbindungen in NAMs, im Gegensatz zu stöchiometrisch wasserhaltigen Mineralen, nur schwach (BELL et al. 2003). Grund hierfür ist, dass aufgrund der sehr großen Ladungsdifferenz zwischen O und H die OH-Bindung nahezu unabhängig vom Molekülrest schwingt und als lokalisierte Schwingung gilt (BORS DORF & SCHOLZ 1989). Dies ist anhand von OH-Banden im hochenergetischen Bereich zwischen $3.100 - 3.750 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen, die auf nicht-assoziierte OH-Dipole verweisen (BELL et al. 2003). Die Intensitäten der OH-Banden hängen vor allem von der OH-Konzentration in der Probe ab, sodass eine Quantifizierung mittels IR-spektrometrischer Analyse möglich ist (s. z. B. THOMAS et al. 2009).

Die H^+ -Ionen können eine Vielzahl verschiedener Positionen einnehmen, z. B. von den Sauerstoff-Atomen aus zeigend in Richtung der M- oder T-Vakanz oder auch entlang der Kanten der Polyeder (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; LEMAIRE et al. 2004). Aufgrund der unterschiedlichen Geometrien von T, M1 und M2 ergibt sich eine Unmenge unterschiedlicher H^+ -Einbaumechanismen. M1 weist ein Symmetriezentrum auf, weshalb die gegenüberliegenden Kanten dieselbe Geometrie zeigen und demnach zu denselben Banden führen. M2 ist verzerrter als M1, sodass jede Kante von unterschiedlicher Länge ist und dort eingebaute OH-Gruppen unterschiedliche Bindungslängen zeigen. Zudem ist zu berücksichtigen, dass sich Größe und Form eines unbesetzten verglichen mit einem besetzten Tetraeder/Oktaeder unterscheiden. Dies kann zu punktueller Änderung im Gitter führen und sich auf die OH-Bindungslängen auswirken (LEMAIRE et al. 2004). Abbildung 2.4 zeigt vier mögliche H^+ -Einbaumechanismen. In Abbildung 2.4a ist die nach GÖSE et al. (2010) bevorzugte OH-Dipol-Ausrichtung parallel zur kristallografischen a-Achse zu sehen: In einer T-Vakanz ($V(Si)$) ist H^+ an O1

gebunden, sodass die OH-Bindungsachse parallel $[100]$ liegt. Um die Gesamtladung pro Formeleinheit zu erhalten, müssen weitere Ladungsträger substituiert werden (nicht dargestellt). In Abbildung 2.4b sind in einer M2-Vakanz ($V(M2)$) sowohl O1 als auch O2 partiell durch OH ersetzt, wobei H^+ in Richtung Vakanz zeigt, und damit Neutralität erlangt. Beide Dipole befinden sich parallel zur b-Achse. Ebenfalls kann eine OH-Dipolausrichtung von O3 zu M1 ($V(M1)$) reichen, die ebenfalls parallel $[010]$ liegt. In der Abbildung ist außerdem zu erkennen, dass sich Si, M2, O1 und O2 in einer Spiegelebene (m) befinden (Gose et al. 2010).

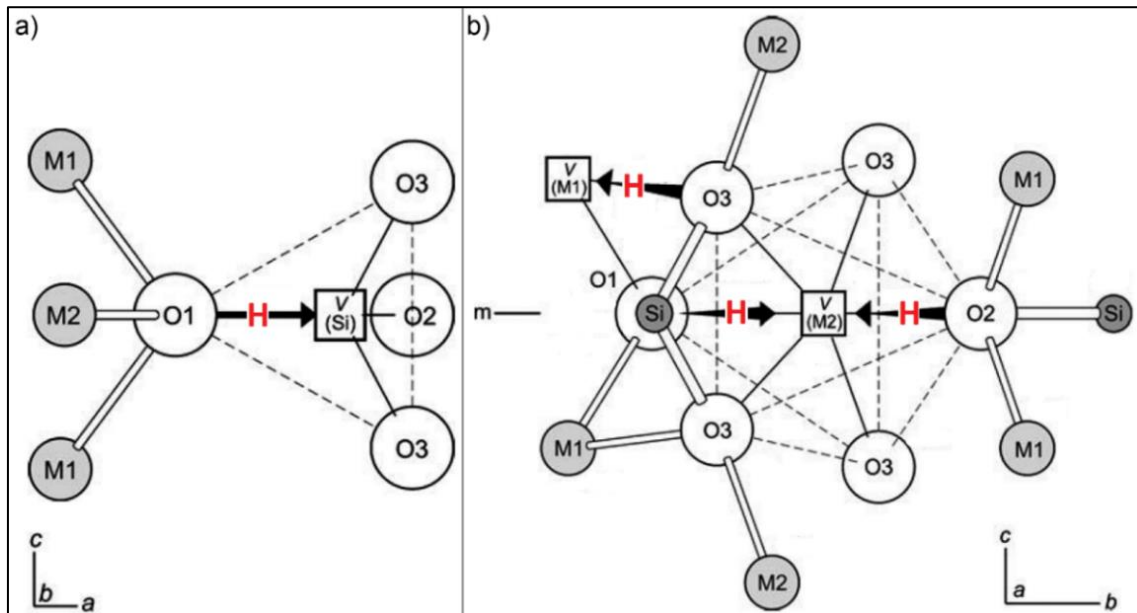


Abbildung 2.4: OH-Defektstellen in der Olivin-Struktur. a) Bevorzugte Lage in Richtung a-Achse: O1 wird partiell durch OH ersetzt und der OH-Dipol zeigt in Richtung der Si-Leerstelle (nicht elektrisch neutral), b) weitere OH-Lagen parallel zur b-Achse, die in Richtung M1- sowie M2-Vakanzen zeigen (M2 ist elektrisch neutral) (verändert nach: Gose et al. 2010).

3 Methodik

3.1 Probenbeschreibung

3.1.1 Geografie und Geologie der Probenentnahmestellen

Gegenstand dieser Arbeit ist die Analyse der OH-Spektren von Olivinen unterschiedlicher Herkunft. Hierfür wurden insgesamt 84 Proben von 16 unterschiedlichen Vorkommen aus 12 verschiedenen Ländern der Welt herangezogen. Am umfangreichsten IR-spektroskopisch auf OH untersucht, sind Olivine aus San Carlos, Arizona, USA (s. z. B. MILLER et al. 1987; BAI & KOHLSTEDT 1992; 1993; THOMAS et al. 2009; MOSENFELDER et al. 2006a; 2011; FERRISS et al. 2018) sowie von der ägyptischen Insel St. John im Roten Meer (s. z. B. FREUND & OBERHEUSER 1986; MILLER et al. 1987; MOSENFELDER et al. 2006a; 2006b; 2011; THOMAS et al. 2009). Im Anhang befinden sich ausführliche geologische Beschreibungen und Bildungsbedingungen der einzelnen Vorkommen, anhand dieser die Proben in Genesetypen eingeteilt wurden. Auch wurde versucht, anhand der Beschriftungen der Probenpakete auf die genaue Herkunft zu schließen, wobei manche Probenpakete lediglich mit dem Herkunftsland beschriftet waren. An dieser Stelle sei erwähnt, dass durch den langen Handelsweg und eine mutmaßlich hohe Zahl an Zwischenhändlern eine mögliche Unsicherheit bezüglich der Herkunft zu berücksichtigen ist.

In Tabelle 5 sind die Genesetypen der verschiedenen Olivin-Vorkommen zusammengefasst (die Benennung der Vorkommen erfolgte nach Länderkürzel entsprechend Ländercode ISO 3166-1). Diese unterteilen sich grob in Mantel-Olivine, vulkanische Olivine und metasomatisch gebildete Olivine. Ferner können sich auch Olivine in der Erdkruste (Krusten-Olivine) bilden, die für diese Arbeit jedoch nicht vorlagen. Magmatisch (primär) gebildete Mantel-Olivine können infolge vulkanischer Eruptionen vom flüssigen Magma aus dem Oberen Erdmantel an die Oberfläche mittransportiert werden und liegen deshalb v. a. innerhalb plutonischer Mantelfragmente, typischerweise in Olivin-reichen Peridotit-Xenolithen, in Vulkaniten (meist Basalte) vor. Olivin als Bestandteil mantelstammender Peridotite kann z. B. auch durch tektonische Anhebung an der Erdoberfläche aufgeschlossen sein. Vulkanische Olivine befinden sich im porphyrischen Gefüge von Vulkaniten mit meist alkalibasaltischer Zusammensetzung. Diese kristallisieren in der basaltischen Schmelze aus, die bei einem Vulkanausbruch an die Oberfläche gelangt, abkühlt und als Extrusivgestein Olivin-Einsprenglinge enthält. Zu den metamorph gebildeten (sekundären) Olivinen zählen metasomatisch entstandene Olivine aufgrund der Wechselwirkung mit zugeführten fluiden Substanzen. Wirken diese Fluide im Bereich hydrothermalen Druck-/Temperaturbedingungen, führt dies zur *hydrothermalen Metasomatose*, die nicht isochemisch verläuft (Veränderung der chemischen Zusammensetzung). In dieser Arbeit sind derart gebildete Olivine kurz als *metasomatische Olivine* beschrieben (s. z. B. GROTZINGER & JORDAN 2016).

Tabelle 5: Olivin-Genese je Vorkommen (alle metasomatisch gebildeten Olivine entstanden durch Beteiligung hydrothermalen Fluides). ¹GOSE et al. (2010); ²JAN & KHAN (1996); ³BOUILHOL et al. (2012); ⁴HARLOW & THU (2014); ⁵KOVÁCS et al. (2008); ⁶GOSE et al. (2008); ⁷FARYAD (2002); ⁸CHEN et al. (2003); ⁹MILLER et al. (1987); ¹⁰BRIZI et al. (2003); ¹¹KENT & ROSSMAN (2002); ¹²MALSY & KLEMM (2010); ¹³CHAUVIRÉ et al. (2015); ¹⁴BROMFIELD & SHRIDE (1956); ¹⁵KOIVULA (1981); ¹⁶KUROSAWA et al. (1997); ¹⁷MEDARIS et al. (2018); ¹⁸BEYER et al. (2006); ¹⁹GRIFFIN (1971); ²⁰MEYER (2013); ²¹SCHMINCKE (2014); ²²WITT-EICKSCHEN & KRAMM (1998); ²³SCHMÄDICKE et al. (2013); ²⁴FREUND & OBERHEUSER (1986); ²⁵MOSENFELDER et al. (2006b); ²⁶KURAT (1992); ²⁷KURAT et al. (1993); ²⁸ORLANDO et al. (2006); ²⁹AOKI (1975); ³⁰DE HOOG et al. (2010); ³¹CUCCINIELLO et al. (2017); ³²SRIPOONJAN et al. (2019); ³³THUYET et al. 2016; ³⁴ARNDT et al. (2010)

Kürzel	Olivin-Vorkommen	Petrogenese	Genesetyp
PK	Pakistan	Peridotite innerhalb von serpentinisiertem Dunit ^{1,2,3,4} , selten auch Mantel-Olivine innerhalb von Peridotiten ⁶ oder speziell Spinell-Lherzoliten ⁵	Metasomatisch
AF	Afghanistan	Si-reicher, dolomitischer Marmor mit Forsterit-Kristallen ⁷	Metasomatisch
MMR	Myanmar	Peridotite innerhalb von serpentinierten Peridotit-Duniten ⁴	Metasomatisch
CNB	China, Baishan (Jilin-Provinz)	Olivin-führende Lherzolite-Xenolithe in Alkalibasalt (Vulkanfeld) ⁸	Mantel-Olivin
CNJ	China, Jiaohe (Jilin-Provinz)	Olivin-führende Lherzolite-Xenolithe in Basalt (Vulkanfeld) ^{8,29}	Mantel-Olivin
CNZ	China, Zhangjiakou (Hebei-Provinz)	Mantelstammende Olivine als Alkalibasalt-Xenokristalle ^{9,10,11,15}	Mantel-Olivin
VN	Nordvietnam (Yên Bái-Provinz)	Si-reicher, dolomitischer Marmor mit Forsterit-Kristallen ^{12,13}	Metasomatisch
VN	Südvietnam (Zentrales Hochland)	Olivin-führende Lherzolite-Xenolithe in Alkalibasalt ³⁰	Mantel-Olivin
US	USA (San Carlos)	Olivine in Peridotit-Xenolithen ^{9,14,15} oder speziell Spinell-Lherzoliten ¹⁶ in den Basaltdecken eines Vulkanfeldes	Mantel-Olivin
NOoA	Norwegen, Sunnmøre	Metasomatose von Granat-Peridotiten ^{17,18} , speziell Granat-Lherzoliten ¹⁷ im Zuge einer tektonischen Anhebung	Metasomatisch
NO	Norwegen, Lom	Metamorphe Umwandlung von Peridotiten und Gneisen durch tektonische Verformung ^{18,19} , im Anschluss metasomatische Veränderung der Peridotite ¹⁸	Metamorph/ metasomatisch
DE	Deutschland, Eifel	Olivin-führende Xenolithe ^{20,21,22,23} , speziell Spinell-Lherzolite-Xenolithe ¹⁶ in Basalttuffen; (eine magmatische Differentiation ist nicht auszuschließen) ²²	Mantel-Olivin
EG	Ägypten, St. John	Metasomatisch entstandene Peridotite innerhalb von ultramafischen Gesteinsgängen ^{4,6,9,24,25,26,27}	Metasomatisch
ET	Äthiopien	Olivin-führende Spinell-Lherzolite eingeschlossen in Basalt ²⁸	Mantel-Olivin
AFR	Südafrika	Olivin-führende Peridotit-Xenolithe in Kimberlit ^{9,25,26,27} mit anschließender metasomatischer Überprägung ³¹	Kimberlitisch/ metasomatisch
MG	Madagaskar	Olivin-führende Peridotit-Xenolithe aus dem Erdmantel (neben vulkanischen Olivinen), kristallisiert in einer basaltischen Schmelze, die als Einsprenglinge im Vulkanfeld vorliegen ²⁸	Mantel-Olivin oder vulkanischer Olivin

3.1.2 Probenansprache

Die in dieser Arbeit untersuchten Olivine unterteilten sich nach ihrer Gestalt in 20 idiomorphe, 9 hypidiomorphe und 43 xenomorphe Kristalle (s. fotografische Dokumentation im Anhang). Zwei Proben waren Olivinknollen zu entnehmen (Jiaohe, China), drei Proben lagen bereits geschliffen, aber unorientiert vor (Zhangjiakou, China) und fünf Proben waren von gerundeter Form (Myanmar). Bei Letzteren handelt es sich vermutlich um Trommelsteine. Zudem mussten aus vier Peridotiten je eine Probe ausgebrochen werden (Lom, Norwegen). Gleichermaßen wurde ein Forsterit (Nordvietnam, Yên Bái) aus einem festen Gesteinsverband entnommen, wobei das Muttergestein dolomitischer Marmor war, mit eingeschlossenen Forsteriten neben gut

ausgebildeten, roten Spinell-Kristallen. In manchen Fällen lagen zwei Probenpakete desselben Vorkommens vor, jedoch von unterschiedlichen Zulieferern (Pakistan, Myanmar, China/Baishan, China/Zhangjiakou und USA/San Carlos). Um zwischen solchen Probenpaketen zu differenzieren, wurden die Proben aus der Mineralogischen Sammlung der Johannes Gutenberg-Universität Mainz mit „oA“ (= ohne Angabe) im Namen gekennzeichnet. Augenscheinlich waren keine Unterschiede zwischen den Kristallen der Probenpakete aus Pakistan und aus den USA auszumachen. Die Myanmar-Olivine zeigten Unterschiede in ihrer Kristallgestalt (Probenpaket 1: gerundet; Probenpaket 2: xenomorph), während die Olivine mit Ursprung aus China, Baishan in einem Paket größer als in dem anderen waren. Eine Differenzierung der Probenpakete, die von einem Abbaugbiet nahe der Stadt Zhangjiakou, China stammen, war nicht möglich, da eines davon Kristalle in geschliffener Form (unorientiert) enthielt.

Für eine ausreichende statistische Aussagekraft war die Analyse von fünf Olivinen je Vorkommen angesetzt. Ausnahme bildeten die Proben aus Pakistan, die durch ihre idiomorphe Eigengestalt in Verbindung mit hoher Edelsteinqualität hervorragten und aufgrund derer alle analysiert wurden. Eine statistische Analyse war bei folgenden Olivinen nicht möglich, da diese einzeln in einem Probenpaket vorlagen: Norwegen-Olivin aus Sunnmøre (NOoA1), Forsterit aus Nordvietnam, Yên Bái (Fo2) (beide aus der Mineraliensammlung der Johannes Gutenberg-Universität Mainz), Pakistan-Olivin (PKS1) der Mineralienmesse Nieder-Olm und USA-Olivin (USSC1) der AG Petrologie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz. Lagen Probenpakete desselben Abbaugbiets, jedoch von unterschiedlichen Zulieferern vor, wurde ein Teil vom ersten und ein Teil vom zweiten Lieferanten entnommen wurden, um insgesamt fünf Proben zu erhalten. Eine Zusammenfassung aller Proben mit Fundort, Gestalt, Einschlussbeschreibung und Lieferant befindet sich in tabellarischer Form im Anhang. In einem ersten Schritt wurden die pakistanischen Olivine untersucht. Im Fortlauf wurde immer das nächste in östlicher Richtung liegende Vorkommen analysiert.

Für die Untersuchung von Olivinen und ihren strukturellen OH-Gruppen sind Einkristalle in Edelsteinqualität Voraussetzung. *Edelsteinqualität* bezieht sich auf chemisch-physikalisch homogene, kristalline Festkörper, die frei von Einschlüssen und Frakturen sind (s. z. B. WEHRMEISTER & HÄGER 2006). Einschlüsse, v. a. OH-haltige Einschlüsse, würden als Verunreinigungen die Messungen verfälschen. Um zu testen, ob es sich bei den Proben um Einkristalle handelt, wurde ein Durchlicht-Polarisationsmikroskop der Marke *Leica DM750P* herangezogen. Hierfür wurde die Auslöschung der Proben unter gekreuzten Polarisatoren (Polarisator und Analysator stehen im Strahlengang in einem Winkel von 90° zueinander) beobachtet. Einkristalle zeigen eine gerade Auslöschung, also eine Totalauslöschung bei Drehung der Probe um 90°. Eine undulöse Auslöschung würde sich durch eine teilweise (unruhige) Auslöschung beim Drehen der Probe zeigen, die von Spannungen herrühren. Gleichzeitig wurden die Olivine auf Edelsteinqualität geprüft, d. h. es wurde nach Einschlüssen, Verwachsungen und Frakturen gesucht. Waren solche vorhanden, wurden diese mit einem Permanentmarker markiert und im Zuge der Probenpräparation abgesägt oder abgeschliffen. Von den vorliegenden Proben waren nur die Pakistan-Olivine, ein Ägypten-Olivin (EG1) und ein USA-Olivin (USSC1) idiomorph gestaltet. Bei diesen waren die

Kristallmorphologien optisch einfach zu bestimmen. Für eine geometrische Betrachtung der Kristallflächen wird das Koordinatensystem (wie es üblich ist) derart in den Schwerpunkt des Kristalls gelegt, dass die von vorn bis rückwärts verlaufende Achse die **a-Achse**, die links-rechts verlaufende Achse die **b-Achse** und die vertikale Achse die **c-Achse** ist (s. z. B. WINKLER 1955). Die idiomorphen Kristalle zeigten immer das seitliche Pinakoid $\{010\}$, die Vertikalprismen $\{110\}$ und die Dipyramide $\{111\}$. Häufig sind Vertikalprismen $\{120\}$ und das Längsprisma $\{021\}$ zu sehen. Weniger häufig erscheint das Querprisma $\{101\}$. Flächen mit $\{121\}$, die ausschließlich in Verbindung mit $\{120\}$ erscheinen, sind selten und Olivine mit $\{100\}$ -Flächen seltener. Abbildung 3.1 zeigt alle beobachteten Kristallflächen der idiomorphen Proben (eine Zusammenfassung befindet sich im Anhang). Die Gestaltung der Kristalltrachten in der Abbildung erfolgte unter Anlehnung an RAMDOHR & STRUNZ (1978).

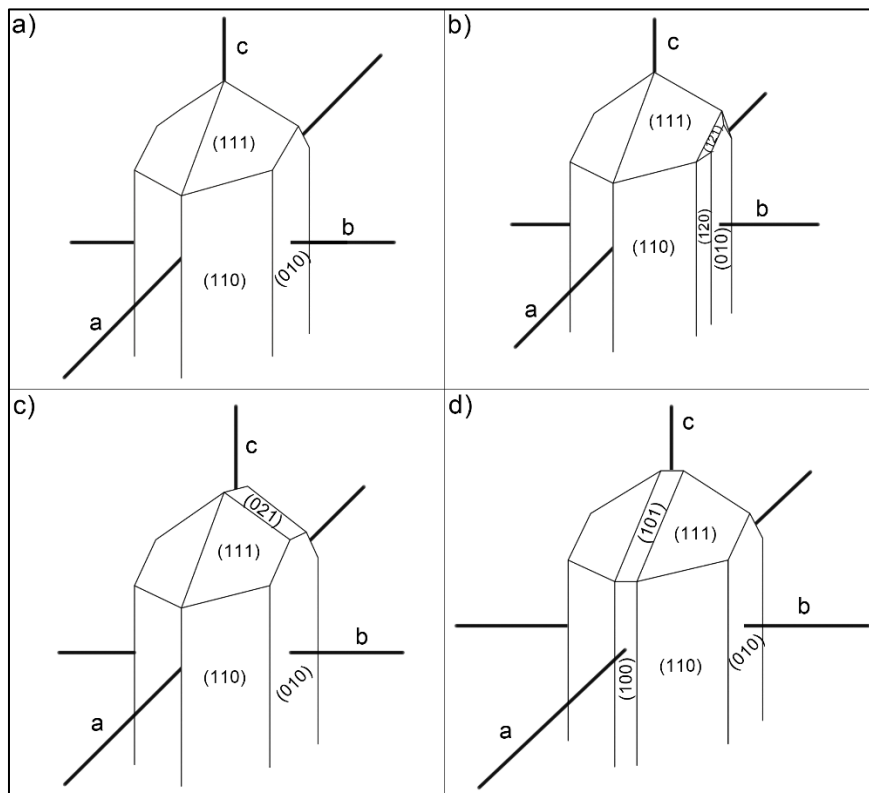


Abbildung 3.1: Zusammenstellung der identifizierten Kristalltrachten der idiomorphen Proben (eine Kombination der Flächen ist möglich)

Der Pleochroismus, genauer: Trichroismus, der Olivine und ihre jeweiligen Achsenfarben wurden unter Zuhilfenahme eines Handdichroskops (*Gemology Pros* der Firma *Professional Gem Tools, USA*) bestimmt. Der im Innern des Dichroskops eingebaute, stark doppelbrechende Calcit spaltet das durch den Olivin durchtretende Licht in einen ordentlichen und außerordentlichen Strahl, also in einen Nord-Süd- und ein Ost-West-polarisierten Strahl. Wird die jeweilige Kristallachse parallel zum E-Vektor der Polarisation (Nord-Süd) gehalten, wird die beobachtete Farbe als Achsenfarbe bestimmt (WEHRMEISTER & HÄGER 2006). Grundsätzlich ist das pleochroitische Verhalten von Olivin im sichtbaren Bereich schwach ausgeprägt (s. z. B. MILLER et al. 1987). Die Intensität des Pleochroismus nimmt von $[100] > [001] > [010]$ ab. Eine Beschreibung des pleochroitischen Verhaltens inklusive Eigenfarbe und Kristallhabitus der Proben befindet sich im Anhang.

3.2 Kristallstrukturbestimmung

Grundlagen

Richtungsabhängige Untersuchungen verlangen Proben in orientierter Lage. Die Orientierung des Kristallachsenkreuzes ist bei idiomorphen Proben anhand der Kristallmorphologie optisch eindeutig zu bestimmen (s. vorhergegangenes Kapitel). Für die Orientierung xenomorpher Kristalle müssen Kristallstrukturanalysen mittels *Röntgenstrahldiffraktometrie* oder auch *Röntgenstrahlbeugung* (engl. *X-Ray Diffraction; XRD*) erfolgen. Bei dieser Methode wird die Beugung von Röntgenstrahlen an periodisch aufgebauten Kristallebenen registriert. Aus diesem Grund sind Einkristall-Proben (zumindest kristalline Proben) Voraussetzung. Für diese Arbeit kamen zwei unterschiedliche Geräte zum Einsatz, die auf demselben Grundprinzip beruhen, das nachfolgend beschrieben ist: Ein Röntgenstrahldiffraktometer baut sich aus den Hauptkomponenten Röntgenstrahlröhre, Monochromator, Probenhalter und Röntgenstrahldetektor zusammen. Die Röntgenstrahlung wird in einer Röntgenstrahlröhre unter Hochvakuum erzeugt. Diese enthält eine Glühkathode (ca. 30 mA), aus der Elektronen durch Anlegen einer konstanten Hochspannung (30 – 60 kV) an die Anode austreten und zur Anode hin beschleunigt werden. Ein Teil der Elektronen wird von den Atomkernen der Anode abgebremst. Dabei wird Energie in Form von Bremsstrahlung frei, die jedoch für die Analyse ohne Bedeutung ist. Ein anderer Teil der emittierten Elektronen schlägt durch Stoßprozesse Elektronen aus den inneren Atomschalen des Anodenmaterials heraus, sodass ein instabiler Zustand entsteht, der durch das Nachrutschen weiter außen liegender Elektronen in die ionisierte Schale kompensiert wird. Dabei wird Energie in Form von Röntgenstrahlung frei, wobei ihr Energiewert der Differenz der beiden Schalenniveaus entspricht (MASSA 2016). Von der in der Röntgenstrahlröhre aufgewandten Energie wird etwa 99 % in Wärme und der Rest in Röntgenstrahlung umgewandelt, weshalb die Anode einer Wasserkühlung bedarf.

Das Anodenmaterial bestimmt die Wellenlänge der emittierenden Röntgenstrahlen. Die häufigste Anwendung in der Röntgenstrahl-Strukturanalyse findet die aus der Anode emittierte $K\alpha$ -Linie, die der freigewordenen Energie durch Elektronenübergang von der L- auf die K-Schale in einem Atom (v. a. Mo, Cu oder Fe) entspricht. Diese weist die höchste Intensität und kürzeste Wellenlänge auf (KRISCHNER 1987). Die Röntgenstrahlung tritt durch ein (für Röntgenstrahlen durchlässiges) Beryllium-Fenster aus der Röntgenstrahlröhre aus. Die Strahlung wird anschließend monochromatisiert, indem der Monochromator ausschließlich die Wellenlänge der z. B. $K\alpha$ -Linie selektiert (dabei kommt es zur geringen Intensitätsschwächung) und die anderen Linien sowie das Bremspektrum absorbiert. Hierfür finden metallene Monochromatoren (z. B. Ni, Mn, Zr) oder Einkristall-Monochromatoren (z. B. Graphit, Quarz, Germanium) Anwendung. Anschließend wird der $K\alpha$ -Strahl, dessen Wellenlänge in etwa den Atomabständen des Kristallgitters entspricht (1 - 3 Å), auf die Probe fokussiert. Die parallelen und geradlinig verlaufenden Röntgenstrahlen werden an den parallelen und ebenen Netzebenen des Kristalls, genauer an den Elektronenhüllen der Atome, gebeugt. Trifft der Röntgenstrahl auf die vielzähligen Netzebenen des Kristalls, wird ein Teil des Strahls an der ersten Netzebene gestreut, ein weiterer Teil an der

zweiten Ebene usw. Dabei können die Röntgenstrahlen mehrere Millionen Netzebenen durchdringen, bis sie vollständig absorbiert werden (SCHWABE 2009). Die am Kristallgitter gebeugten Röntgenstrahlen heißen Reflexintensitäten (*Reflexe*). Diese werden durch Belichtung eines Films oder durch Aufnahme mittels eines Detektors registriert und erzeugen ein kristallspezifisches Beugungsmuster (*Beugungsbild*). Für eine adäquate Einkristallstrukturanalyse müssen die Intensitäten möglichst vieler Reflexe (1.000 – 50.000) gemessen werden. Das Beugungsbild gibt durch die Reflexintensitäten und -anordnungen die Kristallsymmetrie wieder und erlaubt so Aussagen über die Kristallstruktur. Ein Beugungsbild ist jedoch kein Abbild des Kristallgitters, sondern wird als ein kristallographisches Konstrukt betrachtet, genauer als Bild des reziproken Gitters. Daneben ist auch die Intensität (*Schärfe*) der Reflexe von Relevanz. Da im Allgemeinen die Hauptwachstumsflächen den Hauptebenen im Kristall entsprechen, also den Netzebenen niedriger Indizes, verfügen diese Schichten über besonders dicht gepackte Atome. Die Reflexe erscheinen somit „schärfer“ und können von den schwächeren Reflexen der höherindizierten Netzebenen unterschieden werden. Das Erscheinen von Beugungsreflexen ist an komplizierte, bestimmte kristallographische Bedingungen geknüpft (s. z. B. MASSA 2016; HAUSSÜHL 1979). Diese *Reflexionsbedingungen* werden selten erfüllt, sodass der Kristall während des Analyseverfahrens durch den Raum bewegt werden muss, um in Reflexionsstellung zu kommen und um Beugung registrieren zu können. Beugung entsteht nur durch konstruktive Interferenz der Wellenzüge, die erst bei einem bestimmten Winkel auftritt. Dies wird durch die Laue-Bedingung beschrieben, die äquivalent zur Bragg'schen Gleichung (Gl. 1) ist. Diese stellt die Beziehung zwischen Einfallswinkel, Netzebenenabstand und Wellenlänge dar. Die an den Netzebenen gebeugten Röntgenstrahlen interferieren miteinander. Wenn also der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ($n \cdot \lambda$) beträgt, tritt konstruktive Interferenz auf. Damit die Gleichung zum Tragen kommt, muss die Wellenlänge der eintreffenden Röntgenstrahlen vor und nach der Beugung gleich sein (elastische Streuung) sowie der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel sein (Spiegelbedingung) (MASSA 2016).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad \text{Gl. 1}$$

Mit:

n : Beugungsordnung (-)

λ : Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung (m)

d : Netzebenenabstand (m)

θ : Einfallswinkel- und Beugungswinkel (°)

Vierkreis-Einkristallröntgenstrahldiffraktometer

Funktion: Das Vierkreisdiffraktometer der University of Silesia in Kattowitz in Polen trägt den Handelsnamen *Oxford Diffraction Xcalibur four-circle X-Ray Diffractometer* (Fa. Oxford Diffraction, Oxford, UK; Heute: Rigaku Corporation, Tokyo, Japan) und verfügt über einen Sapphire 3 - CCD-Detektor. Das Gerät ermittelt computerunterstützt Kristallsymmetrien von Einkristallen durch vollautomatische Vermessung der einzelnen Reflexintensitäten. Die wichtigsten Bauteile des Diffraktometers sind in Abbildung 3.2b dargestellt. Ein Hochspannungsröntgenstrahl-Generator erzeugt Strom. Mit einem Einkristall-Monochromator aus Graphit wird die spezifische Wellenlänge der Strahlung selektiert und mittels eines Kollimators der Röntgenstrahl auf die

Probe fokussiert. Die Probe befindet sich auf einer Linie zwischen Kollimator und Detektor und ist mittels eines sogenannten Goniometerkopfes in das vierachsige Kappa-Goniometer eingebracht. In Abbildung 3.2a ist ein Goniometerkopf dargestellt. Dieser setzt sich aus zwei senkrecht zueinanderstehenden Parallel- und zwei senkrecht zueinanderstehenden Winkelschlitten zusammen. Mittels der Parallelschlitten wird der Kristall in die Drehachse des Goniometerkopfes zentriert. Winkelschlitten werden bei Verwendung von Diffraktometern nicht benötigt. Der zentrierte Punkt der Probe wird mittels einer Höhenverstellung des Goniometerkopfes in den Röntgenstrahl gerichtet. Das *Oxford Diffraction Xcalibur* ermittelt Reflexe nach dem sogenannten Drehkristallverfahren. Dabei bewegen rechnergesteuerte Motoren den Kristall derart im Raum, bis dieser in Reflexionsstellung gelangt, also die Reflexionsbedingungen erfüllt werden. Die Probe wird während des Messvorgangs ununterbrochen mit Röntgenstrahlung beschossen. Zur Reflexaufnahme muss der Kristall in die Detektorebene eingebracht werden. Die Reflexe werden bei dieser Methode automatisch nacheinander angefahren und gemessen (MASSA 2016). Die Drehung des Kristalls während der Kristallstrukturanalyse erfolgt um vier Winkel nach der sogenannten Kappa-Geometrie, die graphisch in Abbildung 3.2d dargestellt ist. Der Kappa-Goniometer verfügt über vier Drehachsen. Die Phi-Achse (a) kennzeichnet die Drehachse des Goniometerkopfes. So kann die Probe um 360° gedreht werden. Weitere Drehachsen sind die Kappa- (b) und Omega-Achse (c). Zusammen mit der Phi-Achse dienen sie der Probenorientierung. Der Detektor ist am Theta-Arm des Goniometers angeflanscht. So führt eine Bewegung der Theta-Achse (c) zur Rotation des Detektors um die Omega-Achse (c). In der Ausgangsstellung stehen Phi-, Omega- und Theta-Achse parallel zueinander. Ein Primärstrahlfänger verhindert das Auftreffen ungebeugter Röntgenstrahlen auf den Detektor, sodass nur die an der Probe gebeugten Röntgenstrahlquanten detektiert werden. Dieser ist fest mit der Röntgenstrahlröhre verbunden, sodass auch während der Kristallbewegung die ungebeugte Strahlung herausgefiltert wird (OXFORD DIFFRACTION 2003). Die Röntgenstrahlen treffen durch ein Berylliumfenster auf die vakuumversiegelte CCD-Detektoreinheit (engl. *charge-coupled device*). Der Einsatz von CCD-Detektoren ermöglicht eine praktisch in Echtzeit schnelle Registrierung der Reflexe. Zunächst werden durch einen Szintillationsschirm die eintreffenden Röntgenstrahlen in Lichtquanten umgewandelt, die über einen Lichtleiter auf den CCD-Chip treffen. Dieser besteht aus dotierten Silizium-Einkristallen. Treffen die Photonen auf diese Halbleiter, entstehen aufgrund des photoelektrischen Effekts Elektronen-Loch-Paare, sodass sich durch Anlegen positiver Spannung elektrische Signale bilden, die verstärkt an den Computer weitergeleitet werden (KRISCHNER 1987). Der CCD-Detektor benötigt wie die Röntgenstrahlröhre ein Vakuum- und Kühlsystem: Das Vakuum schützt den CCD-Chip vor Hitze sowie Kondensationsniederschlag und die Kühlung reduziert elektronisch bedingtes Untergrund-Rauschen (Störgröße im Spektrum) (OXFORD DIFFRACTION 2003).

Anwendung: Vor der Strukturanalyse wurde ein unorientierter Kristall willkürlich auf ein 15 mm langes und 3 mm im Durchmesser dickes Plexiglasstäbchen mithilfe von Sekundenkleber geklebt und dieses in einen Goniometerkopf eingespannt. Für die Ermittlung von Kristallsymmetrien benötigt das System die Parameter der Forsterit-Einheitszelle ($a = 4,76 \text{ \AA}$, $b = 10,23 \text{ \AA}$, $c = 5,99 \text{ \AA}$ (MILLER et al. 1987)). Verwendet wurde $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung

($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) und eine Röhrenleistung von 50 kV und 30 mA. Die Bestrahlungsdauer je Probe lag bei 10 Minuten. Die Datenauswertung und -darstellung erfolgte mittels der Gerätesoftware *CrysAlis CCD*. Nach erfolgreicher Orientierung wurde der Kristall auf ein zweites Plexiglasstäbchen geklebt (s. Abbildung 3.2c). Der Goniometer befindet sich schlussendlich in einer Position, in der der Kristall derart im Raum steht, dass eine der drei Hauptkristallebenen senkrecht zum neuen Plexiglasstäbchen liegt. Mittels spezieller mechanischer Vorrichtung wurde dieses Plexiglasstäbchen, eingespannt in einem zweiten Goniometerkopf, langsam durch Gewindedrehung auf die Probe zubewegt. Ergebnis ist ein Kristall, der nun derart auf einem Plexiglasstäbchen aufgeklebt ist, dass dessen Kristallebene senkrecht zur Längsachse des Stäbchens liegt.

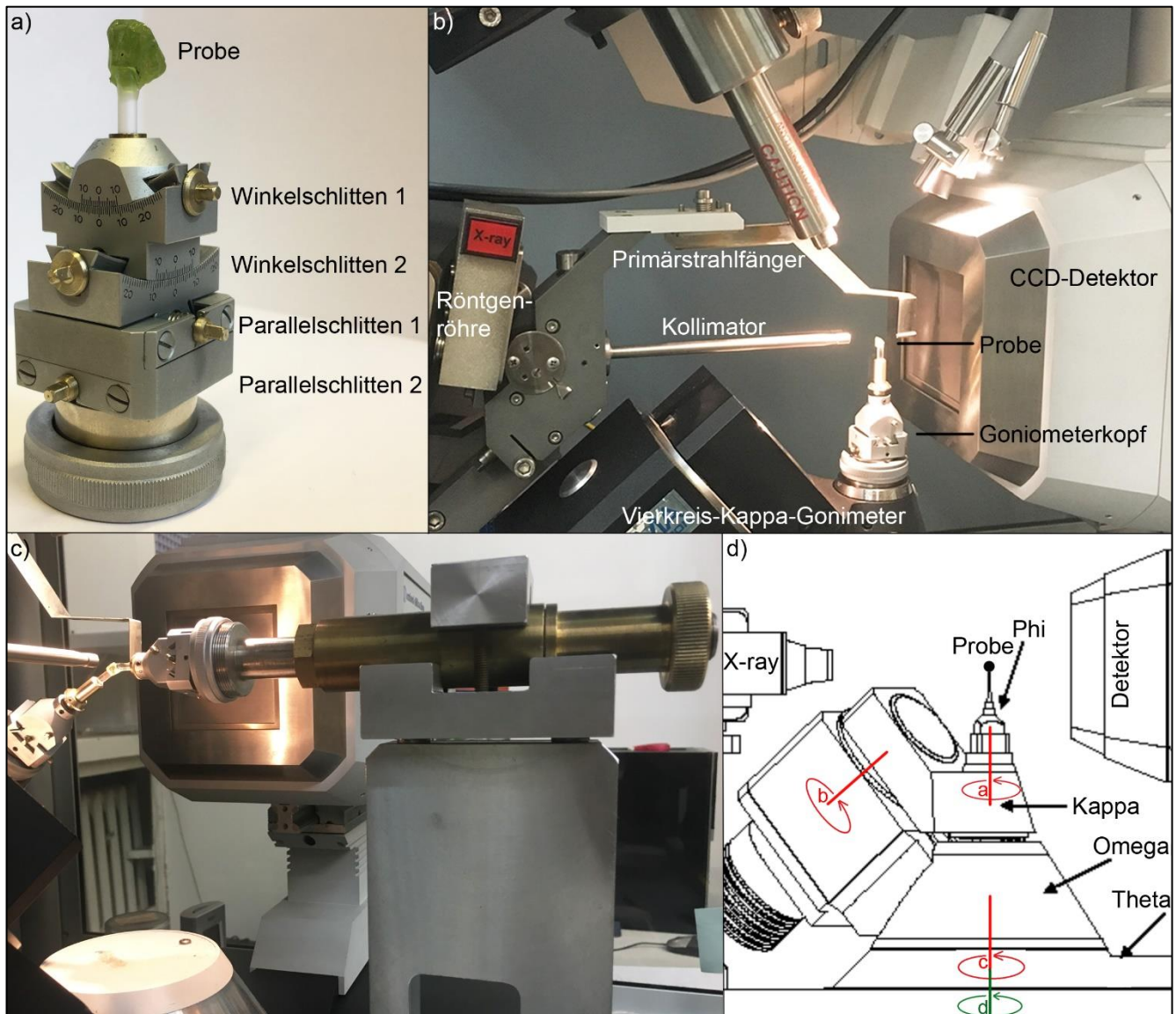


Abbildung 3.2: Analyseverfahren mit einem Vierkreisdiffraktometer. a) Goniometerkopf mit montierter Probe, b) Gerätekomponenten (oberhalb der Probe befinden sich Zubehörteile für Niedrig- und Hochtemperaturversuche, die für diese Messungen irrelevant waren), c) Aufkleben der orientierten Probe und d) graphische Darstellung der Kappa-Geometrie (a: Phi-Achse, b: Kappa-Achse, c: Omega-Achse, d: Theta-Achse) (verändert nach: OXFORD DIFFRACTION 2003).

Einkristallröntgenstrahl-Präzessionsgoniometer

Funktion: Der Einkristallröntgenstrahl-Präzessionsgoniometer *ID3000* der Fa. Rich. Seifert & Co., Ahrensburg, Deutschland erzeugt in Kombination mit einem Präzessionsgoniometer der Fa. Huber Diffractionstechnik GmbH & Co. KG, Rimsting, Deutschland sogenannte Präzessionsaufnahmen zur Feinstrukturanalyse von Einkristallen (s. Abbildung 3.3a). Mit der Präzessionsmethode wird die Ebene des reziproken Gitters durch präzedierende Bewegungen (Taumelbewegungen) durch die Ewald-Kugel (geometrische Darstellung der Bragg'schen Gleichung im reziproken Raum) bewegt, um die Reflexionsbedingungen zu erfüllen. Anschaulich erklärt bedeutet dies, dass Beugung auftritt, wenn sich ein reziproker Gitterpunkt auf der Oberfläche der Ewaldkugel befindet (MASSA 2016; HAUSSÜHL 1979). In Abbildung 3.3b ist der schematische Aufbau eines Röntgenstrahl-Präzessionsgoniometers dargestellt. Die Röntgenstrahlröhre erzeugt $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (unter Herausfilterung der $\text{K}\beta$ -Strahlung) durch einen Zr-Monochromator. Das Präzessionsgoniometer ist derart an der Röntgenstrahlröhre angebracht, dass sich Röntgenstrahl, Kristall und Fotoplatte in einer Linie befinden. In Verbindung mit dem sogenannten Synchronmotor bewegen sich Kristall und Fotoplatte in synchroner Präzession. Die auf dem Goniometerkopf befestigte Probe wird mittels der beiden Parallelschlitten in die Drehachse des Goniometerkopfes zentriert und in das Präzessionsgoniometer eingesetzt. Anschließend wird der zentrierte Punkt der Probe mittels eines Einstellrads am Goniometer zum Röntgenstrahl ausgerichtet, sodass dieser sowie der Filmmittelpunkt mit der Längsachse des Gerätes zusammenfallen und somit während der Präzessionsbewegung in Ruhe verbleiben. Der Abstand dieser beiden Punkte beträgt 60 mm (Vergrößerungsfaktor F). Der Präzessionswinkel kann mit einem bogenförmigen Metallsegment, das am Motor angebracht ist, auf max. 40° eingestellt werden. Unreflektierte Strahlung wird von einem Primärstrahlfänger abgefangen, der zwischen Kristall und Fotoplatte liegt und während der Präzessionsbewegung zusammen mit der Röntgenstrahlröhre in starrer Position verbleibt. Ohne Abfangen der Primärstrahlen wären die Reflexintensitäten zu hoch, sodass die Beugungspunkte nicht sichtbar wären (BUERGER 1964). Nach Beendigung des Bestrahlungsvorgangs wird die Bildspeicherplatte ausgelesen. Hierfür diente das Auslesegerät *CR 35 Bio* (Fa. Dürr NDT GmbH & Co. KG, Bietigheim-Bissingen, Deutschland), das mit CR-Technologie (*Computer Radiografie*) arbeitet. Somit kann auf die Verwendung von konventionellen Röntgenstrahlfilmen verzichtet werden, deren Filmentwicklung sehr zeit- und arbeitsintensiv ist. Die eingebundenen Speicherleuchtstoffe der Bildspeicherplatten nehmen die Röntgenstrahlung auf und geben diese beim Auslesevorgang mittels Laserstrahlung in Form von sichtbarem Licht wieder ab. Die Photonen werden mit einem Photomultiplier für jedes Pixel gemessen, in digitale Signale umgewandelt und am Computer in Form eines Beugungsbildes ausgegeben. Die Speicherplatten werden durch Bestrahlung mit Licht gelöscht und können wiederverwendet werden. Der Auslese- und Löschvorgang dauert zwei bis vier Minuten (DÜRR NDT GmbH & Co. KG o. J.).

Anwendung: Verwendet wurde $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$). Die Röhrenleistung betrug 40 kV und 30 mA. Die Bestrahlungsdauer je Probe lag bei ca. 40 Minuten. Der Präzessionswinkel betrug 10° . Auslesesoftware war

CR-Reader (Version 1.01.003) und Darstellungssoftware war *AIDA Image Analyzer* (Version 4.26) der Fa. Raytest Isotopenmessgeräte GmbH, Straubenhardt, Deutschland. Durch die orthorhombische Symmetrie von Olivin wird in den Präzessionsaufnahmen nach Symmetrien gesucht. Ziel ist ein Beugungsbild in vollständiger Symmetrie, das eine der drei Hauptkristallebenen darstellt. Hierfür muss der Kristall korrekt im Raum justiert werden. Mit dem Hauptrad des Goniometers kann der Kristall um 360° entlang der Längsachse des Gerätes gedreht werden und mit den beiden Winkelschlitten des Goniometerkopfes sind weitere Kristallbewegungen um $\pm 25^\circ$ möglich.

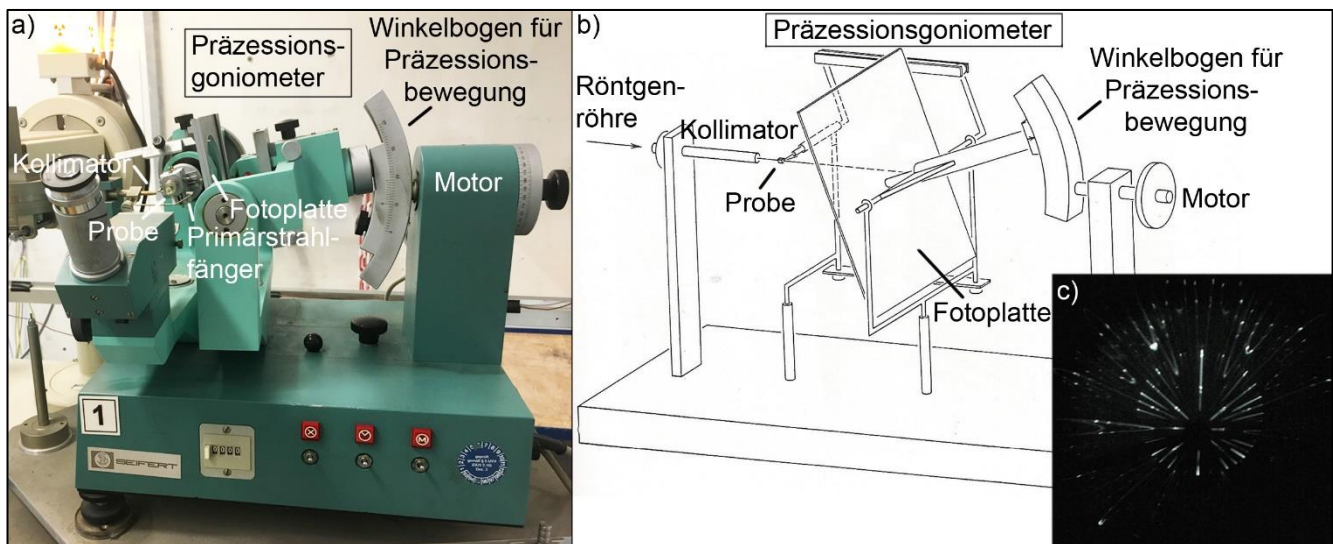


Abbildung 3.3: Präzessionsgoniometer. a) Modell: Seifert ID3000 der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, b) vereinfachtes Schema (verändert nach: BUERGER 1964) und c) Beugungsbild (Präzessionsaufnahme) einer Olivin-Probe.

Vergleich beider Methoden

Das Vierkreisdiffraktometer führt die Vermessung der einzelnen Reflexintensitäten vollautomatisch, zeitnah und mit hoher Empfindlichkeit aus, während bei der Filmmethode (Precession-Camera) ein Satz von Aufnahmen nötig ist, um die notwendigen Kristallsymmetrien zu erkennen. Dies ist mit einem hohen Zeit- und Arbeitsaufwand verbunden. So wurden die klassischen Filmmethoden nach und nach durch Flächendetektorsysteme ersetzt. Für kristallographische Analysen verbleiben Präzessionsaufnahmen jedoch nach wie vor informativ: Die Beugungseigenschaften eines Kristalls lassen sich umfassend studieren, denn bei der Filmaufnahme wird gleichzeitig eine ganze Schichtebene im reziproken Gitter abgebildet und damit bei gut justiertem Kristall direkt die Symmetrie im reziproken Raum dargestellt. Das Darstellungsergebnis unterscheidet sich demnach von dem des Vierkreisdiffraktometers, bei dem jeder Reflex einzeln angefahren und vermessen wird und zum Schluss ein Beugungsbild jeder Richtung am Computerbildschirm betrachtet werden kann. Weiterer Vorteil der Precession-Methode ist, dass Filmaufnahmen ohne Kenntnis der Elementarzelle angefertigt werden können, da Symmetrien im reziproken Raum erkannt werden können (MASSA 2016). Einen Nachteil zeigt jedoch der Goniometerkopf, bei dem die Winkelschlitten die Probe lediglich um maximal 25° pro Richtung bewegen, sodass im schlechten Fall der Kristall in eine andere Position geklebt werden muss.

3.3 Probenpräparation

3.3.1 Probenvoraussetzungen

Die IR-spektrometrische Analyse von Olivin erfolgt durch Messung in Transmission. Dabei wird die Schwächung der Intensität des Lichts beim Durchgang durch die Probe gemessen. Um eine Strahlungsdurchlässigkeit zu gewährleisten, ist eine optisch klare Probe Voraussetzung (BORS DORF & SCHOLZ 1989). Unpolierte Kristallflächen sowie Frakturen würden durch Streuungen und Reflexionen des Lichts zu einer Lichtschwächung beitragen und die Messungen verfälschen (SCHMIDT 2000). Des Weiteren müssen die Ein- und Austrittsflächen (Probenflächen) des senkrecht auftreffenden Strahls planparallel und eben sein, um eine Lichtbrechung an einer geneigten Ebene zu verhindern. Zudem wird sichergestellt, dass alle zu messenden Signale auf die, in fixierter Position im Messgerät angebrachten, Detektoren auftreffen. Richtungsabhängige Untersuchungen verlangen Proben in orientierter Lage, sodass aufgrund der orthorhombischen Kristallstruktur von Olivin würfelförmige Proben gefertigt werden müssen. Die Probenmaße richteten sich nach den Größenangaben vergleichbarer Literatur, die ebenfalls IR-spektroskopische Untersuchungen von OH-Gruppen in Olivin behandelt (s. Tabelle 6). Allerdings untersuchten die meisten Autoren lediglich zwei Orientierungen an Olivin-Plättchen bestimmter Dicke. Aufgrund der typischen geringen OH-Gehalte in Olivin empfehlen MILLER et al. (1987) und LIBOWITZKY & BERAN (2006) eine Probendicke von mind. 1 mm. BERAN (2001) nutzte individuelle Probendicken von 0,01 bis 1 mm, abhängig von den spezifischen OH-Konzentrationen, die dieser zuvor mittels elementanalytischer Verfahren je Olivin ermittelte. Für diese Arbeit wurde jedoch die FTIR-Spektrometrie als absolute Messmethode für OH genutzt, sodass eine individuelle Probengröße nicht möglich war. Die Maße der in dieser Arbeit analysierten Würfel-Proben befinden sich im Anhang und haben eine durchschnittliche Kantenlänge von 2 mm. Gemessen wurden diese mit einer digitalen Absolut-Messuhr mit einer Fehlergrenze von 0,003 mm der Firma Mitutoyo (Mitutoyo Corp., Kawasaki, Japan). Die Orientierung einer Probe muss anhand ihres Aussehens makroskopisch erkennbar sein. Aus diesem Grund verfügt jede Probe über individuelle Merkmale, die entsprechend dokumentiert als Handskizze jeder Probe beiliegen. Diese können sein: Brüche an den Kanten oder Ecken, unpolierte kleine Bereiche oder kleine zusätzliche geschliffene Flächen. Manche Unregelmäßigkeiten entstanden unbeabsichtigt während der Probenpräparation, andere wurden nachträglich zugefügt.

Tabelle 6: Zusammenfassung der Olivin-Probenmaße aus der Literatur inkl. Vorkommen. ¹MILLER et al. (1987); ²GOSE et al. (2008); ³BAI & KOHLSTEDT (1993); ⁴BERAN & PUTNIS (1983); ⁵Mosenfelder et al. (2011); ⁶KOVÁCS et al. (2008); ⁷KOHLSTEDT et al. (1996); ⁸FERRISS et al. (2018); ⁹TOLLAN et al. (2018); ¹⁰SCHMÄDICKE et al. (2013); ¹¹FREUND & OBERHEUSER (1986)

Probenplättchen Dicke (mm)	Proben-Würfel Maße (mm)	Olivin-Vorkommen	Literatur
2,3 – 8,0	-	Ägypten (St. John)	1
4,0 – 5,0	-	Monastery / Winburg (Südafrika)	1
5,0 – 8,1	-	Kimberley (Südafrika)	1
3,3 – 5,2	-	Madagaskar	1
0,7 – 1,2	-	Norwegen (Almklovdalen), Pakistan (Kaghan Valley), Ägypten (St. John)	2
0,8 – 2,0	-	USA (San Carlos)	3
0,5	-	Ägypten (St. John)	4
2,5	-	USA (San Carlos)	5
-	1,9 x 1,9 x 1,9	Pakistan	6
-	7,9 x 6,5 x 6,4	USA (San Carlos)	6
-	0,7 x 0,8 x 0,9	USA (San Carlos)	7
-	2,0 x 1,0 x 1,3	USA (San Carlos)	8
-	1,5 x 1,5 x 1,3	USA (San Carlos)	9
-	2,0 x 1,0 x 1,3	Hawaii (Kilauea Iki)	8
0,3 – 1,5	-	Eifel (Dreiser Weiher, Leyendecker Grube)	10
-	5,0 x 5,0 x 5,0	Ägypten (St. John)	11

3.3.2 Probenpräparation idiomorpher Kristalle

Die Orientierung des Kristallachsenkreuzes ist bei idiomorphen Kristallen wie den Pakistan-Olivinen anhand der Kristallmorphologie optisch eindeutig erkennbar (s. Kap. 3.1.2 *Probenansprache*). Für die Fertigung eines orientierten Würfels wurden zunächst die planparallelen Kristallflächen des seitlichen Pinakoids {010} eben geschliffen. Der Schleifprozess aller Proben dieser Arbeit erfolgte mittels der Schleifmaschine *Edus Typ H8* (Fa. Edus-Schleiftechnik, Idar-Oberstein, Deutschland) mit einer Schleifscheibe für Edelsteinbearbeitung (unter Wasserkühlung). Anschließend wurden senkrecht dazu die Kanten der Vertikalprismen {110} abgeschliffen. Für den Erhalt eines Würfels mussten nun senkrecht zur c-Achse zwei planparallele Flächen geschliffen werden. Exakt planparallele Flächen wurden mithilfe eines sogenannten *Wülfing'schen Schleifapparats* (Abbildung und Funktionsbeschreibung folgen im nächsten Kapitel) hergestellt. Waren die Kristalle anfangs zu groß, wurden diese mittels Diamant-Trennscheibe (Durchmesser: 3 cm), eingespannt in einer senkrecht nach unten in einem Stativ montierten Bohrmaschine mit Hängebohrmotor (Fa. Proxxon GmbH, Modell: *BFW40/E*, Föhren, Deutschland), verkleinert.

3.3.3 Probenpräparation xeno- und hypidiomorpher Kristalle

3.3.3.1 Vorarbeit

Für die Herstellung orientierter Kristall-Würfel wurden die mittels Kristallstrukturanalyse orientierten Proben in Technovit® (Fa. Kulzer GmbH, Wehrheim, Deutschland) in Form von Tabletten (Durchmesser: 25 mm; Höhe: ca. 5 mm) eingebettet. Dazu diente eine spezielle mechanische Vorrichtung, in die der Goniometerkopf befestigt

war. In diesem war das Plexiglasstäbchen mit der aufgeklebten Probe eingespannt (s. Abbildung 3.4a). Zur Erinnerung: Ergebnis der Kristallstrukturuntersuchung war ein Plexiglasstäbchen mit einer aufgeklebten orientierten Probe, bei der eine identifizierte Hauptkristallebene senkrecht zur Längsachse des Plexiglasstäbchens lag (s. Kap. 3.2 *Kristallstrukturbestimmung*). Mittels der mechanischen Vorrichtung wurde durch eine Befestigungsschraube der Goniometerkopf an einer Schiene senkrecht nach unten geschoben und die Probe in eine runde Teflon™-Tablettenform eingebracht. Anschließend wurde Technovit®-Pulver mit Technovit®-Liquid vermischt und in die Form gegossen. Nach 10-minütiger Trocknungszeit konnte die Tablette aus der Form gelöst und das Stäbchen weggebrochen werden (s. Abbildung 3.4b). Nun wurde die, in der Tablette eingeschlossene, Probe mit handelsüblichem Schleifpapier (50er Körnung) angeschliffen. Darauf folgten Schleifpapiere mit feiner werdender Körnung (80, 120 und 180). Da dies einen zeit- und arbeitsintensiven Prozess darstellt, wurden die Proben größtenteils mit dem Schleifgerät *MetaServ 250* der Fa. Buehler (Buehler Worldwide Headquarters, Illinois, USA) der AG Vulkanologie, Johannes-Gutenberg Universität Mainz geschliffen. Um einer Hitzeentwicklung entgegenzuwirken, erfolgte der Schleifvorgang unter Wasserkühlung. Verwendet wurde eine Diamant-Schleifscheibe (Durchmesser: 20 cm) mit 220er Körnung, die mittels Magnetkraft der Arbeitsscheibe anhaftet. Ergebnis war eine geschliffene Probenfläche, die eine der drei Hauptkristallebenen repräsentiert. Um die Proben zu entnehmen, wurden die Technovit®-Tabletten über Nacht in Aceton aufgelöst. Für die Herstellung planparalleler Flächen wurde ein *Wülfing'scher Schleifapparat* der Firma R. Fuess, Berlin Steglitz, Deutschland, bestehend aus Schleifdreifuß, Libellendreifuß und Niveauplatte, herangezogen (s. Abbildung 3.4c). Die Probe wurde mit der geschliffenen Fläche auf den stempelförmigen Vorsprung des Schleifdreifußes mit Sekundenkleber geklebt und bildete so den ersten Stützpunkt. Die beiden anderen Stützfüße stellen Mikrometerschrauben dar, mit denen die Dosenlibelle des Libellendreifußes, der wiederum auf dem Schleifdreifuß steht, ausgerichtet werden kann. Für den Schleifprozess stehen die Schrauben stabil in passenden Vertiefungen der seitlich an der Schleifmaschine angebrachten Niveauplatte, während die Probe auf der Schleifscheibe liegt. Ist die Libelle richtig justiert, befindet sich die Schleifscheibe parallel zur aufgeklebten Kristallfläche. Während des Schleifvorgangs musste, gleichzeitig zum Materialabtrag der Probe, der Schleifdreifuß durch Drehung der Schrauben gleichmäßig abgesenkt werden. Zusätzlich wurde darauf geachtet, mögliche Einschlüsse und Frakturen zu entfernen. War der Schleifprozess beendet, folgte die Politur mit der Poliermaschine (ebenfalls eine Edus-Schleifeinheit, Typ: H8). Dabei wurde die Probe per Hand auf die Kupfer-Polierscheibe, die vorher mit Mehrzweckfett mit 2 – 3 µm-Diamantkörnung behandelt wurde, gehalten. Im Anschluss wurden die Proben mit Ethanol von den Schleif- und Polierresten befreit. Ergebnis war ein Probenplättchen, dessen planparallele Flächen parallel zu einer der drei Hauptkristallebenen liegen.

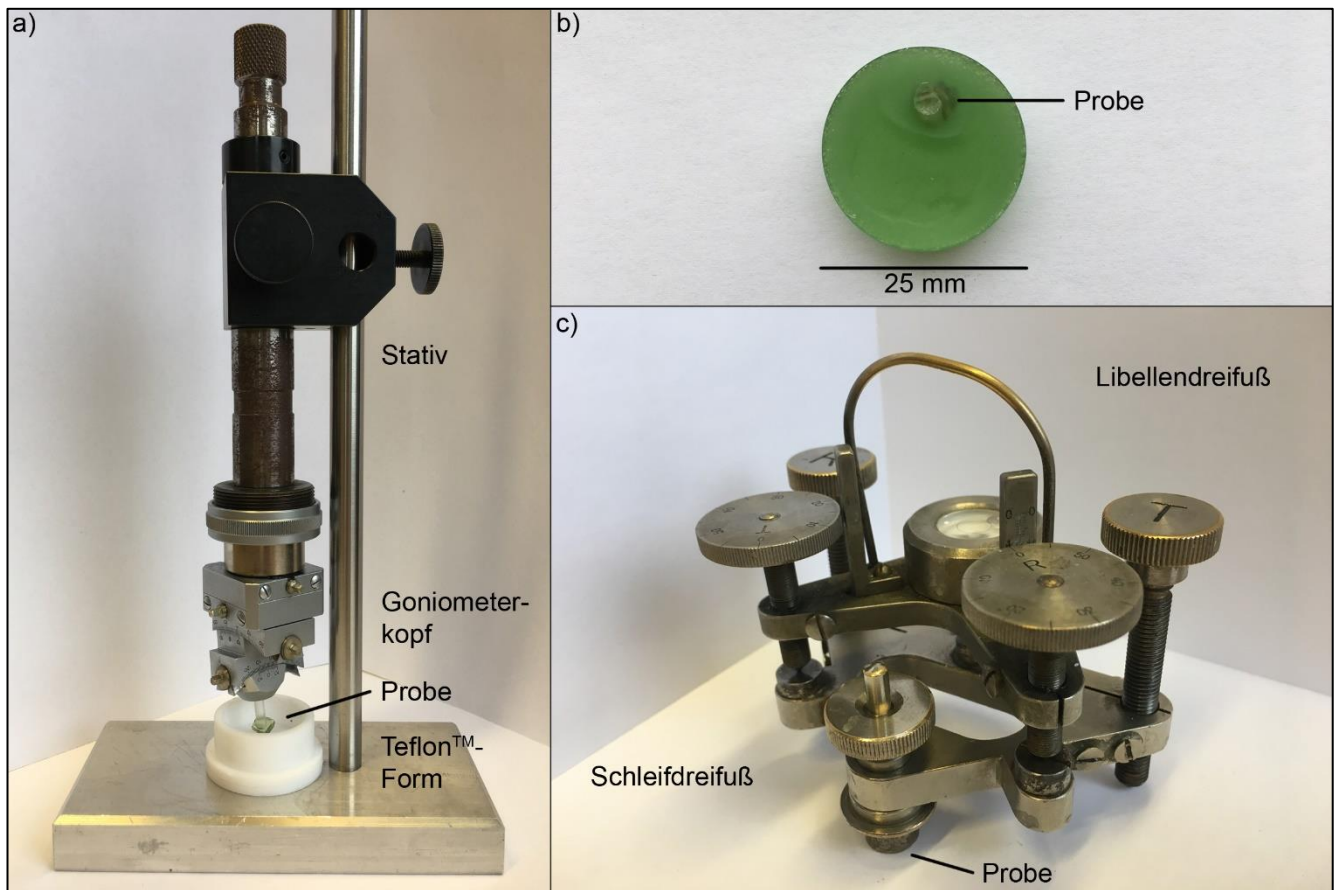


Abbildung 3.4: Probenpräparation. a) Stativ zur Probeneinbettung in Technovit®, b) fertige Technovit®-Tablette mit eingeschlossener orientierter Probe und c) Wülfing'scher Schleifapparat zur Fertigung planparalleler Flächen.

3.3.3.2 Probenpräparation mithilfe der UV-Vis-NIR-Spektroskopie

Einleitung: Aus dem mittels Kristallstrukturanalyse präparierten Probenplättchen muss ein orientierter Würfel gefertigt werden. Hierfür muss bekannt sein, in welche Richtungen die Kristallebene des Probenplättchens aufgespannt ist. Dies geschah durch Untersuchung mithilfe der UV-Vis-NIR-Spektrometrie, denn es ist bekannt, dass polarisierte Messungen von Olivin im NIR-Bereich charakteristische Spektren zeigen, anhand dieser die kristallographischen Richtungen identifiziert werden können (s. z. B. BURNS 1970; 1993; ULLRICH et al. 2002; TARAN & KOCH-MÜLLER 2006).

Grundlagen: Das UV-Vis-NIR-Spektroskop zählt zur Absorptionsspektroskopie und misst die charakteristische Strahlungsabsorption einer Probe. Dieses nimmt Spektren über den UV-, Vis- und NIR-Spektralbereich auf. Für diese Arbeit fand ein *Spektrometer Anwendung* (griech. *metrikós*; das Maß betreffend), das im Gegensatz zu Spektroskopen quantitative Analysen ermöglicht. In den Spektren ist die Absorptionsintensität auf der Ordinate gegen die Absorptionsstelle auf der Abszisse aufgetragen. In allen dispersiven Spektrometern, wie dem UV-Vis-NIR-Spektrometer, ist der grundsätzliche Aufbau derselbe (s. Abbildung 3.5): In einer Lichtquelle wird elektromagnetische Strahlung erzeugt, wobei im UV-Vis-NIR-Spektrometer eine Halogenlampe für Vis-NIR-Wellenlängen und eine Quecksilberdampf Lampe für UV-Wellenlängen eingesetzt werden (PERKAMPUS 1993). So

verfügt das Gerät über einen lückenlosen Wellenlängen-Durchstimmbereich von ca. 200 bis 2.500 nm (BORS DORF & SCHOLZ 1989). Der Strahlengang trifft auf den Monochromator, in dem die für die Messung gewünschte Wellenlänge des Lichtes selektiert wird. Für Analysen mit polarisiertem Licht liegt ein Polarisator im Strahlengang, der nur eine bestimmte Schwingungsrichtung des monochromatischen Strahls durchlässt. Bei einem optisch anisotropen Mineral wie Olivin kommt es zu einem richtungsabhängigen Absorptionsverhalten für Licht. Um die Polarisation nach Durchgang durch die Probe festzustellen, kann ein zweiter Polarisator hinter der Probe eingebracht werden. Ein Detektor nimmt die transmittierte Strahlung auf, misst die Intensität im Vergleich zu einer Messung ohne Probe (Referenzspektrum) und wandelt sie in digitale Signale um. Diese werden verstärkt an den Computer weitergeleitet (WEHRMEISTER & HÄGER 2006). Der Detektor muss dem Wellenlängenbereich der verwendeten Lichtquelle angepasst sein. So werden Photovervielfacher für den UV-Vis-Bereich und PbS-Detektoren für den NIR-Bereich eingesetzt (PERKAMPUS 1993). Die qualitative und quantitative Analyse erfolgt anhand des Absorptionsspektrums. Die Basislinie (Grundlinie) des Spektrums zeichnet das Gerät ohne Probe auf. Dieses entsteht durch Untergrundabsorption, die mit den zu analysierenden Messsignalen nichts zu tun hat und später automatisch vom eigentlichen Spektrum subtrahiert wird. Absorptionsmaxima in Form von Banden geben die Strahlungsenergieaufnahme durch das Molekül wieder. Diese Absorptionsintensität gemessen in cps (*counts per second*) gilt als Maß für die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Molekül und die entsprechende Absorptionsstelle gibt die Wellenlänge (nm) dieser Wechselwirkung an (BORS DORF & SCHOLZ 1989).

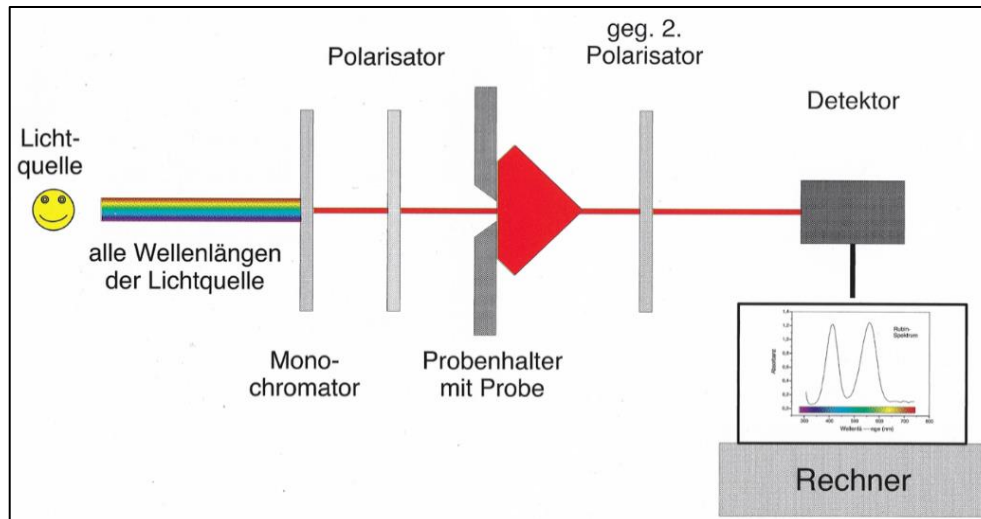


Abbildung 3.5: Vereinfachtes Schema eines konventionellen IR-Spektroskops (WEHRMEISTER & HÄGER 2006)

Anwendung: Für die Messungen im UV-Vis-NIR-Bereich wurden zwei Spektrometer der Fa. J&M Analytik AG, Essingen, Deutschland verwendet. Für den UV-Vis-Bereich (250 – 900 nm) fand ein *TIDAS S700* mit CCD-Detektor (1.024 Pixel) und einer spektralen Auflösung von < 1 nm Anwendung. Die verwendeten Wellenlängen des zweiten Spektrometers (*TIDAS S900*) reichen von 800 bis 1.600 nm (NIR-Bereich). Es verfügt über einen InGaAs-Detektor (240 Pixel) und eine spektrale Auflösung von < 4 nm. Beide Geräte messen lückenlos und gleichzeitig

mit einem Überlappungsbereich vom lang- bis kurzwelligen Bereich (J&M ANALYTIK AG o. J.). Angeschlossen sind die Spektrometer an einem Mikroskop (*AXIO Imager.A2m*, Fa. Zeiss, Oberkochen, Deutschland). Gerätesoftware war *TIDAS-DAQ* (UV-NIR-Version 2008; J&M Analytik AG, Essingen, Deutschland). Gemessen wurde in Transmission von 200 bis 1.600 nm. Waren mittels Mikroskops Einschlüsse oder Frakturen innerhalb der Proben auszumachen, wurden einschluss-/frakturfreie Probenbereiche gemessen. Ein Spektrum wurde bei Raumtemperatur mit 20 Scans aufgenommen. Vor jeder Analyse musste der Dunkelstrom gemessen und ein Referenzspektrum ohne Probe erstellt werden. Der Computer konvertiert das Transmissionsspektrum automatisch in ein Absorptionsspektrum um. Für die Spektrenanalysen muss eine direkte Korrelation der Spektren untereinander gegeben sein, weshalb Quotienten aus der Absorbanz A (-) und der Probendicke d (cm) berechnet wurden. Ein Spektrum gibt so A/d -Werte in cm^{-1} auf der Ordinate und die Wellenlänge in nm auf der Abszisse wieder. Digitale Darstellung und Bearbeitung der Spektren erfolgte mittels Spektrenbearbeitungssoftware *MagicPlotPro*. Im Fortlauf dieser Studie repräsentieren vereinfacht ausgedrückt die a -, b - und c -Achsen (kurz: a , b , c) die kristallografischen Richtungen [100], [010] und [001] und verweisen nicht auf das Vorhandensein einer Kristallachse an dieser Position. Verwendet wird folgende Schreibweise: Schwingungsrichtung des E-Vektors des polarisierten Lichts parallel [100] = $E\parallel a$, parallel [010] = $E\parallel b$ und parallel [001] = $E\parallel c$.

Um die kristallografischen Richtungen der Probenplättchen zu ermitteln, wurden diese im NIR-Bereich untersucht, denn liegt der E-Vektor der polarisierten Strahlung parallel zur a -, b - oder c -Achse ergibt sich jeweils ein spezifisches Spektrum. Diese Spektren beruhen auf Elektronenübergängen innerhalb der Fe^{2+} -Ionen in Olivinen (s. z. B. BURNS 1970; 1993; ULLRICH et al. 2002; TARAN & KOCH-MÜLLER 2006) (umfassende Erläuterungen zur physikalischen Entstehung der Spektren folgen in einem späteren Kapitel). Unterscheidungsmerkmale sind: Bei Messung mit $E\parallel a$ entsteht ein Spektrum mit Absorptionsmaximum bei ca. 1.050 nm. Bei Messung mit $E\parallel b$ hat das Spektrum ebenfalls ein Absorptionsmaximum bei ca. 1.050 nm, zeigt jedoch eine andere Profilform und geringere Intensitäten. Bei Messung mit $E\parallel c$ liegt das Absorptionsmaximum bei ca. 1.090 nm (s. z. B. BURNS 1970; ULLRICH 2002; TARAN & KOCH-MÜLLER 2006). Für die Ermittlung der kristallografischen Ausrichtungen wurde ein Probenplättchen auf dem Probendrehtisch des UV-Vis-NIR-Spektrometers platziert und bei jeder 10° -Drehung ein Spektrum erstellt. Sobald ein typhaftes NIR-Spektrum erschien, wurde die entsprechende Kristallachse mit einem Permanentmarker markiert. Anhand der Markierungen wurde ein planparalleler Würfel mit Kanten parallel zu den kristallografischen Richtungen (unter Einsatz des Wülfing'schen Schleifapparats) produziert. In Abbildung 3.6 ist beispielhaft ein Probenplättchen abgebildet, dessen planparallele Flächen parallel zur Hauptkristallebene (001) liegen. Durch die Messungen konnten Spektren erstellt werden, die den kristallografischen Richtungen [100] und [010] entsprechen ($E\parallel a$ - und $E\parallel b$ -Spektrum).

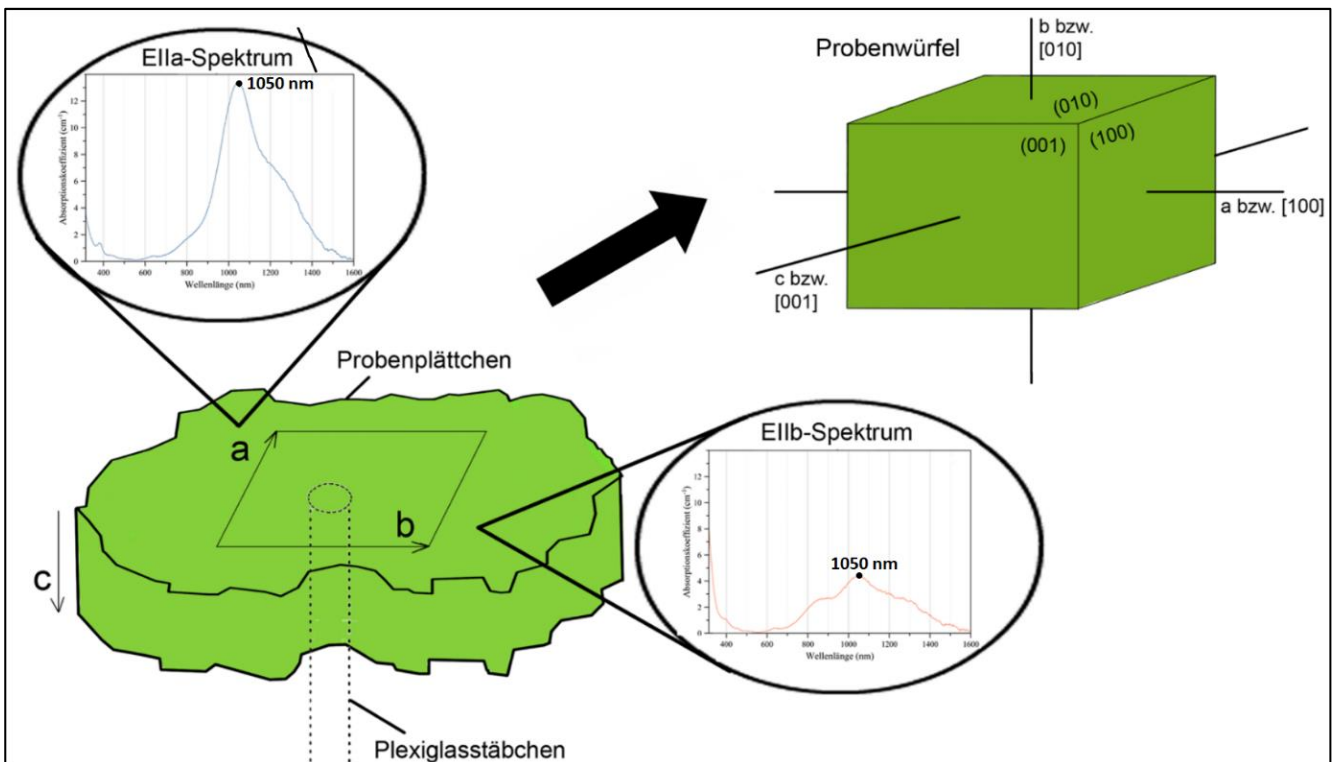


Abbildung 3.6: Grafische Darstellung eines Probenplättchens mit planparallelen Flächen parallel (001), die senkrecht zum Plexiglasstäbchen liegen (inkl. den repräsentativen E||a- und E||b-Spektren im NIR-Bereich und ein fertiger Proben-Würfel)

3.4 Elementanalytische Methoden

3.4.1 Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS)

Grundlagen

Die Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS) (engl. *Electron Microprobe* (EMP) oder *Elektrons Probe Microanalyzer* (EPMA)) ist vereinfacht ausgedrückt ein Rasterelektronenmikroskop (REM), das mithilfe verschiedener Spektrometer der quantitativen Bestimmung von Haupt-, Neben- und Spurenelementkonzentrationen in Festkörper-Proben dient. Sie ist in den Geowissenschaften eine nicht mehr wegzudenkende Analysemethode, denn sie arbeitet nicht-invasiv, in-situ und mit hoher Genauigkeit. Es können Elemente im μm -Bereich mit einer Nachweisgrenze von 50 – 100 ppm gemessen werden. Die Proben müssen nur wenige Voraussetzungen erfüllen: Das zu untersuchende Material sowie das Bindemittel müssen fest, vakuumstabil und elektronenstrahlbeständig sein und die Probenoberfläche muss eben und poliert sein, da sonst die Elektronen daran gestreut werden (MARKL 2015). Hauptbauelemente sind die Elektronenkathode, das Linsensystem, verschiedene Spektrometer, mehrere Detektoren und der Probenraum (s. Abbildung 3.7). Der Elektronenstrahl wird emittiert, indem durch Anlegen einer hohen Spannung (bis 50 kV) an eine mittels Heizstroms auf ca. 2.500 °C erhitzte Wolfram-Kathode eine Verringerung der Austrittsarbeit auftritt (PAVIĆEVIĆ 2001). Im Anschluss werden die Elektronen zur Anode beschleunigt. Damit keine Streuung der Primärelektronen an Luftmolekülen auftritt, steht die Mikroskopsäule unter Vakuum (REIMER & PFEFFERKORN 1977). Elemente, die leichter als Beryllium sind, können aufgrund ihrer

geringen Energien die Folie der Vakuumkammer nicht passieren und sind folglich nicht detektierbar (MARKL 2015). Die elektromagnetischen Linsen des Linsensystems bestehen aus Magnetspulen, die den Elektronenstrahl steuern, indem sich die Elektronen durch das elektromagnetische Feld ablenken lassen. Die Magnetspulen sind von einem Eisenmantel bis auf einen schmalen Spalt (Polschuhöffnung) umschlossen, mit einer Bohrung in der Mitte, durch die die Elektronen hindurchschießen (REIMER & PFEFFERKORN 1977). Das elektromagnetische Feld besitzt sowohl eine Komponente senkrecht zur optischen Achse als auch eine parallel dazu. So werden die Elektronen, die durch die Spulenöffnung schießen, unter Wirkung der Lorentzkraft abgelenkt und auf eine Schraubenbahn gezwungen, wobei die Schraubenachse die optische Achse darstellt. Durch die Inhomogenität des Magnetfeldes werden die Elektronen zur optischen Achse hin abgelenkt und in einem Brennpunkt fokussiert (THOMAS & GEMMING 2013). Dieser feinfokussierte Elektronenstrahl trifft mit einem Durchmesser von 0,2 – 1 μm auf die Probe (PAVIĆEVIĆ 2001).

Charakteristikum eines REMs ist das Abrastern des fokussierten Elektronenstrahls über die Probenoberfläche. Durch Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe entstehen Rückstreu- (engl. *backscattered electrons; BSE*) und Sekundärelektronen (engl. *secondary electrons; SE*). Während des Rastervorgangs werden für jeden Rasterpunkt BSE und SE von den jeweiligen Detektoren absorbiert, gezählt sowie deren Intensitäten gemessen. Die Signale werden verstärkt und digitalisiert, um eine elektronenmikroskopische Bilddarstellung der Probe zu ermöglichen. Neben BSE und SE emittieren im Wechselwirkungsbereich der Primärelektronen des Analysenstrahls mit der Probe (Anregungsbirne oder Streubirne) Bremsstrahlung sowie charakteristische (elementspezifische) Röntgenstrahlung. Die Größe der Anregungsbirne ist abhängig von der Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls (s. z. B. FLEGLER et al. 1995; REIMER & PFEFFERKORN 1977). Die Röntgenstrahlphotonen werden von Röntgenstrahlspektrometern erfasst. Hierbei wird zwischen wellendispersiven Systemen (*WDS*) oder energiedispersiven Systemen (*EDS*) unterschieden. Das WDS arbeitet nach dem Prinzip der Bragg'schen Beugung (s. Kap. 3.2 *Kristallstrukturbestimmung*; Gl. 1). Bei dieser werden die bekannten Netzebenenabstände eines Analysator-Einkristalls genutzt, um Röntgenstrahlung nach Wellenlängen spektral aufzutrennen. Die charakteristische Röntgenstrahlung verlässt die Probe und wird auf den Analysator-Kristall gelenkt. Dieser befindet sich mitsamt Probe und Detektor auf dem sogenannten *Rowland-Kreis* im gleichen Abstand. Die ausgewählten Netzebenen des Kristalls liegen parallel zur Kristalloberfläche. Bei einem bestimmten Winkel zwischen einfallender Röntgenstrahlung und den Kristallnetzebenen ist die Bragg'sche Beugungsbedingung bei spezifischer Wellenlänge erfüllt, wird dann an den Netzebenen reflektiert und trifft auf den Detektor. Für die Analyse verschiedener Elemente befinden sich in modernen Spektrometern vier bis sechs Analysator-Kristalle, um einen großen Wellenlängenbereich zu erfassen. Dabei werden die Analysator-Kristalle wie Lithiumfluorid (LIF) mit einem Wellenlängenbereich von ca. 1 – 4 \AA , Pentaerythrit (PET) (ca. 2,5 – 8 \AA) und Talliumacidphthalat (TAP) (ca. 6,5 – 25 \AA), automatisch in Position gebracht. Als Detektionssystem der Röntgenstrahlquanten dient ein Proportionalzählrohr. Dieses ist mit Gas gefüllt und verfügt über zwei Elektroden, die durch Anlegen von Spannung ein elektrisches Feld erzeugen. Durch die eintreffende

Röntgenstrahlung wird das Gas ionisiert und Elektronen erzeugt, die zur Anode gezogen werden. Dort wird Ladung induziert, als Spannungsimpuls registriert, gezählt und als elektrische Impulse verstärkt an den Computer weitergeleitet (REED 2005). Anders als mit einem WDS, werden mit einem EDS Energien und Intensitäten direkt von einem Halbleiterdetektor erfasst. Es handelt sich um einen Si(Li)-Detektor, der aus einem zylinderförmigen Si-Einkristall besteht und in dem Lithium eindiffundiert wird, um eventuell durch Verunreinigungen auftretende Ladungsträger zu kompensieren. Die emittierenden Röntgenstrahlquanten dringen in den Halbleiterkristall ein und erzeugen dort Elektron-Loch-Paare, die als Ladungsträger einen kurzzeitigen Strompuls verursachen. Die Anzahl der Elektron-Loch-Paare ist proportional zur Energie des Quants und ist an der Höhe des Strompulses erkennbar. Der Detektor misst und zählt die elementspezifischen Energiewerte jedes einzelnen Röntgenstrahlquants. Der Computer berechnet die Elementkonzentrationen (FLEGLER et al. 1995). Vorteil eines WDS gegenüber eines EDS ist die geringere Nachweisgrenze und die höhere spektrale Auflösung. Jedoch benötigen die Messungen mehrere Minuten anstelle des sekundenschnellen EDS (MARKL 2015). Auch kann mit einem WDS die Signal-Zählrate durch Erhöhung der Strahlstromstärke erhöht werden, während beim EDS die Signal-Zählrate limitiert ist (REED 2005).

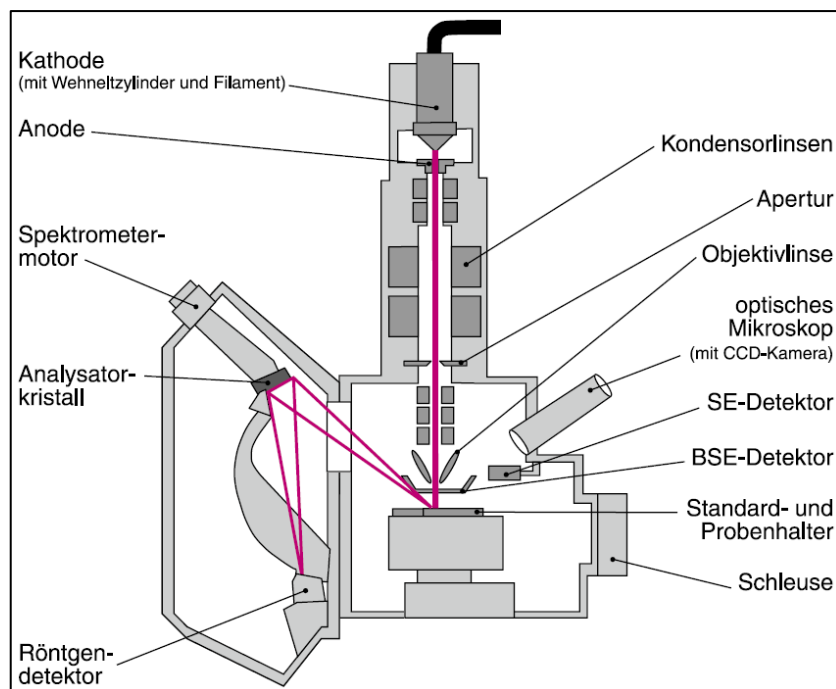


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau einer EMS (MARKL 2015)

Anwendung

In einem ersten Messdurchlauf wurde je Olivin-Vorkommen eine Probe (insgesamt 16 Proben) in Form einer runden, ca. fünf Millimeter hohen und 25 Millimeter im Durchmesser großen Tablette, passend für die Probenhalterung der EMS, in Technovit® eingebettet (die Analysen erfolgten an orientierten Würfel-Proben). Vorher wurden die Proben am Boden der Teflon™-Form mittels Doppelklebeband für einen besseren Halt befestigt. Um die Probentablette von Gasen und Flüssigkeiten, die die Messergebnisse verfälschen sowie die

Mikroskopsäule verschmutzen würden, zu befreien, wurde diese über Nacht in einem Vakuum-Trockenschrank (Typ: VD 23; Fa. Binder GmbH, Tuttlingen, Deutschland) bei 65 °C belassen. Um Aufladungseffekte während des Messvorgangs und daraus resultierende Abbildungsstörungen zu vermeiden, muss eine elektrische Leitfähigkeit der Proben gegeben sein, denn nichtleitende Materialien würden sich unter dem Elektronenbeschuss negativ aufladen. Dementsprechend wurde die Probenplatte mit einer ausreichend dicken (ca. 20 nm) Kohlenstoffschicht bedampft. Hierfür wurde die Sputteranlage *Emitech K950* (Fa. Emitech Ltd., Kent, England) verwendet. In dieser wurde die Probenplatte in der Vakuumkammer platziert und zwei Graphitelektroden im oberen Teil der Kammer in entsprechende Halterungen eingespannt. Bei diesem Verfahren wird eine dünne homogene Kohlenstoffschicht auf der Probenoberfläche verteilt, indem kurzzeitig Strom an die Elektroden angelegt wird, wodurch diese aufblitzen und verdampfen. Dadurch werden Kohlenstoff-Atome freigesetzt, die entweder miteinander oder mit den Restluftmolekülen in der Kammer kollidieren und sich zum Schluss gleichmäßig auf der Probenoberfläche anlagern (FLEGLER et al. 1995). Für einen 20 nm dicken Überzug wurde der Bedampfungsvorgang dreimal durchgeführt. Um einen elektrischen Kontakt zu erzeugen, wurden die einzelnen Proben mit Leitsilber (Typ: 200, Fa. Hans Wolbring GmbH, Höhr-Grenzhausen, Deutschland) verbunden und die Probenplatte mit einem Cu-Klebeband mit dem Cu-Probenhalter verknüpft. Die Elektronen können so weitergeleitet und Aufladungen vermieden werden.

Für diese Arbeit wurde die EMS *Jeol JXA-8200 SuperProbe* (Fa. Jeol GmbH, Freising, Deutschland) verwendet. Folgende Messeinstellungen wurden vorgenommen: Der Durchmesser des Elektronenstrahls betrug 5 µm, die Beschleunigungsspannung 20 kV und die Stromstärke 20 nA. Gemessen wurde mit einem Spinell/Olivin-Messprogramm, in dem die Bestandteile von Olivin (in Form von Oxiden in wt %), SiO₂, MgO, FeO, Al₂O₃, Cr₂O₃, NiO, CaO, TiO₂, V₂O₃, ZnO, MnO, CoO, integriert sind. In Tabelle 7 sind die zu analysierenden Elemente, deren Valenzen und zu messenden Elementlinien, die Eichstandards und die verwendeten Analysator-Kristalle zusammengefasst (Elementlinien sind emittierte Röntgenstrahlen, wobei die K α -Linie der freigewordenen Energie durch Elektronenübergang von der L- auf die K-Schale in einem spezifischen Atom entspricht (KRISCHNER 1987)). Durch Inbezugnahme der Standards Olivin (San Carlos, Arizona, USA) und Diopsid (keine Herkunftsangabe) wurden die Elementkonzentrationen (bei Silikaten üblicherweise in Form von Oxidverbindungen in wt %) vollautomatisch berechnet. Die Überlappungsfaktoren zur Korrektur einer gegenseitigen Beeinflussung der Elemente untereinander betragen Ti(K α) > V(K α) = 0,0825, V(K α) > Cr(K α) = 0,1205, Fe(K α) > Co(K α) = 0,0058 und Cr(K α) > Mn(K α) = 0,00014. Die geräteintern abgespeicherten Überlappungsfaktoren stammen aus empirisch bestimmten Reinelement-Standards (REED 2005). Die Korrektur von Matrixeffekten erfolgte geräteintern mittels ZAF-Korrektur. Für jede Probe waren fünf Messpunkte mit statistischer Verteilung angesetzt. Die Koordinaten dieser Punkte wurden vor dem Messdurchlauf anhand der BSE-Abbildungen der Proben am Computer festgelegt. Diese wurden während des Messvorgangs vollautomatisch nacheinander angefahren. Die Messzeit je Analysenpunkt betrug 3,5 Minuten. Die Referenzmaterialien wurden am Ende der Messprozedur mit je zwei Punkten gemessen. Die Datenauswertung

erfolgte, unter Ausschluss der Ausreißerwerte, durch Mittelung der Messergebnisse je Probe und Berechnung der Standardabweichungen (nach der *n-Methode* = Standardabweichung einer Grundgesamtheit). Für eine statistische Aussagekraft der Ergebnisse wurden in einem zweiten Messdurchlauf vier weitere Proben je Vorkommen analysiert (insgesamt 45 Proben). Hinzukommend wurde eine natürliche Forsterit-Probe aus Vietnam (Yên Bái) chemisch charakterisiert. Aufgrund der hohen Probenanzahl wurde die Gesamtmessdauer auf drei Messpunkte je Probe gekürzt. Ebenso war die Verwendung eines reinen Olivin-Messprogramms (SiO₂, MgO, FeO, Al₂O₃, Cr₂O₃, NiO, CaO, TiO₂, MnO) ausreichend. Standard war San Carlos-Olivin. Dieser wurde zu Beginn, während und am Ende des Messdurchlaufs mit je drei Messpunkten gemessen. Die Überlappungsfaktoren zur Korrektur sowie die Messeinstellungen waren identisch mit denen des ersten Messverfahrens. Um mögliche chemische Abweichungen durch unterschiedliche Orientierungen auszuschließen, wurden die Proben (auch die der ersten Messung) mit der Kristallebene (001), alle mit [100] in dieselbe Richtung gerichtet, in der Technovit®-Tablette platziert. Die Qualitätskontrolle diente der Ermittlung der Messgenauigkeit sowie Reproduzierbarkeit der Resultate. Es wurden Mittelwerte, Standardabweichungen und relative Standardabweichungen berechnet.

Tabelle 7: Messeinstellungen der EMS-Analysen (TAP = Talliumacidphtalat, PET = Pentaerythrit, LIF = Lithiumfluorid)

Element	Valenz	Elementlinie	Eichstandard	Analysator-Kristall
Al	3	Kα	Al ₂ O ₃	TAP
Mg	2	Kα	MgO	TAP
Si	4	Kα	Wollastonit	TAP
Ti	4	Kα	TiO ₂	PET
V	3	Kα	V	PET
Cr	3	Kα	Cr ₂ O ₃	PET
Ca	2	Kα	Wollastonit	PET
Mn	2	Kα	Rhodonit	LIF
Fe	2	Kα	Fe ₂ O ₃	LIF
Zn	2	Kα	ZnS	LIF
Co	2	Kα	Cobaltin	LIF
Ni	2	Kα	NiO	LIF

3.4.2 Massenspektrometrie an induktiv gekoppeltem Plasma mit Laserablation (LA-ICP-MS)

Grundlagen

Die LA-ICP-MS (engl. *Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*; Massenspektrometrie an induktiv gekoppeltem Plasma mit Laserablation) ist eine geringfügig invasive Methode für die Elementanalyse. Mit einer niedrigen Nachweisgrenze von wenigen µg/g bis ppb ist die Methode sensitiver als die Analyse mittels EMS (WEHMEISTER & HÄGER 2006). Somit ergänzen sich beide Analysemethoden, denn die EMS eignet sich in hohem Maße für die Hauptelementanalyse. Für die LA-ICP-MS hingegen sind die Signalhöhen bei der Messung von Hauptelementen oft zu hoch, sodass der Detektor nicht mehr alle Signale aufnehmen kann (RÖSLER 1991; FOLEY et al. 2013). So wurden für diese Arbeit die Hauptelementgehalte aus der EMS-Analyse und die Spurenelementgehalte aus der LA-ICP-MS-Analyse interpretiert. Des Weiteren eignet sich die LA-ICP-MS zur Bestimmung von Isotopenzusammensetzungen und Identifizierung von Verbindungen (RÖSLER 1991). Ihr Name beschreibt aufeinanderfolgende Analyseschritte: Die Probenvorbereitung erfolgt nach der für feste Proben

geeigneten Laserablationsmethodik, die Ionisierung findet mittels einer Plasmaflamme statt und zum Schluss werden die unterschiedlichen Ionen im Massenspektrometer getrennt detektiert (s. Abbildung 3.8). Bei der Laserablationstechnik wird ein hochenergetischer, fokussierter Laserstrahl auf die Probe gerichtet und geringe Probenmengen ablatiert. Um der Wärmeentwicklung entgegenzuwirken, ist der Laserstrahl gepulst. Bewegliche Spiegel dienen der Justierung des Strahls. Die Ablationsprodukte werden mit einem inertem Trägergas (Helium) in die Plasmafackel des Massenspektrometers transportiert (MARKL 2015). Das Plasma mit einer Temperatur von 6.000 – 8.000 °C wird in einem Plasmabrenner aus hochtemperaturbeständigem Quarzglas durch Zufuhr von Ar-Gas erzeugt. Mittels einer Teslaspule wird das Plasma gezündet und in einen Strom freier Elektronen und Ar-Ionen umgewandelt, die das Probenmaterial verdampfen, atomisieren und ionisieren (KNECHT 2019). Dabei kann das Ar-Plasma nur Elemente effektiv ionisieren, die Ionisationsenergien unterhalb der von Ar (15,76 eV) aufweisen (JOCHUM et al. 2000). Die positiv geladenen Ionen werden anschließend durch Druckgefälle erst durch einen Vorvakuum-Raum (1 Torr) und dann durch einen Hochvakuum-Raum ($2 \cdot 10^{-5}$ Torr) in das Massenspektrometer gezogen (GEY 2015). Dieser Ionenstrahl enthält Ionen mit Energien zwischen 0 – 30 eV (JOCHUM et al. 2000). Die Massentrennung erfolgt meist mittels eines Quadrupols. Dieser besteht aus vier parallel angeordneten Metallstäben, zwischen denen die Ionen mit einer von ihrer Energie und Masse abhängigen Geschwindigkeit oszillieren. Erst bei bestimmten Gleichstrom- und Radiofrequenzspannungen, die an die Stäbe angelegt werden, können Ionen mit bestimmten Masse-Ladungs-Verhältnis auf stabilen Bahnen den Massenanalysator passieren. Ionen mit anderen Masse-Ladungs-Verhältnissen verlaufen auf anderen Bahnen, schlagen auf die Metallstäbe auf und werden eliminiert (KNECHT 2019). Der am Ende des Massenanalysators angebrachte Detektor wandelt die auftreffenden Ionen in elektrische Signale um. Nach dem Elektronen-Multiplier-Prinzip werden die Signale in einem mehrstufigen Prozess durch 20 hintereinander verbaute Dynoden des Detektorsystems verstärkt und durch eine am Ende verbaute Anode gesammelt (GEY 2015).

Ergebnis einer LA-ICP-MS-Analyse ist ein Massenspektrum. Darin ist die Signalanzahl auf der Ordinate gegen das Masse-Ladungs-Verhältnis auf der Abszisse aufgetragen (JOCHUM et al. 2000). Vorteile des Verfahrens ist die kurze Analysezeit und die automatische Abarbeitung der Messpunkte. Der Materialabtrag in Form kleiner Einschusskrater, die dem Durchmesser des Laserstrahls entsprechen, ist vernachlässigbar klein (MARKL 2015). Ca. 70 verschiedene Elemente können simultan in einem Messpunkt analysiert werden (GEY 2015). Bei der Analyse mittels ICP-MS-Methodik können jedoch Signalüberlagerungen auftreten, die zu Fehlern bei der Auswertung führen können. Isobare Interferenzen entstehen durch die Detektion von Elementen mit denselben Massen und molekulare Interferenzen entstehen durch die Detektion von Molekül-Ionen mit gleichem Masse-Ladungs-Verhältnis wie das zu bestimmende Element. Aus diesem Grund wird, wenn möglich, das Isotop eines Elements gemessen, das keine Interferenzen mit anderen Isotopen aufweist (KNECHT 2019; MAY & WIEDMEYER 1998).

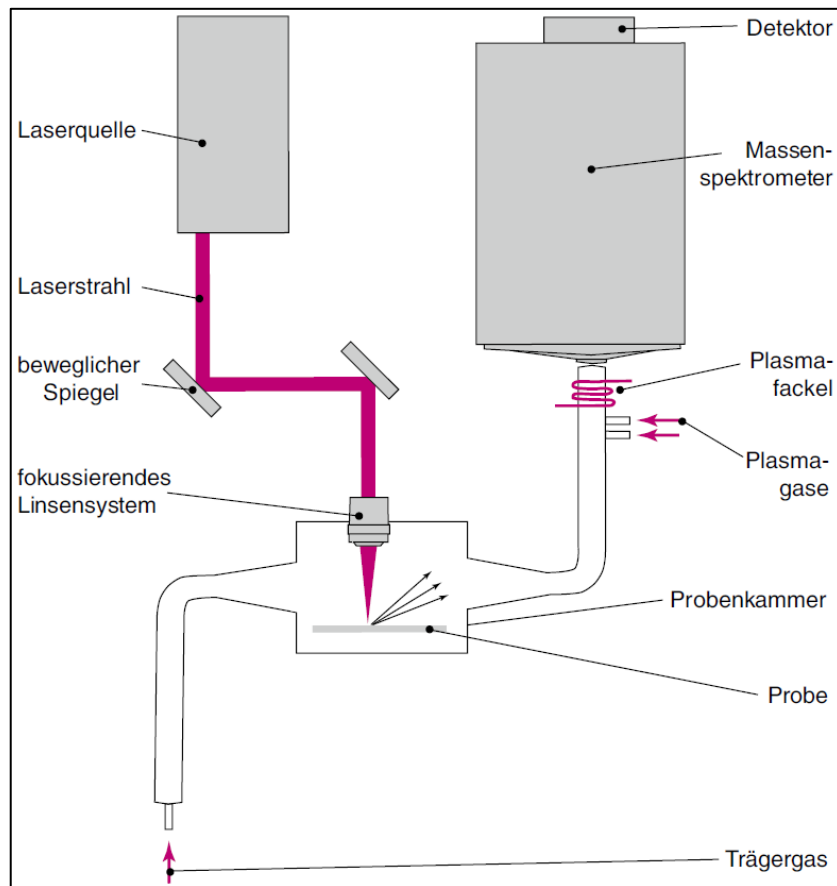


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau eines LA-ICP-MS-Analysegeräts (MARKL 2015)

Anwendung

Für diese Arbeit wurde das Quadrupol-Massenspektrometer *Agilent 7500ce* (Fa. Agilent Technologies Inc., Santa Clara, USA) genutzt. Bei dem Laserablationssystem handelte es sich um ein *New Wave UP-213* (Fa. New Wave Research Inc., Fremont, USA), das mit einem Nd: YAG-Laser mit 213 nm Wellenlänge arbeitet. Für die Kalibrierung des Gerätes diente der interne Standard NIST SRM 610. Für die Qualitätskontrolle der Messungen wurden die Referenzmaterialien NIST SRM 612 und USGS BCR-2G sowie zwei Olivine aus San Carlos (Arizona, USA) sowie aus Ålesund (Sunnmøre, Norwegen) herangezogen. Die homogenen Referenzmaterialien aus Silikatglas NIST SRM 610 und NIST SRM 612 wurden vom National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, Maryland, USA, speziell für Spurenelement-Analysetechniken wie LA-ICP-MS hergestellt. Diese unterscheiden sich anhand ihrer Spurenelemente und Konzentrationen von max. 500 µg/g (NIST SRM 610) und max. 50 µg/g (NIST SRM 612) (PEARCE et al. 1997). Das ebenfalls homogene Referenzglas USGS BCR-2G, hergestellt für die Spurenelementanalyse von der United States Geological Survey (USGS), Reston, Virginia, USA, verfügt im Gegensatz zu den NIST-Gläsern über eine geologische Matrix (basaltisch) und eignet sich vor allem für die Untersuchung von Magmatiten (JOCHUM et al. 2005). Um Messabweichungen gering zu halten, wurden die Referenzmaterialien inklusive Standard am Anfang und Ende der Messprozedur sowie nach der Messung von fünf Proben gemessen. Verwendet wurde die für die EMS-Analyse präparierte Probenplatte aus

Technovit® mit 16 Proben, stellvertretend für jedes Vorkommen. Je Probe waren sechs Messpunkte mit statistischer Verteilung angesetzt, die während der Messprozedur vollautomatisch nacheinander angefahren wurden. Referenz- und Standardmaterialien wurden mit je drei Messpunkten gemessen. Der Durchmesser des Laserstrahls betrug 100 µm. Die Impulswiederholungsrate des Lasers lag bei 10 Hz und die Energiedichte bei ~5 J/cm². Die Messdauer eines Punktes unterteilte sich in 15 Sekunden für die Aufnahme des Untergrundsignals, 30 Sekunden für die Ablationszeit und 30 Sekunden für die Auswaschzeit der Probenkammer mittels des Trägergases Helium. Für die chemischen Charakterisierungen wurden die Konzentrationen (in µg/g) der Elemente Mg (²⁵Mg, ²⁶Mg), Fe (⁵⁶Fe, ⁵⁷Fe), Al (²⁷Al), Ca (⁴³Ca, ⁴⁴Ca), Ti (⁴⁷Ti, ⁴⁹Ti), V (⁵¹V), Cr (⁵³Cr), Mn (⁵⁵Mn), Co (⁵⁹Co), Ni (⁶⁰Ni, ⁶²Ni), Zn (⁶⁶Zn, ⁶⁷Zn) und Pb (²⁰⁸Pb) gemessen, die für Olivin typisch sind (s. z. B. RÖSLER 1991). Dabei war es für manche Elemente möglich, die Konzentrationen von verschiedenen Isotopen zu messen. So kann bei Interferenzen die Messreihe eines anderen Isotops ausgewertet werden (s. z. B. MAY & WIEDMEYER 1998). Für eine statistische Aussagekraft der Ergebnisse wurden in einem zweiten Messdurchlauf vier weitere Proben je Vorkommen analysiert (insgesamt 45 Proben). Hinzukommend wurde die natürliche Forsterit-Probe aus Nordvietnam, Yên Bái-Provinz chemisch charakterisiert. Genutzt wurde das Laserablationssystem *ESI New Wave NWR193* (Fa. Electro Scientific Industries Inc. (ESI), Portland, USA; New Wave Research Inc., Fremont, USA) mit einem ArF-Excimer-Laser mit 193 nm Wellenlänge. Dieser zeigt eine kontinuierlichere Fluenz (J/cm²) mit zunehmender Ablationstiefe als der 213 nm Nd: YAG-Laser. Die Messdauer eines Punktes unterteilte sich in 15 Sekunden für die Aufnahme des Untergrundsignals, 30 Sekunden für die Ablationszeit und 20 Sekunden für die Auswaschzeit. Die anderen Messeinstellungen waren dieselben wie beim ersten Messverfahren. Um die Messprozedur zu verkürzen, wurden die Referenzmaterialien inklusive Standard nach 40 Messpunkten gemessen. Referenz-Probe war San Carlos-Olivin aus den USA. Hinzukommend wurden die Isotope ⁷Li, ²³Na, ³¹P und ⁴⁵Sc, die ebenfalls in geringen Anteilen in Olivin auftreten können (TOLLAN et al. 2018), ermittelt.

Die Datenauswertung erfolgte über die Software *Glitter* (Version 4.4.4; ARC National Key Center of Geochemical Evolution, Macquarie University, Sydney, Australien and Metallogeny of Continents (GEMOC) und CSIRO Exploration and Mining, Black Mountain ACT, Australien), eine Datenreduktionssoftware speziell für LA-ICP-MS. Als interner Standard wurde das Isotop ²⁹Si verwendet, denn um absolute Elementkonzentrationen zu ermitteln, müssen die gemessenen Masse/Ladungs-Verhältnisse auf einen internen Standard bekannter Konzentration bezogen werden (PEARCE et al. 2005). Das ²⁹Si-Isotop hat den Vorteil, dass es wenige Interferenzen aufweist, die durch Ionen unterschiedlicher Elemente mit gleichem Masse/Ladungs-Verhältnis entstehen (MAY & WIEDMEYER 1998). Für die Auswertung mussten die Si-Konzentrationen von Si (in µg/g) je Probe herangezogen werden. Diese wurden durch die vorhergegangenen EMS-Analysen bestimmt. Die zeitaufgelösten Laserablationssignale je Isotop werden von der Software als Spektrum dargestellt, mit der Zeit (in s) auf der Abszisse und den Signalen (in cps) auf der Ordinate. In einem ersten Schritt werden die Messsignale der ersten drei Messsekunden je Spektrum abgeschnitten. Dies gründet auf Oberflächenkontaminationen, die zu falschen Messinformationen führen. Im nächsten Schritt wurden mithilfe der Software Intervalle, sowohl für die Basislinie als auch für die

gemessenen Signale, festgelegt. Zum Schluss wurden Ausreißer manuell aus dem Spektrum gelöscht. Ergebnis war eine Tabelle im CSV-Format mit den Elementkonzentrationen in $\mu\text{g/g}$. Diese wurden, umgewandelt in Form von Oxidverbindungen (in wt %), je Probe gemittelt und die Standardabweichungen σ berechnet. Für die Qualitätskontrolle wurden die durchschnittlichen Elementkonzentrationen der Referenzmaterialien NIST SRM 612, USGS BCR-2G, San Carlos- und Ålesund-Olivin sowie die Standardabweichung σ und relative Standardabweichung s_r (%) berechnet und Literaturwerten gegenübergestellt. Die Daten der Referenzmaterialien sowie des San Carlos-Olivins stammen aus der frei zugänglichen, digitalen Datenbank für Referenzmaterialien und Isotopenstandards *GeoReM* (Geological and Environmental Reference Materials) des MPI für Chemie, Mainz. Von dieser stammen auch die Ålesund-Olivin-Referenzwerte (unpubliziert).

3.4.3 Qualitätskontrollen der Messungen

Die Qualitätskontrollen beider Methoden befinden sich im Anhang. Die von der EMS-Analyse ergab, dass die Standardabweichungen der Spurenelementgehalte mit Konzentrationsabnahme größer wurden, wohingegen Hauptelementgehalte (sowie MnO, NiO und CaO) verlässlich gemessen wurden. Bei der Qualitätskontrolle der LA-ICP-MS-Untersuchung fiel auf, dass der Nd: YAG-Laser mit 213 nm (Messung 1) zu stärkeren Messschwankungen führte als der ArF-Laser mit 193 nm (Messung 2). Messung 2 zeigte Abweichungen bei ^{44}Ca , ^{27}Al , ^7Li , ^{23}Na und ^{45}Sc . Die Messergebnisse des Ålesund-Olivins ließen schlussfolgern, dass dieser chemisch inhomogen war, sodass für die zweite Messprozedur nur San Carlos-Olivin als Referenzmaterial genutzt wurde. Messung 1 zeigte größere Messschwankungen bei $^{66}\text{Zn}/^{67}\text{Zn}$ (NIST SRM 612) und ^{208}Pb (USGS BCR-2G). Ebenso erschienen Abweichungen bei $^{47}\text{Ti}/^{49}\text{Ti}$, $^{66}\text{Zn}/^{67}\text{Zn}$ und ^{208}Pb (San Carlos- und Ålesund-Olivin) sowie bei ^{27}Al und ^{43}Ca (Ålesund-Olivin). Messung 2 zeigte nur Variationen bei ^{208}Pb (San Carlos-Olivin). Im Folgenden sind die Abweichungen mit den Literaturdaten der Referenzmaterialien aufgeführt: Messung 1 ergab Abweichungen bei $^{25}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$, ^{208}Pb sowie stark bei ^{57}Fe (NIST SRM 612). Bei der 2. Messung zeigten sich nur bei ^{57}Fe Unterschiede (NIST SRM 612). Des Weiteren erschienen bei Messung 1 Abweichungen bei ^{57}Fe , ^{62}Ni , $^{66}\text{Zn}/^{67}\text{Zn}$ und ^{208}Pb (USGS BCR-2G) und bei Messung 2 bei ^{57}Fe , ^{62}Ni , ^{55}Mn , ^{49}Ti , ^{27}Al , ^{53}Cr , $^{66}\text{Zn}/^{67}\text{Zn}$, ^7Li , ^{31}P und ^{45}Sc (USGS BCR-2G). Unterschiede zum San Carlos- und Ålesund-Olivin als Referenzmaterialien zeigte Messung 1 bei ^{57}Fe , $^{60}\text{Ni}/^{62}\text{Ni}$, $^{43}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$, ^{53}Cr , $^{66}\text{Zn}/^{67}\text{Zn}$, $^{47}\text{Ti}/^{49}\text{Ti}$ und ^{27}Al .

Obwohl bei der LA-ICP-MS-Analyse bei manchen Elementen größere Streuungen auftraten (Al, Ca, Ti, Zn und Pb), gilt diese nach wie vor als präzises Analysemittel für geringe Elementgehalte (FOLEY et al. 2013), sodass die Aussagekraft der Messwerte erhalten bleibt. Die Abweichungen zwischen Referenzmaterialien und Literaturwerten, wie es beim Ålesund-Olivin der Fall war, gründen auf Materialinhomogenitäten. Mit Verringerung der Elementkonzentrationen verstärken sich die Messschwankungen, da durch Erreichen der Nachweisgrenzen der Analysegeräte, diese nicht mehr ausreichend sensitiv sind. Statistische Messabweichungen verursachen eine geringe Streuung der Messwerte, sodass die Summen der Elementgehalte

je Probe nicht exakt 100 wt % betragen. Systematische Messabweichungen, die z. B. auf einer unzureichenden Gerätekalibration beruhen (PAVIĆEVIĆ 2001), können ausgeschlossen werden. Auch gibt es folgende Sachverhalte zu beachten, die Messfehler verursachen können, die jedoch, wenn vorhanden, in den meisten Fällen (z. B. in Form von Ausreißern) erkannt und eliminiert wurden:

- Materialinhomogenitäten: Eine ungleiche Verteilung der chemischen Elemente in der Kristallstruktur (z. B. Zonierungen) führt zu Ausreißer-Werten und kann Fehlerursache bei der LA-ICP-MS- und EMS-Analyse sein.
- Oberflächenkontamination der Probe: Bei der Untersuchung mittels LA-ICP-MS kann anhaftendes Material (Präparationsmittel, Verunreinigungen usw.) auf der Probenoberfläche zu hohen Peaks am Anfang der Messzeit führen, die mit der Ablationszeit, d. h. mit der Probertiefe, abnehmen. Diese werden i. d. R. bei der Spektrenbearbeitung abgeschnitten, können jedoch bei hoher Kontamination immer noch im Spektrum vorkommen. Gleichmaßen werden mit der EMS kontaminierende Substanzen mitgemessen.
- Kontamination der Probenkammer: Bei der LA-ICP-MS-Analyse könnten Ablationsprodukte vorheriger Messungen nicht komplett mit dem Trägergas aus der Kammer entfernt worden sein und Peaks im Spektrum verursachen, die die Messergebnisse verfälschen.
- Spektroskopische Interferenzen: Bei Messungen mittels LA-ICP-MS entstehen durch Detektion eines Isotops mit gleichem Masse/Ladungs-Verhältnis wie das zu bestimmende Isotop von einem anderen Element spektroskopische Interferenzen. Das Signal des zu untersuchenden Isotops kann nicht separat betrachtet werden, sodass wenn möglich, andere Isotope des zu untersuchenden Elements untersucht werden. Des Weiteren können kontaminierende Atmosphärgase, Restatome von Präparationsmitteln usw. in der Probenkammer bei fehlerhaftem Auswaschvorgang Interferenzen verursachen. Bei den im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Analysen existieren bei der ^{43}Ca -Messung Interferenzen mit $^{27}\text{Al}^{16}\text{O}$, bei der ^{59}Co -Messung mit $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}$ und bei der ^{60}Ni -Messung mit $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$ (MAY & WIEDMEYER 1998).
- Spektrenbearbeitung: Ausreißer-Peaks in den Spektren der LA-ICP-MS-Analyse müssen einzeln am Computer ausgemacht und subtrahiert werden. Dies ist jedoch nicht immer möglich, da es zu einem Signalverlust aller Isotope führen kann.

3.5 Schwingungsspektroskopische Analysemethoden

Zu den phasenanalytischen Methoden zählt die Schwingungsspektroskopie, bei der die Moleküle einer Probe durch Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung zum Schwingen angeregt werden (WEHRMEISTER & HÄGER 2006). In der Spektroskopie üblich, ist die *Wellenzahl* $\bar{\nu}$ als Maßangabe, die den reziproken Wert der Wellenlänge λ darstellt (Gl. 2) (BORSDORF & SCHOLZ 1989).

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad \text{Gl. 2}$$

Mit:

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

ν : Frequenz der Strahlung ($\text{Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$)

c : Lichtgeschwindigkeit ($2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m/s}$)

λ : Wellenlänge (cm)

Häufig findet die Absorptionsspektroskopie Anwendung, bei der die Strahlungsabsorption einer Probe gemessen wird und der die IR-Spektroskopie angehört. Dabei absorbiert die Probe die für sie charakteristische Wellenlängen, die zu Schwingungen der Moleküle führen (HESSE et al. 2016). Mithilfe des Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetzes (Gl. 3) sind mittels Absorptionsspektrometrie quantitative Analysen möglich: Pierre Bouguer zeigte 1729, dass eine Schwächung der Intensität von monochromatischem Licht beim Durchgang durch eine lichtabsorbierende, klare Substanz der Intensität und der Schichtdicke direkt proportional ist. Als etliche Jahre später Johann Heinrich Lambert 1760 einen mathematischen Zusammenhang daraus formulierte und August Beer im Jahre 1852 beweisen konnte, dass bei konstantem Produkt aus Konzentration und Probendicke die Absorbanz gleich ist, entwickelte sich daraus das Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz, das die Abschwächung der Intensität des Einstrahllichts in einem Medium durch Absorption beschreibt, indem es Absorption, Schichtdicke und Konzentration miteinander in Beziehung setzt. Dabei ist der molare (dekadische) Absorptionskoeffizient ϵ ein stoffspezifischer Rechenfaktor, der die Strahlungsabsorption beschreibt. Jedoch ist das Gesetz an Bedingungen geknüpft: Das Licht muss monochromatisch und parallel sein. Zudem sollten die absorbierenden Moleküle homogen verteilt sein, zu keiner Streuung führen und keine Wechselwirkungen untereinander zeigen (SCHMIDT 2000). Die Extinktion (oder Absorbanz A) beschreibt die Abschwächung des Lichts und ist als Maßzahl zu betrachten. Sie wird gebildet durch den dekadischen Logarithmus des Quotienten aus der Intensität des einfallenden Lichts I_0 und des transmittierten Lichts I . Charakteristische Messgröße ist die Absorption. Ferner wird jedoch die Abschwächung des Lichts von Streuung, Beugung und Reflexion beeinflusst. Da diese Einflüsse in der Absorptionsspektrometrie unbedeutend sind und durch Referenzmessungen eliminiert werden, werden in der quantitativen Analytik oft die Begriffe *Absorption* und *Absorbanz* synonym verwendet (PERKAMPUS 1986).

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = c \times d \times \epsilon \quad \text{Gl. 3}$$

Mit:
A: Absorbanz (-)
*I*₀: Intensität der Einfallsstrahlung (-)
I: Transmittierte Intensität (-)
c: Konzentration (mol/l)
d: Probendicke (cm)
ε: Molarer Absorptionskoeffizient (1 mol⁻¹ × cm⁻¹)

Neben Absorption kann auch Transmission vorkommen. Dies ist die nicht von der Probe absorbierte Strahlung (unter Vernachlässigung von Reflexion) und entspricht wie die Absorption einer charakteristischen, frequenzabhängigen Stoffeigenschaft (GÜNZLER & GREMLICH 2003). Die Transmission ist das Intensitätsverhältnis der transmittierten Strahlung und der Einfallsstrahlung, dargestellt in Gl. 4 (SCHMIDT 2000).

$$T = \frac{I}{I_0} * 100 = 1 - A \quad \text{Gl. 4}$$

Mit:
T: Transmission (%)
*I*₀: Intensität der Einfallsstrahlung (-)
I: Transmittierte Intensität (-)
A: Absorbanz (-)

Die Schwingungsformen kleinerer Moleküle sind in Abbildung 3.9 skizziert. Abbildung 3.9a zeigt die Schwingungsform eines zweiatomigen Moleküls mit unterschiedlichen Atomsorten (z. B. HCl), das aufgrund der antisymmetrischen Ladungsverteilung ein Dipolmoment aufweist. Dieses tritt mit IR-Strahlung in Wechselwirkung und infolgedessen ändert sich das Dipolmoment bei der Schwingung (IR-aktiv). Zweiatomige Moleküle führen Valenzschwingungen. Nicht anregbar und damit IR-inaktiv sind homogene zweiatomige Moleküle (z. B. H₂), da sie kein Dipolmoment vorweisen (GÜNZLER & GREMLICH 2003). Ein Molekül besitzt eine charakteristische Anzahl an Schwingungsarten (Eigen- oder Normalschwingungen), die nach den Formeln: $3n - 5$ für lineare Moleküle und $3n - 6$ für nichtlineare Moleküle (n = Anzahl Atome), berechnet werden. Demnach kann ein einfaches, lineares, dreiatomiges Molekül vier Schwingungsformen ausführen (s. Abbildung 3.9b-e) (BORSDORF & SCHOLZ 1989). Bei der Schwingungsform in Abbildung 3.9b bewegen sich die beiden äußeren Atome symmetrisch vom Zentralatom weg bzw. zum Zentralatom hin. Sind die Atommassen der sich bewegenden Atome gleich, fällt der Massenschwerpunkt in jeder Phase der Schwingung mit dem Zentralatom zusammen. Bei dieser *symmetrischen Valenzschwingung* tritt keine Dipolmomentänderung durch Anregung auf (IR-inaktiv) (GÜNZLER & GREMLICH 2003). Dieses ist jedoch Raman-aktiv, kann also mit einem Raman-Spektroskop detektiert werden (BORSDORF & SCHOLZ 1989) (Näheres folgt im Kapitel über Raman-Spektroskopie). In Abbildung 3.9c bewegen sich die äußeren Atome in dieselbe Richtung. Das Zentralatom muss zur Erhaltung des Massenschwerpunktes eine Gegenbewegung ausführen. Diese *antisymmetrische Valenzschwingung* ist IR-aktiv, da eine Änderung des Dipolmoments induziert wird (GÜNZLER & GREMLICH 2003). Da sich lediglich der Bindungsabstand der Atome ändert, handelt es sich bei den Schwingungsformen in Abbildung 3.9a-c um Streck-schwingungen, auch Valenzschwingungen genannt, abgekürzt mit dem Symbol ν , wobei symmetrische

Schwingungsformen mit dem Index s und antisymmetrische mit as gekennzeichnet werden. Die Schwingungen in Abbildung 3.9d und e entstehen durch Deformation des Bindungswinkels. Die äußeren Atome bewegen sich senkrecht zur Bindungslinie und das Zentralatom in Gegenrichtung dazu. Diese sogenannten *Deformationsschwingungen* (Kürzel: δ) sind IR-aktiv, da ein Dipolmoment induziert wird. Die Form in Abbildung 3.9e entspricht derselben Schwingungsart wie Abbildung 3.9d, befindet sich jedoch in einer anderen Raumlage (senkrecht zur Papierebene; + und – bedeuten gegensätzliche Richtungen). Deformationsschwingungen erscheinen bei kleineren Wellenzahlen als Valenzschwingungen. Nichtlineare, dreiatomige Moleküle führen drei IR-aktive Eigenschwingungen aus: v_s , v_{as} und δ . Die symmetrische Valenzschwingung v_s (s. Abbildung 3.9f) zeigt, aufgrund der gewinkelten Struktur, während der Schwingung eine Veränderung der Ladungsschwerpunkte. Auch bei der antisymmetrischen Valenzschwingung v_{as} (s. Abbildung 3.9g) bewegen sich alle drei Atome um den Massenschwerpunkt zu erhalten. Eine Veränderung des Bindungswinkels zeigt die Deformationsschwingung in Abbildung 3.9h (BERAN et al. 2004).

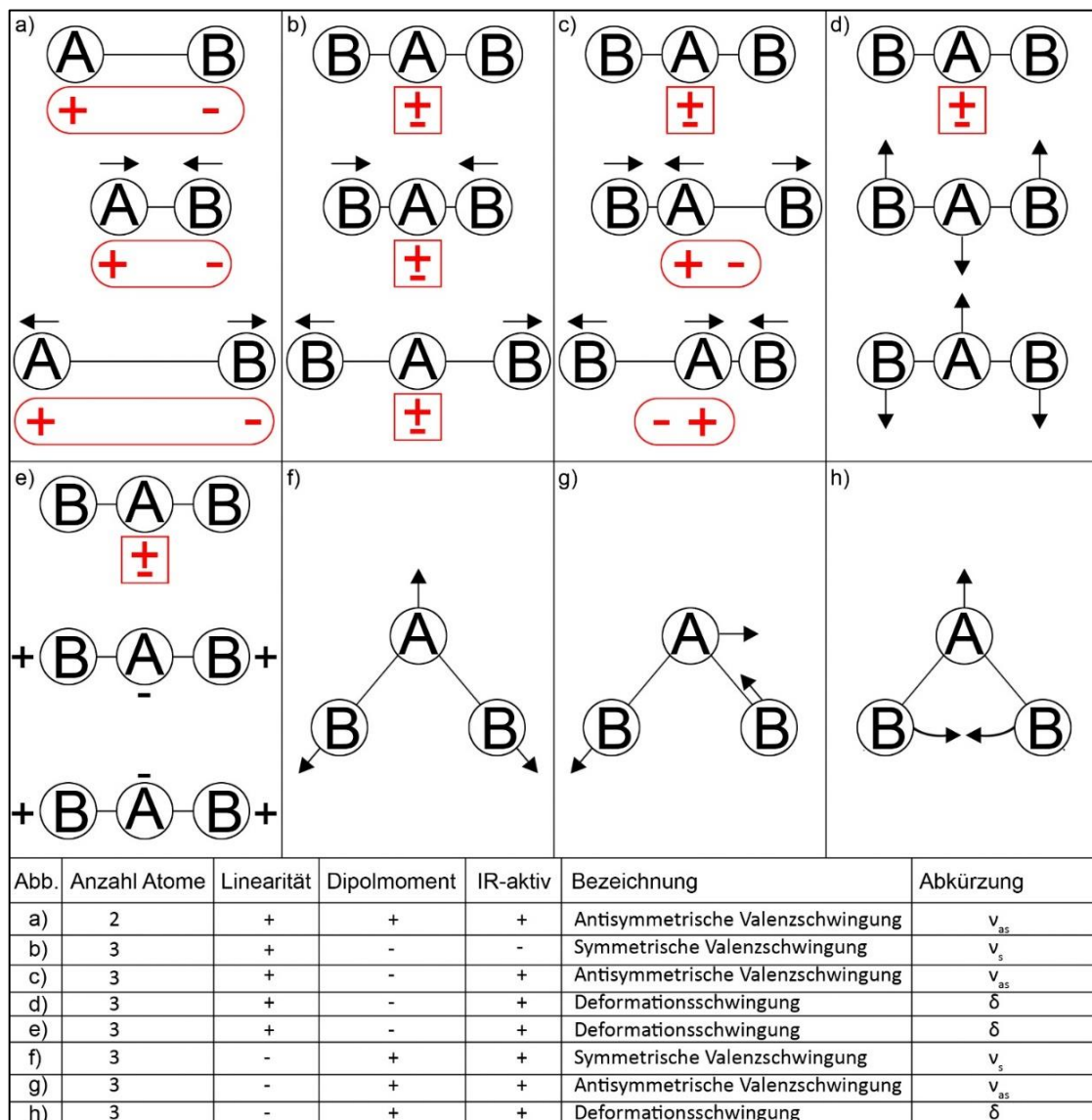


Abbildung 3.9: Schwingungsformen und Dipolmomentänderungen (rot) von linearen, nichtlinearen, zweiatomigen und dreiatomigen Molekülen mit Atom A und Atom B inkl. erklärender Tabelle

Im Falle größerer Moleküle kommen zusätzlich IR-aktive Deformationsschwingungen hinzu und die Anzahl der Normalschwingungsfreiheitsgrade steigt erheblich. So existieren *ebene* und *nicht ebene* Deformationsschwingungen. Erstere sind die Spreiz- (s. Abbildung 3.9h; Abbildung 3.10a) und Pendel-Deformationsschwingung (s. Abbildung 3.10b) und zweitere sind die Torsions- (s. Abbildung 3.10c) und Kippschwingung (s. Abbildung 3.10d). Die beiden letzten Schwingungsformen finden senkrecht zur Papierebene statt (+ und – sind gegensätzliche Richtungen) (HESSE et al. 2016).

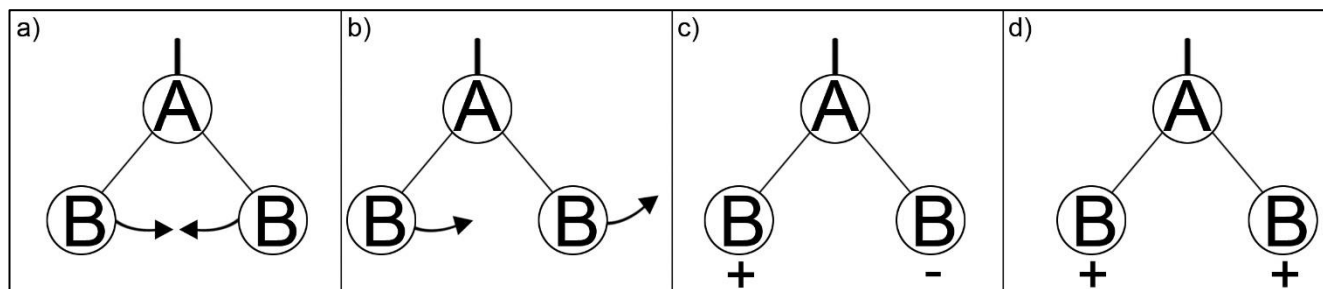


Abbildung 3.10: Deformationsschwingungsformen funktioneller Gruppen größerer Moleküle (dreiatomig dargestellt) mit a) Spreiz-Deformationsschwingung, b) Pendel-Deformationsschwingung, c) Torsionsschwingung und d) Kippschwingung

Jede Eigenschwingung besitzt eine charakteristische Bande im Spektrum. Die spektroskopische Auswertung aller Eigenschwingungen nennt sich *Schwingungsanalyse* und ist sehr komplex. Bei dieser werden die Symmetrieeigenschaften des Moleküls untersucht, das vereinfacht auch als geometrische Figur mit verschiedenen Symmetrieelementen (z. B. Symmetriezentrum, -ebene und Drehachse) betrachtet werden kann. Die Schwingungen werden nach diesen Symmetrieelementen unterteilt: symmetrisch, antisymmetrisch oder entartet (entartete Schwingungen sind energiegeliche Schwingungen eines Moleküls, jedoch mit unterschiedlichen Schwingungsformen und müssen getrennt betrachtet werden (BRÜGEL & JÄGER 1969)). Die Schwingungen, die sich während der Symmetrieoperation gleich verhalten, werden zu einer *Schwingungsrasse* zusammengefasst, die diese als Raman- und/oder IR-aktiv klassifiziert (für nähere Informationen s. z. B. KUZMANY (1990)). Neben Schwingungen werden Moleküle auch in Rotationen versetzt. Für deren Auftreten müssen dieselben Voraussetzungen wie für Schwingungen (Vorhandensein Dipolmoment, asymmetrische Schwingung) erfüllt sein (GÜNZLER & GREMLICH 2003). Rotationsformen sind Rotationen um die Hauptträgheitsachsen, wobei sich die Schnelligkeit der Rotation im höheren Energieinhalt des Moleküls zeigt (Rotationsformen zwei- und dreiatomiger Moleküle sind in Abbildung 3.11 dargestellt). Ebenso wie bei den Molekülschwingungen nur bestimmte Niveaus durch Quantenbedingungen möglich sind, existieren auch nur bestimmte Rotationszustände (SCHMIDT 2000). Für die Anregung zur Rotation, Schwingung und zum Elektronenübergang reicht ein Spektralbereich von 10 nm bis 1 mm. Da die Energie, die zu Schwingungen anregt, auch Rotationen erzeugt, ist jeder Schwingungsübergang von einer Vielzahl von Rotationsübergängen begleitet, die kombiniert mit den Schwingungsübergängen als Banden im Spektrum erscheinen. Entsprechend sind auch Elektronenübergänge von Schwingungs- und Rotationsübergängen begleitet. Nach der Anregung geht das Molekül zeitnah in den ursprünglichen Zustand über, unter Abgabe der Anregungsenergie. Dies geschieht entweder durch Reemission

von Strahlung (Fluoreszenz) oder durch die strahlungslose Abgabe an benachbarte Moleküle in Form von Wärmeenergie, wobei letzteres am häufigsten auftritt (BORSORF & SCHOLZ 1989).

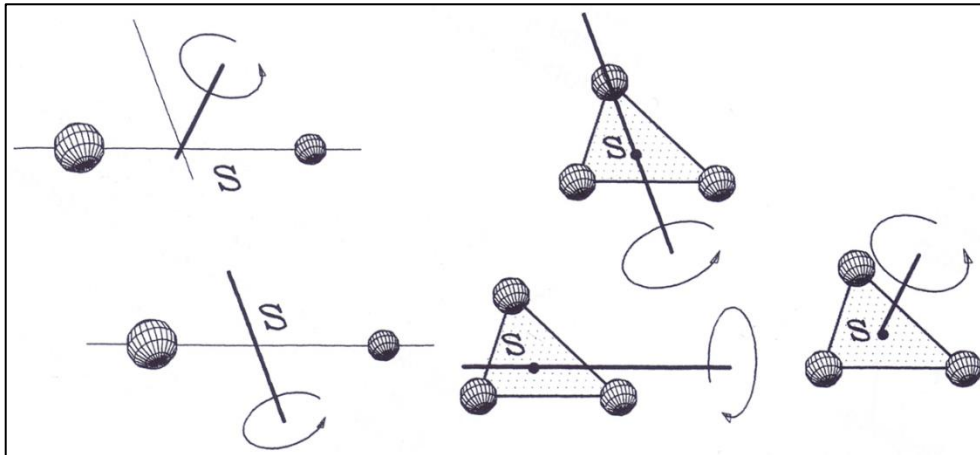


Abbildung 3.11: Rotationsformen zwei- und dreiatomiger Moleküle um eine Hauptträgheitsachse (S = gemeinsamer Schwerpunkt) (SCHMIDT 2000)

3.5.1 FTIR-Spektrometrie

3.5.1.1 Grundlagen

Die Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie (FTIR) zählt sowohl zur Molekülspektroskopie als auch zur Absorptionsspektroskopie, d. h. die Probe absorbiert die für sie charakteristische Wellenlängen, wodurch Schwingungen der Moleküle resultieren. Das FTIR-Spektrometer unterscheidet sich von konventionellen dispersiven Spektrometern, da bei dieser Methode auf einen Monochromator verzichtet wird und die Strahlung keine wellenlängenspezifische Zerlegung erfährt, d. h. die Frequenzen des IR-Spektrums werden gleichzeitig anstatt nacheinander gemessen (BORSORF & SCHOLZ 1989). Sein wichtigstes Bauelement ist das sogenannte Michelson-Interferometer, das aus einem halbdurchlässigen Strahlenteiler und einem feststehenden sowie einem beweglichen Spiegel besteht. Der Strahlenteiler besteht für den MIR-Bereich aus KBr, für NIR aus CaF_2 und für FIR aus Mylar (BERAN 2001). In Abbildung 3.12a sind Baukomponenten sowie Strahlengang eines FTIR-Spektrometers graphisch dargestellt. Die polychromatische Strahlung gelangt von der Lichtquelle *Q* über den fokussierenden Spiegel *M1* in das Michelson-Interferometer. Dort wird der Primärstrahl am Strahlenteiler *BS* in zwei einzelne, gleich intensive Strahlen *1* und *2* aufgespalten. Strahl *1* fällt auf den feststehenden Interferometerspiegel *M_f*, wird dort reflektiert und wieder am Strahlenteiler *BS* unter 60° reflektiert. Strahl *2* wird am beweglichen Interferometerspiegel (*M_b*) reflektiert. Spiegel *M2* rekombiniert den Strahl und fokussiert ihn auf die Probe. Nach Wechselwirkung mit der Probe wird der Strahl durch eine Aperturblende *A* in der Größe bestimmt und gelangt mittels den Spiegeln *M3* und *M4* auf den IR-Detektor *D* (PERKAMPUS 1993). In FTIR-Spektrometern werden Photodetektoren und thermische Detektoren eingesetzt. Bei ersteren wird die erzeugte Photospannung und bei zweiteren die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Polarisierung als Spannung gemessen (BERAN 2001). Der in der Abbildung gestrichelt dargestellte He-Ne-Laserstrahl (Wellenlänge:

632,816 nm) folgt dem IR-Strahl durch das Interferometer. Er dient dazu die Spiegelposition des beweglichen Interferometerspiegels M_b zu überwachen und benötigt einen separaten Detektor D_L (PERKAMPUS 1993).

Das Messverfahren eines FTIR-Spektrometers nennt sich *Interferometrie* und beruht auf der Interferenz von Wellen. Nach Zusammenführen der beiden Strahlen 1 und 2, interferieren diese in Abhängigkeit von den im Primärstrahl enthaltenen Frequenzen und von der Position des bewegten Spiegels. Ausgangstellung ist, wenn beide Spiegel denselben Abstand zum Strahlteiler haben (Weglängendifferenz gleich Null) und es zur maximalen konstruktiven Interferenz der Wellen kommt. Da im FTIR-Spektrometer polychromatisches Licht verarbeitet wird, entsteht Interferenz für jede Wellenlänge. Die unterschiedlichen Frequenzen weisen unterschiedliche Bedingungen für konstruktive oder destruktive Interferenz mit zunehmender Bewegung des Spiegels auf. So nimmt mit einem ansteigenden Gangunterschied die auf die Probe treffende Energie, unter dem Auftreten einiger Minima und Maxima, begleitet mit der Verringerung ihrer Amplituden, allmählich ab. Der Detektor registriert die in Abhängigkeit von der Weglängendifferenz unterschiedlich interferierende Strahlung. Dies ergibt das sogenannte *Interferogramm* (s. Abbildung 3.12b), das das Muster dieser Interferenz darstellt und von der spektralen Zusammensetzung und der Intensität der Strahlung abhängt. Der Computer überführt anschließend durch Fourier-Transformation das von der Position des Spiegels abhängige Interferogramm in die Frequenzen der einzelnen Schwingungen und erzeugt so ein übliches Absorptions- oder auch Transmissionsspektrum (BORSDORF & SCHOLZ 1989).

Das FTIR-Spektrometer weist einige Vorteile gegenüber dispersiven Spektrometern auf: Die Messzeit kürzer, da alle Frequenzen des IR-Spektrums gleichzeitig anstatt nacheinander gemessen werden. Das FTIR-Spektrum stellt damit die Summe mehrerer Einzelmessungen dar, indem es über die Messdauer gemittelt wird. Dies führt zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses (*Multiplex-* oder *Fellgett-Vorteil*). Durch den Verzicht auf einen Monochromator, der durch seine geringen Spaltweiten einen beträchtlichen Teil der Strahlungsenergie ausblendet, entsteht ein ungehemmter Energiedurchfluss im Interferometer, sodass eine Verbesserung der Nachweisgrenzen resultiert (*Apertur-* oder *Jacquinot-Vorteil*) (BORSDORF & SCHOLZ 1989). Zudem werden die Spiegelpositionen im Interferometer mit einer sehr stabilen Laser-Lichtquelle ermittelt und damit eine sehr hohe Wellenzahlgenauigkeit (besser $0,01 \text{ cm}^{-1}$) erreicht (*Connes-Vorteil*) (GÜNZLER & GREMLICH 2003).

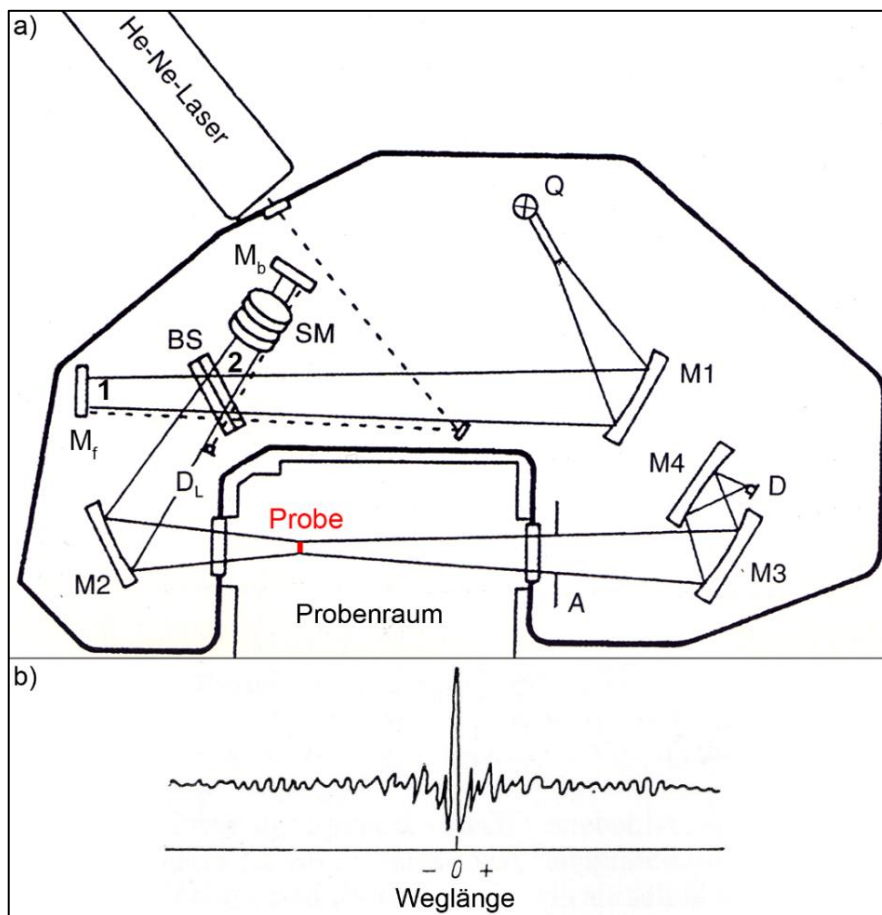


Abbildung 3.12: a) Strahlengang und Komponenten in einem konventionellen FTIR-Spektrometer (Fa. Perkin-Elmer Paragon 1000). Q: Lichtquelle, M1-M4: fokussierende Spiegel, BS: Strahlteiler, 1 und 2: zwei durch den Stahlteiler aufgetrennte Einzelstrahlen, SM: Scan-Mechanismus, M_f: feststehender Interferometerspiegel, M_b: beweglicher Interferometerspiegel, D_L: Detektor des Lasers, A: Aperturblende, D: Detektor (verändert nach: GÜNZLER & HEISE 1996) und b) Interferogramm. Die Weglänge entspricht der Verschiebung der beiden Strahlen gegeneinander, da beide Strahlen miteinander interferiert haben (BORS DORF & SCHOLZ 1989).

3.5.1.2 Messdurchführung

Für diese Arbeit fand das FTIR-Spektrometer *Nicolet Continuum 6700 FT-IR Imaging Mikroskop* (Fa. Thermo Fisher Scientific, Madison, USA) Anwendung. Mit diesem können Proben über verschieden wählbare Wellenlängenbereiche (MIR – NIR) lückenlos analysiert werden. Aufgrund dessen verfügt es über mehrere Lichtquellen und Detektoren. Hierfür wurde eine IR-Lichtquelle, ein KBr-Strahlteiler und ein MCT-A-Detektor (Mercury Cadmium Telluride), der einen Bereich von $600 - 7.400 \text{ cm}^{-1}$ umfasst und mittels flüssigen Stickstoffs gekühlt wird, ausgewählt. Die spektrale Auflösung beträgt 4 cm^{-1} . Verwendet wurde ein 15x Objektiv und der Strahldurchmesser betrug $170 \text{ }\mu\text{m}$. Gerätesoftware war *Omnispectra* (Version 8.3; 1992-2011; Fa. Thermo Fisher Scientific, Madison, USA) (THERMO ELECTRON CORPORATION 2004). Gemessen wurde in Transmission bei Raumtemperatur mit polarisiertem Licht über einen Wellenzahlbereich von 1.000 bis 6.000 cm^{-1} . Vorab musste ein Referenzspektrum des Spektrums erstellt werden, das das Einstrahlspektrum ohne Probe darstellt (engl. *background*; Hintergrund). Der Hintergrund sowie jedes Spektrum wurde mit 128 Scans aufgenommen. Wurden mithilfe des integrierten Mikroskops Einschlüsse oder Frakturen ausgemacht, wurde der Strahl auf

einschluss-/frakturfreie Probenbereiche gerichtet. Ergebnis waren automatisch und unterbrechungsfrei vom Computer durch Fourier-Transformation konvertierte Absorptionsspektren, mit der Wellenzahl $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) auf der Abszisse und der Absorptionsintensität (cps) auf der Ordinate, die in Tabellenform im CSV-Dateiformat gesichert wurden. Für eine direkte Korrelation der Spektren untereinander, wurden die Quotienten aus Absorbanz und Probendicke in Form von A/d -Werten in cm^{-1} (Ordinate) berechnet und die Spektren mithilfe der Spektrenbearbeitungssoftware *MagicPlotPro* abgebildet.

Die in dieser Arbeit durchgeführten orientierten Messungen der Proben-Würfel erfolgten mit polarisiertem Licht. Aufgrund der Kristallsymmetrie von Olivin müssen die Proben derart auf dem Probendrehstisch des Geräts platziert werden, dass die Schwingungsrichtung des E-Vektors der polarisierten Strahlung mit einer der drei kristallographischen Richtungen des Würfels zusammenfällt. So ergeben sich insgesamt drei Spektren pro Probe, eins für jede Richtung (in dieser Arbeit vereinfacht als „polarisierte Spektren“ bezeichnet). Die Schwingungsrichtung des E-Vektors liegt dabei parallel zu den Hauptachsen der Indikatrix, die folgendermaßen mit den kristallografischen Achsen zusammenfallen: Ausrichtung des E-Vektors parallel [100], entsprechend zur a-Achse ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{a} = \gamma$), parallel [010], entsprechend zur b-Achse ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{b} = \alpha$) und parallel [001], entsprechend zur c-Achse ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c} = \beta$) (α, β, γ = Richtungen der optischen Indikatrix). Durch die Verwendung eines Kristall-Würfels gibt es zwei unterschiedliche Messgeometrien, um dieselbe polarisierte Messung durchzuführen. Dies wird in Abbildung 3.13 anschaulich beschrieben: Der senkrecht auftreffende, polarisierte Analysestrahl kann auf zwei verschiedene Kristallebenen gerichtet werden: Entweder auf die Ebene (100) (links im Bild) oder auf die Ebene (001) (rechts im Bild). In beiden Fällen befindet sich der E-Vektor der Polarisation parallel zur b-Achse. So ergeben sich insgesamt sechs unterschiedliche Messgeometrien pro Probe, deren Benennungen anhand des Beispiels $a \parallel b$ (links im Bild) erläutert wird: Der erste Buchstabe kennzeichnet die Kristallachse, die parallel zur Einstrahlrichtung liegt (a-Achse) und der zweite die Kristallachse, die parallel zur Schwingungsrichtung des E-Vektors ausgerichtet ist (b-Achse).

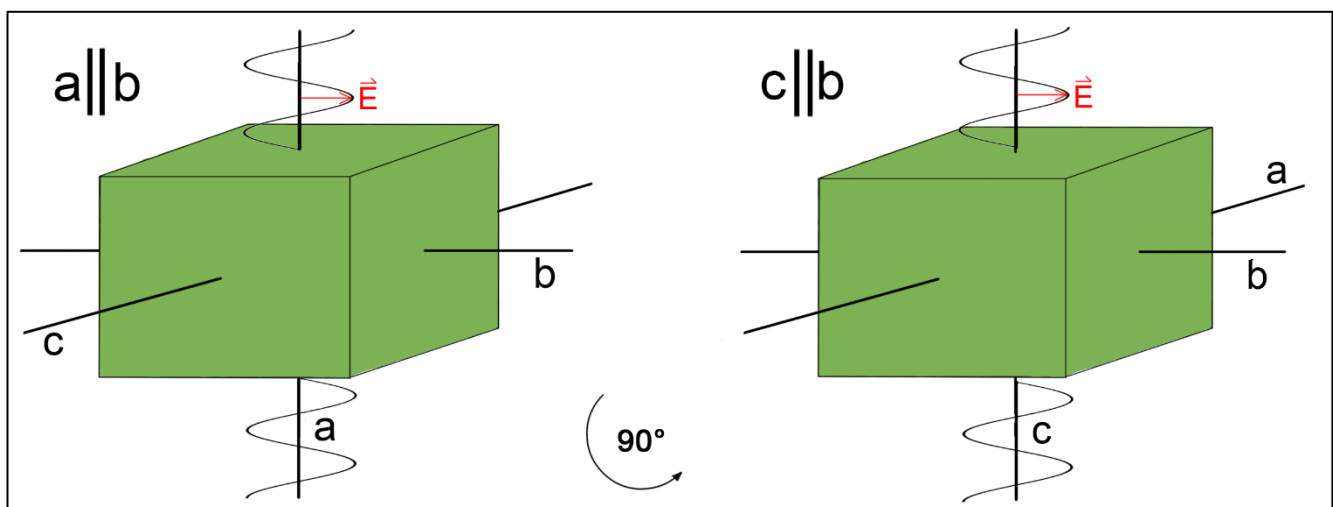


Abbildung 3.13: Messgeometrien würfelförmiger Proben. Der polarisierte, senkrecht auftreffende Analysestrahl mit Polarisationsrichtung des E-Vektors (roter Pfeil) parallel zur b-Achse trifft auf die (100)-Ebene des Kristall-Würfels (links) oder auf die (001)-Ebene (rechts). In beiden Fällen wird mit einer Polarisation parallel zur b-Achse gemessen.

3.5.1.3 Spektrenbearbeitung

Die digitale Darstellung und Bearbeitung der Spektren erfolgte via der Computersoftware *MagicPlotPro*, ein Spektrenbearbeitungsprogramm, das über eine Vielzahl an Auswertelgorithmen verfügt und damit eine wissenschaftliche Datenanalyse sowie eine individuelle grafische Datendarstellung ermöglicht (MAGICPLOT SYSTEMS, LLC 2016). Um eine fehlerfreie Abbildung sowie eine aussagekräftige qualitative und quantitative Analyse der Signale zu ermöglichen, benötigt ein Spektrum Korrekturmaßnahmen. Am häufigsten muss die Basislinienkorrektur (Grundlinienkorrektur) durchgeführt werden, denn durch Streuverluste und Reflexion der Probe oder Temperaturschwankungen wird die Basislinie des Spektrums oft schief dargestellt. Dabei werden manuell einzelne Stützpunkte an lokale Minima der Basislinie gesetzt, die anschließend vom Spektrum subtrahiert werden. Systematische Einflüsse in den Spektren entstehen durch Umgebungseinflüsse oder Gerätefehler. Sie sind i. d. R. einfach zu erkennen und können meist vollständig korrigiert werden. Zu diesen zählen gerätebedingte Interferenzen, die den Spektren aufliegen. Diese treten in konstantem Abstand als gleichförmige Kurven auf und können mittels im Spektrum eingefügter Gaußkurven subtrahiert werden, da sich deren Profil gut an die Form der Interferenzkurven anpassen. Jedoch gilt bei Korrekturmaßnahmen zu beachten, dass bei fehlerhafter Anwendung falsche Analyseergebnisse resultieren (GÜNZLER & GREMLICH 1996).

Die Interpretation eines Spektrums gründet auf der Analyse von Banden. Bei der Spektrenbearbeitung werden sich überlappende Banden separiert, sodass diese getrennt voneinander betrachtet werden können. Diese Separierung wird als *Peak-Fitting* bezeichnet und erfolgt mit den Fitting-Tools der Software. Dabei wird auf statistische Verteilungsfunktionen, wie Gauß- oder Lorentzfunktionen, zurückgegriffen, die sich in der Form ihrer (Kurven-) Flügel unterscheiden. Die Gaußkurve ist eine Normalverteilung und gibt stetige Wahrscheinlichkeitsverteilungen wieder, sodass zufällige Einflüsse miteinbezogen werden. Sie weist einen steileren Kurvenanstieg auf als die Lorentzkurve, die ebenfalls einer Wahrscheinlichkeitsverteilung entspricht. Gaußkurven eignen sich für die Analyse von FTIR-Spektren, da sie sich gut an die Bandenprofile anpassen. Ihre Profile entsprechen denen der Schwingungsbanden von v. a. wechselwirkungsfrei schwingenden Molekülen. Für eine vollständige Peakbeschreibung werden, neben Positionen und Amplituden, zusätzlich Flächen und Halbwertsbreiten erfasst. Letztere ist definiert als die volle Breite des Peaks an der Stelle, an der die Intensität die Hälfte beträgt (BORS DORF & SCHOLZ 1989). Beim Peak-Fitten werden zunächst die Gaußkurven (stellvertretend als Peaks) in das Spektrum gelegt und deren Amplituden und Breiten manuell an die höchsten Absorptionsstellen angepasst (*Hauptpeaks*). Dabei gilt: Je größer die Entfernung zwischen zwei Peaks, desto leichter können diese separiert werden. Im nächsten Schritt werden weitere Peaks an die sogenannten *Schultern* der Hauptpeaks (*Seitenpeaks links und rechts*) angelegt. Abschließend werden zusätzliche Peaks genutzt, um das Spektrum vollständig abzubilden, d. h. die Summe der Peaks ergeben ein Summenprofil, das dieselbe Basislinie wie das Ursprungsspektrum hat und sich dem Verlauf des Spektrums so exakt wie möglich anpasst. Eine Peak-Fitting-Prozedur ist exemplarisch an einem NIR-Spektrum von Olivin in Abbildung 3.14 erläutert: Das Spektrum wurde

mit E_{||a} gemessen (in der Software *MagicPlotPro* ist das Symbol „||“ nicht verfügbar, sodass dieses mit „p“ (parallel) abgebildet ist = *E_{pa}*). In einem ersten Schritt wurde eine Gaußkurve (grün) an die höchste Absorptionsstelle des Spektrums gelegt, indem die Peakposition, -amplitude und -halbwertsbreite angepasst wurde (Peak 2). Anschließend wurden die beiden Schultern mit weiteren Peaks abgebildet (Peak 1 und 3). Ziel ist ein nahezu identischer Verlauf des Summenprofils der Peaks (rot gestrichelt) mit dem Originalspektrum (blau). Oft verfügt eine Spektrenbearbeitungssoftware über ein automatisches Peak-Fitting-Tool, das Positionen, Amplituden und Halbwertsbreiten automatisch kalkuliert. Ergebnis ist ein Summenprofil mit der mathematisch größten Übereinstimmung an das Ursprungsspektrum. Dieses Tool ist für die OH-Spektren von Olivin ungeeignet, da diese zahlreiche OH-Peaks aufweisen, die sich überlappen und eine Separierung erschweren (s. z. B. MILLER et al. 1987; LIBOWITZKY & BERAN 1995; MATSYUK & LANGER 2004). So empfiehlt es sich die Peaks manuell zu erfassen, unter Zuhilfenahme bereits publizierter OH-Peaks (v. a. Peakpositionen).

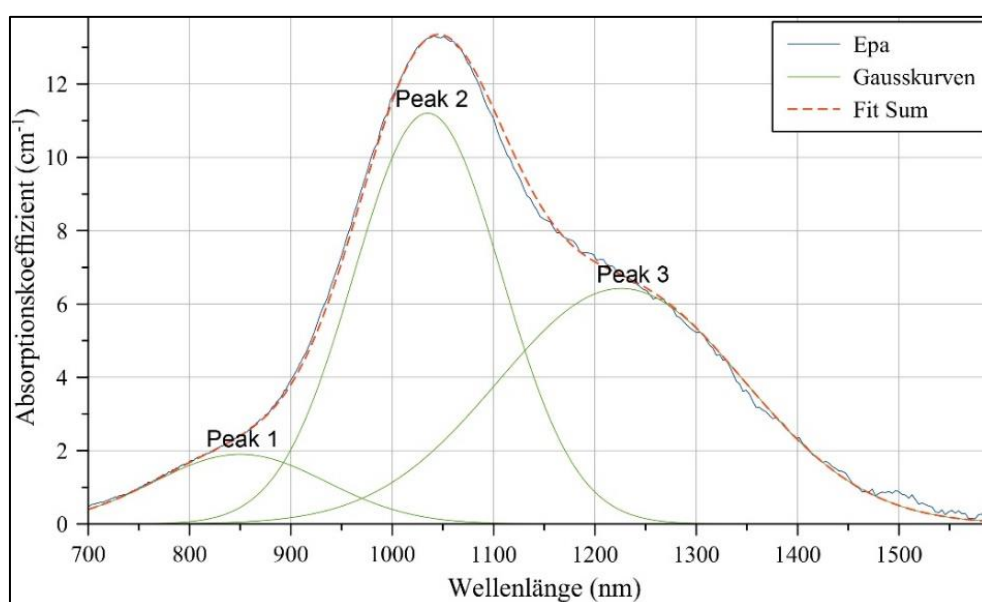


Abbildung 3.14: Peak-Fitting eines Spektrums im NIR-Bereich am Beispiel einer Olivin-Probe aus Pakistan (PK1). Darin abgebildet ist das Spektrum (blau) mit dem elektrischen Feldvektor E parallel zur a-Achse (*E_{pa}*) und das Summenprofil (rot gestrichelt) der drei angelegten Gaußkurven (grün).

3.5.1.4 Erstellung von Polarisationsdiagrammen mittels orientiert aufgenommener OH-Spektren

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der Orientierung der OH-Dipole innerhalb der Olivin-Struktur. Hierfür liefern Polarisationsdiagramme (*Polardiagramme* oder *Absorptionsfiguren*) dreidimensionale Modellvorstellungen. In diesen ist das, mittels polarisierter IR-Spektrometrie ausgemachte, polarisationsabhängige Verhalten spezifischer OH-Banden grafisch dargestellt, also ihre unterschiedlichen Amplituden in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung. Dies gründet darauf, dass die Absorbanz (bzw. Bandenamplitude) am höchsten ist, wenn die OH-Bindungsachse parallel zur Kristallachse (die ebenfalls parallel zur Schwingungsrichtung des E-Vektors der polarisierten Strahlung liegt) ausgerichtet ist (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; LIBOWITZKY & BERAN 1995). Damit dient diese Arbeit als Fortsetzung der Studien von BERAN & PUTNIS (1983)

und LIBOWITZKY & BERAN (1995), die als einzige solche Graphen von Olivinen erstellten. Jedoch analysierten die Autoren je nur ein Vorkommen: Ägypten, St. John (BERAN & PUTNIS 1983) und Tadschikistan (LIBOWITZKY & BERAN 1995). Zudem präparierten sie Proben in Plättchenform und konnten daher die Polardiagramme in je nur zwei Kristallebenen aufstellen. Für diese Studie wurden jedoch für jedes Vorkommen drei Polardiagramme, entsprechend eins je Kristallebene, gefertigt. Polardiagramme sind kreisförmige Diagramme, bei denen 36 Achsen (0° bis 350°) von einem Nullpunkt im Zentrum des Diagramms ausgehen. Für deren Erstellung diente *Microsoft Excel*. Zunächst wurde auf dem Probendrehtisch des FTIR-Spektrometers eine kristallographische Richtung der Probe, [100], [010] oder [001], parallel zur Schwingungsrichtung des E-Vektors der polarisierten Strahlung ausgerichtet und ein Spektrum erstellt (0° -Messung). Mit einer Messschrittweite von 10° wurden weitere Spektren aufgezeichnet (alle Spektren befinden sich je Vorkommen und je Messorientierung im Anhang). Die Scananzahl betrug pro Messung 128. Vor dem Messdurchlauf wurde der Hintergrund mit 128 Scans aufgenommen. Die Messdurchläufe konnten nicht für die Aufnahme eines neuen Hintergrundes unterbrochen werden, sodass ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis in Kauf genommen werden musste. Mittels *Peak-Fitting* wurden die Amplituden der OH-Peaks je Spektrum ermittelt. Diese Werte wurden auf den zugehörigen Achsen des Polardiagramms eingetragen. Abschließend wurden die Punkte auf den Achsen je OH-Peak mit Linien verbunden. Dies ergibt die für einen Peak spezifische Absorptionsfigur, die dessen Absorptionsverhalten innerhalb einer Kristallebene darlegt. In den Polardiagrammen sind die Hauptpeaks eines Spektrums sowie weitere Peaks mit hohen Amplituden dargestellt. In Abbildung 3.15 ist die Messprozedur anschaulich dargestellt: Bei der 0° -Messung befindet sich die a-Achse der Probe parallel zum E-Vektor des polarisierten Lichts. Anschließend werden in 10° -Schritten gegen den Uhrzeigersinn Spektren erstellt, bis bei 90° die Polarisationsrichtung parallel zur b-Achse liegt.

Die röntgenstrahlkristallografisch orientierten Proben hatten den Vorteil, dass ihre Kristallebene exakt ermittelt wurde (s. Kap. 3.2 *Kristallstrukturbestimmung*). Falls die Kristallachse nicht exakt parallel zum E-Vektor der Polarisation liegen sollte (Probe falsch ausgerichtet oder falsch präpariert), kann diese Abweichung nur innerhalb dieser Ebene (in der Abbildung entsprechend in der (001)-Ebene) auftreten. Aus diesem Grund wurden die mittels Röntgenstrahldiffraktometrie orientierten Proben von -10° bis $+100^\circ$ gemessen. Im Gegensatz dazu wurden die idiomorphen Pakistan-Olivine optisch orientiert. Der Präparationsprozess (s. Kap. 3.3 *Probenpräparation*) ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet (der Schleifprozess erfolgte nach Freihand-Markierungen mit Permanentmarker), sodass eine geringfügige Verschiebung des Kristallachsenkreuzes in alle drei Raumrichtungen möglich wäre. Am Beispiel der Abbildung kann es daher sein, dass die a-Achse sowohl in der (001)-Ebene als auch in der (100)-Ebene verschoben (aus der Papierebene heraus) vorliegt. Daher wurden Messungen von -10° bis $+190^\circ$ vorgenommen. Für die 360° -Darstellung der Polardiagramme wurden die Achsenwerte bei den idiomorphen Proben an der senkrechten Koordinatenachse und bei den röntgenstrahlkristallografisch orientierten Proben sowohl an der senkrechten als auch an der waagrechten Achse gespiegelt.

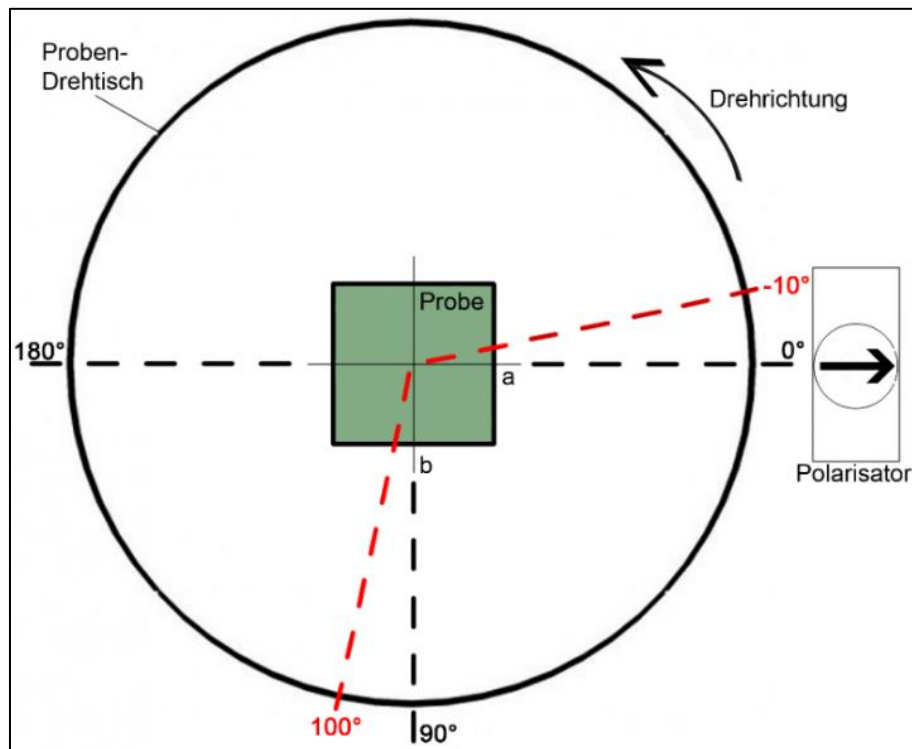


Abbildung 3.15: Messgeometrie im FTIR-Spektrometer. Die Strahlung trifft senkrecht auf die Probenoberfläche ((001)-Ebene). Die Schwingungsrichtung des E-Vektors des polarisierten Lichts liegt parallel zur a-Achse. Der Probendrehtisch wird je Messung gegen den Uhrzeigersinn in 10°-Schritten gedreht.

3.5.1.5 Güte der Messungen

Die Qualität FTIR-spektrometrischer Messungen ist u. a. abhängig von den gerätespezifischen Einstellungen oder den Proben-Eigenschaften. Die relative Messabweichung bei der Ermittlung der OH-Bandenintensitäten im Olivin-Spektrum wird auf ca. 10 % geschätzt (WITHERS et al. 2012). Ursache ist die Spektrenbearbeitung, die als größte Fehlerquelle gilt, denn die Basislinienkorrektur sowie das Peak-Fitten sind für jedes Spektrum individuell (s. z. B. BELL et al. 2003; MATVEEV & STACHEL 2007; THOMAS et al. 2009). Für eine fehlerfreie Spektrendarstellung und aussagekräftige qualitative/quantitative Analysen sind die Korrekturmaßnahmen möglichst akkurat durchzuführen. Zum Beispiel wirkt sich eine fehlerhafte Basislinie direkt auf die Peakintensitäten aus. Besondere Herausforderung ist die Peak-Separation der OH-Spektren von Olivinen, denn es ist hinreichend bekannt, dass deren OH-Peaks oft sehr zahlreich sind und sich in einem kurzen Wellenzahlbereich stark überlappen (s. z. B. LIBOWITZKY & BERAN 1995; MATSYUK & LANGER 2004; WALKER et al. 2007). Eine weitere Störquelle kann „spektrales Rauschen“ der Spektren sein (MATVEEV & STACHEL 2007). Auch möglich sind Gerätefehler wie z. B. ein inakkurater Polarisator. Beugungsbedingte Fehler können durch die Kondensoren im abbildenden System des IR-Spektrometers auftreten. Neben den eben aufgezählten Faktoren, beeinflussen weitere die Validität und Reliabilität der Messungen und müssen berücksichtigt werden:

Konvergenz der Strahlung

Wie bereits erwähnt, dient die Analyse mit polarisierter IR-Spektrometrie der Ermittlung des polarisationsabhängigen Verhaltens der OH-Bandenamplituden. Dies kann grafisch in Abbildung 3.16 eingesehen werden: Liegt die OH-Bindung parallel zur Kristallachse, die ebenfalls parallel zur Schwingungsrichtung des E-Vektors der polarisierten Strahlung liegt, ist die Absorbanz (intensive Banden im Spektrum) am höchsten (roter Strahlengang). Dabei wird die Intensität der Absorbanz durch den Winkel zwischen der OH-Bindung und der Richtung, in die der E-Vektor schwingt, bestimmt: Verschiebt sich der Winkel von 0° bis 90° , sinkt die Absorbanz kontinuierlich bis Null (Banden werden kleiner). Liegt die OH-Bindung senkrecht zum E-Vektor findet keine Absorbanz statt (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; LIBOWITZKY & BERAN 1995).

Ein FTIR-Spektroskop verfügt über ein Michelson-Interferometer anstelle eines Monochromators (s. Kap. 3.5.1 *FTIR-Spektroskopie*). Letzterer besitzt Eingangs- und Ausgangsslitze für die Strahlung, die durch ihre geringen Spaltweiten einen beträchtlichen Teil der Strahlungsenergie ausblenden. Im Interferometer existieren keine derartigen Slitze und es besteht ein ungehemmter Energiedurchfluss, der zur Verbesserung der Nachweisgrenzen führt (BORS DORF & SCHOLZ 1989). Allerdings ist die auf die Probenoberfläche auftreffende Strahlung konvergent, d. h. die Strahlen treffen gleichzeitig, sowohl senkrecht als auch unter einem kleinen Winkel auf. Dieser konvergente Strahl führt zu einer geringfügigen Absorbanz an dieser Stelle, da ein geringer Strahlanteil unter einem (wenn auch kleinen) Winkel auf die OH-Bindung fällt. Folglich muss bei einer polarisierten Messung mit einer geringen Ungenauigkeit gerechnet werden, wobei der Fehler vom Beleuchtungsweg (Entfernung zwischen Lichtquelle und Probe) sowie vom Beleuchtungsdurchmesser (Aufweitungswinkel des konvergenten Strahls) abhängt. Eine Fehlerberechnung bezüglich der Bestimmung der OH-Bandenintensitäten bei orientierungsabhängigen Messungen existiert bis dato nicht.

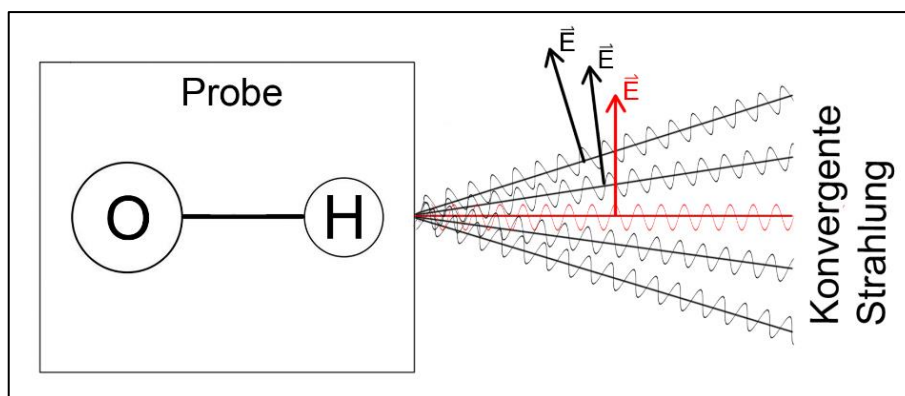


Abbildung 3.16: Konvergente Strahlung im FTIR-Spektroskop. Bei einer Einstrahlrichtung ausschließlich mit dem roten Strahlengang parallel zur OH-Bindung findet maximale Absorbanz statt. Auch bei einer Einstrahlrichtung senkrecht zur OH-Bindung resultieren geringfügige Absorptionen, da ein geringer Strahlanteil unter einem Winkel auftrifft.

Virtuelle Verdünnung der Probe durch Verringerung der Schichtdicke

Das Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz verknüpft Absorption, Schichtdicke und Konzentration, wobei sich die Stoffmengenkonzentration aus der Zahl der Moleküle innerhalb des durchstrahlten Volumens ergibt (mol/L). Bei

homogener Stoffmengenverteilung bleibt die Konzentration auch bei Veränderung des Volumens dieselbe. Spektroskopische Untersuchungen zeigen jedoch eine Intensitätsänderung des Lichtstrahls beim Durchtritt durch die Substanz in Abhängigkeit von der Anzahl der absorbierenden Moleküle und infolgedessen von der Schichtdicke bzw. Konzentration. Dieses Phänomen wird durch die Erkenntnisse von Bouguer, Lambert und Beer erklärt: Diese fanden heraus, dass die Lichtschwächung von der Schichtdicke abhängt (Bouguer 1729), die Lichtintensität exponentiell beim Durchstrahlen abnimmt (Lambert 1760) und die Lichtschwächung von der Konzentration abhängt (Beer 1852) (POLSTER 1995). Aufgrund dessen wird in der Spektroskopie von einer „virtuellen Verdünnung“ der Probe durch Verringerung der Schichtdicke gesprochen (KARTHA et al. 2007). Entsprechend wirkt sich die Probendicke auf die Signalintensität und infolgedessen auf die Nachweisgrenze der OH-Gruppen aus. Aus diesem Grund würde eine ideale Probe die maximale Dicke aufweisen, bei der die Strahlungsdurchlässigkeit für die IR-Analyse noch gegeben ist (zu bedenken gilt, dass bereits der Polarisator im Strahlengang eine minimale Intensitätsverringerng verursacht). Die Proben-Würfel dieser Arbeit haben eine durchschnittliche Kantenlänge von 2 mm (s. Anhang) und richteten sich nach den Größenangaben vergleichbarer Versuche an Olivin (s. Tabelle 6; Kap. 3.3.1 *Probenvoraussetzungen*). BERAN (2001) passte die Probendicken individuell an die spezifischen OH-Konzentrationen an, indem er diese zuvor mittels elementanalytischer Verfahren ermittelte: Ergebnis waren Probendicken zwischen 0,01 und 1 mm. Für diese Arbeit wurde jedoch die FTIR-Spektrometrie als absolute Messmethode für OH genutzt. Eine individuelle Anpassung der Probenmaße an einen durch Elementanalyse ermittelten OH-Gehalt war demnach nicht möglich. Allerdings waren die Maße mancher Proben bereits durch verschiedene Umstände vor der Würfel-Fertigung begrenzt:

- Probenbeschaffenheit: Manche Proben waren bereits vor der Präparation von kleinem Ausmaß (s. Probendokumentation im Anhang). Hinzukommend mussten wenige Proben kleiner gestaltet werden, da Bereiche, die keine Einkristall-Eigenschaften oder Edelsteinqualität (z. B. Einschlüsse, Frakturen, Verwachsungen) aufzeigten, abgesägt wurden.
- Kristallstrukturbestimmung: Bei der Kristallorientierung wurde eine der drei Hauptkristallebenen, (100), (010) oder (001), identifiziert (s. Kap. 3.2 *Kristallstrukturbestimmung*). In manchen Fällen lag jedoch die ermittelte Kristallebene schräg im Kristall, weshalb beim Schleifprozess viel Materialverlust resultierte.
- Untersuchungen mittels UV-Vis-NIR-Spektrometrie: Polarisierte Messungen von Olivin im NIR-Bereich zeigen charakteristische Spektren, anhand dieser die kristallographischen Richtungen der Probenplättchen identifiziert werden können (s. Kap. 3.3.3 *Probenpräparation xeno- und hypidiomorpher Kristalle*). Unterscheidungsmerkmale dieser spezifischen NIR-Spektren sind die Absorptionsmaxima, die beim E||a- und E||b-Spektrum bei ~ 1.050 nm und beim E||c-Spektrum bei ~ 1.090 nm liegen, während die Intensitäten der Spektren von $E||a \gg E||b > E||c$ abnehmen. Die Zuordnung war in manchen Fällen problematisch: Während das E||c-Spektrum einfach anhand seines Maximums bei ~ 1.090 nm zu erkennen ist, sind sich das E||a- und E||b-Spektrum sehr ähnlich. Lag nun die (100)- oder (010)-Ebene vor, wurde der Einfachheit halber nach dem typhaften E||c-Profil gesucht.

Die (001)-Ebene hatte den Nachteil, dass nach dem eindeutig erkennbaren (weil intensiven) E_g-Spektrum gesucht wurde, denn in manchen Fällen führten hohe Absorptionen in Verbindung mit einer zu großen Probendicke dazu, dass nicht genug Licht durch die Probe transmittiert wurde und das Spektrum nicht gut aufgelöst war. Infolgedessen musste diese Probe in Einstrahlrichtung dünner gestaltet werden.

Signal-Rausch-Verhältnis

Das Auflösungsvermögen eines Spektrums wird durch das thermische, chemische und instrumentelle Rauschen begrenzt. Dieses tritt statistisch und häufig auf. Ein Großteil des Rauschens wird durch Messen des Hintergrunds, also Messen der Intensitäten ohne Probe, ermittelt und anschließend automatisch von den folgenden Spektren subtrahiert. Die Umgebungsbedingungen (Temperatur, H₂O-/CO₂-Gehalt der Luft) verändern sich mit der Zeit, sodass der Hintergrund nach der Aufnahme von drei Spektren neu gemessen wurde. Um ein akzeptables Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, ist eine ausreichende Menge an Scans notwendig. Die Scans werden gemittelt, sodass das FTIR-Spektrum die Summe der Einzelmessungen darstellt (ein Scan pro Sekunde). Für eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses galt zu beachten, dass sich dieses mit der Quadratwurzel der Scananzahl verbessert. Demnach zeigt sich bei vierfacher Messzeit (128 Scans*4 = 512 Scans) eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses um das Doppelte (KROMIDAS 2011). Daher empfiehlt sich für die Detektion geringer OH-Gehalte eine Scananzahl von 512. Eine Zusammenstellung der Scananzahl und Messgeometrien aller Messungen befindet sich im Anhang. Am Beispiel eines Vietnam-Olivins (Probe VN3) wurde getestet, ob eine Glättung des Spektrums durch Erhöhung der Scananzahl sowie Erhöhung der Schichtdicke zu präziseren Analyseergebnissen führt: Gemessen wurde der OH-Absorptionsbereich mit einer Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-Achse, da dies für Vietnam-Olivin die Hauptabsorptionsrichtung ist. In Abbildung 3.17 sind die Messergebnisse abgebildet: Für das erste Spektrum lag die dünnere Probenseite (1,002 mm) parallel zum Analysestrahl (b-Achse) und die Scananzahl betrug 128 (Spektrum *bpa 128* (orange)). Für das zweite Spektrum befand sich die dickere Probenseite (1,733 mm) in Einstrahlrichtung (c-Achse) und die Scananzahl wurde auf 512 erhöht (Spektrum *cpa 512* (blau)). Spektrum *bpa 128* ist stark verrauscht, sodass OH-Banden nicht eindeutig nachgewiesen werden können. Gering erhöhte Intensitäten sind bei ca. 3.572 cm⁻¹ zu erkennen. Spektrum *cpa 512* zeigt, dass das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert wurde und die Banden eindeutiger hervortreten. Neben der gut aufgelösten 3.572 cm⁻¹-Bande, können weitere Banden bei 3.562 und 3.524 cm⁻¹ ausgemacht werden. Die Amplituden sind allerdings nicht größer geworden, sodass eine „virtuelle Verdünnung“ der Probe ausgeschlossen werden kann. Folglich ist eine Vergrößerung der Schichtdicke um 0,731 mm zu gering, um eine Erhöhung der Bandenintensitäten zu erreichen. Die Kanten der Würfel-Proben dieser Arbeit sind von vergleichbarer Länge (∅ 2 mm), weshalb die Messgeometrie bezogen auf die Probendicke unerheblich ist.

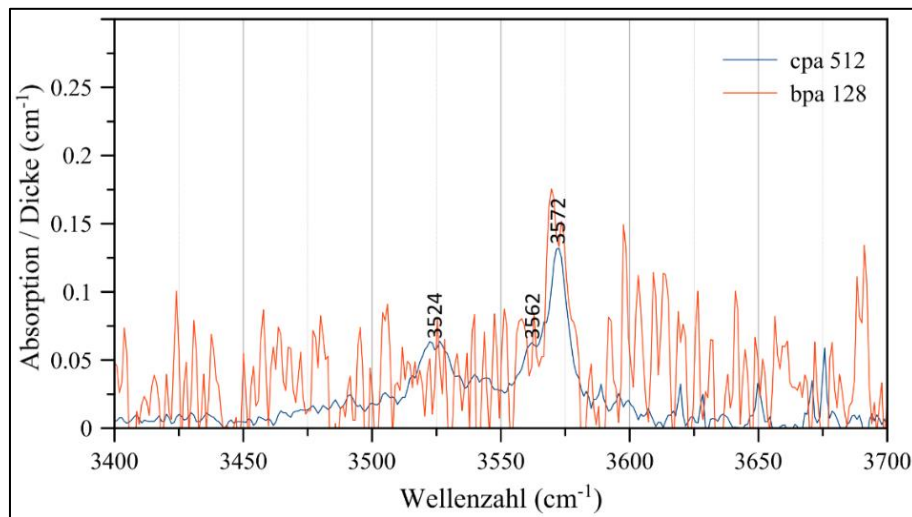


Abbildung 3.17: FTIR-Spektren von 3.400 – 3.700 cm^{-1} des Vietnam-Olivins VN3, gemessen mit E||a. Spektrum *bpa 128* (orange): Einstrahlrichtung durch die dünnere Probenseite (Scananzahl = 128). Spektrum *cpa 512* (blau): Einstrahlrichtung durch die dickere Probenseite (Scananzahl = 512). Das *bpa 128*-Spektrum ist stark verrauscht, während das *cpa 512*-Spektrum gut aufgelöst und gut identifizierbare Banden zeigt.

Bestimmtheitsmaß R^2

Das Bestimmtheitsmaß R^2 gilt als Maß für die Güte einer Anpassung und ist eine statistische Regressionsanalyse, die auf der *Methode der kleinsten Quadrate*, einer mathematischen Quadratsummenzerlegung, beruht. Dabei werden die quadrierten Abstände zwischen Datenpunkten (= tatsächliche Werte) und Funktionswerten (= zu erwartende Werte) summiert. Dies nennt sich *Residuenquadratsumme* (Residuen = Abweichung zwischen zwei Werten). R^2 gibt somit die Größe der Anpassung an einen tatsächlichen Wert an und ist eine normierte Größe zwischen 0 und 1, wobei 1 einer perfekten Modellanpassung entspricht (s. z. B. BACKHAUS et al. 2018). Um die OH-Peaks zu ermitteln, wurden mittels der Software *MagicPlotPro* Gaußkurven in jedes Spektrum gelegt. Die Summe der Peaks ergeben ein Summenprofil, das dieselbe Basislinie wie das Ursprungsspektrum hat. Wurden die korrekten Positionen, Amplituden und Halbwertsbreiten der Peaks ermittelt, passt sich das Summenprofil exakt an das Spektrum an. R^2 gibt die Abweichung wieder und wird automatisch von der Software berechnet. Vorher wird das Intervall manuell festgelegt, das die OH-Absorptionen im Spektrum umfasst (s. Anhang). Die R^2 -Werte befinden sich im Anhang in den zugehörigen Spektren.

Messunsicherheit aus der Probenorientierung

Die Messunsicherheit aus der Probenorientierung zur Polarisationsrichtung wurde am Beispiel eines Olivins aus Pakistan (Probe PK1) abgeschätzt. Diese gilt sowohl für die Untersuchung mit dem FTIR- als auch mit dem UV-Vis-NIR-Spektrometer, da in beiden Fällen polarisierte Spektren von Würfel-Proben aufgenommen wurden. Für die Ermittlung der Messunsicherheit wurde der Olivin auf dem Probendrehtisch des UV-Vis-NIR-Spektrometers mit der a-Achse parallel zum E-Vektor der Polarisation ausgerichtet (*bpa0* = Messung bei 0° ; Einstrahlrichtung parallel zur b-Achse). Mit einer Messschrittweite von 5° wurde die Probe zunächst in eine, dann in die andere

Richtung gedreht und jeweils Spektren erstellt (Benennung: *bpa+5*, *bpa+10*, *bpa+15* und *bpa-5*, *bpa-10*, *bpa-15*). Gleichermaßen wurde bei Messung mit E||b und E||c verfahren. In Abbildung 3.18 sind die im Abstand von 5° aufgezeichneten Spektren je Polarisationsrichtung zu sehen: Das *bpa0*-Spektrum (violett) wurde bei einer parallelen Ausrichtung der a-Achse zum E-Vektor der Polarisation aufgezeichnet und weist die höchste Intensität auf. Die Intensitätsverringerungen der anderen Spektren treten durch Drehung der Probe, also mit Abweichung zum E-Vektor, auf. Die Spektren *bpa+5/-5* (blau), *bpa+10/-10* (orange) und *bpa+15/-15* (grün) sind gegeneinander versetzt, während die mit E||b und E||c aufgenommenen Spektren unabhängig von der Probendrehung fast gleiche Intensitäten zeigen (für eine gute Übersichtlichkeit wurden lediglich die bei +10° und -10° gemessenen Spektren abgebildet).

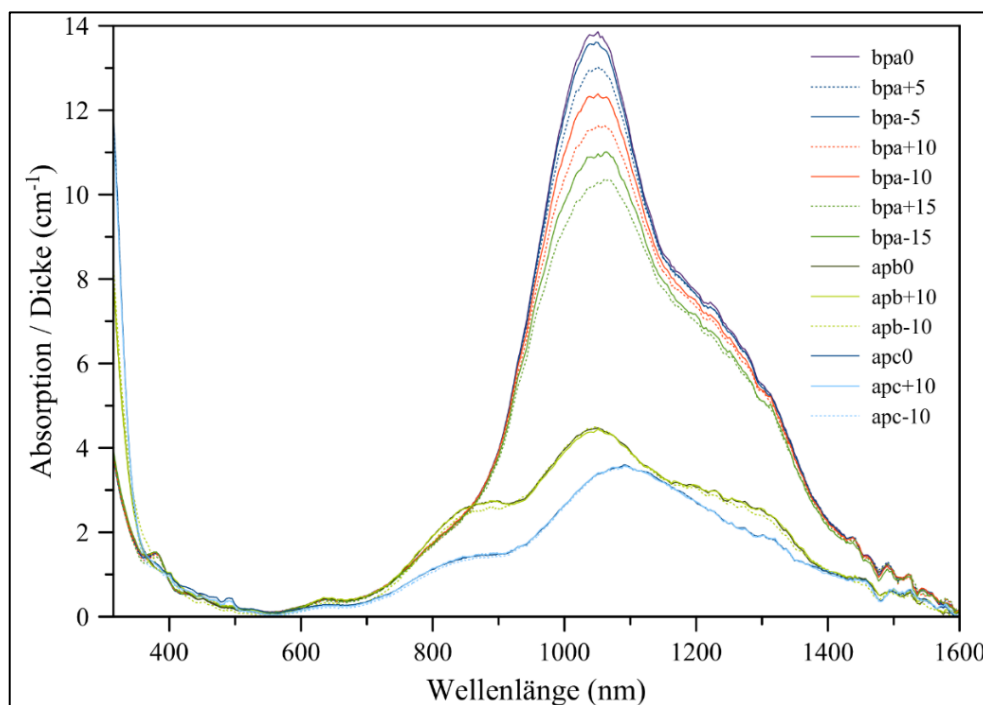


Abbildung 3.18: Unsicherheiten aus der Probenorientierung am Beispiel der Pakistan-Probe PK1 (UV-Vis-NIR-Spektren)

Die Messunsicherheit aus der Probenorientierung ist gut anhand der *bpa*-Spektren erkennbar: Die a-Achse befindet sich annähernd parallel zum E-Vektor, da die Intensität der *bpa0*-Bande am höchsten ist. Allerdings wird aufgezeigt, dass die a-Achse leicht von der Polarisationsrichtung abweicht, da sonst die bei -5° und +5° (bzw. -10° und +10° und -15° und +15°) aufgezeichneten Spektren jeweils identisch wären. Das *bpa*-Spektrum zeigt bei Verschiebung von -5° eine höhere Intensität als das bei +5°. Gleichermaßen verhalten sich die Spektren bei -10°/+10° und -15°/+15°. Dies bedeutet, dass die a-Achse zwischen der Messung bei 0° und -5° liegt. Um die absoluten Fehler der Intensitäten zwischen den Spektren bei -5°/+5°, -10°/+10° und -15°/+15° zu berechnen, wurden die Intensitäten bei 1.045 nm ermittelt, da hier die höchsten Absorptionen vorliegen. Ergebnis waren relative Messabweichungen von 5,29 – 6,58 % (s. Tabelle 8). Dies stimmt mit der von MOSENFELDER et al. (2006b) angegebenen Messunsicherheit von 5 % überein (die Autoren erzeugten ebenfalls polarisierte OH-Spektren von Olivinen, erklärten jedoch nicht wie sie den Fehler berechneten). Die a||b- und a||c-Spektren zeigen weniger

Abweichungen, da die Kristallachse annähernd parallel zum E-Vektor der Polarisation liegt. Die Ergebnisse geben wieder, dass sich eine nicht akkurate Probenausrichtung direkt auf die Bandenintensität auswirkt. Ebenso würde eine weniger sorgfältige Probenpräparation zu demselben Ergebnis führen. Dies gaben bereits MILLER et al. (1987) zu bedenken, die jedoch nur eine geringfügige Messabweichung annehmen, was mit dieser Arbeit bestätigt werden kann.

Tabelle 8: Relative Messabweichungen in % aufgrund inakkurater Probenorientierung

Spektrum	Intensität (cm ⁻¹) bei 1.045 nm	Absoluter Fehler (cm ⁻¹)	Relative Messabweichung (%)
bpa0	13,77		
bpa+5	12,97		
bpa-5	13,65	0,69	5,29
bpa+10	11,55		
bpa-10	12,30	0,75	6,52
bpa+15	10,20		
bpa-15	10,88	0,67	6,58

3.5.2 Raman-Spektrometrie

Grundlagen

Die Raman-Spektroskopie basiert auf dem Raman-Effekt, ein inelastischer Streuprozess, bei dem einfallende Laserstrahlung von der Probe gestreut wird. Diese materialcharakteristische Streustrahlung wird in einem Streuspektrum (Raman-Spektrum) in Form von *Raman-Linien*, dargestellt. Der Aufbau eines Raman-Spektrometers ähnelt dem eines konventionellen IR-Spektrometers mit Lichtquelle, Monochromator, Probenhalterung, Abbildungssystem und Detektor. Da bei dieser Methode Streulicht detektiert wird und dieses sehr intensitätsschwach ist, muss im Vorfeld eine intensitätsstarke Strahlung gegeben sein. Daher werden Laser verwendet, deren Licht monochromatisch auf die Probe gerichtet wird. Um starke Lumineszenzeffekte zu vermeiden, haben alle modernen Geräte mehrere Laser (BORS DORF & SCHOLZ 1989). Während des Messvorgangs wird 99,999 % des Einstrahllichts reflektiert oder in alle Raumrichtungen gestreut. Der Rest gerät jedoch in Wechselwirkung mit den Molekülen der Probe und wird gestreut (WEHRMEISTER & HÄGER 2006). Detektiert wird das Streulicht durch Photovervielfacher oder Photonen zähler (PERKAMPUS 1993). Bei diesem Verfahren kann jedoch nur Wechselwirkung mit Strahlung auftreten, wenn das Molekül einen *Raman-aktiven* Modus einnimmt. Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie, bei der die Polarisierbarkeit eines Moleküls als konstant angenommen wird und sich das Dipolmoment im IR-aktiven Modus ändert (elastische Streuung), bedeutet ein Raman-aktiver Modus ein konstantes Dipolmoment und eine veränderliche Polarisierbarkeit (s. Abbildung 3.19). Der Raman-aktive Schwingungsmodus ist mit einer symmetrischen Valenzschwingung verknüpft, bei der sich die Elektronenwolke derart verändert, dass die Polarisierbarkeit durch Anregung in Schwingung gerät (vgl. Kap. 3.5; Abbildung 3.9b). So gehören sowohl die Raman- als auch die IR-Spektroskopie den schwingungsspektroskopischen Methoden an, verfahren jedoch nach unterschiedlichen physikalischen Phänomenen (SCHMIDT 2000).

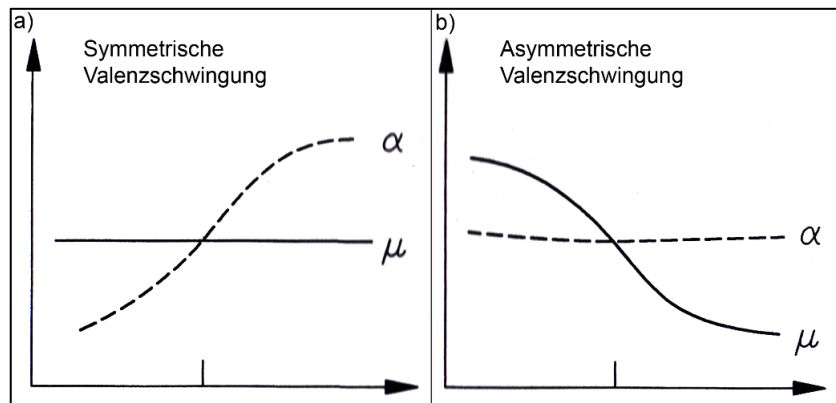


Abbildung 3.19: Darstellung des a) aktiven Raman-Schwingungsmodus (die symmetrische Valenzschwingung ν_s führt zur Änderung der Polarisierbarkeit α , während sich das Dipolmoment μ nicht ändert. α wird kleiner, wenn sich das Molekül durch die Schwingung ν_s staucht und größer, wenn sich das Molekül dehnt) und b) aktiven IR-Schwingungsmodus (bei der asymmetrischen Valenzschwingung ν_{as} tritt eine Änderung von μ in zwei unterschiedliche Richtungen des Moleküls auf. Die Schwingung ist geringfügig mit einer α -Änderung begleitet) (verändert nach: SCHMIDT 2000).

Das Raman-Spektrum (s. Abbildung 3.20) ist durch eine Erregerlinie, die durch elastische Streuung der Strahlung an den Molekülen der Probe entsteht (Rayleigh-Streuung), in zwei Bereiche (Stokes- und Anti-Stokes) unterteilt. Die Erregerlinie (Laserlinie oder Rayleigh-Linie) stellt die Anregungsfrequenz dar und ist, da die Rayleigh-Streuung am häufigsten auftritt, sehr intensiv. Der Stokes-Bereich entsteht dadurch, dass Energie der eintreffenden Strahlung auf die Moleküle der Probe übertragen wird, die infolgedessen in einen angeregten Schwingungszustand übergehen, sodass die gestreute Strahlung längerwelliger wird (energieärmer). Beim Anti-Stokes-Bereich wird Energie von Molekülen, die bereits in einem schwingungsangeregten Zustand waren, auf das Licht übertragen. Das Licht geht daraus kurzwelliger hervor (energiereicher) (GÜNZLER & GREMLICH 2003). Diese Energieübertragungen entsprechen den Übergängen zwischen den Rotations-, Schwingungs- und Elektronenniveaus in Molekülen, die als spezifische Raman-Linien auf der Stokes-/Anti-Stokes-Seite sichtbar werden (KIEFER 1995). Da sich i. d. R. mehr Moleküle im Grundzustand als im angeregten Zustand befinden (bei Raumtemperatur), sind die Intensitäten der Stokes-Linien höher als die der Anti-Stokes-Linien. Für Strukturuntersuchungen wird daher der Stokes-Bereich herangezogen (BORS DORF & SCHOLZ 1989). Im Raman-Spektrum gibt die Entfernung der Raman-Linien (Stokes-Bereich) zur Erregerlinie die sogenannte *Raman-Verschiebung (Raman-Shift)* wieder, denn durch die Wechselwirkung zwischen Licht und Probe entsteht eine Verschiebung der Wellenlänge des gestreuten Lichts gegenüber der des eingestrahltten Lichts. Im Spektrum wird die Wellenlänge des Laserlichts gleich Null gesetzt und die Raman-Linien in Bezug auf die Erregerlinie dargestellt. Dies hat den Vorteil, dass mit die unterschiedlichen Anregungswellenlängen aufgenommenen Spektren denselben Raman-Shift zeigen und vergleichbar sind (WEHRMEISTER & HÄGER 2006). Die Abstände der Raman-Linien von der Erregerlinie entsprechen den Absorptionsstellen im IR-Spektrum, sodass das Raman-Spektrum einem Absorptionsspektrum ähnelt, mit der Wellenzahl (cm^{-1}) auf der Abszisse und der Intensität (cps) auf der Ordinate. Der Raman-Shift wird als Frequenzverschiebung bzw. Energieunterschied vom Computer gemäß Gl. 5 berechnet und entspricht der Frequenz der entsprechenden Schwingung (PERKAMPUS 1993).

$$\Delta\tilde{\nu}_S = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_S = (E_0 - E_S) / h * c$$

Gl. 5

Mit:

$\Delta\tilde{\nu}_S$: Raman-Verschiebung (cm^{-1})

$\tilde{\nu}_0$: Eingestrahlte Wellenzahl (cm^{-1})

$\tilde{\nu}_S$: Gestreute Wellenzahl (cm^{-1})

E_0 : Eingestrahlte Energie (J)

E_S : Gestreute Energie (wobei $\Delta E_S = E_0 - E_S$) (J)

h : Planck-Konstante ($6,62608 * 10^{-34} \text{ J*s}$)

c : Lichtgeschwindigkeit ($2,99792458 * 10^8 \text{ m/s}$)

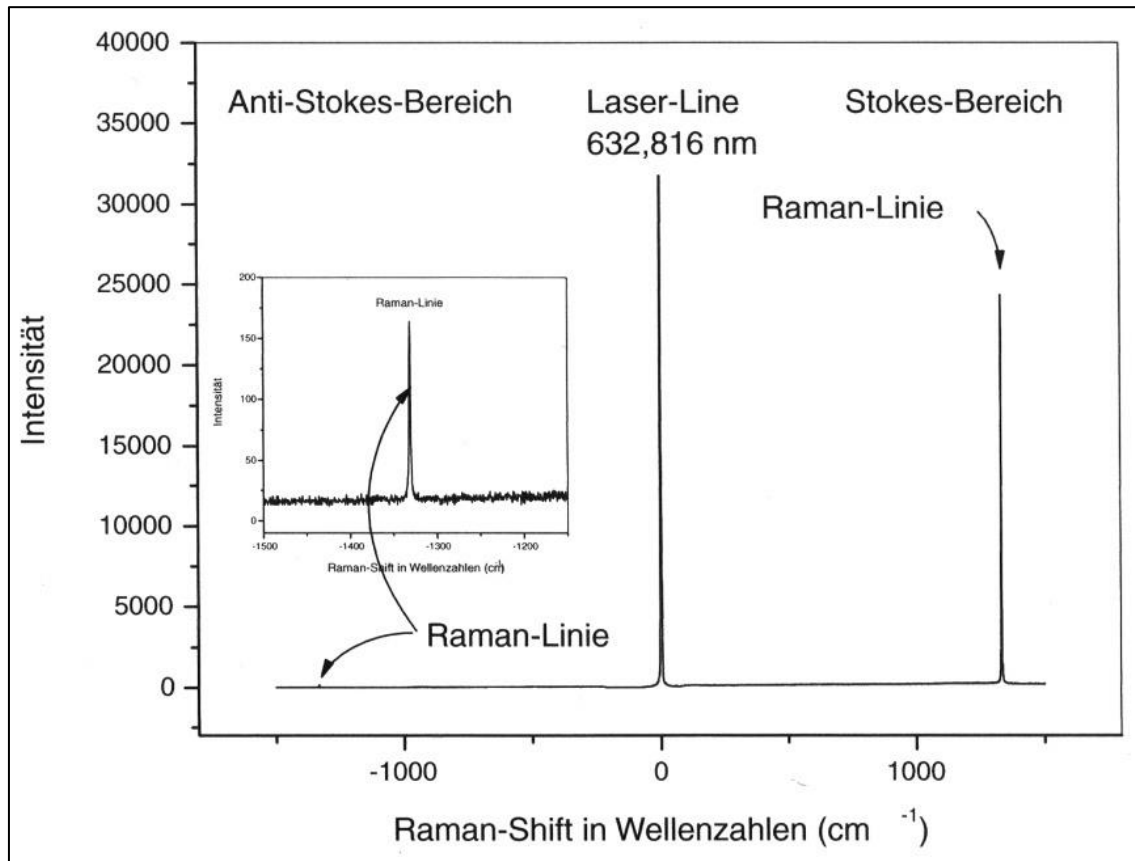


Abbildung 3.20: Beispiel Raman-Spektrum eines synthetischen Diamanten. Die Laser-Linie (632,816 nm) entspricht der Erregerlinie, die gleich Null gesetzt ist. Raman-Linien der Anti-Stokes-Seite sind intensitätsschwächer als die der Stokes-Seite, die wiederum intensitätsschwächer als die Erregerlinie sind (WEHRMEISTER & HÄGER 2006).

Vorteil einer Raman-Untersuchung ist, dass auch Moleküle, die kein Dipolmoment vorweisen (z. B. O_2 , H_2 , N_2) und mit IR-Strahlung nicht anregbar sind, mit dem Raman-Spektroskop untersucht werden können. So sind für die Erfassung aller Molekülschwingungen Raman- und IR-Spektroskopie notwendig (BORS DORF & SCHOLZ 1989). Die Raman-Spektren zeigen zudem schmalbandigere Peaks, sodass weniger Peak-Überlagerungen auftreten. Außerdem führt die geringere Anregungswellenlänge zu einer besseren räumlichen Auflösung im Mikroskop. Objekte mit $> 1 \mu\text{m}$ Durchmesser können so analysiert werden (WEHRMEISTER & HÄGER 2006). Der Strahlengang des Lasers ist parallel, faden- und punktförmig. Die Wellenlängen können exakt definiert und der Strahl sehr fein (bis in den Submikrometer-Bereich) fokussiert werden, um eine hohe Auflösung und Stabilität zu erzeugen (SCHMIDT 2000). Die Methode ist praktisch zerstörungsfrei, da keine Zersetzung durch den Laser stattfindet (BORS DORF & SCHOLZ 1989). Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie, bei der die Proben durch Messung in Transmission

strahlungsdurchlässig sein müssen, kann bei der Analyse mittels Raman-Spektroskopie auf eine Probenpräparation verzichtet werden. Nachteil ist jedoch, dass eine intensive Lumineszenz der Probe zu einer Überstrahlung des schwachen Raman-Signales führen kann (WEHRMEISTER & HÄGER 2006).

Anwendung

Diese Methode eignet sich für die Mineralidentifizierung sowie Ermittlung des Forsterit-Gehalts von Olivin, denn der Einbau von Mg^{2+} -Ionen in der Fayalit-Forsterit-Mischkristallreihe führt zu einer Bandenverschiebung in Richtung höherer Wellenzahlen (s. z. B. CHOPELAS 1991; BURNS & HUGGINS 1972). Die physikalischen Hintergründe dazu folgen im Ergebnisteil dieser Arbeit. Aus diesem Grund wurden Spektren in einem Wellenlängenbereich, in dem die Molekülschwingungen von Olivin auftreten (150 bis 1.200 cm^{-1} (FIR und MIR)) (s. z. B. PAQUE-LEDENT & TARTE 1972), aufgenommen. Hierfür fand ein konfokales Raman-Mikroskop *LabRAM HR800* (Fa. Horiba Scientific, Kyoto, Japan) in Kombination mit einem optischen Mikroskop (Modell: *BX41*; Fa. Olympus K.K., Tokio, Japan) Anwendung. Das Gerät führt Messungen im UV-, Vis- und IR-Bereich durch und verfügt daher über verschiedene Laserquellen und Detektoren. Der Strahldurchmesser beträgt $< 5\text{ mm}$ (HORIBA JOBIN YVON O. J.). Die in dieser Arbeit verwendete Laserquelle ist ein frequenzverdoppelter Nd: YAG-Laser (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser) mit einer Anregungswellenlänge von $532,12\text{ nm}$ (grün), in Kombination mit einem, mittels eines Peltier-Elements gekühlten, CCD-Detektors. Vorteil dieses Detektors ist, dass er die Intensitäten zeitgleich durch die 1024 Pixel der CCD erfasst und verstärkt an den Computer weiterleitet (HESSE et al. 2016). Alle Messungen wurden an unorientierten Proben mit unpolarisiertem Raman-gestreutem Licht durchgeführt, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Laserstrahlung im Raman-Spektrometer stark teilpolarisiert ist. Folgende Messeinstellungen wurden vorgenommen: Pro Messschritt betrug die Messzeit fünf Sekunden mit je zwei Messungen pro CCD. Verwendet wurde ein Objektiv mit 50facher Vergrößerung und großem Arbeitsabstand. Die Messungen wurden mit konvokaler Blende mit $400\text{ }\mu\text{m}$ Größe, einem Eingangsspalt mit $100\text{ }\mu\text{m}$ Größe und einer Strichdichte des optischen Gitters von 1.800 Linien/mm durchgeführt (die Liniendichte des Gitters bestimmt die Größe des zu erfassenden Wellenzahlbereichs und damit die spektrale Auflösung). Die Messungen erfolgten unter Raumtemperatur. Zudem wurde darauf geachtet, dass kein Fremdlicht während des Messvorgangs auf die Proben fiel, um Artefakte durch Neonlampenbeleuchtung zu verhindern, die Verfälschungen/Überlagerungen der Messwerte verursachen. Bei den Analysen wurde auf einen Punkt knapp unter der Probenoberfläche fokussiert, denn Raman-Intensitäten können durch Probenoberflächen-Heterogenitäten beeinflusst werden (THOMAS et al. 2009). Vor dem Messdurchlauf wird die Wellenlängenskala des Raman-Spektrums kalibriert. Dies gründet darauf, dass der Computer zu Beginn der Messung lediglich eine grobe Skalierung der Wellenlänge darstellen kann, die von der exakten Wellenlänge abweicht. Hierfür muss die Position des zentralen Spektrographen korrigiert werden, indem der vom Computer (aus den Messeinstellungen) berechnete Si-Peak mit dem typischen $520,7\text{ cm}^{-1}$ -Peak eines Si-Einkristalls abglichen wird.

Für eine akkurate Kalibrierung wird mittels der Computersoftware die genaue Si-Peakposition durch Anlegen einer Kombination aus Gauß- und Lorentzkurve ermittelt, da sich diese sehr gut an das Bandenprofil anpasst. Die Raman-Spektren werden automatisch von der Gerätesoftware *LabSpec* (Version 5.93.20; 2004 – 2012; Fa. Horiba Scientific, Kyoto, Japan) mit dem Raman-Shift in cm^{-1} (Stokes-Bereich) auf der Abszisse und der Intensität in cps auf der Ordinate dargestellt. Im Anschluss wurden die Spektren in Form von TXT-Formaten gespeichert und via der Computersoftware *MagicPlotPro* dargestellt und bearbeitet.

Da Raman- und IR-Spektroskope sich komplementierende Analysegeräte darstellen, wurde in einem zweiten Messverfahren der Wellenzahlbereich von 3.000 bis 3.800 cm^{-1} , der Schwingungsbereich von OH-Molekülen (s. z. B. BELL et al. 2003), untersucht. Jedoch gilt OH als ein schwacher Raman-Streuer und zeigt kaum Intensitäten (s. z. B. WEIS et al. 2018). Daher wurde für eine möglichst hohe Sensitivität der Messungen versucht, die idealen Messparameter zu ermitteln, indem Messzeit (50 bzw. 100 Sekunden), Messanzahl (2 bzw. 3) und Objektivart (10x bzw. 50x) variiert wurden. Für die Erfassung eines möglichst großen Untersuchungsbereiches, wurden die Analysen ohne konvokale Blende durchgeführt und eine möglichst große Probe (ca. 10 mm Durchmesser) herangezogen.

3.6 Berechnung der OH-Gehalte aller Olivine mittels FTIR-Spektrometrie

3.6.1 Wissenschaftliche Kontroversen über die Berechnung der OH-Gehalte in Olivin

Für quantitative Analysen mittels Absorptionsspektrometrie, bei der die Strahlungsabsorption einer Probe gemessen wird, findet das Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz Anwendung (Gl. 3; s. Kap. 3.5 *Spektroskopische Analysemethoden*). So ist es möglich, mittels der OH-Bandenintensitäten im MIR-Spektrum, der Probendicke sowie dem molaren (dekadischen) Absorptionskoeffizienten ϵ die OH-Konzentration in Olivin zu berechnen (wie bereits in der Einleitung erwähnt, werden die in der Mineralstruktur eingebauten OH-Gruppen in der Literatur vereinfacht als „Wasser“ bezeichnet und die eigentlichen OH-Gehalte in Form von H_2O berechnet (s. z. B. BELL & ROSSMAN 1992; WALKER et al. 2007). So wird im Fortlauf dieser Studie mit „Wasser“ strukturelles OH in Olivin umschrieben). Der molare (dekadische) Absorptionskoeffizient ϵ ist ein defektspezifischer Rechenfaktor, der die Absorption der elektromagnetischen Strahlung innerhalb eines Minerals mit spezifischer Defektstruktur in molarer Konzentration beschreibt und ist deshalb strukturabhängig. So muss das Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz mit der Mineraldichte verknüpft werden (s. z. B. BERAN et al. 1993).

PATERSON (1982) entdeckte als Erster durch die IR-spektrometrische Untersuchung wasserhaltiger Silikatgläser und Quarz, einen linearen Anstieg des molaren (dekadischen) Absorptionskoeffizienten ϵ mit der sinkenden Wellenzahl der OH-Banden. Er generierte auf Basis dieser negativen Korrelationslinie eine universelle Wassergehaltsbestimmung für stöchiometrisch wasserhaltige Minerale. Dies gründet darauf, dass diese Korrelation die Abhängigkeit der OH-Bandenpositionen von der Mineralstruktur beschreibt, also die

Abhängigkeit von den O — H ••• O-Bindungslängen und -winkeln in einem spezifischen Kristallgitter, die die Stärke des OH-Dipolmoments steuern (s. z. B. LIBOWITZKY & ROSSMAN 1997; ROSSMAN 2006; THOMAS et al. 2009). Seit dem Aufkommen hochsensitiver Analysetechniken, stieg die Zahl der Untersuchungen der geringen Wassergehalte in Olivin. Mittels IR-Spektrometrie versuchten in den folgenden Jahren eine Vielzahl von Autoren (in Anlehnung an PATERSON (1982)) einen Zusammenhang zwischen OH-Bandenpositionen, ϵ und Wassergehalt in Olivin herzustellen. Ergebnis war, dass eine Korrelation von ϵ und der Wellenzahl der OH-Banden nur für stöchiometrisch wasserhaltige Minerale und nicht für NAMs gilt, da diese von der Korrelationslinie nach PATERSON (1982) abweichen (s. z. B. LIBOWITZKY & ROSSMAN 1997; THOMAS et al. 2009; KOCH-MÜLLER & RHEDE 2010). Die Gründe hierfür sind bis heute nicht ausreichend geklärt. Es liegt jedoch nahe, dass in Punktdefekte eingebaute H⁺-Ionen andere spektroskopische Eigenschaften aufweisen als stöchiometrisch eingebautes H⁺ (LIBOWITZKY & ROSSMAN 1997). Denn im Gegensatz zu den gut untersuchten Strukturen stöchiometrisch wasserhaltiger Minerale, sind die Geometrien der Punktdefekte in NAMs weitestgehend unbekannt. Gemeint sind Bindungslängen und -winkel der verschiedenen strukturellen OH-Gruppen. Auch sind die Geometrien der durch Kationensubstitution verzerrten Tetraeder und Oktaeder in Olivin unklar. Hinzukommend können im Gitter eine Vielzahl verschiedener Kationen in variierenden Mengen substituiert werden, die die Defektgeometrien beeinflussen. Damit ist die Stärke des OH-Dipolmoments, die ϵ steuert, nicht bekannt (THOMAS et al. 2009).

Die Wassergehaltsbestimmung von NAMs mittels IR-Spektrometrie hat den Nachteil, dass eine mineralspezifische IR-Kalibrierung notwendig ist. Dies gründet darauf, dass die Absorptionsspektrometrie nicht selbstkalibrierend ist und für die Ermittlung von ϵ die Wasserkonzentration mit einem anderen sensitiven Analyseverfahren ermittelt werden muss. Für die niedrigen Wassermengen in NAMs eignen sich jedoch nur wenige ausreichend sensitive Kalibriermethoden (s. z. B. LIBOWITZKY & ROSSMAN 1997). Am häufigsten genutzt werden die Methoden SIMS (engl. *Secondary Ion Mass Spectrometry*; Sekundärionen-Massenspektrometrie) (s. z. B. THOMAS et al. 2009; KOVÁCS et al. 2010; ZHANG et al. 2019b), Proton-Proton-Streuung (engl. *pp-scattering*) (s. z. B. GOSE et al. 2008; THOMAS et al. 2009), NRA (¹⁵N Nuklearreaktionsanalyse) (s. z. B. BELL et al. 2003; 2004) und ERDA (engl. *Elastic Recoil Detection Analysis*; Elastische Rückstredetektionsanalyse) (s. z. B. WITHERS et al. 2012). Von diesen zählen manche zu den vergleichenden Methoden, d. h. sie benötigen Referenzmessungen, sodass die Analyseergebnisse auf Standards bekannter Konzentration beruhen. Die Qualität dieser Messungen hängt somit, neben gerätetechnischen Abweichungen, von der Qualität des Standards ab, sodass möglicherweise systematische Fehler durch Olivinstandards mit inkorrekten Wasserkonzentrationen bei der Analyse auftreten können (THOMAS et al. 2009). Zu diesen Verfahren gehören die SIMS (ZHANG et al. 2019b) und die Proton-Proton-Streuung (GOSE et al. 2008). Insbesondere SIMS hat den Nachteil, dass Matrixeffekte (Reflexion/Refraktion, Eigenabsorption usw.) auftreten können. Vor allem bei der Verwendung von Glasstandards treten starke Matrixeffekte auf, für die kaum Korrekturwerte existieren (THOMAS et al. 2009). So

sind v. a. kalibrierfreie Methoden empfehlenswert, die absolut messen und sich daher auch für die Referenzherstellung eignen. Zu diesen zählen NRA (BELL et al. 2003) und ERDA (WITHERS et al. 2012).

Der Wassergehalt in einem isotropen Mineral kann anhand eines mit unpolarisiertem Licht aufgezeichnetem IR-Spektrums (einer unorientierten Probe) ermittelt werden. Im Falle eines anisotropen Minerals wie Olivin sind quantitative Analysen nur möglich, wenn polarisierte Messungen entlang der drei Hauptkristallachsen der orthorhombischen Kristalle erfolgen und die Absorbanzen dieser drei polarisierten Spektren summiert werden (*totale Absorbanz*) (s. z. B. BELL et al. 2003; KOCH-MÜLLER et al. 2006; THOMAS et al. 2009; SHUAI & YANG 2017). Hintergrund ist, dass das Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz nicht für unpolarisiert gemessene, anisotrope Minerale gilt. Dies gründet auf der partiell polarisierten Eigenschaft des vermeintlich „unpolarisierten Lichts“ in realen Spektrometern. In diesen verursachen die verschiedenen optischen Einbauelemente (v. a. Spiegel und Strahlenteiler) eine Teilpolarisierung der Strahlung und führen zu nicht-systematischen Messfehlern, die kaum in ihrem Ausmaß abzuschätzen und schwierig zu korrigieren sind. Orientierte Messungen mittels polarisierter Strahlung zeigen hingegen einen linearen Zusammenhang zwischen Absorption, Probendicke und Konzentration, sodass das Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz erfüllt ist. Es besteht ein Unterschied, ob unpolarisiertes Licht auf einen unorientierten Kristall oder auf eine Kristallebene fällt. Im letzten Fall würden alle Richtungen der Ebene angeregt werden. Hier ist keine quantitative Analyse möglich, da kein linearer Zusammenhang zwischen Absorption, Probendicke und Konzentration vorliegt (LIBOWITZKY & ROSSMAN 1996).

Weniger aufwändig, und für petrologische Fragestellungen besonders interessant, ist die Analyse unorientierter Minerale. Neben der Reduzierung des Zeit- und Arbeitsaufwands, könnten Proben untersucht werden, die in Form von Dünnschliffen vorliegen oder sich sogar in einem festen Gesteinsverband befinden. Aus diesem Grund wurde in der Vergangenheit mehrfach versucht *Korrekturwerte* (Orientierungsfaktoren; Korrekturfaktoren) herzuleiten, mit denen mittels unpolarisierter Messungen auf Wassergehalte geschlossen werden kann, die auch anhand polarisierter Messungen an orientierten Olivinen bestimmt worden wären (s. z. B. PATERSON 1982; BELL et al. 2003; MOSENFELDER et al. 2006a; KOVÁCS et al. 2008). Ältere Rechenmethoden stellten solche Korrekturfaktoren aus der Differenz aus der unpolarisierten und der polarisierten Messung her und zeigen große Abweichungen. Neuere Rechenmethoden stellen „Mittelungsmethoden“ dar, z. B. sind KOVÁCS et al. (2008) der Ansicht, dass die durchschnittliche Absorbanz eines Spektrums, ermittelt durch eine statistisch hohe Zahl an Messungen (> 10), gemessen mit unpolarisiertem Licht an einer unorientierten Probe, ein Drittel der totalen Absorbanz darstellt. Dabei ermittelten sie die *integrale Absorbanz* je Spektrum, die die gesamte Absorbanz eines Spektrums darstellen, indem dieses als Funktion von der Wellenzahl integriert wird (als „Flächeninhalt“ eines Spektrums). Zur Untermauerung ihrer Hypothese analysierten die Autoren 41 unorientierte Pakistan-Olivine mit Probendicken von ca. 210 μm . Die Autoren gaben jedoch an, dass ihre Rechenmethode nur für geringe Absorbanzen $< 0,3 \text{ cm}^{-1}$ oder nur für schwach anisotrope NAMs gilt. So können mit solchen Konvertierungen, vor allem im Hinblick auf die stark anisotropen OH-Banden in Olivin, bis heute keine präzisen Ergebnisse erzielt werden, sodass diese lediglich als Annäherungswerte betrachtet werden können. Der gleichen Meinung sind

SHUAI & YANG (2017), die darüber hinaus angeben, dass die Unsicherheit aus solchen Berechnungen, die zwischen 10 – 30 % liegt, in der Praxis vermutlich höher ist, da nicht immer die Ausrichtung der unorientierten Probe „zufällig“ ist, sondern oftmals eine gitterbevorzugte Orientierung bei der Messung vorliegt (z. B. entlang von Spaltflächen). So führen nach aktuellem Kenntnisstand nach wie vor orientierte Messungen mit polarisiertem Licht zu den genauesten Ergebnissen (SHUAI & YANG 2017). Bereits BELL et al. (2003) und WITHERS et al. (2012) verwiesen auf das Fehlen konsistenter Beziehungen zwischen unpolarisierten und polarisierten Messungen, denn hierfür müssten die Unterschiede der verschiedenen Messverfahren als berechenbare Faktoren erfasst und bewertet werden. Aufgrund der großen Variabilität und Vielzahl dieser Faktoren (z. B. unterschiedliche Absorptionseigenschaften der Proben, Charakteristika der diversen optischen Systeme und Detektoren, abweichende Messgeometrien) ist das Ausmaß dieser kaum abzuschätzen sowie die möglichen Wechselwirkungen untereinander. Aufgrund dieses Sachverhalts sollten unorientierte Messungen mit unpolarisiertem Licht kritisch betrachtet und ausschließlich untereinander verglichen werden (BELL et al. 2003; WITHERS et al. 2012).

SHUAI & YANG (2017) stellten eine Messmethode auf, mit der die Wasserkonzentration in unorientierten Olivinen in Würfelform anhand drei polarisierter Messungen bestimmt werden kann. Die Messungen müssen dabei derart ausgeführt werden, dass drei Spektren erzeugt werden, bei denen die E-Vektoren der Polarisationen senkrecht zueinanderstehen, d. h. der Analysestrahl muss auf die unterschiedlichen Flächen des planparallelen Würfels gerichtet werden. Die Spektren wurden auf eine Probendicke von 1 cm normiert. Ermittelt wurden die integralen Absorbanzen je Spektrum, deren Summe gemäß den Autoren zu einem vergleichbaren Ergebnis wie polarisierte Messungen von orientierten Kristallen führt. SHUAI & YANG (2017) sind der Ansicht, dass bei ihrer Messmethode alle Absorptionsbanden derart in ihren Intensitäten erfasst werden, dass die Summe der integralen Absorbanzen der drei polarisierten Spektren die reale OH-Konzentration widerspiegelt, mit einer relativen Genauigkeit von 10 %. Einen Erklärungsansatz dieses Phänomens lieferten die Autoren nicht. Da für derartige Messungen jedoch ebenfalls die Präparation würfelförmiger Proben notwendig ist, reduziert sich kaum der Arbeits- und Zeitaufwand. Zudem ist eine Untersuchung von Dünnschliffen nicht möglich.

Der molare (dekadische) Absorptionskoeffizient ϵ ist strukturabhängig (BERAN et al. 1993). In Anbetracht dessen beobachteten KOCH-MÜLLER & RHEDE (2010) eine direkte Korrelation zwischen ϵ und der Mineraleichte in Bezug auf stöchiometrisch wasserhaltige Minerale: Unter Erhöhung der Dichte erhöht sich gleichzeitig ϵ . Hinzukommend tritt eine Verschiebung der OH-Banden in Richtung kleinerer Wellenzahlen auf. Gemäß den Autoren trifft dies jedoch nicht auf NAMs zu. Auch hier könnte die Ursache auf die weitestgehend unbekannt, vielzähligen Defektgeometrien, also die verschiedenen O – H ••• O – Bindungslängen, in NAMs zurückgeführt werden (THOMAS et al. 2009). KOCH-MÜLLER & RHEDE (2010) beobachteten jedoch, dass polymorphe, isochemische Mineralserien von NAMs (**SiO₂-System**: Quarz, Coesit, Stishovit und **Mg₂SiO₄-System**: synth. Forsterit, synth. Mg-Wadsleyit, synth. Mg-Ringwoodit) ebenfalls eine Korrelation zwischen ϵ (ermittelt via SIMS) und Dichte zeigen: Beide steigen simultan, denn durch die Erhöhung der Dichte verringern sich die Abstände der Atome und

damit auch die der OH-Bindungen einschließlich (wenn vorhanden) die der Wasserstoffbrücken. Aufgrund dieser Korrelation ist es möglich, den ϵ -Wert eines NAMs mittels dem des zugehörigen Polymorphen zu bestimmen. Die Autoren sind der Ansicht, dass die Dichten (oder auch molare Volumina) der isochemischen Polymorphen direkt die Defektgeometrien und folglich die Änderungen der Dipolmomente infolge der OH-Schwingungen widerspiegeln (KOCH-MÜLLER & RHEDE 2010). Eine Korrelation zwischen Dichte und ϵ ist in Bezug auf die Forsterit-Fayalit-Serie allerdings nicht anzunehmen, da (obwohl die Dichte in Richtung Fayalit steigt) die Olivine aufgrund ihrer unterschiedlichen Zusammensetzungen nicht isochemisch sind. Hinzukommend können in natürlichem Olivin eine Vielzahl diverser substituierter Kationen als Spurenelemente in variierenden Mengen enthalten sein und damit eine große Zahl unterschiedlicher Defektstrukturen.

3.6.2 Zusammenfassung der molaren (dekadischen) Absorptionskoeffizienten ϵ für Olivin, deren Herleitung und Anwendung

Stand der Forschung

In diesem Kapitel sind alle in der Literatur für Olivin existierende molare (dekadische) Absorptionskoeffizienten ϵ und deren Herleitungen zusammengefasst. Bei diesen handelt es sich ausnahmslos um *integrale* molare (dekadische) Absorptionskoeffizienten ϵ_i , da nach aktuellem Kenntnisstand die Verwendung der integralen Absorbanzen für die Wasserkonzentrationsberechnung zu präziseren Messergebnissen führt. Dabei wird die gesamte Absorbanz des OH-Spektrums als Funktion von der Wellenzahl integriert (s. z. B. BERAN et al. 1993). Die Verwendung eines integralen Absorptionskoeffizienten, der sich auf die Bandenflächen bezieht, birgt viele Vorteile im Vergleich zum linearen Absorptionskoeffizienten, der sich auf die Bandenamplituden konzentriert: Es werden alle Absorbanzen über den gesamten OH-Bereich miteinbezogen und die Effizienz des Ergebnisses damit erhöht. Auch müssen für die Bestimmung von linearen Absorptionskoeffizienten die Banden genau separiert werden (was nicht in allen Fällen möglich ist), während dies beim integralen Absorptionskoeffizienten nicht notwendig ist (LIBOWITZKY & ROSSMAN 1996). Zudem ist die Auflösung der Bandenhöhen stärker von der Qualität des Polarisators und der spektroskopischen Auflösung des Gerätes abhängig als die der Bandenflächen (ROSSMAN 2006).

Als Erste ermittelten BELL et al. (2003) einen spezifischen ϵ_i -Wert mittels orientierter IR-Messungen, indem sie die totale integrale Absorbanz aus den drei polarisierten OH-Spektren bildeten und mit dem, mittels ^{15}N -Nuklearreaktionsanalyse (NRA) bestimmtem, Wassergehalt kalibrierten. Sie untersuchten drei unterschiedliche Olivin-Vorkommen (Kaalvallei- und Kimberley-Mine (Südafrika); Black Rock Summit (Nevada, USA)) und ermittelten einen gemeinsamen ϵ_i -Wert von **28.450 \pm 1.830 L*mol⁻¹*cm⁻²**. Für ein weiteres südafrikanisches Vorkommen (Monastery-Mine) berechneten BELL et al. (2004) auf dieselbe Weise einen ϵ_i -Wert von **22.740 L*mol⁻¹*cm⁻²**.

Mittels SIMS ermittelten KOCH-MÜLLER et al. (2006) einen ϵ_i -Wert von **37.500 ± 5.000 L*mol⁻¹*cm⁻²** anhand dreier Olivine aus Russland (Udachnaya, Sacha). Zusätzlich berechneten die Autoren, in Anlehnung an LIBOWITZKY & ROSSMAN (1997), eine „mittlere Wellenzahl“ ($\bar{\nu}_{\text{mittel}}$) je Spektrum. Diese wird gebildet, indem zunächst für jeden OH-Peak das Produkt aus dessen Wellenzahl und der Intensität berechnet wird. Im Anschluss werden die Produkte aller Peaks im Spektrum summiert und durch die Summe aller Peakintensitäten geteilt (LIBOWITZKY & ROSSMAN 1997). KOCH-MÜLLER et al. (2006) sind der Ansicht, dass ihr verglichen mit BELL et al. (2003) höherer ϵ_i -Wert auf die unterschiedlichen mittleren Wellenzahlen der Spektren zurückzuführen ist (BELL et al. (2003): $\bar{\nu}_{\text{mittel}} = 3.570 \text{ cm}^{-1}$; KOCH-MÜLLER et al. (2006): $\bar{\nu}_{\text{mittel}} = 3.548 \text{ cm}^{-1}$). Demnach nehmen die Autoren eine Abhängigkeit von ϵ_i mit $\bar{\nu}_{\text{mittel}}$ an und sind der Ansicht, dass eine negative Korrelation ähnlich wie nach PATERSON (1982) auch bei NAMs vertreten sei. Sie schlagen vor, dass Wassergehalte in Olivinen, deren OH-Profile einen $\bar{\nu}_{\text{mittel}}$ -Wert von ca. 3.548 cm^{-1} aufweisen, mit dem von ihnen berechneten ϵ_i -Wert und solche bei ca. 3.570 cm^{-1} mit dem ϵ_i -Wert von BELL et al. (2003) berechnet werden sollen. Auch MATVEEV & STACHEL (2007) geben bei OH-Spektrenanalysen von kimberlitischen Olivinen aus Kanada eine Abhängigkeit von $\bar{\nu}_{\text{mittel}}$ mit ϵ_i an.

Einen weiteren ϵ_i -Wert von **43.540 L*mol⁻¹*cm⁻²** für Olivin aus Nigeria ermittelten GOSE et al. (2008) mittels Proton-Proton-Streuung. Ebenso wie BELL et al. (2003), untersuchten THOMAS et al. (2009) verschiedene Olivine (hydratisierter, synthetischer Forsterit; natürliche Olivine aus Ägypten (St. John) und Russland (Udachnaya)). Hierfür nutzten sie Proton-Proton-Streuung und SIMS, deren Messergebnisse sie mittelten. Im Unterschied zu BELL et al. (2003) konnten sie herkunftsspezifische ϵ_i -Werte berechnen: Synthetischer Forsterit ($\bar{\nu}_{\text{mittel}} = 3.517 \text{ cm}^{-1}$) = **38.000 ± 5.000 L*mol⁻¹*cm⁻²** und ägyptischer Olivin ($\bar{\nu}_{\text{mittel}} = 3.234 \text{ cm}^{-1}$) = **28.000 ± 3.000 L*mol⁻¹*cm⁻²**. Bei dem Udachnaya-Olivin handelt es sich um dieselbe Probe, für die bereits KOCH-MÜLLER et al. (2006) einen ϵ_i -Wert mithilfe von SIMS berechneten (s. oben). THOMAS et al. (2009) bestimmten jedoch einen ϵ_i -Wert von **47.000 ± 1.000 L*mol⁻¹*cm⁻²** ($\bar{\nu}_{\text{mittel}} = 3.548 \text{ cm}^{-1}$), der damit um ca. $10.000 \text{ L*mol}^{-1}\text{*cm}^{-2}$ höher liegt. Die Autoren gründen dies auf systematische Fehler bei den SIMS-Analysen von KOCH-MÜLLER et al. (2006), die z. B. durch Matrixeffekte hervorgerufen wurden, da diese für ihre SIMS-Messungen Granat-Standards verwendeten. Diesen Fehler schlossen THOMAS et al. (2009) bei ihren SIMS-Messungen aus, da sie Quarzkristall-Standards nutzten. Weitere Gründe können sein, dass der ϵ_i -Wert von THOMAS et al. (2009) als Mittelwert aus mehreren analytischen Mitteln berechnet wurde, wobei auch mögliche Gerätefehler gemittelt wurden oder kontaminierendes Wasser mitgemessen wurde. Im Gegenzug zu KOCH-MÜLLER et al. (2006) und MATVEEV & STACHEL (2007) konnten THOMAS et al. (2009) keine Abhängigkeit zwischen $\bar{\nu}_{\text{mittel}}$ und ϵ_i feststellen, sodass eine negative Korrelation gemäß PATERSON (1982) in Bezug auf Olivin auszuschließen ist. Vielmehr sind die Autoren der Ansicht, dass ϵ_i vorwiegend auf die unterschiedlichen Defektstrukturen in Olivin zurückzuführen ist.

Im Gegenzug zu den bisherigen Untersuchungen, führten KOVÁCS et al. (2010) unpolarisierte Messungen durch. Sie stellten synthetische Olivine her, die OH-Banden im Spektrum aufzeigten, die auf unterschiedliche Punktdefekte (Substitutionsmechanismen) zurückzuführen sind, indem sie für jede Probe spezifische chemische

Kristallisationsumgebungen durch Einbezug verschiedener Oxidverbindungen schufen. Mittels SIMS kalkulierten sie unterschiedliche ϵ_i -Werte, indem sie die integrale Absorbanz aus einer hohen Anzahl unpolarisierter OH-Spektren mittelten und kamen zu folgenden Ergebnissen: In den IR-Spektren konnten vier verschiedene Substitutionsmechanismen anhand typhafter OH-Banden ausgemacht werden, die jeweils eigene ϵ_i -Werte aufweisen. Dies bedeutet, dass ϵ_i für den jeweiligen H⁺-Einbaumechanismus charakteristisch ist und somit auch mehrere ϵ_i -Werte in einem Mineral vorkommen können. Unterschiedliche Substitutionsmechanismen, die sich während der Kristallgenese bildeten, besitzen spezifische Geometrien und damit quantenmechanische Eigenschaften, die ϵ_i bestimmen. Den Autoren zufolge liegt der Fehler bisheriger Arbeiten darin, dass der Wassergehalt bezüglich eines einzelnen ϵ_i -Werts bestimmt wurde und keine Differenzierung in verschiedene Defektstrukturen erfolgte. Sie benannten die vier Substitutionsmechanismen folgendermaßen: Bei [Si] handelt es sich um protonierte T-Vakanzen, bei [Mg] um protonierte M-Vakanzen, [Ti] stellen M-Vakanzen dar, in die Ti⁴⁺ eingebaut wird, in Kombination mit einer benachbarten, protonierten T-Vakanz. [triv] beschreibt die Substitution dreiwertiger Ionen in M-Vakanzen, kombiniert mit der Protonierung einer benachbarten M-Vakanz (Näheres folgt im Ergebnisteil dieser Arbeit). Für ihre Substitutionsmechanismen ermittelten KOVÁCS et al. (2010) Faktoren, die eingesetzt im Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetz (unter Verwendung der molaren Masse anstelle der Konzentration) folgende ϵ_i -Werte ergeben: [Si] = **9.757**, [triv] = **30.898**, [Ti] = **30.898** und [Mg] = **185.391 L*mol⁻¹*cm⁻²**. Demnach unterscheidet sich ϵ_i für [Si] und [Ti] um den Faktor ~ 3 , obwohl die $\bar{\nu}_{\text{mittel}}$ -Werte beider OH-Spektren ähnlich sind ($\bar{\nu}_{\text{mittel}}$ [Si] = 3.580 cm⁻¹; $\bar{\nu}_{\text{mittel}}$ [Ti] = 3.560 cm⁻¹). [Ti] und [triv] zeigen gleiche ϵ_i -Werte, trotz unterschiedlichen $\bar{\nu}_{\text{mittel}}$ -Werten ($\bar{\nu}_{\text{mittel}}$ [Ti] = 3.560 cm⁻¹; $\bar{\nu}_{\text{mittel}}$ [triv] = 3.350 cm⁻¹). Dies bestätigt die Ergebnisse von THOMAS et al. (2009), nach denen keine Korrelation zwischen $\bar{\nu}_{\text{mittel}}$ und ϵ_i besteht.

Für [Mg] ermittelten KOVÁCS et al. (2010) sehr geringe Wasserkonzentrationen, sodass der daraus hervorgegangene ϵ_i -Wert lediglich als Annäherung betrachtet werden kann, da die Messabweichung hoch ist. Hinzukommend geben die Autoren zu bedenken, dass ihr ϵ_i -Wert für [triv] nur anhand einer Probe, die unter Zufuhr von Sc³⁺ synthetisiert wurde, ermittelt wurde. Möglicherweise zeigen andere substituierte dreiwertige Kationen ein anderes spektroskopisches Verhalten aufgrund der Ausbildung anderer Defektgeometrien, sodass ϵ_i abweichen kann. Sie empfehlen dies in fortführenden Arbeiten zu untersuchen. Anhand ihrer Untersuchungsergebnisse kamen KOVÁCS et al. (2010) zu dem Schluss, dass nur solche in der Literatur veröffentlichte ϵ_i -Werte verwendet werden sollten, die von Olivinen stammen, deren OH-Spektren den der zu untersuchenden Olivine ähnlich sehen. Um ihre Aussage zu untermauern, analysierten die Autoren einen Olivin aus Pakistan, dessen OH-Spektrum vorwiegend von [Si]-Banden (3.478, 3.567, 3.579, 3.593 und 3.613 cm⁻¹) geprägt ist. Mittels SIMS ermittelten sie einen H₂O-Gehalt von 72 ppm. Umgerechnet liegt der ϵ_i -Wert für diese Probe bei ca. 9.249 L*mol⁻¹*cm⁻². Aufgrund der Ähnlichkeit mit ihrem ϵ_i -Wert für [Si] (ca. 9.757 L*mol⁻¹*cm⁻²), sehen sich KOVÁCS et al. (2010) darin bestätigt, dass der Wassergehalt einer Probe, dessen OH-Spektrum vorwiegend [Si]-Banden zeigt, mit ihrem ϵ_i -Wert für [Si] bestimmt werden kann. Zum Abgleich ermittelten sie

anhand des ϵ_i -Werts von BELL et al. (2003) einen Wassergehalt von 24,3 ppm, der damit um fast das Dreifache vom realen Wassergehalt abweicht. KOVÁCS et al. (2010) verweisen auf die von BELL et al. (2003) analysierten OH-Spektren, die vorwiegend von [Ti]-Banden (3.525 und 3.572 cm^{-1}) und nicht von [Si]-Banden geprägt sind. Der Erklärungsansatz würde durch die ähnlichen ϵ_i -Werte von BELL et al. (2003) ($28.450 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) und von [Ti] (ca. $30.898 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) befürwortet werden. Dies würde bedeuten, dass alle Olivine, deren OH-Spektren vorwiegend [Si]-Banden aufweisen und deren Wasserkonzentrationen mit dem ϵ_i -Wert von BELL et al. (2003) ermittelt wurden, tatsächlich um den Faktor Drei höhere Konzentrationen aufweisen. Da bis heute der ϵ_i -Wert von BELL et al. (2003) der meistgenutzte ϵ_i -Wert für die Wassergehaltsberechnung von Olivin ist, müssten vielfach Korrekturen der Wassergehalte in der Literatur erfolgen.

MOSENFELDER et al. (2011) nutzten für die Bestimmung der Wassergehalte in natürlichen Olivinen (USA (San Carlos, Black Rock, Buell Park); Ägypten (St. John); Südafrika (Monastery, Kaalvallei, Kimberley)) sowie in synthetischem Forsterit den ϵ_i -Wert von BELL et al. (2003). Zusätzlich ermittelten sie die Wassergehalte mittels SIMS. Ihre IR-Spektren zeigten OH-Banden zwischen $3.400 - 3.700 \text{ cm}^{-1}$. Gemäß KOVÁCS et al. (2010) sollte bei einem Hauptabsorptionsbereich von $3.400 - 3.630 \text{ cm}^{-1}$ ihr ϵ_i -Wert für [Si] angewandt werden. Nichtsdestotrotz stimmen die Wassergehalte gemäß dem ϵ_i -Wert von BELL et al. (2003) mit ihren SIMS-Messungen überein. Bei Verwendung des ϵ_i -Werts für [Si] von KOVÁCS et al. (2010) würde das Ergebnis um das Dreifache vom tatsächlichen Wert abweichen. MOSENFELDER et al. (2011) halten es für möglich, dass die Messungen von KOVÁCS et al. (2010) durch wasserhaltige Einschlüsse oder wasserhaltige Oberflächenkontaminationen verfälscht wurden und deshalb zu dem fehlerhaften ϵ_i -Wert für [Si] führten. Auch die unterschiedlichen Messmethoden könnten Grund für die Messabweichung sein. Zudem führten möglicherweise fehlerhafte SIMS-Standards zu Ungenauigkeiten. Als Fazit empfehlen MOSENFELDER et al. (2011) die Nutzung des ϵ_i -Werts von BELL et al. (2003) für OH-Spektren mit Hauptabsorptionen von 3.400 bis 3.700 cm^{-1} .

WITHERS et al. (2012) untersuchten synthetische, hydratisierte Olivine (Fo_{90}) und berechneten mittels ERDA einen ϵ_i -Wert von $45.200 \pm 2.340 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass die reale Wasserkonzentration ca. $\frac{2}{3}$ vom Wassergehalt, berechnet dem mit dem ϵ_i -Wert von BELL et al. (2003), und ca. $\frac{1}{5}$ vom Wassergehalt, berechnet mit dem ϵ_i -Wert von KOVÁCS et al. (2010) für [Si], beträgt. In Übereinstimmung war hingegen der Wassergehalt, der mit dem ϵ_i -Wert von THOMAS et al. (2009) für Olivin aus Udachnaya berechnet wurde. Deren OH-Spektrum zeigte, ebenso wie die von WITHERS et al. (2012), hochenergetische OH-Banden, die für [Si]-Vakanzen stehen und zwischen 3.550 bis 3.650 cm^{-1} auftreten. Zum Abschluss ihrer Experimente stellten WITHERS et al. (2012) die Hypothese auf, dass jede einzelne OH-Bande über einen eigenen molaren (dekadischen) Absorptionskoeffizienten verfügen könnte und folglich die Menge an ϵ_i -Werten innerhalb einer Probe gleich der Anzahl der OH-Banden ist. Sie empfehlen für die Wassergehaltsberechnung von Olivinen, deren OH-Spektren annähernd dem Absorptionsmuster der von ihnen untersuchten Proben ähneln, ihren ϵ_i -Wert zu verwenden.

FERRISS et al. (2018) berechneten für ihre San Carlos-Olivine (Arizona) und Kilauea Iki-Olivine (Hawaii) Mittelwerte aus den Wassergehalten, berechnet mittels SIMS sowie mit den ϵ_i -Werten von BELL et al. (2003) und WITHERS et al. (2012), ohne dies zu begründen. Möglicherweise zogen FERRISS et al. (2018), aufgrund der Widersprüchlichkeiten in der Literatur, einen Mittelwert zur Fehlerreduzierung aus den drei unterschiedlichen Methoden.

Fazit

Die verschiedenen Literaturdaten geben wieder, dass mehrere Absorptionskoeffizienten für die Wassergehaltsbestimmung von Olivin vorliegen. Aktuell existieren elf verschiedene ϵ_i -Werte. Von diesen können zwei, ermittelt von KOVÁCS et al. (2010), außer Acht gelassen werden: Der ϵ_i -Wert für den [Mg]-Substitutionsmechanismus zeigte gemäß den Autoren eine zu große Messunsicherheit und ist daher nicht zu berücksichtigen. Zudem konnten MOSENFELDER et al. (2011) feststellen, dass der ϵ_i -Wert für den [Si]-Substitutionsmechanismus zu fehlerhaften Ergebnissen führt. Die übrigen ϵ_i -Werte reichen von **22.740 L*mol⁻¹*cm⁻²** (Monastery-Olivin, Südafrika; BELL et al. 2004) bis **47.000 L*mol⁻¹*cm⁻²** (Udachnaya-Olivin, Russland; THOMAS et al. 2009) und unterscheiden sich um mehr als das Doppelte. Nach neuestem Kenntnisstand spiegeln die OH-Bandenintensitäten nicht direkt die OH-Konzentration wider, sondern zeigen eine starke Abhängigkeit von den vorliegenden Defektstrukturen, die wiederum den Absorptionskoeffizienten steuern (THOMAS et al. 2009; KOVÁCS et al. 2010). Folglich ist eine Variation von ϵ_i glaubwürdig.

Es wird vermutet, dass jede einzelne OH-Bande über einen spezifischen ϵ_i -Wert verfügt und folglich dessen Anzahl innerhalb eines Olivins sehr hoch sein kann (WITHERS et al. 2012). Bis heute wurden in den IR-Spektren von Olivinen insgesamt 70, sich überlappende OH-Banden in verschiedenen Kombinationen gefunden (WALKER et al. 2007). So erscheint es plausibel, OH-Spektren in Bereiche zu unterteilen, die sich jeweils auf einen eigenen ϵ_i -Wert beziehen. Dies bewerkstelligten KOVÁCS et al. (2010), die das Spektrum in verschiedene Absorptionsbereiche, entsprechend den vier verschiedenen Substitutionsmechanismen [Si], [Mg], [Ti] und [triv], untergliederten. Eine Zuordnung einzelner Banden, die aus einer charakteristischen Defektgeometrie resultieren, zu spezifischen ϵ_i -Werten ist jedoch unmöglich. Allerdings gelang es den Autoren, mittels der Kristallsynthese im MgO + SiO₂ + TiO₂ + H₂O-System, OH-Banden auszumachen, die sich auf [Ti]-Defekte beziehen. Gleichermaßen synthetisierten sie einen Olivin im MgO + SiO₂ + Sc₂O₃ + H₂O-System und detektierten im OH-Spektrum [triv]-Banden, die auf der Substitution von Sc³⁺-Ionen beruhen. So liegt es nahe, weitere Kristallsynthesen in verschiedenen chemischen Umgebungen zu produzieren, um mehr Substitutionsmechanismen auszumachen und ihren charakteristischen Banden zuzuordnen.

So besteht bis heute eine große Nachfrage nach einer präzisen Methode zur Wasserkonzentrationsbestimmung in Olivin anhand seines OH-Spektrums. Im Hinblick der momentanen Unsicherheit, ist als erster Schritt das Anlegen von Tabellenwerken (digitale Datenbanken o. ä.) mit ϵ_i -Werten, Probenherkunft, Probendichten,

Probenzusammensetzungen, Beschreibung der Messbedingungen, Wasseranalysemethoden (einschließlich Messungenauigkeiten, verwendete Standards usw.) sowie Abbildungen der zugehörigen OH-Spektren mit Angabe der integralen Absorbanzen unerlässlich. Eine Unterteilung in polarisierte und unpolarisierte Messungen ist obligatorisch. Ebenso die Differenzierung in orientierte oder unorientierte Messungen. Auch wäre die Ermittlung von Absorptionskoeffizienten weiterer Vorkommen, idealerweise bestimmt mit kalibrierfreien Messmethoden, zur Erweiterung der Tabellenwerke sinnvoll.

In Bezug auf diese Arbeit wurden, nach den neuesten Erkenntnissen von THOMAS et al. (2009), KOVÁCS et al. (2010) und WITHERS et al. (2012), solche ϵ_i -Werte für die Wasserkonzentrationsbestimmung herangezogen, die von OH-Spektren stammen, die Ähnlichkeit mit denen der Proben dieser Arbeit zeigen, im besten Fall von Olivinen derselben Herkunft. Darüber hinaus sind KOVÁCS et al. (2010) und WITHERS et al. (2012) der Ansicht, dass für manche Olivine mehr als ein ϵ_i -Wert Anwendung finden sollte. Demnach empfiehlt es sich, gleichermaßen wie KOVÁCS et al. (2010), die OH-Spektren bezüglich den Substitutionsmechanismen, also deren Absorptionsbereiche, zu unterteilen. Denn unterschiedliche Substitutionsmechanismen, die sich während der Kristallgenese bildeten und möglicherweise durch Metamorphose beeinflusst wurden, haben ihre eigenen Absorptionskoeffizienten (KOVÁCS et al. 2010). Anschließend müssen die Wassergehalte je Absorptionsbereich berechnet und summiert werden.

Charakterisierung der OH-Spektren, anhand dieser die ϵ_i -Literaturwerte bestimmt wurden

In Tabelle 9 sind alle in der Literatur existierenden integralen molaren (dekadischen) Absorptionskoeffizienten ϵ_i nach Probenherkunft (bzw. Substitutionsmechanismus gemäß KOVÁCS et al. (2010)) in chronologischer Reihenfolge zusammengefasst. Zur Kennzeichnung wurden die Werte von ϵ_1 bis ϵ_9 durchnummeriert. Die von KOVÁCS et al. (2010) bestimmten ϵ_i -Werte wurden, abhängig vom Substitutionsmechanismus, $\epsilon_8[\text{Si}]$, $\epsilon_8[\text{triv}]$, $\epsilon_8[\text{Ti}]$ und $\epsilon_8[\text{Mg}]$ genannt. Die zugehörigen OH-Spektren aus der Literatur befinden sich in Abbildung 3.21 sowie Abbildung 3.22. Wie bereits erläutert, sollen für die Berechnung der Wassergehalte diejenigen ϵ_i -Werte herangezogen werden, die von OH-Spektren stammen, die den in dieser Arbeit untersuchten Spektren ähnlich sehen. Hierfür wurden die Literatur-Spektren eingehend charakterisiert, d. h. die Wellenzahlbereiche, in denen die Hauptabsorption (rot markiert) auftritt, sowie die Hauptpeak-Positionen, erkennbar an ihren herausragenden Intensitäten, dokumentiert. Diese befinden sich neben den Forsterit-Gehalten und Wasseranalysemethoden in Tabelle 9. In Hinblick dieser Charakterisierungen wurden die aufgezeichneten Spektren mit den Literatur-Spektren verglichen.

Tabelle 9: Zusammenstellung der integralen molaren (dekadischen) Absorptionskoeffizienten ϵ_i aus der Literatur für die Berechnung von Wassergehalten in Olivin in Abhängigkeit von der Probenherkunft bzw. Substitutionsmechanismus [Ti], [triv], [Si] oder [Mg] (inkl. Fo-Gehalt, Wasseranalysemethoden, Hauptabsorptionsbereiche und Hauptpeaks).

*konvergierter ϵ_i -Wert aus den von KOVÁCS et al. (2010) bestimmten Faktoren; hyd., synth. = hydratisiert, synthetisch; k. A. = keine Angabe, pp = pp-scattering. ¹BELL et al. (2003); ²BELL et al. (2004); ³KOCH-MÜLLER et al. (2006); ⁴GOSE et al. (2008); ⁵THOMAS et al. (2009); ⁶KOVÁCS et al. (2010); ⁷WITHERS et al. (2012)

Name	ϵ_i (L [*] mol ⁻¹ *cm ⁻²)	Probenherkunft bzw. Substitutionsmechanismus	Fo- Gehalt (%)	Wasser- analyse- methode	Haupt- absorptions- bereich (cm ⁻¹)	Hauptpeaks (cm ⁻¹)	Literatur
ϵ_1	28.450 ± 1.830	Kaalvallei (Südafrika), Kimberley (Südafrika), Black Rock Summit (Nevada, USA)	FO _{87,3} FO _{91,1} FO _{87,9}	NRA NRA NRA	3500 – 3600	3523/3572	1
ϵ_2	22.740	Monastery (Südafrika)	FO ₈₄₋₈₈	NRA	3500 – 3650	3526/3572	2
ϵ_3	37.500 ± 5.000	Udachnaya (Sacha, NE- Russland)	k. A.	SIMS	3550 – 3650	3572/3591/3612/ 3624/3639	3
ϵ_4	43.540	Nigeria (Afrika)	FO ₉₁	pp	3500 – 3600	3526/3571	4
ϵ_5	28.000 ± 3.000	St. John (Ägypten)	k. A.	SIMS/pp	3200 – 3600	3234	5
ϵ_6	38.000 ± 5.000	Hyd., synth. Forsterit	FO ₁₀₀	SIMS/pp	3500 – 3650	3560	5
ϵ_7	47.000 ± 1.000	Udachnaya (Sacha, NE- Russland)	k. A.	SIMS/pp	3550 – 3650	3572/3591/3612/ 3624/3639	5
ϵ_8 [Si]	~9.757*	[Si] (hyd., synth. Forsterit)	k. A.	SIMS	3400 – 3630	3405/3450/3478/ 3535/3551/3567/ 3579/3593/3613	6
ϵ_8 [triv]	~30.898*	[triv] (hyd., synth. Forsterit)	k. A.	SIMS	3300 – 3400	-	6
ϵ_8 [Ti]	~30.898*	[Ti] (hyd., synth. Forsterit)	k. A.	SIMS	-	3525/3572	6
ϵ_8 [Mg]	~185.391*	[Mg] (hyd., synth. Forsterit)	k. A.	SIMS	3100 – 3300	3160/3220	6
ϵ_9	45.200 ± 2.340	Hyd., synth. Forsterit	FO ₉₀	ERDA	3550 – 3650	3610	7

Abbildung 3.21a zeigt drei OH-Spektren, aufgenommen von BELL et al. (2003), von Olivinen von Black Rock Summit (Nevada, USA), Kaalvallei (Südafrika) und Kimberley (Südafrika). Alle Spektren haben Hauptpeaks bei 3.523 und 3.572 cm⁻¹ und die Hauptabsorptionsbereiche reichen von 3.500 – 3.600 cm⁻¹. BELL et al. (2004) generierten OH-Spektren von drei Olivinen aus Monastery (Südafrika) (s. Abbildung 3.21b) mit Hauptabsorptionen zwischen 3.500 – 3.650 cm⁻¹ und zwei Hauptpeaks bei 3.526 und 3.572 cm⁻¹. Die E||b-Spektren zeigten keine OH-Banden, weshalb diese in der Abbildung ausgenommen sind. In Abbildung 3.21c sind die OH-Profile eines Olivins aus Udachnaya (Russland) von KOCH-MÜLLER et al. (2006) mit Hauptpeaks bei 3.572, 3.591, 3.612, 3.624 und 3.639 cm⁻¹ zu sehen. Die Hauptabsorption liegt zwischen 3.550 und 3.650 cm⁻¹. GOSE et al. (2008) ermittelten anhand eines Olivins aus Nigeria Hauptpeaks bei 3.526 und 3.571 cm⁻¹ in einem Hauptabsorptionsbereich von 3.500 bis 3.600 cm⁻¹ (s. Abbildung 3.21d). THOMAS et al. (2009) bestimmten mehrere ϵ_i -Werte verschiedener Olivin-Vorkommen anhand der Mittelung ihrer SIMS- und pp-scattering-Ergebnisse: Der OH-Bereich von einem ägyptischen Olivin (St. John) zeigt Hauptabsorptionen zwischen 3.200 – 3.600 cm⁻¹ mit einem auffälligen Hauptpeak bei 3.234 cm⁻¹ (s. Abbildung 3.21e). Das OH-Spektrum von synthetischem, reinem Forsterit zeigt eine Hauptabsorption zwischen 3.500 – 3.650 cm⁻¹ und der Hauptpeak liegt bei ca. 3.560 cm⁻¹ (s. Abbildung 3.21f). Dieses Spektrum wurde mit unpolarisiertem Licht aufgenommen. Ob die Autoren ihren ϵ_i -Wert anhand des unpolarisierten Spektrums kalkulierten oder ob sie orientierte Messungen vornahmen, geht aus ihrer Publikation nicht hervor.

Bei dem von THOMAS et al. (2009) analysierten Olivin aus Russland (Udachnaya) (s. Abbildung 3.22a) handelt es sich um dieselbe Probe, die bereits von KOCH-MÜLLER et al. (2006) MIR-spektrometrisch untersucht wurde. Infolgedessen sind beide Spektren nahezu identisch (vgl. Abbildung 3.21c): Die Hauptabsorptionen reichen von $3.550 - 3.650 \text{ cm}^{-1}$ und die Hauptpeaks sind bei $3.572, 3.591, 3.612, 3.624$ und 3.639 cm^{-1} . Da die Hauptabsorptionsrichtung (gleichsam wie bei KOCH-MÜLLER et al. (2006)) im E||a-Spektrum vorliegt, bildeten die Autoren nur dieses ab. Für ihre ϵ_r -Berechnung nutzten sie jedoch die Summe der integralen Absorbanzen der drei polarisierten Spektren. In Abbildung 3.22b sind die von KOVÁCS et al. (2010) mit unpolarisiertem Licht gemessenen OH-Spektren von acht unterschiedlichen synthetischen Olivinen dargestellt: Der Substitutionsmechanismus [Si] ist an einem Absorptionsbereich zwischen $3.400 - 3.630 \text{ cm}^{-1}$ zu identifizieren und zeigt Hauptpeaks bei $3.405, 3.450, 3.478, 3.535, 3.551, 3.567, 3.579, 3.593$ und 3.613 cm^{-1} (intensitätsreich sind v. a. die Hauptpeaks bei $3.567, 3.579$ und 3.613 cm^{-1}). Der [triv]-Bereich liegt zwischen 3.300 und 3.400 cm^{-1} (KOVÁCS et al. 2010). Da bekannt ist, dass natürliche Olivine eine große Variation substituierter dreiwertiger Kationen aufweisen, deren Banden kaum zu separieren sind (BERRY et al. 2007b), gaben KOVÁCS et al. (2010) keine Hauptpeaks an. Diese induzierten den [triv]-Punktdefekt durch Zufuhr von Sc^{3+} bei der Kristallsynthese, sodass der OH-Peak im Spektrum auf Sc^{3+} zurückzuführen ist. Die Hauptabsorption des [Mg]-Bereichs liegt zwischen $3.100 - 3.300 \text{ cm}^{-1}$ mit Hauptpeaks bei 3.160 und 3.220 cm^{-1} , die in den abgebildeten Spektren kaum Intensitäten zeigen (KOVÁCS et al. 2010). Mehrfach belegt ist der [Ti]-Substitutionsmechanismus anhand zweier OH-Peaks bei 3.525 und 3.572 cm^{-1} (BERRY et al. 2005; 2007b; WALKER et al. 2007; KOVÁCS et al. 2010). In Abbildung 3.22c befinden sich die OH-Spektren von WITHERS et al. (2012) von hydratisierten, synthetischen Olivinen mit Hauptabsorptionen zwischen 3.550 und 3.650 cm^{-1} . Die Autoren geben die Hauptpeak-Position nicht an, diese ist im E||a-Spektrum bei ca. 3.610 cm^{-1} auszumachen.

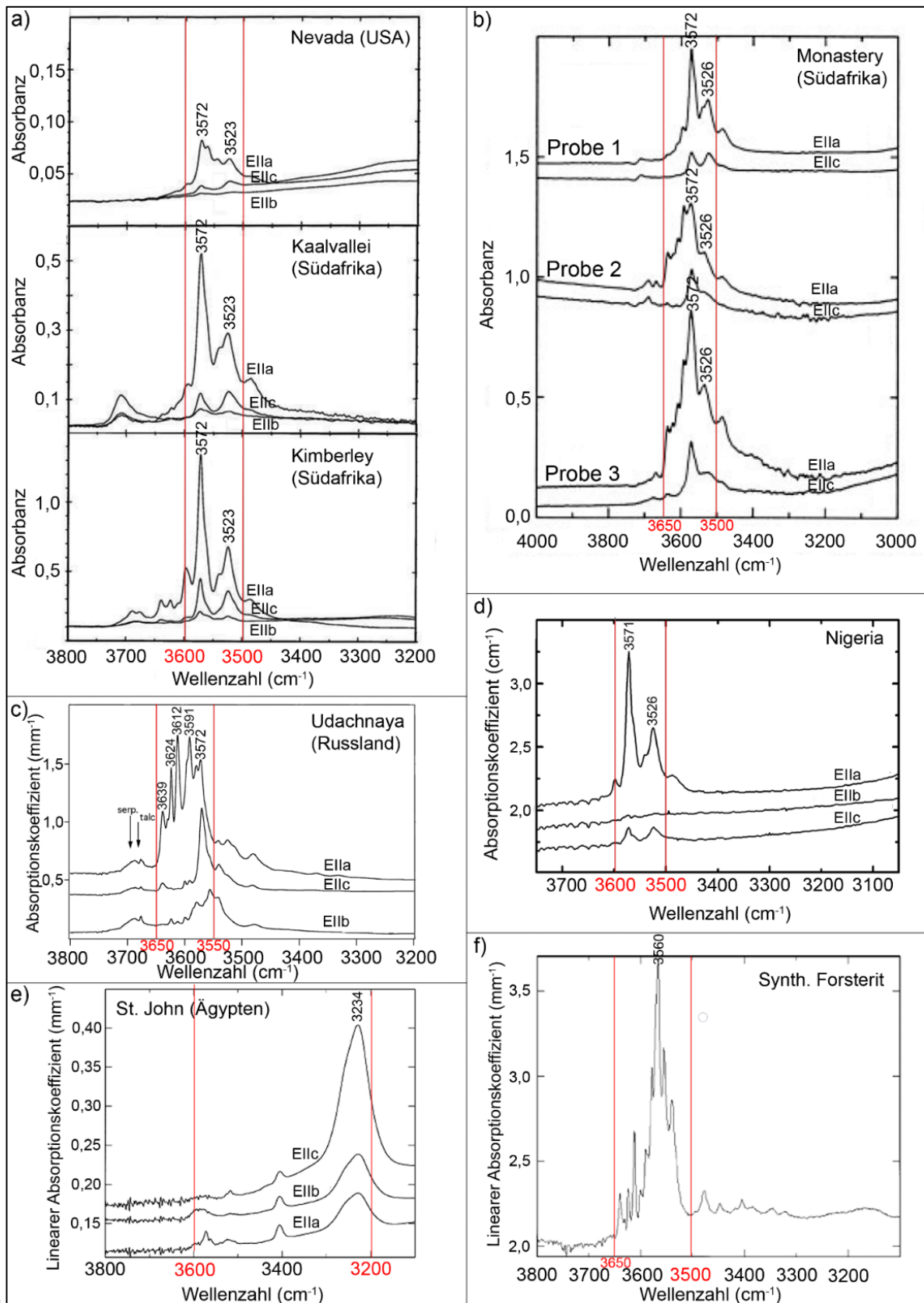


Abbildung 3.21: OH-Spektren diverser Olivin-Vorkommen. a) Nevada, USA; Kaalvallei und Kimberley, Südafrika (verändert nach: BELL et al. 2003) b) Monastery, Südafrika (3 Proben) (verändert nach: BELL et al. 2004), c) Udachnaya, Russland (verändert nach: KOCH-MÜLLER et al. 2006; serp. = Serpentin), d) Nigeria (verändert nach: GOSE et al. 2008), e) St. John, Ägypten (verändert nach: THOMAS et al. 2009) und f) hydratisierter, synthetischer Forsterit mit Fo_{100} (verändert nach: THOMAS et al. 2009). Eingetragen sind die spezifischen Hauptpeaks sowie die Hauptabsorptionsbereiche (rot).

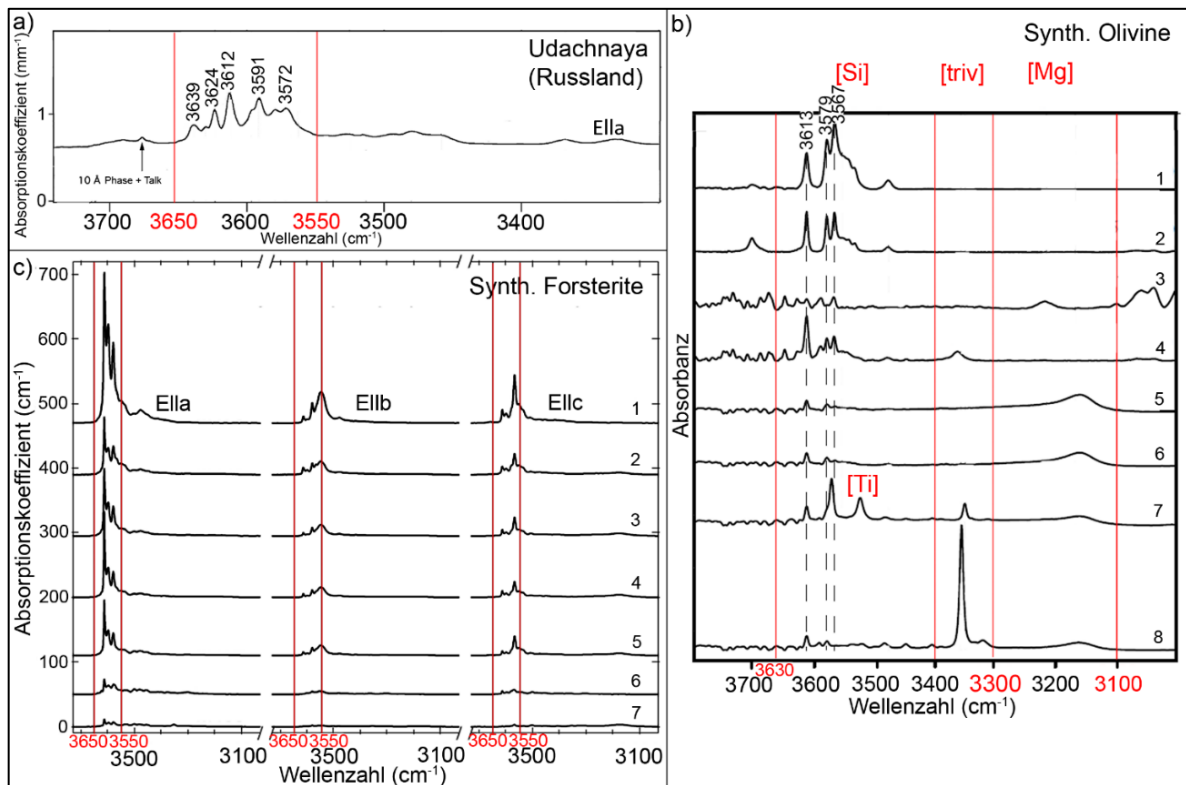


Abbildung 3.22: Fortsetzung: OH-Spektren diverser Olivin-Vorkommen. a) Udachnaya, Russland (verändert nach: KOCH-MÜLLER et al. 2006), b) 8 synthetische Olivine (unpolarisierte Messungen) (verändert nach: KOVÁCS et al. 2010) und c) 7 hydratisierte, synthetische Forsterite mit Fo₉₀ (verändert nach: WITHERS et al. 2012). Eingetragen sind die jeweiligen Hauptpeaks sowie Hauptabsorptionsbereiche (rot).

3.6.3 Methodik der OH-Gehaltsberechnung in dieser Arbeit

Bei der Berechnung der Wassergehalte in Olivinen gilt zu berücksichtigen, dass wasserhaltige Einschlüsse oder an der Oberfläche anhaftendes Wasser aus der Berechnung ausgeschlossen werden müssen, da diese sonst die Ergebnisse verfälschen (LIBOWITZKY & ROSSMAN 1997). Für alle Proben wurden die integralen Absorbanzen mittels der Computersoftware *MagicPlotPro* nach Gl. 6 berechnet. Die Integrationsgrenzen wurden für jedes Spektrum spezifisch festgelegt und umfassen den gesamten OH-Absorptionsbereich. Waren Interferenzen in den Spektren vorhanden, wurden die an die Interferenzen angepassten Flächen der Gaußkurven subtrahiert. Für manche Proben war es zudem notwendig, mehrere Intervalle festzulegen, da sich verschiedene Bereiche eines OH-Spektrums auf spezifische Substitutionsmechanismen beziehen (KOVÁCS et al. 2010). Die Intervalle sowie die ermittelten Bandenflächen befinden sich tabellarisch im Anhang.

$$A_i = \int A(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad \text{Gl. 6}$$

Mit:

A_i : Integrale Absorbanz (cps)

$\int A(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$: Integralfunktion der Absorbanz

Nach aktuellem wissenschaftlichem Kenntnisstand sind für quantitative Analysen ausschließlich polarisierte Messungen des anisotropen Olivins entlang der drei Hauptkristallachsen durchzuführen, da dies zu präzisen Ergebnissen führen. Hierfür dienten die orientierten Proben-Würfel. Durch Summierung der integralen Absorbanzen der drei polarisierten Spektren bildet sich der totale integrale Absorptionskoeffizient (Gl. 7). Vorab wurden Quotienten aus der Absorbanz und der Probendicke (A/d in cm^{-1}) je Polarisationsrichtung gebildet. Dies ist notwendig, da eine direkte Korrelation der Spektren untereinander gegeben sein muss (s. z. B. BELL et al. 2003; KOCH-MÜLLER et al. 2006; THOMAS et al. 2009; SHUAI & YANG 2017).

$$\alpha_{i,\text{tot}} = \frac{A_{i,a}}{d_a} + \frac{A_{i,b}}{d_b} + \frac{A_{i,c}}{d_c} \quad \text{Gl. 7}$$

Mit:

$\alpha_{i,\text{tot}}$: Totaler integraler Absorptionskoeffizient (cm^{-2})

$A_{i,a,b,c}$: Integrale Absorbanz des $E||a$ -, $E||b$ - oder $E||c$ -Spektrums (cps)

$d_{a,b,c}$: Dicke der Probe in Abhängigkeit der polarisierten Messung (cm)

A/d : Quotient aus Absorbanz und Probendicke (cm^{-1})

Das Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz muss gemäß BERAN et al. (1993) mit der Mineraleichte verknüpft werden, da ϵ strukturabhängig ist. Gl. 8 zeigt das nach BERAN et al. (1993) optimierte Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz, das seit dessen Aufstellung ausnahmslos für IR-spektrometrische Wassergehaltsberechnungen von NAMs angewandt wird (s. z. B. BELL et al. 2003; KOCH-MÜLLER et al. 2006; THOMAS et al. 2009; GOSE et al. 2010). Der Umrechnungsfaktor von 1,8 dient der Umwandlung der Konzentrationseinheit von mol/l in wt %. Für die Angabe in $\mu\text{g/g}$ (bzw. wt ppm) erfolgt eine Multiplikation mit 10.000. Für Minerale üblich, ist die Angabe der Konzentration von H_2O und nicht OH. Auch ist in der Literatur die Einheit wt ppm nach wie vor gebräuchlich (BERAN et al. 1993).

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,8}{\rho} * \frac{\alpha_{i,\text{tot}}}{\epsilon_i} \quad \text{Gl. 8}$$

Mit:

$c_{\text{H}_2\text{O}}$: Konzentration (wt. %)

ρ : Mineraleichte (g/cm^3)

α_i : Integraler Absorptionskoeffizient (cm^{-2})

ϵ_i : Integraler molarer Absorptionskoeffizient ($\text{l} * \text{mol}^{-1} * \text{cm}^{-2}$)

Die Dichtebestimmung der Proben erfolgte auf Grundlage des archimedischen Prinzips. Dieses besagt, dass die Auftriebskraft eines Festkörpers in Wasser gleich der Gewichtskraft des vom Körper verdrängten Wasservolumens ist (Gl. 9) (s. z. B. WITTENBERGER 2005; WEHRMEISTER & HÄGER 2006). Zu beachten gilt, dass die Dichte von Wasser temperaturspezifisch ist, weshalb die Wassertemperatur dokumentiert wurde. Mit einer Auflösung von 0,1 mg wurden die Proben-Massen sowie die Proben-Massen freischwebend in Wasser (*hydrostatische Wägung*) mit einer elektronischen Analysewaage (Mettler AE163) und eines passenden Dichtebestimmungsaufsatz (Modell: ME-40290; Fa. Mettler-Toledo GmbH, Gießen, Deutschland) bestimmt. Gemessen wurde die Gewichtskraft in Abhängigkeit von der Schwerebeschleunigung. Ein Waagengehäuse diente als Schutz vor Luftbewegungen. Messungenauigkeiten, die durch an der Probe anhaftende Luftblasen

entstehen, wurden durch Zugabe von einem Tropfen Netzmittel (Spülmittel) verhindert, da die Oberflächenspannung reduziert wird (der Einfachheit halber wurden größere Probenstücke gewogen). Der Dichtebestimmungsaufsatz wurde am Messteller der Waage montiert und ein mit Wasser gefülltes Becherglas auf ein Stativ gestellt. Die Probe lag auf dem im Wasser eingebrachten, Probenfuß, der durch den Aufsatz mit dem Messteller verbunden war (s. Abbildung 3.23).

$$\rho_{\text{Probe}} = \frac{m_1}{(m_1 - m_2)} \times \rho_{\text{Wasser}} \quad \text{Gl. 9}$$

Mit:

ρ_{Probe} = Dichte der Probe (g/cm^3)

m_1 = Masse der Probe (g)

m_2 = Masse der Probe in Wasser (g)

$m_1 - m_2$ = Scheinbarer Masseverlust (g)

ρ_{Wasser} = Dichte Wasser (g/cm^3)

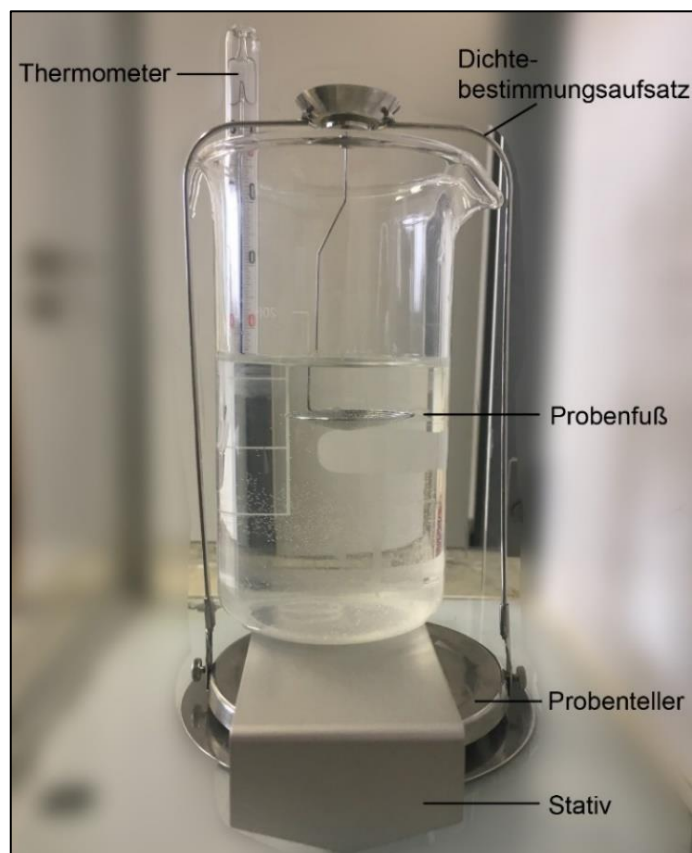


Abbildung 3.23: Dichtebestimmung der Proben mittels Dichtebestimmungsaufsatzes ME-40290 der Firma Mettler-Toledo GmbH, Gießen, Deutschland.

4 Ergebnisse und Auswertungen

4.1 Chemische Charakterisierung aller Olivine

4.1.1 Haupt- und Spurenelementchemie

Die Einzelergebnisse der EMS- und LA-ICP-MS-Analyse befinden sich tabellarisch im Anhang. Diese stellen für jedes Element Mittelwerte aus den Messpunkten dar (konnte in einem oder mehreren Messpunkten kein Elementgehalt ermittelt werden, ist der Tabellenwert mit vorangestellten „<“ gekennzeichnet und war in jedem Messpunkt keine Elementkonzentration detektierbar, wurde dies mit „bdl“ (*below detection limit*) dargestellt). Die Ergebnisse wurden miteinander sowie in Bezug auf Probenherkunft bzw. Genesetyp einschließlich Literaturdaten verglichen. Sowohl die EMS- als auch die LA-ICP-MS-Analyse ergab, dass in allen Olivinen Spurenelemente in geringen Mengen substituiert sind. Die mit der EMS ermittelten Hauptelementgehalte (SiO₂, MgO, FeO) je Probe sind in Abbildung 4.1 und in Abbildung 4.2a aufgetragen, wobei aufgrund des hohen Anteils zusätzlich MnO, NiO und CaO abgebildet sind. Die massenspektroskopischen Untersuchungsergebnisse je Probe befinden sich in Abbildung 4.2b bis Abbildung 4.5 (aufgrund ihrer geringen Gehalte sind Na₂O und PbO ausgenommen). Insgesamt ähnelt sich der Haupt- und Spurenelementchemismus innerhalb eines Vorkommens, weshalb Mittelwerte je Vorkommen (inkl. Standardabweichung) bestimmt und im Anhang tabellarisch angelegt wurden (die Proben US2 (USA, Arizona), USSC1 (USA, Arizona), NOoA1 (Norwegen, Sunnmøre) und Fo2 (Nordvietnam, Yên Bái) lagen einzeln vor, sodass keine Mittelwerte existieren).

Die je Vorkommen gemittelten Hauptelementgehalte geben Folgendes wieder: MgO reicht von **49,08** (Südafrika-Olivine) – **52,65** (USA-Olivin USSC1) wt %, SiO₂ von **40,54** (Südafrika-Olivine) – **41,83** (USA-Olivin USSC1) wt % und FeO von **4,58** (Myanmar-Olivine MMR3 – MMR5) – **9,18** (Ägypten-Olivine aus St. John) wt %. Der durchschnittliche Hauptelementgehalt aller Proben liegt bei 99,06 wt %. Der Forsterit aus Nordvietnam, Yên Bái (Fo2) zeigt Gehalte von 42,69 wt % SiO₂, 55,40 wt % MgO und 0,35 wt % FeO. Insgesamt nehmen die Konzentrationen von NiO > MnO > CaO > CoO > Cr₂O₃ > Al₂O₃ > ZnO > Na₂O > P₄O₆ > TiO₂ > Sc₂O₃ > Li₂O > V₂O₃ > PbO ab (ab einer Konzentration < ZnO gelangte das Massenspektrometer nahe der Detektionsgrenze). Von den Elementen, die bei der LA-ICP-MS-Analyse mit zwei Isotopen gemessen wurden, zeigten ⁴⁴Ca, ⁶⁰Ni, ⁴⁷Ti und ⁶⁶Zn die geringsten Schwankungen und wurden infolgedessen ausgewertet. Bei den untersuchten Proben handelt es sich um metasomatisch gebildete Olivine und Mantel-Olivine (s. Tabelle 5; Kap. 3.1.1 *Geografie und Geologie der Probenentnahmestellen*). Die Mantel-Olivine sind in Abbildung 4.1 bis Abbildung 4.5 schwarz eingfasst. In Abbildung 4.1a ist SiO₂ gegen MgO aufgetragen. Die MgO-Gehalte (als Ausdruck der Forsterit-Gehalte) variieren stark bei den metasomatischen Olivinen, während die Mantelolivine in einer Punktwolke zwischen 48,6 – 50,6 wt % liegen. Die SiO₂-Konzentrationen variieren bei beiden Genesetypen, sodass kein Unterschied auszumachen ist. In Abbildung 4.1b befinden sich die FeO- und NiO-Konzentrationen. Auch hier zeigen die metasomatischen Olivine eine breite Streuung sowohl der FeO- als auch der NiO-Gehalte, während

die Mantel-Olivine in einer Punktwolke bei hohen FeO-/NiO-Gehalten liegen (FeO = 7,75 – 9,25 wt %; Ni = 0,355 – 0,41 wt %).

Abbildung 4.2a gibt die MnO- und CaO-Gehalte wieder. Die MnO-Gehalte variieren bei den metasomatischen Olivinen in einem großen Bereich und die Mantelolivine liegen in einem kurzen, mittleren Bereich (0,11 – 0,15 wt %). Die Genesetypen lassen sich in hohe bis mittlere CaO-Werte der Mantelolivine (0,03 – 0,13 wt %) und geringe Werte der metasomatischen Olivine unterteilen. In Abbildung 4.2b ist NiO gegen MnO aufgetragen. Mantelolivine liegen in einer Punktwolke mit hohen NiO- und mittleren MnO-Werten (wie bereits anhand der EMS-Ergebnisse in Abbildung 4.1b und Abbildung 4.2a festgestellt). Die metasomatischen Olivine streuen um diese Werte.

In Abbildung 4.3a ist zu erkennen, dass sich Mantelolivine im Bereich mittlerer bis hoher CaO-Werte (0,03 – 0,11 wt %) befinden und metasomatische Olivine darunter liegen. Hohe Al₂O₃-Werte zeigen die Mantelolivine (0,007 – 0,05 wt %), während die metasomatischen Olivine geringe bis mittlere Werte mit großer Variabilität zeigen. Die Werte der Mantelolivine bilden eine Punktwolke. Die Auftragung von TiO₂ gegen CoO ist in Abbildung 4.3b dargestellt. Die CoO-Konzentrationen streuen bei den metasomatischen Olivinen stark, während die Mantelolivine in einem mittleren, kurzen Bereich liegen (0,0169 – 0,0188 wt %). Die TiO₂-Werte streuen bei beiden Genesetypen (bei den metasomatischen Olivinen gering mehr).

Abbildung 4.4a zeigt die V₂O₃- und Cr₂O₃-Gehalte. Insgesamt liegen die Mantelolivine in einer Punktwolke mit hohen V₂O₃-/Cr₂O₃-Konzentrationen (V₂O₃ = 0,0002 – 0,001 wt %; Cr₂O₃ = 0,0075 – 0,045 wt %). Die metasomatischen Olivine zeigen geringe V₂O₃- und Cr₂O₃-Werte. ZnO ist in Abbildung 4.4b gegen Sc₂O₃ aufgetragen. Die Mantelolivine haben hohe ZnO- sowie geringe Sc₂O₃-Konzentrationen (ZnO = 0,0055 – 0,0075 wt %; Sc₂O₃ = 0,00048 – 0,0009 wt %) und bilden eine Punktwolke. Die metasomatischen Olivine streuen von geringen bis hohen Sc₂O₃-Werten. Die ZnO-Werte liegen unter denen der Mantelolivine.

Abbildung 4.5 gibt die P₄O₆- und Li₂O-Gehalte wieder. Die Mantelolivine zeigen mittlere Li₂O-Konzentrationen (0,00024 – 0,00048 wt %), während die metasomatischen Olivine um diese Werte streuen. Die P₄O₆-Konzentrationen liegen bei den Mantel-Olivinen in einem geringen bis mittleren Bereich (0,001 – 0,0078 wt %), wobei diese bei den metasomatischen Olivinen gering bis hoch sind.

Die Gegenüberstellungen der Oxide geben wieder, dass Mantel-Olivine insgesamt höhere Spurenelementkonzentrationen als metasomatische Olivine aufweisen, weshalb sie in den Diagrammen als Punktwolken erscheinen. Anhand der Hauptelemente können (aufgrund der starken Streuung) keine Aussagen über den Genesetyp getroffen werden. Insgesamt variieren die Spurenelementgehalte der metasomatischen Olivine stärker als die der Mantel-Olivine. Die beiden Genesetypen lassen sich insbesondere an ihren CaO-, Al₂O₃-, V₂O₃-, Cr₂O₃- und ZnO-Konzentrationen durch gut zu unterscheidende Bereiche differenzieren: Die Werte sind bei den metasomatischen Olivinen gering und bei den Mantelolivinen groß. Von den Vorkommen verhielten sich die (metasomatischen) Südafrika-Olivine durch hohe CaO-, Al₂O₃- und V₂O₃-Gehalte auffällig, die oft im Bereich der Mantel-Olivine liegen (markiert mit roten Kreuzen).

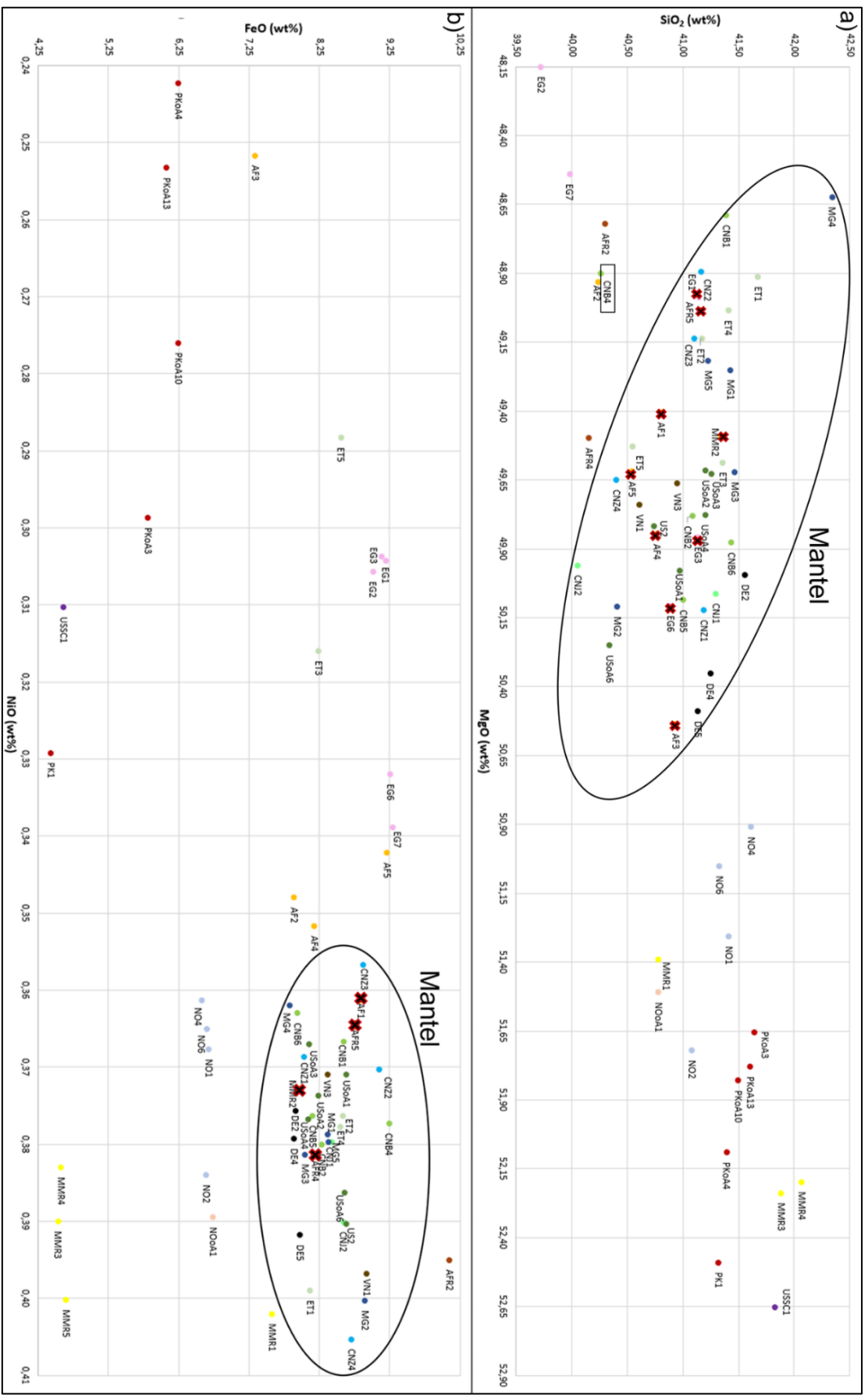


Abbildung 4.1: Elementchemie jeder Probe. Aufgetragen sind a) SiO₂ gegen MgO (ermittelt mit EMS) und b) FeO gegen NiO (ermittelt mit EMS). Rote Kreuze: Metasomatische Olivine innerhalb des für Mantel-Olivin typischen Bereichs. Schwarzer Kasten: Mantel-Olivin (China-Probe CNB4) als Ausreißer.

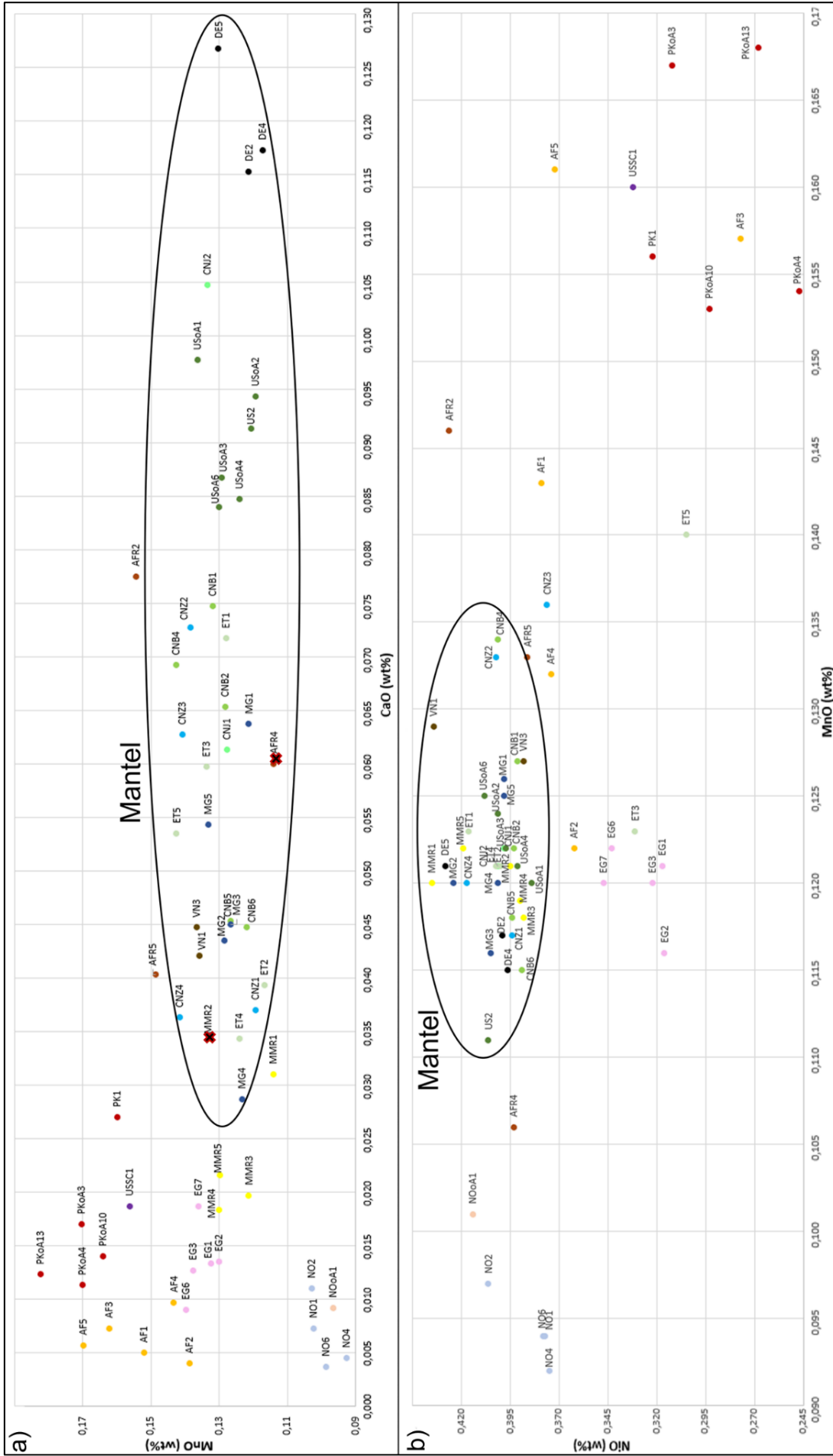


Abbildung 4.2: Elementchemie jeder Probe. a) MnO gegen CaO (ermittelt mit EMS) und b) NiO gegen MnO (ermittelt mit LA-ICP-MS). Rote Kreuze: Metasomatische Olivine innerhalb des für Mantel-Olivin typischen Bereichs. Schwarzer Kasten: Mantel-Olivin (China-Probe CNZ3) als Ausreißer.

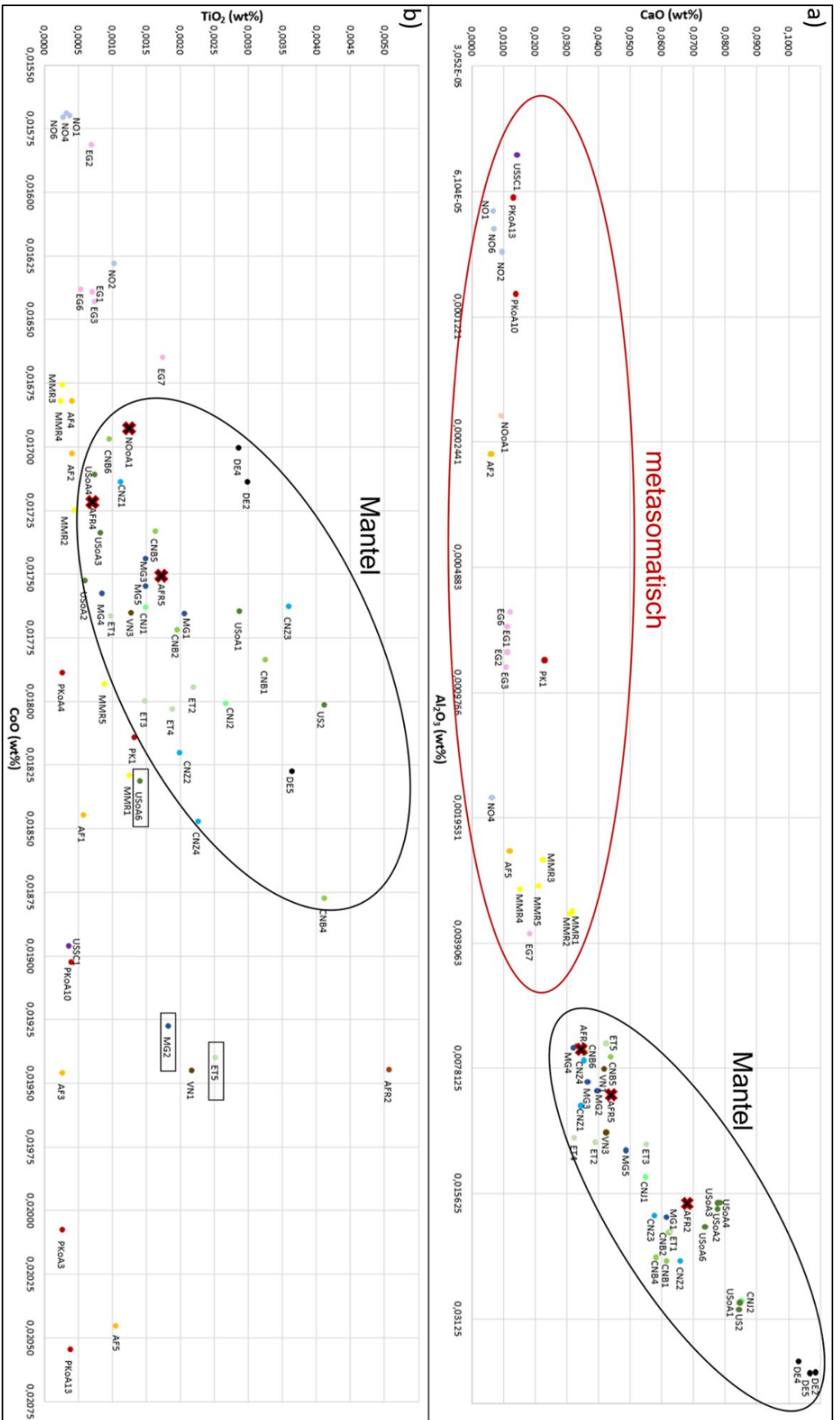


Abbildung 4.3: Elementchemie jeder Probe. Aufgetragen sind a) CaO gegen CoO (ermittelt mit LA-ICP-MS) und b) TiO_2 gegen Al_2O_3 (ermittelt mit LA-ICP-MS; logarithmische Skalierung der x-Achse, Basis 2). Rote Kreuze: Metasomatische Olivine innerhalb des für Mantel-Olivin typischen Bereichs. Schwarzer Kasten: Mantel-

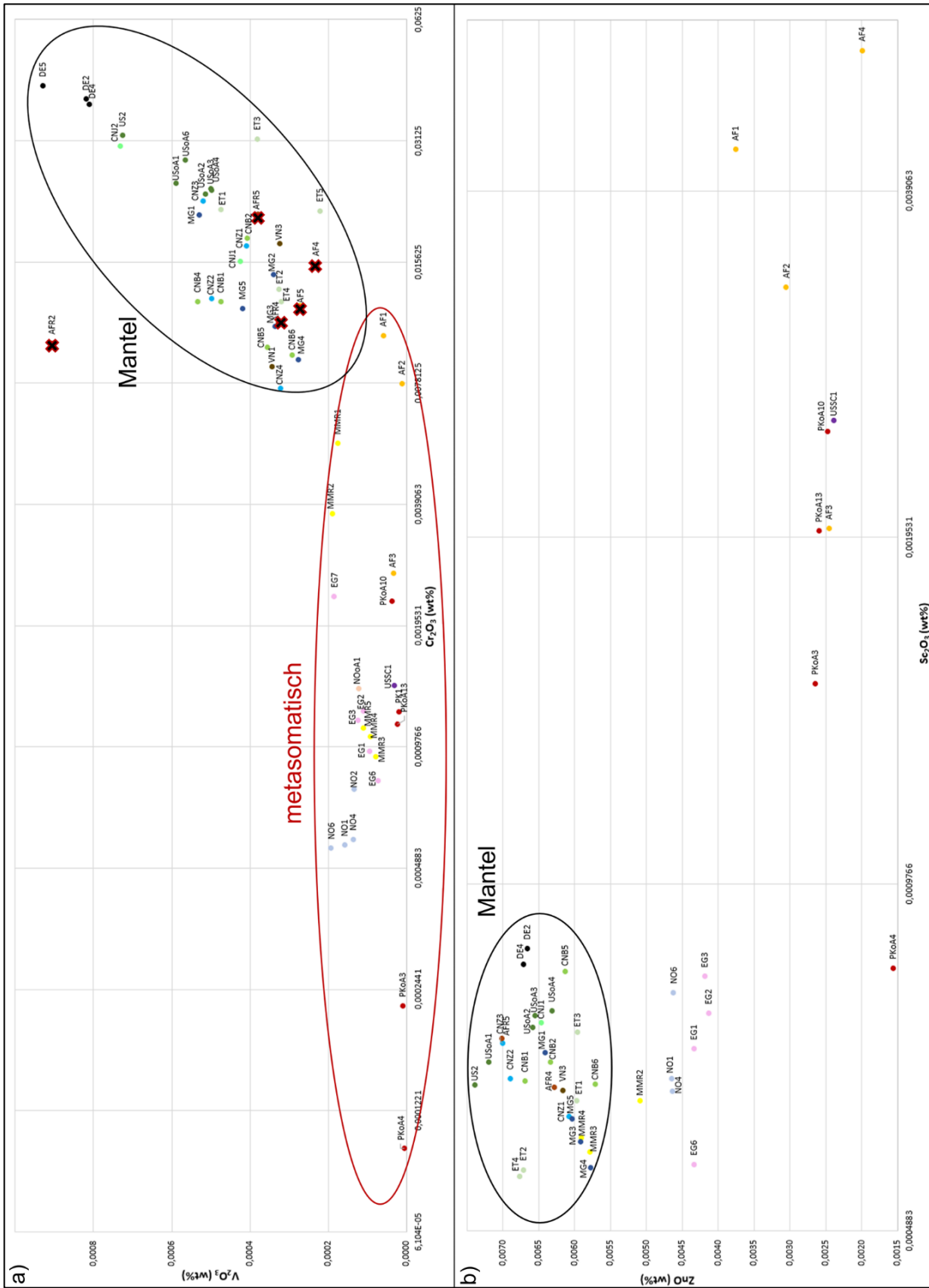


Abbildung 4.4: Elementchemie jeder Probe. Aufgetragen sind a) V_2O_5 gegen Cr_2O_3 (ermittelt mit LA-ICP-MS; logarithmische Skalierung der x-Achse, Basis 2); b) ZnO gegen Sc_2O_3 (ermittelt mit LA-ICP-MS; logarithmische Skalierung der x-Achse, Basis 2). Rote Kreuze: Metasomatische Olivine innerhalb des für Mantel-Olivin typischen Bereichs.

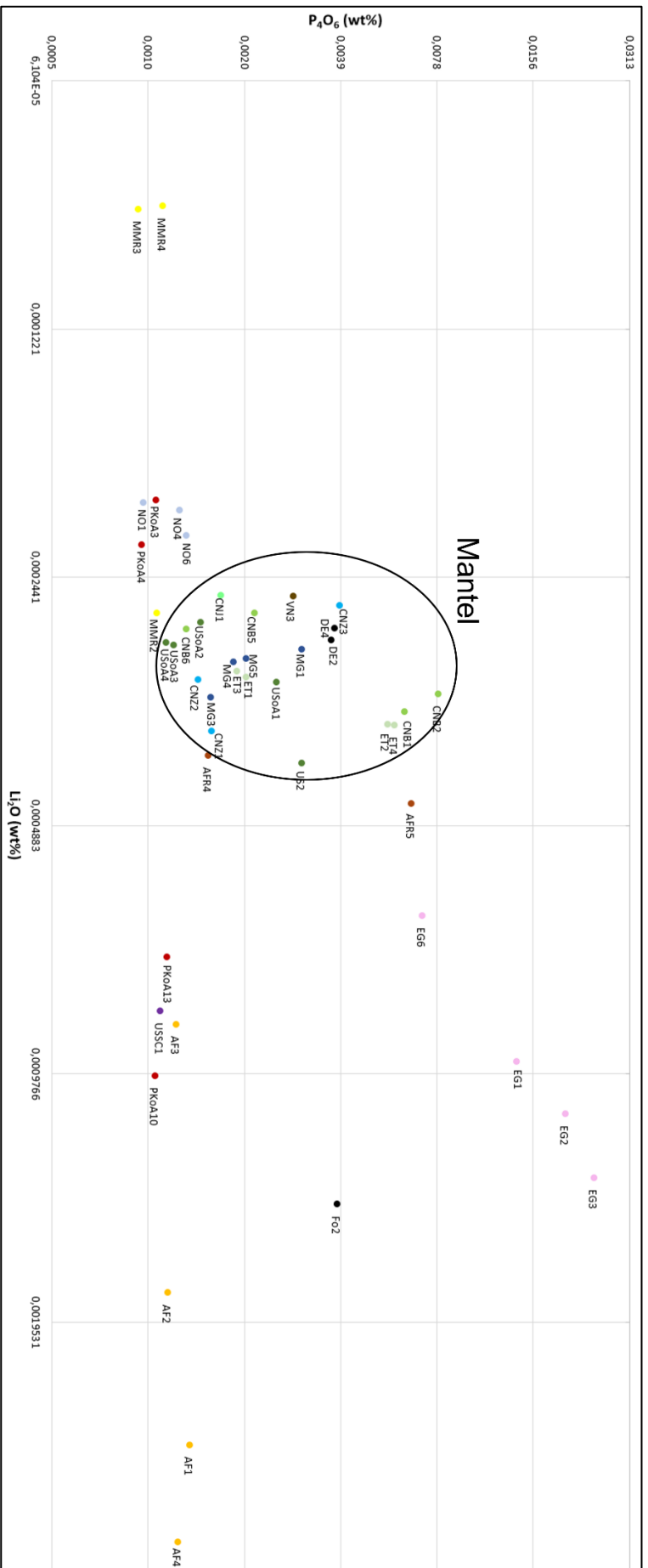


Abbildung 4.5: Elementchemie jeder Probe. Aufgetragen sind a) P_4O_6 gegen Li_2O (ermittelt mit LA-ICP-MS; logarithmische Skalierung der Achsen, Basis 2)

Für eine graphische Verteilung bzw. Streuung von Daten eignen sich Boxplots. In Abbildung 4.6 sind in Boxplots die Spurenelemente (ermittelt mit LA-ICP-MS) der metasomatisch gebildeten Olivine denen der Mantel-Olivine gegenübergestellt. Dabei sind solche Oxide in einer Graphik zusammengelegt, die ähnliche Konzentrationen aufweisen. Die *Box* umfasst den Bereich, in dem 50 % der Daten liegen und wird durch einen waagrechten Strich, den *Median*, geteilt, der wiederum das gesamte Diagramm in zwei Bereiche mit je 50 % der Daten teilt. Dieser entspricht dem Mittelwert aus den Daten. Das gesamte Diagramm reicht mit seinen *Antennen* zum Minimal- und Maximalwert (unter Ausschluss von Ausreißern). Die Boxplots spiegeln die Erkenntnisse aus den Gegenüberstellungen der Oxide aller Proben (s. oben) wider, d. h. Mantel-Olivine haben insgesamt höhere Spurenelement-Konzentrationen als metasomatische Olivine, wobei letztere stärker variieren. Bei folgenden Oxiden zeigen beide Genesetypen ähnliche Variabilitäten (unter Berücksichtigung der Ausreißer): CaO, Al₂O₃, Cr₂O₃, Na₂O, TiO₂ und V₂O₃. Allerdings können die Mantel-Olivine anhand höherer Konzentrationen identifiziert werden (mit Ausnahme von CoO). Die metasomatischen Afrika-Olivine zeigen oft Ausreißer (CaO, Al₂O₃, Cr₂O₃, Na₂O, TiO₂, P₄O₆), die durch hohe Gehalte auffallen. Auch Afghanistan-Olivine (metasomatisch) zeigen Ausreißer (Sc₂O₃, Li₂O). Ägypten-Olivine (metasomatisch) zeigen hohe P₄O₆-Werte, sodass die lange obere Antenne resultiert. Von den Mantel-Olivinen sind bei Al₂O₃ und Cr₂O₃ Eifel-Olivine durch besonders hohe Gehalte auffallend.

In Abbildung 4.7 sind spezifische Oxide (ermittelt mit LA-ICP-MS) aller Olivine in Dreiecksdiagrammen aufgetragen. Die Darstellung erfolgte mittels des MS-Excel Add-In's für Datenanalysen XLSTAT (Fa. Addinsoft, Paris, Frankreich). Auf den Achsen sind die Elementgehalte als Mengenanteile in % aufgetragen, wobei die Summe der drei Oxide 100 % je Probe beträgt. Die Graphen dienen der Darstellung chemischer Unterscheidungsmerkmale der verschiedenen Vorkommen. Ebenso wie die Gegenüberstellungen von je zwei Oxiden (s. oben) aufzeigten, geben auch die Dreiecke wieder, dass sich der Chemismus innerhalb eines Vorkommens ähnelt. Für die Vorkommen metasomatischer Olivine eignen sich insbesondere CaO, MnO, NiO, CoO, Al₂O₃, Cr₂O₃, Sc₂O₃, ZnO und LiO₂ als Anzeiger, da diese stark variieren und die Vorkommen dadurch in gut unterscheidbaren Bereichen liegen. Von den Mantel-Olivinen variieren nur CoO, Al₂O₃ und Cr₂O₃, weshalb diese in einem Dreieck gegeneinander abgebildet sind. So können bei einem Olivin unbekannter Herkunft durch Auftragung der oben genannten Oxide in einem Dreieck Hinweise auf das Vorkommen gewonnen werden.

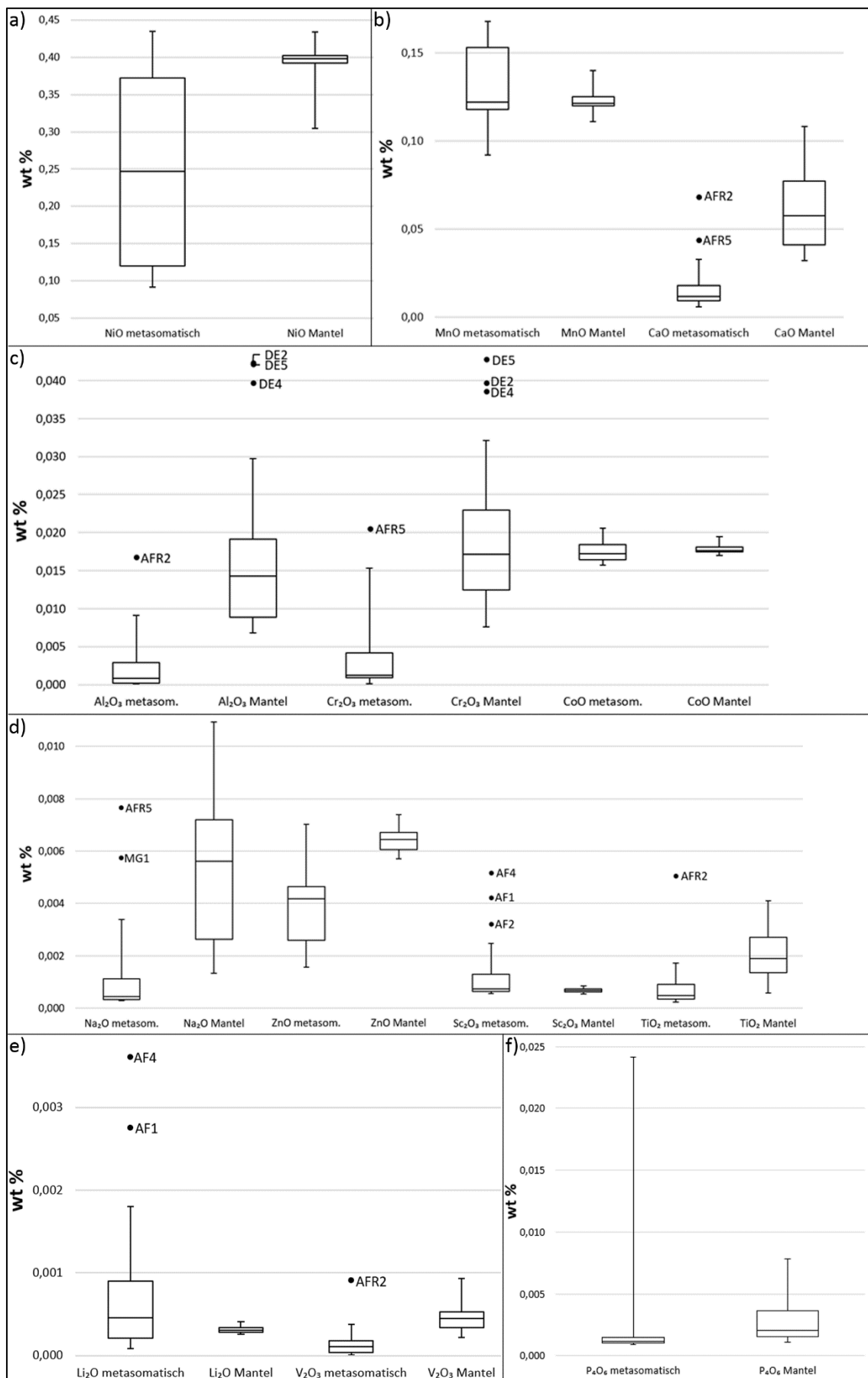


Abbildung 4.6: Boxplots, differenziert in metasomatische Olivine und Mantel-Olivine der Oxide a) NiO, b) MnO und CaO, c) Al₂O₃, Cr₂O₃ und CoO, d) Na₂O, ZnO, Sc₂O₃ und TiO₂, e) Li₂O und V₂O₃ und f) P₄O₆

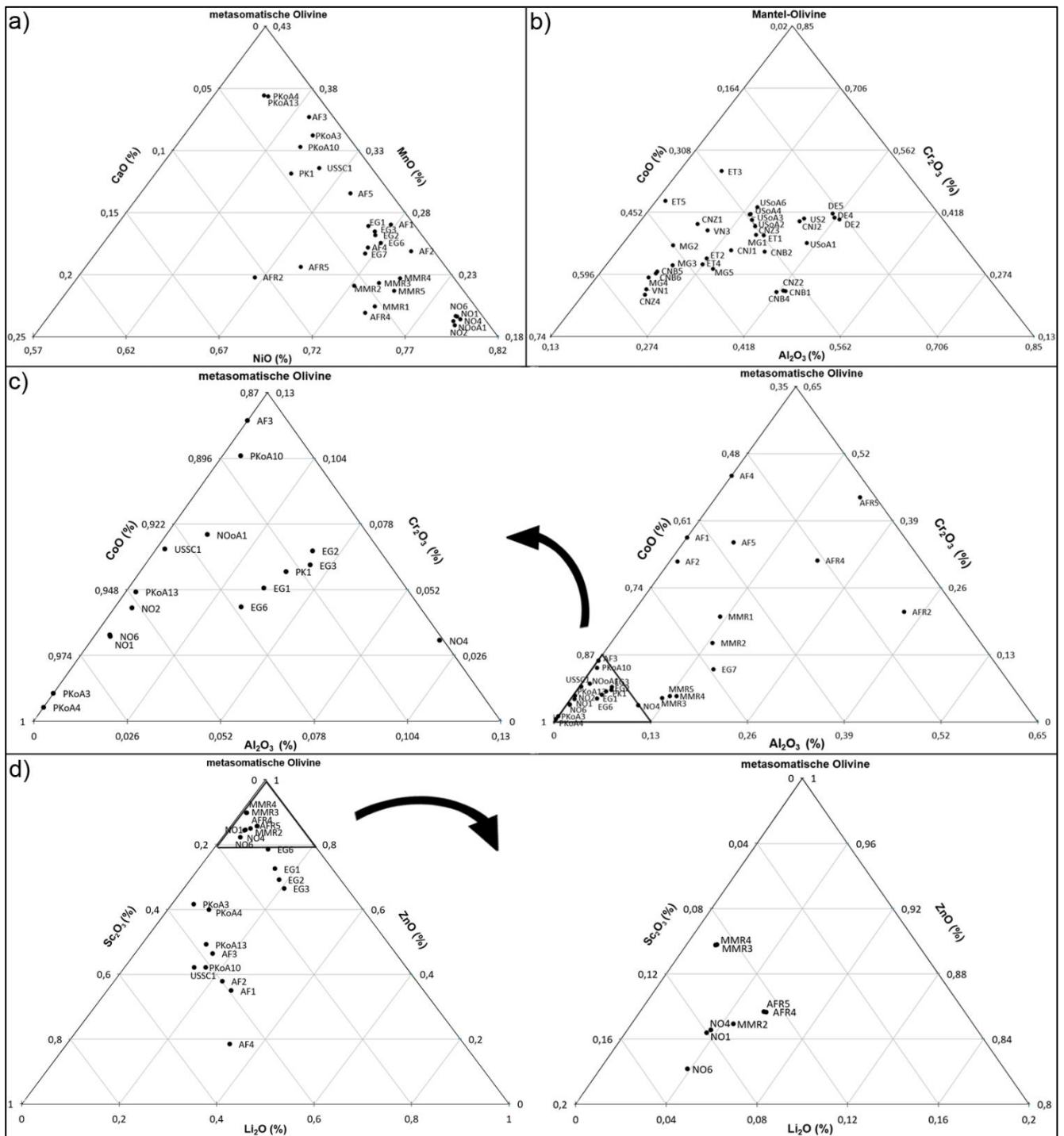


Abbildung 4.7: Dreiecksdiagramme spezifischer Oxide zur graphischen Darstellung chemischer Unterscheidungsmerkmale der Vorkommen von a) metasomatischen Olivinen (CaO, MnO und NiO), b) Mantel-Olivinen (CoO, Cr₂O₃ und Al₂O₃), c) metasomatischen Olivinen (CoO, Cr₂O₃ und Al₂O₃) inkl. Dreieck in höherer Auflösung und d) metasomatischen Olivinen (Sc₂O₃, ZnO und Li₂O) inkl. Dreieck in höherer Auflösung

Interpretation und Diskussion: Bei einer chemischen Charakterisierung wird die Probe als Stoffgemisch betrachtet, wobei jedes Element als Massenanteil in Prozent (wt %) angegeben wird. Nach RÖSLER (1991) bezieht sich der Begriff *Olivin* (als Mischkristall der Forsterit-Fayalit-Reihe) auf einen Olivin mit Fo₇₀ – Fo₉₀. In diesem Bereich liegen die chemischen Hauptbestandteile zwischen 45 – 50 wt % MgO, 40 – 42 wt % SiO₂ und 8 – 12 wt % FeO. Diese Werte stimmen mit denen der untersuchten Olivine überein, mit Durchschnittswerten von

MgO = $50,29 \pm 1,15$ wt %, SiO_2 = $41,06 \pm 0,38$ wt % und FeO = $7,70 \pm 1,39$ wt %. Die MgO-Gehalte von über 50 wt % verweisen auf Fo-reiche Olivine. Auch passen die Hauptelementgehalte eines theoretischen Forsterits (Fo_{100}) mit 42,9 wt % SiO_2 und 57,1 wt % MgO (RÖSLER 1991) zu denen des Forsterits aus Nordvietnam, Yên Bái (Fo_2) mit 42,69 wt % SiO_2 , 55,40 wt % MgO und 0,35 wt % FeO (da es sich um eine natürliche Probe handelt, sind geringe Mengen Eisen substituiert). Der Hauptelementgehalt von \emptyset 99,06 wt % stimmt mit dem Literaturwert für Olivin von ~ 99 wt % (s. z. B. FOLEY et al. 2013) überein. Üblich für Olivin der Forsterit-Fayalit-Mischkristallreihe sind hohe Konzentrationen der Spurenelemente Ni, Mn und Ca (s. z. B. RÖSLER 1991), die deshalb auch von der weniger sensitiven EMS verlässlich gemessen wurden. In Abbildung 4.8 ist grafisch die Verteilung der gemittelten Hauptbestandteile je Vorkommen einzusehen. Ebenfalls eingetragen, sind die theoretischen Hauptelementgehalte in Forsterit (Fo_{100}) sowie Olivin mit Fo_{80} (Fo_{80} entspricht den Hauptelementgehalten 47,5 wt % MgO, 41 wt % SiO_2 und 10 wt % FeO (Daten von RÖSLER 1991)). Die Berechnung der Durchschnittslinien erfolgte unter Ausnahme von Fo_{80} , Fo_{100} und Fo_2 . Die Abbildung gibt wieder, dass die Gehalte der Proben den theoretischen Hauptbestandteilen von Fo_{80} nahekommen, gleichermaßen wie sich die von Fo_{100} denen der natürlichen Forsterit-Probe Fo_2 ähneln. So kann angenommen werden, dass die Olivine dieser Arbeit einen Fo-Gehalt von ca. Fo_{80} aufweisen und dass Probe Fo_2 ein reiner Forsterit ist. Auffallend ist der Unterschied zwischen den, aus unterschiedlichen Probenpaketen stammenden, Myanmar-Proben MMR1 – 2 (Probenpaket 1) und MMR3 – 5 (Probenpaket 2), erkennbar an den unterschiedlichen MgO-/FeO-Gehalten (MMR1 – 2: $50,44 \pm 0,95$ wt % MgO / $7,76 \pm 0,19$ wt % FeO und MMR3 – 5: $52,60 \pm 0,53$ wt % MgO / $4,58 \pm 0,19$ wt % FeO). Der chemische Unterschied könnte auf unterschiedliche Genesebedingungen verweisen.

Den Mischkristalleigenschaften von Fayalit bis Forsterit entsprechend, ist zu erkennen, dass der Mg-Anteil umgekehrt proportional zum Fe-Anteil ist. Auch ist eine positive Korrelation zwischen SiO_2 und MgO (bzw. negative Korrelation zwischen SiO_2 und FeO) zu erkennen. Dies gründet auf einen systematischen Fehler, verursacht durch die bei der EMS-Analyse durchgeführte automatische, geräteinterne ZAF-Korrektur. Diese dient der Korrektur von Matrixeffekten, die sich auf die gemessenen Röntgenstrahlintensitäten auswirkt. Dabei wird von einem linearen Zusammenhang zwischen Röntgenstrahlintensität und Elementkonzentration ausgegangen. Durch verschiedene Korrekturmaßnahmen werden die Matrixeffekte Ordnungszahl (Z), Absorption (A) und Fluoreszenz (F) bei der Quantifizierung berücksichtigt. In diesem Fall zeigte sich die „Z-Korrektur“ problematisch, denn das schwere Element Fe erzeugt und absorbiert mehr Röntgenstrahlen als ein leichtes und verursacht so den systematischen Fehler bei der Analyse von Olivinen (ZHAO et al. 2015). Problem sind die variierenden Fe-Gehalte in der Forsterit-Fayalit-Serie, sodass Messabweichungen in Abhängigkeit vom Standardmaterial resultieren und die Matrixkorrektur angepasst werden sollte (BUSE & KEARNS 2018). So müssen für eine Erhöhung der Präzision der Messungen mehr Olivin-Standards mit variierenden Mg/Fe-Gehalten produziert werden (für die EMS-Analysen dieser Arbeit fand als Standard ein Mg-reicher Olivin aus San Carlos, Arizona, USA Anwendung).

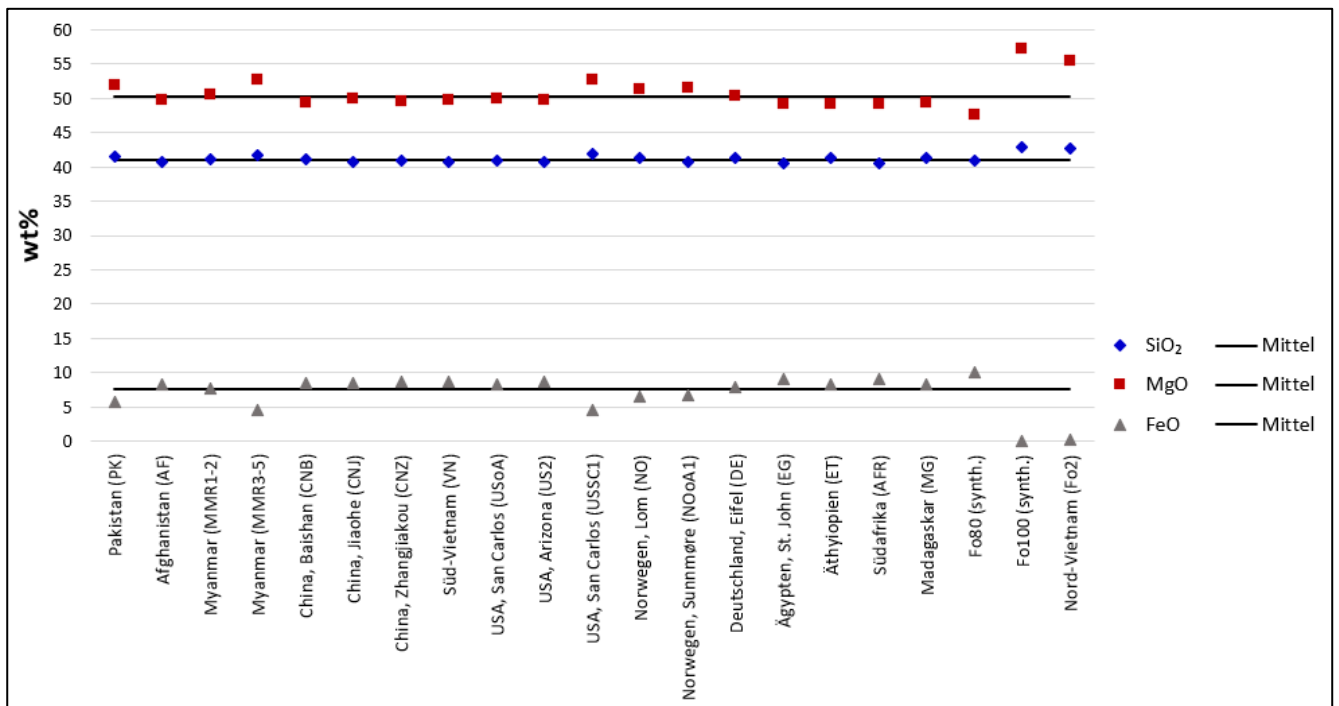


Abbildung 4.8: Grafische Darstellung der gemittelten Hauptelementgehalte in wt % aller Olivin-Vorkommen, ermittelt aus der EMS-Analyse. Fo₈₀, Fo₁₀₀ = theoretische Hauptelementgehalte nach RÖSLER (1991) eines Olivins mit Fo₈₀ und eines Forsterits mit Fo₁₀₀; Fo₂ = natürlicher Forsterit aus Nordvietnam/Yên Bái (die Berechnung der Durchschnittslinien erfolgte unter Ausschluss von Fo₈₀, Fo₁₀₀ und Fo₂).

Für eine übersichtliche Darstellung sind die Mittelwerte der Spurenelementgehalte je Vorkommen in Abbildung 4.9 dargestellt (aufgrund ihrer geringen Gehalte sind V₂O₃ und PbO aus der Grafik ausgenommen). Auch diese Graphik gibt zu erkennen, dass Mantel-Olivine insgesamt höhere Spurenelement-Gehalte aufweisen als metasomatische Olivine. So sind die hohen Peaks auf einen mantelstammenden Ursprung zurückzuführen (s. z. B. USA (San Carlos), Deutschland (Eifel), Äthiopien). Auffallend ist die Korrelation von Al₂O₃, Na₂O und Cr₂O₃, die auf gekoppelte Substitutionen dieser Ionen verweisen. Dies wurde bereits von BELL et al. (2004) durch Spurenelementanalyse von kimberlitischem Olivin (Südafrika) beobachtet. Auch kann ein chemischer Unterschied zwischen den USA-Proben aus San Carlos (hohe Spurenelementgehalte) und der USSC1-Probe (geringe Spurenelementgehalte) eingesehen werden. Letzterer verweist daher auf einen Mantel-Olivin und kann folglich nicht aus San Carlos, USA stammen. Dies zeigten bereits die Gegenüberstellungen der Oxide (Abbildung 4.1–Abbildung 4.5), da Probe USSC1 nicht im Bereich der Mantel-Olivine lag. Von den metasomatisch gebildeten Kristallen enthält der Forsterit Fo₂ wenig Spurenelemente. Lediglich Na₂O, TiO₂, P₄O₆ und Li₂O sind in gering erhöhten Konzentrationen enthalten.

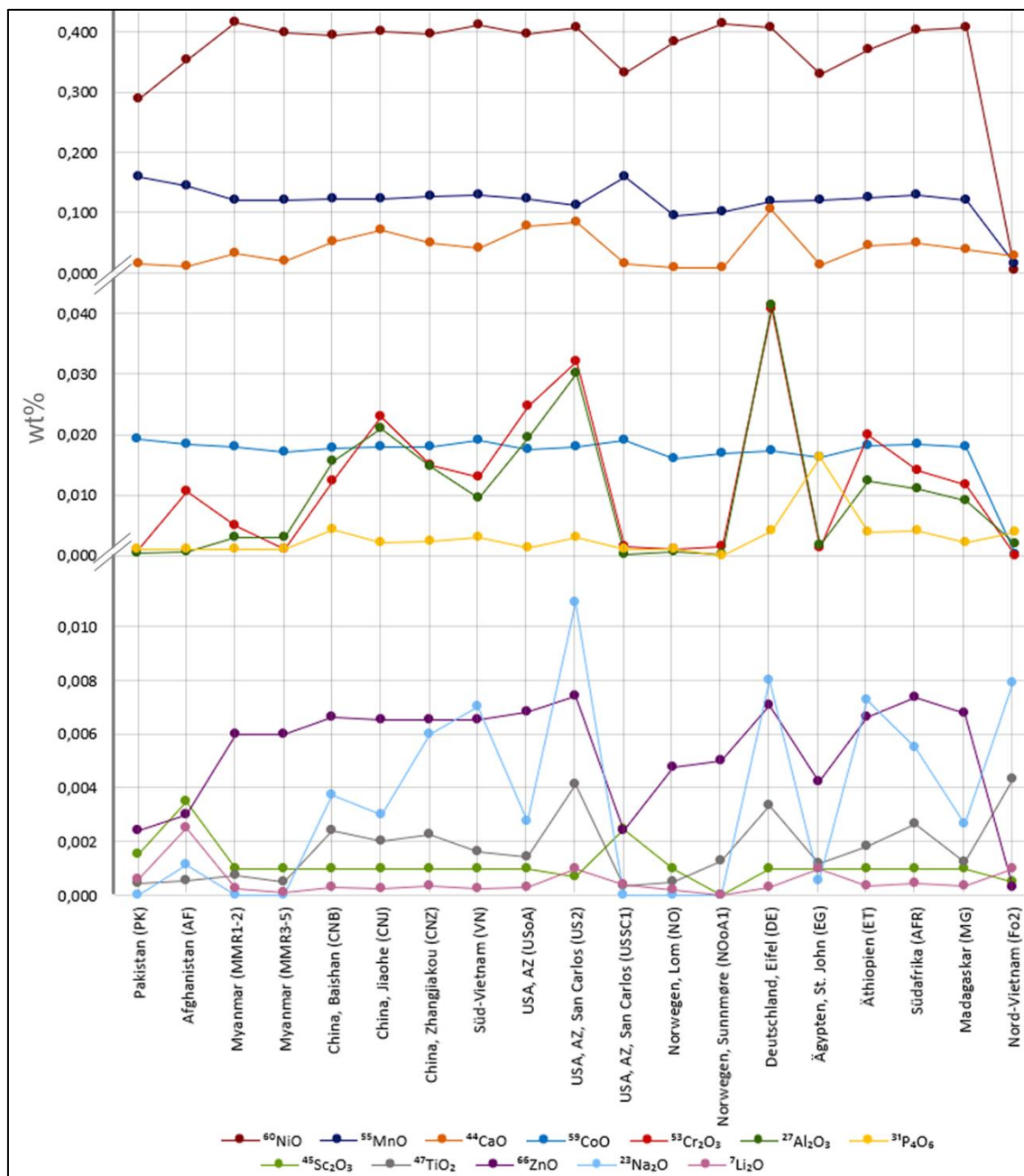


Abbildung 4.9: Grafische Darstellung der gemittelten Spurenelementkonzentrationen in wt % aller Olivin-Vorkommen, ermittelt via LA-ICP-MS (zur besseren Anschauung weist die Ordinate drei unterschiedliche Maßstäbe auf). Mantel-Olivine: China (Baishan, Jiaohe, Zhangjiakou), Südvietsnam, USA (San Carlos), Deutschland (Eifel), Äthiopien, Madagaskar (für NOoA1 wurde P₄O₆, Sc₂O₃ und Na₂O nicht gemessen).

Fazit: Die Haupt- und Spurenelementanalyse dieser Arbeit dient als Erweiterung bereits publizierter chemischer Analysedaten oder liefert erstmalig Daten von noch nicht erfassten Olivin-Vorkommen. Innerhalb eines Vorkommens ähnelt sich der Haupt- und Spurenelementchemismus, da dieser die Zusammensetzung des Magmas, in der die Olivine kristallisierten, widerspiegelt. Geringe Variabilitäten innerhalb eines Vorkommens (erkennbar an geringen Standardabweichungen; s. Anhang) sind auf statistische Schwankungen oder geringe chemische Inhomogenitäten der Proben zurückzuführen. Die chemischen Analysedaten ergaben, dass Mantel-Olivine höhere Spurenelement-Konzentrationen als metasomatische Olivine haben und dass die

Konzentrationen der metasomatischen Olivine im Großen und Ganzen stärker variieren als die der Mantel-Olivine. Ausgenommen sind CaO, Al₂O₃, Cr₂O₃, CoO, Na₂O und TiO₂, die jedoch anhand geringer Gehalte als metasomatische Olivine identifiziert werden können. Die größere Streuung der Spurenelemente in metasomatischen Olivinen ist plausibel, da die Kristalle mit Fluiden unterschiedlicher Zusammensetzungen equilibrierten. Die Einflüsse solcher Genesebedingungen sind ebenfalls variabel. Dies kann auch der Grund für die hohen P₄O₆-Werte der Ägypten-Olivine und hohen Sc₂O₃-/Li₂O-Gehalte der Afghanistan- und Pakistan-Proben sein. Besonders auffällig verhielten sich die metasomatischen (genauer: kimberlitischen) Afrika-Olivine, die durch hohe Spurenelementgehalte (CaO, Al₂O₃, Cr₂O₃, Na₂O, TiO₂, P₄O₆) hervortraten. Bereits KOHLSTEDT et al. (1996) und MATVEEV et al. (2001) stellten fest, dass es unmöglich ist, anhand des Chemismus auf einen kimberlitischen oder nicht-kimberlitischen Ursprung zu schließen. Mit den Ergebnissen dieser Arbeit kann gezeigt werden, dass die Ursache höchstwahrscheinlich in den vergleichbaren Werten mit Mantel-Olivinen liegt. Ebenfalls taten sich die im Zuge eines Maarvulkan-Ausbruchs beförderten mantelstammenden Eifel-Olivine durch besonders hohe Al₂O₃- und Cr₂O₃-Gehalte hervor. Möglicherweise führten diese spezifischen Genesebedingungen zu einem charakteristischen Chemismus der Olivine.

Literaturvergleich: Im Anhang befinden sich Literaturdaten über Elementgehalte in Olivinen derselben Herkunft (für Afghanistan- und Madagaskar-Olivin lagen keine Literaturwerte vor). Für einen direkten Vergleich sind die Elementgehalte ebenfalls als Oxidverbindungen in wt % angegeben. Bestimmt wurden diese i. d. R. mittels EMS (Hauptelemente) und LA-ICP-MS (Spurenelemente). In vielen Fällen wurden keine Elemente < 0,1 wt % gemessen, sodass diese Arbeit erstmalig Ergebnisse geringer Spurenelementgehalte liefert und damit zur Vervollständigung der Daten dieser Vorkommen beiträgt. Im Großen und Ganzen stimmen die Literaturangaben mit den Messergebnissen dieser Arbeit überein. Ebenfalls zeigen die Daten, dass der Chemismus innerhalb desselben Vorkommens gleich ist, aber zwischen den Vorkommen unterschiedliche Werte aufzeigen kann. Auch die Literaturwerte geben für alle Vorkommen Fo-reiche Olivine wieder, mit MgO-Gehalten von 39,9 (Norwegen, Lom) – 53,49 (Pakistan) wt % bzw. FeO-Gehalten von 2,74 (Pakistan) – 12,27 (Südafrika, Kaalvallei) wt %. Ausnahme bilden Norwegen-Olivine aus Lom, die nach GRIFFIN (1971) einen geringen MgO-Gehalt (40 wt %) bzw. hohen FeO-Gehalt (20 wt %) aufweisen. Die Lom-Proben dieser Arbeit zeigen hingegen einen MgO-Gehalt von Ø 51,25 wt % und FeO-Gehalt von Ø 6,6 wt % und deuten auf eine andere Herkunft hin. Ebenso gibt der Vergleich mit einem Norwegen-Olivin aus Almklovdalen einen höheren FeO-Gehalt (11,6 wt %), als der in dieser Arbeit untersuchte Olivin aus Sunnmøre wieder, mit 6,7 wt % FeO. Erklärung könnte sein, dass in der Region Sunnmøre, neben dem für Peridot berühmten Almklovdalen-Peridotitmassiv, auch eine Vielzahl weiterer olivinhaltiger Peridotit-Körper liegen. Möglicherweise unterlagen die Olivine dort unterschiedlichen Bildungsbedingungen. Die Literaturdaten der Olivine aus Südvietnam beziehen sich auf Mantel-Olivine aus dem Zentralen Hochland und stammen aus den Provinzen Gia Lai, Dak Lak und Lam Dong. Die dortigen Minen sind weltberühmt für ihre Peridote, die alle denselben Chemismus aufweisen (THUYET et al. 2016). Dieser ist gleich mit den untersuchten Vietnam-Olivinen und bestätigt damit die Herkunft aus dem Zentralen Hochland. In der Literatur existieren

keine Angaben über die Spurenelemente in Forsteriten aus der Luc Yen-Mine (Yên Bái-Provinz, Nordvietnam). Lediglich ein Forsterit-Gehalt von 99 % wurde publiziert (CHAUVIRÉ et al. 2015). Dieser befindet sich in Übereinstimmung mit dem des untersuchten Forsterits Fo2 aus Yên Bái, Nordvietnam (Fo_{99,65}). Die Literaturangaben kimberlitischer Olivine aus den unterschiedlichen Minen Südafrikas (Kimberley, Kaalvallei, Monastery, Bultfontein, Premier) ähneln sich und passen zu den Südafrika-Olivinen dieser Arbeit, die somit keiner spezifischen Mine zugeordnet werden können. Dies deutet darauf hin, dass kimberlitische Olivine aus Südafrika vergleichbare Genesebedingungen erfuhren. Der Vergleich gibt wieder, dass hohe Spurenelementgehalte für Südafrika-Olivine typisch sind. Zwischen den verschiedenen Olivin-Fundorten der Vulkaneifel (*Leyendecker Grube, Dreiser Weiher*) bestehen ebenfalls keine chemischen Unterschiede und deuten auf dieselbe Petrogenese hin. Die Werte liegen in Übereinstimmung mit den Proben dieser Arbeit und bestätigen hohe Al₂O₃- und Cr₂O₃-Gehalte dieses Vorkommens. Von STOCKTON & MANSON (1983) untersuchte Myanmar-Olivine zeigten geringe MgO- (48,90 – 50,71 wt %) bzw. hohe FeO-Konzentrationen (8,25 – 10,16 wt %), die mit den Proben MMR1 – 2 des ersten Probenpakets übereinstimmen (MgO = Ø 50,44 wt %; FeO = Ø 7,76 wt %), sodass derselbe Ursprung angenommen werden kann. Das Abbauggebiet gaben die Autoren nicht an. Die Proben des zweiten Paketes unterscheiden sich vom ersten (MgO = Ø 52,60 wt %; FeO = Ø 4,58 wt %) und verweisen auf eine andere Herkunft. Ein Unterschied zwischen den Spurenelementgehalten besteht nicht.

4.1.2 Zusammenhänge zwischen Spurenelementen und Olivin-Genese

Aufgrund seines großen Anteils im Erdmantel (und auch in der Erdkruste) bildet die qualitative und quantitative Spurenelementanalyse von Olivin ein wichtiges Instrument, um Informationen über Zusammensetzung und Entwicklung von Mantelschmelzen zu erhalten. Dies gründet darauf, dass der Einbau von Spurenelementen abhängig von der initialen (primären) Schmelzzusammensetzung sowie sensitiv auf mögliche chemische Änderungen infolge von Mantelprozessen ist. Es können Hinweise über die initiale Mantelschmelze gewonnen werden, weil Olivin zu den ersten auskristallisierenden Silikaten aus den meisten primären Schmelzen zählt. Die Rekonstruktion von Mantelprozessen ist wichtig für unser Verständnis der von Schmelzverlust und/oder -infiltration geprägten Lithosphäre. Auch ist der Spurenelementeinbau druck- und temperaturabhängig, sodass Aussagen über Bildungstemperatur und -druck des Gesteins getroffen werden können. Dabei sind Druck, Temperatur und Chemismus wichtige Parameter, die eine Differenzierung in Genesetypen erlauben. Die Untersuchung der Spurenelemente in Olivin ist, aufgrund der geringen Konzentrationen von < 1 wt %, erst seit der Entwicklung hochpräziser Messtechniken vor 10 – 20 Jahren möglich, weshalb nach wie vor Wissenslücken zu dieser Thematik bestehen (FOLEY et al. 2013).

Für eine petrogenetische Interpretation der chemischen Analyseergebnisse muss der Vorgang der *Ionensubstitution* in Olivin verstanden sein. Zur Erinnerung: Das Olivin-Gitter besteht aus einem Gebilde aus SiO₄-Tetraedern (T) und strukturell verschiedenen MgO₆-Oktaedern (M1 und M2). Die Substitution von Ionen

geschieht unter Ladungsausgleich während der Kristallisation in Abhängigkeit vom Chemismus der umgebenden Schmelze. Die beiden M-Plätze sind von vergleichbarer Größe ($M_1 = 0,73 \text{ \AA}$; $M_2 = 0,77 \text{ \AA}$ (ZANETTI et al. 2004)) und bieten den Hauptelementen Mg^{2+} ($0,72 \text{ \AA}$) und Fe^{2+} ($0,78 \text{ \AA}$) der Fayalit-Forsterit-Serie sowie diversen Spurenelementen Platz. Vor allem Mn^{2+} ($0,82 \text{ \AA}$) (Tephroit) und Ni^{2+} ($0,69 \text{ \AA}$) sind aufgrund passender Größe und Ladung häufig vertreten. Weiterhin substituiert werden Co^{2+} ($0,75 \text{ \AA}$), Zn^{2+} ($0,74 \text{ \AA}$) und Cu^{2+} ($0,73 \text{ \AA}$). Li^{1+} besitzt, obwohl nur einfach geladen, ebenfalls einen passenden Radius von $0,76 \text{ \AA}$. Das Gleiche gilt für Cu^{1+} mit $0,77 \text{ \AA}$, das ebenfalls in M Platz findet. Diese Spurenelemente werden von DE HOOG et al. (2010) als *Gruppe 1* bezeichnet. Sie sind vor allem in Olivinen von mantelstammenden Peridotit-Xenolithen vertreten, mit geringen Variationen ihrer Konzentrationen. *Gruppe 2*-Ionen werden ebenfalls in M-Plätzen substituiert und umfassen Ca^{2+} ($1,00 \text{ \AA}$), Cr^{3+} ($0,62 \text{ \AA}$), V^{3+} ($0,64 \text{ \AA}$), Al^{3+} ($0,54 \text{ \AA}$), Na^+ ($1,02 \text{ \AA}$) und Sc^{3+} ($0,75 \text{ \AA}$). Diese Gruppe kennzeichnet sich durch sowohl gering als auch stark variierende Konzentrationen aus, deren Einbau stark temperaturabhängig ist. Aufgrund der stärkeren Abweichung von Größe und Ladung verglichen mit Gruppe 1, finden diese Elemente weniger häufig in Olivin Platz und werden vorwiegend in anderen Mantelmineralen wie Granate, Spinelle oder Klinopyroxene eingebaut. Die Ionen der *Gruppe 3* (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Y^{3+} und P^{5+}) zeigen die, verglichen mit Gruppe 1 und 2, am stärksten variierenden Konzentrationen. Von diesen findet Ti^{4+} ($0,61 \text{ \AA}$) in der T-Lücke ($0,69 \text{ \AA}$) Platz, während Zr^{4+} ($0,72 \text{ \AA}$), Nb^{5+} ($0,64 \text{ \AA}$), Y^{3+} ($0,90 \text{ \AA}$) und P^{5+} ($0,38 \text{ \AA}$) in M-Vakanzen substituiert werden. Der Einbau dreiwertiger und einfach geladener Ionen erfolgt unter *gekoppelter Substitution*. Dabei bleibt die Gesamtladung pro Formeleinheit erhalten, indem ein zusätzliches Ion mit ausgleichender Ladung in einem benachbarten M-Platz eingebaut wird. Folglich werden zwei M-Lücken der Art: $M^{1+}M^{3+} = 2 Mg$ beansprucht. Diese Substitutionsart tritt seltener auf, sodass solche Elemente nur in geringen Konzentrationen auftreten. Eine gekoppelte Substitution kann für Al^{3+} auch innerhalb einer T-Vakanz erfolgen, gemäß der Gleichung: $M^{3+}Al^{3+} = MgSi$.

Für den Erhalt petrogenetischer Informationen aus dem Chemismus von Mantel-Olivinen, entwickelten DE HOOG et al. (2010) ein Unterscheidungsdiagramm um zwischen den Peridotit-Haupttypen Granat-, Spinell- und Granat-Spinell-Lherzolith zu differenzieren. In diesem Diagramm sind MnO- gegen Al_2O_3 -Konzentrationen aufgetragen, da MnO bevorzugt in Granat eingebaut wird und Al_2O_3 stark temperatursensitiv ist und damit die Tiefe des Mantelgesteins widerspiegelt (Granat-Lherzolith bildet sich in tieferen, kühleren Bereichen als Spinell-Lherzolith). Vorteil ist, dass diese in hohen Gehalten vorkommen und daher mit der EMS gemessen werden können (DE HOOG et al. 2010). In Abbildung 4.10 sind die MnO- und Al_2O_3 -Gehalte der Mantel-Olivine dieser Arbeit gemäß DE HOOG et al. (2010) aufgetragen. Darin ist ersichtlich, dass alle Mantel-Proben aus Spinell-Lherzolithen stammen. Literaturangaben wiesen folgende Olivine bereits Spinell-Lherzolithen zu und können mittels des Diagramms bestätigt werden: Olivine aus den USA, San Carlos (KUROSAWA et al. 1997), Deutschland, Eifel (KUROSAWA et al. 1997) und Äthiopien (ORLANDO et al. 2006). Für Olivine aus Madagaskar gaben CUCCINIELLO et al. (2017) an, dass diese sowohl vulkanisch als auch als Mantel-Olivine vorzufinden sind. Anhand des Diagramms handelt es sich bei diesen um Mantel-Olivine (Spinell-Lherzolithe). Dies zeigten bereits die

chemischen Analysedaten (s. Kap. 4.1.1 *Haupt- und Spurenelementchemie*; Abbildung 4.1– Abbildung 4.5), nach diesen die Madagaskar-Olivine durchwegs im Bereich der Mantel-Olivine lagen.

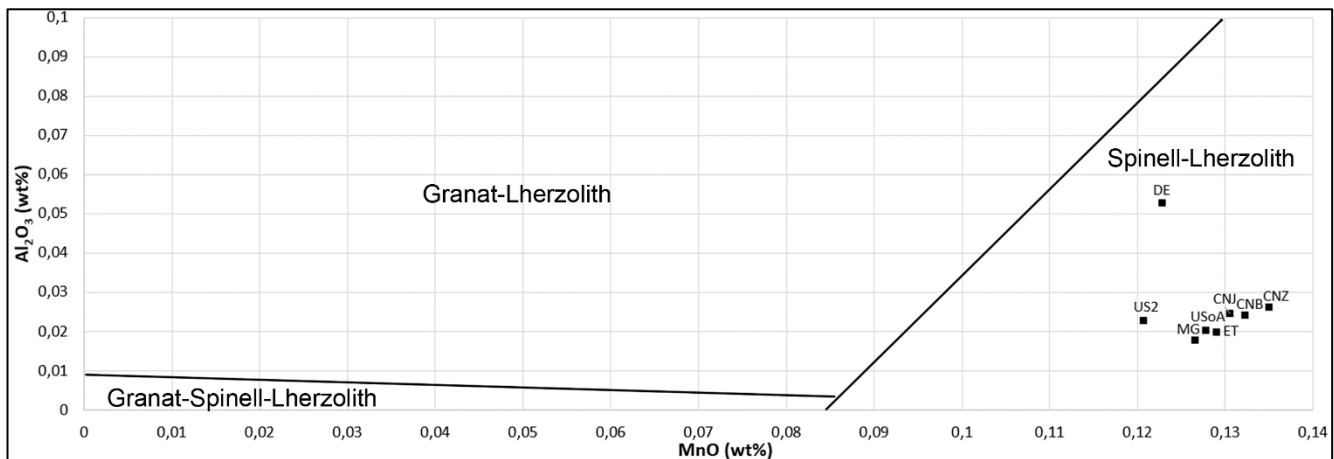


Abbildung 4.10: Unterscheidungsdiagramm gemäß DE HOOG et al. (2010): MnO- / Al₂O₃-Gehalte zur Zuordnung der Mantel-Olivine zum Lherzolith-Typ (Abkürzungen: CNB = China, Baishan; CNJ = China, Jiaohe; CNZ = China, Zhangjiakou; USoA = USA, Arizona, San Carlos; US2 = USA, Arizona; DE = Deutschland, Eifel; ET = Äthiopien; MG = Madagaskar)

FOLEY et al. (2013) analysierten die Spurenelemente in Mantel-Olivinen und vulkanischen Olivinen, um ebenfalls petrogenetische Schlussfolgerungen ziehen zu können. Verschiedene Spurenelemente mit spezifischen Massenanteil sollen als „petrogenetische Tracer“ dienen. Sie fanden heraus, dass Ti, Ni, Al, Ca und Cr in vulkanischen Olivinen mit hoher Konzentration und hoher Variabilität erscheinen, während sie in Mantel-Olivinen weniger vertreten sind und weniger variieren. Insbesondere Ti und Ni eignen sich als Tracer für Mantel-Olivin bzw. vulkanischen Olivin, da die Konzentrationen der beiden Genesetypen in gut unterscheidbaren Bereichen liegen. Al und Cr eignen sich aufgrund starker Variabilität in beiden Genesetypen weniger, um Genesebedingungen zu rekonstruieren, können aber als Indiz betrachtet werden. Mantelprozesse wie Schmelzinfiltrationen verursachen Metasomatose. So hat die Spurenelementanalyse von Olivin ein hohes Potential, um zwischen verschiedenen Schmelzinfiltrationen zu unterscheiden. FOLEY et al. (2013) gelang es einen Zusammenhang zwischen hohen CaO-Gehalten (> 0,084 wt %) und einer Metasomatose mit Karbonat-Silikat-Schmelzen (Rift-Regionen) herzustellen und eine TiO₂-Anreicherung (> 0,0167 wt %) auf eine Metasomatose mit Silikatschmelzen zurückzuführen. Erhöhte Li-Gehalte dienen als Anzeiger auf Metasomatose mit karbonathaltiger Schmelze und hohe Ni-Gehalte verweisen auf eine Rekristallisation aus olivinfreien Gesteinen wie olivinfreier Pyroxenit. Auch deuten erhöhte Li-Gehalte in Mantel-Olivinen darauf hin, dass diese von subduziertem und aufgeschmolzenem Erdkrustenmaterial stammen („recycelte“ Erdkruste durch Plattenkollision). Um jedoch metasomatische Prozesse konkret darzulegen, ist eingehendere Forschung notwendig (FOLEY et al. 2013).

Bezug zu dieser Arbeit

Die Untersuchungsergebnisse von DE HOOG et al. (2010) von Mantel-Olivinen und FOLEY et al. (2013) von Mantel-Olivinen und vulkanischen Olivinen können durch diese Arbeit um metasomatische und weitere Mantel-Olivine bestimmter Vorkommen erweitert werden. Die im vorigen Kapitel gewonnenen Erkenntnisse (Mantel-Olivine haben insgesamt höhere Spurenelement-Konzentrationen als metasomatische Olivine und die Konzentrationen der metasomatischen Olivine variieren im Großen und Ganzen stärker als die der Mantel-Olivine) werden von FOLEY et al. (2013) in Bezug auf Mantel-Olivine bestätigt, denn auch diese beobachteten eine geringe chemische Variabilität dieser. Ausnahme bilden Ca, Cr und Al, die in Mantel-Olivinen ebenfalls streuen. Dies wird durch die Untersuchungsergebnisse von DE HOOG et al. (2010) bekräftigt, die diese den *Gruppe 2*-Ionen zuwies. Ebenso wie in dieser Arbeit stellten die Autoren fest, dass Mg, Fe, Ni, Mn, Co, Zn und Li (*Gruppe 1*-Ionen) kaum in Mantel-Olivinen variieren.

Durch die Ergebnisse dieser Studie können die Spurenelementgehalte metasomatischer Olivine unterhalb der von Mantel-Olivinen eingeordnet werden. Die TiO_2 -Konzentrationen der untersuchten Olivine sind gering, da sie $< 0,012$ wt % sind. Nach FOLEY et al. (2013) ist dies ein Anzeiger für Mantel-Olivine. Die Ergebnisse dieser Untersuchung geben wieder, dass metasomatische Olivine Gehalte bis ca. $0,002$ wt % TiO_2 aufweisen. Die von FOLEY et al. (2013) für Mantel-Olivine angegebenen NiO-Werte von $0,280 - 0,509$ wt % liegen in Übereinstimmung mit den Werten dieser Arbeit (ca. $0,355 - 0,41$ wt %). Die metasomatischen Olivine streuen um diese Werte. Die CaO-Gehalte der Proben aus Deutschland (Eifel) liegen am Grenzwert von FOLEY et al. (2013) (= $0,098$ wt %) für Mantel-Olivin mit $0,108$ wt % und bestätigen ihren Ursprung aus dem Erdmantel. Die metasomatischen Olivine reichen bis ca. $0,03$ wt %. Al_2O_3 liegt bei den Mantel-Proben zwischen $0,007 - 0,042$ wt %. Nach FOLEY et al. (2013) liegt der Maximalgehalt bei $0,0151$ wt %. Damit kann durch die Ergebnisse dieser Arbeit der maximale Al_2O_3 -Gehalt in Mantel-Olivinen auf $0,042$ wt % korrigiert werden. Die Li_2O -Gehalte verweisen gemäß FOLEY et al. (2013) mit Werten zwischen $0,0002 - 0,001$ wt % auf Mantel-Olivine. Dies stimmt mit den ermittelten Werten von $0,00024 - 0,00048$ wt % überein. Auch metasomatische Olivine liegen unter $0,001$ wt %, streuen jedoch in einem weiten Bereich. Hinweise auf Schmelzinfiltrationen liegen nicht vor, da solche nach FOLEY et al. (2013) nur bei hohen CaO- und TiO_2 -Gehalten angenommen werden können. Die NiO-Gehalte aller Proben liegen zwischen $0,288 - 0,415$ wt % und sind damit nicht erhöht, da sich diese im Olivintypischen Bereich zwischen $0,13 - 0,76$ wt % (s. z. B. RÖSLER 1991) befinden. Aufgrund dessen kann eine Rekristallisation aus olivinfreien Gesteinen, wie es FOLEY et al. (2013) für olivinfreien Pyroxenit angeben, ausgeschlossen werden. Die Li_2O -Gehalte sind bei den metasomatischen Olivinen aus Pakistan, Afghanistan und Ägypten erhöht (höher als die der Mantel-Olivine), während die anderen metasomatischen Olivine geringere Werte zeigten. Nach FOLEY et al. (2013) können demnach die Olivine aus Pakistan, Afghanistan und Ägypten auf eine Metasomatose mit einer karbonathaltigen Schmelze zurückgeführt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass sich metasomatische Olivine und Mantel-Olivine gut an ihren CaO-, Al_2O_3 -, V_2O_3 -, Cr_2O_3 - und ZnO-

Gehalten unterscheiden lassen, denn existiert es ein Grenzwert, ab dessen Überschreiten es sich um Mantel-Olivine handelt (CaO: > 0,03 wt %; Al₂O₃: > 0,007 wt %; V₂O₃: > 0,0002 wt %; Cr₂O₃: > 0,0075 wt %; ZnO: > 0,0055 wt %).

4.1.3 Aufstellung der Mineralformeln anhand chemischer Analysedaten

Aus einer quantitativen, chemischen Analyse kann eine Mineralformel in Form einer chemischen Summenformel berechnet werden. Diese gibt das zahlenmäßige Verhältnis der Atome zueinander an. Die Ergebnisse mit der Einheit wt % können in Kationen pro Formeleinheit (apfu; *atoms per formula unit*) umgerechnet werden. Die Berechnung der Mineralformeln aller Olivine erfolgte unter Einbezug der Haupt- und Spurenelementgehalte in Form von Oxidverbindungen (s. Anhang) sowie durch Normierung auf die theoretische Anzahl von vier Sauerstoff-Atomen in Olivin. Nach der Ermittlung der Molekular-Quotienten, bei denen die Elementkonzentration durch das jeweilige Molekulargewicht dividiert wird, mussten diese mit der Zahl der Sauerstoff-Atome des entsprechenden Oxids multipliziert werden. Im Anschluss wurden die einzelnen Werte durch die Summe aller Oxide je Probe dividiert und (um die Gesamtzahl der Sauerstoffe in der Formeleinheit miteinzubeziehen) mit Vier multipliziert. Um schließlich die Kationen pro Formeleinheit zu berechnen, wurde der Wert aus dem vorherigen Rechenschritt durch die Sauerstoffzahl des Oxids dividiert. Sind in einer Oxidverbindung zwei Kationen vorhanden (z. B. Al₂O₃), wurde dementsprechend mit $\frac{2}{3}$ multipliziert (s. z. B. OKRUSCH & MATTHES 2009). Für diese Berechnung wurden die Hauptelementkonzentrationen aus der EMS-Analyse und die Spurenelementgehalte aus der LA-ICP-MS-Messung herangezogen. Die Pb-, P- und Sc-Konzentrationen waren in allen Fällen zu gering und wurden nicht miteinbezogen. In Tabelle 10 bis Tabelle 13 sind die Kationenzahlen in apfu aller Olivine aufgelistet. Mittels der Tabellen kann für jede Probe direkt die Mineralformel abgelesen werden.

Tabelle 10: Kationenanzahl (apfu) auf Basis von vier Sauerstoff-Atomen umgerechnet in Formeleinheiten (Gehalte der Hauptelemente (Si, Mg, Fe) stammen aus der EMS-Analyse und die der Spurenelemente aus der LA-ICP-MS-Analyse) (wissenschaftliche Notation: E = 10^x)

Kationen	Pakistan				Afghanistan				Myanmar				China (Baishan)				
	PK1	PKoA3	PKoA4	PKoA10	PKoA13	AF1	AF2	AF3	AF4	AF5	MMR1	MMR2	MMR3	MMR4	MMR5	CNB1	CNB2
Si	1,0015	1,0059	0,9984	1,0005	1,0032	1,0005	1,0030	1,0000	0,9993	0,9934	0,9884	1,0107	1,0099	1,0122	0,9903	1,0123	1,0068
Mg	1,8967	1,8604	1,8734	1,8632	1,8615	1,8062	1,8186	1,8406	1,8218	1,8128	1,8572	1,8042	1,8778	1,8727	1,9142	1,7755	1,7862
Fe	0,0898	0,1175	0,1259	0,1226	0,1226	0,1811	0,1645	0,1500	0,1678	0,1887	0,1536	0,1626	0,0914	0,0920	0,0935	0,1861	0,1864
Ni	0,0063	0,0061	0,0002	0,0057	0,0052	0,0075	0,0072	0,0054	0,0074	0,0073	0,0085	0,0078	0,0075	0,0075	0,0081	0,0077	0,0077
Mn	0,0032	0,0034	0,0002	0,0031	0,0034	0,0030	0,0026	0,0033	0,0027	0,0033	0,0025	0,0025	0,0024	0,0024	0,0025	0,0026	0,0025
Ca	0,0006	0,0002	0,0002	0,0004	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0005	0,0003	0,0008	0,0008	0,0006	0,0004	0,0005	0,0016	0,0016
Co	0,0004	0,0004	0,0002	0,0004	0,0004	0,0004	0,0003	0,0004	0,0003	0,0004	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Ti	2,4E-05	4,7E-06	2,4E-04	7,0E-06	6,7E-06	1,0E-05	7,4E-06	4,7E-06	7,4E-06	1,9E-05	2,2E-05	7,8E-06	4,6E-06	4,1E-06	1,6E-05	6,0E-05	3,6E-05
Al	1,6E-05	0,0E+00	0,0E+00	2,0E-06	1,2E-06	4,9E-06	5,1E-06	1,4E-06	2,3E-06	4,5E-05	6,2E-05	6,4E-05	4,7E-05	5,5E-05	5,4E-05	4,4E-04	3,7E-04
Cr	1,5E-05	2,8E-06	2,8E-04	2,9E-05	1,4E-05	1,3E-04	1,0E-04	3,4E-05	2,0E-04	1,6E-04	7,1E-05	4,8E-05	1,2E-05	1,3E-05	1,4E-05	1,6E-04	2,3E-04
Zn	4,0E-05	4,7E-05	1,8E-04	4,4E-05	4,6E-05	6,8E-05	5,6E-05	4,4E-05	3,6E-05	6,5E-05	1,1E-04	9,2E-05	1,0E-04	1,0E-04	1,2E-04	1,2E-04	1,1E-04
Li	0,0E+00	3,8E-05	1,2E-03	1,9E-04	1,4E-04	5,4E-04	3,6E-04	1,7E-04	7,1E-04	0,0E+00	0,0E+00	5,3E-05	1,7E-05	1,7E-05	0,0E+00	7,0E-05	6,7E-05
Na	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	2,7E-05	1,6E-04	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	5,7E-04	5,9E-04

Tabelle 11: Fortsetzung: Kationenanzahl (apfu) auf Basis von vier Sauerstoff-Atomen umgerechnet in Formeleinheiten (Gehalte der Hauptelemente (Si, Mg, Fe) stammen aus der EMS-Analyse und die der Spurenelemente aus der LA-ICP-MS-Analyse) (wissenschaftliche Notation: E = 10^x)

Kationen	China (Baishan)						China (Zhangjiakou)						Vietnam (Zentrales Hochland)						USA (San Carlos)					
	CNB4	CNB5	CNB6	CNU1	CNU2	CNU3	CNZ1	CNZ2	CNZ3	CNZ4	CNZ4	VN1	VN3	US2	USoA1	USoA2	USoA3	USoA4	USoA6					
Si	0,9958	1,0000	1,0084	1,0022	0,9866	1,0025	1,0076	1,0058	0,9937	0,9943	1,0020	0,9961	0,9977	1,0059	1,0071	1,0052	0,9876							
Mg	1,8034	1,8213	1,8098	1,8114	1,8349	1,8189	1,7845	1,7929	1,8209	1,8155	1,8119	1,8161	1,8144	1,8059	1,8064	1,8106	1,8342							
Fe	0,1912	0,1664	0,1616	0,1711	0,1771	0,1636	0,1863	0,1817	0,1792	0,1827	0,1712	0,1766	0,1758	0,1683	0,1655	0,1653	0,1764							
Ni	0,0080	0,0077	0,0076	0,0078	0,0079	0,0077	0,0079	0,0074	0,0082	0,0085	0,0076	0,0080	0,0075	0,0079	0,0078	0,0077	0,0080							
Mn	0,0028	0,0024	0,0024	0,0025	0,0025	0,0024	0,0027	0,0028	0,0025	0,0027	0,0026	0,0023	0,0025	0,0026	0,0025	0,0025	0,0026							
Ca	0,0015	0,0011	0,0009	0,0014	0,0022	0,0009	0,0017	0,0015	0,0009	0,0010	0,0011	0,0022	0,0022	0,0020	0,0020	0,0020	0,0019							
Co	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0004	0,0003	0,0004	0,0003	0,0004	0,0004	0,0003	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0004							
Ti	7,6E-05	3,0E-05	1,7E-05	2,7E-05	4,9E-05	2,0E-05	3,6E-05	6,6E-05	4,2E-05	4,0E-05	2,3E-05	7,5E-05	5,2E-05	1,1E-05	1,5E-05	1,3E-05	2,6E-05							
Al	4,3E-04	1,4E-04	1,4E-04	2,7E-04	6,1E-04	1,8E-04	4,4E-04	3,4E-04	1,4E-04	1,5E-04	2,1E-04	5,7E-04	5,5E-04	3,3E-04	3,2E-04	3,1E-04	3,6E-04							
Cr	1,6E-04	1,2E-04	1,2E-04	2,0E-04	3,9E-04	2,2E-04	1,6E-04	2,9E-04	9,8E-05	1,1E-04	2,2E-04	4,1E-04	3,1E-04	3,0E-04	3,0E-04	3,0E-04	3,6E-04							
Zn	1,4E-04	1,1E-04	1,0E-04	1,2E-04	1,3E-04	1,1E-04	1,2E-04	1,3E-04	1,1E-04	1,2E-04	1,1E-04	1,3E-04	1,3E-04	1,2E-04	1,2E-04	1,1E-04	1,3E-04							
Li	0,0E+00	5,3E-05	5,5E-05	5,0E-05	0,0E+00	7,3E-05	6,4E-05	5,2E-05	0,0E+00	0,0E+00	5,1E-05	8,1E-05	6,4E-05	5,4E-05	5,8E-05	5,7E-05	0,0E+00							
Na	0,0E+00	1,7E-04	1,3E-04	2,9E-04	0,0E+00	6,3E-04	4,2E-04	6,7E-04	0,0E+00	0,0E+00	6,9E-04	1,0E-03	6,7E-04	1,7E-04	1,3E-04	1,3E-04	0,0E+00							

Tabelle 12: Fortsetzung: Kationenanzahl (apfu) auf Basis von vier Sauerstoff-Atomen umgerechnet in Formeleinheiten (Gehalte der Hauptelemente (Si, Mg, Fe) stammen aus der EMS-Analyse und die der Spurenelemente aus der LA-ICP-MS-Analyse) (wissenschaftliche Notation: E = 10^x)

Kationen	USA (San Carlos)		Norwegen (Lom)				Norwegen (Sunnmøre)				Deutschland (Eifel)				Ägypten (St. John)			
	USSC1	NO1	NO2	NO4	NO6	NOoA1	DE2	DE4	DE5	EG1	EG2	EG3	EG6	EG7				
Si	1,0051	1,0020	0,9943	1,0085	1,0035	0,9919	1,0078	1,0010	0,9975	1,0071	0,9983	0,9992	0,9934	0,9962				
Mg	1,8863	1,8510	1,8663	1,8397	1,8481	1,8681	1,8077	1,8221	1,8260	1,7878	1,8040	1,8058	1,8149	1,8032				
Fe	0,0927	0,1351	0,1345	0,1334	0,1350	0,1371	0,1606	0,1602	0,1618	0,1882	0,1895	0,1858	0,1883	0,1937				
Ni	0,0064	0,0073	0,0079	0,0073	0,0074	0,0081	0,0078	0,0077	0,0083	0,0062	0,0064	0,0063	0,0067	0,0069				
Mn	0,0033	0,0019	0,0020	0,0019	0,0019	0,0021	0,0024	0,0024	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025				
Ca	0,0004	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0028	0,0027	0,0028	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0005				
Co	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003				
Ti	6,4E-06	6,6E-06	1,8E-05	5,7E-06	4,8E-06	2,3E-05	5,4E-05	5,2E-05	6,6E-05	1,3E-05	1,3E-05	1,3E-05	9,7E-06	3,2E-05				
Al	9,0E-07	1,3E-06	1,6E-06	3,3E-05	1,4E-06	4,0E-06	8,0E-04	7,6E-04	0,0012	1,3E-05	1,5E-05	1,6E-05	1,2E-05	7,3E-05				
Cr	1,8E-05	7,1E-06	9,8E-06	7,4E-06	7,0E-06	1,7E-05	5,1E-04	4,9E-04	1,8E-05	1,2E-05	1,6E-05	1,5E-05	1,0E-05	3,0E-05				
Zn	4,3E-05	8,3E-05	7,8E-05	8,3E-05	8,3E-05	9,3E-05	1,2E-04	1,2E-04	0,0008	7,8E-05	7,7E-05	7,5E-05	7,8E-05	8,5E-05				
Li	1,6E-04	3,9E-05	0,0E+00	3,9E-05	4,2E-05	0,0E+00	5,7E-05	5,5E-05	0,0E+00	1,9E-04	2,2E-04	2,6E-04	1,2E-04	0,0E+00				
Na	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00	7,3E-04	7,2E-04	1,3E-04	3,1E-05	4,3E-05	5,3E-05	3,1E-05	0,0E+00				

Tabelle 13: Fortsetzung: Kationenanzahl (apfu) auf Basis von vier Sauerstoff-Atomen umgerechnet in Formeleinheiten (Gehalte der Hauptelemente (Si, Mg, Fe) stammen aus der EMS-Analyse und die der Spurenelemente aus der LA-ICP-MS-Analyse) (wissenschaftliche Notation: E = 10^x)

Kationen	Äthiopien			Südafrika			Madagaskar			Forsterit				
	ET1	ET2	ET3	ET4	ET5	AFR2	AFR4	AFR5	MG1	MG2	MG3	MG4	MG5	Fo2
Si	1,0186	1,0084	1,0084	1,0124	0,9978	0,9933	0,9947	1,0081	1,0114	0,9887	1,0104	1,0313	1,0094	1,0144
Mg	1,7826	1,7943	1,8026	1,7875	1,8171	1,7904	1,8280	1,7909	1,7926	1,8275	1,8028	1,7658	1,7966	1,9626
Fe	0,1659	0,1760	0,1681	0,1750	0,1761	0,2082	0,1706	0,1797	0,1708	0,1822	0,1640	0,1594	0,1716	0,0069
Ni	0,0082	0,0079	0,0065	0,0079	0,0060	0,0084	0,0078	0,0076	0,0078	0,0083	0,0079	0,0078	0,0078	0,0001
Mn	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025	0,0029	0,0030	0,0022	0,0028	0,0026	0,0025	0,0024	0,0025	0,0026	0,0003
Ca	0,0016	0,0010	0,0014	0,0008	0,0011	0,0018	0,0009	0,0012	0,0016	0,0010	0,0010	0,0008	0,0013	0,0007
Co	0,0003	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0000
Ti	1,8E-05	4,0E-05	2,7E-05	3,4E-05	4,6E-05	9,4E-05	1,4E-05	3,2E-05	3,8E-05	3,3E-05	2,7E-05	1,5E-05	2,7E-05	7,7E-05
Al	3,7E-04	2,3E-04	2,3E-04	2,2E-04	1,3E-04	3,2E-04	1,4E-04	1,8E-04	3,4E-04	1,7E-04	1,6E-04	1,3E-04	2,4E-04	3,4E-05
Cr	2,7E-04	1,7E-04	4,1E-04	1,6E-04	2,7E-04	1,3E-04	1,4E-04	2,6E-04	2,6E-04	1,9E-04	1,4E-04	1,1E-04	1,5E-04	0,0E+00
Zn	1,1E-04	1,2E-04	1,1E-04	1,2E-04	1,3E-04	1,6E-04	1,1E-04	1,3E-04	1,2E-04	1,5E-04	1,1E-04	1,0E-04	1,1E-04	5,3E-06
Li	6,4E-05	7,3E-05	6,2E-05	7,3E-05	0,0E+00	0,0E+00	8,0E-05	9,1E-05	5,9E-05	0,0E+00	6,7E-05	6,1E-05	6,0E-05	2,7E-04
Na	7,7E-04	5,0E-04	9,4E-04	5,3E-04	0,0E+00	0,0E+00	3,2E-04	7,3E-04	5,4E-04	0,0E+00	2,6E-04	2,3E-04	2,8E-04	7,3E-04

4.1.4 Forsterit-Gehaltsbestimmung anhand chemischer Analysedaten

Einleitung: Der Forsterit-Gehalt (in %) entspricht dem Mg-Mengenanteil zum Mg/Fe-Gesamtgehalt und wurde für alle Proben nach Gl. 10 (s. z. B. CHEN et al. 2003; KUEBLER et al. 2005; FOLEY et al. 2013) berechnet. Hierfür wurden die mittels EMS berechneten Mg- und Fe-Gehalte, die im vorigen Kapitel in die Kationenanzahl pro Formeleinheit (apfu) auf Basis von vier Sauerstoff-Atomen umgerechnet wurden, herangezogen.

$$Fo_x = 100 * Mg / (Mg + Fe) \quad \text{Gl. 10}$$

Ergebnisse: In Tabelle 14 sind die Fo-Gehalte der Olivine in % zusammengefasst. Für einen Literaturvergleich sind Fo-Gehalte derselben Vorkommen, die ebenfalls mittels EMS-Analyse bestimmt wurden, beigefügt. Die berechneten Fo-Gehalte reichen von **89,58 %** (Südafrika-Olivin AFR2) bis **95,48 %** (Pakistan-Olivin PK1) und liegen durchschnittlich bei $91,88 \pm 1,41 \%$ (die Berechnung erfolgte ohne Forsterit-Probe Fo2). Die Forsterit-Probe Fo2 enthält $Fo_{99,65}$. Auffallend ist der Unterschied der Fo-Gehalte der Myanmar-Proben MMR1 und MMR2 ($\emptyset Fo_{92,05}$) des einen Probenpakets zu MMR3, MMR4 und MMR5 ($\emptyset Fo_{95,34}$) des anderen Probenpakets. Die Ergebnisse gleichen sich innerhalb desselben Vorkommens. Zwischen den Vorkommen können sich diese jedoch unterscheiden (z. B. liegen die Fo-Gehalte der Olivine aus Afrika bei $\emptyset 90,64 \pm 0,79 \%$ und die von Norwegen (Lom) bei $\emptyset 93,23 \pm 0,04 \%$). Für eine graphische Verteilung bzw. Streuung von Daten befinden sich in Abbildung 4.11 zwei Boxplots der Fo-Gehalte der metasomatisch gebildeten Olivine und Mantel-Olivine in Gegenüberstellung. In diesen ist zu erkennen, dass die metasomatischen Olivine eine größere Variabilität der Fo-Gehalte von 89,58 % (Südafrika-Olivin AFR2) bis 95,48 % (Pakistan-Olivin PK1) (Median = 92,5 %) aufweisen als die Mantel-Olivine mit 90,4 % (China-Olivin, Baishan CNB4) bis 91,9 % (Eifel-Olivin DE4) (Median = 91,3 %). Dies gab bereits die graphische Verteilung der MgO-Gehalte der einzelnen Proben wieder (s. Abbildung 4.1a; Kap. 4.1.1 *Haupt- und Spurenelementchemie*).

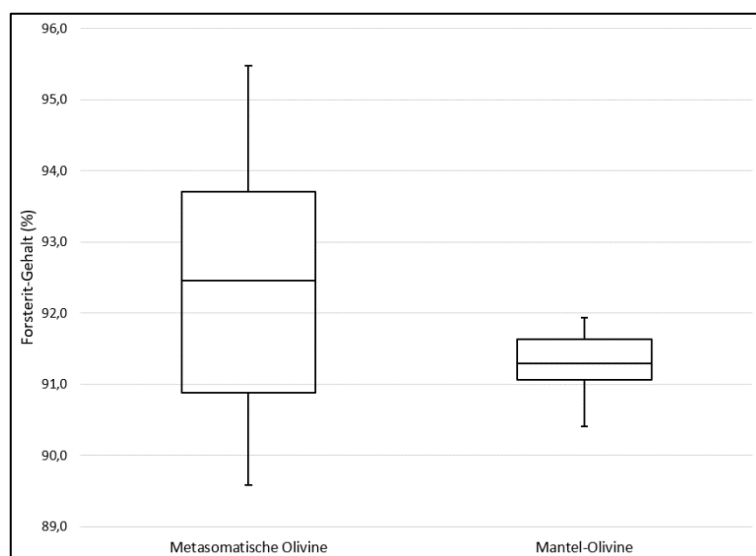


Abbildung 4.11: Boxplots der Forsteritgehalte von metasomatisch gebildeten Olivinen und Mantel-Olivinen dieser Arbeit

Interpretation und Diskussion: Alle berechneten Fo-Gehalte verweisen auf Olivine nahe des Forsterit-Endglieds. Hohe Fo-Gehalte sind typisch für Peridote, die unabhängig von den Genesebedingungen einen Fo-Gehalt von \sim Fo₉₀ aufweisen (s. z. B. DEER et al. 1982). Der Fo-Gehalt der Forsterit-Probe Fo2 aus Nordvietnam, Yên Bái mit Fo_{99,65} verweist auf einen reinen Forsterit. Da dieser natürlich ist, ist ein geringer Spurenelementanteil von FeO enthalten. In Kap. 4.1.1 *Haupt- und Spurenelementchemie* wurde aufgezeigt, dass der Chemismus innerhalb desselben Vorkommens (bis auf statistische Schwankungen) gleich ist. Dies spiegeln die Fo-Gehalte der untersuchten Proben sowie die Literaturdaten wider. Grund hierfür ist, dass der Forsterit-Gehalt von der chemischen Umgebung, in der der Olivin kristallisierte, abhängt. Die größere Streuung der metasomatischen Olivine ist plausibel, da die Kristalle mit Fluiden unterschiedlicher Zusammensetzungen equilibrierten. Anhand des Fo-Gehalts kann nicht direkt auf ein spezifisches Vorkommen bzw. Genesetyp geschlossen werden, jedoch als Indiz für ein Vorkommen dienen.

Für einen Literaturvergleich wurden Fo-Gehalte von Olivinen derselben Vorkommen herangezogen: Im Großen und Ganzen stimmen die Ergebnisse mit den Literaturwerten überein. Ausnahme bilden die Afghanistan-Proben mit Fo-Gehalten von \emptyset Fo_{91,44}, da Literaturdaten Forsterite mit Fo₉₈₋₁₀₀ für Afghanistan angeben (FARYAD 2002). Myanmar-Olivin zeigt einen Gehalt von Fo₉₂₋₉₃ (HARLOW & THU 2014) und entspricht dem Fo-Gehalt der Proben des ersten Probenpaketes mit MMR1 und MMR2 (\emptyset Fo_{92,05}). Die ebenfalls mit „Myanmar“ beschrifteten Proben MMR3 – MMR5 des zweiten Pakets haben hingegen höhere Fo-Konzentrationen (\emptyset Fo_{95,34}). Die einzige bekannte Olivin-Lagerstätte in der Nähe der Kommune Lom in Norwegen befindet sich im Jotunheimen-Gebirge innerhalb des Peridotit-Gneis-Kontakts. Diese Olivine besitzen einen Fo-Gehalt von Fo₇₇₋₇₈ (GRIFFIN 1971), der nicht mit den Fo-Konzentrationen der mit „Lom“ gekennzeichneten Norwegen-Olivine gleichgesetzt werden kann (\emptyset Fo_{93,23}). Die Fo-Gehalte deutscher Olivine von unterschiedlichen Eifel-Maaren sind nahezu gleich und passen zum ermittelten Wert von \emptyset Fo_{91,87}. Eine Zuordnung zu einem spezifischen Maar ist nicht möglich. Äthiopien-Olivine aus zwei berühmten Lagerstätten gleichen sich ebenfalls (Fo₈₈₋₉₂ (*Yubdo*; BELETE et al. 2002) und Fo_{89-91,4} (*Megado*; ALEMAYEHU et al. 2016)) und passen zum Fo-Gehalt von \emptyset Fo_{91,26}. So kann nicht zwischen den Vorkommen unterschieden werden. Ebenfalls haben kimberlitische Olivine aus den Kimberlit-Pipes in Südafrika ähnliche Fo-Gehalte, die den berechneten Werten von \emptyset Fo_{90,64} gleichen. Eine Zuordnung zu einer spezifischen Mine ist nicht möglich. Im Ankaratra-Vulkanfeld, Madagaskar liegen vulkanische (Fo₇₂₋₈₉) und mantelstammende Olivine (Fo₉₁) vor (CUCCINIELLO et al. 2017). Letzterer Wert stimmt mit den Ergebnissen dieser Arbeit (\emptyset Fo_{91,38}) überein und verweist damit auf Mantel-Olivine. Dies gaben bereits die chemischen Analysedaten wieder, nach diesen Madagaskar-Olivine im Bereich der Mantel-Olivine lagen (s. Kap. 4.1.1 *Haupt- und Spurenelementchemie*). Auch das MnO-/Al₂O₃-Diagramm gemäß DE HOOG et al. (2010) verwies auf Mantel-Olivine (Spinell-Lherzolithe) (s. Kap. 4.1.2 *Zusammenhänge zwischen Spurenelementen und Olivin-Genese*). Als Fazit lässt sich festhalten, dass die Proben aus Afghanistan, Norwegen (Lom) und Myanmar (MMR3, MMR4 und MMR5) möglicherweise aus anderen Vorkommen stammen. Auch könnten chemische Inhomogenitäten bzw. Zonierungen zu den abweichenden Fo-Gehalten geführt haben.

Tabelle 14: Forsterit-Gehalte (Fo_x) in % aller Proben, ermittelt mit der EMS inkl. Literaturdaten in % (ebenfalls via EMS).
¹JAN & KHAN (1993); ²GOSE et al. (2008); ³BOUILHOL et al. (2012); ⁴FARYAD (2002); ⁵HARLOW & THU (2014); ⁶CHEN et al. (2003);
⁷ZHANG et al. (2019A); ⁸KENT & ROSSMAN (2002); ⁹THUYET et al. (2016); ¹⁰HUONG et al. (2012); ¹¹TOLLAN et al. (2018); ¹²MACKWELL
et al. (1985); ¹³FOSTER et al. (2013); ¹⁴AUBAUD et al. (2007); ¹⁵KUROSAWA et al. (1997) (Fo-Gehalte wurden anhand der EMS-
Ergebnisse berechnet); ¹⁶MEDARIS et al. (2018); ¹⁷BEYER et. al (2006); ¹⁸MEDARIS (1984); ¹⁹GRIFFIN (1971); ²⁰WITT-EICKSCHEN &
KRAMM (1998); ²¹SCHMÄDICKE et al. (2013); ²²KURAT et al. (1993); ²³LEMAIRE et al. (2004); ²⁴MOSENFELDER et al. (2006b); ²⁵BELETE
et al. (2002); ²⁶ALEMAYEHU et al. (2016); ²⁷ORLANDO et al. (2006); ²⁸AOKI (1975); ²⁹DE HOOG et al. (2010); ³⁰BELL et al. (2003);
³¹CUCCINIELLO et al. (2017); ³²CHAUVIRÉ et al. (2015); ³³GAETANI et al. (2014); ³⁴SRIPOONJAN et al. (2019)

Herkunft	Probe	Fo _x	Fo _x aus Literatur	Herkunft	Probe	Fo _x	Fo _x aus Literatur
Pakistan	PK1	95,48		Norwegen, Lom	NO1	93,20	
	PKoA3	94,06			NO2	93,28	77 – 78 ¹⁹
	PKoA4	93,70	89 – 92 ¹ ; ~91 ² ;		NO4	93,24	
	PKoA10	93,67	89 – 97 ³		NO6	93,19	
	PKoA13	93,82		Norwegen, Sunnmøre	NOoA1	93,16	92 ^{2,16} ; 90,5 – 91,7 ¹⁷ ; 87,8 – 91,9 ¹⁸
Afghanistan	AF1	90,89		Deutschland, Eifel	DE2	91,84	91,9 ¹⁵ / 82 – 86 ²⁰ / 89,6 – 91,6 ²¹ (Dreiser Weiher); 91,3 ²¹ ; 91,1 ¹⁵ (Leyendecker Grube)
	AF2	91,71			DE4	91,94	
	AF3	92,46	98 – 100 ⁴		DE5	91,86	
	AF4	91,57		Ägypten, St. John	EG1	90,47	
	AF5	90,57			EG2	90,50	90 – 91 ² ; 90 – 92 ²² ; 90 ²³ ; 90,5 ²⁴
Myanmar	MMR1	92,36		EG3	90,67		
	MMR2	91,73		EG6	90,60		
	MMR3	95,36	92 – 93 ⁵	EG7	90,30		
	MMR4	95,32		Äthiopien	ET1	91,49	88 – 92 ²⁵ (Yubdo);
	MMR5	95,36			ET2	91,07	89 – 91,4 ²⁶ / 88,4 – 89,9 ²⁷ (Megado)
China, Jilin, Baishan	CNB1	90,51		ET3	91,47		
	CNB2	90,55		ET4	91,08		
	CNB4	90,41	89,4 – 89,9 ⁶	ET5	91,16		
	CNB5	91,63		Südafrika	AFR2	89,58	91,3 – 93,2 ²⁹ / 87,3 ³⁰ (Kaalvallei); 92,5 ⁸ / 91,6 – 93,3 ²⁹ / 91,1 ³⁰ (Kimberley); 92 ⁸ / 92,2 ²⁴ (Monastery); 93,3 ¹⁵ / 91,4 – 92,3 ²⁸ (Bultfontein); 90,4 ²⁹ (Premier)
	CNB6	91,81			AFR4	91,47	
	China, Jilin, Jiaohe	CNJ1	91,37	90,7 – 92,2 ⁷ ;	AFR5	90,88	
CNJ2	91,20	90,06 – 91,46 ³⁴					
China, Hebei, Zhangjiakou	CNZ1	91,75		Madagaskar	MG1	91,30	
	CNZ2	90,55	91,2 ⁸		MG2	90,94	
	CNZ3	90,80			MG3	91,66	91 ³¹
	CNZ4	91,04			MG4	91,72	
			MG5		91,28		
Vietnam, Zentrales Hochland	VN1	90,86		Forsterit (Nordvietnam, Yên Bái)	Fo2	99,65	99 ³²
	VN3	91,37	91 ^{9,10}				
USA, Arizona, San Carlos	USoA1	91,17	89,5 – 92 ¹¹ ;				
	USoA2	91,48	~92 ^{12,13} ; ~90 ¹⁴ ;				
	USoA3	91,61	89,5 – 91,1 ¹⁵ ;				
	USoA4	91,64	88,2 – 91,4 ³³				
	USoA6	91,23					
USA, Arizona	US2	91,14					
USA, Arizona, San Carlos	USSC1	95,31					

Übersicht Raman-Spektrum von Olivin

Einleitung: Es ist hinreichend bekannt, dass Olivin anhand charakteristischer Banden im Wellenzahlbereich von 150 bis 1.200 cm^{-1} (FIR und MIR) im Raman-Spektrum identifiziert werden kann. Durch die Positionen der zwei Olivin-typischen, intensitätsstarken Banden bei ca. 824 und 856 cm^{-1} (Hauptpeak 1 und 2; *HP1* und *HP2*) ist es möglich auf den Fo-Gehalt zu schließen, denn mit Erhöhung des Fo-Gehalts in der Fayalit-Forsterit-Mischkristallreihe resultiert eine Bandenverschiebung in Richtung höherer Wellenzahlen (DUKE & STEPHENS 1964; KUEBLER et al. 2006). Aufgrund dessen wurden für alle Olivine Raman-Spektren von 150 bis 1.200 cm^{-1} aufgenommen. Die Messungen erfolgten an unorientierten Proben mit unpolarisiertem Licht.

Ergebnisse: Darstellendes Beispiel ist das Raman-Spektrum des pakistanischen Olivins PKoA6 (s. Abbildung 4.12a). Zum Vergleich befindet sich das Raman-Spektrum der Forsterit-Probe Fo2 aus Nordvietnam, Yên Bái in Abbildung 4.12b. Sowohl im Spektrum von PKoA6 als auch in dem von Fo2 wurden 15 Peaks detektiert, wobei die des Forsterits vorwiegend bei höheren Wellenzahlen auftreten. Die größten Intensitäten zeigen zwei Peaks bei 824 und 856 cm^{-1} (Probe PKoA6) bzw. 826 und 858 cm^{-1} (Probe Fo2), die *HP1* und *HP2* entsprechen.

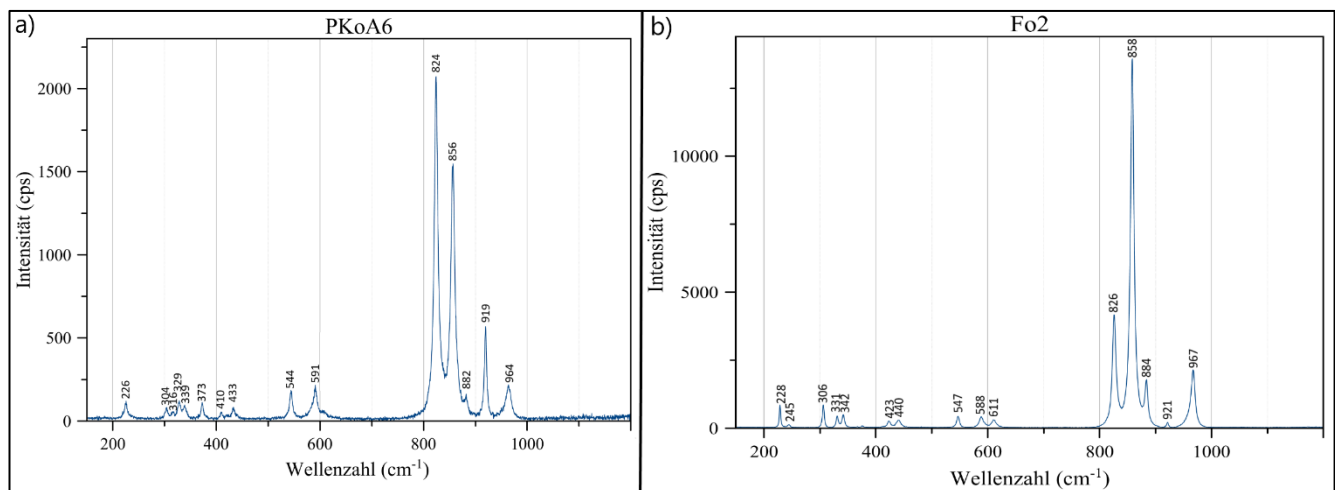


Abbildung 4.12: Raman-Spektrum der a) Pakistan-Probe PKoA6 und b) Forsterit-Probe Fo2 (Nordvietnam, Yên Bái) (eingetragen sind die Positionen der Peak-Maxima)

Interpretation: Das Raman-Spektrum von Olivin ist sehr komplex mit einer Vielzahl an Peaks. Insgesamt existieren 81 Schwingungsarten (externe und interne Modi) für Olivin, von denen 36 Raman-aktiv sind (CHOPELAS 1991). Das Raman-Spektrum zeigt v. a. die Schwingungsbanden der SiO_4 -Tetraeder und kann in vier Bereiche unterteilt werden: Der erste Bereich liegt zwischen 700 und 1.000 cm^{-1} und wird den Valenzschwingungen der SiO_4 -Tetraeder zugeteilt. Der zweite Bereich reicht von 340 bis 700 cm^{-1} und basiert auf Tetraeder-Deformationsschwingungen. Beide Schwingungsarten zählen zu den internen Modi. Banden, die unterhalb 340 cm^{-1} auftreten, werden den externen Modi zugeordnet und bilden den dritten Bereich. Diese Gitter-Modi variieren stark und bestehen u. a. aus Rotationen und Translationen der SiO_4 -Tetraeder, wobei Rotationen bei höheren Frequenzen erscheinen als Translationen. Ferner kommen in diesem Bereich die Schwingungen der

M1- und M2-Oktaeder (M1- und M2-Translationen) vor, die aufgrund ihrer schwachen Polarisierbarkeit nur geringe Bandenintensitäten zeigen (s. z. B. PAQUE-LEDENT & TARTE 1973; CHOPELAS 1991; KOLESOV & GEIGER 2004; FROST et al. 2007). Der vierte Bereich ($3.000 - 3.800 \text{ cm}^{-1}$) umfasst die Schwingungen strukturgebundener OH-Gruppen (FROST et al. 2007). Es ist bekannt, dass ein isolierter SiO_4 -Tetraeder als lineares Molekül neun Schwingungsmodi, die alle Raman-aktiv sind, ausführen kann. Diese bilden sich infolge von Entartungen aus vier Schwingungsarten ν_1 , ν_2 , ν_3 und ν_4 (s. Abbildung 4.13), von denen ν_1 und ν_3 Valenzschwingungen und ν_2 und ν_4 Deformationsschwingungen sind. ν_1 zeigt keine Entartung, ν_2 ist zweifach, ν_3 dreifach und ν_4 dreifach entartet (degeneriert) (BERAN et al. 2004). Jedoch weichen die theoretischen Schwingungsbanden eines isolierten SiO_4 -Tetraeders von den tatsächlichen Bandenpositionen ab, da diese von der chemischen Zusammensetzung abhängig sind. Grund hierfür liegt darin, dass die SiO_4 -Tetraeder in Olivin nicht isoliert sind, sondern im Kristallgitter vorliegen und von dessen Potentialfeld beeinflusst werden. Der Effekt des Potentialfeldes auf die Schwingungen der SiO_4 -Tetraeder entsteht durch die unterschiedlichen substituierten Kationen in Olivin.

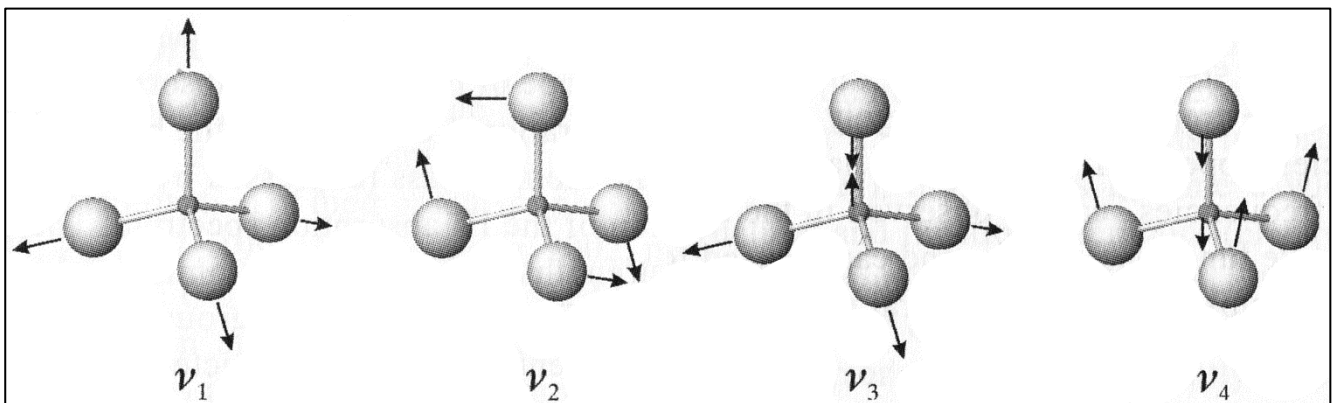


Abbildung 4.13: Vier Schwingungsarten ν_1 , ν_2 , ν_3 und ν_4 des isolierten, unverzerrten SiO_4 -Tetraeders (BERAN et al. 2004)

Tabelle 15 zeigt die Peak-Einteilung zu den Schwingungsarten/-klassen sowie die Peakpositionen des Pakistan-Olivins PKoA6 und des Forsterits Fo2. Zu erkennen ist, dass die Peaks von Fo2 bei gering höheren Wellenzahlen erscheinen als die Peaks von PKoA6. Auch der Literaturvergleich zeigt, dass mit zunehmendem Fo-Gehalt die Peaks bei höheren Wellenzahlen auftreten. Die Peakpositionen von PKoA6 (sowie aller anderen in dieser Arbeit analysierten Olivine; s. Anhang) sind annähernd gleich wie die der Peaks eines Fo_{90} -Olivins und verweisen somit auf einen ähnlichen Fo-Gehalt. Ebenso ähneln sich die Peakpositionen von Fo2 und synthetischem Fo_{100} . Der vermehrte Einbau von Mg^{2+} -Ionen in der Fayalit-Forsterit-Mischkristallreihe führt zu einer Bandenverschiebung in Richtung höherer Wellenzahlen, verursacht durch die unterschiedlichen Atommassen und Anziehungskräfte der substituierten Kationen, die zur Veränderung der SiO_4 -Schwingungsfrequenzen führen (DUKE & STEPHENS 1964; KUEBLER et al. 2006).

Tabelle 15: Raman-Peakpositionen (in cm^{-1}) der Olivin-Probe PKoA6 (Pakistan) und Forsterit-Probe Fo2 (Nordvietnam, Yên Bái) im Literaturvergleich (unterteilt in Wellenzahlbereiche 1 – 3). T = Translation; R = Rotation; ν_1, ν_3 = Valenzschwingungen; ν_2, ν_4 = Deformationsschwingungen; A_g = Symmetrische Schwingung; B_g = Antisymmetrische Schwingung. ¹CHOPELAS (1991); ²KOLESOV & GEIGER (2004)

Bereich	Olivin-Probe PKoA6 (Pakistan) Peakposition (cm^{-1})	Forsterit-Probe Fo2 (Vietnam) Peakposition (cm^{-1})	Fo ₈₈ ¹	Fo ₉₀ ²	Fo ₁₀₀ (synth.) ¹	Schwingungsart	Schwingungs- klasse
3	226	228	222	227	226	T(SiO ₄) ¹ ; T(SiO ₄) + T(M2) ²	A _g ²
	-	245	-	243	242	T(SiO ₄) + T(M2) ^{1; 2}	B _{2g} ²
	304	306	301	304	304	T(M2) ¹ , R(SiO ₄) + T(M2) ²	A _g ²
	316	-	314	316	318	R(SiO ₄) + T(M2) ²	B _{1g} + B _{3g} ²
	328	331	326	329	329	R(SiO ₄) ¹ , R(SiO ₄) + T(M2) ²	A _g ²
2	339	342	334	339	339	R(SiO ₄) + T(M2) ²	A _g ²
	373	-	368	373	374	T(M2) ¹ ; R(SiO ₄) + T(M2) ²	B _{3g} ^{1; 2}
	410	-	404	409	410	ν_2 ^{1; 2}	B _{3g} ^{1; 2}
	-	423	417	421	422	ν_2 ^{1; 2}	A _g ²
	433	440	433	434	434	$\nu_2(B_{1g}) + \nu_2(B_{2g})$ ²	B _{1g} + B _{2g} ²
	544	547	542	544	545	ν_4 ^{1; 2}	A _g ²
	591	588	582	588	586	$\nu_4(B_{1g}) + \nu_4(B_{2g})$ ²	B _{1g} + B _{2g} + B _{3g} ²
	-	611	606	608	608	ν_4 ^{1; 2}	A _g ²
1	824	826	822	824	824	$\nu_1 + \nu_3$ ^{1; 2}	A _g ²
	856	858	854	856	856	$\nu_1 + \nu_3$ ^{1; 2}	A _g ²
	882	884	880	882	881	ν_3 ^{1; 2}	B _{2g} ²
	919	921	917	920	920	ν_3 ^{1; 2}	B _{3g} ²
	964	967	961	966	965	ν_3 ¹	A _g ²

Forsterit-Gehaltsbestimmung

Einleitung: Für die Forsterit-Gehaltsbestimmung von Olivinen der Fayalit-Forsterit-Serie mittels Raman-Spektroskopie eignet sich die Formel gemäß KUEBLER et al. (2006). Mit dieser werden Fo-Gehalte mit einer Genauigkeit von ± 10 Fo-Einheiten berechnet. Genutzt werden die Peakpositionen der beiden Olivin-typischen Hauptpeaks HP1 und HP2, die innerhalb der Fayalit-Forsterit-Serie von 815 bis 825 cm^{-1} (HP1) und von 838 bis 857 cm^{-1} (HP2) wandern (KUEBLER et al. 2006). Ihre hohen Intensitäten entstehen durch eine komplexe Kombination aus unterschiedlichen Schwingungsarten (CHOPELAS 1991). Für die Erfassung der Hauptpeak-Positionen war es ausreichend die x-Koordinaten der Peakspitzen mittels der Software *MagicPlotPro* zu erfassen. Grund hierfür ist, dass die Peaks spitz sind und sich nicht überlagern, auch sind sie annähernd achsensymmetrisch mit vertikaler Symmetrieachse, wobei die Symmetrieachse den Peak an seiner Spitze schneidet. Für die Herleitung ihrer Formel bildeten KUEBLER et al. (2006) die Fo-Gehalte (ermittelt via EMS) von acht Olivinen, reichend von Fayalit bis Forsterit, gegen die zugehörigen Hauptpeak-Positionen (entnommen aus Raman-Spektren) ab. Die Abbildung ergab eine Kurve in Form einer nach rechts geöffneten Parabel, aus deren quadratischer Funktion sie die Formel für die Fo-Gehaltsberechnung herleiteten. Obwohl sich die Hauptpeaks gleichmäßig durch den steigenden Mg-Gehalt verschieben sollten, entdeckten die Autoren, dass sich in Richtung Forsterit der Abstand der beiden Peaks verändert. So empfehlen sie für Mg-reiche Olivine die ausschließliche Verwendung von HP2 in der Formel. Für Olivine, die chemisch im mittleren Bereich der Fayalit-Forsterit-Serie liegen, eignet sich die Verwendung beider Hauptpeaks, während für Fe-reiche Olivine lediglich HP1 genutzt

werden sollte. Als Grund vermuten die Autoren, dass Fe-reiche Olivine zusätzliche Schwingungsmodi enthalten, denn der erhöhte Einbau von Fe³⁺ kann zu Interferenzen führen und sich auf die v₃-Valenzschwingungen auswirken, die die Peakpositionen beeinflussen. So wurde für diese Arbeit die für Mg-reiche Olivine geeignete Formel von KUEBLER et al. (2006) verwendet (Gl. 11), denn die Hauptpeaks aller Proben bei hohen Wellenzahlen verwiesen auf Mg-reiche Olivine.

$$Fo_x = y + ax + bx^2 \quad \text{Gl. 11}$$

Mit:

Fo_x = Forsterit-Gehalt in x Prozent

y = Koeffizient Achsenabschnitt (-38.847,125692649)

a = Koeffizient für die Beschreibung der Kurve (86,908635300809)

b = Koeffizient für die Beschreibung der Kurve (-0,04838169365694)

x = Peakposition HP2 in cm⁻¹

Ergebnisse: In Tabelle 16 sind die Fo-Gehalte, berechnet aus der Raman- sowie EMS-Analyse, einander gegenübergestellt. Von den Pakistan-Olivinen wurden nur fünf der 17 Proben chemisch charakterisiert. Die Fo-Gehalte, berechnet mittels Raman-Spektrometrie, aller 17 Pakistan-Olivine befinden sich (einschließlich der HP1- und HP2-Positionen aller in dieser Arbeit untersuchten Olivine) tabellarisch im Anhang. HP1 reicht von 822,35 (Südafrika-Probe AFR2) bis 824,13 cm⁻¹ (Pakistan-Probe PKoA6) und HP2 von 854,60 (Südafrika-Probe AFR2) bis 856,56 cm⁻¹ (Pakistan-Probe PKS1). HP1 und HP2 der Forsterit-Probe Fo2 liegen bei 825,62 und 858,34 cm⁻¹. Die Fo-Gehalte reichen von Fo_{89,83} (Südafrika-Probe AFR2) bis Fo_{97,93} (Pakistan-Probe PKS1). Die Berechnung für Fo2 ergab einen Wert von größer 100 % (Fo_{104,94}). Im Mittel liegt der Fo-Gehalt aller Proben (Fo2 ausgenommen) bei 93,59 ± 1,90 %. Gleichermaßen wie im vorhergegangenen Kapitel 4.1.4 *Bestimmung des Forsterit-Gehalts anhand chemischer Analysedaten* festgestellt, kann anhand des Fo-Gehalts nicht direkt auf ein spezifisches Vorkommen geschlossen werden, d. h. die Fo-Gehalte gleichen sich innerhalb desselben Vorkommens, können sich aber zwischen den Vorkommen unterscheiden und als Indiz dienen.

Diskussion: Die Raman-spektrometrische Analyse ergab Fo-Gehalte von mind. Fo_{89,83}, sodass es sich um Olivine nahe des Forsterit-Endglieds handelt. Der Forsterit-Gehalt von über 100 % der Forsterit-Probe Fo2 zeigt, dass es sich um einen reinen Forsterit handelt. Der Grund, warum sich der Wert bei über 100 % befindet, liegt darin, dass die Hauptpeaks von Fo2 bei höheren Wellenzahlen erscheinen (HP1 = 825,6 cm⁻¹ und HP2 = 858,3 cm⁻¹) als die Hauptpeaks der synthetischen Fo₁₀₀-Probe, die von KUEBLER et al. (2006) für die Herleitung ihrer Formel verwendet wurde (HP1 = 824,8; HP2 = 856,7 cm⁻¹). Zu beachten gilt, dass geringe Abweichungen der Peakpositionen infolge statistischer Messschwankungen und ungenauer Bandenseparation möglich sind, denn im Verlauf der Messungen wurde festgestellt, dass sich bereits bei einer Verschiebung von HP2 um ± 0,2 cm⁻¹ der Fo-Gehalt um ± 1 % verändert. Dementsprechend würden erhöhtes Rauschen oder geringe Intensitäten in den Spektren zu einer Fehlervergrößerung der Ergebnisse führen. KUEBLER et al. (2006) geben für ihre Messungen eine gerätetechnische Genauigkeit des Raman-Shifts von ± 0,5 cm⁻¹ mit einer Präzision von ± 0,1 cm⁻¹ an. Da der Unterschied zwischen den HP2-Positionen des synthetischen und natürlichen Forsterits bei 1,6 cm⁻¹ liegt, muss

ein anderer Grund für die Abweichung vorliegen. Eine Erklärung könnte sein, dass natürliche Olivine aufgrund Substitution verschiedener Spurenelemente in variierenden Mengen abweichende Bandenpositionen aufweisen. Denn wie bereits erwähnt, wirkt sich die chemische Zusammensetzung direkt auf die Bandenpositionen aus, da die Schwingungen der SiO_4 -Tetraeder von den unterschiedlichen substituierten Kationen in der Olivin-Struktur beeinflusst werden (DUKE & STEPHENS 1964; KUEBLER et al. 2006).

Abgleich der Fo-Gehalte, ermittelt aus den Raman-Spektren und EMS-Ergebnissen (vgl. Kap. 4.1.4)

Ergebnisse: Der Vergleich der Ergebnisse aus der EMS- und Raman-Analyse (s. Tabelle 16) ergab, dass im Durchschnitt die Werte der Raman-Analyse um 1,5 % Fo höher liegen, mit max. 5,3 % Fo (Forsterit-Probe Fo2). Damit liegen die Abweichungen im Rahmen des von KUEBLER et al. (2006) angegebenen Fehlers von max. $\pm 10\%$ Fo. Ihre Fehlerberechnung beruht auf dem Abgleich mit den Fo-Gehalten, die sie mithilfe der EMS ermittelten. Die Autoren führen die Unterschiede auf chemische Inhomogenitäten der Proben zurück. Hinzukommend verweisen sie auf geräteinterne Schwankungen, bedingt durch den Nd: YAG-Laser, die typischerweise mittels eines Si-Einkristall-Standards zu kompensieren versucht werden. Weiterhin könnte das unterschiedliche Volumen der Anregungsbirne, aus der bei der EMS-Messung die Röntgenstrahlung emittiert, und dem Wechselwirkungsbereich, aus dem die Raman-Photonen durch Wechselwirkung mit dem Laser bei der Raman-Analyse austreten, zu den Unterschieden führen. Ebenfalls Ursache könnten die unterschiedlichen Eindringtiefen in die Proben beim Laser (Raman-Spektrometer) und beim Elektronenstrahl (EMS) sein.

An dieser Stelle wird aufgeführt, dass die Autoren für die Herleitung ihrer Formel lediglich acht Proben der Fayalit-Forsterit-Serie herangezogen. Da die Formel die quadratische Funktion der Trendlinie zwischen diesen acht Proben darstellt, ist für eine höhere Genauigkeit die Verwendung einer größeren Probenanzahl sinnvoll. In Anbetracht der im Zuge dieser Arbeit ermittelten EMS-Daten, wurde daher eine Verbesserung der Formel von KUEBLER et al. (2006) vorgenommen. Dies erfolgte unter Anpassung der Kurve, aus deren Funktion die Autoren die Formel für die Fo-Gehaltsberechnung herleiteten. Hierfür wurden die von KUEBLER et al. (2006) ermittelten Daten (Hauptpeak-Positionen und Fo-Gehalte), unter Ausnahme der synthetischen Forsterit-Probe, herangezogen und mit den Daten des natürlichen Forsterits (Fo2) sowie weiterer natürlicher Olivine verschiedener Vorkommen (EG1, DE5, AF3, NO2, PKoA3 und PK1) erweitert. Anhand der von KUEBLER et al. (2006) mittels EMS gemessenen Mg-/Fe-Gehalte wurden die Fo-Gehalte ermittelt (s. Gl. 10; Kap. 4.1.4) und den zugehörigen Positionen des Raman-Hauptpeaks HP2 in einer Graphik gegenübergestellt (s. Abbildung 4.14). Im Anschluss wurde eine Trendlinie und deren quadratische Funktion (Gl. 12) erzeugt. Das Bestimmtheitsmaß liegt bei $R^2 = 0,986$ und ist damit gering besser als das von KUEBLER et al. (2006) ($R^2 = 0,981$). In Tabelle 16 sind die nach Gl. 12 berechneten Fo-Gehalte eingefügt. Ergebnis ist, dass die Fo-Gehalte gemäß Gl. 12 eine größere Annäherung an die EMS-Ergebnisse zeigen. Auch die Forsterit-Probe Fo2 zeigt mit dem nach Gl. 12 ermittelten Wert ($\text{Fo}_{102,08}$) eine höhere Übereinstimmung als mit der Formel von KUEBLER et al. (2006) ($\text{Fo}_{104,94}$).

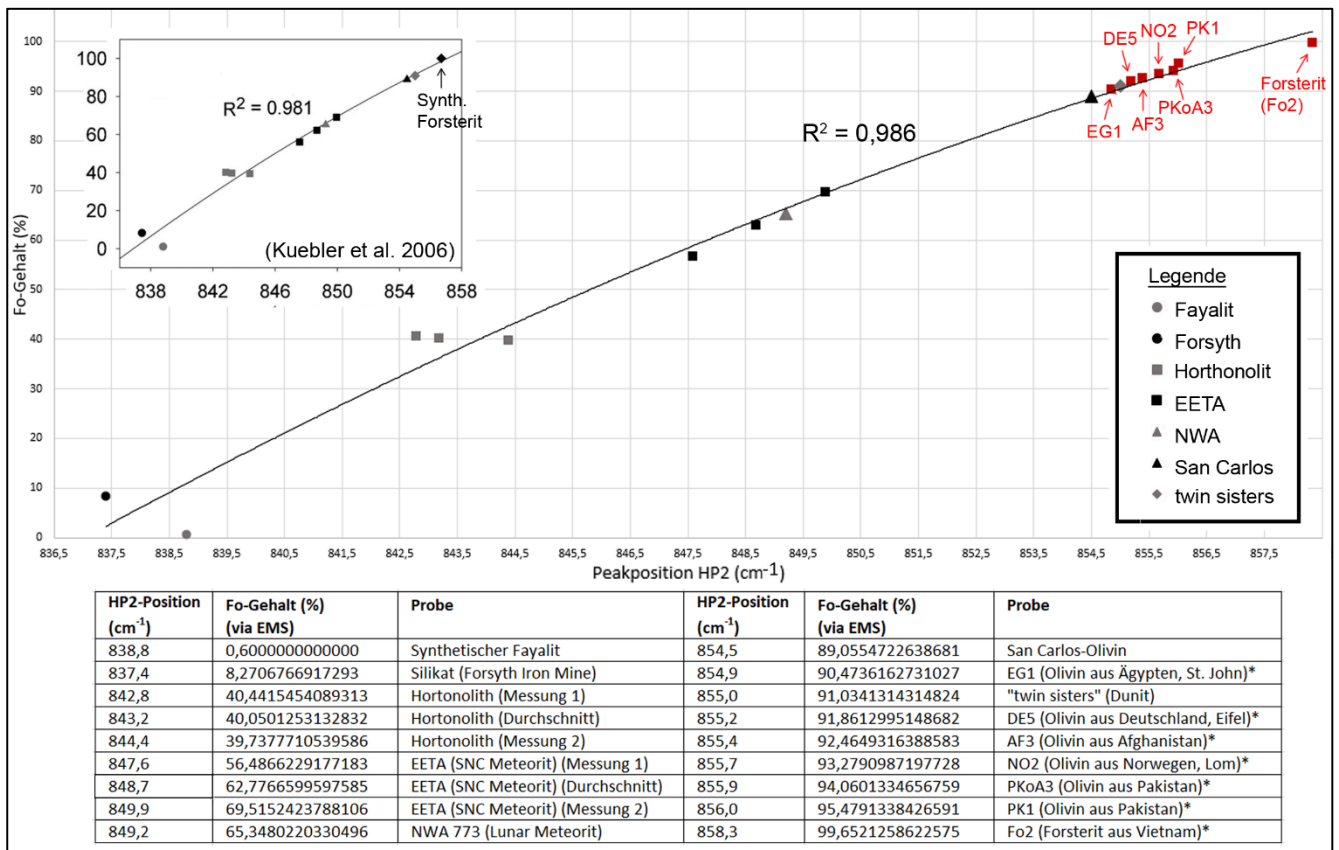


Abbildung 4.14: Auftragung verschiedener Fo-Gehalte (ermittelt via EMS) gegen die zugehörigen Positionen des Hauptpeaks HP2, ermittelt aus den Raman-Analysen. Die schwarzen und grauen Datenpunkte stammen von KUEBLER et al. (2006). Die roten Datenpunkte stammen von Proben dieser Arbeit und sind mit „*“ in der Datentabelle gekennzeichnet. Die Fo-Gehalte wurden gemäß $(100 \cdot \text{Mg}) / (\text{Mg} + \text{Fe})$ berechnet. Zum Vergleich befindet sich die ursprüngliche Kurve von KUEBLER et al. (2006) oben links in der Abbildung. Die Legende bezieht sich auf beide Graphen.

$$\text{Fo}_x = y + ax + bx^2$$

Gl. 12

Mit:

Fo_x = Forsterit-Gehalt mit x Prozent

x = Peakposition HP2 (cm⁻¹) im Raman-Spektrum

y = Koeffizient Achsenabschnitt (-56.362,4202398205)

a = Koeffizient für die Beschreibung der Kurve (128,327402652869)

b = Koeffizient für die Beschreibung der Kurve (-0,0728662630190193)

Fazit: Insgesamt eignet sich die von KUEBLER et al. (2006) entwickelte Formel für die Bestimmung der Fo-Gehalte von Olivinen der Fayalit-Forsterit-Serie. Eine höhere Übereinstimmung erzielt die in diesem Kapitel präzierte Formel (Gl. 12). Grund hierfür ist, dass die Formel um die im Zuge dieser Arbeit ermittelten Analysedaten von sieben natürlichen Olivin-Proben mit Fo_{89,06} bis Fo_{95,48} sowie einer natürlichen Forsterit-Probe (Fo_{99,65}) erweitert wurde und sich damit auf eine Trendlinie von 19 anstelle von zwölf Messdaten bezieht. Aufgrund der größeren Annäherung liegt bei der Anwendung der präzierten Formel der Fehler bei \emptyset 0,9 % Fo, während dieser bei der Formel von KUEBLER et al. (2006) bei \emptyset 1,5 % Fo liegt. Für eine Erhöhung der Präzision der Formel sollte diese in einer fortführenden Studie um weitere Olivine der Fayalit-Forsterit-Serie erweitert werden.

Tabelle 16: Fo-Gehalte in % ermittelt via EMS (Fo_x^{EMS}), ermittelt via Raman-Analyse mit der Formel von KUEBLER et al. (2006) (Fo_x^2) und ermittelt via Raman-Analyse mit der verbesserten Formel von KUEBLER et al. (2006) (Fo_x^2)

Herkunft	Probe	Fo_x^{EMS}	Fo_x^1	Fo_x^2	Herkunft	Probe	Fo_x^{EMS}	Fo_x^1	Fo_x^2
Pakistan	PK1	95,48	95,80	94,22	USA, San Carlos	USSC1	95,31	94,71	93,27
	PKoA3	94,06	95,42	93,90	Norwegen, Sunnmøre	NOoA1	93,16	95,41	93,89
	PKoA4	93,70	97,36	95,59		Norwegen, Lom	NO1	93,20	95,41
	PKoA10	93,67	93,87	92,53	NO2		93,28	94,34	92,94
	PKoA13	93,82	94,62	93,19	NO4		93,24	94,91	93,44
Afghanistan	AF1	90,89	94,06	92,69	Norwegen, Lom	NO6	93,19	95,73	94,17
	AF2	91,71	94,16	92,79		Deutschland, Eifel	DE2	91,84	93,92
	AF3	92,46	93,21	91,94	DE4		91,94	92,70	91,49
	AF4	91,57	92,53	91,34	DE5		91,86	92,37	91,20
	AF5	90,57	94,49	93,07	Ägypten, St. John	EG1	90,47	90,90	89,88
Myanmar	MMR1	92,36	93,03	91,78		EG2	90,50	90,16	89,22
	MMR2	91,73	93,92	92,57		EG3	90,67	92,20	91,05
	MMR3	95,36	96,06	94,46		EG6	90,60	93,08	91,82
	MMR4	95,32	94,69	93,25		EG7	90,30	91,74	90,64
	MMR5	95,36	95,32	93,81	Äthiopien	ET1	91,49	92,17	91,02
China, Jilin, Baishan	CNB1	90,51	92,35	91,18		ET2	91,07	93,40	92,11
	CNB2	90,55	90,78	89,78		ET3	91,47	91,99	90,86
	CNB4	90,41	93,05	91,80		ET4	91,08	91,45	90,38
	CNB5	91,63	93,97	92,62		ET5	91,16	93,00	91,76
	CNB6	91,81	95,86	94,28	Südafrika	AFR2	89,58	89,83	88,93
China, Jilin, Jiaohe	CNJ1	91,37	94,06	92,69		AFR4	91,47	90,62	89,63
	CNJ2	91,20	92,64	91,44	AFR5	90,88	91,38	90,32	
China, Hebei, Zhangjiakou	CNZ1	91,75	91,87	90,75	Madagaskar	MG1	91,30	92,01	90,88
	CNZ2	90,55	91,38	90,31		MG2	90,94	91,16	90,12
	CNZ3	90,80	92,16	91,01		MG3	91,66	92,30	91,14
	CNZ4	91,04	94,22	92,84		MG4	91,72	92,42	91,25
Vietnam, Zentr. Hochland	VN1	90,86	93,61	92,29		MG5	91,28	93,33	92,05
	VN3	91,37	91,70	90,60	Forsterit (Nord- Vietnam, Yên Bái)	Fo2	99,65	104,94	102,08
USA San Carlos	USoA1	91,17	93,04	91,79					
	USoA2	91,48	92,05	90,91					
	USoA3	91,61	93,61	92,29					
	USoA4	91,64	93,27	92,00					
	USoA6	91,23	93,69	92,37					
	US2	91,14	90,39	89,43					

Überprüfung der Validität der Raman-Messungen

Um zu testen, ob eine Abweichung der Peakpositionen bei unterschiedlicher Probenorientierung im Gerät auftritt, wurden beispielhaft drei Raman-Spektren der unorientierten Ägypten-Probe EG7 mit unpolarisiertem Licht aufgenommen (s. Abbildung 4.15). Dabei wurde die Probe je Messung willkürlich auf dem Proben Tisch des Geräts platziert. Denn auch ohne Polarisator ist die Strahlung im Raman-Spektrometer stark teilpolarisiert und könnte richtungsabhängige Effekte bewirken. Die Spektren geben wieder, dass dieselben Banden mit unterschiedlichen Intensitäten in Abhängigkeit von der Probenlage, durchwegs an denselben Positionen auftreten. Die Messungen sind daher valide und machen die Forsterit-Gehaltsberechnung mittels Raman-Spektroskopie möglich.

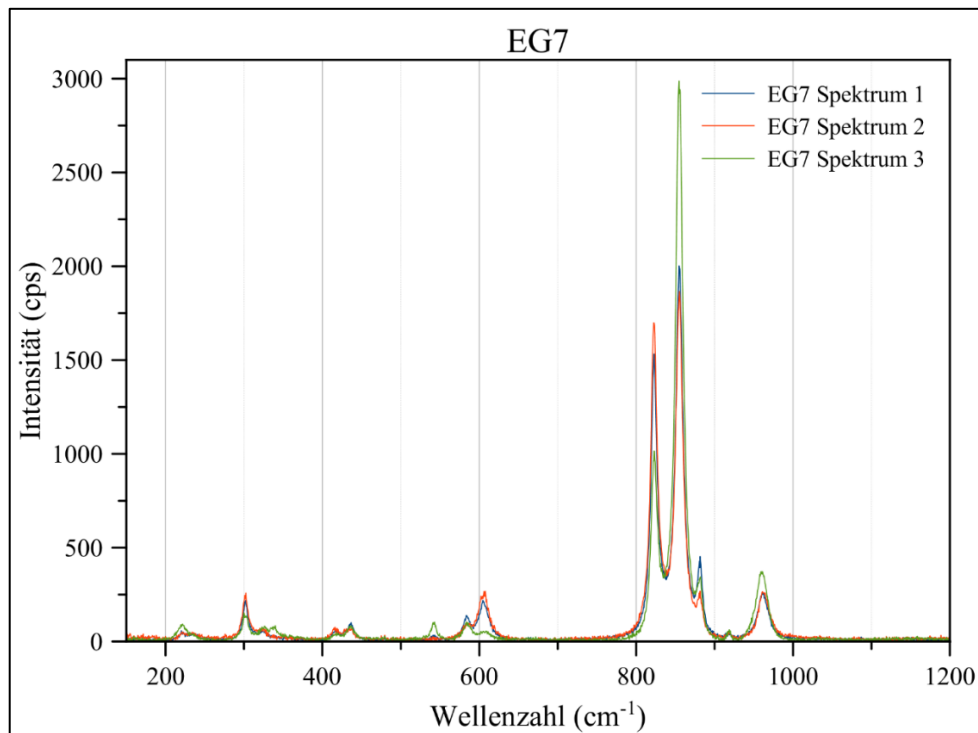


Abbildung 4.15: Raman-Spektren der unorientierten Ägypten-Probe EG7, aufgenommen mit unterschiedlichen Probenorientierungen

4.2 FTIR-spektrometrische Untersuchungen der strukturellen OH-Gruppen

4.2.1 Bewertung der Probenpräparation für orientierungsabhängige Untersuchungen

Mit dieser Studie wird eine Methode zur Herstellung orientierter Proben-Würfel vorgestellt (s. Kap. 3.3 *Probenpräparation*). Ebenso wie in vergleichbaren Arbeiten, wurden auch für diese Arbeit die kristallografischen Richtungen von Kristallen mit idiomorpher Gestalt (Pakistan-Olivine) anhand ihrer Kristallmorphologie optisch bestimmt und anhand dieser Proben-Würfel gefertigt (KOVÁCS et al. 2008 (Pakistan); FERRISS et al. 2018 (Kilauea Iki, Hawaii, USA); TOLLAN et al. 2018 (San Carlos, USA); FREUND & OBERHEUSER 1986 (St. John, Ägypten)). Für die Orientierung xenomorpher Kristalle ist es jedoch notwendig, für diese Kristallstrukturanalysen durchzuführen (s. z. B. KOVÁCS et al. 2008 (San Carlos, USA); FERRISS et al. 2018 (San Carlos, USA)). Eine solche Kristallstrukturbestimmung war bei wenigen xenomorphen Proben nicht möglich. Diese waren nicht-orientierbar, da die Beugungsbilder keine Einkristalle wiedergaben. Es handelte sich um einen Olivin aus China, Zhangjiakou (CNZ5), einen aus den USA, Arizona (US3), einen aus Norwegen, Lom (NO5), zwei aus Südafrika (AFR1/AFR3), zwei aus Vietnam (VN2/VN4) sowie zwei aus Deutschland, Eifel (DE1/DE3). FTIR-spektroskopische Untersuchungen waren in diesen Fällen nicht möglich. Aus den Kristallstrukturanalysen gingen Probenplättchen hervor, deren planparallele Flächen parallel zu einer der drei Hauptkristallebenen, (001), (010) oder (001), liegen. Um die kristallografischen Richtungen auszumachen, die diese Ebene aufspannen, wurden polarisierte NIR-Spektren aufgezeichnet und im Folgenden orientierte Proben-Würfel gefertigt. In der Literatur ist die Methode, mittels UV-Vis-NIR-Spektroskopie orientierte Kristall-Würfel zu produzieren, nicht beschrieben und

fand folglich bisher keine Anwendung. Mit dieser Arbeit wird erstmals aufgezeigt, dass sich dieser Präparationsprozess eignet, um orientierte Einkristall-Würfel zu produzieren. Diese Methode ist folglich valide. So können in Zukunft mehr würfelförmige Proben aus xenomorphen Olivinen gefertigt werden, die der Erweiterung orientierter Untersuchungen von Olivinen dienen.

4.2.2 Analysen der OH-Spektren aller Proben

Diese Arbeit dient der Untersuchung der Mechanismen des Wasserstoffeinbaus in das Kristallgitter natürlicher Olivine verschiedener Vorkommen mittels polarisierter FTIR-Spektrometrie. Aufgrund dessen wird der OH-Absorptionsbereich im MIR-Spektrum von 3.100 bis 3.750 cm^{-1} interpretiert (s. z. B. BELL et al. 2003). Durch die Kristallsymmetrie von Olivin müssen drei polarisierte FTIR-Spektren für jede Richtung aufgezeichnet werden: Eines bei einer Ausrichtung des elektrischen Feldvektors E der polarisierten Strahlung parallel zur kristallographischen a -, eines zur b - und eines zur c -Achse ($E//a$, $E//b$ und $E//c$). Für eine direkte Korrelation der Spektren untereinander, ist auf der Ordinate A/d in cm^{-1} (Quotienten aus Absorbanz und Probendicke) angegeben. Für die Charakterisierung der verschiedenen Vorkommen wurden für alle OH-Spektren, nach Basislinien-Korrektur, Peak-Fitting-Prozeduren durchgeführt, die sich im Anhang befinden. Da die OH-Peaks in Olivin typischerweise oft sehr zahlreich sind und sich überlappen (s. z. B. MILLER et al. 1987; LIBOWITZKY & BERAN 1995; MATSYUK & LANGER 2004), dienten Literaturdaten als Richtwerte für die Ermittlung der genauen Peakpositionen. Da in der Literatur i. d. R. nur die Absorptionsstellen wiedergegeben sind, mussten Amplituden und Halbwertsbreiten durch das Peak-Fitten ermittelt werden. Die ermittelten Peakparameter je Spektrum sind tabellarisch im Anhang zusammengefasst. Die R^2 -Werte entsprechen dem Maß für die Güte der Anpassung der Gaußkurven an das Ursprungsspektrum und befinden sich in den dazugehörigen Spektren im Anhang. Die detektierten OH-Peaks wurden innerhalb eines Vorkommens als auch zwischen verschiedenen Vorkommen verglichen und in Hinblick auf die geologischen Bildungsbedingungen interpretiert. Hinzukommend wurden für jede Probe Hauptpeaks (Peaks, die durch ihre herausragenden Höhen zum charakteristischen Aussehen des Spektrums führen) ermittelt und die Verhältnisse ihrer Amplituden berechnet. Diese befinden sich ebenfalls im Anhang.

Sind die OH-Gruppen strukturell in einer Probe orientiert, kann die Menge der einfallenden Strahlung, die absorbiert wird, stark von der relativen Orientierung des OH-Dipols und der Polarisationsrichtung abhängen: Liegt die OH-Bindung parallel zur Kristallachse, die ebenfalls parallel zur Schwingungsrichtung des E -Vektors liegt, ist die Absorbanz (die Intensität des OH-Peaks) am höchsten. Verschiebt sich der Winkel zwischen der OH-Bindung und der Polarisationsrichtung von 0° bis 90° , sinkt die Absorbanz (des OH-Peaks) kontinuierlich bis Null. Liegt die OH-Bindung senkrecht zum E -Vektor der Polarisation findet keine Absorbanz statt (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; LIBOWITZKY & BERAN 1995). Für die graphische Darstellung der Positionen der OH-Dipole im Kristallgitter dienen Polardiagramme, die das polarisationsabhängige Absorptionsverhalten der OH-Peaks

(genauer: ihrer Amplituden) wiedergeben. Diese wurden je Vorkommen erstellt (s. Kap. 3.5.1.4 *Erstellung von Polarisationsdiagrammen mittels orientiert aufgenommener IR-Spektren*). Hierfür war eine hohe Zahl verschieden orientiert aufgezeichneter Spektren notwendig, die sich alle im Anhang befinden. Interferenzen erschwerten das Peak-Fitten, weshalb in wenigen Fällen bei der Erstellung der Polardiagramme interpoliert werden musste.

4.2.2.1 Olivine aus Pakistan (PK)

Übersicht FTIR-Spektrum am Beispiel des Pakistan-Olivins PKoA5

Ergebnisse: Idiomorphe Olivine aus Pakistan sind aufgrund ihres großen Anteils in der Wirtschaft (durch ihre hohe Edelsteinqualität, ihrem reichen Vorkommen sowie ihrer cm-großen Größe) auf der ganzen Welt berühmt (s. z. B. JAN & KHAN 1996; BOUILHOL et al. 2012). Aufgrund dessen wurden alle 17 Kristalle analysiert. Alle FTIR-Spektren der Pakistan-Olivine (s. Anhang) zeigen folgende Übereinstimmungen (als darstellendes Beispiel dient Probe PKoA5 in Abbildung 4.16): Ein stark absorbierender Abschnitt erscheint bis ca. 1.800 cm^{-1} , mit Schulter bei ca. 3.000 cm^{-1} und Absorptionskante bei ca. 2.200 cm^{-1} . Die Intensitäten nehmen im Bereich der Absorptionskante, abhängig von der Schwingungsrichtung des E-Vektors des polarisierten Lichts, von $E||c > E||a > E||b$ ab. Im Bereich $< 2.000\text{ cm}^{-1}$ sind die Absorptionen zunächst im $E||a$ -, dann beim $E||c$ - und zum Schluss beim $E||b$ -Spektrum am höchsten. Im OH-Absorptionsbereich ($3.100 - 3.750\text{ cm}^{-1}$ (s. z. B. BELL et al. 2003)) erscheinen zwischen $3.400 - 3.750\text{ cm}^{-1}$ gut aufgelöste, erhöhte Absorptionen in Form von drei Profillinien, die sich anhand ihres Aussehens unterscheiden und deren Intensitäten von $E||b > E||a \gg E||c$ abnehmen.

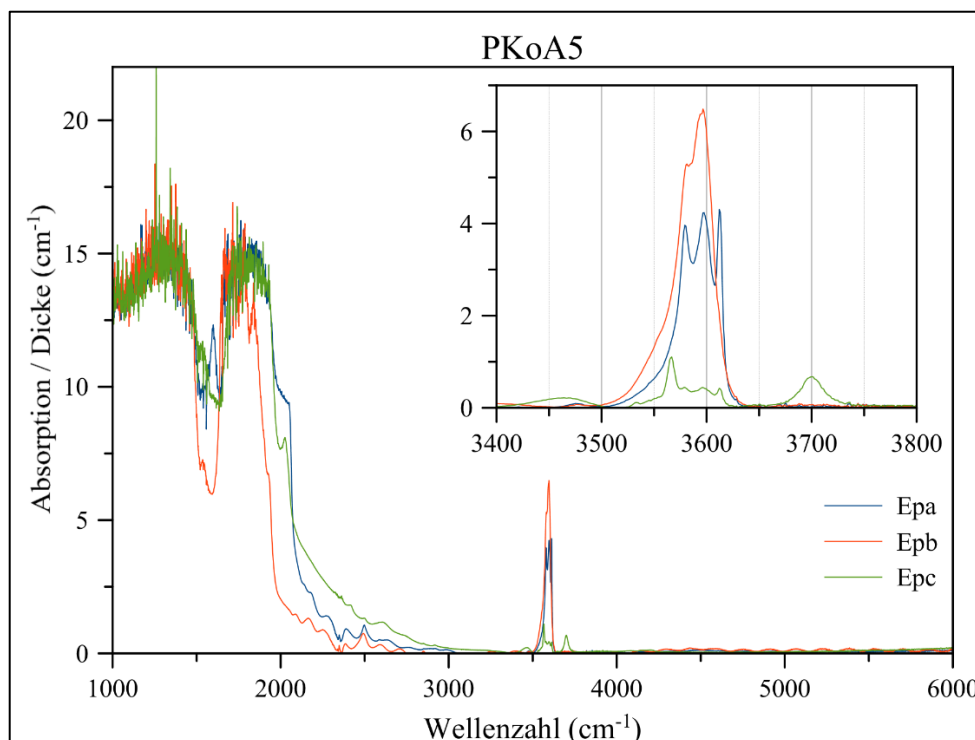


Abbildung 4.16: Orientiert aufgezeichnete FTIR-Spektren von $1.000 - 6.000\text{ cm}^{-1}$ des Olivins aus Pakistan PKoA5 in Übersicht inkl. OH-Bereich von $3.400 - 3.800\text{ cm}^{-1}$ in höherer Auflösung, gemessen mit $E||a$, $E||b$ und $E||c$ (Epa, Epb, Epc)

Interpretation und Diskussion: Die hohe Absorbanz bis ca. 1.800 cm^{-1} wird in der Gemmologie als *cut off*-Bereich bezeichnet. In diesem Wellenlängenbereich ist die Absorbanz der Probe so hoch, dass nicht mehr genug Licht transmittiert wird und der Detektor nicht genügend Signale erfassen kann, sodass die Spektren nicht gut aufgelöst dargestellt werden (WEHMEISTER & HÄGER 2006). Da Probendicken und Chemismus aller Olivine dieser Arbeit annähernd identisch sind, zeigt der *cut off*-Bereich in allen FTIR-Spektren dasselbe Aussehen und wurde deshalb bei allen bis 1.800 cm^{-1} abgeschnitten. Die hohen Absorptionen entstehen durch die intensitätsreichen sowie polarisationsabhängigen SiO_4 -Obertonschwingungen (s. z. B. LEMAIRE et al. 2004; MOSENFELDER et al. 2006a; MATVEEV & STACHEL 2007). Bereits LEMAIRE et al. (2004) und MATVEEV & STACHEL (2007) beobachteten die Polarisationsabhängigkeit der SiO_4 -Spektren von Olivin. Ebenso wie LEMAIRE et al. (2004) angeben, steigen die Absorbanzen in Richtung kürzerer Wellenzahlen zuerst im E||a-, dann im E||c- und zum Schluss im E||b-Spektrum. Der *cut off*-Bereich überlagert (wenn vorhanden) OH-Banden, resultierend aus Deformationsschwingungen gittergebundener OH-Dipole, die zwischen $400 - 1.300\text{ cm}^{-1}$ liegen (BERAN 2001). Die intensiven Streckschwingungen der OH-Dipole erscheinen jedoch als scharfe Banden im Bereich von 3.100 bis 3.750 cm^{-1} (s. z. B. BELL et al. 2003). So können die Absorptionen zwischen $3.400 - 3.750\text{ cm}^{-1}$ eindeutig als OH-Banden identifiziert werden. Molekulares Wasser wäre an breiten Banden bei 3.420 sowie 5.240 cm^{-1} (MILLER et al. 1987) zu erkennen, die damit gut von OH-Banden unterschieden werden können und in den Spektren der Proben aus Pakistan nicht erscheinen.

Untersuchung des OH-Absorptionsbereichs

Ergebnisse: Die OH-Spektren der Olivine aus Pakistan sind nahezu identisch, sodass die Ergebnisse der Spektren-Analyse von Probe PKoA5 auf alle Pakistan-Olivine übertragen werden können. Das Peak-Fitten ist beispielhaft anhand Probe PKoA5 in Abbildung 4.17 dargelegt: Die Absorptionsmaxima jedes Spektrums konnten einfach mit Gaußkurven (grün) abgebildet werden. Diese stellen vier Hauptpeaks (rot) bei $3.566 / 3.579,4 / 3.596,4 / 3.612,6\text{ cm}^{-1}$ dar, wobei das charakteristische Aussehen des E||a-Spektrums von den Hauptpeaks bei $3.579,4 / 3.596,4 / 3.612,6\text{ cm}^{-1}$, das des E||b-Spektrums von den Hauptpeaks bei $3.579,4 / 3.596,4\text{ cm}^{-1}$ und das des E||c-Spektrums vom $3.566,0\text{ cm}^{-1}$ -Hauptpeak geformt wird. Die anderen Peaks konnten ausschließlich durch das Peak-Fitten ausgemacht werden, indem die Gaußkurven (unter Abgleich mit Literaturdaten) derart in das Spektrum gelegt wurden, dass sich das Summenprofil (rot gestrichelt) an das Ursprungsspektrum (blau) anpasst. Die R^2 -Werte der Spektren von 0,968 bis 0,999 geben die Validität der Peak-Fitting-Prozeduren wieder. Insgesamt wurden 34 Peaks, reichend von $3.412 - 3.720\text{ cm}^{-1}$, detektiert (s. Tabelle 17 und Tabelle 18). Die orientiert aufgezeichneten Spektren der Pakistan-Olivine geben wieder, dass ein Peak immer an derselben Position mit der gleichen Halbwertsbreite auftritt, jedoch in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung variierende Amplituden zeigt. Dieses polarisationsabhängige Absorptionsverhalten wird in dieser Arbeit vereinfacht als „Peak-Pleochroismus“ bezeichnet. Dieser Ausdruck ist in der Literatur seit vielen Jahren

gebräuchlich (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; LIBOWITZKY & BERAN 1995; LEMAIRE et al. 2004; MATSYUK & LANGER 2004; GOSE et al. 2010). Dieser steht nicht mit dem *sichtbaren Pleochroismus* (Olivin ist doppelbrechend zweiachsig positiv) in Verbindung, sondern beschreibt die Anisotropie der OH-Banden je Polarisationsrichtung (s. z. B. Burns 1970). Dieser Peak-Pleochroismus ist reproduzierbar, für jeden Peak innerhalb eines Vorkommens gleich und verweist auf den strukturellen Einbau im Gitter (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; FREUND & OBERHEUSER 1986; MILLER et al. 1987). In Tabelle 17 ist der Peak-Pleochroismus je OH-Peak zusammengefasst. Erkennbar ist, dass alle Peaks anisotrop sind und der Großteil von $E||b > E||a \gg E||c$ sinkt. Den stärksten Pleochroismus weist der $3.612,6 \text{ cm}^{-1}$ -Peak auf, der als einziger von $E||a > E||b > E||c$ sinkt.

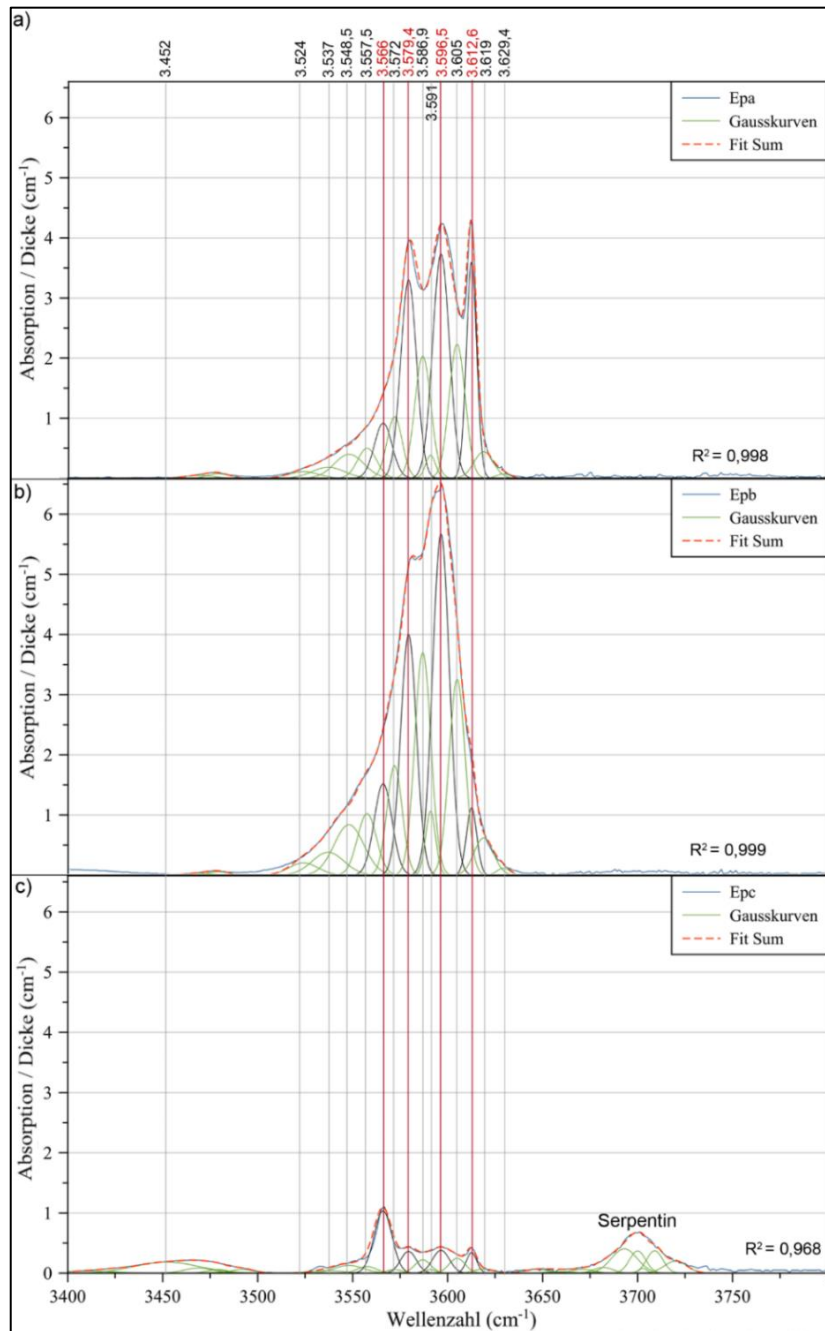


Abbildung 4.17: Peak-Fitting am Beispiel des Pakistan-Olivins PKoA5. E-Vektor schwingt parallel zur a) a-Achse (Epa), b) b-Achse (Epb) und c) c-Achse (Epc). Ursprungsspektren (nach Basislinienkorrekturen) in blau. Die Summe der Gaußkurven (grün) bilden die Summenprofile (rot gestrichelt). Oben befinden sich die Peak-Positionen (Hauptpeaks in rot).

Tabelle 17: Zusammenfassung der OH-Peakparameter der Pakistan-Olivine im Literaturvergleich mit weiteren Pakistan-Proben (die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet). ¹Gose et al. (2008); ²Gose et al. (2010); ³Kovács et al. (2008)

Nr.	Peak-position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	Literaturvergleich (cm ⁻¹)	Peak-Pleochroismus	Nr.	Peak-position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	Literaturvergleich (cm ⁻¹)	Peak-Pleochroismus	Literaturvergleich
1	3412,0	30,0		c	12	3548,5	18,4	3548 ²	b > a >> c	b > a > c ²
2	3424,0	14,0		c	13	3557,5	11,8		b > a >> c	
3	3452,0	40,0		c	14	3566,0	11,0	3566 ² ; 3567 ³	b > a > c	b > a > c ^{2,3}
4	3469,0	18,0		c > a > b	15	3572,0	9,4		b > a >> c	
5	3479,0	13,2		c > a > b	16	3579,4	9,8	3580 ² ; 3581 ^{1,3}	b > a >> c	b > a ² ; b > a > c ³
6	3483,0	16,0	3480 ²	c	17	3586,9	10,0		b > a >> c	
7	3492,0	14,0		c	18	3591,0	6,2		b > a >> c	
8	3500,0	18,0		c	19	3596,5	10,4	3594 ³ ; 3595 ¹ ; 3597 ²	b > a >> c	b > a ² ; b > a > c ³
9	3508,0	12,0		c	20	3605,0	10,0		b > a >> c	
10	3524,0	18,0		b > a	21	3612,6	6,4	3611 ³ ; 3612 ¹ ; 3613 ²	a > b > c	a > b ² ; a > b > c ³
11	3537,0	20,0		b > a >> c	22	3619,0	12,0		b > a	
					23	3629,4	8,0		b > a	

Tabelle 18: Zusammenfassung der Peakparameter nicht-intrinsischer separater wasserhaltiger Einschlüsse (NSI) verschiedener Olivin-Vorkommen. ¹MILLER et al. (1987) (Norwegen); ²MATSYUK & LANGER (2004) (Sibirien); ³KOCH-MÜLLER et al. (2006) (NE-Russland); ⁴KITAMURA et al. (1987) (Buell Park, USA); ⁵GOSE et al. (2010) (Pakistan); ⁶KHISINA et al. (2001) (Udachnaya, Sibirien); ⁷KHISINA et al. (2001) (Obnazennaya, Sibirien)

Nr.	Peakposition (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	Literaturvergleich Peakposition (cm ⁻¹)	Absorptionsrichtung	Wasserhaltige Einschlüsse
24	3647,0	15,4	3645 ¹ ; 3648-3651 ²	c	Serpentin ^{1,2}
25	3656,0	11,6	3657 ^{1,2}	c	Serpentin ^{1,2}
26	3661,0	13,0	3660 ^{6,7} ; 3661-3662 ² ; 3662 ¹	c	10-Å Phase ^{6,7} ; Talk ^{1,2}
27	3671,0	14,0	3672 ³	c	Talk ³
28	3676,0	11,4	3675 ⁴ ; 3676 ⁶ ; 3677 ^{2,3,7} ; 3678 ¹	c	Serpentin ⁴ ; Talk ^{1,2,3,6,7}
29	3682,0	12,0	3683 ⁶ ; 3685 ¹	c	Serpentin ^{1,6}
30	3693,0	16,0	3688 ⁷ ; 3688 – 3692 ² ; 3690 ³	c	Serpentin ^{2,3,7}
31	3700,0	10,0	3700 ^{1,5}	c	Serpentin ^{1,5}
32	3702,8	5,2	3702 ¹ ; 3703 ³ ; 3704 ^{2,7}	c	Serpentin ^{1,2,3,7}
33	3709,0	10,0	3709 ¹ ; 3709 – 3711 ²	c	Serpentin ¹ ; Amphibol ²
34	3720,0	14,0	3717 ⁶	c	Serpentin ⁶

Interpretation und Diskussion: Wie bereits in Kap. 2.4 (*IR-spektroskopische Untersuchung von strukturell gebundenem OH im realen Olivin-Kristall*) dargelegt, entsteht ein OH-Peak im MIR-Spektrum aufgrund der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung, wodurch der OH-Dipol in Schwingung gerät. Dabei erscheinen nur solche Schwingungen im Spektrum in Form von Peaks, die Änderungen des Dipolmoments induzieren (IR-aktiv). Unterschiedliche Schwingungsformen führen zu Peaks an unterschiedlichen Positionen. Es gilt: Je größer die Wellenzahl, an der ein OH-Peak erscheint, desto stärker das Dipolmoment. Die Stärke des Dipolmoments hängt von den unterschiedlichen Defektgeometrien, die mitunter die OH-Bindungslängen bestimmen, ab. Die Intensität eines Peaks wird in erster Linie von der OH-Konzentration und vom molaren (dekadischen) Absorptionskoeffizienten bestimmt (s. z. B. LIBOWITZKY & ROSSMAN 1997; LIBOWITZKY & BERAN 2006). Die Halbwertsbreiten beziehen sich auf die kontinuierlichen thermischen Schwingungen der Atome innerhalb der Struktur um ihre durchschnittlichen Hauptpositionen (Burns 1970). Es ist hinreichend bekannt, dass die OH-Peaks in den Spektren von Olivinen stark polarisationsabhängig sind (s. z. B. MILLER et al. 1987; BERAN et al.

1993; LIBOWITZKY & BERAN 2004). Dies bedeutet, dass die Menge der absorbierten Strahlung von der Orientierung des OH-Dipols im Gitter abhängt und der Peak abhängig von der Schwingungsrichtung des E-Vektors unterschiedliche Amplituden aufzeigt.

23 Peaks liegen im OH-Absorptionsbereich zwischen $3.412,0 - 3.629,4 \text{ cm}^{-1}$ und sind daher auf strukturell gebundene OH-Gruppen zurückzuführen (s. Tabelle 17). Die Peaks im E||c-Spektrum zwischen $3.647 - 3.720 \text{ cm}^{-1}$ gründen gemäß Literaturvergleichs auf wasserhaltigen Einschlüssen von Serpentin und Talk (s. Tabelle 18). Solche *nicht-intrinsische separate wasserhaltige Einschlüsse* (NSI; engl. „*non-intrinsic separate inclusions*“), die zwischen μm - und nm -groß sein können, kommen häufig in Olivin vor. Zu diesen zählen, neben molekularem Wasser, v. a. Serpentin, Talk und Ti-Klinohumit. Ferner können Amphibole, wasserhaltiger Wadsleyit und OH-tragende Humitminerale auftreten. Intrinsische Defekte sind Defekte, die nicht durch Fremdatome verursacht werden (s. z. B. MILLER et al. 1987; KITAMURA et al. 1987; MATSYUK & LANGER 2004).

Als Literaturvergleich dienen OH-Spektren von GOSE et al. (2010) (s. Abbildung 4.18) sowie KOVÁCS et al. (2008) (s. Abbildung 4.19), die ebenfalls orientierte Pakistan-Olivine IR-spektrometrisch mit polarisiertem Licht auf OH untersuchten. Gleichsam wie in dieser Studie, erscheinen in den E||c-Spektren Absorptionen von Serpentin- und Talk-Einschlüssen mit Maximum bei ca. 3.700 cm^{-1} . Auch zeigen die Spektren je Polarisationsrichtung dasselbe Aussehen und die Gesamtabsoorbzenzen sinken von E||b > E||a >> E||c. GOSE et al. (2010) detektierten Peaks bei $3.480 / 3.548 / 3.566 / 3.580 / 3.597 / 3.613 \text{ cm}^{-1}$ und KOVÁCS et al. (2008) bei $3.480 / 3.567 / 3.581 / 3.594 / 3.611 \text{ cm}^{-1}$. Diese Peaks wurden ebenfalls in dieser Arbeit ermittelt, allerdings an gering abweichenden Positionen ($3.483 / 3.548,5 / 3.566 / 3.579,4 / 3.596,5 / 3.612,6 \text{ cm}^{-1}$) (s. Tabelle 17). Die Abweichungen der Peakpositionen entstehen durch systematische Variationen bei den von unterschiedlichen Autoren durchgeführten Peak-Fitting-Prozeduren, d. h. es handelt sich um dieselben Peaks. Auch das pleochroitische Verhalten der Peaks ist gleich. Geringe Unterschiede sind, dass GOSE et al. (2010) für jeden OH-Peak dieselbe Halbwertsbreite ($\sim 20 \text{ cm}^{-1}$) angaben und dass sie im E||c-Spektrum nur zwei OH-Peaks ($3.548 / 3.566 \text{ cm}^{-1}$) auffanden. Auch wurden in dieser Arbeit mehr OH-Peaks, als in der Literatur angegeben, ermittelt. GOSE et al. (2010) untersuchten mehrere Olivine aus Pakistan und beobachteten ebenfalls, dass die OH-Signaturen nahezu gleich sind. Diese Erkenntnis stimmt mit den Resultaten von z. B. BERAN & PUTNIS (1983) (Ägypten (St. John), Norwegen, Österreich), MILLER et al. (1987) (17 verschiedene Vorkommen) und KOCH-MÜLLER et al. (2006) (Russland (Udachnaya)) überein, denn auch diese beobachteten durchwegs dieselben Peaks mit demselben Pleochroismus in den Olivinen desselben Vorkommens. Hingegen zeigen die verschiedenen Vorkommen Unterschiede, sodass die OH-Signatur eines Olivins herkunftsspezifisch ist.

KOVÁCS et al. (2008) erstellten OH-Spektren, für die sie die Schwingungsrichtung des E-Vektors des polarisierten Lichts zunächst parallel zu einer der drei Hauptkristallachsen ausrichteten und im Anschluss in 15° -Schritten jeweils ein Spektrum erstellten, bis sie bei 90° wieder eine Messung parallel zu einer anderen Hauptkristallachse ausführten. So zeigten sie den Übergang der OH-Profile von einer Kristallachse zur nächsten. In ihrer Publikation gaben die Autoren jedoch nicht (wie es üblich ist) die Polarisationsrichtung, sondern die Einstrahlrichtung an.

Mit dieser Arbeit sowie mit den Ergebnissen von Gose et al. (2010) können die Spektren ihren Messgeometrien zugewiesen werden, denn die drei polarisierten Spektren von Pakistan-Olivin zeigen jeweils ein spezifisches Aussehen. Die Polarisationsrichtungen sind nachträglich in Abbildung 4.19 eingefügt. Da Gose et al. (2010) als Abbauggebiet Sapat angegeben, können die Pakistan-Olivine dieser Arbeit sowie die von Kovács et al. (2008; 2010) ebenfalls auf die Peridot-Mine Sapat (Kaghan Valley) als Herkunft verwiesen werden.

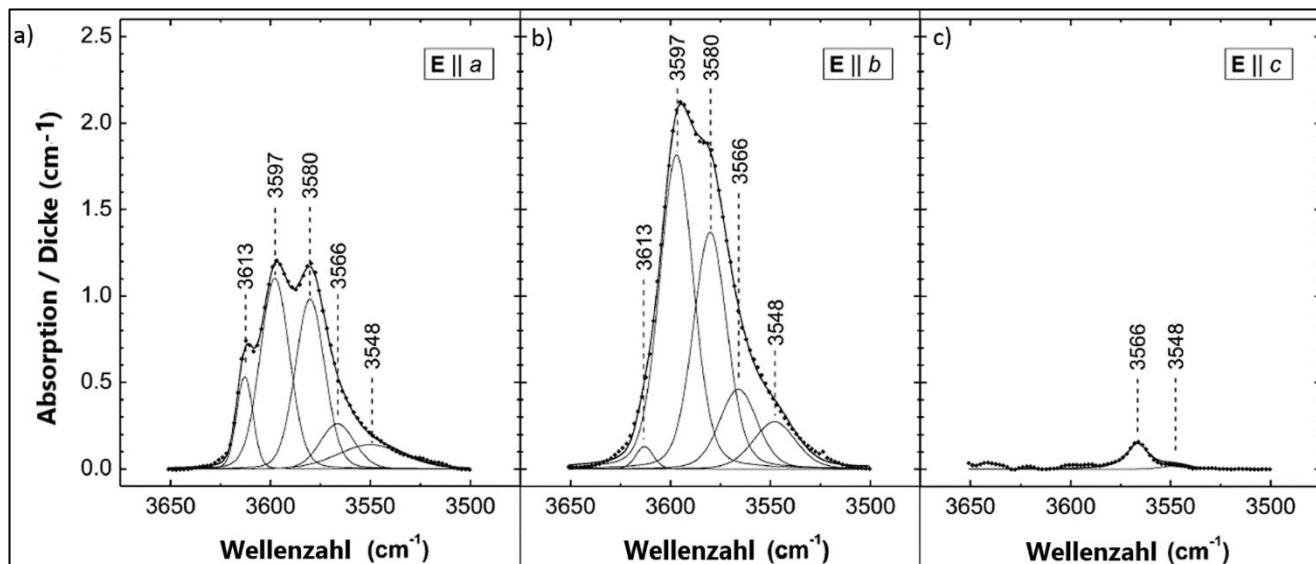


Abbildung 4.18: FTIR-Spektren einer Probe aus Pakistan aus Sapat (Kaghan Valley) mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse. Eingetragen sind die von Gose et al. (2010) ermittelten Peakpositionen (verändert nach: Gose et al. 2010).

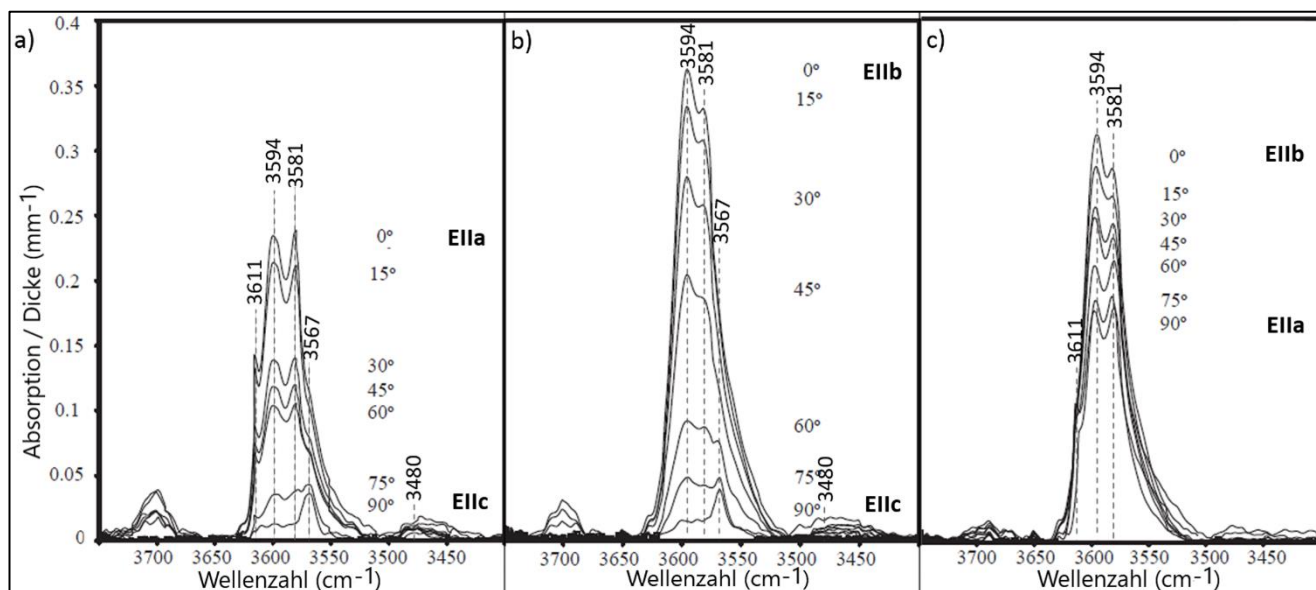


Abbildung 4.19: IR-Spektren einer Probe aus Pakistan (aufgenommen in 15°-Schritten) mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a) a-Achse (0°) bis c-Achse (90°), b) b-Achse (0°) bis c-Achse (90°) und c) b-Achse (0°) bis a-Achse (90°). Eingetragen sind die von Kovács et al. (2008) ermittelten Peakpositionen (verändert nach: Kovács et al. 2008).

Peakverhältnisse je Polarisationsrichtung

Ergebnisse: In Abbildung 4.20 sind die Amplituden der Hauptpeaks, in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung, in Säulendiagrammen aufgetragen (ein Diagramm je Pakistan-Probe). Diese geben wieder, dass die

Amplitudenverhältnisse der Peaks je Orientierung für alle Proben, bis auf geringe Schwankungen, gleich sind. Ebenfalls sind die Peakintensitäten vergleichbar. Hinzukommend wurde das (relative) Verhältnis der Peaks bestimmt (s. Anhang). Dieses setzt mehrere Größen in Bezug zueinander, indem alle Messwerte durch den größten Messwert der Datenreihe geteilt werden und der größte Wert auf Eins normiert ist. Für ein mittleres Peakverhältnis (s. Anhang), berechnet aus dem *Mengenverhältnis* der Amplituden, wurden die Amplituden der Hauptpeaks (je Polarisationsrichtung und je Probe) summiert und der prozentuale Anteil je Peak zur Gesamtmenge berechnet. Diese Werte wurden gemittelt und die Standardabweichung berechnet. Auch diese Berechnungen geben wieder, dass die Peakverhältnisse aller Pakistan-Proben gleichzusetzen sind.



Abbildung 4.20: Säulendiagramme der Amplituden der Hauptpeaks bei 3.566, 3.579,4, 3.596,5 und 3.612,6 cm^{-1} (Amplituden als A/d-Werte in cm^{-1}) je Schwingungsrichtung des E-Vektors mit a) E||a, b) E||b und c) E||c

Interpretation und Diskussion: Die Peakverhältnisse geben wieder, dass diese als Anzeiger für Herkunft und Probenorientierung dienen können. So werden diese für eine eingehende Charakterisierung im Fortlauf dieser Arbeit für alle Vorkommen bestimmt, ebenso die normierten und durchschnittlichen Peakverhältnisse (inkl. Standardabweichung), die alle in Tabellen im Anhang aufgeführt sind. Geringe Abweichungen gründen auf der bereits in Kap. 3.5.1.5 *Güte der Messungen* eingegangenen Unsicherheit aus der Spektrenbearbeitung und Probenorientierung. Der Grund für die stärkeren Schwankungen in den E||c-Spektren ist, dass (wie auch BELL et al. (2003) feststellten) geringe Absorbanzen die genaue Erfassung der Peakintensitäten erschweren, da diese kaum über den Untergrund im E||c-Spektrum hinausragen. MATVEEV & STACHEL (2007) beschreiben Messabweichungen von max. 15 % bei der Ermittlung der Peakamplituden. Sie begründen dies, neben

statistischen Signalinstabilitäten und analytischen Messungengenauigkeiten, ebenfalls auf Ungenauigkeiten bei den Spektrenbearbeitungen.

Polardiagramme am Beispiel der Probe PK1

Einleitung: Das Messverfahren für die Erstellung von Polardiagrammen ist beispielhaft an Probe PK1 dargelegt: Für die erste Messreihe wurde der Proben-Würfel derart ausgerichtet, dass der Analysestrahl senkrecht auf die (001)-Ebene trifft und der E-Vektor der polarisierten Strahlung parallel zur a-Achse schwingt (Messung bei 0°). Die Benennung erfolgt gemäß der Ebene senkrecht zur Einstrahlrichtung (auf die ab-Ebene; kurz: *ab*), der Polarisationsrichtung (parallel zur a-Achse; kurz: *pa*) und dem Winkel, entsprechend der Abweichung zur ersten Messausrichtung (*abpa0* = Messung bei 0°). Anschließend wurde die Probe mit einer Messschrittweite von 10° gedreht und jeweils Spektren erstellt. Für den zweiten Messdurchlauf wurde die Probe neu ausgerichtet, mit der (100)-Ebene senkrecht zum Analysestrahl und dem E-Vektor parallel zur b-Achse (*cbpb0*). Die letzte Messreihe erfolgte mit der (010)-Ebene senkrecht zum Analysestrahl und dem E-Vektor parallel zur c-Achse (*acpc0*). Aufgrund der Unsicherheiten aus der Probenorientierung wurden bei jedem Messdurchlauf zusätzlich Spektren bei -10° und $+190^\circ$ aufgezeichnet, denn wie bereits in Kap. 3.5.1.4 *Erstellung von Polarisationsdiagrammen mittels orientiert aufgenommener IR-Spektren* erwähnt, ist bei den optisch orientierten Proben (idiomorphe Pakistan-Olivine) eine geringfügige Verschiebung des Kristallachsenkreuzes in alle drei Raumrichtungen möglich. In den Polardiagrammen sind die Amplituden der intensitätsreichen Peaks (darunter die Hauptpeaks) auf den Achsen aufgetragen und mit Linien verbunden. Zur besseren Anschauung wurden Peaks mit ähnlichen Amplituden in je einem Diagramm zusammengelegt (insgesamt zwei Diagramme je Kristallebene).

Ergebnisse: Der Übergang der OH-Spektren der Messungen mit **E||a bis E||b** (*abpa0* – *abpa90*) befindet sich in Abbildung 4.21a. Abbildung 4.21b zeigt den Übergang der Messungen mit **E||b bis E||c** (*cbpb0* – *cbpb90*) und Abbildung 4.21c mit **E||c bis E||a** (*acpc0* – *acpc90*). Alle Übergänge verlaufen gleichmäßig. Beim Übergang vom E||a- zum E||b-Spektrum steigt die Gesamtabsorbanz, obwohl die Bande bei $3.612,6 \text{ cm}^{-1}$ als einzige sinkt. Vom E||b- zum E||c-Spektrum sinken alle Banden, wobei die 3.566 cm^{-1} -Bande kaum an Intensität verliert. Der Übergang vom E||c- zum E||a-Spektrum zeigt wieder die Erhöhung der Gesamtabsorbanz. Im E||c-Spektrum treten die für Pakistan-Olivin typischen OH-Banden von Serpentin-Einschlüssen auf, die in Richtung E||a- und E||b-Spektrum gleichmäßig sinken. In manchen Spektren erscheinen Interferenzen. Als systematische Einflüsse treten diese als gleichförmige Kurven in konstantem Abstand auf, können jedoch problemlos von OH-Banden unterschieden und mittels Anlegen von Gaußkurven subtrahiert werden.

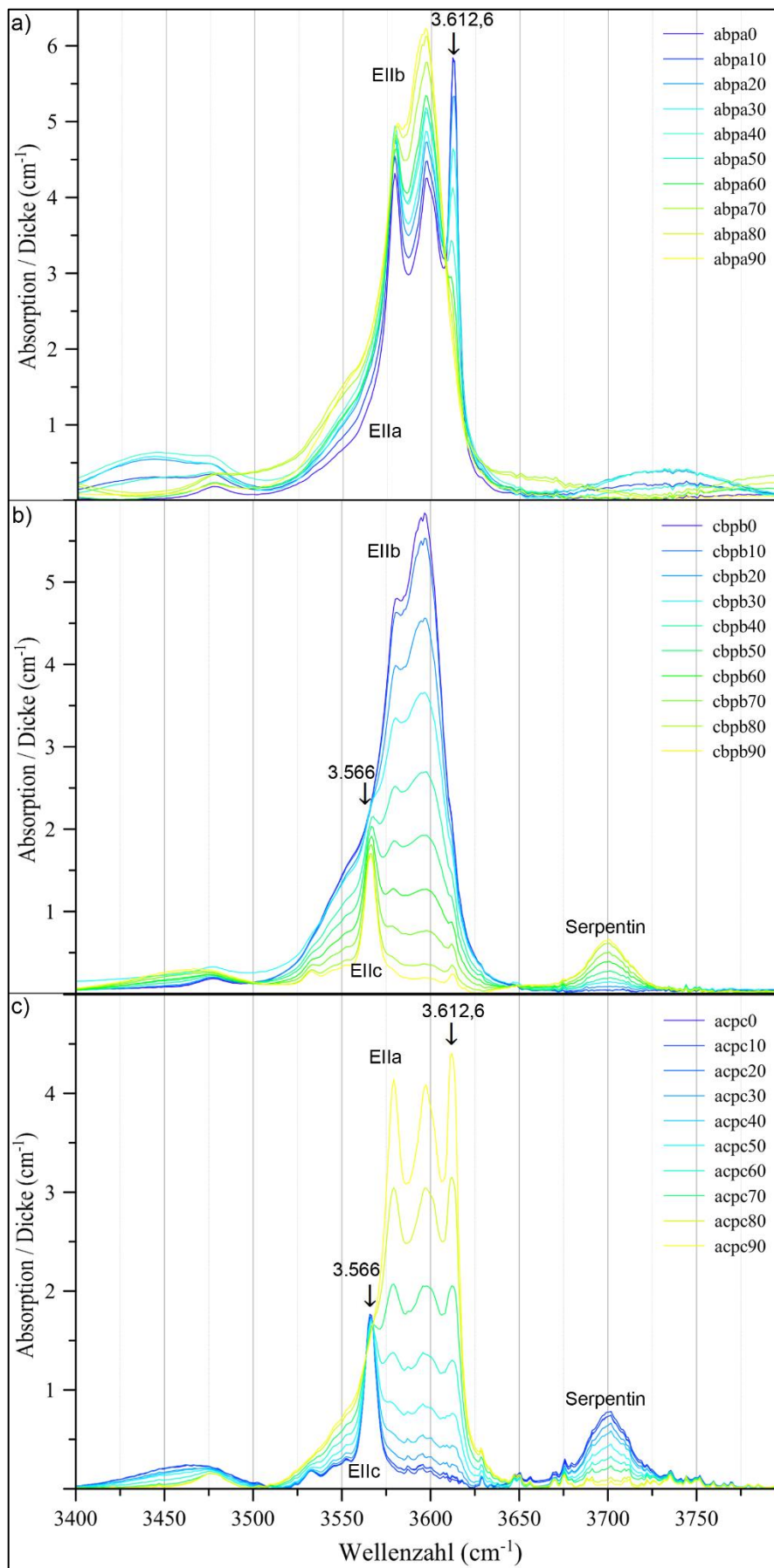


Abbildung 4.21: Graduelle Veränderung der OH-Profile der Probe aus Pakistan PK1 vom a) E||a- bis E||b-Spektrum (abpa0 – abpa90), b) E||b- bis E||c-Spektrum (cbpb0 – cbpb90) und c) E||c- bis E||a-Spektrum (acpc0 – acpc90)

Die anhand der OH-Spektren erzeugten Polardiagramme der (001)-Ebene von Probe PK1 (s. Abbildung 4.22) geben die für Pakistan-Olivin typische Hauptabsorptionsrichtung parallel zur b-Achse wieder, d. h. die Bindungsachsen aller OH-Dipole liegen parallel zur kristallographischen b-Achse, denn die Peak-Amplituden sind bei Messung mit $E||b$ am höchsten. Ausnahme bildet der Peak bei $3.612,6 \text{ cm}^{-1}$, der durch seine hohe Amplitude bei Messung mit $E||a$ auf eine Dipolausrichtung parallel zur a-Achse verweist. Abbildung 4.23 bildet die (100)-Ebene ab und lässt wieder die Hauptausrichtung entlang [010] erkennen. Der Peak bei 3.566 cm^{-1} zeigt sowohl bei Messung mit $E||b$ als auch mit $E||c$ hohe Amplituden. Die Polardiagramme der (010)-Ebene (s. Abbildung 4.24) zeigen OH-Dipolausrichtungen entlang der a-Achse, mit Ausnahme des 3.566 cm^{-1} -Peaks, der eine höhere Intensität in [001] aufweist. In den (010)-Diagrammen fällt auf, dass die Maxima aller Peak-Amplituden bei $+100^\circ$ anstelle $+90^\circ$ vorliegen (3.566 cm^{-1} -Peak mit Maximum bei $+10^\circ$). Für eine bessere Ansicht wurde das Diagramm daher um $+10^\circ$ gedreht. Insgesamt geben alle Diagramme ein richtungsabhängiges Absorptionsverhalten von $E||b > E||a > E||c$ wieder (ausgenommen der $3.612,6 \text{ cm}^{-1}$ -Peak mit $E||a > E||b > E||c$ und der 3.566 cm^{-1} -Peak mit $E||b > E||c > E||a$). Die Polardiagramme sind nicht punktsymmetrisch.

Interpretation: Es liegt keine Punktsymmetrie vor, da die kristallografischen Richtungen nicht exakt mit den Kanten des Proben-Würfels übereinstimmen. Die (010)-Polardiagramme zeigen eine Verschiebung der Kristallachse in der Ebene. Hier war die Probe bei der Messung nicht exakt parallel zur Polarisationsrichtung ausgerichtet, sondern um $+10^\circ$ verschoben. Eine Aussagekraft der Diagramme bleibt jedoch in allen Fällen erhalten. Die durch das Peak-Fitten beobachtete Anisotropie der Peaks entspricht den Dipolorientierungen im Gitter und wird in den Polardiagrammen graphisch wiedergegeben.

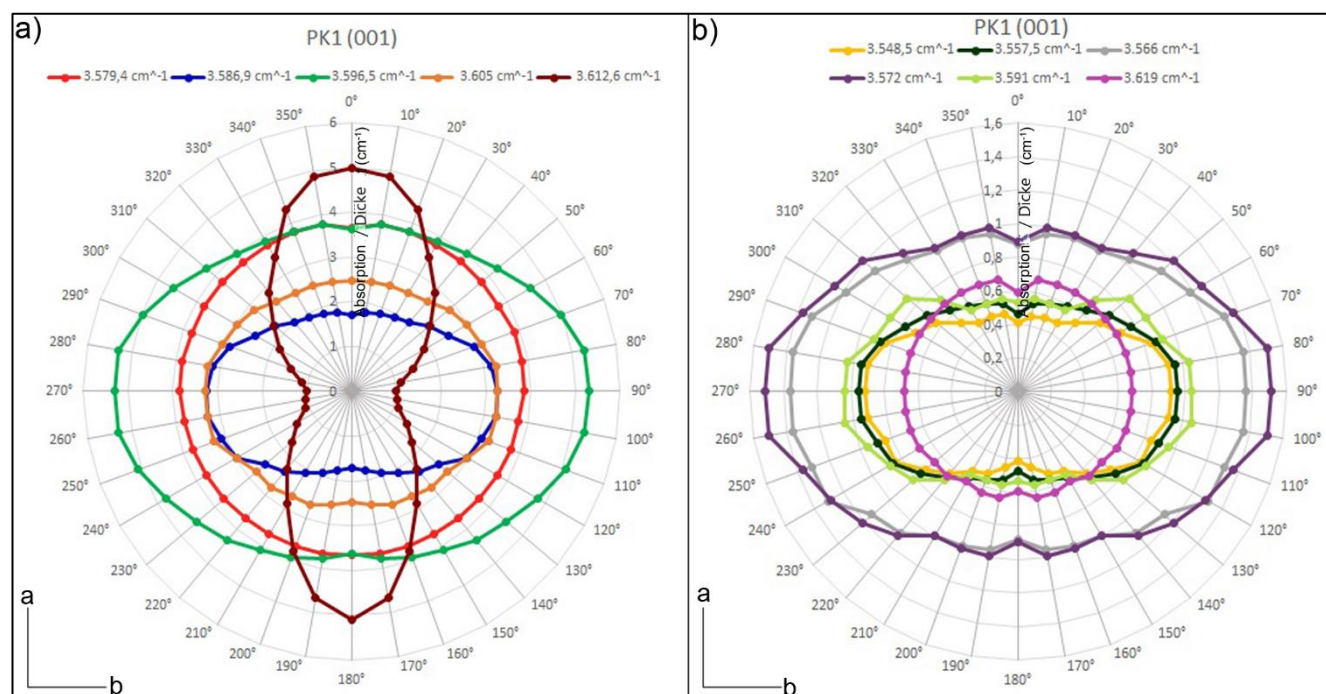


Abbildung 4.22: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe PK1 in der (001)-Ebene. a) Peaks bei $3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.605 / 3.612,6 \text{ cm}^{-1}$ und b) Peaks bei $3.548,5 / 3.557,5 / 3.566 / 3.572 / 3.591 / 3.619 \text{ cm}^{-1}$.

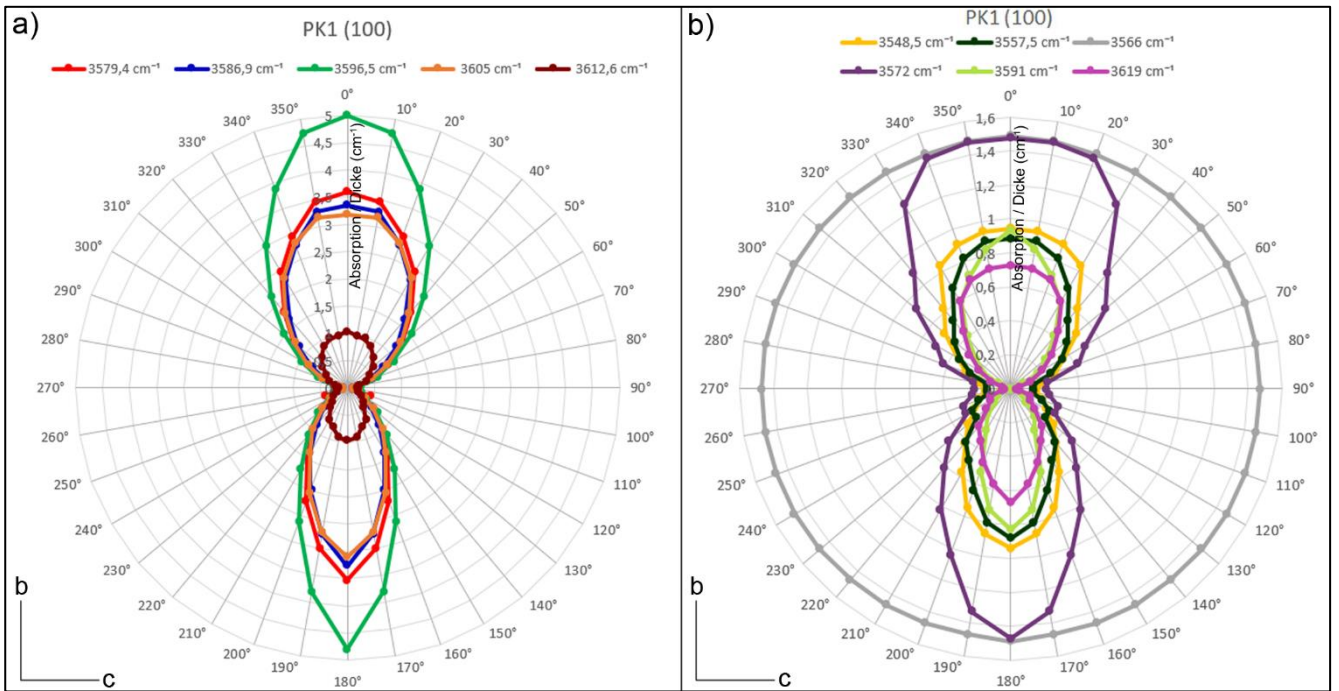


Abbildung 4.23: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe PK1 in der (100)-Ebene. a) Peaks bei 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.605 / 3.612,6 cm⁻¹ und b) Peaks bei 3.548,5 / 3.557,5 / 3.566 / 3.572 / 3.591 / 3.619 cm⁻¹.

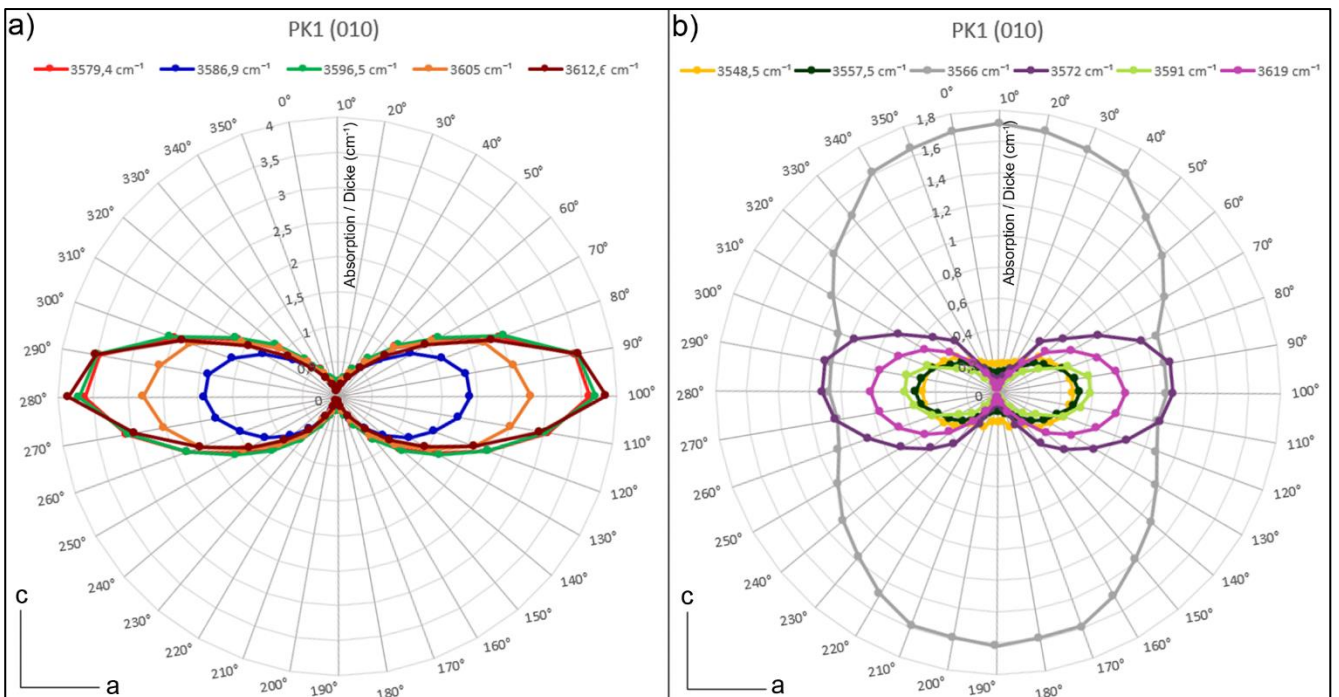


Abbildung 4.24: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe PK1 in der (010)-Ebene. a) Peaks bei 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.605 / 3.612,6 cm⁻¹ und b) Peaks bei 3.548,5 / 3.557,5 / 3.566 / 3.572 / 3.591 / 3.619 cm⁻¹. Für eine bessere Ansicht wurde das Diagramm um 10° gedreht.

FTIR-Spektrum der Pakistan-Probe PKS1

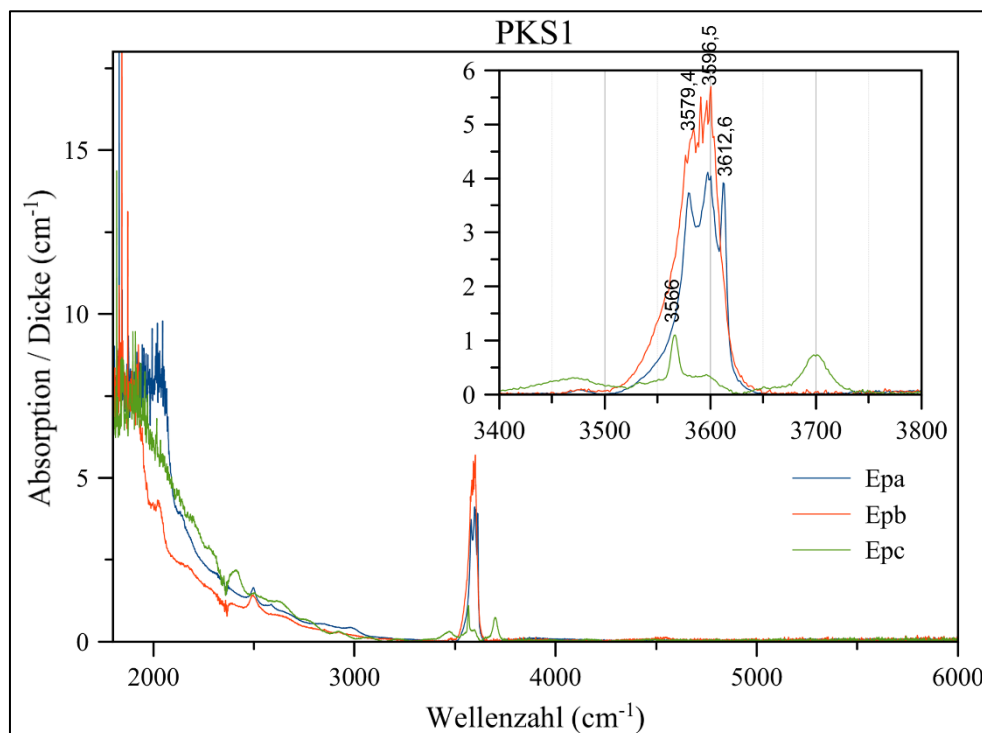


Abbildung 4.25: FTIR-Spektren der Probe aus Pakistan PKS1 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)

Peak-Analyse

Ein Pakistan-Olivin war mit „Swat“ beschriftet. Dieser Distrikt befindet sich ca. 50 km von der Peridot-Mine Sapat, Kaghan Valley, entfernt. Um Unterschiede/Gemeinsamkeiten mit den bisher untersuchten pakistanischen Olivinen (s. vorheriges Kapitel) zu ermitteln, wurde dieser umfassend analysiert. Durch Peak-Fitting der orientiert aufgenommenen FTIR-Spektren der Pakistan-Probe PKS1 (s. Abbildung 4.25) wurden 22 OH-Peaks ermittelt. Die Hauptpeaks befinden sich bei 3.566 / 3.579,4 / 3.596,4 / 3.612,6 cm⁻¹. Das E||a-Profil wird durch die Peaks bei 3.579,4 / 3.596,4 / 3.612,6 cm⁻¹, das E||b-Profil durch die Peaks bei 3.579,4 / 3.596,4 cm⁻¹ und das E||c-Profil vom 3.566,0 cm⁻¹-Peak geformt. Die Absorptionen der OH-Spektren nehmen von E||b > E||a >> E||c ab. Die Peakparameter inklusive das polarisationsabhängige Absorptionsverhalten der Peaks (Peak-Pleochroismus) sind in Tabelle 19 aufgelistet. Erhöhte Absorptionen erscheinen zusätzlich im E||c-Spektrum zwischen 3.640 und 3.730 cm⁻¹. Die Spektren sind mit den vorhergegangenen Analysen der untersuchten Pakistan-Proben identisch (s. Kap 4.2.2.1 Proben aus Pakistan (PK)).

Tabelle 19: Zusammenfassung der Peakparameter der PKS1-Probe inkl. Peak-Pleochroismus (die Hauptpeaks sind in fatter Strichstärke gekennzeichnet)

Nr.	Position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	Pleochroismus	Nr.	Position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	Pleochroismus
1	3424,0	14,0	c	12	3557,5	11,8	b > a >> c
2	3452,0	40,0	c	13	3566,0	11,0	b >> c > a
3	3469,0	18,0	c >> a	14	3572,0	9,4	b > a >> c
4	3479,0	13,2	c > a	15	3579,4	9,8	b > a >> c
5	3483,0	16,0	c	16	3586,9	10,0	b > a >> c
6	3492,0	14,0	c	17	3591,0	6,2	b > a >> c
7	3500,0	18,0	c	18	3596,5	10,4	b > a >> c
8	3508,0	12,0	c	19	3605,0	10,0	b > a >> c
9	3524,0	18,0	b > a	20	3612,6	6,4	a > b > c
10	3537,0	20,0	b > a >> c	21	3619,0	12,0	b > a
11	3548,5	18,4	b > a >> c	22	3629,4	8,0	b > a

Interpretation

Die orientiert aufgenommenen FTIR-Spektren von PKS1 stimmen mit den bereits untersuchten Olivinen aus Pakistan sowie mit den Literaturangaben überein, d. h. die Peaks, ihr Pleochroismus sowie die Hauptpeak-Verhältnisse sind dieselben. Ebenfalls gleich ist das Serpentinprofil im E||c-Spektrum zwischen 3.640 – 3.730 cm⁻¹ (s. z. B. MILLER et al. 1987; MATSYUK & LANGER 2004). So kann angenommen werden, dass die Probe in Swat aufgekauft wurde und aus Sapat stammt.

4.2.2.3 Olivine aus Afghanistan (AF)

FTIR-Spektren der Afghanistan-Olivine

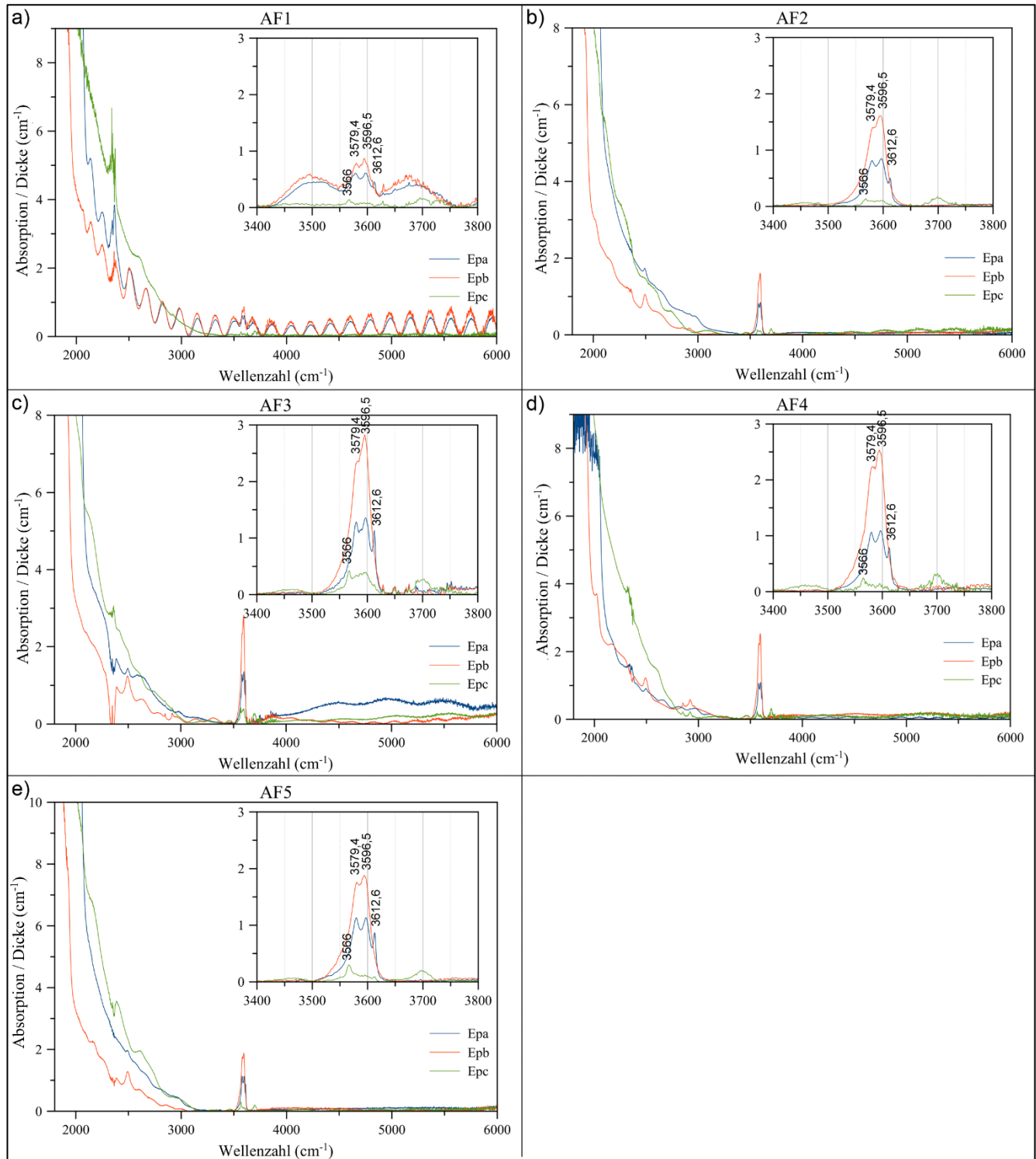


Abbildung 4.26: FTIR-Spektren der Proben aus Afghanistan AF1 – AF5 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)

Peak-Analyse

In den OH-Spektren der Proben aus Afghanistan (s. Abbildung 4.26) sinken die Spektren in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung von $E||b > E||a > E||c$. In Tabelle 20 sind die Peakparameter der Peaks inklusive ihr Absorptionsverhalten in Abhängigkeit vom E-Vektor des polarisierten Lichts je Probe zusammengefasst. Die Hauptpeaks befinden sich bei $3.566 / 3.579,4 / 3.596,4 / 3.612,6 \text{ cm}^{-1}$, wobei das $E||a$ -Spektrum durch die Peaks bei $3.579,4 / 3.596,4 / 3.612,6 \text{ cm}^{-1}$, das $E||b$ -Spektrum durch die Peaks bei $3.579,4 / 3.596,4 \text{ cm}^{-1}$ und das $E||c$ -Spektrum vom 3.566 cm^{-1} -Peak geformt wird. Im $E||c$ -Spektrum erscheinen Absorptionen zwischen $3.640 - 3.730 \text{ cm}^{-1}$. In Abbildung 4.27 sind die Säulendiagramme der Amplituden der Hauptpeaks (ein Säulendiagramm je Olivin und je Polarisationsrichtung) einzusehen. Darin sind die Peakverhältnisse je Polarisationsrichtung für alle Proben gleich. Dies spiegeln auch die normierten Hauptpeak-Verhältnisse und mittleren Verhältnisse wider (s. Anhang).

Tabelle 20: Zusammenfassung der Peakparameter aller Proben aus Afghanistan (AF1, AF2, AF3, AF4 und AF5) inkl. Peak-Pleochroismus (die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet)

Nr.	Position (cm^{-1})	HWB (cm^{-1})	AF1	AF2	AF3	AF4	AF5
1	3412,0	30,0	c	-	c	c	c
2	3424,0	14,0	-	-	c	-	c
3	3452,0	40,0	c	c	c	c	c
4	3469,0	18,0	c	c	c	c	c
5	3479,0	13,2	c	c > a	c	c > a	c > a
6	3483,0	16,0	c	c > a	c	c > a	c > a
7	3492,0	14,0	c	c	c	c	c
8	3500,0	8,0	-	-	c	c	-
9	3508,0	12,0	c	-	c	-	-
10	3524,0	18,0	b > a > c	b > a	b > a	b > a	b > a
11	3537,0	20,0	b > a > c	b > a	b > a > c	b > a > c	b > a > c
12	3548,5	18,4	b > a > c	b > a >> c	b > a > c	b > a >> c	b > a >> c
13	3557,5	11,8	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c
14	3566,0	11,0	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c
15	3572,0	9,4	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c
16	3579,4	9,8	b > a >> c	b > a >> c	b > a > c	b > a > c	b > a > c
17	3586,9	10,0	b > a >> c	b > a >> c	b > a > c	b > a >> c	b > a >> c
18	3591,0	6,2	b > a > c	b > a >> c	b > a > c	b > a >> c	b > a > c
19	3596,5	5,2	b > a >> c	b > a >> c	b > a > c	b > a > c	b > a > c
20	3605,0	10,0	b > a >> c	b > a >> c	b > a > c	b > a >> c	b > a >> c
21	3612,6	6,4	a > b >> c	a > b >> c	a > b >> c	a > b >> c	a > b >> c
22	3619,0	12,0	b > a > c	b > a > c	b > a >> c	b > a	b > a
23	3629,4	8,0	b >> a > c	b > a	-	b > a	b > a

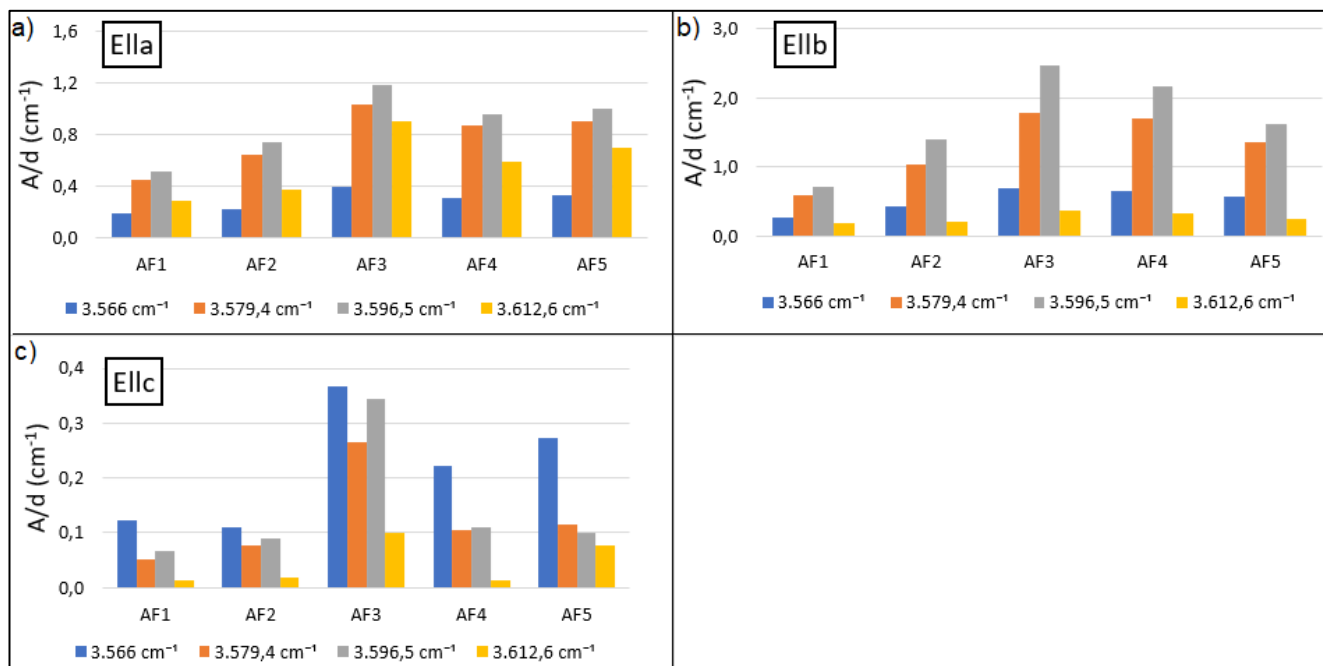


Abbildung 4.27: Säulendiagramme der Amplituden der Hauptpeaks bei 3.566, 3.579,4, 3.596,5 und 3.612,6 cm^{-1} (Amplituden als A/d-Werte in cm^{-1}) je Schwingungsrichtung des E-Vektors mit a) E||a, b) E||b und c) E||c

Interpretation

Die polarisierten OH-Spektren der Afghanistan-Olivine sind identisch mit denen der Proben aus Pakistan (s. Kap. 4.2.2.1 und 4.2.2.2): Alle Peaks, die in den Proben aus Pakistan erscheinen, sind auch hier vertreten, mit demselben anisotropen Absorptionsverhalten. Auch die Profilformen und Hauptpeaks sind gleich. Ebenfalls erscheinen erhöhte Absorptionen im E||c-Spektrum zwischen 3.640 – 3.730 cm^{-1} , die auf Serpentin-Einschlüsse zurückzuführen sind (s. z. B. MILLER et al. 1987; MATSYUK & LANGER 2004). So kann angenommen werden, dass es sich bei den Proben ebenfalls um Pakistan-Olivine aus Sapat handelt. Diese Lagerstätte befindet sich innerhalb des Peridot-führenden vulkanischen Inselbogens (Kohistan-Bogen), der direkt an Afghanistan grenzt. Es wird vermutet, dass die Peridote in Afghanistan gekauft wurden, das wiederum die Olivine aus seinem Nachbarland bezog (ein Literaturvergleich mit Afghanistan-Olivinen ist nicht möglich, da bis dato keine IR-spektroskopischen Untersuchungsergebnisse von diesen vorliegen).

Polardiagramme

Polardiagramme wurden von Probe AF5 erstellt und sind identisch mit denen des Pakistan-Olivins PK1. Wie in Kap. 3.5.1.4 *Erstellung von Polarisationsdiagrammen mittels orientiert aufgenommener IR-Spektren* dargelegt, war es für die röntgenstrahlkristallografisch orientierten Proben ausreichend, Spektren von -10° bis $+100^\circ$ zu erstellen, da mit diesem Verfahren eine Hauptkristallebene exakt bestimmt wird. Abbildung 4.28 bildet die (001)-Ebene ab. Alle Peaks, bis auf den bei 3.612,6 cm^{-1} , haben die höchsten Intensitäten bei Messung mit E||b. Auch die Polardiagramme der (100)-Ebene verweisen auf OH-Dipole, die alle parallel zur b-Achse liegen (s. Abbildung 4.29). Die der (010)-Ebene zeigen maximale Absorptionen entlang [100] (s. Abbildung 4.30).

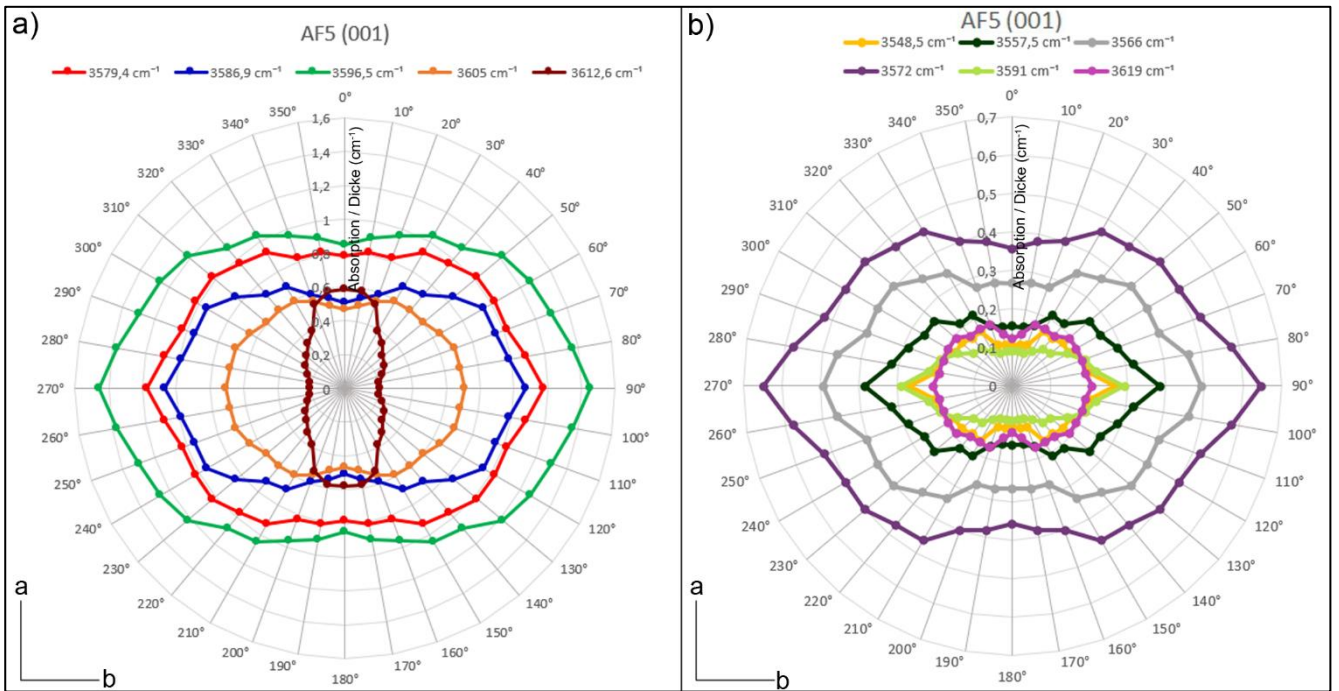


Abbildung 4.28: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe AF5 in der (001)-Ebene. a) Peaks bei 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.605 / 3.612,6 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.548,5 / 3.557,5 / 3.566 / 3.572 / 3.591 / 3.619 cm^{-1} .

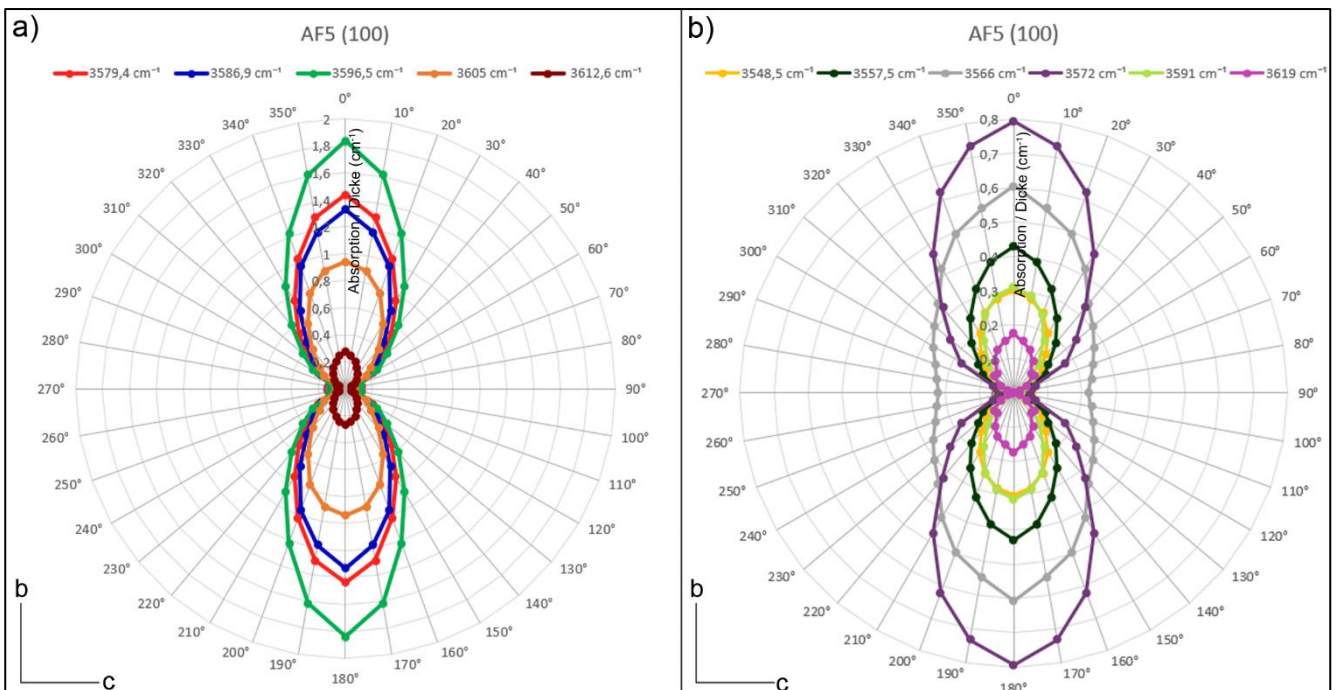


Abbildung 4.29: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe AF5 in der (100)-Ebene. a) Peaks bei 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.605 / 3.612,6 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.548,5 / 3.557,5 / 3.566 / 3.572 / 3.591 / 3.619 cm^{-1} .

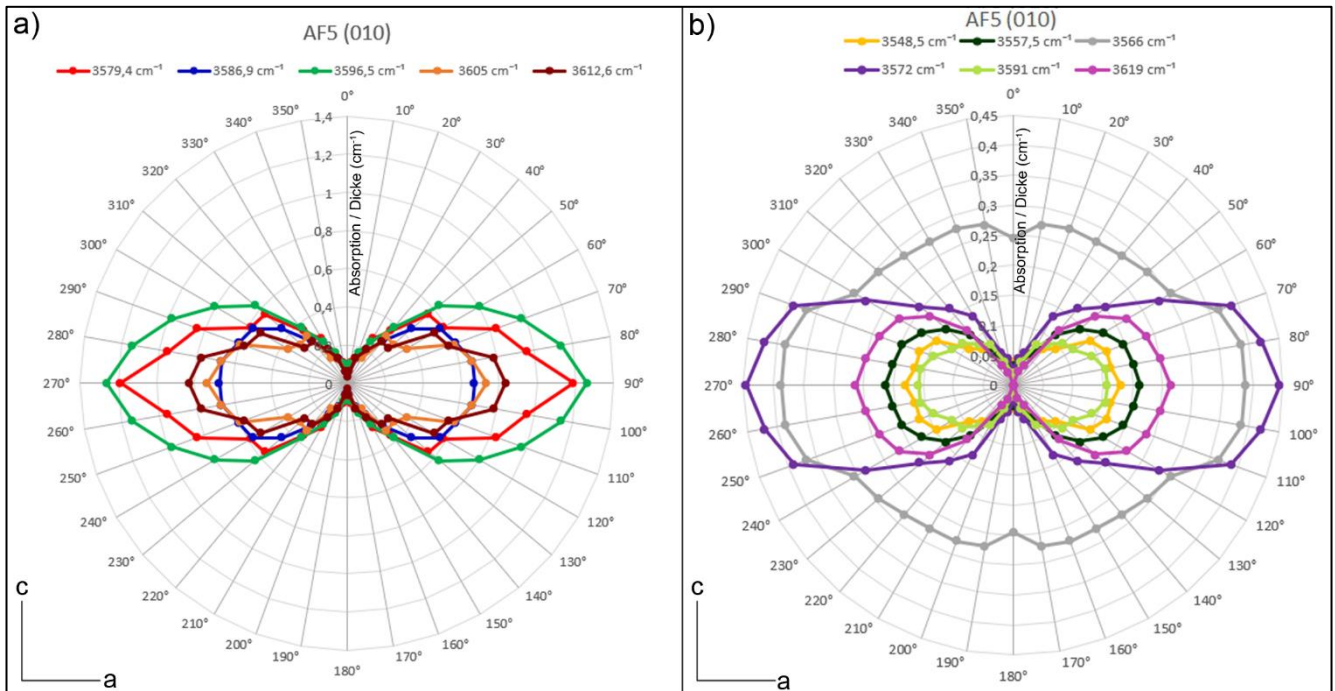


Abbildung 4.30: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe AF5 in der (010)-Ebene. a) a) Peaks bei 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.605 / 3.612,6 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.548,5 / 3.557,5 / 3.566 / 3.572 / 3.591 / 3.619 cm^{-1} .

4.2.2.4 Olivine aus Myanmar (MMR)

FTIR-Spektren der Myanmar-Olivine

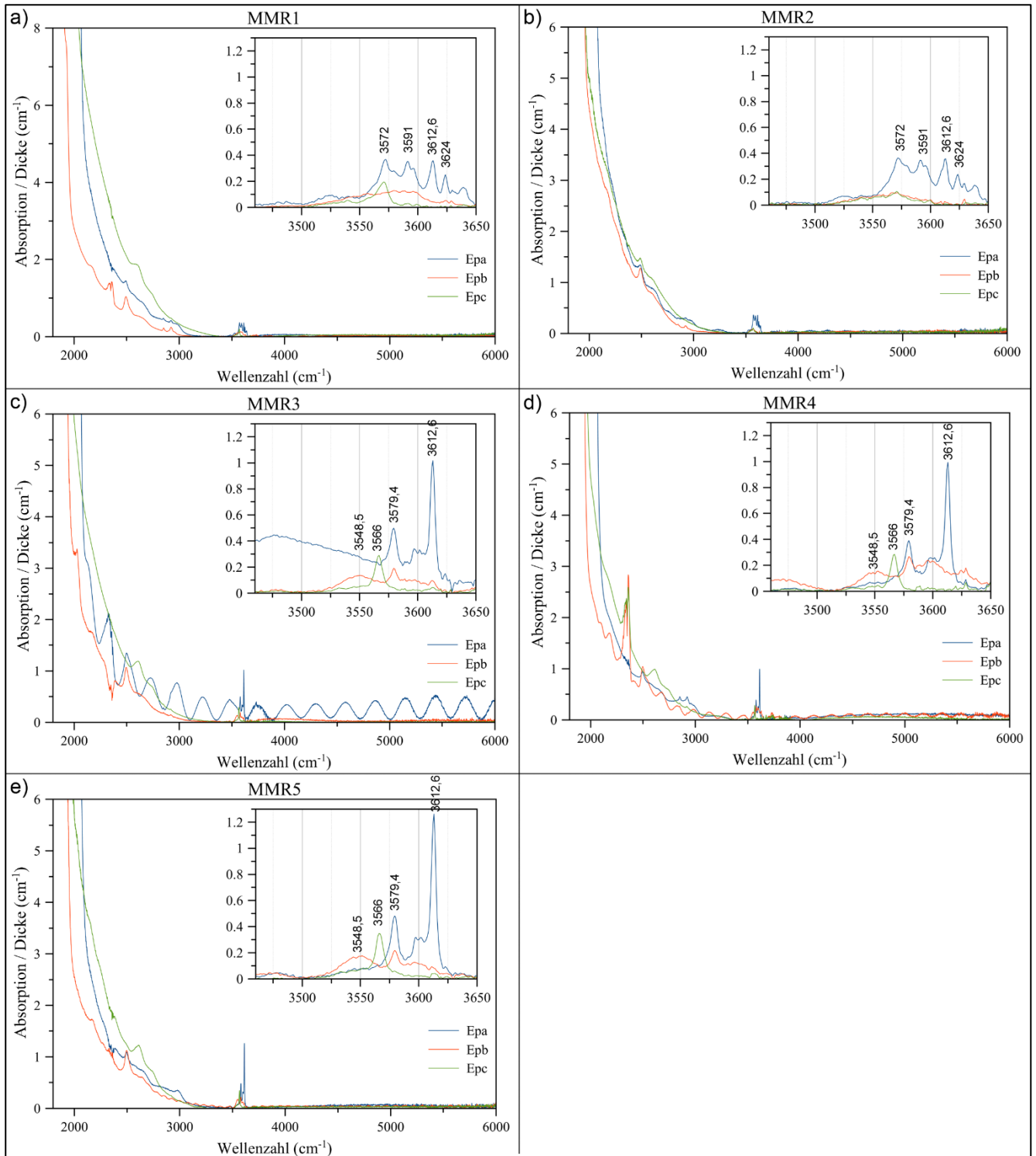


Abbildung 4.31: FTIR-Spektren der Proben aus Myanmar MMR1 – MMR5 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)

Peak-Analyse

Für diese Arbeit lagen zwei Probenpakete aus Myanmar vor, ohne weitere Herkunftsangaben. Aus dem ersten wurden zwei Olivine (MMR1/MMR2) und aus dem zweiten drei Olivine (MMR3/MMR4/MMR5) entnommen. Die OH-Spektren dieser (s. Abbildung 4.31) weisen 22 Peaks auf, die zwischen 3.500 und 3.650 cm^{-1} erscheinen (s. Tabelle 21). Die Spektren nehmen von $E||a \gg E||c > E||b$ ab. Auffallend sind die unterschiedlichen Profilformen der Spektren von MMR1/MMR2 und MMR3/MMR4/MMR5, die aufgrund differenzierter Hauptpeaks entstehen: Diese liegen bei MMR1/MMR2 bei 3.572 / 3.591 / 3.612,6 / 3.624 cm^{-1} und bei MMR3/MMR4/MMR5 bei 3.548,5 / 3.566 / 3.579,4 / 3.612,6 cm^{-1} . Das $E||a$ -Spektrum von MMR1/MMR2 wird von den Hauptpeaks bei 3.572 / 3.591 / 3.612,6 / 3.624 cm^{-1} geformt. Das $E||b$ -Spektrum zeigt keine Hauptpeaks und das $E||c$ -Spektrum wird ausschließlich vom 3.572 cm^{-1} -Peak gekennzeichnet. Das charakteristische Aussehen des $E||a$ -Profils der Proben MMR3/MMR4/MMR5 bilden die Peaks bei 3.579,4 / 3.612,6 cm^{-1} . Die Form des $E||b$ -Profils entsteht durch Peaks bei 3.548,5 / 3.579,4 cm^{-1} und die des $E||c$ -Profils durch den Peak bei 3.566 cm^{-1} . Die ähnlichen Peakverhältnisse von MMR1/MMR2 bzw. MMR3/MMR4/MMR5 sind anschaulich in Säulendiagrammen in Abbildung 4.32 dargestellt. Die Amplitudenverhältnisse der Hauptpeaks je Polarisationsrichtung sind bei MMR1/MMR2 bzw. MMR3/MMR4/MMR5 gleich. Auch die normierten und mittleren Peakverhältnisse (s. Anhang) geben diesen Unterschied wieder.

Tabelle 21: Zusammenfassung der Peakparameter aller Proben aus Myanmar (MMR1, MMR2, MMR3, MMR4 und MMR5) inkl. Peak-Pleochroismus (die jeweiligen Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet)

Nr.	Position (cm^{-1})	HWB (cm^{-1})	MMR1	MMR2	MMR3	MMR4	MMR5
1	3469,0	18,0	a	-	-	a	a
2	3481,0	16,0	a > b	-	-	a	a
3	3492,0	14,0	a > b	-	-	a	a
4	3508,0	12,0	a > b > c	-	-	-	-
5	3515,0	8,4	a > b > c	a > b	-	-	-
6	3524,0	18,0	a >> c > b	a >> c > b	-	-	-
7	3537,0	20,0	a > b > c	a > b > c	b > a > c	b > a > c	b > a > c
8	3548,5	18,4	a > b > c	a > b > c	b >> a > c	b >> a > c	b >> a > c
9	3557,5	11,8	a > b > c	a > b > c	b > a > c	b > a > c	b > a > c
10	3566,0	11,0	a >> c > b	a >> c > b	c >> a > b	c >> a > b	c >> a > b
11	3572,0	9,4	a > c >> b	a >> c > b	a > b	a > b	a > b
12	3579,4	9,8	a >> b > c	a >> b > c	a >> b > c	a > b > c	a > b > c
13	3586,9	10,0	a >> b > c	a >> b > c	a > b > c	a > b > c	a > b > c
14	3591,0	6,2	a >> c > b	a >> c > b	a = b	b > a	b > a
15	3596,5	10,4	a >> b > c	a >> b > c	-	-	-
16	3598,0	10,4	-	-	a >> b	a >> b	a >> b
17	3605,0	10,0	a >> b > c	a >> b > c	a >> b	a >> b	a >> b
18	3612,6	6,4	a >> b	a >> b	a >> b	a >> b	a >> b
19	3619,0	12,0	a >> b	a >> b	a > b	a > b	a
20	3624,0	5,6	a >> b	a	a	a > b	a
21	3629,4	8,0	a >> b	a >> b	-	-	-
22	3637,0	16,0	a >> b	a	-	-	-

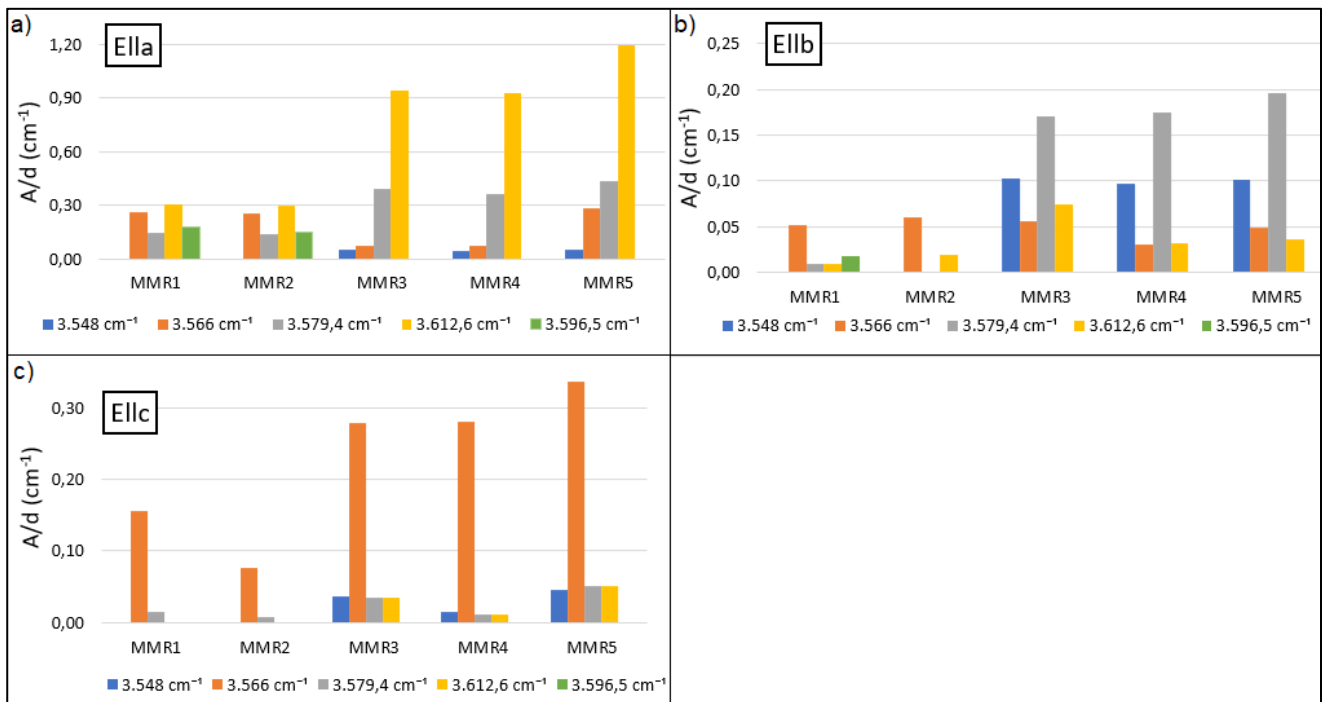


Abbildung 4.32: Säulendiagramme der Amplituden der Hauptpeaks bei 3.548, 3.566, 3.579,4, 3.596,5 und 3.612,6 cm^{-1} (Amplituden als A/d-Werte in cm^{-1}) je Schwingungsrichtung des E-Vektors mit a) E||a, b) E||b und c) E||c

Interpretation

Die unterschiedlichen OH-Spektren der Olivine beider Probenpakete deuten auf abweichende Genesebedingungen hin. Darauf verwiesen schon die chemischen Unterschiede (s. Kap. 4.1.1 *Haupt- und Spurenelementchemie*). Bereits die unbehandelten Kristalle unterschieden sich: In einem Paket waren sie kleiner und xenomorph und im anderen größer, abgerundet und poliert (vermutlich Trommelsteine) (s. fotografische Dokumentation im Anhang). Die Probenpakete waren mit „Myanmar“ beschriftet und stammen vermutlich aus den für ihr reiches Peridot-Vorkommen berühmten Minen, die sich nahe der Ortschaft Bernardmyo in der Mogok-Gemeinde befinden (im Umkreis von ca. 4 km) (THU & ZAW 2017). Trotz der kurzen Entfernung ist es möglich, dass die Olivine unterschiedlichen Bildungsbedingungen unterlagen, denn das Gebiet um Mogok war von einer Vielzahl tektonischer Vorgänge geprägt, die aufgrund der Himalaya-Orogenese zur Ausbildung des Mogok Metamorphic Belt (MMB) führten (MALSY & KLEMM 2010) sowie magmatische Intrusionen hervorbrachten (HARLOW & THU 2014). Möglicherweise führten differenzierte geologische/geochemische Prozesse zu unterschiedlichen Wassereinbaumechanismen in Olivin und damit zu den verschiedenen OH-Signaturen.

ZHANG et al. (2019b) untersuchten ebenfalls mittels FTIR-Spektrometrie Olivin-Einkristalle aus Myanmar und gaben als Herkunft Mogok an. Ihre orientiert aufgezeichneten OH-Spektren unterscheiden sich allerdings von denen der Olivine beider Probenpakete: Die Hauptabsorptionsrichtung liegt parallel zur b-Achse und die Hauptpeaks befinden sich bei 3.572, 3.595 und 3.637 cm^{-1} . So liegt die Vermutung nahe, dass diese aus einem anderen Abbaugbiet stammen. Dies wird durch die erhöhten MgO-Gehalte in den Olivinen von ZHANG et al.

(2019b) unterstützt (55,9 wt %), die nicht mit denen dieser Arbeit übereinstimmen (50,4 – 52,6 wt %) (s. chemische Daten im Anhang).

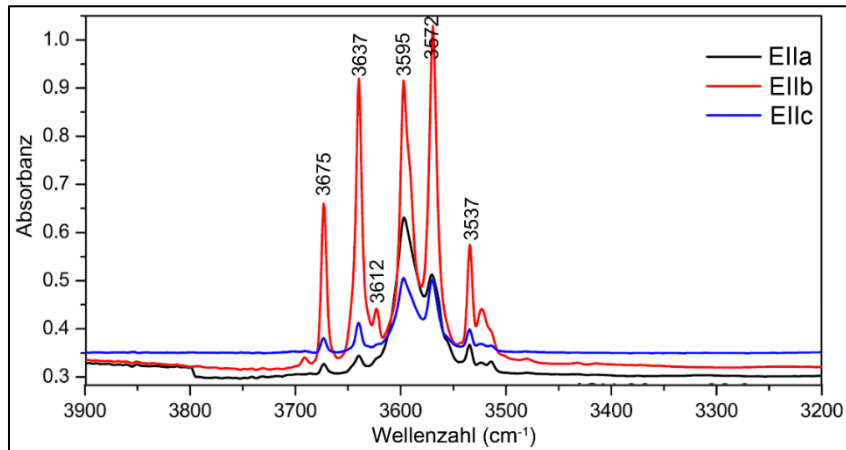


Abbildung 4.33: Polarisierte FTIR-Spektren eines Myanmar-Olivins aus der Literatur. Die Peakpositionen bei 3.675, 3.612 und 3.595 cm^{-1} wurden von ZHANG et al. (2019b) detektiert. Die anderen Peaks sind jene, die auch in dieser Arbeit gefunden wurden (verändert nach: ZHANG et al. (2019b)).

Polardiagramme

Polardiagramme eines Olivins des ersten Probenpakets wurden von Probe MMR1 erstellt. Darin ist zu erkennen, dass innerhalb der (001)-Ebene die Peaks ausnahmslos hohe Amplituden parallel zur a-Achse aufweisen (s. Abbildung 4.34). Die Polardiagramme der (100)-Ebene in Abbildung 4.35 zeigen hohe Amplituden der Peaks bei 3.524 / 3.566 / 3586,9 cm^{-1} bei Messungen mit E||c, während die anderen Peaks auf OH-Dipolausrichtung parallel zur b-Achse verweisen. Messungen in der (010)-Ebene zeigen wieder die Hautausrichtung parallel zur a-Achse (s. Abbildung 4.36).

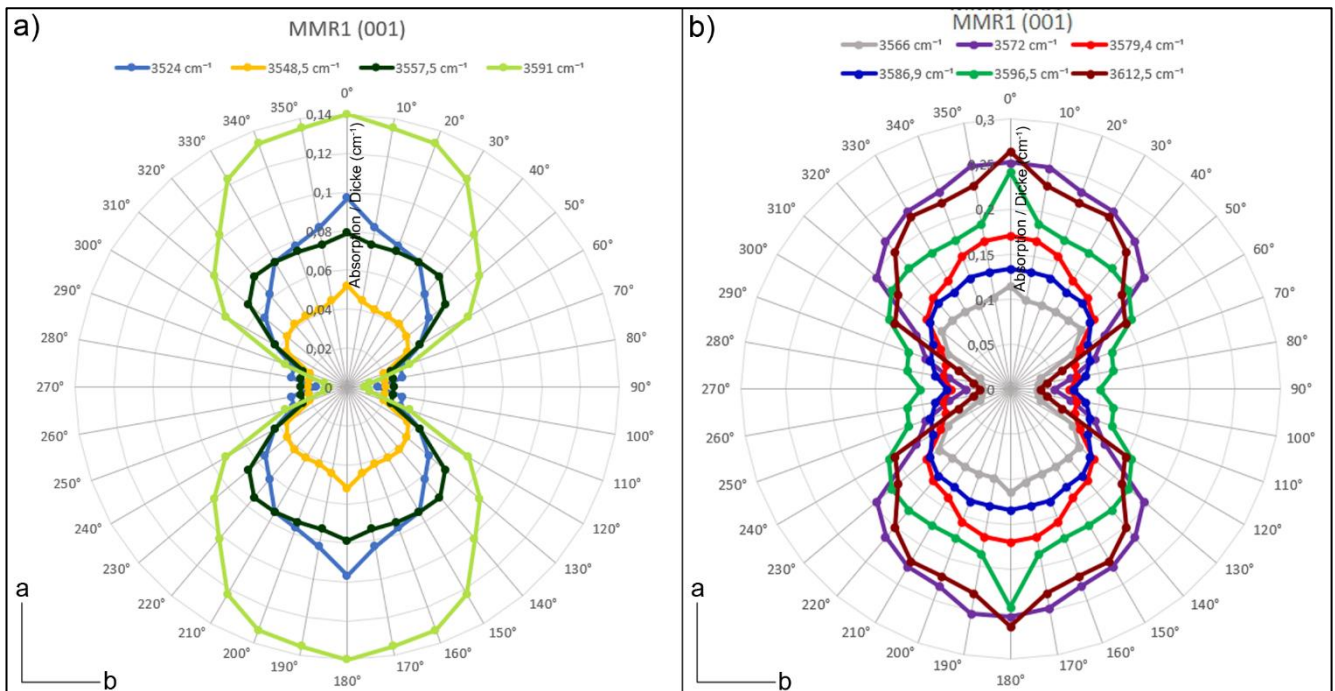


Abbildung 4.34: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe MMR1 in der (001)-Ebene. a) Peaks bei 3.524 / 3.548,5 / 3.557,5 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.566 / 3.572 / 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.612,6 cm^{-1} .

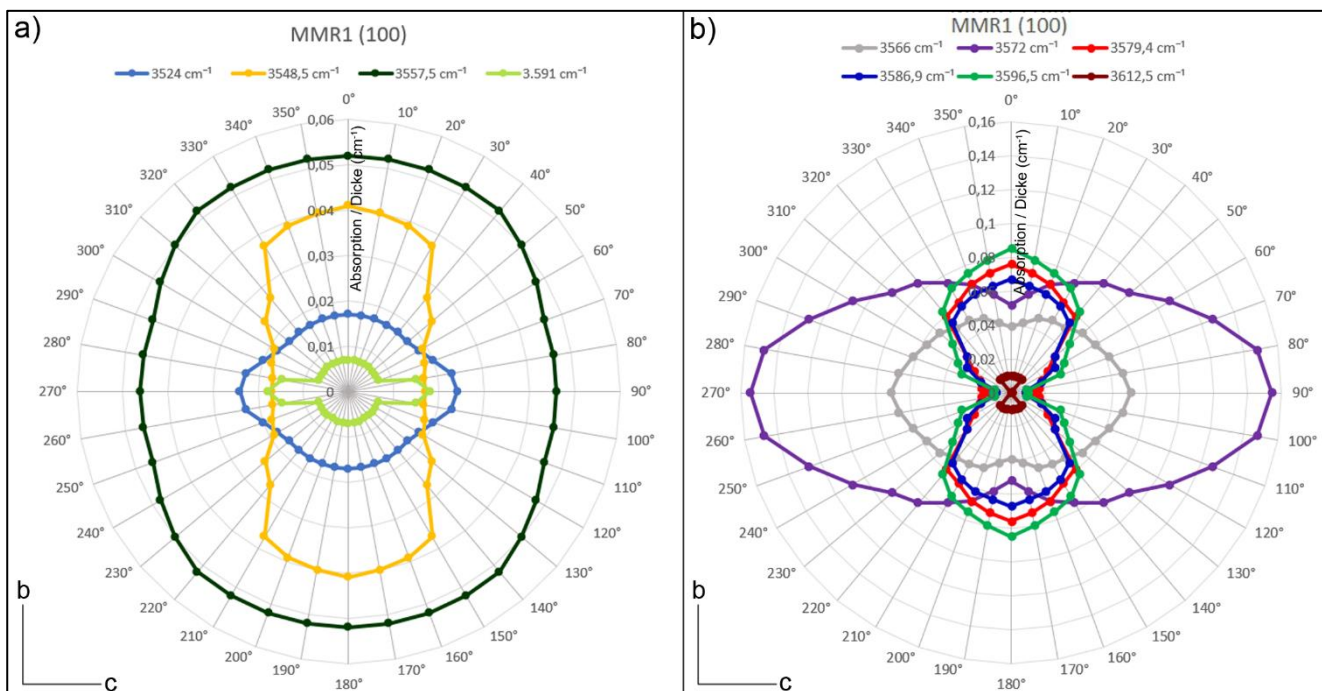


Abbildung 4.35: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe MMR1 in der (100)-Ebene. a) Peaks bei 3.524 / 3.548,5 / 3.557,5 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.566 / 3.572 / 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.612,6 cm^{-1} .

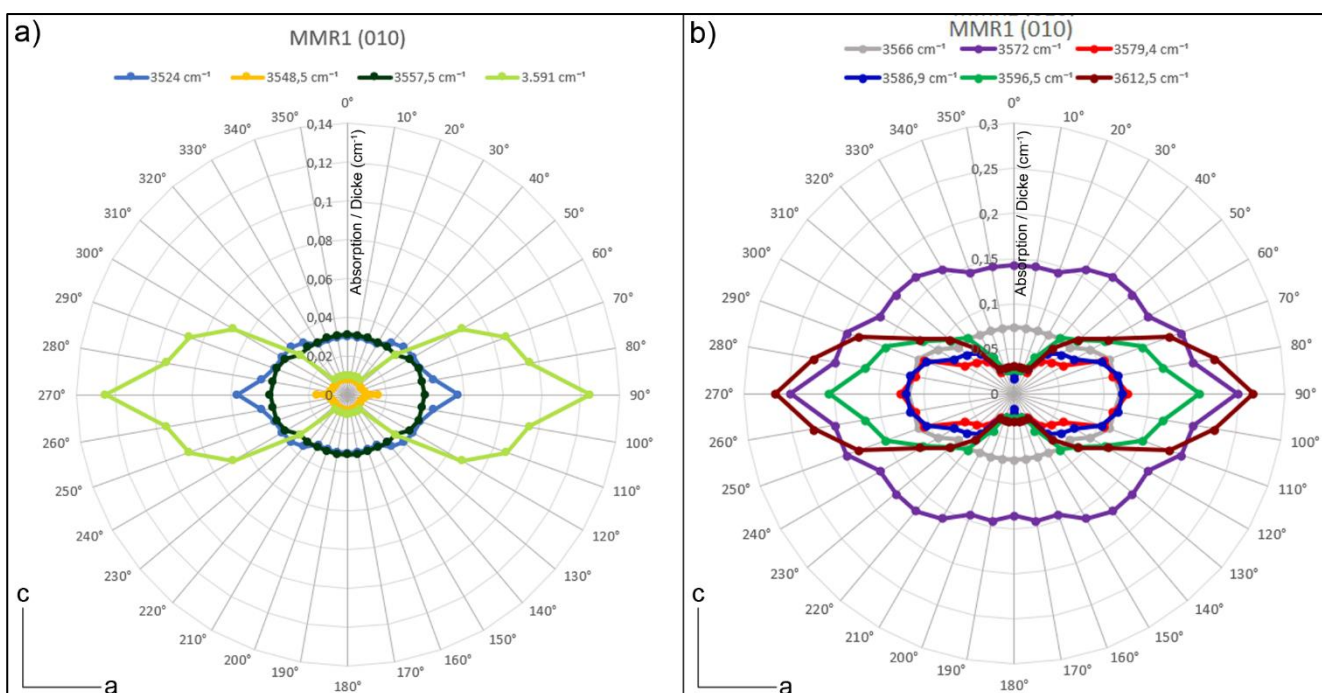


Abbildung 4.36: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe MMR1 in der (010)-Ebene. a) Peaks bei 3.524 / 3.548,5 / 3.557,5 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.566 / 3.572 / 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.612,6 cm^{-1} .

Vom zweiten Probenpaket wurden Polardiagramme von Probe MMR4 angefertigt. Abbildung 4.37 gibt die Hauptabsorptionsrichtung parallel [100] wieder, bis auf den 3.548 cm^{-1} -Peak, der seine maximale Amplitude nach [010] zeigt. In Abbildung 4.38 sind die Polardiagramme der Peaks in der (100)-Ebene zu sehen. Diese verweisen auf Dipolausrichtungen parallel zur b-Achse. Ausnahme bildet der Peak bei 3.566 cm^{-1} , der eine

Dipolausrichtung parallel zur c-Achse widerspiegelt. Die Polardiagramme der (010)-Ebene sind in Abbildung 4.39 dargestellt und legen wieder die Hauptausrichtung zur a-Achse dar.

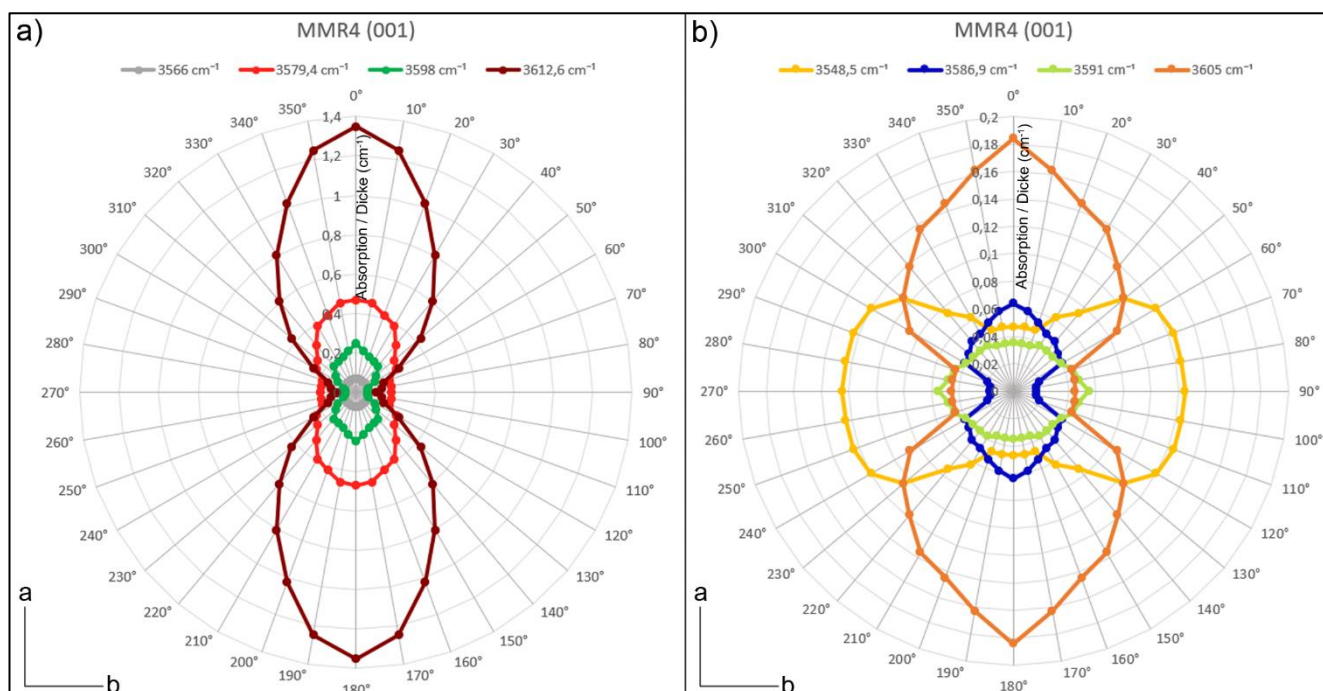


Abbildung 4.37: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe MMR4 in der (001)-Ebene. a) Peaks bei 3.566 / 3.579,4 / 3.598 / 3.612,6 cm⁻¹ und b) Peaks bei 3.548,5 / 3.586,9 / 3.591 / 3.605 cm⁻¹.

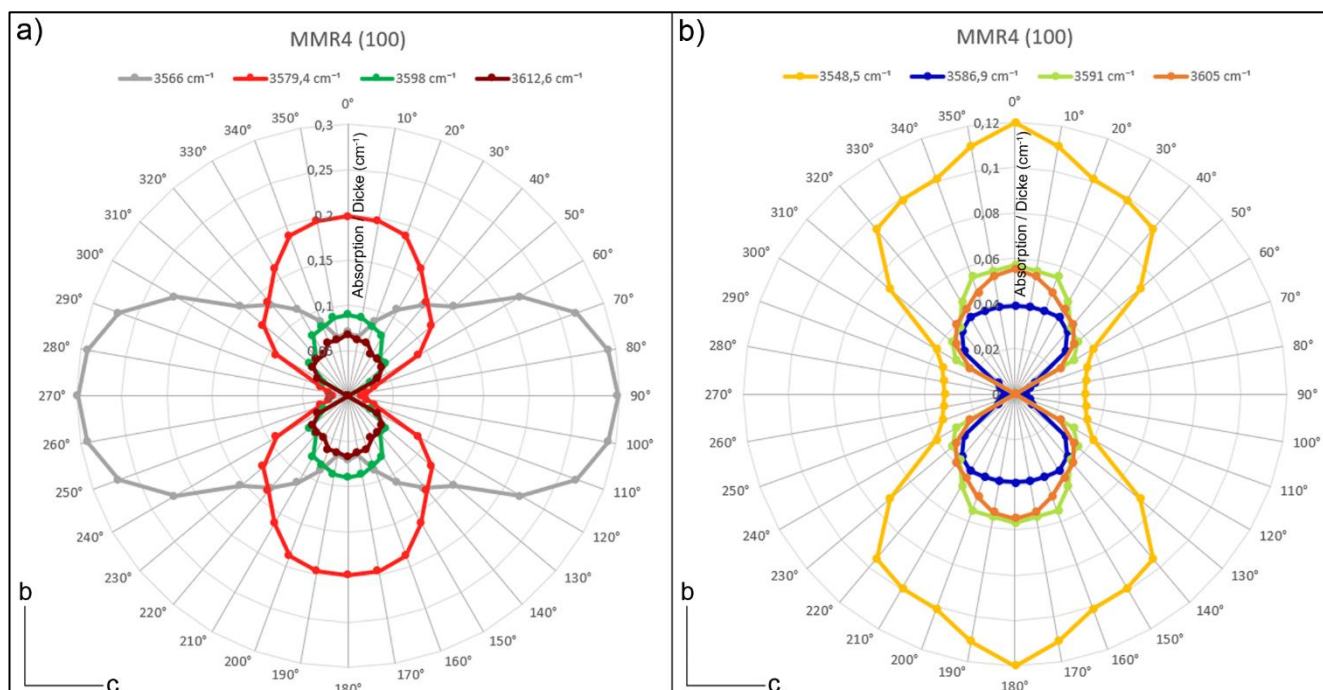


Abbildung 4.38: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe MMR4 in der (100)-Ebene. a) Peaks bei 3.566 / 3.579,4 / 3.598 / 3.612,6 cm⁻¹ und b) Peaks bei 3.548,5 / 3.586,9 / 3.591 / 3.605 cm⁻¹.

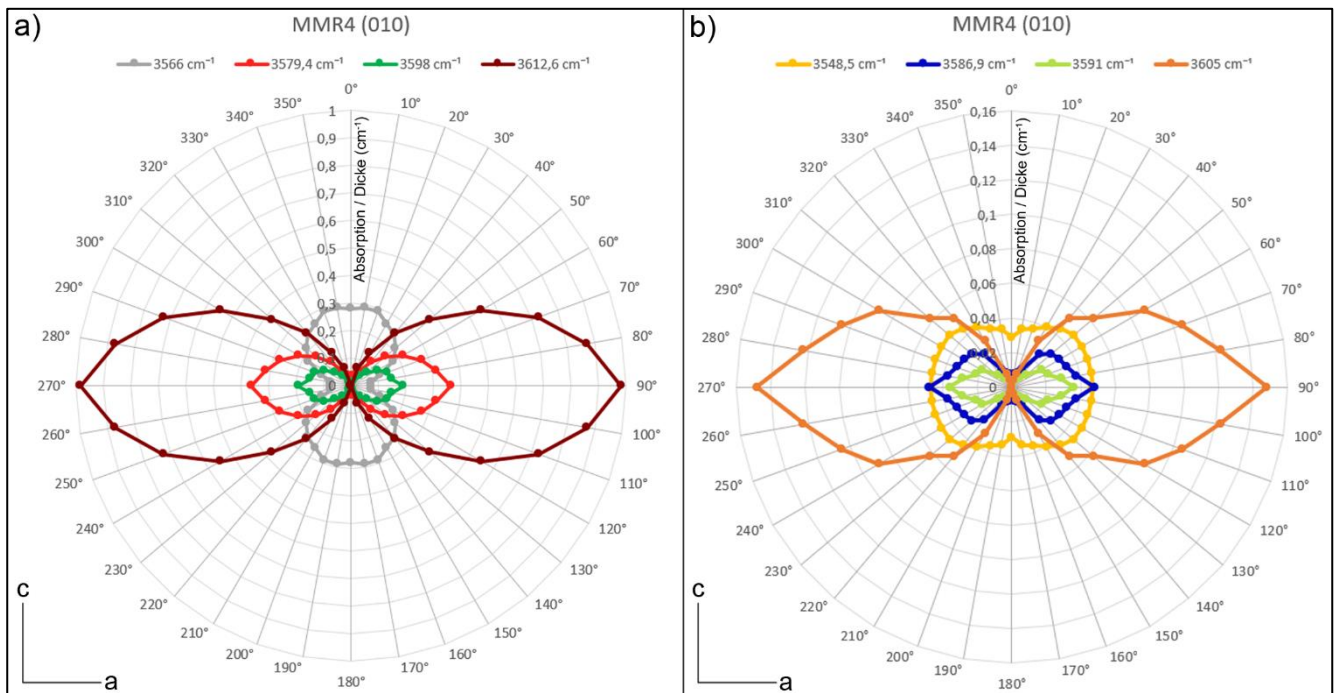


Abbildung 4.39: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe MMR4 in der (010)-Ebene. a) Peaks bei 3.566 / 3.579,4 / 3.598 / 3.612,6 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.548,5 / 3.586,9 / 3.591 / 3.605 cm^{-1} .

4.2.2.5 Olivine aus China, Baishan (CNB)

FTIR-Spektren der chinesischen Olivine (Baishan)

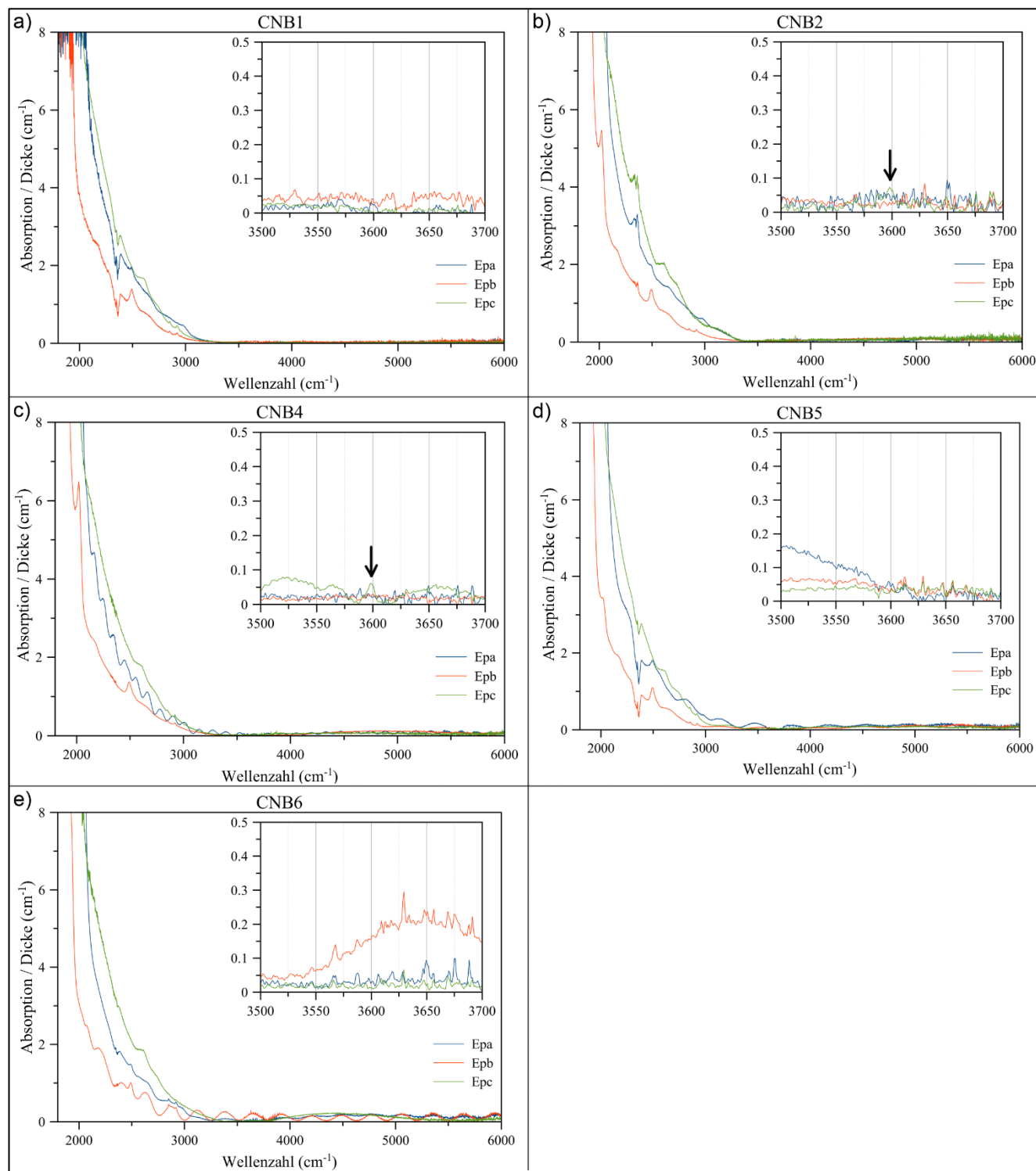


Abbildung 4.40: FTIR-Spektren der Proben aus China (Baishan) CNB1, CNB2, CNB4, CNB5 und CNB6 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc) (die Pfeile verweisen auf eine Bande, die bei ca. 3.598 cm⁻¹ im Epc-Spektrum liegt)

Peak-Analyse

Für diese Arbeit lagen zwei Probenpakete aus Baishan, Jilin-Provinz, China vor. Um fünf Proben zu erhalten, wurden aus einem Paket drei Olivine (CNB1/CNB2/CNB4) und aus dem anderen zwei (CNB5/CNB6) entnommen. Die OH-Spektren der Proben CNB2 und CNB4 deuten auf einen intensitätsarmen Peak bei 3.598 cm^{-1} im E||c-Spektrum hin (gekennzeichnet mit Pfeilen in Abbildung 4.40), die kaum über den Untergrund hinausragen. Die anderen Proben enthalten kein messbares OH. Somit handelt sich bei den Olivinen beider Probenpakete um „trockene“ Olivine. MILLER et al. (1987) führten die Begriffe „trockene“ und „nasse“ Olivine ein, die die Größe der Gesamtabsorbanzen im Spektrum beschreiben. Ein Literaturvergleich ist nicht möglich, da bisher keine IR-spektroskopischen Untersuchungsergebnisse der OH-Bereiche von Olivinen aus Baishan veröffentlicht wurden.

4.2.2.6 Olivine aus China, Jiaohe (CNJ)

FTIR-Spektren der chinesischen Olivine (Jiaohe)

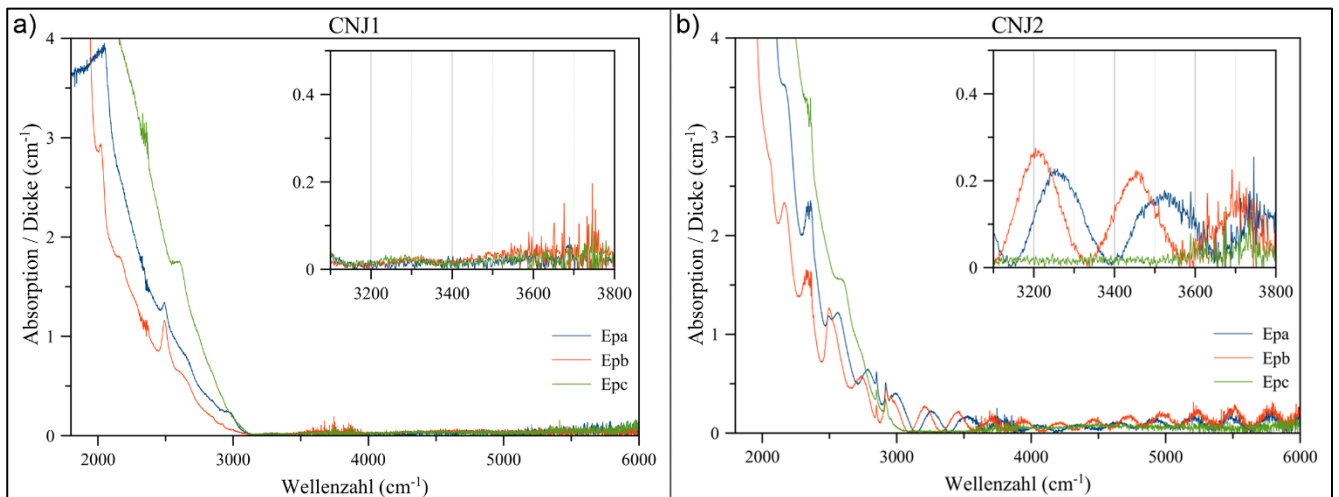


Abbildung 4.41: FTIR-Spektren der Proben aus China (Jiaohe) CNJ1 und CNJ2 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)

Peak-Analyse

Die FTIR-Spektren beider chinesischen Olivine aus Jiaohe (Jilin-Provinz) zeigen keine Intensitäten im OH-Absorptionsbereich (s. Abbildung 4.41). Ab ca. 3.600 cm^{-1} ist das Rauschen der Umgebungsbedingungen (v. a. CO₂) hoch. Ein Literaturvergleich ist nicht möglich, da bisher keine IR-spektrometrischen Untersuchungsergebnisse der OH-Absorptionsbereiche solcher Olivine veröffentlicht wurden.

FTIR-Spektren der chinesischen Olivine (Zhangjiakou)

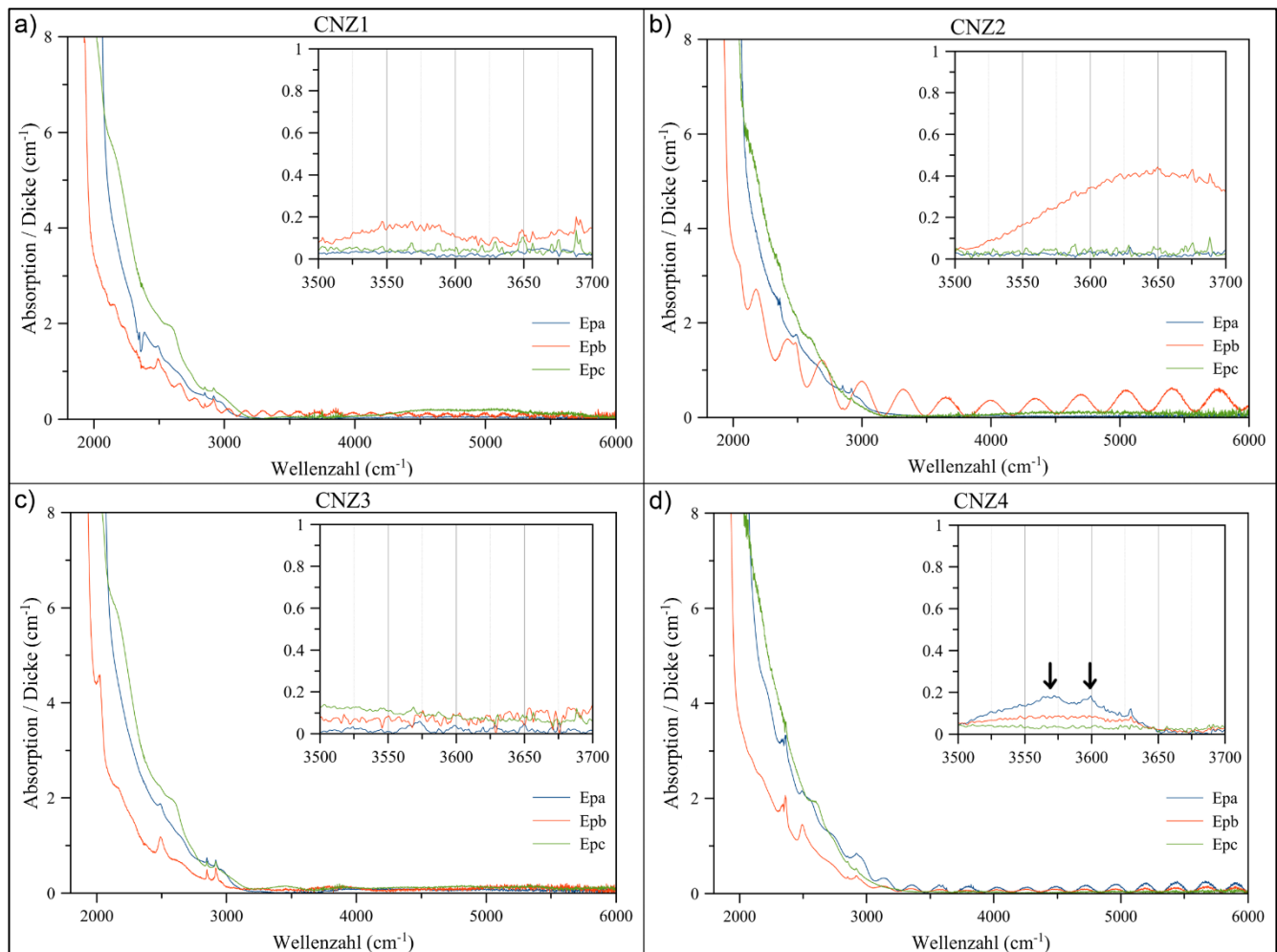


Abbildung 4.42: FTIR-Spektren der Proben aus China (Zhangjiakou) CNZ1, CNZ2, CNZ3 und CNZ4 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc) (die Pfeile verweisen auf Banden, die bei ca. 3.572 und 3.598 cm^{-1} im Epa-Spektrum liegen)

Peak-Analyse

Chinesische Olivine lagen in zwei Probenpaketen vor: Drei Proben (CNZ1/CNZ2/CNZ3) (beschriftet mit „Zhangjiakou, Innere Mongolei“) stammen aus einem und zwei Proben (CNZ4/CNZ5) aus dem anderen Paket (beschriftet mit „Zhangjiakou, Hebei-Provinz“). Es wird angenommen, dass die Kristalle aus Zhangjiakou (Hebei-Provinz), in dessen Nähe das Hannuoba-Basalt-Feld liegt, stammen. Probe CNZ5 konnte mittels Röntgenstrahlbeugungsmethoden nicht orientiert werden. Lediglich im E||a-Spektrum der Probe CNZ4 verweisen schwache Intensitäten auf Peaks bei 3.598 und 3.572 cm^{-1} (gekennzeichnet mit Pfeilen in Abbildung 4.42). In den anderen Proben ist kein messbares OH enthalten, d. h. es handelt sich um „trockene“ Olivine. MILLER et al. (1987) untersuchten einen China-Olivin aus der Hebei-Provinz auf OH-Banden mittels FTIR-Spektrometrie (s. Abbildung 4.43): Sie detektierten ausschließlich im E||a-Spektrum eine schwach-intensive Bande bei 3.572 cm^{-1} (siehe Pfeil), die ebenfalls im E||a-Spektrum der Probe CNZ4 vermutet wird. So handelt es

sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Olivinen mit hoher Wahrscheinlichkeit um Proben aus der Hebei-Provinz. In dem Basislinien-unkorrigiertem Spektrum von MILLER et al. (1987) sind die erhöhten Absorbanzen im Bereich um 3.700 cm^{-1} auf Serpentineinschlüsse zurückzuführen, die in den Proben dieser Arbeit nicht vorliegen.

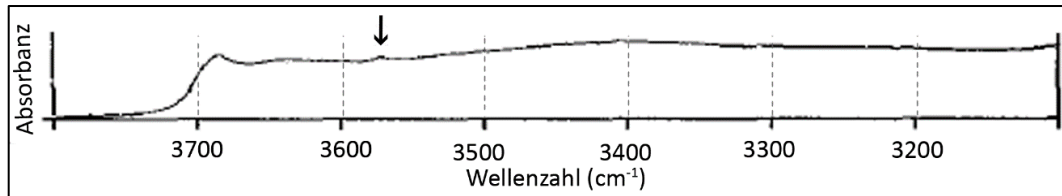


Abbildung 4.43: FTIR-Spektrum eines Olivins aus der Hebei-Provinz (China), gemessen mit E||a. Der Pfeil markiert eine Bande bei ca. 3.572 cm^{-1} (verändert nach: MILLER et al. 1987).

4.2.2.8 Olivine aus Vietnam, Zentrales Hochland (VN)

FTIR-Spektren der Vietnam-Olivine

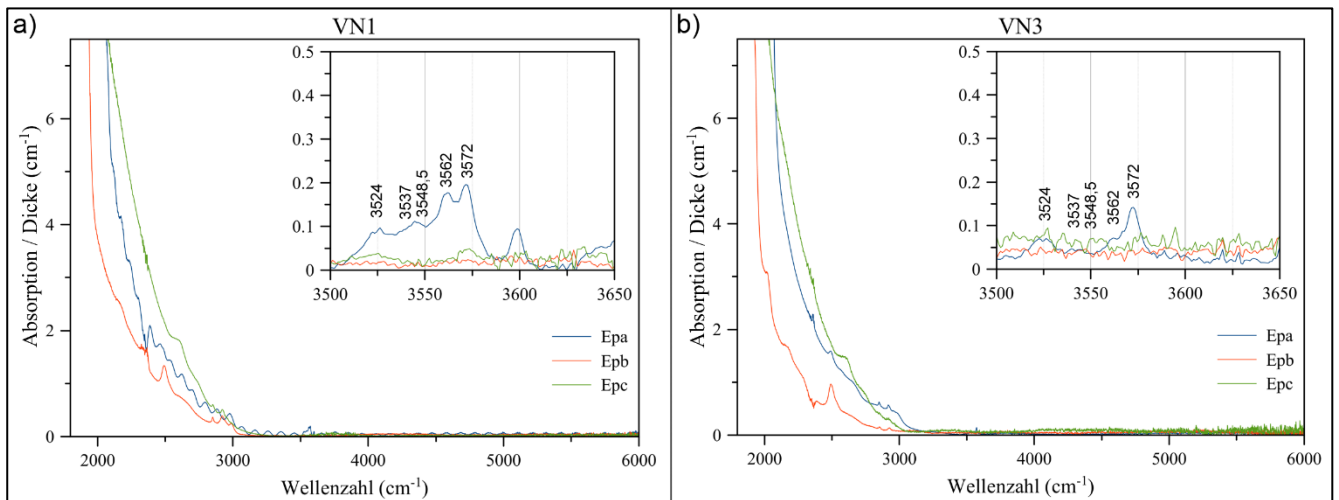


Abbildung 4.44: FTIR-Spektren der Proben aus Vietnam (Zentrales Hochland) VN1 und VN3 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)

Peak-Analyse

Im Probenpaket aus Südvietnam (Zentrales Hochland) lagen vier Olivine vor, von denen zwei (VN2 und VN4) nicht orientierbar waren. Nur die E||a-Spektren von VN1 und VN3 (s. Abbildung 4.44) weisen sehr geringe Absorbanzen zwischen $3.500 - 3.600\text{ cm}^{-1}$ auf. Das Peak-Fitten brachte sechs Peaks hervor (s. Tabelle 22), von denen die Hauptpeaks bei $3.524 / 3.562 / 3.572\text{ cm}^{-1}$ liegen. Ein Literaturvergleich ist nicht möglich, da bis dato keine IR-spektroskopischen Analysedaten des OH-Bereichs von Vietnam-Olivinen existieren. Anschaulich zeigt das Säulendiagramm (s. Abbildung 4.45) ein gleiches Amplitudenverhältnis der Peaks. Dies zeigen auch die normierten Verhältnisse und die gemittelten Peak-Verhältnisse (s. Anhang).

Tabelle 22: Zusammenfassung der Peakparameter aller Proben aus Vietnam (VN1 und VN3) inkl. Peak-Pleochroismus (die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet)

Nr.	Position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	VN1	VN3
1	3524,0	18,0	a	a
2	3537,0	20,0	a	a
3	3548,5	18,4	a	a
4	3562,0	8,0	a	a
5	3572,0	9,4	a	a
6	3598,0	10,4	a	a

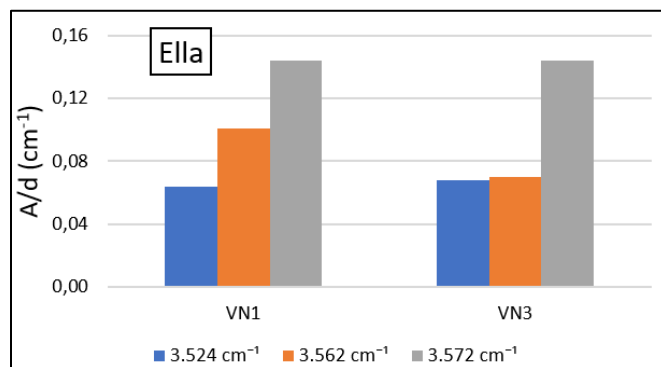


Abbildung 4.45: Säulendiagramme der Amplituden der Hauptpeaks bei 3.524, 3.562 und 3.572 cm⁻¹ (Amplituden als A/d-Werte in cm⁻¹) je Schwingungsrichtung des E-Vektors mit E||a

Polardiagramme

Polardiagramme wurden von Probe VN1 erstellt, aufgrund der höheren Absorbanz im Spektrum. Da die OH-Peaks ausschließlich im E||a-Spektrum vorliegen, bilden die Diagramme nur die (001)- und (010)-Ebene ab (s. Abbildung 4.46). In diesen ist ersichtlich, dass alle OH-Dipole entlang der a-Achse ausgerichtet sind.

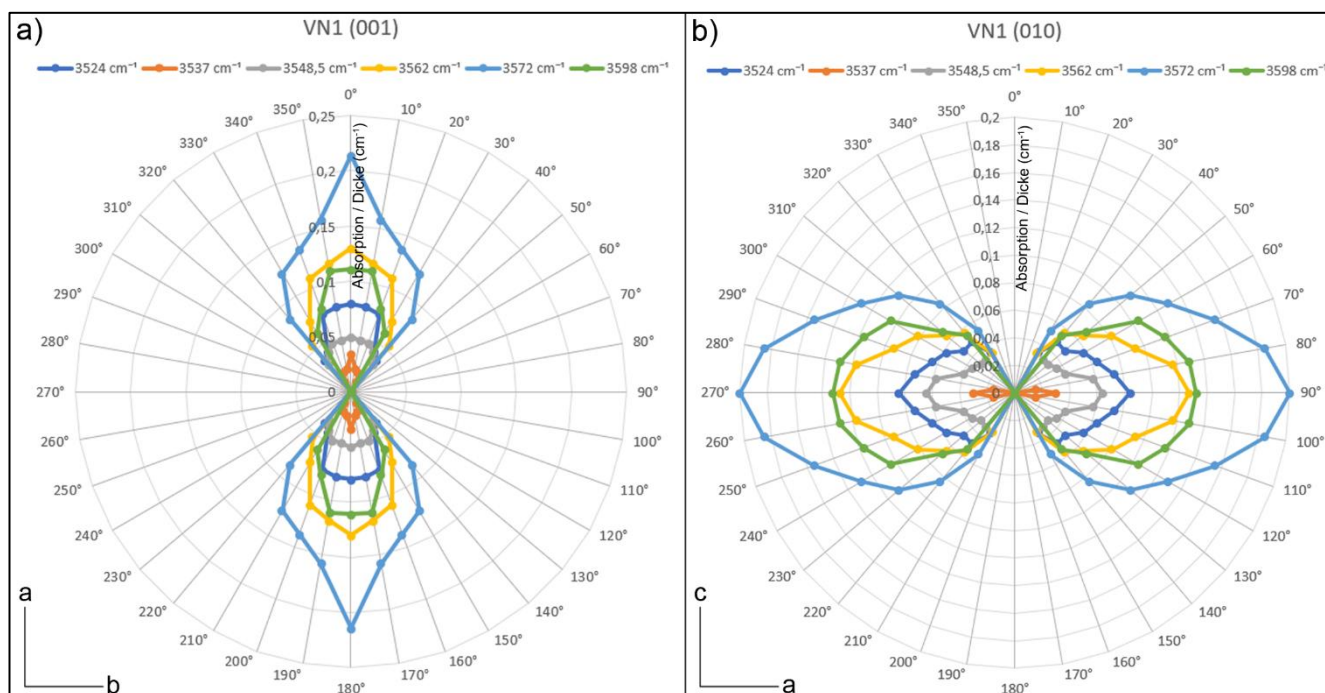


Abbildung 4.46: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe VN1 in a) der (001)-Ebene und b) der (010)-Ebene. Peaks liegen bei 3.524 / 3.537 / 3.548,5 / 3.562 / 3.572 / 3.598 cm⁻¹.

FTIR-Spektren der USA-Olivine

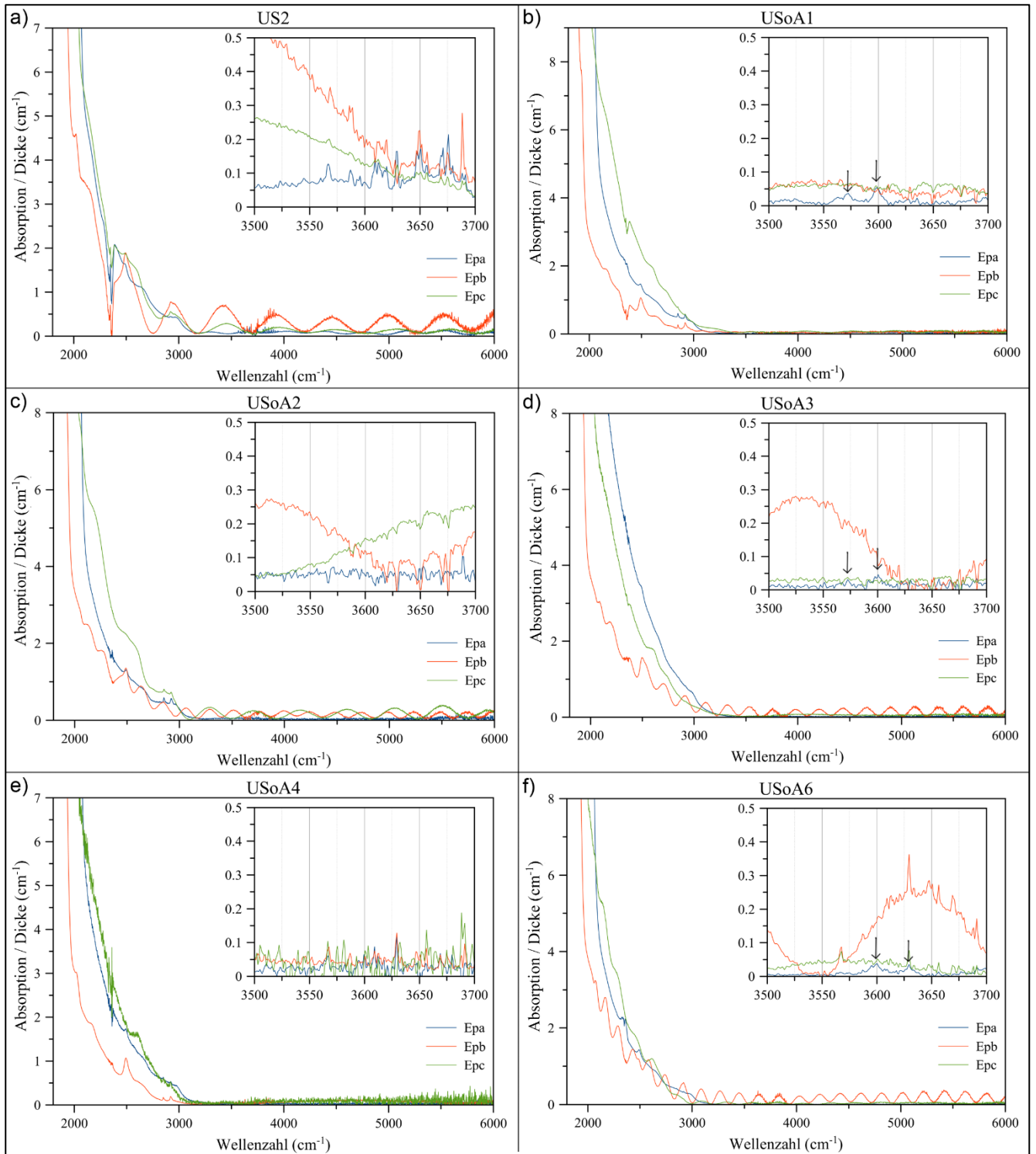


Abbildung 4.47: FTIR-Spektren der USA-Proben US2, USoA1 – USoA4 und USoA6 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)

Peak-Analyse

Es lagen zwei Probenbeutel aus den USA vor: Aus einem wurden zwei (US2/US3) und aus dem anderen fünf Olivine (USoA1/USoA2/USoA3/USoA4/USoA6) entnommen. Probe US3 war nicht-orientierbar. Die OH-Spektren waren nicht gut aufgelöst und von Interferenzen überlagert. Insgesamt geben diese „trockene“ Kristalle wieder, wobei die Proben USoA1, USoA3, USoA4 und USoA6 über drei, intensitätsarme OH-Peaks verfügen (s. Abbildung 4.47). Probe US2 enthielt keine OH-Peaks. Die Peaks bei 3.562 / 3.572 / 3.598 cm^{-1} erscheinen nur im E||a-Spektrum (s. Tabelle 23). In Abbildung 4.48 sind die identischen Peakverhältnisse als Säulendiagramme einzusehen (die normierten und mittleren Peakverhältnisse im Anhang geben dasselbe wieder).

Tabelle 23: Zusammenfassung der Peakparameter aller San Carlos-Proben (USoA1, USoA3, USoA4 und USoA6) inkl. Peak-Pleochroismus und Literaturvergleich. ¹MOSENFELDER et al. (2011); ²FERRISS et al. (2018); ³CLINE et al. (2018); ⁴BERRY et al. (2005); ⁵BAI & KOHLSTEDT (1993); ⁶KOVÁCS et al. (2008)

Nr.	Position (cm^{-1})	HWB (cm^{-1})	Literaturvergleich Position (cm^{-1})	USoA1	USoA3	USoA4	USoA6
			3483 ⁵				
			3512 ¹				
			3525 ^{2,3,4,6}				
			3534 ¹				
			3542 ⁶				
1	3562,0	8,0	3564 ¹	a	a	a	a
2	3572,0	9,4	3572 ^{1,3,4} ; 3573 ² ; 3575 ⁶ ; 3576 ⁵	a	a	a	a
3	3598,0	10,4	3598 ^{1,5} ; 3600 ²	a	a	a	a
			3612 ⁵				
			3637 ⁵				

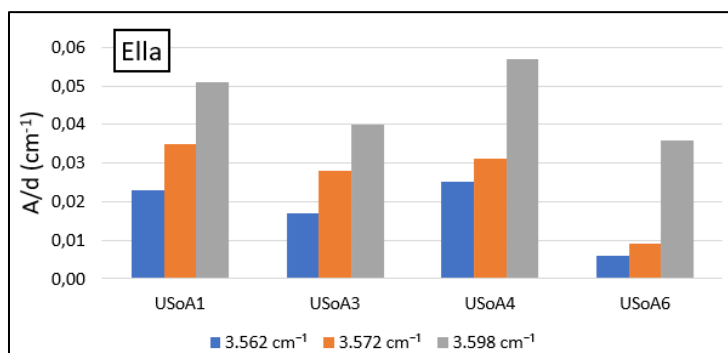


Abbildung 4.48: Säulendiagramme der Amplituden der Hauptpeaks bei 3.562, 3.572 und 3.598 cm^{-1} (Amplituden als A/d-Werte in cm^{-1}) je Schwingungsrichtung des E-Vektors mit E||a

Interpretation

Aufgrund des großen Anteils von Untersuchungen des OH-Absorptionsbereichs mittels IR-Spektrometrie an San Carlos-Olivin (USA) in der Wissenschaft, ist heute weithin bekannt, dass San Carlos-Olivin nur wenige, intensitätsschwache OH-Peaks und folglich kaum OH-Gehalt aufweist. Die Intensitäten der OH-Peaks liegen typischerweise nahe der Detektionslimits des IR-Spektrometers und die Hauptabsorption erscheint bei Messung mit E||a. Die OH-Signatur von San Carlos-Olivin ist von den Hauptpeaks bei 3.572 und 3.525 cm^{-1} geprägt (s. z. B. MACKWELL et al. 1985; MILLER et al. 1987; BAI & KOHLSTEDT 1992; 1993; KOHLSTEDT et al. 1996; BERRY et al. 2005;

MOSENFELDER et al. 2006a; KOVÁCS et al. 2008; THOMAS et al. 2009; MOSENFELDER et al. 2011; FERRISS et al. 2018). Diese Merkmale finden sich auch in den OH-Spektren der San Carlos-Olivine dieser Arbeit und bestätigen die Herkunft aus dem San Carlos-Gebiet.

Zum Vergleich befinden sich in Abbildung 4.49 gut aufgelöste OH-Spektren von San Carlos-Olivin, aufgenommen von KOVÁCS et al. (2008). Für die Aufnahme der polarisierten Spektren analysierten sie zunächst den Olivin mit $E||a$. Im Anschluss erstellten sie weitere Spektren in 30° -Messschritten, bis bei 90° eine Messausrichtung mit $E||c$ vorlag, in der der Olivin gering absorbiert. Die Spektren geben, gleichsam mit den Spektren dieser Arbeit, einen intensitätsreichen 3.572 cm^{-1} -Peak mit dem Peak bei 3.562 cm^{-1} als Schulter wieder. Aufgrund der typisch geringen OH-Gehalte in San Carlos-Olivin müssen für IR-spektrometrische Analysen entsprechend große Proben herangezogen werden, z. B. untersuchten KOVÁCS et al. (2008) einen Proben-Würfel mit Kantenlängen von $7,9 \times 6,5 \times 6,4\text{ mm}$. MOSENFELDER et al. (2011) produzierten ein Probenplättchen, das bei der $E||a$ -Messung eine Schichtdicke von $2,51\text{ mm}$ parallel in Einstrahlrichtung aufwies. Für diese Arbeit lagen jedoch nur Kristalle von geringem Ausmaß vor (s. fotografische Dokumentation im Anhang). Diese enthielten darüber hinaus Frakturen und Einschlüsse, die abgesägt werden mussten, weshalb die Würfelmaße kleiner ausfielen. Maximale Größe wies Probe USoA6 auf, mit Kantenlängen von $2,88 \times 1,91 \times 1,44\text{ mm}$. Kleinste Probe war USoA4 mit $0,93 \times 1,64 \times 0,99\text{ mm}$. Die geringen Probenmaße erklären die intensitätsschwachen OH-Peaks und verweisen auf die „virtuelle Verdünnung“ einer Probe durch eine zu dünne Schichtdicke (s. Kap. 3.5.1.5 *Güte der Messungen*). Der Literaturvergleich in Tabelle 23 legt dar, dass San Carlos-Olivin mehr OH-Peaks, als bei der Untersuchung detektiert wurden, aufweisen kann.

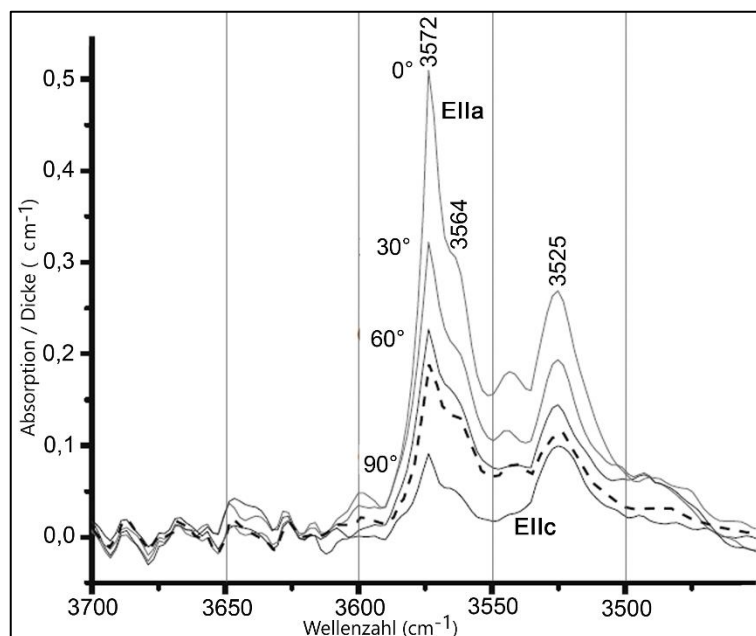


Abbildung 4.49: IR-Spektren eines Olivins aus San Carlos, Arizona, USA. Vier Messgeometrien (0° , 30° , 60° und 90°) entsprechen Polarisationsrichtungen reichend von $E||a$ bis $E||c$. Das gestrichelte Profil entspricht einem mit unpolarisiertem Licht aufgenommenem Spektrum. Eingetragen sind die Hauptpeaks bei 3.572 , 3.564 und 3.525 cm^{-1} (verändert nach KOVÁCS et al. 2008).

FTIR-Spektrum der Probe USSC1

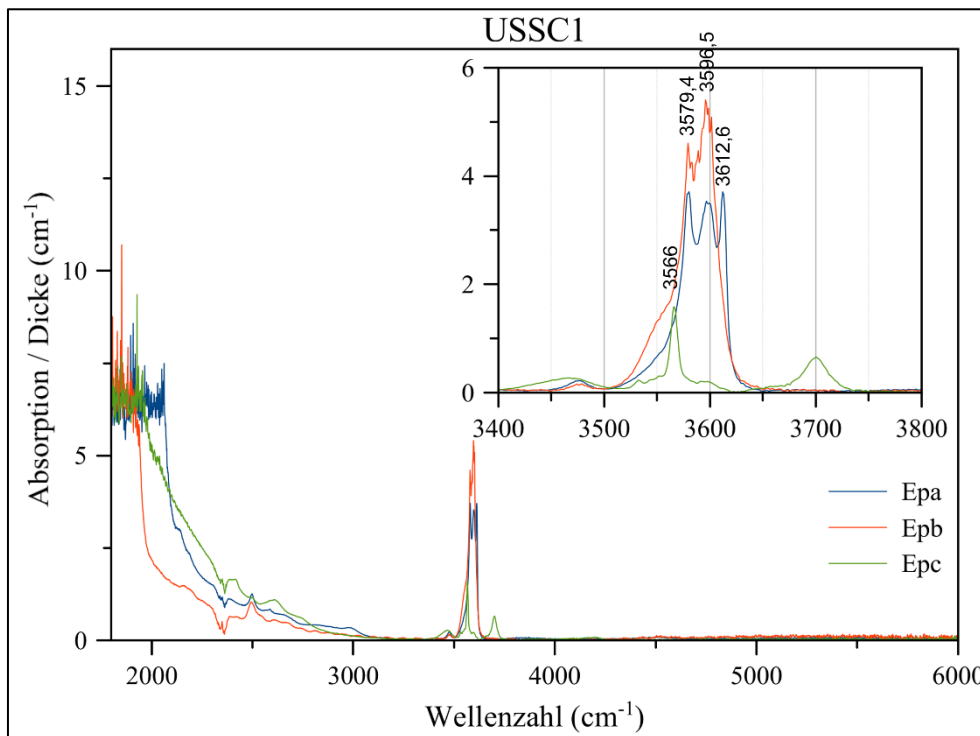


Abbildung 4.50: FTIR-Spektrum der Probe USSC1 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)

Peak-Analyse

Probe USSC1 lag einzeln im Probenpaket vor und war mit „San Carlos, USA“ beschriftet. Makroskopisch unterschied sich der unpräparierte Kristall von den anderen San Carlos-Olivinen, denn sie war von großem Ausmaß (ca. 15 mm; s. fotografische Dokumentation im Anhang) und wies eine idiomorphe Gestalt auf. Die polarisierten OH-Spektren (s. Abbildung 4.50) geben markante OH-Signaturen wieder, deren Intensitäten von $E||b > E||a > E||c$ abnehmen. Bei Messung mit dem E-Vektor parallel zur b-Achse waren die Absorptionen zu hoch, sodass nicht ausreichend Licht auf den Detektor fiel und das $E||b$ -Spektrum nicht gut aufgelöst ist. Das Peak-Fitten ergab Hauptpeaks bei 3.566 / 3.579,4 / 3.596,4 / 3.612,6 cm⁻¹. Von diesen prägen die bei 3.579,4 / 3.596,4 / 3.612,6 cm⁻¹ das $E||a$ -Profil, die bei 3.579,4 / 3.596,4 cm⁻¹ das $E||b$ -Profil und der 3.566 cm⁻¹-Peak das $E||c$ -Profil. Weitere erhöhte Absorptionen befinden sich im $E||c$ -Spektrum im Wellenzahlbereich um 3.700 cm⁻¹.

Interpretation

Die polarisierten Spektren zeigen ein identisches Aussehen mit denen der Olivine aus Pakistan (vgl. Kap. 4.2.2.1 und Kap. 4.2.2.2), d. h. Spektrenformen, Peaks, Hauptpeaks sowie das polarisationsabhängige Absorptionsverhalten der Peaks sind identisch. Auch die Hauptpeak-Verhältnisse sind gleich (geringe Variationen beruhen auf statistischen Schwankungen beim Peak-Fitten). Ebenfalls kongruent sind die

OH-Absorptionen zwischen $3.640 - 3.730 \text{ cm}^{-1}$ im E||c-Spektrum, die auf Serpentineinschlüsse zurückzuführen sind (s. z. B. MILLER et al. 1987; MATSYUK & LANGER 2004) und oft in Pakistan-Olivin erscheinen. Damit verweisen die Spektren eindeutig auf Pakistan (Sapat) und nicht auf San Carlos als Lagerstätte. Mit dieser Untersuchung kann aufgezeigt werden, dass mittels ihrer herkunftsspezifischen OH-Signaturen Olivine ihrem Vorkommen zugewiesen werden können. Das E||b-Spektrum war nicht gut aufgelöst, da bei der Messung die Schichtdicke in Einstrahlrichtung zu groß war. Da der Olivin eindeutig als Pakistan-Olivin ausgewiesen werden konnte, war es nicht notwendig die Probe dünner zu gestalten. In Kap. 4.1.1 *Haupt- und Spurenelementchemie* wurde bereits auf die chemischen Unterschiede der Olivine aus San Carlos und der Probe USSC1 hingewiesen, sodass bereits eine andere Herkunft vermutet wurde. Auch ergaben die Ergebnisse dieser Arbeit, dass Mantel-Olivine verglichen mit metasomatischen Olivinen höhere Spurenelementgehalte aufweisen. Diese waren bei der USSC1-Probe gering, sodass es sich vermutlich um metasomatische Olivine handelt.

4.2.2.11 Olivine aus Norwegen, Lom (NO)

FTIR-Spektren der Norwegen-Olivine (Lom)

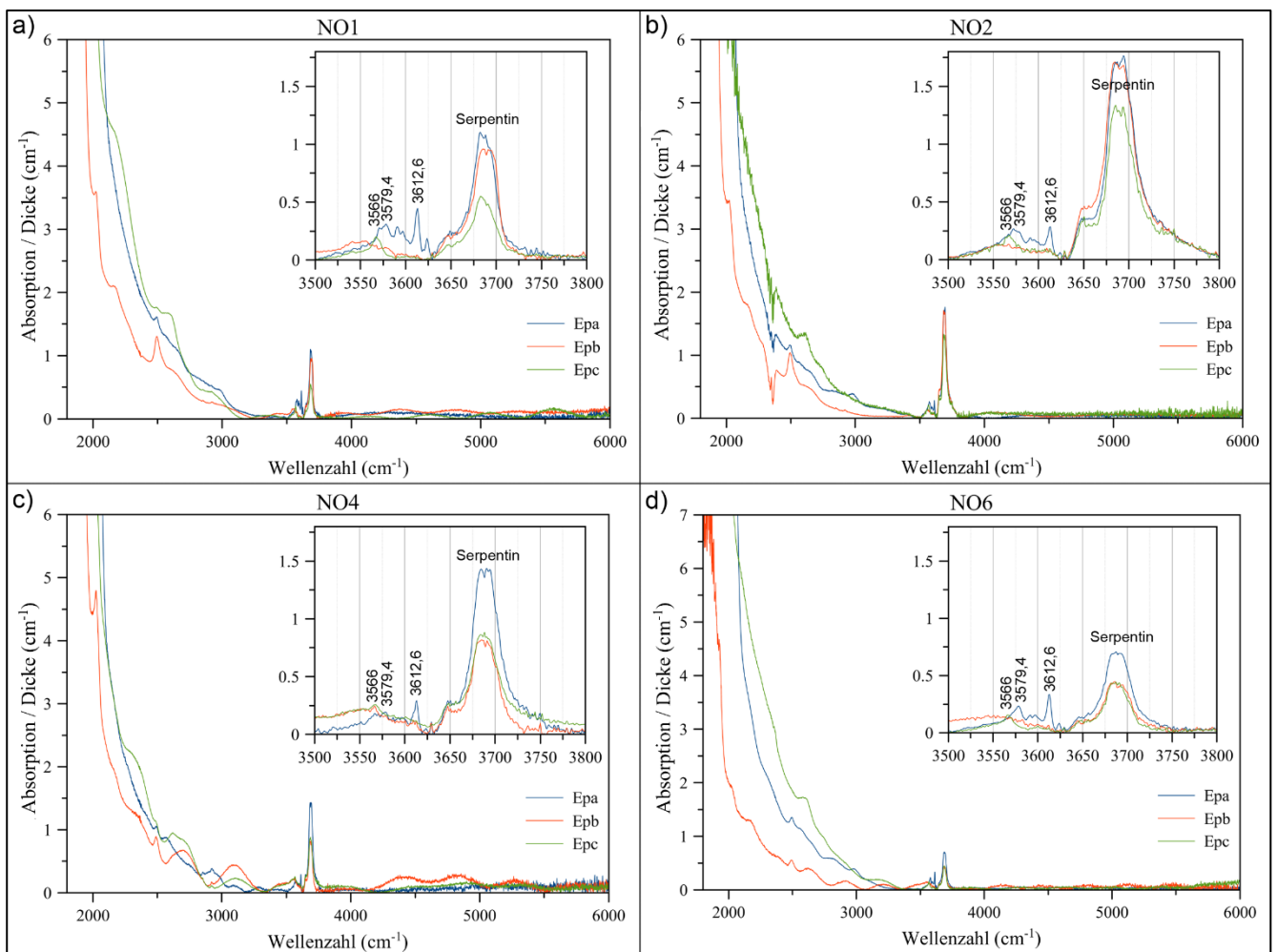


Abbildung 4.51: FTIR-Spektren der Proben aus Norwegen (Lom) NO1, NO2, NO4 und NO6 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)

Peak-Analyse

Die norwegische Probe NO5 war nicht orientierbar. Die OH-Spektren der übrigen Proben (s. Abbildung 4.51) zeigten erhöhte Absorptionen zwischen 3.500 und 3.750 cm^{-1} , die optisch in zwei Bereiche untergliedert werden: Der erste Bereich liegt zwischen 3.500 und 3.630 cm^{-1} und die Intensitäten nehmen von $E||a > E||b = E||c$ ab. Der zweite Bereich reicht von 3.630 bis 3.750 cm^{-1} und ist durch seine hohe Absorbanz vom ersten zu unterscheiden. Die Absorptionen nehmen hier von $E||a > E||b > E||c$ ab. Insgesamt wurden 14 OH-Peaks identifiziert (s. Tabelle 24). Die Hauptpeaks liegen bei 3.566 / 3.579,4 / 3.612,6 cm^{-1} . Das typhafte Aussehen erlangt das $E||a$ -Spektrum durch die Peaks bei 3.579,4 und 3.612,6 cm^{-1} . Das $E||b$ -Spektrum besitzt keine herausragenden Peaks und die Form des $E||c$ -Spektrums wird durch den 3.566 cm^{-1} -Peak geprägt. Die Säulendiagramme in Abbildung 4.52 zeigen gleiche Amplitudenverhältnisse der Hauptpeaks. Gleichmaßen sind die normierten und mittleren Hauptpeak-Verhältnisse (s. Anhang), bis auf statistische Schwankungen, identisch.

Interpretation

Die hohen Intensitäten des zweiten Bereichs (3.630 – 3.750 cm^{-1}) beruhen auf OH-Banden von Serpentin-Einschlüssen (s. z. B. MILLER et al. 1987; MATSYUK & LANGER 2004). Ein Literaturvergleich ist nicht möglich, da bis dato keine IR-spektroskopischen Untersuchungsergebnisse von OH-Spektren norwegischer Olivine aus Lom veröffentlicht wurden.

Tabelle 24: Zusammenfassung der Peakparameter aller Proben aus Norwegen (Lom) (NO1, NO2, NO4 und NO6) inkl. Peak-Pleochroismus die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet)

Nr.	Peakposition (cm^{-1})	HWB (cm^{-1})	NO1	NO2	NO4	NO6
1	3524,0	18,0	$a > c > b$	$a > c > b$	$a > c > b$	$a > c > b$
2	3537,0	10,0	$b > a > c$	$b > a > c$	$b > a > c$	$b > a > c$
3	3548,5	18,4	$b > a > c$	$b > a > c$	$b > a > c$	$b > a > c$
4	3557,5	11,8	$a = b > c$	$a > b > c$	$b > a > c$	$a > b > c$
5	3566,0	11,0	$c > a > b$	$c > a > b$	$c > a > b$	$c > a > b$
6	3572,0	9,4	$a > c > b$	$a > c > b$	$a > c > b$	$a > c > b$
7	3579,4	9,8	$a > b > c$	$a > b > c$	$a > b > c$	$a > b > c$
8	3586,9	10,0	$a \gg b > c$	$a \gg b > c$	$a \gg b > c$	$a \gg b > c$
9	3591,0	6,2	$a \gg b > c$	$a \gg b > c$	$a \gg b > c$	$a \gg b > c$
10	3597,0	10,4	$a \gg b > c$	$a \gg b > c$	$a \gg b > c$	$a \gg b > c$
11	3605,0	10,0	$a \gg b > c$	$a \gg b > c$	$a \gg b > c$	$a \gg b > c$
12	3612,6	6,4	$a \gg b > c$	$a \gg b > c$	$a \gg b > c$	$a \gg b > c$
13	3619,0	12,0	a	$c > b > a$	c	c
14	3624,0	5,6	$a > b$	a	a	$a > b > c$

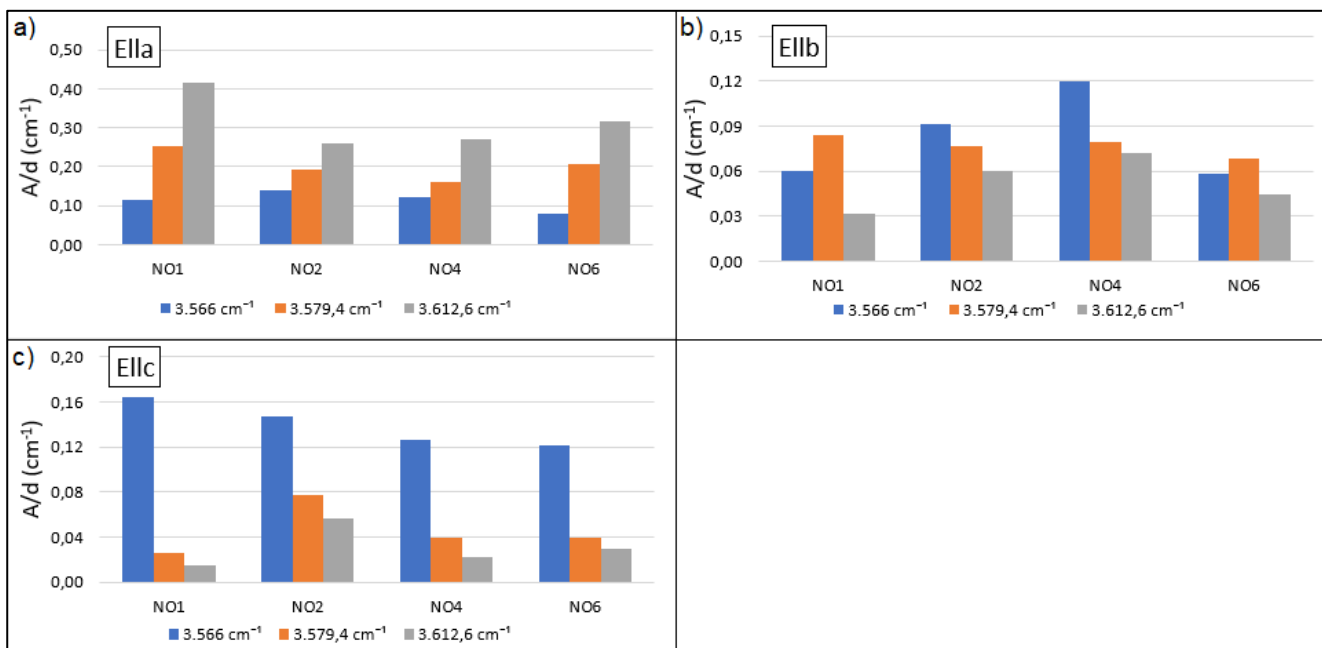


Abbildung 4.52: Säulendiagramme der Amplituden der Hauptpeaks bei 3.566, 3.579,4 und 3.612,6 cm⁻¹ (Amplituden als A/d-Werte in cm⁻¹) je Schwingungsrichtung des E-Vektors mit a) E||a, b) E||b und c) E||c

Polardiagramme

Polardiagramme wurden von Probe NO2 erstellt, da diese die intensivsten OH-Banden aufweist. Die Diagramme der (001)-Ebene zeigen, dass alle Peaks (bis auf den 3.548,5 cm⁻¹-Peak) die höchsten Amplituden bei Messung mit E||a aufweisen (s. Abbildung 4.53). Abbildung 4.54 zeigt die Polardiagramme der (100)-Ebene. Die OH-Dipole sind vorwiegend parallel zur b-Achse ausgerichtet. Ausnahmen bilden die Peaks bei 3.566 / 3.572 / 3.524 cm⁻¹, die auf OH-Dipole entlang der c-Achse verweisen. In den Polardiagrammen der (010)-Ebene ist wieder die Hauptabsorptionsrichtung entlang [100] zu erkennen (s. Abbildung 4.55), mit Ausnahme des 3.566 cm⁻¹-Peaks, der von E||c > E||a > E||b abnimmt.

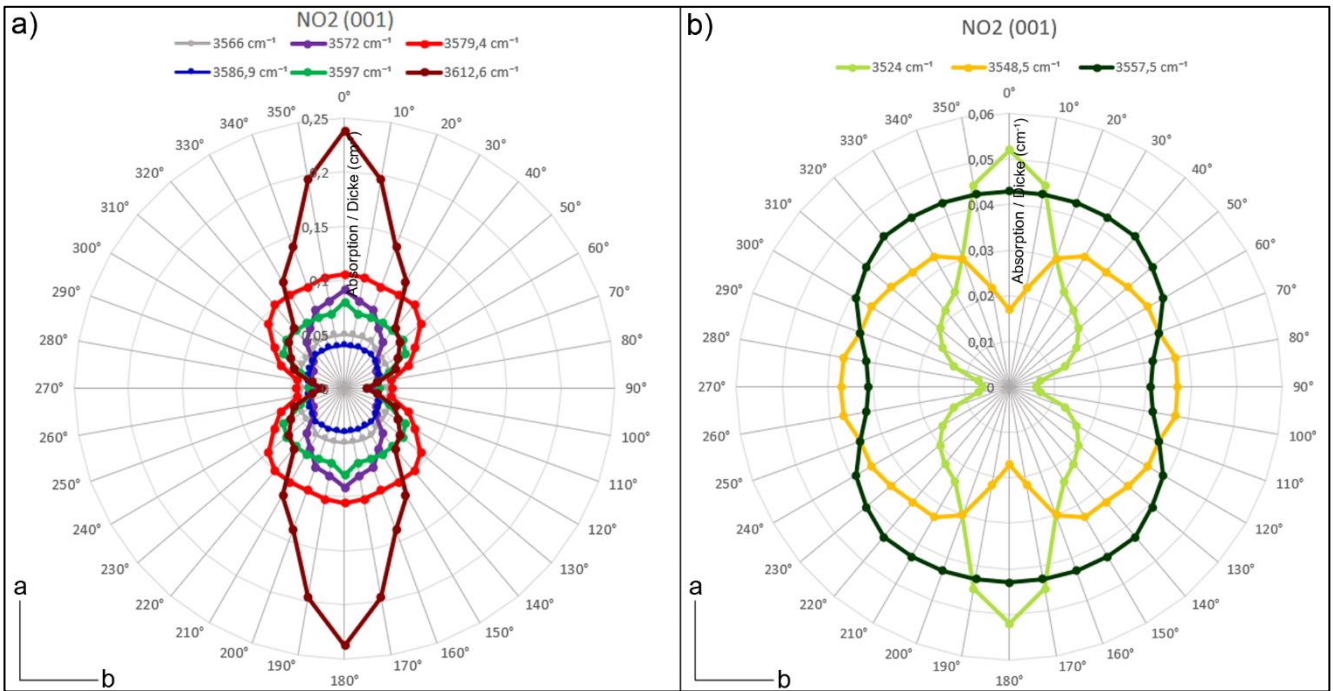


Abbildung 4.53: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe NO₂ in der (001)-Ebene. a) Peaks bei 3.566/ 3.572 / 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.612,6 cm⁻¹ und b) Peaks bei 3.524 / 3.548,5 / 3.557,5 cm⁻¹.

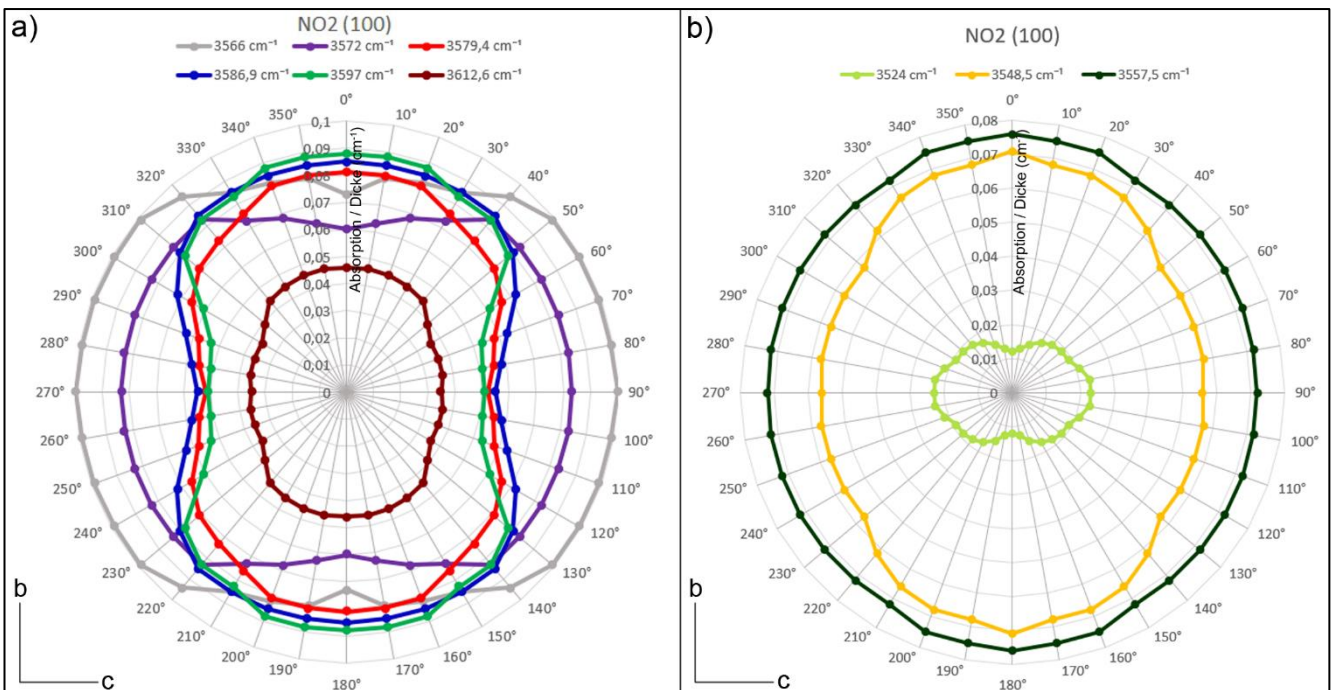


Abbildung 4.54: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe NO₂ in der (100)-Ebene. a) Peaks bei 3.566/ 3.572 / 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.612,6 cm⁻¹ und b) Peaks bei 3.524 / 3.548,5 / 3.557,5 cm⁻¹.

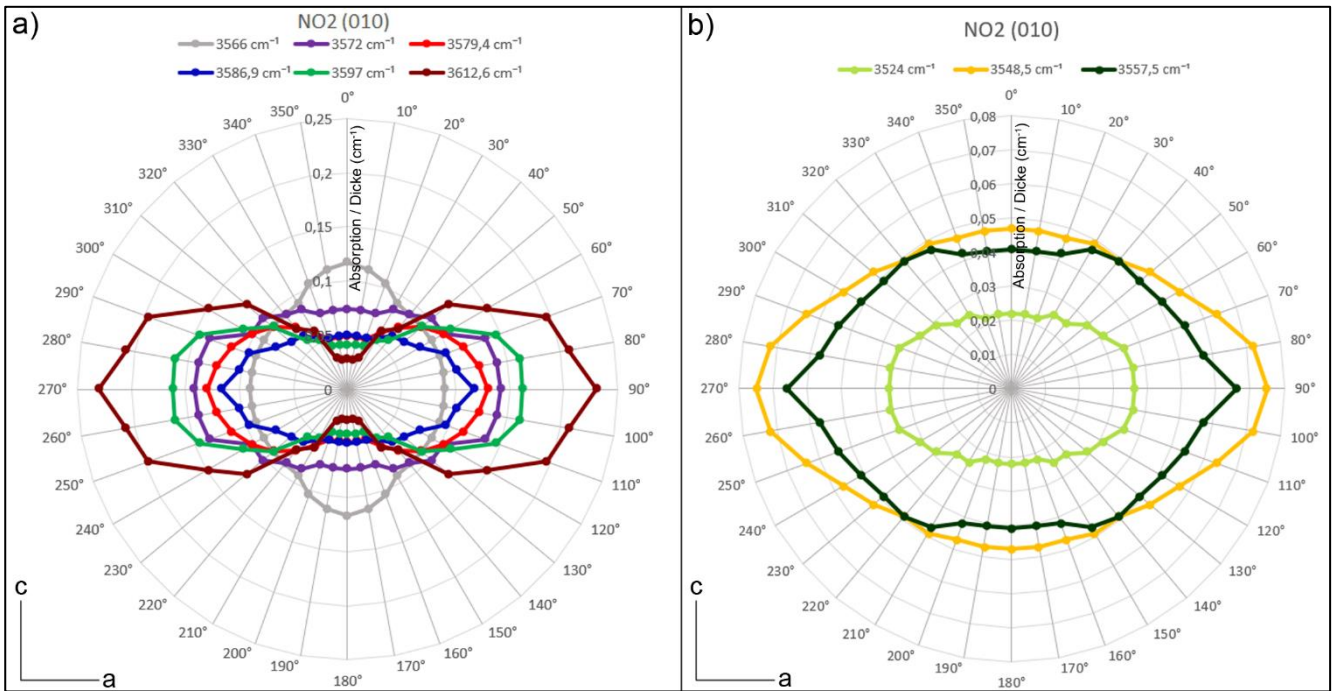


Abbildung 4.55: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe NO₂ in der (010)-Ebene. a) Peaks bei 3.566/ 3.572 / 3.579,4 / 3.586,9 / 3.596,5 / 3.612,6 cm⁻¹ und b) Peaks bei 3.524 / 3.548,5 / 3.557,5 cm⁻¹.

4.2.2.12 Olivin aus Norwegen, Sunnmøre (NOoA1)

FTIR-Spektrum des Norwegen-Olivins (Sunnmøre)

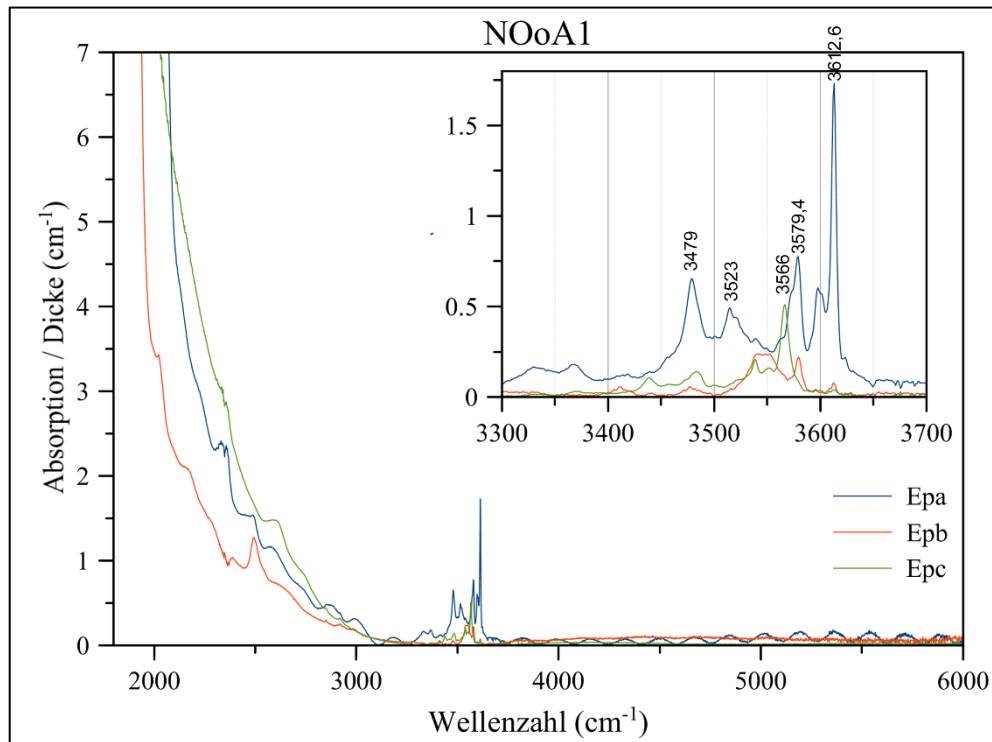


Abbildung 4.56: FTIR-Spektrum der Norwegen-Probe (Sunnmøre) NOoA1 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)

Peak-Analyse

34 OH-Peaks konnten durch das Peak-Fitten der polarisierten Spektren der Probe NOoA1 aus Norwegen (Sunnmøre) (s. Abbildung 4.56) ausgemacht werden. Diese erscheinen im Wellenzahlbereich von 3.300 – 3.650 cm^{-1} (s. Tabelle 25). Die Absorbanzen nehmen von $E||a \gg E||c > E||b$ ab und die Hauptpeaks liegen bei 3.479 / 3.523 / 3.566 / 3.579,4 / 3.612,6 cm^{-1} . Davon tragen die bei 3.479 / 3.523 / 3.579,4 / 3.612,6 cm^{-1} zum charakteristischen Aussehen des $E||a$ -Spektrums bei. Das $E||b$ -Spektrum wird vom 3.579,4 cm^{-1} -Peak und das $E||c$ -Spektrum vom 3.566,0 cm^{-1} -Peak geprägt.

Tabelle 25: Zusammenfassung der Peakparameter von der Norwegen-Probe (Sunnmøre) NOoA1 inkl. Peak-Pleochroismus und Literaturvergleich (die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet). ¹MOSENFELDER et al. (2006b); ²GOSE et al. (2008); ³Miller et al. (1987)

Nr.	Position (cm^{-1})	HWB (cm^{-1})	Literaturvergleich Peakposition (cm^{-1})	NOoA1	Nr.	Position (cm^{-1})	HWB (cm^{-1})	Literaturvergleich Peakposition (cm^{-1})	NOoA1
1	3328,0	24,0		a > c	18	3537,0	20,0		a >> b > c
2	3340,0	18,0		a > c	19	3539,0	7,6	3541 ¹	c > a > b
3	3356,5	18,0		a > c	20	3548,5	18,4		a >> b > c
4	3369,5	15,0		a > c	21	3552,5	8,6		c
5	3386,0	24,0		a > c	22	3557,5	11,8		a > b
6	3412,0	30,0		a > b > c	23	3562,0	8,0	3563 ¹	a
7	3424,0	14,0		c	24	3566,0	11,0		c >> a > b
8	3438,0	15,0		c > a	25	3572,0	9,4	3571 ² ; 3572 ³ ; 3573 ¹	a >> c > b
9	3456,0	29,0		a > c	26	3579,4	9,8	3579 ¹	a >> b > c
10	3469,0	18,		a > c > b	27	3586,9	10,0		a >> c
11	3479,0	13,2		a >> b	28	3591,0	6,2		a >> c > b
12	3483,0	16,0		c	29	3597,0	10,4	3598 ¹	a >> c > b
13	3492,0	14,0		a >> b > c	30	3600,0	10,0		a
14	3500,0	8,0		a >> c	31	3605,0	10,0		a >> c > b
15	3508,0	12,0		a >> c > b	32	3612,6	6,4	3613 ¹	a >> b > c
16	3515,0	8,4		a >> c > b	33	3619,0	12,0		a >> c > b
17	3523,0	18,0	3525 ¹ ; 3526 ²	a >> c > b	34	3624,0	5,6		a >> c

Interpretation

MOSENFELDER et al. (2006b) untersuchten IR-spektrometrisch OH in Olivinen aus dem Almklovdalen-Peridotitmassiv, das für seine olivinhaltige Peridotite bekannt ist (CUTHBERT et al. 2000). Dieses ist im Südwesten von Sunnmøre aufgeschlossen. In Abbildung 4.57 befinden sich die $E||a$ -Spektren dreier Olivine, gemessen von MOSENFELDER et al. (2006b) (Messungen mit $E||b$ und $E||c$ führten sie nicht aus). Diese sind identisch mit dem $E||a$ -Spektrum der Probe NOoA1: Die Absorbanzen sind ebenfalls hoch und die Profilformen sind identisch. Auch befinden sich die Hauptpeaks bei 3.479 / 3.523 / 3.579,4 / 3.612,6 cm^{-1} .

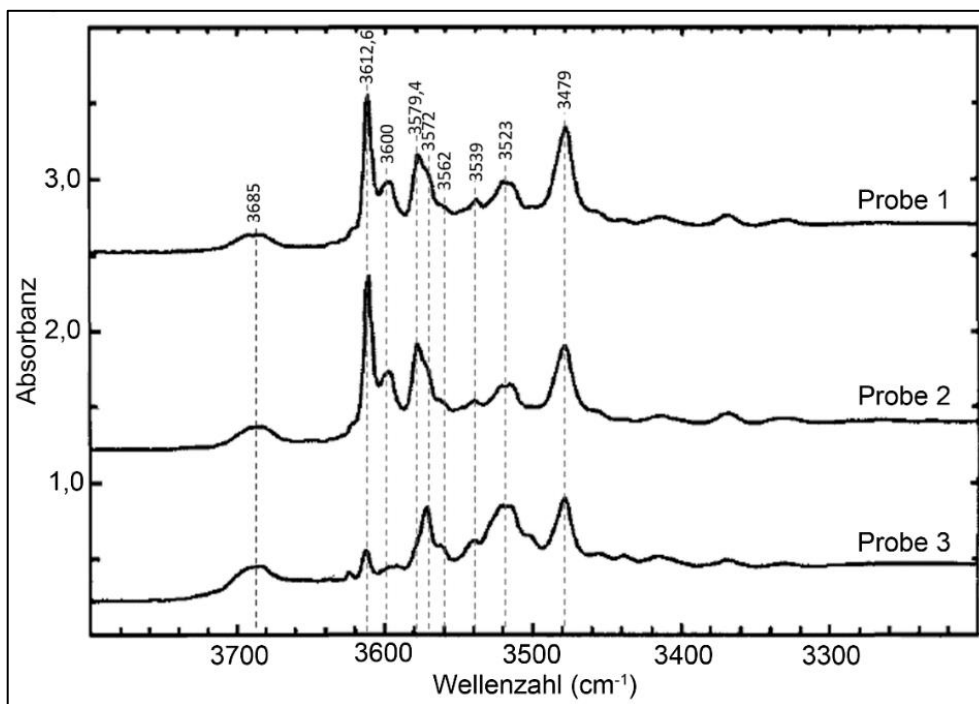


Abbildung 4.57: FTIR-Spektren von drei Norwegen-Olivinen aus Almklovdalen (Probe 1, 2 und 3), gemessen mit E||a. Eingetragen sind die Peakpositionen, die im Zuge dieser Arbeit detektiert worden sind (verändert nach: MOSENFELDER et al. 2006b).

Auch MILLER et al. (1987) befassten sich mit der OH-Analyse in orientierten Norwegen-Olivinen, gaben allerdings nur Norwegen als Herkunftsland an. Das von ihnen aufgezeichnete E||a-Spektrum (s. Abbildung 4.58) stimmt ebenfalls mit dem der NOoA1-Probe (und denen von MOSENFELDER et al. (2006b)) überein: Die Profilformen sind identisch und die Hauptpeaks liegen auch bei 3.479 / 3.523 / 3.579,4 / 3.612,6 cm^{-1} . Die erhöhten Absorbanzen bei 3.685,0 cm^{-1} , die ebenfalls bei MOSENFELDER et al. (2006b) auftreten, sind auf mehrere, sich überlappende OH-Peaks von Serpentin zurückzuführen (s. z. B. MILLER et al. 1987). Diese treten in der NOoA1-Probe nicht auf. Mittels der orientiert und mit polarisiertem Licht aufgenommenen Spektren dieser Arbeit und denen von MOSENFELDER et al. (2006b) kann der Olivin von MILLER et al. (1987) eindeutig auf seine Herkunft aus dem Almklovdalen-Peridotitmassiv verwiesen werden.

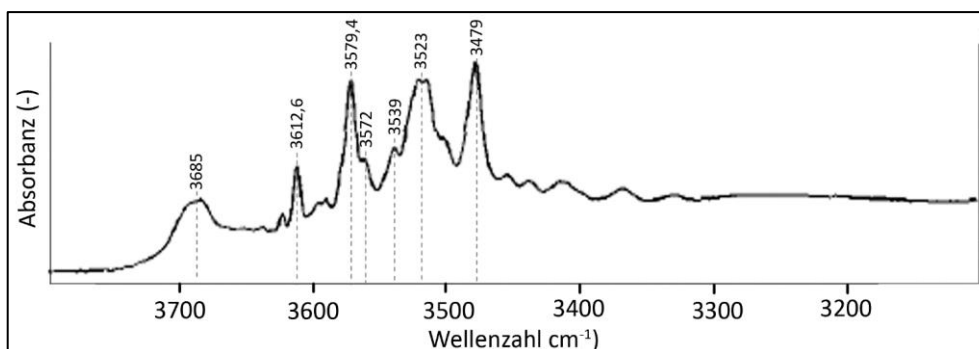


Abbildung 4.58: FTIR-Spektrum einer Probe aus Norwegen, gemessen mit E||a. Eingetragen sind die Peakpositionen, die im Zuge dieser Arbeit detektiert worden sind (verändert nach: MILLER et al. 1987).

Polardiagramme

In den Polardiagrammen der (001)-Ebene (s. Abbildung 4.59) ist zu erkennen, dass die OH-Dipole entlang [100] ausgerichtet sind. Abbildung 4.60 der (100)-Ebene zeigt, dass die Mehrheit der Peaks hohe Amplituden bei Messung mit $E\parallel b$ aufweisen. Ausnahme bilden die Peaks bei $3.566 / 3.483 / 3.539 / 3.552,5 \text{ cm}^{-1}$, die auf eine Dipolausrichtung parallel zur c-Achse verweisen. Die Polardiagramme der (010)-Ebene (s. Abbildung 4.61) zeigen Dipole, die vorwiegend entlang [100] ausgerichtet sind, wobei Peaks bei $3.566 / 3.483 / 3.539 / 3.552,5 \text{ cm}^{-1}$ bei Messungen mit $E\parallel c$ höhere Amplituden aufweisen.

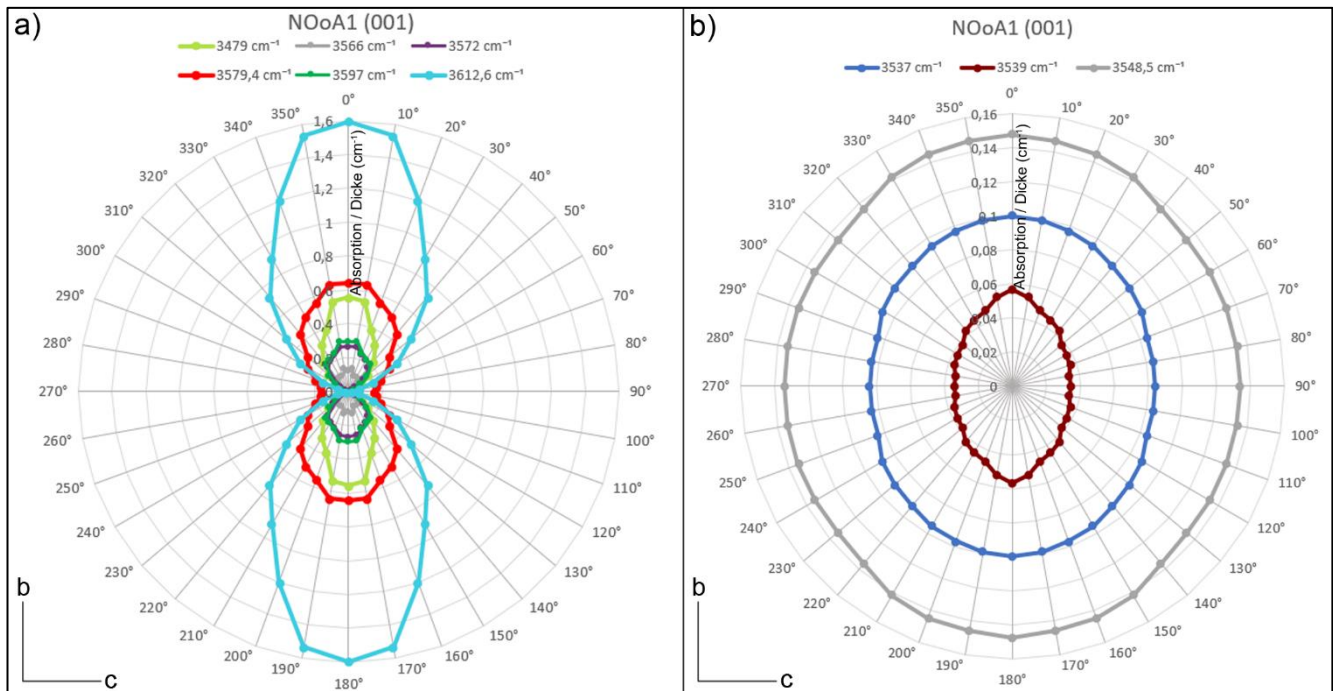


Abbildung 4.59: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe NOoA1 in der (001)-Ebene. a) Peaks bei $3.479 / 3.566 / 3.572 / 3.579,4 / 3.597 / 3.612,6 \text{ cm}^{-1}$ und b) Peaks bei $3.537 / 3.539 / 3.548,5 \text{ cm}^{-1}$.

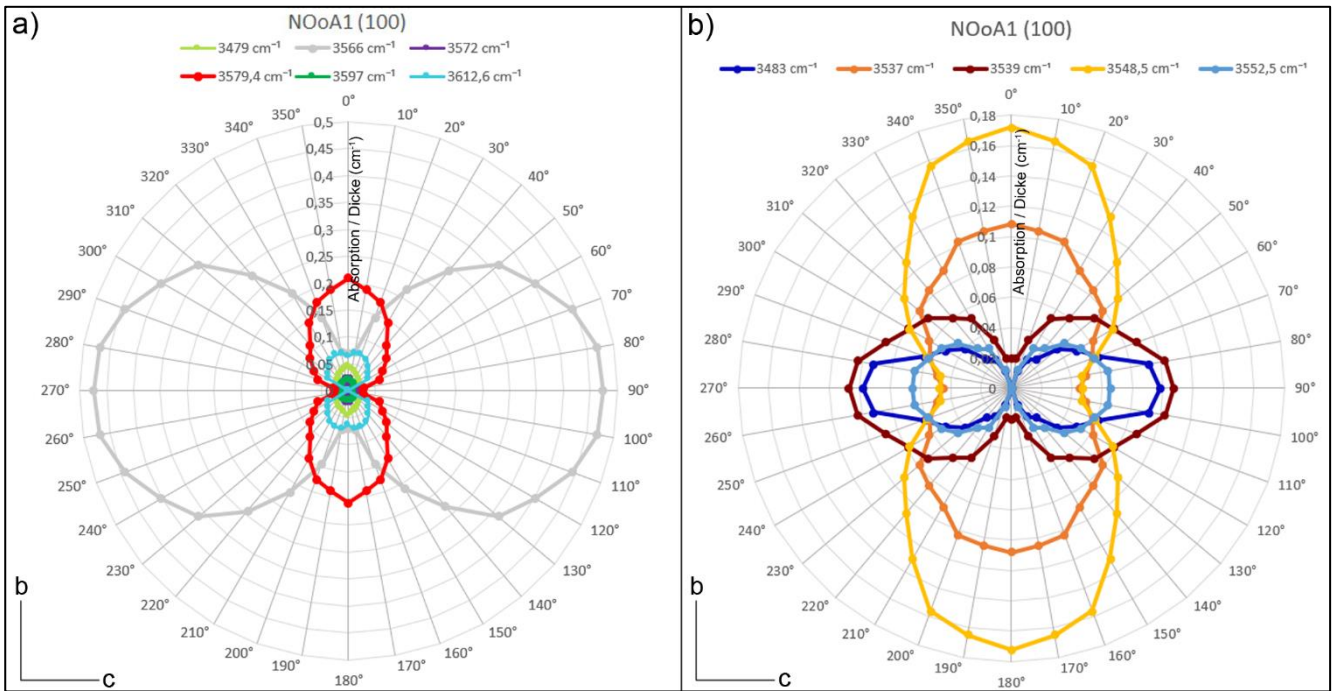


Abbildung 4.60: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe NOoA1 in der (100)-Ebene. a) Peaks bei 3.479 / 3.566 / 3.572 / 3.579,4 / 3.597 / 3.612,6 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.537 / 3.539 / 3.548,5 cm^{-1} .

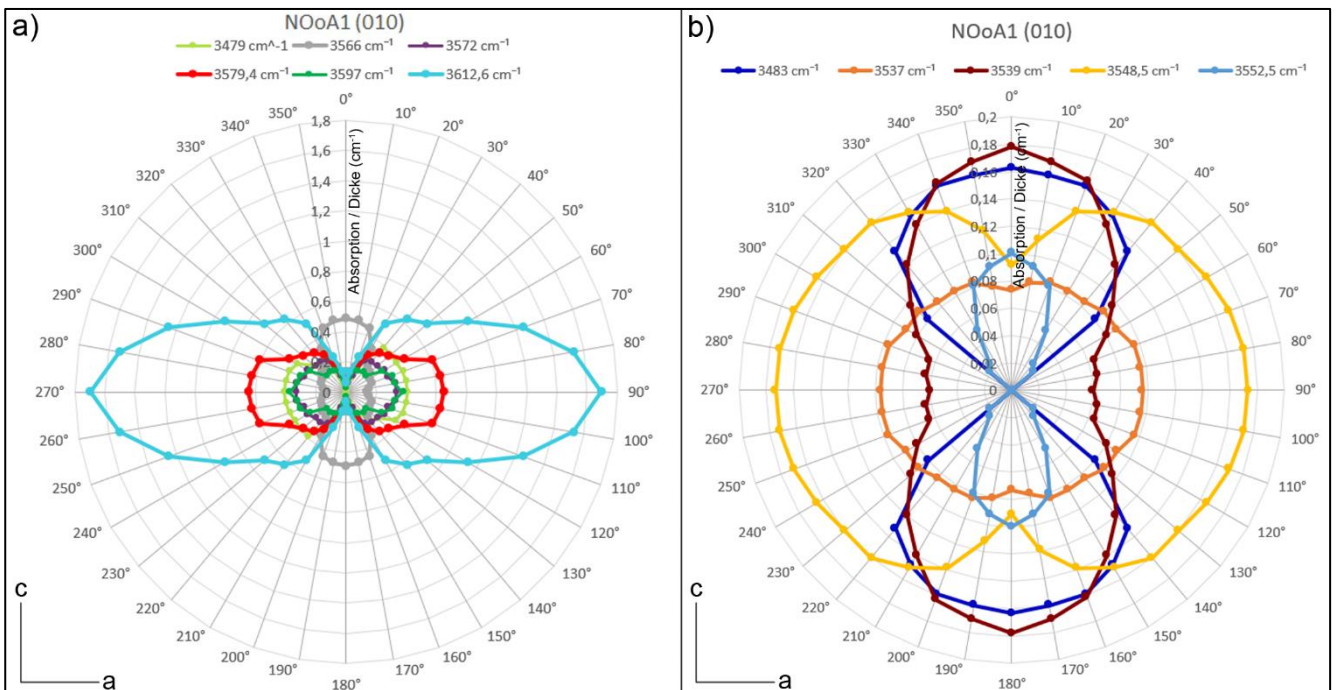


Abbildung 4.61: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe NOoA1 in der (010)-Ebene. a) Peaks bei 3.479 / 3.566 / 3.572 / 3.579,4 / 3.597 / 3.612,6 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.537 / 3.539 / 3.548,5 cm^{-1} .

FTIR-Spektren der Eifel-Olivine

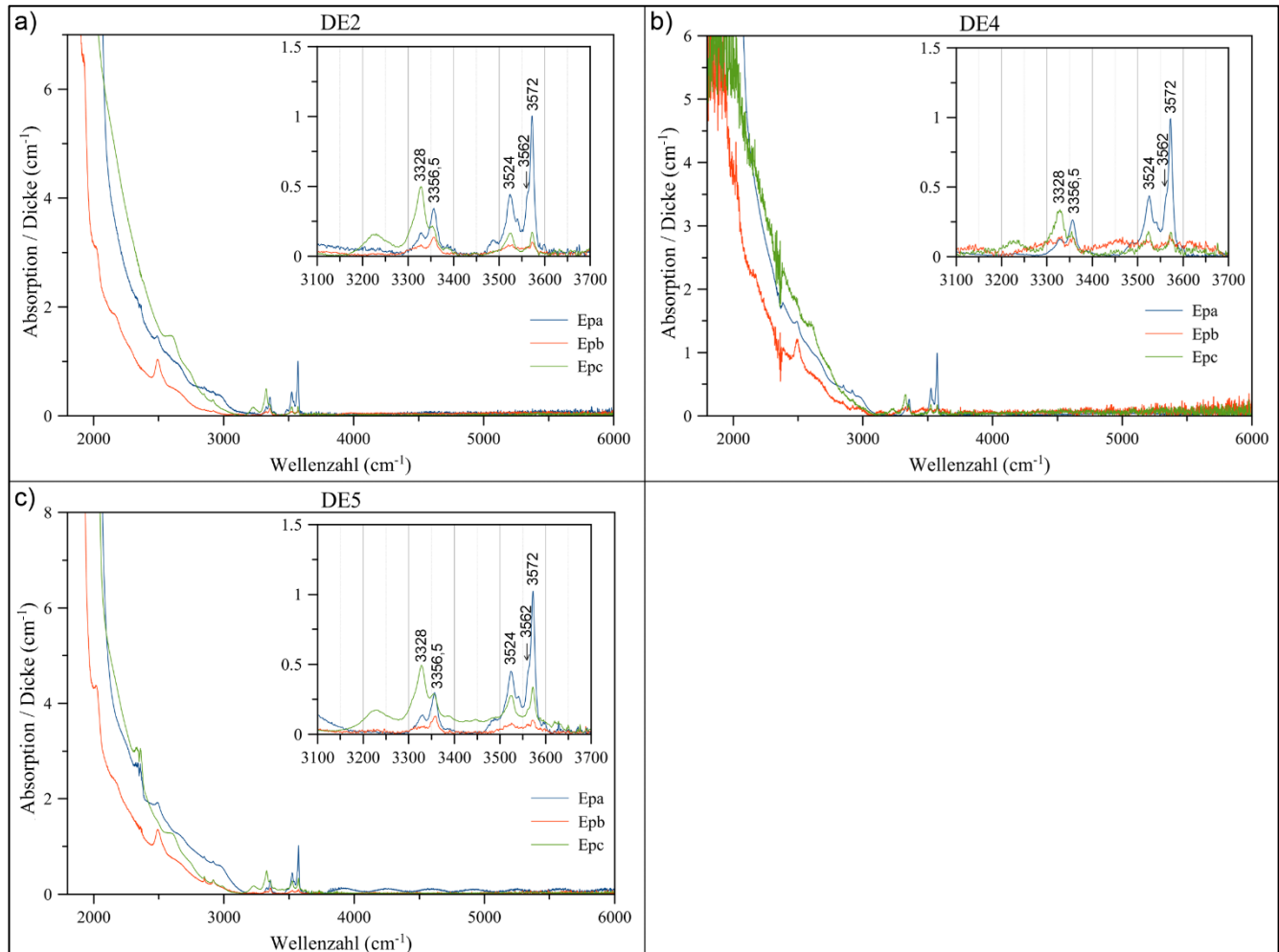


Abbildung 4.62: FTIR-Spektren der Proben aus Deutschland DE2, DE4 und DE5 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)

Peak-Analyse

Eine Kristallorientierung war bei den Olivinen DE1 und DE3 aus der Eifel, Deutschland nicht möglich. Die polarisierten OH-Spektren der Olivine DE2, DE4 und DE5 (s. Abbildung 4.62) können optisch in zwei Bereiche unterteilt werden: Der erste OH-Bereich reicht von 3.150 – 3.400 cm^{-1} und der zweite von 3.450 – 3.600 cm^{-1} . Letzterer zeigt höhere Absorptionen. Beide Bereiche setzen sich aus einer Vielzahl an Peaks zusammen, wobei 13 OH-Peaks den ersten Bereich bilden und 17 den zweiten (s. Tabelle 26). Im ersten Bereich nehmen die Intensitäten der Spektren von $E||c > E||a > E||b$ ab und im zweiten von $E||a \gg E||c > E||b$. Die Hauptpeaks der Eifel-Olivine befinden sich bei 3.328 / 3.356,5 / 3.524 / 3.572 cm^{-1} , die alle die typhaften Formen der drei polarisierten Spektren bestimmen. Die Säulendiagramme in Abbildung 4.63 tragen die Amplituden der Hauptpeaks je Polarisationsrichtung gegeneinander auf und geben ein identisches Verhältnis wieder. Gleichmaßen sind die normierten und mittleren Hauptpeak-Verhältnisse gleich (s. Anhang).

Tabelle 26: Zusammenfassung der Peakparameter aller Proben aus Deutschland (Eifel) (DE2, DE4 und DE5) inkl. Peak-Pleochroismus und Literaturvergleich (die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet). ¹SCHMÄDICE et al. (2013) (Olivin vom Dreiser Weiher)

Nr.	OH-Bereich	Position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	Literaturvergleich Peakposition (cm ⁻¹)	DE2	DE4	DE5	Literaturvergleich Peak-Pleochroismus
1	1	3175,0	30,0		c	c	c	
2		3200,0	36,0		c	c	c	
3		3228,0	40,0	3230 ¹	c	c	c	c ¹
4		3252,0	26,0		c	c	c	
5		3261,0	32,0	3263 ¹	c	c	c	c ¹
6		3282,0	40,0		c > b	c > b	c > b	
7		3300,0	40,0		c > b > a	c > b > a	c > b > a	
8		3310,0	14,0		c > a > b	c > a > b	c > a > b	
9		3328,0	24,0	3328 ¹	c > a > b	c > a > b	c > a > b	c > a ¹
10		3340,0	18,0		c > a > b	c > a = b	c > a > b	
11		3356,5	18,0	3356 ¹	a > c > b	a > c > b	a > c > b	a > c ¹
12		3369,5	15,0		c > a > b	c > a > b	c > a > b	
13		3386,0	24,0		c > a > b	c > a > b	c > a > b	
14	2	3481,0	16,0	3485 ¹	a >> c > b	a >> c > b	a >> c > b	a ¹
15		3492,0	14,0		a >> c > b	a >> c > b	a >> c > b	
16		3500,0	8,0		a >> c > b	a >> c > b	a >> c > b	
17		3508,0	12,0		a >> c > b	a >> c > b	a >> c > b	
18		3512,0	5,0		c = b > a	c = b > a	c = b > a	
19		3524,0	18,0	3525 ¹	a > c > b	a > c > b	a > c > b	a > c ¹
20		3537,0	20,0		a > b	a > b	a > b	
21		3540,0	7,6	3542 ¹	a >> c > b	a >> c > b	a >> c > b	a ¹
22		3548,5	18,4		a >> c > b	a >> c > b	a >> c > b	
23		3557,5	11,8		a >> c = b	a >> c = b	a >> c = b	
24		3562,0	8,0	3560 ¹	a >> c > b	a >> c > b	a >> c > b	a ¹
25		3566,0	11,0		a > c > b	a > c > b	a > c > b	
26		3572,0	9,4	3572 ¹	a >> c > b	a >> c > b	a >> c > b	a > c ¹
27		3579,4	9,8		a >> c > b	a >> c > b	a >> c > b	
28		3586,9	10,0		a > c > b	a > c > b	a > c > b	
29		3591,0	6,2		a > c > b	a > c > b	a > c > b	
30		3598,0	10,4	3597 ¹	a > c > b	a > c > b	a > c > b	a ¹

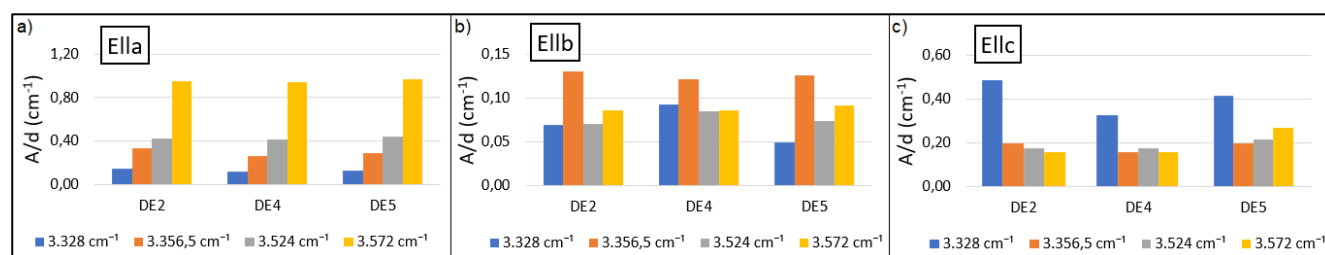


Abbildung 4.63: Säulendiagramme der Amplituden der Hauptpeaks bei 3.328, 3.356,5, 3.524 und 3.572 cm⁻¹ (Amplituden als A/d-Werte in cm⁻¹) je Schwingungsrichtung des E-Vektors mit a) E||a, b) E||b und c) E||c

Interpretation

Ein Abgleich der chemischen Daten der Eifel-Olivine mit denen von Olivinen von unterschiedlichen Eifel-Maaren aus der Literatur ergab, dass kein chemischer Unterschied zwischen den verschiedenen Eifel-Olivinen vorliegt und eine Zuordnung zum Maar anhand dessen nicht möglich ist (s. Kap. 4.1.1 *Haupt- und Spurenelementchemie*). Orientierte Eifel-Olivine von den Maaren *Dreiser Weiher* und *Leyendecker Grube* wurden von SCHMÄDICE et al.

(2013) mit polarisierter Strahlung MIR-spektrometrisch untersucht (s. Abbildung 4.64). Die OH-Spektren zeigen, dass die Unterschiede zwischen den beiden Maaren gering sind und somit auf eine ähnliche Petrogenese hindeuten. Geringe Unterschiede der beiden Vorkommen sind: Ein Peak bei 3.613 cm^{-1} erscheint im E||a-Spektrum vom Olivin der Leyendecker Grube und nicht in dem vom Dreiser Weiher. Im E||c-Spektrum vom Dreiser Weiher-Olivin liegen hohe Absorptionen zwischen $3.150 - 3.350 \text{ cm}^{-1}$ vor, die auf Peaks bei 3.230 , 3.263 , 3.328 und 3.356 cm^{-1} zurückzuführen sind und die nicht im E||c-Spektrum vom Leyendecker Grube-Olivin auftreten.

Die Literatur-Spektren sind identisch mit denen der analysierten Eifel-Olivine: Der Hauptabsorptionsbereich liegt zwischen $3.450 - 3.600 \text{ cm}^{-1}$, wobei die Absorptionen von E||a \gg E||c $>$ E||b abnehmen. Auch die Hauptpeaks ($3.328 / 3.356,5 / 3.524 / 3.572 \text{ cm}^{-1}$) sind dieselben. Der Abgleich mit den OH-Spektren der Eifel-Olivine dieser Arbeit ergab die höchste Übereinstimmung mit den Spektren des Dreiser Weiher-Olivins, d. h. der Peak bei 3.328 cm^{-1} -Peak ist intensiv mit maximaler Amplitude im E||c-Spektrum und ein 3.613 cm^{-1} -Peak liegt nicht vor. Auch die von SCHMÄDICKE et al. (2013) aufgezählten OH-Peaks zwischen 3.230 und 3.356 cm^{-1} im Dreiser Weiher-Olivin kommen in den untersuchten Proben vor. Demnach können die Olivin-Proben dem Dreiser Weiher zugeordnet werden.

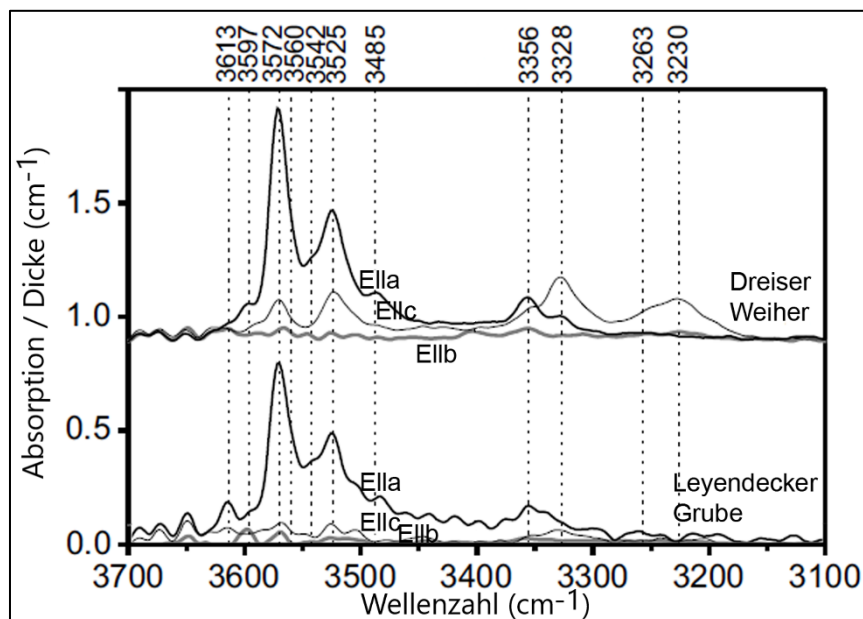


Abbildung 4.64: FTIR-Spektren von Eifel-Olivinen, Deutschland. Oben: Dreiser Weiher, unten: Leyendecker Grube. Eingetragen sind die von SCHMÄDICKE et al. (2013) ermittelten Peakpositionen (verändert nach: SCHMÄDICKE et al. 2013)

Polardiagramme

Polardiagramme wurden von Probe DE5 erstellt. Abbildung 4.65 bildet die (001)-Ebene ab und gibt die für Eifel-Olivin typische Hauptabsorptionsrichtung nach $[100]$ wieder. Abbildung 4.66 und Abbildung 4.67 zeigen die Polardiagramme der (100)-Ebene, in denen alle Peaks auf eine Dipolausrichtung parallel zur c-Achse verweisen. Zusätzlich ist der Peak bei 3.228 cm^{-1} abgebildet, der im E||b-Spektrum keine Intensität aufweist. Der hochintensive 3.328 cm^{-1} -Peak gründet auf eine Dipolausrichtung entlang $[001]$. Die Polardiagramme in

Abbildung 4.68 zeigen, mit Ausnahme der Peaks bei 3.228 und 3.328 cm^{-1} , wieder hohe Peakintensitäten im $E||a$ -Spektrum.

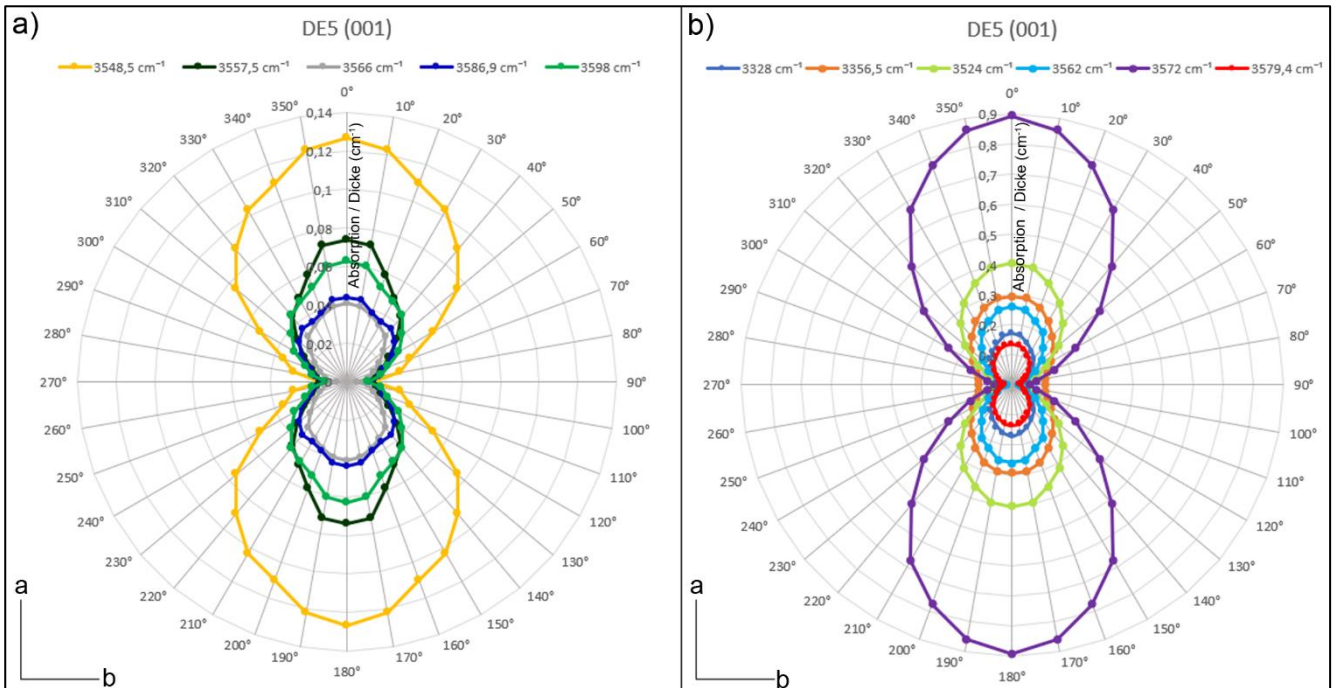


Abbildung 4.65: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe DE5 in der (001)-Ebene. a) Peaks bei $3.548,5 / 3.557,5 / 3.566 / 3.586,9 / 3.598\text{ cm}^{-1}$ und b) Peaks bei $3.328 / 3.356,5 / 3.524 / 3.562 / 3.572 / 3.579,4\text{ cm}^{-1}$.

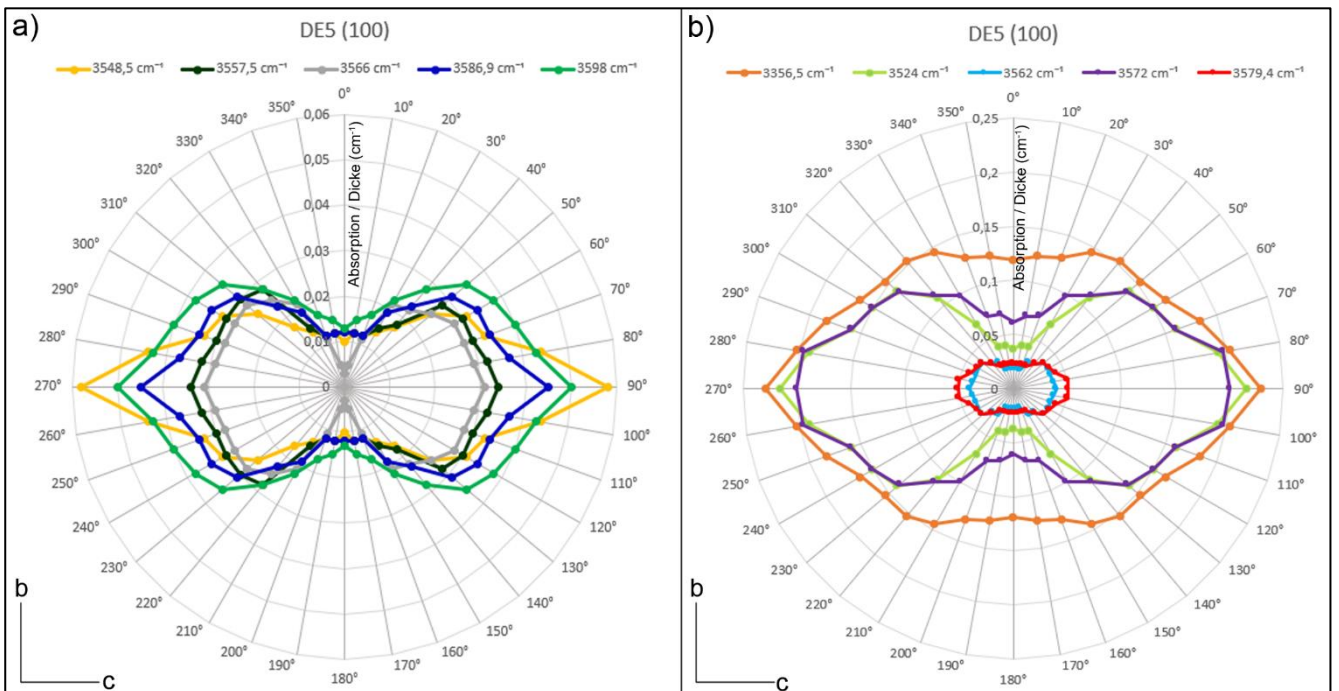


Abbildung 4.66: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe DE5 in der (100)-Ebene. a) Peaks bei $3.548,5 / 3.557,5 / 3.566 / 3.586,9 / 3.598\text{ cm}^{-1}$, b) Peaks bei $3.356,5 / 3.524 / 3.562 / 3.572 / 3.579,4\text{ cm}^{-1}$ und c) Peaks bei $3.228 / 3.328\text{ cm}^{-1}$.

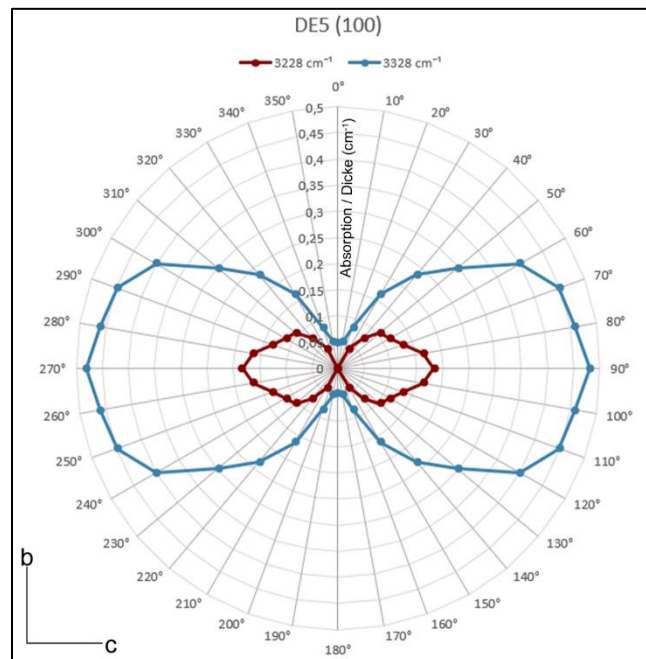


Abbildung 4.67: Polardiagramm ausgewählter OH-Peaks der Probe DE5 in der (100)-Ebene mit Peaks bei 3.228 / 3.328 cm^{-1}

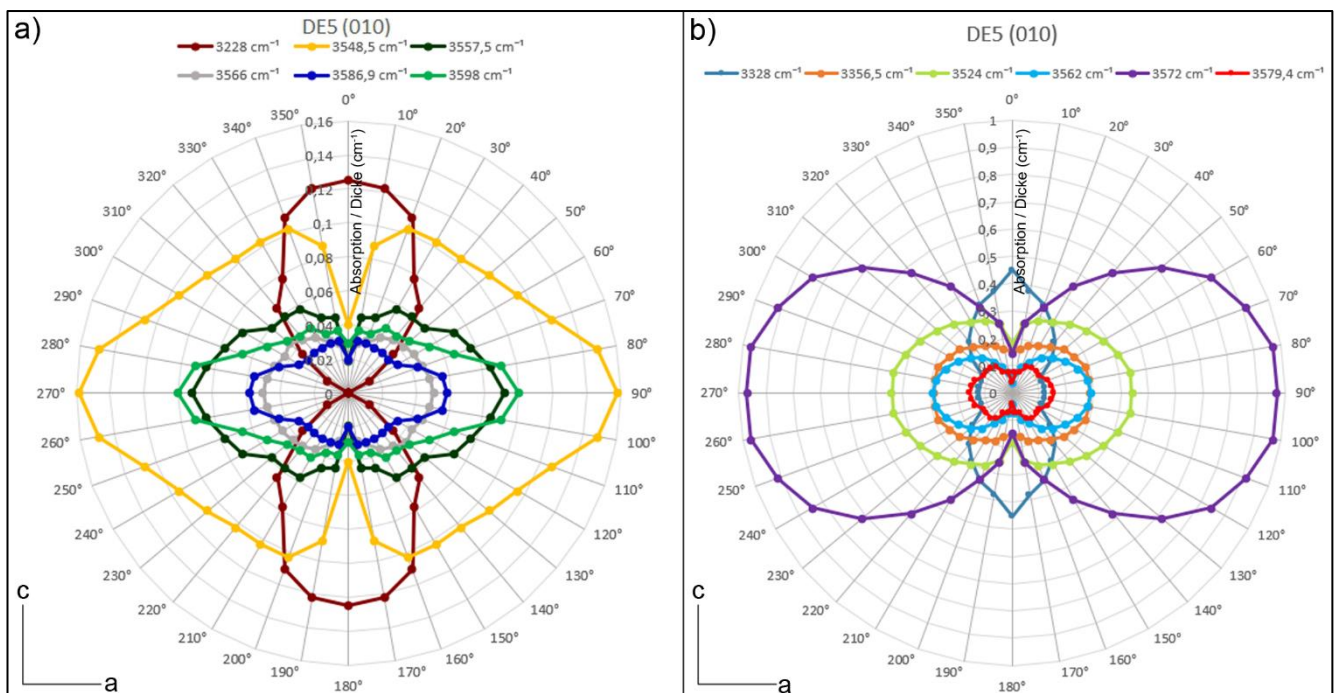


Abbildung 4.68: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe DE5 in der (010)-Ebene. a) Peaks bei 3.228 / 3.548,5 / 3.557,5 / 3.566 / 3.586,9 / 3.598 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.328 / 3.356,5 / 3.524 / 3.562 / 3.572 / 3.579,4 cm^{-1} .

4.2.2.14 Olivine aus Ägypten, St. John (EG)

FTIR-Spektren der Ägypten-Olivine

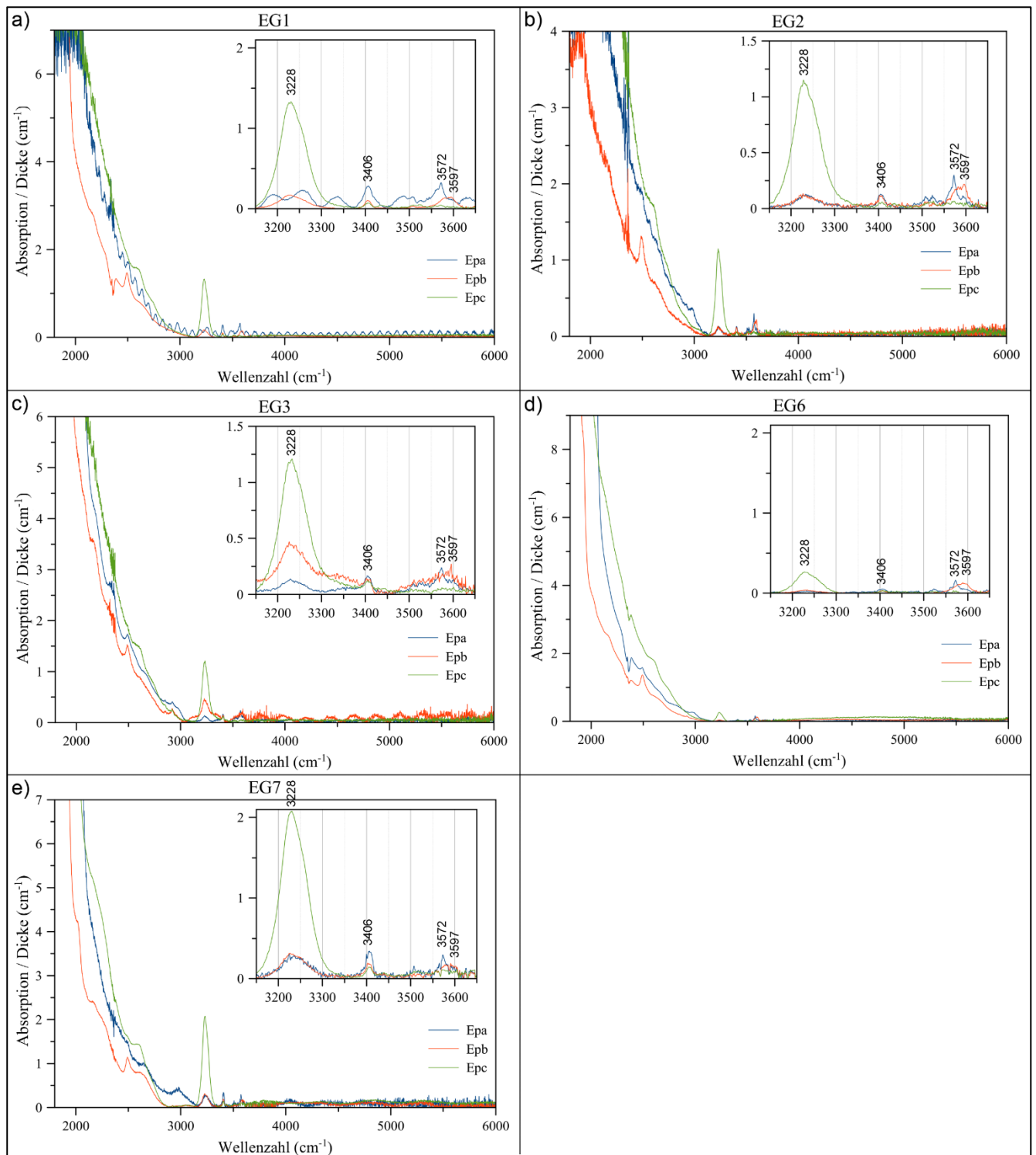


Abbildung 4.69: FTIR-Spektren der Proben aus Ägypten EG1, EG2, EG3, EG6 und EG7 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)

Peak-Analyse

Die OH-Spektren der Ägypten-Olivine von der Insel St. John (s. Abbildung 4.69) gliedern sich optisch in drei Bereiche: Der erste OH-Bereich zeigt hohe Absorptionen zwischen 3.150 – 3.300 cm^{-1} mit einer Intensitätsabnahme von $E||c \gg E||a > E||b$. Der zweite (3.400 – 3.410 cm^{-1}) und dritte OH-Bereich (3.500 – 3.620 cm^{-1}) kennzeichnet sich durch geringe Intensitäten aus, die von $E||a > E||b > E||c$ sinken. In Tabelle 27 befinden sich die Daten der insgesamt 16 OH-Peaks. Die Hauptpeaks liegen bei 3.228 / 3.406 / 3.572 / 3.597 cm^{-1} , wobei die $E||c$ -Profile vom markanten (intensitätsreichen) Peak bei 3.228 cm^{-1} geprägt sind. Abbildung 4.70 gibt die Hauptpeak-Verhältnisse je Polarisationsrichtung (je Probe) in Säulendiagrammen wieder. Diese sind sich ähnlich, wobei die Variationen auf statistischen Schwankungen gründen (aufgrund der schwachen Intensitäten variieren die Amplituden bei Messung mit $E||a$ und $E||b$ mehr). Die normierten und gemittelten Peakverhältnisse verweisen ebenfalls auf gleiche Verhältnisse innerhalb des Vorkommens (s. Anhang).

Tabelle 27: Zusammenfassung der Peakparameter aller Proben aus Ägypten (St. John) (EG1, EG2, EG3, EG6 und EG7) inkl. Peak-Pleochroismus und Literaturvergleich (die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet). ¹FEUND & OBERHEUSER (1983); ²MOSENFELDER et al. (2011); ³BERAN & PUTNIS (1983); ⁴MOSENFELDER et al. (2006b); ⁵THOMAS et al. (2009)

Nr.	OH-Bereich	Position (cm^{-1})	HWB (cm^{-1})	Literaturvergleich Peakposition (cm^{-1})	EG1	EG2	EG3	EG6	EG7
1	1	3175,0	30,0		$c \gg b > a$	$c \gg b$	c	$c \gg b$	$c \gg b = a$
2		3200,0	36,0		$c \gg b > a$	$c \gg b > a$	$c \gg b > a$	$c \gg b > a$	$c \gg b > a$
3		3228,0	40,0	3230 ^{2,3,4} ; 3234 ⁵	$c \gg b > a$	$c \gg b > a$	$c \gg b > a$	$c \gg b > a$	$c \gg b > a$
4		3252,0	26,0		$c \gg a > b$	$c \gg a > b$	$c \gg a > b$	$c \gg a > b$	$c \gg a > b$
5		3261,0	32,0		$c \gg b > a$	$c \gg b > a$	$c \gg b > a$	$c \gg b > a$	$c \gg b > a$
6		3282,0	40,0		$c \gg b > a$	$c \gg b > a$	$c \gg b > a$	$c \gg b = a$	$c \gg b = a$
7	2	3406,0	20,0	3402 ¹ ; 3404 ^{2,4} ; 3400 ³	$a > b > c$	$a > b > c$	$a > b > c$	$a > b = c$	$a > b > c$
8	3	3523,0	16,0	3520 ³ ; 3524 ¹	a	a	a	a	a
9		3557,5	11,8		$b > a$	$b = a$	$b = a$	$b > a$	$b > a$
10		3562,0	8,0	3563 ¹ ; 3562 ²	$a > b$	$a > b$	a	$a > b$	$a > b$
11		3566,0	11,0		$b > a$	$b > a$	$b > a$	$b > a$	$b > a$
12		3572,0	9,4	3572 ¹ ; 3572 ² ; 3570 ³	$a > b$	$a > b$	a	$a > b$	$a > b$
13		3579,4	9,8		$b > a$	$b > a$	$b = a$	$b > a$	$b > a$
14		3586,9	10,0		$b > a$	$b > a$	$b > a$	$b > a$	$b > a$
15		3591,0	6,2	3592 ² ; 3590 ³	$b > a$	$b > a$	$b > a$	$b > a$	$b > a$
16		3597,0	10,4	3596 ¹	$b > a$	$b > a$	$b > a$	$b > a$	$b > a$
17		3605,0	10,0		$b > a$	$b > a$	$b > a$	$b > a$	$b > a$

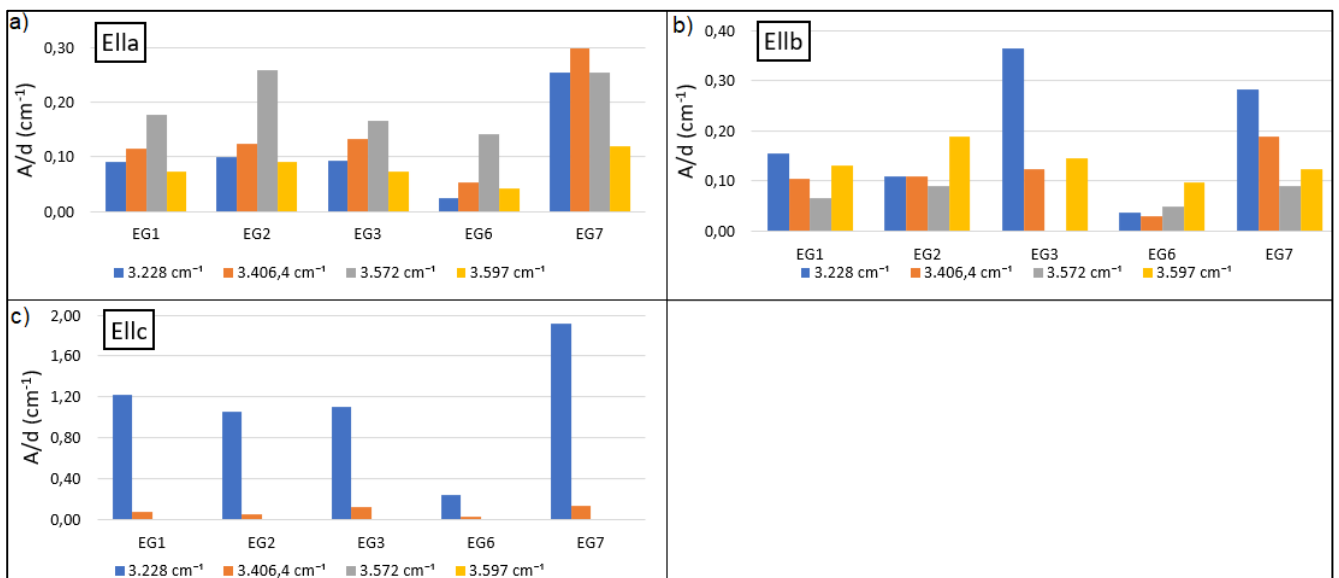


Abbildung 4.70: Säulendiagramme der Amplituden der Hauptpeaks bei 3.228 , $3.406,4$, 3.572 und 3.897 cm^{-1} (Amplituden als A/d -Werte in cm^{-1}) je Schwingungsrichtung des E-Vektors mit a) $E||a$, b) $E||b$ und c) $E||c$

Interpretation

Die St. John-Insel, Ägypten ist weltberühmt für ihr großes Peridot-Vorkommen in exzellenter Edelsteinqualität (KURAT 1992). Aufgrund dessen wurden St. John-Peridote vielfach IR-spektroskopisch auf OH-Signaturen untersucht (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; FREUND & OBERHEUSER 1986; MILLER et al. 1987; THOMAS et al. 2009; MOSENFELDER et al. 2006b; 2011). Als Literaturbeispiel dienen die orientiert aufgezeichneten FTIR-Spektren orientierter Kristalle von THOMAS et al. (2009) (s. Abbildung 4.71), die mit denen dieser Arbeit identisch sind: Die Hauptabsorption erscheint bei einer Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur c -Achse. Hier befindet sich ein dominanter Peak bei 3.228 cm^{-1} . Ferner erscheinen im $E||c$ -Spektrum sowie im $E||a$ - und $E||b$ -Spektrum Peaks bei 3.406 und 3.572 cm^{-1} . So kann die Proben-Herkunft von der St. John-Insel eindeutig bewiesen werden. Durch das Peak-Fitten konnten mehr Peaks, als bisher veröffentlicht, ermittelt werden (s. Tabelle 27).

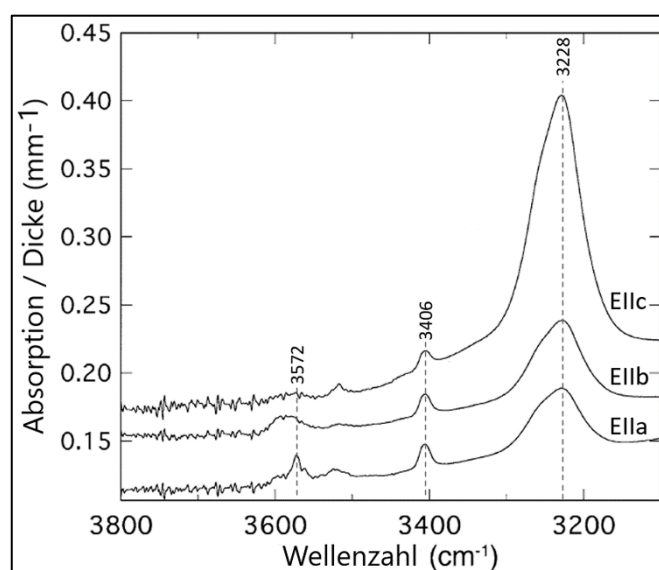


Abbildung 4.71: FTIR-Spektren einer Olivin-Probe aus Ägypten (St. John), gemessen mit polarisierter Strahlung mit $E||a$, $E||b$ und $E||c$. Eingezeichnet sind die im Zuge dieser Arbeit ermittelten Peakpositionen (verändert nach: THOMAS et al. 2009)

Polardiagramme

Polardiagramme wurden von Probe EG7 erstellt, da diese die höchsten Absorptionen aufweist. Diese geben wieder, dass bei Messung der (001)-Ebene ein Großteil der Peaks hohe Amplituden im E||a-Spektrum aufweisen. (3.228 / 3.406 / 3.572 / 3.562 cm⁻¹). Die Peaks bei 3.562 / 3.579,4 / 3.586,9 cm⁻¹ zeigen hingegen hohe Amplituden im E||b-Spektrum (s. Abbildung 4.72). Die Polardiagramme der (100)-Ebene zeigen OH-Dipolausrichtungen parallel zur b-Achse, ausgenommen der dominante Peak bei 3.228 cm⁻¹, der entlang [001] ausgerichtet ist (s. Abbildung 4.73). Die Polardiagramme der (010)-Ebene zeigen hohe Peaks, die im E||a-Spektrum liegen, mit Ausnahme des Peaks bei 3.228 cm⁻¹, der wieder auf eine OH-Dipolausrichtung parallel zur c-Achse verweist (s. Abbildung 4.74).

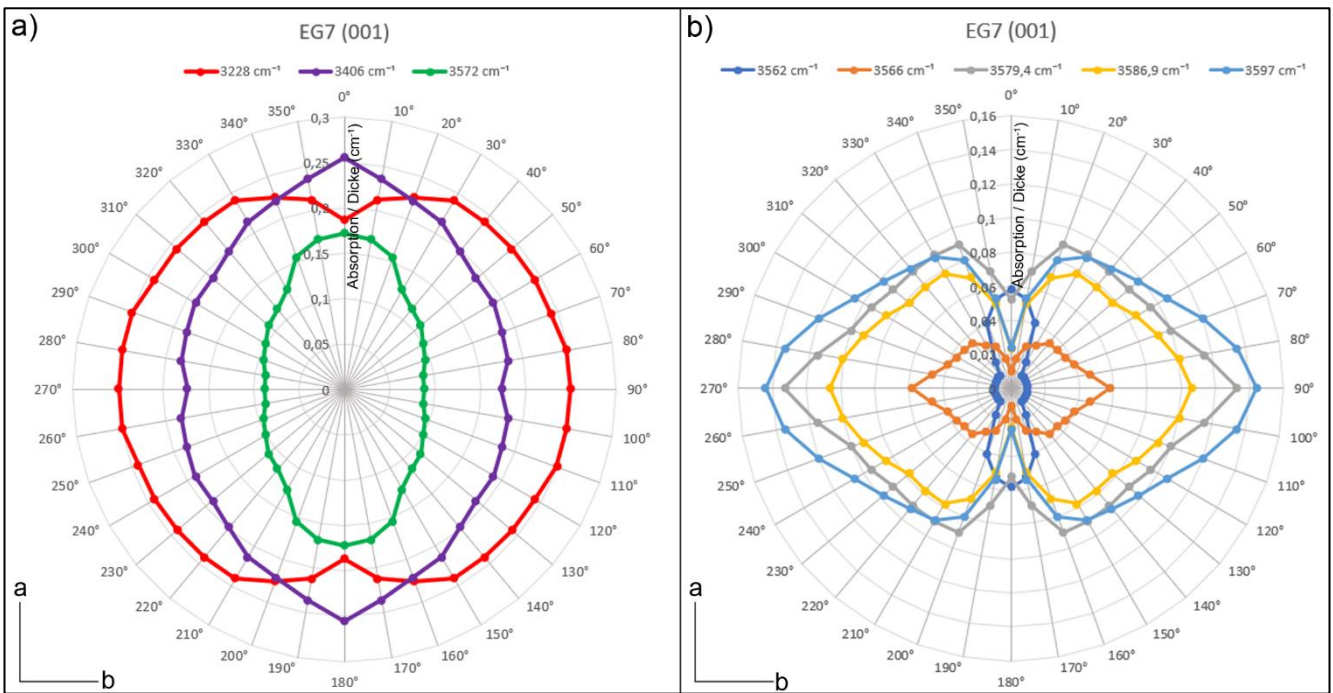


Abbildung 4.72: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe EG7 in der (001)-Ebene. a) Peaks bei 3.228 / 3.406 / 3.572 cm⁻¹ und b) Peaks bei 3.562 / 3.566 / 3.579,4 / 3.586,9 / 3.597 cm⁻¹.

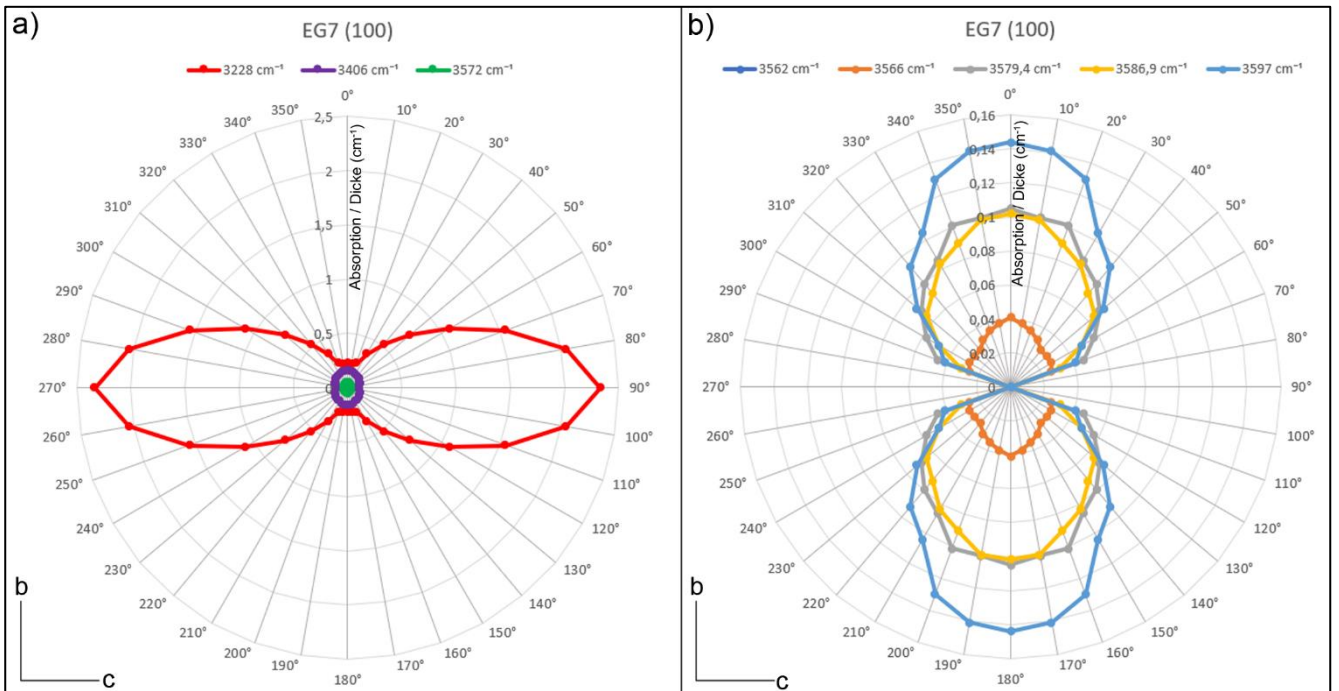


Abbildung 4.73: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe EG7 in der (100)-Ebene. a) Peaks bei 3.228 / 3.406 / 3.572 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.562 / 3.566 / 3.579,4 / 3.586,9 / 3.597 cm^{-1} .

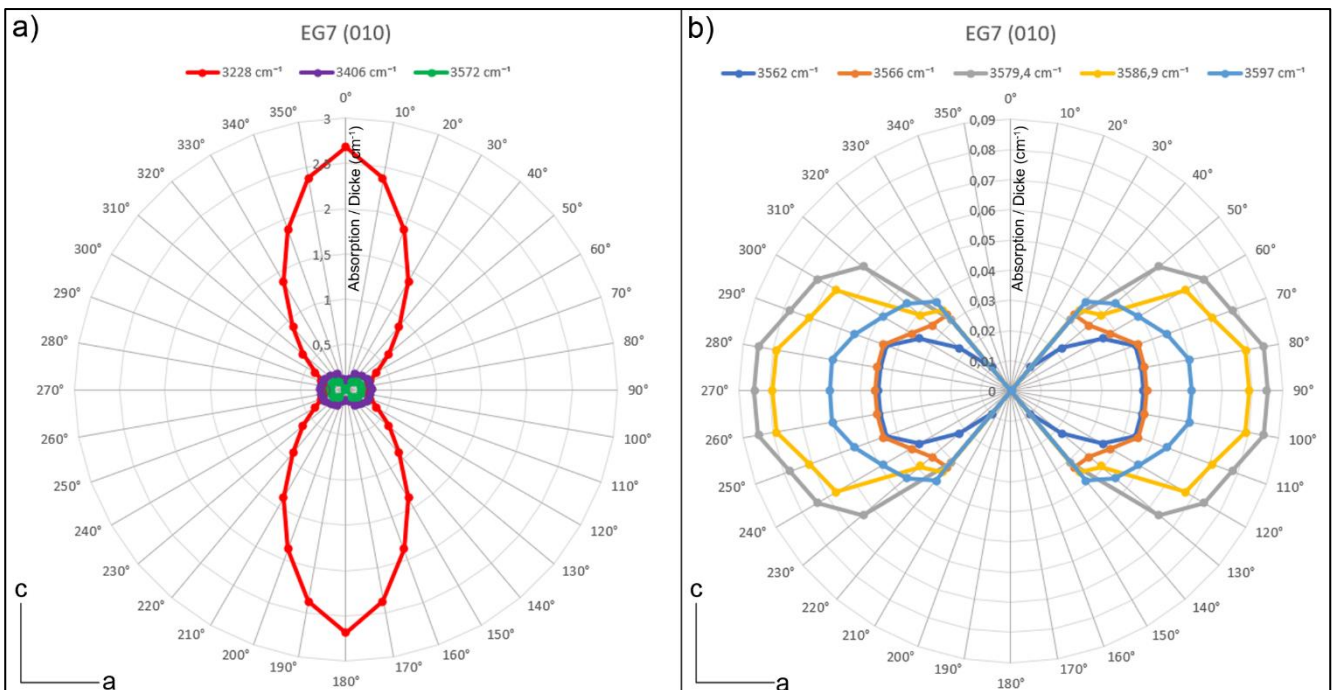


Abbildung 4.74: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe EG7 in der (010)-Ebene. a) Peaks bei 3.228 / 3.406 / 3.572 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.562 / 3.566 / 3.579,4 / 3.586,9 / 3.597 cm^{-1} .

4.2.2.15 Olivine aus Äthiopien (ET)

FTIR-Spektren der Äthiopien-Olivine

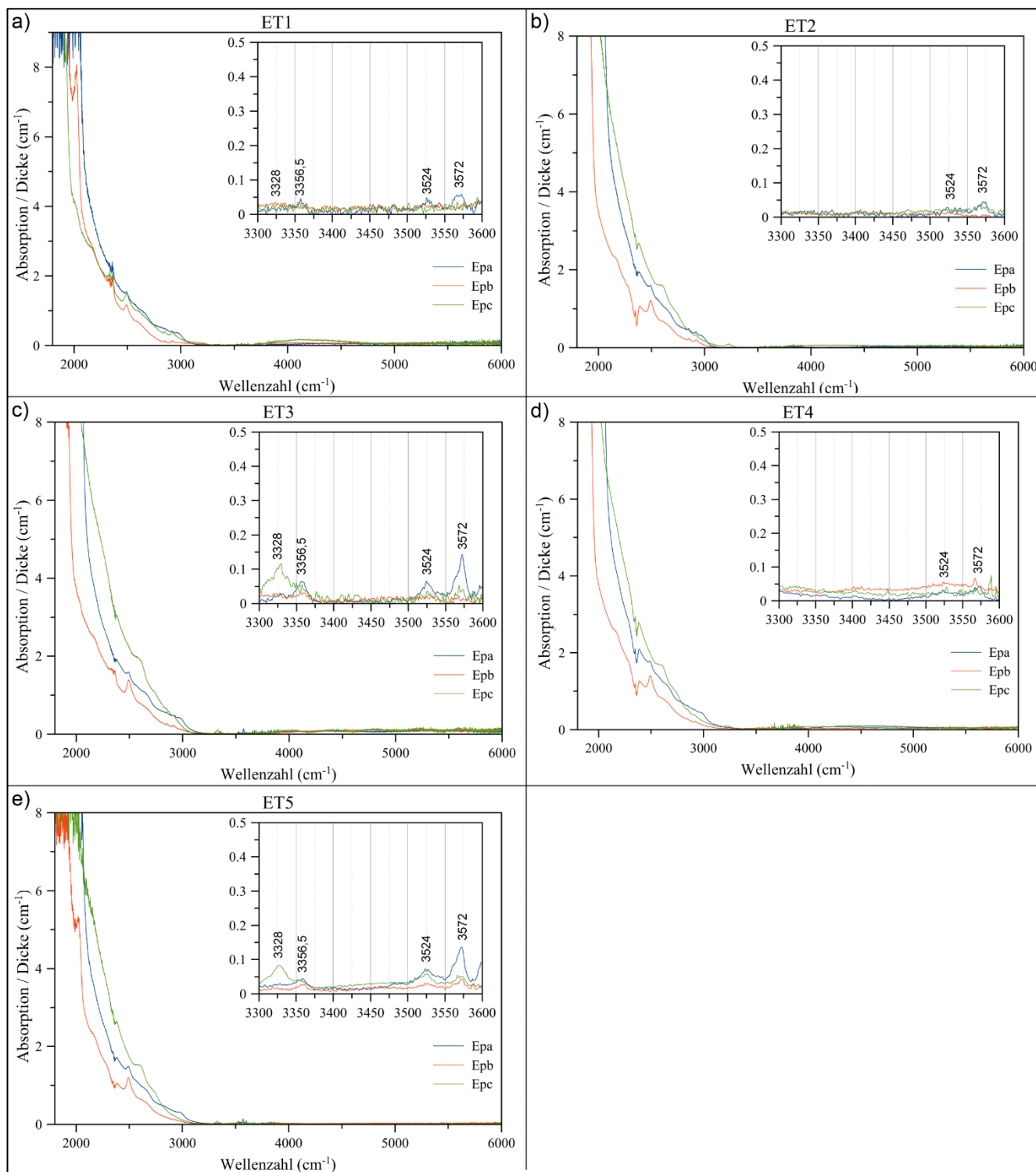


Abbildung 4.75: FTIR-Spektren der Äthiopienroben ET1 – ET5 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)

Peak-Analyse

Die OH-Spektren von Olivinen aus Äthiopien zeigen erhöhte Absorbanzen zwischen $3.300 - 3.600 \text{ cm}^{-1}$ (s. Abbildung 4.75), wobei diese optisch in zwei Wellenzahlbereiche aufgeteilt werden können: Zwischen $3.300 - 3.370 \text{ cm}^{-1}$ nehmen die Spektren von $E||c > E||a > E||b$ und zwischen $3.500 - 3.600 \text{ cm}^{-1}$ von $E||a > E||c > E||b$ ab. Die höchsten Absorptionen zeigen die Proben ET3 und ET5. Hauptpeaks liegen bei $3.328 / 3.356,5 / 3.524 / 3.572 \text{ cm}^{-1}$, die vor allem das $E||a$ -Profil prägen. Der Peak bei 3.328 cm^{-1} kennzeichnet das $E||c$ -Spektrum durch seine Hauptabsorption nach [001]. Die Peakparameter befinden sich in Tabelle 28. Ein Literaturvergleich ist nicht möglich, da bisher keine IR-spektroskopischen Untersuchungen der OH-Profile von Olivinen aus Äthiopien vorliegen. Die Säulendiagramme der Peak-Amplituden (s. Abbildung 4.76) zeigen ein gleiches Amplitudenverhältnis je Polarisationsrichtung (aufgrund der schwachen Intensitäten bei Messung der Proben ET1, ET2 und ET4 konnten im $E||b$ - und $E||c$ -Spektrum keine Peakverhältnisse ermittelt werden). Auch die normierten und gemittelten Peakverhältnisse sind identisch (s. Anhang).

Tabelle 28: Zusammenfassung der Peakparameter aller Proben aus Äthiopien (ET1, ET2, ET3, ET4 und ET5) inkl. Peak-Pleochroismus (die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet)

Nr.	OH-Bereich	Peakposition (cm^{-1})	HWB (cm^{-1})	ET1	ET2	ET3	ET4	ET5
1	1	3328,0	24,0	a	-	c > a > b	-	c > a > b
2		3356,5	18,0	a	-	a > c > b	-	a > c > b
3	2	3524,0	18,0	a	a	a > c	a	a > c > b
4		3562,0	8,0	a	a	a > c	a	a > c > b
5		3572,0	9,4	a	a	a > c	a	a > c > b

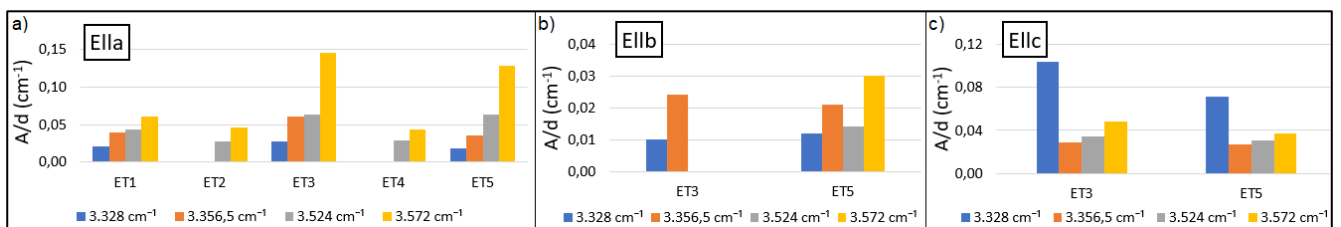


Abbildung 4.76: Säulendiagramme der Amplituden der Hauptpeaks bei $3.524, 3.572, 3.328$ und $3.356,5 \text{ cm}^{-1}$ (Amplituden als A/d -Werte in cm^{-1}) je Schwingungsrichtung des E-Vektors mit a) $E||a$, b) $E||b$ und c) $E||c$

Polardiagramme

Die Polardiagramme der Hauptkristallebenen (001), (100) und (010) wurden vom Olivin ET3 erstellt (s. Abbildung 4.77), der die intensivsten OH-Peaks aufweist. In diesen ist die Hauptabsorptionsrichtung parallel [100] zu erkennen, ausgenommen der Peak bei 3.328 cm^{-1} , der auf eine OH-Dipolausrichtung parallel [001] verweist.

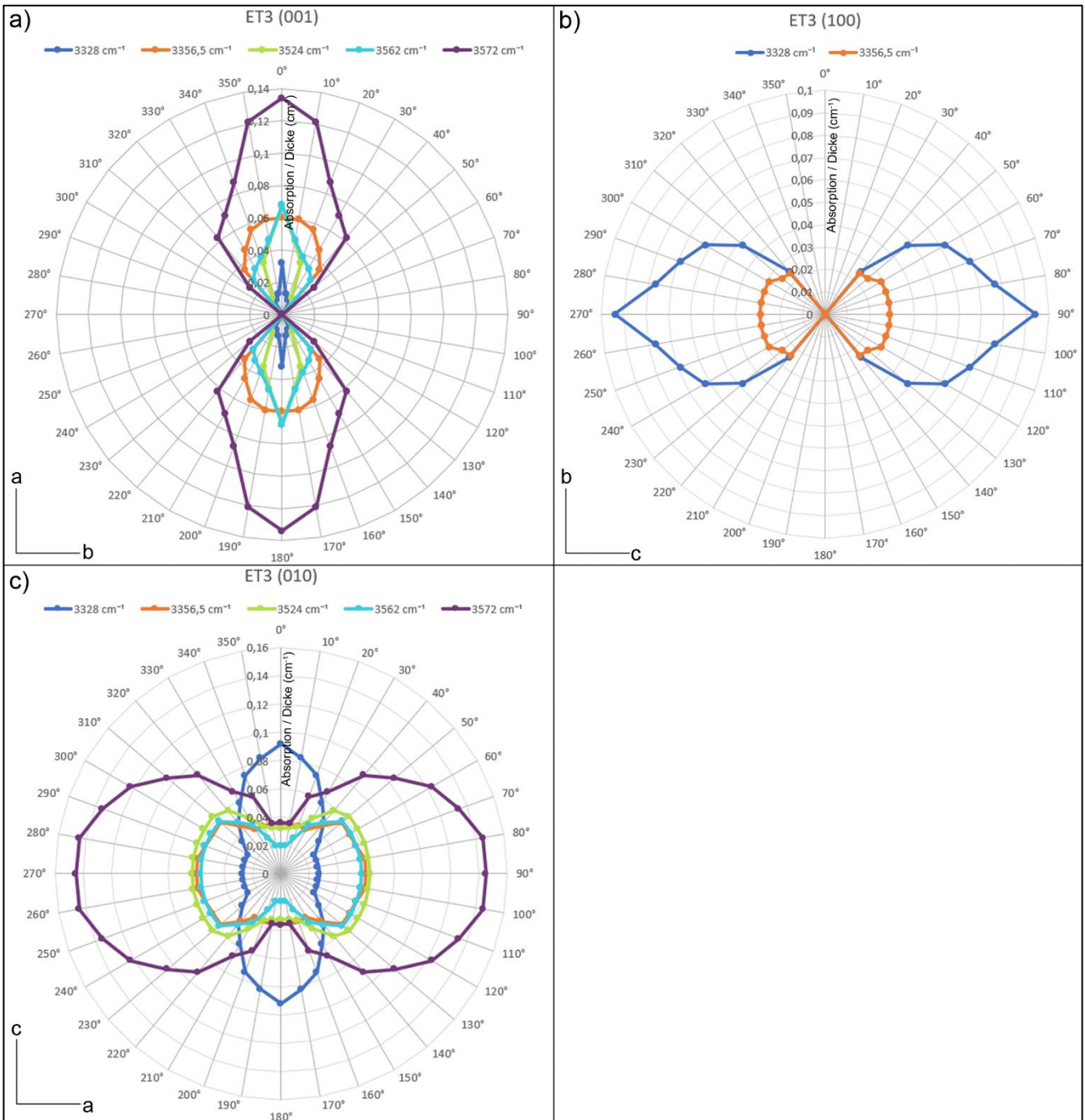


Abbildung 4.77: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe ET3 in der a) (001)-Ebene, b) (100)-Ebene und c) (010)-Ebene. Dargestellt sind die Peaks bei 3.328 / 3.356,5 / 3.524 / 3.562 / 3.572 cm^{-1} .

4.2.2.16 Olivine aus Südafrika (AFR)

FTIR-Spektren der Südafrika-Olivine

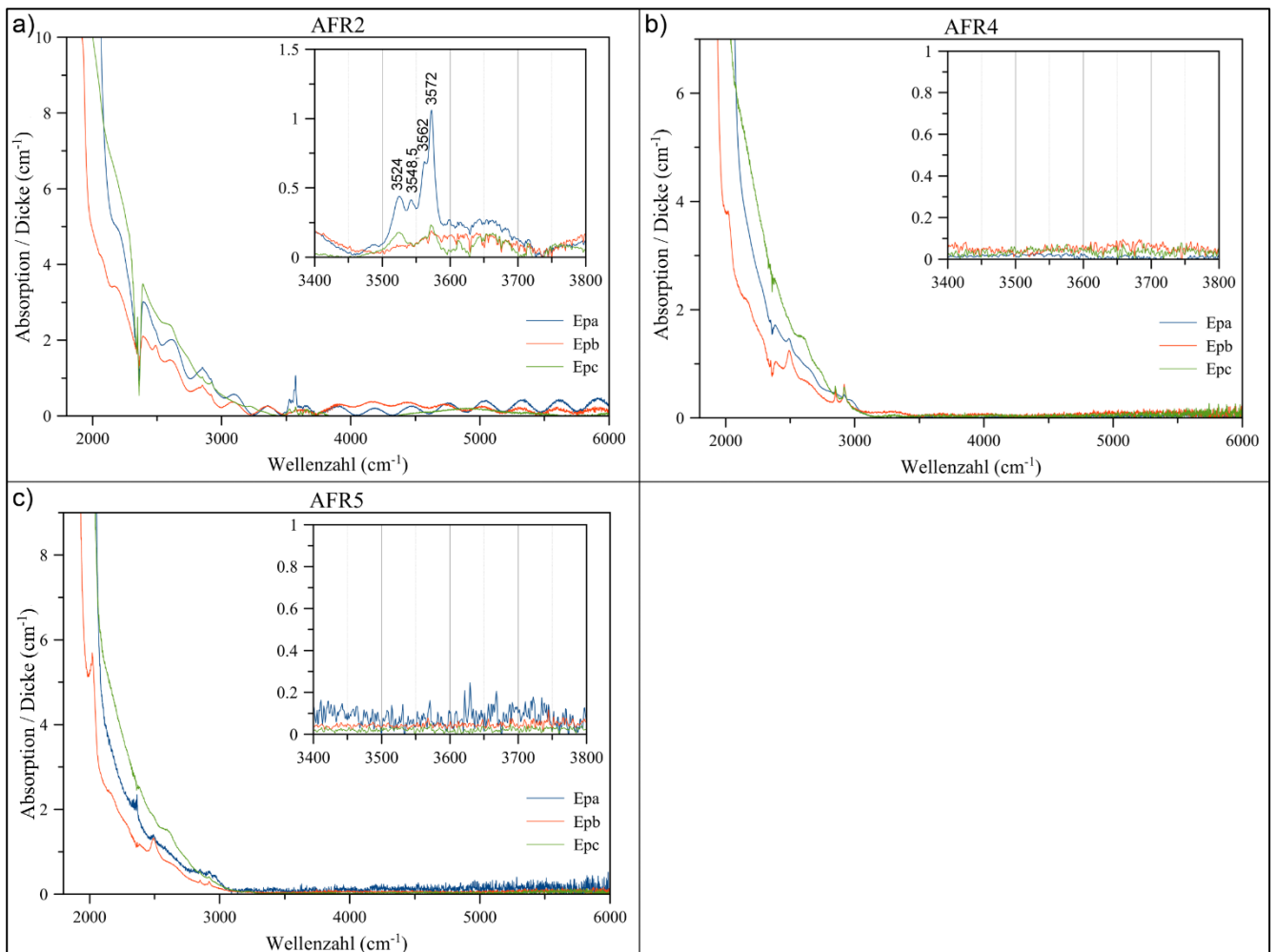


Abbildung 4.78: FTIR-Spektren der Proben aus Südafrika AFR2, AFR4 und AFR5 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)

Peak-Analyse

Von den fünf Olivinen aus Südafrika waren zwei (AFR1/AFR3) nicht orientierbar. Von den drei verbliebenen Proben konnte lediglich im Olivin AFR2 OH-Gehalt ermittelt werden (s. Abbildung 4.78). OH-Peaks wurden bei Messung mit E||a und E||c ausgemacht, wobei [100] die Hauptabsorptionsrichtung ist. Das Peak-Fitten ergab zwölf Peaks im Bereich von 3.450 bis 3.600 cm⁻¹, mit einem anisotropen Absorptionsverhalten von E||a > E||c (s. Tabelle 29). Die Hauptpeaks liegen bei 3.524 / 3.548,5 / 3.562 / 3.572 cm⁻¹ und formen das Aussehen des E||a-Spektrums, während das E||c-Spektrum von Peaks bei 3.524 und 3.572 cm⁻¹ geprägt wird.

Tabelle 29: Zusammenfassung der Peakparameter von der Südafrika-Probe (AFR2) inkl. Peak-Pleochroismus und Literaturvergleich (die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet). ¹MOSENFELDER et al. (2011)

Nr.	Position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	Literaturvergleich Kaalvallei Peakposition (cm ⁻¹)	Literaturvergleich Kimberley Peakposition (cm ⁻¹)	Peak- Pleochroismus
1	3481,0	16,0	3483 ¹	3483 ¹	a > c
2	3492,0	14,0			a > c
3	3500,0	8,0			c > a
4	3508,0	12,0			a = c
5	3515,0	8,4			a = c
6	3524,0	18,0	3523 ¹	3523 ¹	a >> c
7	3537,0	20,0	3537 ¹	3537 ¹	a > c
8	3541,0	7,6			a > c
9	3548,5	18,4			a > c
10	3557,5	11,8			a > c
11	3562,0	8,0	3562 ¹	3564 ¹	a >> c
12	3572,0	9,4	3572 ¹	3573 ¹	a >> c

Interpretation

In Südafrika befinden sich viele weltberühmte Diamant-Minen innerhalb von Kimberlitpipes, die Olivin-Xenokristalle mit sich führen. Olivin-Einkristalle werden z. B. in der *Monastery-Mine* (Winburg, Clocolan, Thabo Mofutsanyane-Distrikt), *Kimberley-Mine*, *Bultfontein-Mine* und *De Beers-Mine* (alle bei Kimberley, Frances Baard-Distrikt, Nordkap-Provinz) sowie in der *Kaalvallei-Mine* (Bultfontein, Lejweleputswa-Distrikt) abgebaut (MINDAT.ORG 2020). Olivine aus den verschiedenen Minen Südafrikas wurden bereits von MILLER et al. (1987) (Kimberley- und Monastery-Mine), KUROSAWA et al. (1997) (Bultfontein-Mine), MOSENFELDER et al. (2006b) (Monastery-Mine), MOSENFELDER et al. (2011) (Kimberley-, Kaalvallei- und Monastery-Mine), BELL et al. (2003) (Kimberley- und Kaalvallei-Mine) und BELL et al. (2004) (Monastery-Mine) mittels IR-Spektrometrie auf OH-Banden untersucht. Die Olivine dieser Arbeit waren lediglich mit „Südafrika“ gekennzeichnet. Ein Abgleich der chemischen Daten mit denen verschiedener kimberlitischer Südafrika-Olivine aus der Literatur ergab, dass kein chemischer Unterschied zwischen den Olivinen der verschiedenen Minen vorliegt und eine Zuordnung zur Lagerstätte anhand dessen nicht möglich ist (s. Kap. 4.1.1 *Haupt- und Spurenelementchemie*). Allerdings kann mittels Vergleichs mit publizierten OH-Spektren südafrikanischer Olivine die Probe AFR2 auf die Kaalvallei- oder Kimberley-Mine bezogen werden, denn diese zeigen große Ähnlichkeiten ihrer OH-Absorptionsmuster (s. Abbildung 4.79). Abweichung liegen bei OH-Spektren von Olivinen anderer Minen vor (MILLER et al. (1987) (Monastery-Mine); KUROSAWA et al. (1997) (Bultfontein-Mine); MOSENFELDER et al. (2006b) (Monastery-Mine); MOSENFELDER et al. (2011) (Monastery-Mine); BELL et al. (2004) (Monastery-Mine)).

Polarisierte Messungen an orientierten Proben von MOSENFELDER et al. (2011) und BELL et al. (2003) legen dar, dass die OH-Spektren von Olivinen aus der Kaalvallei- oder Kimberley-Mine bis auf geringe Unterschiede kaum zu differenzieren sind. Als stellvertretendes Beispiel dienen die Spektren von BELL et al. (2003) in Abbildung 4.79: Beide zeigen ähnliche Profilformen und auch die Peaks erscheinen an denselben Positionen mit dem gleichen Absorptionsverhalten je Schwingungsrichtung des E-Vektors ($E||a > E||c > E||b$). Geringe Unterschiede sind, dass die Peaks von Kimberley-Olivin schärfer sind und der 3.595 cm⁻¹-Peak intensitätsreicher. Auch die Peaks bei

3.622 und 3.636 cm^{-1} haben höhere Amplituden. In Hinblick dieser Unterschiede, verweisen die Spektren des AFR2-Olivins mit höherer Wahrscheinlichkeit auf die Kaalvallei-Mine als Bezugsort, da kein Peak bei 3.595 cm^{-1} vorliegt, der in Kimberley-Olivin hingegen intensiv ist. Der Peak bei 3.708 cm^{-1} (Kaalvallei-Olivin) gründet auf Brucit-Einschlüssen und der bei 3.685 cm^{-1} (Kimberley-Olivin) auf Serpentin-Einschlüssen (MOSENFELDER et al. 2011). Mineral-Einschlüsse waren bei der untersuchten AFR2-Probe nicht vorhanden.

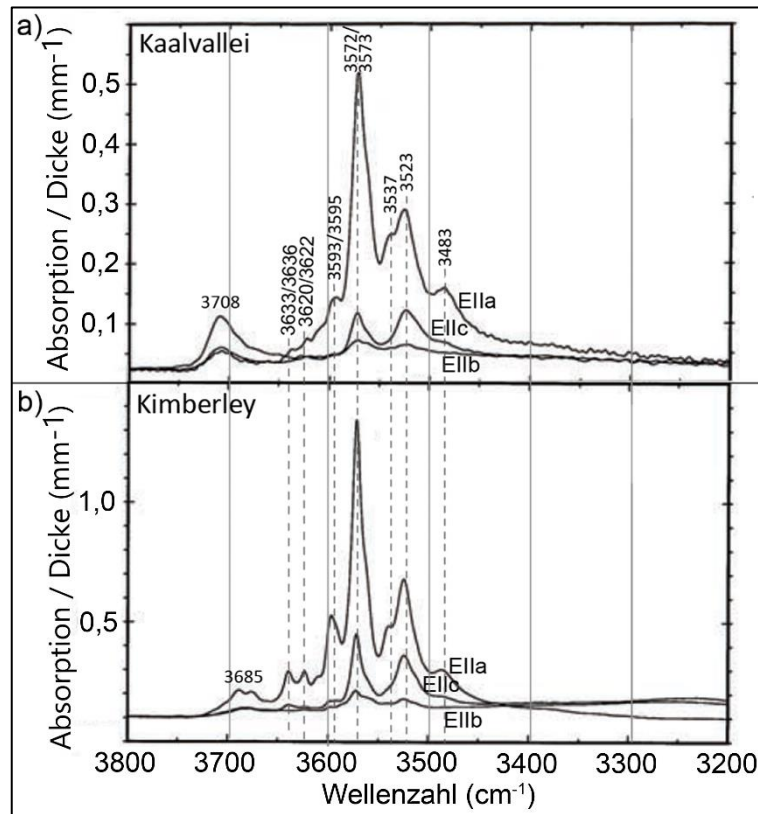


Abbildung 4.79: IR-Spektren von Olivin aus der a) Kaalvallei- und b) Kimberley-Mine, gemessen mit polarisierter Strahlung mit E||a, E||b und E||c. Eingezeichnet sind die von MOSENFELDER et al. (2011) ermittelten Peakpositionen. Bei Angabe von zwei Werten, bezieht sich ersterer auf Kaalvallei und zweiterer auf Kimberley. Bei einem einzelnen Wert verfügen beide Vorkommen über dieselbe Peakposition (verändert nach: BELL et al. 2003)

Polardiagramme

Da OH-Peaks ausschließlich im E||a- und E||c-Spektrum der Probe AFR2 auftreten, wurden Polardiagramme der Kristallebenen (001) und (010) erstellt (s. Abbildung 4.80 und Abbildung 4.81). In diesen sind die Hauptausrichtungen der OH-Dipole parallel zu a-Achse wiedergegeben.

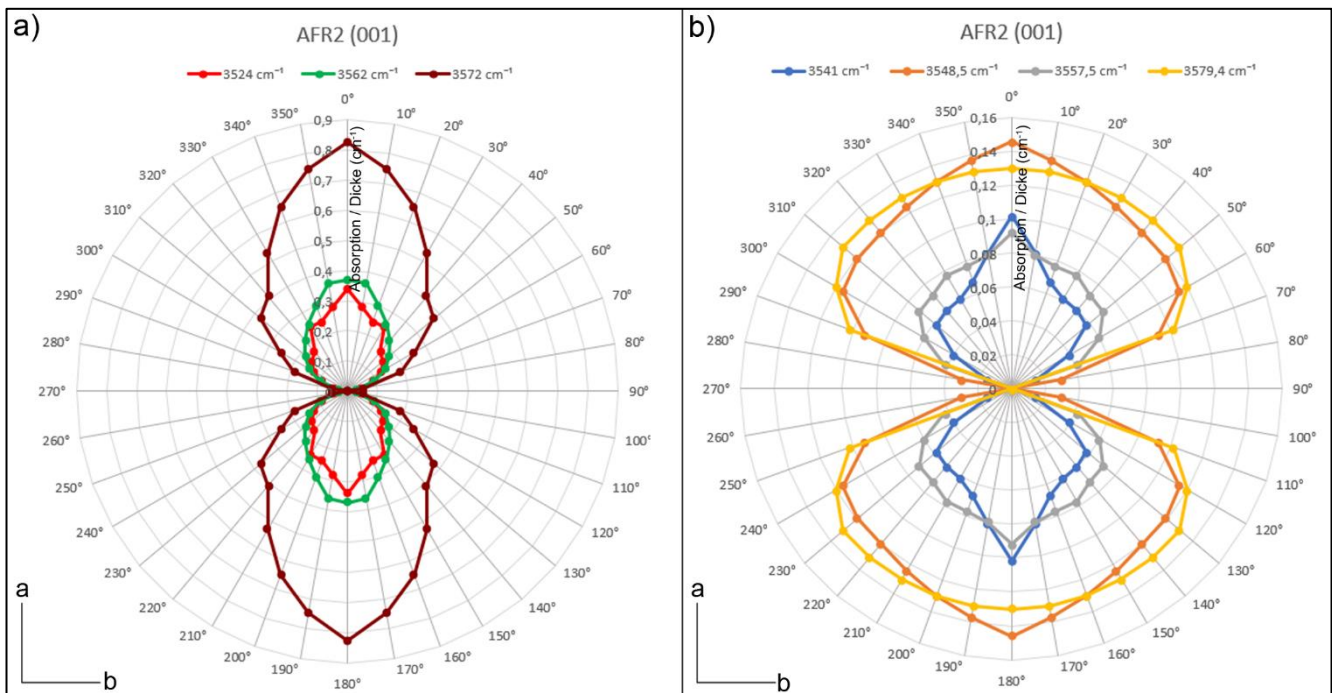


Abbildung 4.80: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe AFR2 in der (001)-Ebene. a) Peaks bei 3.524 / 3.562 / 3.572 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.541 / 3.548,5 / 3.557,5 / 3.579,4 cm^{-1} .

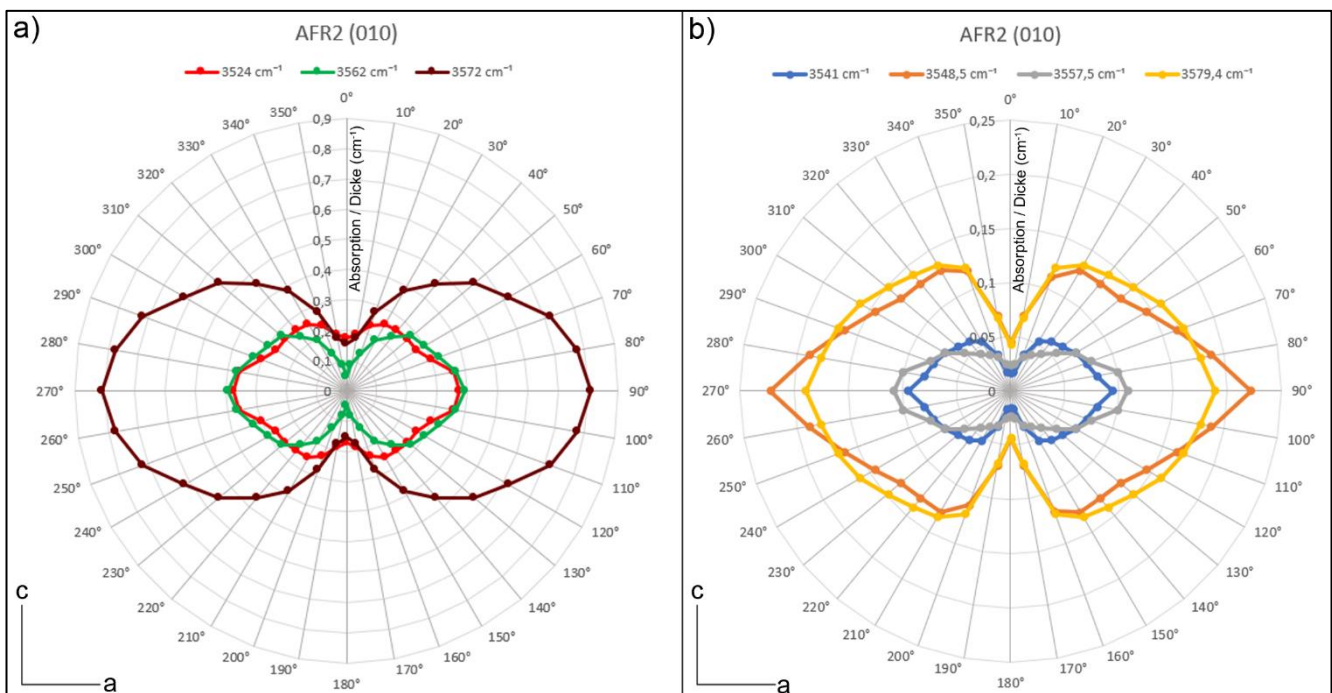


Abbildung 4.81: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe AFR2 in der (010)-Ebene. a) Peaks bei 3.524 / 3.562 / 3.572 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.541 / 3.548,5 / 3.557,5 / 3.579,4 cm^{-1} .

4.2.2.17 Olivine aus Madagaskar (MG)

FTIR-Spektren der Madagaskar-Olivine

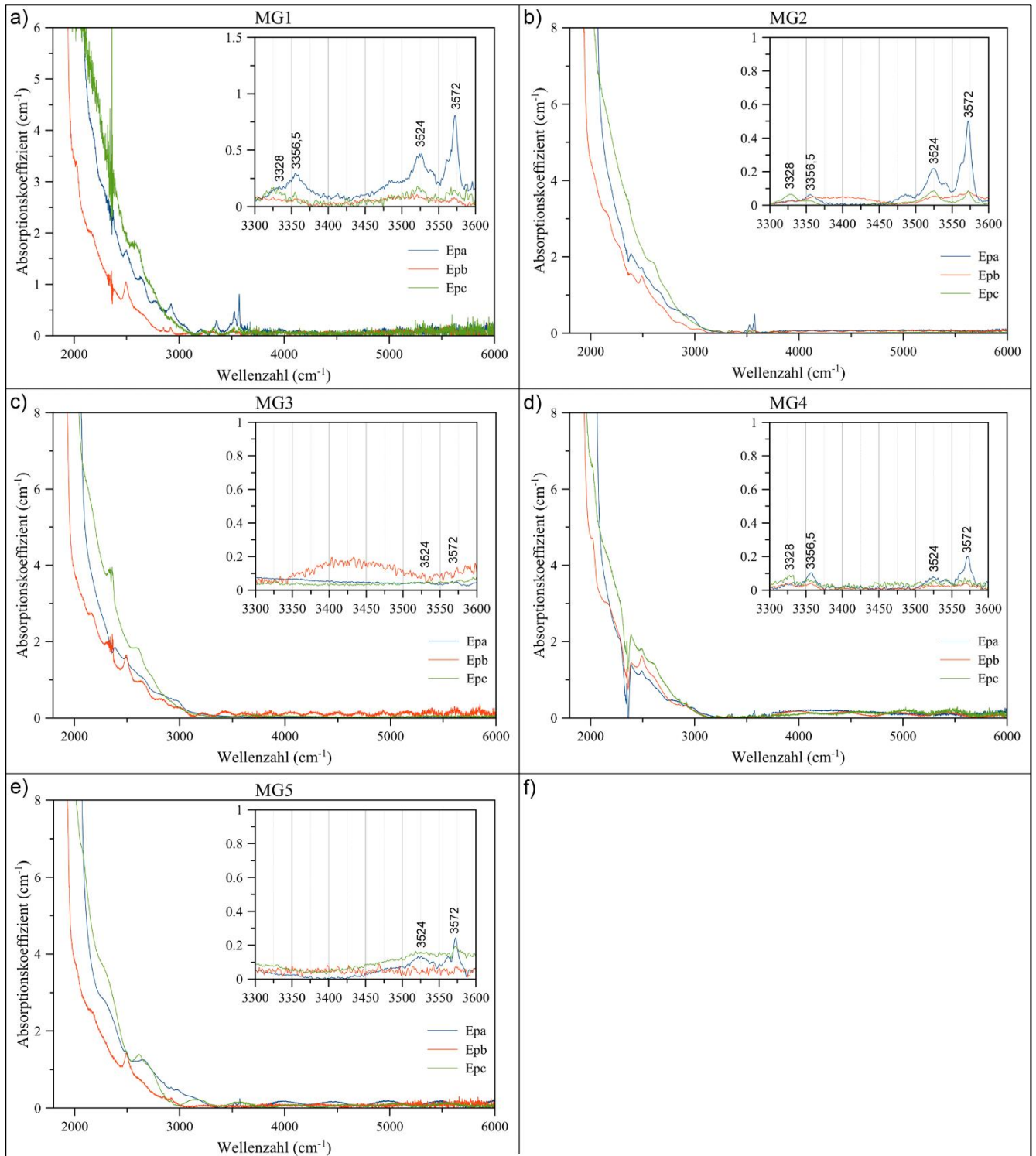


Abbildung 4.82: FTIR-Spektren der Proben aus Madagaskar MG1 - MG5 mit Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur a-, b- und c-Achse (Epa, Epb und Epc)

Peak-Analyse

Insgesamt konnten durch Peak-Fitten 23 OH-Peaks in den polarisierten OH-Spektren der orientierten Olivine aus Madagaskar (s. Abbildung 4.82) detektiert werden. Optisch untergliedern sich die Spektren in zwei Wellenzahlbereiche: Ein Bereich reicht von 3.300 – 3.380 cm^{-1} und der andere (intensitätsreichere) von 3.450 – 3.600 cm^{-1} . Insgesamt nehmen die Intensitäten der Spektren von $E||a \gg E||c > E||b$ ab. Die Hauptpeaks liegen bei 3.328 / 3.356,5 / 3.524 / 3.572 cm^{-1} , die alle zur Form des $E||a$ - und $E||c$ -Profils beitragen, während das $E||b$ -Profil nur durch die Peaks bei 3.524 und 3.572 cm^{-1} geformt wird. Die Peaks befinden sich in Tabelle 30. Die Säulendiagramme in Abbildung 4.83 geben gleiche Amplitudenverhältnisse der Hauptpeaks wieder (die Absorptionen in den Spektren der Proben MG3 und MG5 sind schwach, sodass keine Verhältnisse bestimmt wurden). Gleiche Verhältnisse geben auch die normierten und mittleren Peakverhältnisse wieder (s. Anhang).

Tabelle 30: Zusammenfassung der Peakparameter aller Proben aus Madagaskar (MG1, MG2, MG3, MG4 und MG5) inkl. Peak-Pleochroismus (die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet)

Nr.	OH-Bereich	Position (cm^{-1})	HWB (cm^{-1})	MG1	MG2	MG3	MG4	MG5
1	1	3310,0	14,0	c	c	-	c	-
2		3328,0	24,0	c >> a > b	c > a > b	-	c >> a > b	c
3		3340,0	18,0	c	c	-	-	-
4		3356,5	18,0	a > c > b	a > c > b	-	a > c > b	-
5	2	3452,0	40,0	c	c	-	c	-
6		3479,0	13,2	c	c	-	c	a
7		3483,0	16,0	a > c	a > c	-	-	-
8		3492,0	14,0	a > c	a > c	-	-	a
9		3500,0	8,0	a > c	a > c	-	-	a
10		3508,0	12,0	a > c	a > c	-	a > c	a > c
11		3515,0	8,4	-	c	-	-	c
12		3524,0	18,0	a >> c	a >> c	a	a >> c > b	a >> c
13		3537,0	20	a	a	-	a	a
14		3541,0	7,6	a	a > c	a	a	a > c
15		3548,5	18,4	a > c	a > c > b	a	a > c > b	a
16		3557,5	11,8	a > c	a > c	a	-	a
17		3562,0	8,0	a > c > b	a > c > b	a	a > c > b	a
18		3572,0	9,4	a >> c > b	a >> c > b	a	a >> c > b	a >> c
19		3579,4	9,8	a > c > b	a > c > b	a	a > c > b	a > c
20		3586,9	10,0	a > c	a > c > b	-	a > c > b	a > c
21		3591,0	6,2	c	c	-	-	-
22		3597,0	10,4	c	c	-	-	-
23		3605,0	10,0	c	c	-	-	-

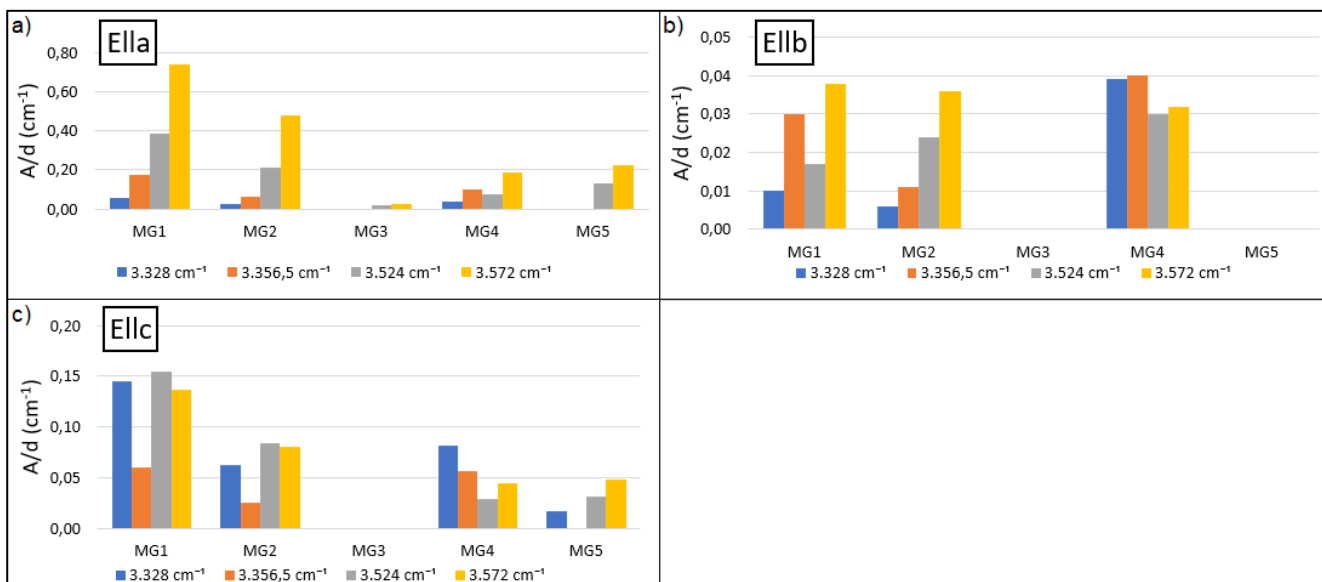


Abbildung 4.83: Säulendiagramme der Amplituden der Hauptpeaks bei 3.328, 3.356,5, 3.524 und 3.572 cm^{-1} (Amplituden als A/d-Werte in cm^{-1}) je Schwingungsrichtung des E-Vektors mit a) E||a, b) E||b und c) E||c

Interpretation

Olivine aus Madagaskar, genauer: aus Nosy Mitsio, wurden bisher nur von MILLER et al. (1987) MIR-spektrometrisch auf OH untersucht (s. Abbildung 4.84). Deren mit E||a aufgezeichnetes Spektrum einer polarisierten Probe zeigt zunächst wenig Ähnlichkeit mit den Spektren dieser Arbeit. Allerdings verweisen die Autoren auf zwei intensive Peaks bei 3.525 und 3.572 cm^{-1} , die in den E||a-Spektren der untersuchten Madagaskar-Olivine die höchsten Amplituden aufweisen. Bei Betrachtung des Literatur-Spektrums ist ein Absorptionsmaximum bei ca. 3.562 cm^{-1} erkennbar (siehe Pfeil). Auch in dieser Arbeit liegt ein hochintensiver 3.562 cm^{-1} -Peak vor. Allerdings erscheinen im Literatur-Spektrum im Bereich von 3.300 bis 3.380 cm^{-1} keine Absorptionen. Möglicherweise waren die Intensitäten der OH-Peaks zu gering und konnten nicht vom Detektor erfasst werden. So ist anzuzweifeln, ob die Proben denselben Ursprung haben. Die Olivin-reichen Vorkommen Madagaskars befinden sich in der Vakinankaratra-Bergregion innerhalb des ca. 3.800 km^2 großen Ankaratra-Vulkanfelds in Zentralmadagaskar (CUCCINIELLO et al. 2017), sodass diese Lagerstätte für die Olivine dieser Arbeit in Betracht gezogen wird. Ein Literaturvergleich mit solchen ist nicht möglich, da bisher keine IR-spektroskopischen Untersuchungen der OH-Profile von Olivinen aus dem Ankaratra-Vulkanfeld vorliegen.

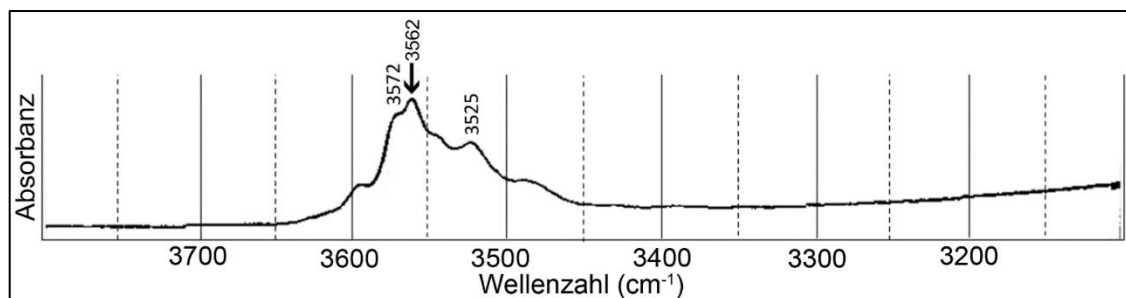


Abbildung 4.84: FTIR-Spektrum eines Olivins aus Nosy Mitsio (Madagaskar), gemessen mit E||a. Eingetragen sind die von MILLER et al. (1987) ermittelten Peakpositionen (der Pfeil verweist auf einen Peak bei 3.562 cm^{-1}) (verändert nach: MILLER et al. 1987)

Polardiagramme

Polardiagramme wurden von Probe MG2 erstellt, da diese die höchste OH-Gesamtabsorbanz zeigt. Die Hauptabsorptionsrichtung parallel [100] ist in der abgebildeten (001)-Ebene (s. Abbildung 4.85) einzusehen. Die Polardiagramme der (100)-Ebene verweisen auf OH-Dipole, die entlang der c-Achse liegen (s. Abbildung 4.86), und die der (010)-Ebene auf OH-Dipole, die wieder parallel zur a-Achse liegen (s. Abbildung 4.87).

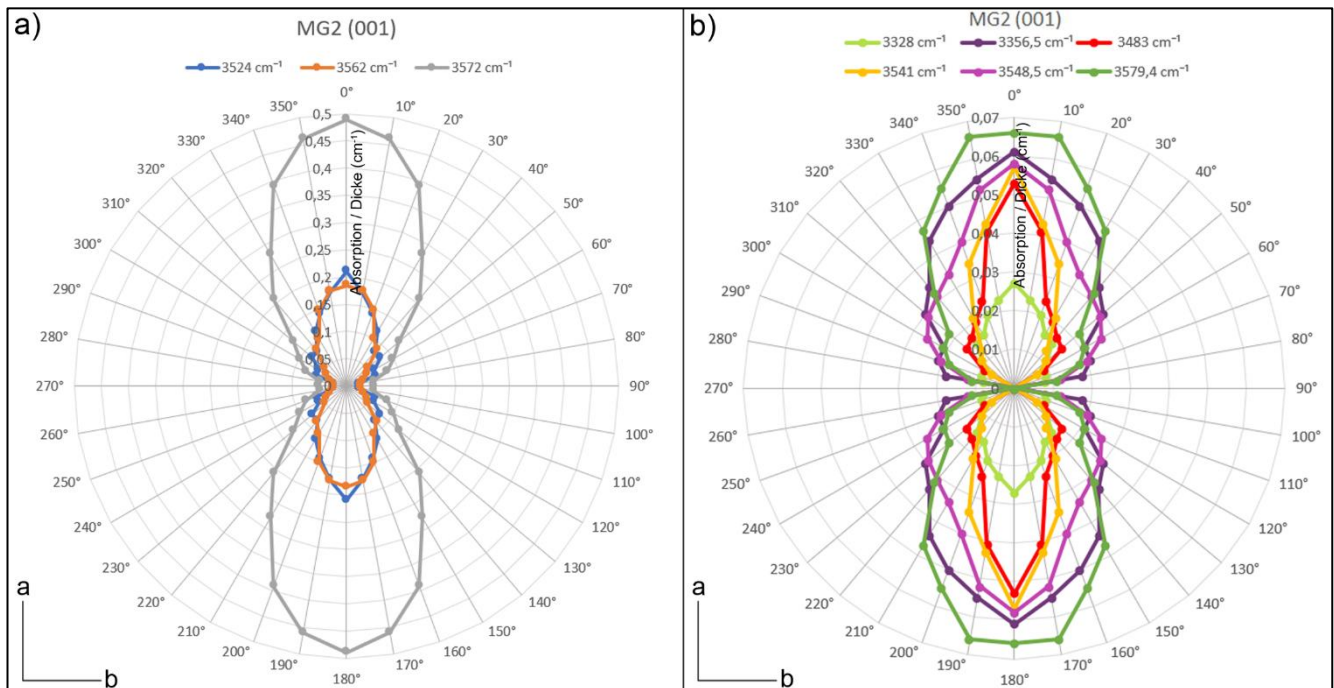


Abbildung 4.85: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe MG2 in der (001)-Ebene. a) Peaks bei 3.524 / 3.562 / 3.572 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.328 / 3.356,5 / 3.483 / 3.541 / 3.548,5 / 3.579,4 cm^{-1} .

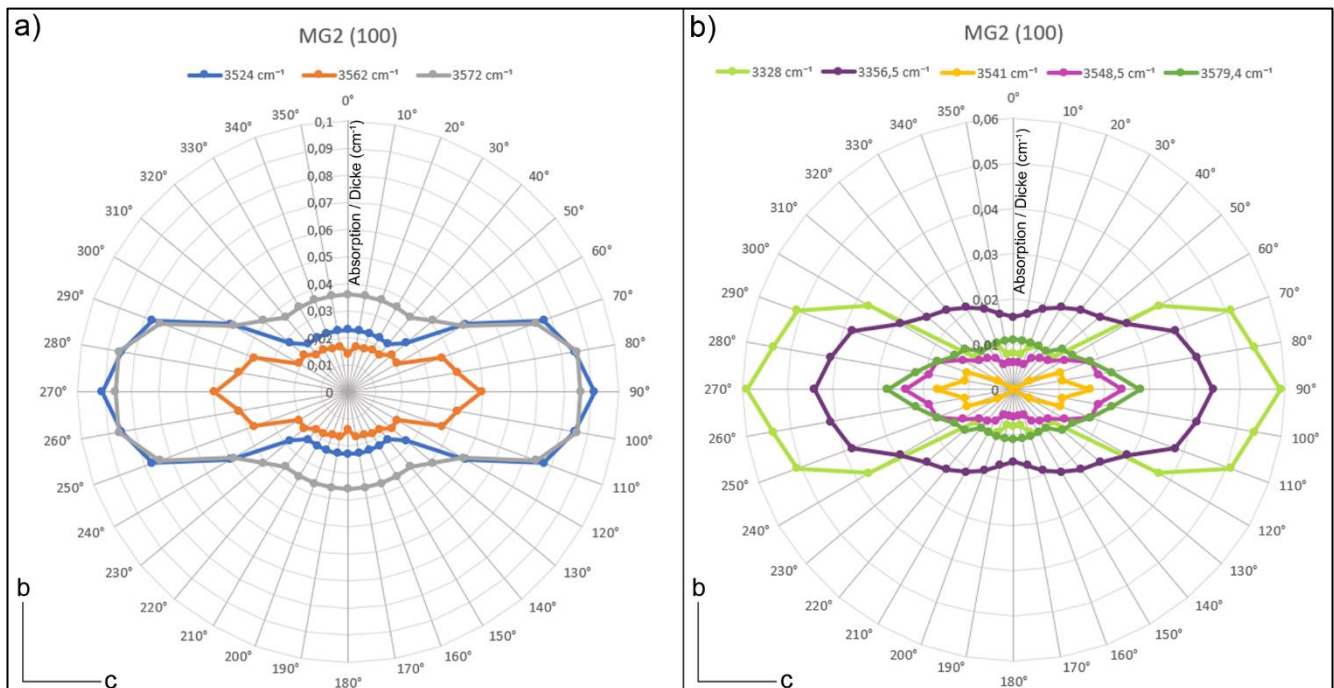


Abbildung 4.86: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe MG2 in der (100)-Ebene. a) Peaks bei 3.524 / 3.562 / 3.572 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.328 / 3.356,5 / 3.483 / 3.541 / 3.548,5 / 3.579,4 cm^{-1} .

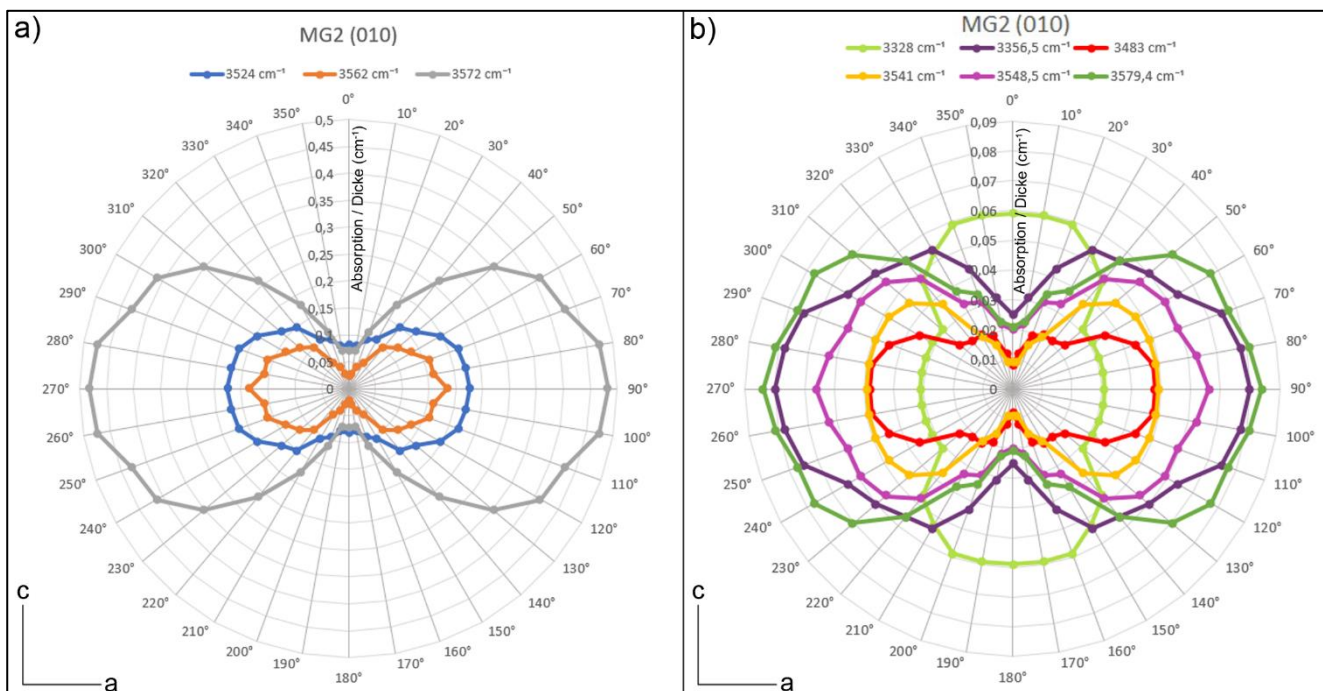


Abbildung 4.87: Polardiagramme ausgewählter OH-Peaks der Probe MG2 in der (010)-Ebene. a) Peaks bei 3.524 / 3.562 / 3.572 cm^{-1} und b) Peaks bei 3.328 / 3.356,5 / 3.483 / 3.541 / 3.548,5 / 3.579,4 cm^{-1} .

4.2.2.18 Forsterit aus Vietnam, Yên Bái (Fo2)

FTIR-Spektrum des Vietnam-Forsterits Fo2 (Yên Bái)

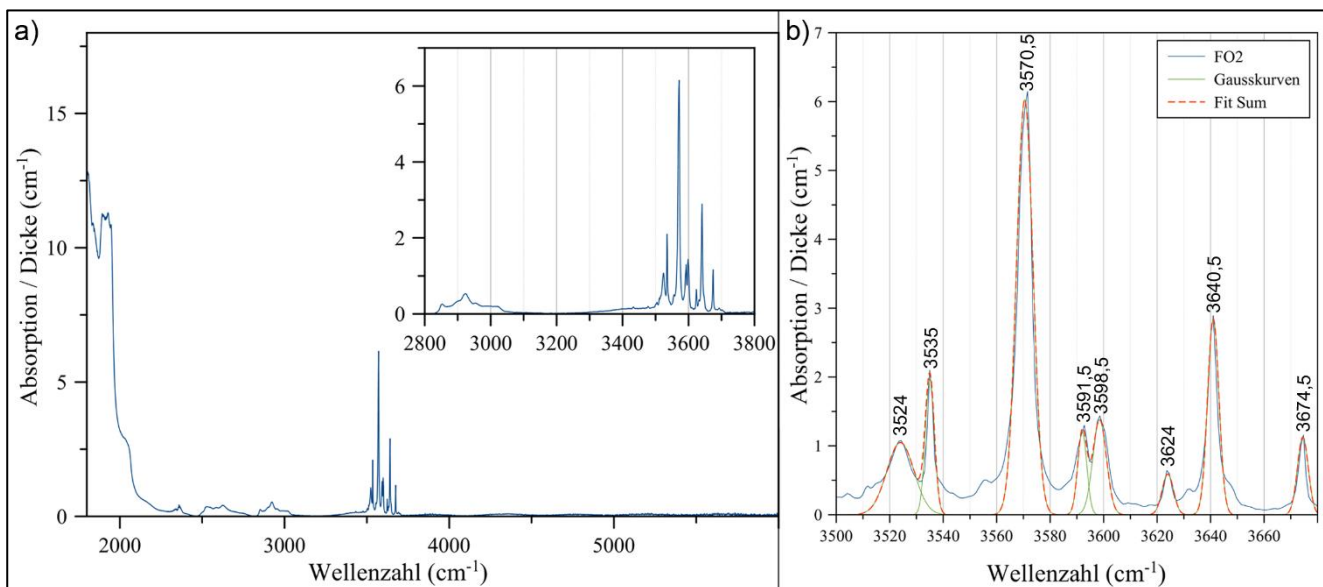


Abbildung 4.88: Mit unpolarisierter Strahlung aufgezeichnetes FTIR-Spektrum der unorientierten Forsterit-Probe Fo2 aus Vietnam (Yên Bái) im a) NIR-MIR-Bereich und b) hochaufgelöst im OH-Absorptionsbereich (inkl. Peakpositionen)

Peak-Analyse

Die Untersuchungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde EMS (s. Kap. 4.1.4) sowie mit dem Raman-Spektrometer (s. Kap. 4.1.5) ergaben, dass es sich bei der Probe Fo2 aus der Yên Bái-Provinz (Lục Yên-Distrikt, Vietnam) um einen reinen Forsterit handelt. Dieser wurde mittels FTIR-Spektrometrie unorientiert mit

unpolarisiertem Licht untersucht (s. Abbildung 4.88). Das Peak-Fitten ergab acht scharfe Peaks im OH-Schwingungsbereich (s. Abbildung 4.88b), von denen fünf Hauptpeaks darstellen. Weitere Absorptionen erscheinen zwischen 2.500 – 3.050 cm^{-1} .

Tabelle 31: Zusammenfassung der Peakparameter der Forsterit-Probe Fo2 im Literaturvergleich und Vergleich mit den Olivin-Proben dieser Arbeit. Die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke gekennzeichnet. *LIBOWITZKY & BERAN (1995)

Forsterit Fo2 (Fo _{99,65}) aus Vietnam		Forsterit (Fo _{99,65}) aus Pamir, Tadschikistan*		Olivin-Proben dieser Arbeit (Fo _{89,6-95,5})	
Peakposition (cm^{-1})	HWB (cm^{-1})	Peakposition (cm^{-1})	HWB (cm^{-1})	Peakposition (cm^{-1})	HWB (cm^{-1})
-	-	3514,0		3515,0	8,4
3524,0	11,0	3524,0		3523,0/3524,0	18,0
3535,0	4,0	3535,0		3537,0	20,0
3570,5	7,2	3570,0		3572,0	9,4
3591,5	5,2	3592,0		3591,0	6,2
3598,5	6,2	3598,0	Keine Angabe	3596,5/3597,0/3598,0	10,4
3624,0	5,0	3624,0		3624,0	5,6
3640,5	4,0	3640,0		3637,0	16,0
-	-	3647,0		3647,0	15,4
3674,5	3,6	3674,0		3676,0	11,4

Interpretation

IR-spektroskopische Untersuchungen von natürlichen Forsteriten sind in der Literatur selten. LIBOWITZKY & BERAN (1995) untersuchten mittels polarisierter FTIR-Spektrometrie einen orientierten, natürlichen Forsterit aus dem Pamir-Hochgebirge (Tadschikistan), entnommen aus einem metasomatischen Skarn (s. Abbildung 4.89a). Dieser weist, ebenso wie der in dieser Arbeit untersuchte Vietnam-Forsterit Fo2, einen Fo-Gehalt von 99,65 % auf. Die OH-Spektren des Pamir-Forsterits sind dem der Probe Fo2 ähnlich: Die Peakpositionen sind nahezu identisch (s. Tabelle 31), die Peaks sind ebenfalls scharf und die Hauptpeaks sind dieselben. Ohne diese anzugeben, verweisen die Autoren auf weitere Peaks im OH-Spektrum. Die breiten Banden zwischen 2.500 – 3.050 cm^{-1} im Spektrum des Forsterits Fo2 sind auf Verunreinigungen zurückzuführen (genauer: auf C-H-Streckschwingungen der Alkylgruppe zwischen 2.800 – 3.000 cm^{-1} (s. z. B. FRANKE et al. 2016)). Da die Probe viele Frakturen aufweist, befinden sich dort Reste der Präparationsmittel für die Politur, v. a. Fette (Kohlenwasserstoffe). Die Peaks bei 3.647 und 3.676 cm^{-1} gründen auf nicht-intrinsische separate wasserhaltige Einschlüsse (NSI) wie Serpentin (s. z. B. MILLER et al. 1987; MATSYUK & LANGER 2004).

Der Forsterit Fo2 stammt aus der Luc Yen-Mine in Nordvietnam. Durch Einwirkung hydrothermalen Fluides kam es zur Forsterit-Ausfällung innerhalb von Marmor (HUONG et al. 2012). Der Forsterit von LIBOWITZKY & BERAN (1995) stammt ebenfalls aus einem Dolomit-Marmor, der sich durch regionale Metamorphose bildete (GREW et al. 1994). Diese nahezu identischen Bildungsbedingungen finden sich in dem ähnlichen OH-Absorptionsmustern wieder. Demgegenüber zeigt das OH-Spektrum von WANG et al. (2020) eines natürlichen, mantelstammenden Forsterits aus Ji'an, Jilin-Provinz, NE-China ein anderes Absorptionsmuster (s. Abbildung 4.89b). In dem mit unpolarisiertem Licht aufgezeichnetem Spektrum der unorientierten Probe liegen 21 scharfe OH-Peaks vor. Halbwertsbreiten geben die Autoren nicht an. Die Peaks überlappen sich stark und befinden sich größtenteils zwischen 3.550 – 3.650 cm^{-1} . Der Forsterit bildete sich im Erdmantel und wurde

einem Dunit entnommen, sodass das unterschiedliche Aussehen dieses Spektrums auf die differenzierten Genesebedingungen zurückgeführt werden kann.

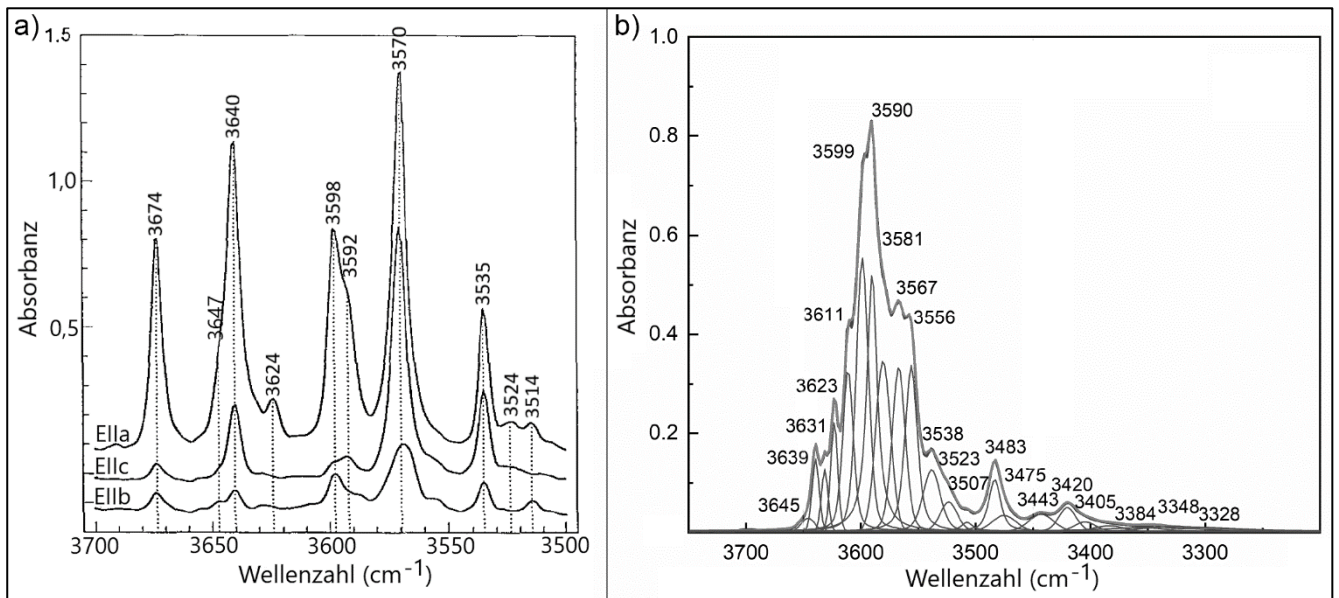


Abbildung 4.89: OH-Spektren natürlicher Forsterite aus a) Pamir, Tadschikistan (polarisierte FTIR-Spektren) (verändert nach: LIBOWITZKY & BERAN 1995) und b) Ji'an, Jilin-Provinz, NE-China (mit unpolariertem Licht aufgenommen) (verändert nach: WANG et al. 2020)

Bei Vergleich der Halbwertsbreiten der Peaks des Forsterits Fo2 mit denen der Peaks der in dieser Studie analysierten Mg-reichen Olivin-Proben (s. Tabelle 31), fällt auf, dass die Halbwertsbreiten der Peaks des Forsterits kleiner sind (die Spektren der Forsterite LIBOWITZKY & BERAN (1995) und WANG et al. (2020) zeigen ebenfalls geringe Halbwertsbreiten (= scharfe Peaks)). Wie bereits erwähnt, entstehen die Halbwertsbreiten durch die kontinuierlichen thermischen Schwingungen der Atome (intrinsisch eingebunden in der Kristallstruktur) um ihre durchschnittlichen Hauptpositionen. Bei Änderungen der Kristallfeldzustände in Bezug auf Energie und Größe der Kristallfeldaufspaltung (*Kristallfeldtheorie*; s. z. B. BURNS 1970) gilt: Ist die Variation der Energieaufspaltung zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand klein, also die Funktion des Kristallfeldzustandes annähernd konstant, entstehen scharfe Banden. Die Energieaufspaltungen der Kristallfeldzustände zeigen eine Abhängigkeit von den Atomabständen. Dies kann bei thermischer Ausdehnung der Kristallstruktur beobachtet werden. Dabei kommt es zur Bandenverbreiterung aufgrund zusätzlicher Schwingungsniveaus des Grundzustands (BURNS 1970). So ergaben Temperaturexperimente an Forsterit, aufgrund der thermischen Expansion des Gitters, eine Zunahme der Halbwertsbreiten der OH-Peaks. Grund hierfür ist, dass die Inharmonizität der OH-Schwingungen ansteigt (OH wird bei dieser Modellvorstellung als Oszillator betrachtet) (BALAN et al. 2014). Da die Elementarzelle von Forsterit kleiner als die von Fayalit ist, könnte dies ein Grund für die scharfen Banden im OH-Spektrum sein. Vor allem in Bezug auf Silikate können die verschiedenen Koordinationsumgebungen durch Ionensubstitutionen im Gitter zu einer Bandenverbreiterung aufgrund der erhöhten Variation der Energieaufspaltung zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand

führen (BURNS 1970). Wie in Kap. 4.1.1 *Hauptelement- und Spurenelementchemie* bereits festgestellt, sind im Forsterit Fo₂, verglichen mit den Olivin-Proben, wenig Ionen substituiert. Auch WANG et al. (2020) stellten fest, dass ihre Forsterit-Proben aus Ji'an, verglichen mit typischem Mantel-Olivinen, einen geringen Massenanteil an Spurenelementen aufweist. Auch die chemischen Analysedaten des Pamir-Forsterits von LIBOWITZKY & BERAN (1995) ergaben, dass auch in diesem nur in geringem Maße Spurenelemente substituiert sind. Aufgrund der Übereinstimmungen ist es möglich, dass weniger Ionensubstitutionen in Zusammenhang mit schärferen Banden stehen. Zur Überprüfung dieser Argumente sind IR-spektrometrische Analysen der natürlichen Forsterit-Fayalit-Serie und Interpretation/Schlussfolgerungen unter quantenmechanischer Betrachtung notwendig. Ein Literaturvergleich zu diesem Thema war nicht möglich, da (aufgrund seines enormen Anteils im Oberen Erdmantel) i. d. R. Mg-reicher Olivin Hauptuntersuchungsgegenstand ist (s. z. B. BELL et al. 2003). Weiterer Grund ist, dass sich (Mg-reicher) Peridot durch seine hohe Qualität am besten für spektroskopische Untersuchungen eignet und außerdem für die Gemmologie von großem Interesse ist.

4.2.3 Vergleich der OH-Spektren aller Proben

4.2.3.1 OH-Profile, Peakpositionen und -halbwertsbreiten

Ergebnisse: Die anregungsinduzierten verschiedenen Schwingungsformen der strukturell gebundenen OH-Gruppen in Olivin, vorgegeben von den Defektgeometrien, ergeben die spezifischen OH-Absorptionsmuster, die innerhalb eines Vorkommens als auch zwischen den verschiedenen Vorkommen verglichen wurden. In Tabelle 32 und Tabelle 33 sind alle in dieser Arbeit detektierten OH-Peaks (Positionen und Halbwertsbreiten) zusammengefasst und Literaturwerten gegenübergestellt. Lediglich MILLER et al. (1987) gaben Halbwertsbreiten der OH-Peaks eines Olivins aus Südafrika (Monastery-Mine) an, die in den Tabellen integriert sind. Folgende Erkenntnisse können aus den Spektrenanalysen (ferner aus den Tabellen) gezogen werden:

- OH-Gehalte in Olivin: Bis auf wenige Ausnahmen weisen alle untersuchten Olivine Peaks im OH-Absorptionsbereich auf, folglich wurde Wasserstoff in Form von OH innerhalb der nominell wasserfreien Minerale eingebunden.
- Gesamtabsorbanz im OH-Absorptionsbereich: Die verschiedenen Vorkommen können zunächst anhand ihrer Gesamtabsorbanz, die innerhalb eines Vorkommens vergleichbar ist, unterteilt werden: So zeigen Olivine aus Pakistan, Afghanistan, Myanmar, Norwegen (Sunnmøre und Lom), Deutschland, Ägypten, Südafrika und der Forsterit aus Vietnam (Yên Bái) hohe Intensitäten, wobei Pakistan-Olivin, Afghanistan-Olivin und Vietnam-Forsterit durch besonders hohe Intensitäten hervorragen. Geringe Intensitäten zeigen Proben aus China (Baishan, Jiaohe und Zhangjiakou), Vietnam (Zentrales Hochland), USA (San Carlos), Äthiopien und Madagaskar. Von diesen zeigen insbesondere die aus China (Baishan, Jiaohe und Zhangjiakou) sowie aus den USA (San Carlos) wenige schwache bis keine OH-Peaks.

- Variabilität der OH-Muster: Die Spektren der OH-reichen Proben sind komplex, mit vielen, sich überlappenden OH-Peaks. Insgesamt wurden 47 Peaks mit Positionen zwischen 3.175 und 3.637 cm^{-1} detektiert.
- Vorkommensspezifische OH-Muster: OH-Profile, die mit gleicher Schwingungsrichtung des E-Vektors aufgezeichnet wurden, zeigen innerhalb eines Vorkommens ein gleiches Aussehen, wohingegen Spektren anderer Herkunft unterschiedlich sind.
- Peakzuordnung: Es erscheinen immer dieselben Peaks (d. h. Peaks an denselben Positionen mit gleichen Halbwertsbreiten) innerhalb des gleichen Vorkommens. Die Vorkommen unterscheiden sich durch eine variierende Kombination von Peaks in variierenden Intensitäten sowie einer unterschiedlichen Peakanzahl. Einzelne OH-Peaks können keinem spezifischen Vorkommen oder Genesetyp zugeordnet werden, da sie auch in Proben anderer Herkunft auftreten.
- Peakverhältnisse: Die Verhältnisse der Hauptpeak-Amplituden je polarisiert aufgenommenem Spektrum sind für jedes Vorkommen charakteristisch. Ein Vorkommen weist zwischen drei und fünf Hauptpeaks auf, die für ein Vorkommen individuell sind.
- Peakpositionen im Literaturvergleich: Die in der Literatur beschriebenen Peakpositionen stimmen, bis auf geringe Abweichungen, mit den in dieser Arbeit detektierten Peaks überein. Somit sind alle erfassten Peaks durch frühere Arbeiten belegt. Jeder Peak kommt in verschiedenen Vorkommen vor, da einzelne Peaks nicht vorkommensspezifisch sind.
- Abnahme der Halbwertsbreiten mit Erhöhung der Wellenzahl: In den Tabellen ist eine generelle Abnahme der Halbwertsbreiten von $\sim 30 - 40 \text{ cm}^{-1}$ bis $\sim 5 - 6 \text{ cm}^{-1}$ in Richtung größerer Wellenzahlen zu beobachten. Dies geben auch die Literaturangaben von MILLER et al. (1987) wieder, deren Halbwertsbreiten im Großen und Ganzen mit denen dieser Arbeit übereinstimmen.
- Variabilität der Peakpositionen: Während des Peak-Fittens verhielten sich vier Peaks auffällig: Diese erschienen, in Abhängigkeit vom Vorkommen, an (gering) abweichenden Positionen. Der erste der vier Peaks erscheint sowohl bei 3.481 als auch bei 3.483 cm^{-1} . Der zweite bei 3.523 oder 3.524 cm^{-1} . An drei Positionen lag der dritte Peak: 3.538, 3.540 oder 3.541 cm^{-1} , ebenso der letzte Peak: 3.596,5, 3.597 oder 3.598 cm^{-1} . Innerhalb eines Vorkommens befinden sich diese Peaks jedoch ausnahmslos an derselben Absorptionsstelle.
- Molekulares Wasser: Peaks bei 3.420 sowie 5.240 cm^{-1} , die auf Wassereinschlüssen gründen (s. z. B. MILLER et al. 1987), erscheinen in keiner der untersuchten Proben. Kontaminierendes Wasser ist demnach nicht enthalten.
- Güte der Anpassung: Die R^2 -Werte befinden sich in den dazugehörigen Spektren im Anhang. Im Mittel liegt R^2 bei 0,91, d. h. die Summenprofile der eingefügten Gaußkurven passen sich gut an die Spektren an. Die Peak-Fitting-Verfahren im Rahmen dieser Arbeit sind folglich valide. Auch zeigten sich die Spektren reproduzierbar.

Tabelle 32: Zusammenfassung aller in dieser Arbeit detektierten OH-Peaks im Literaturvergleich. ¹MILLER et al. (1987); ²LIBOWITZKY & BERAN (1995); ³LEMAIRE et al. (2004); ⁴SMYTH et al. (2006); ⁵MOSENFELDER et al. (2006a); ⁶KOCH-MÜLLER et al. (2006); ⁷GOSE et al. (2010); ⁸BERAN & PUTNIS (1983); ⁹FREUND & OBERHEUSER (1986); ¹⁰BAI & KOHLSTEDT (1993); ¹¹YOUNG et al. (1993); ¹²MATSYUK & LANGER (2004); ¹³GOSE et al. (2008); ¹⁴MATVEEV & STACHEL (2007); ¹⁵FERRISS et al. (2018); ¹⁶KOHLSTEDT et al. (1996); ¹⁷KITAMURA et al. (1987); ¹⁸MOSENFELDER et al. (2006b); ¹⁹KHISINA et al. (2001); ²⁰KUROSAWA et al. (1997); ²¹SCHMÄDICKE et al. (2013); ²²WALKER et al. (2007); ²³AUBAUD et al. (2007); ²⁴KOVÁCS et al. (2008); ²⁵MOSENFELDER et al. (2011); ²⁶BERRY et al. (2005); ²⁷CLINE et al. (2018); ²⁸JOLLANDS et al. (2016)

Nr.	Peak-position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	HWB ¹ (cm ⁻¹)	Peakpositionen (cm ⁻¹) im Literaturvergleich	Olivin-Vorkommen
1	3175,0	30,0	-	3175 ¹²	¹² Sibirien
2	3200,0	36,0	-	3215 ²	² Tadschikistan
3	3228,0	40,0	42,0	3220 ³ , 3220 ²² , 3222-3225 ¹² , 3225 ¹ , 3227 ¹³ , 3223 ¹⁴ , 3230 ⁸ , 3230 ¹⁷ , 3230 ¹⁸ , 3230 ²¹	³ Hyd., synth. Fo, ²² Hyd., synth. Fo, ¹² Sibirien, ¹ Monastery (S-Afrika), ¹³ Österreich/Anatolien, ¹⁴ Kanada, ⁸ St. John (Ägypten), ¹⁷ Buell Park (USA), ¹⁸ Buell Park (Arizona)/St. John (Ägypten)/Vesuv (Italien), ²¹ Eifel/Österreich
4	3252,0	26,0	-	3240-3252 ¹² , 3252 ²⁸	¹² Sibirien; ²⁸ Hyd., synth. Fo
5	3261,0	32,0	40,0	3258-3260 ¹² , 3263 ¹ , 3263 ²¹	¹² Sibirien, ¹ Monastery (S-Afrika), ²¹ Eifel
6	3282,0	40,0	31,0	3280-3282 ¹² , 3287 ¹	¹² Sibirien, ¹ Monastery (S-Afrika)
7	3300,0	40,0	-	3298-3299 ¹² , 3300 ²⁵	¹² Sibirien, ²⁵ Buell Park (USA)
8	3310,0	14,0	23,0	3310 ¹² , 3313 ²⁸ ; 3319 ¹	¹² Sibirien, ²⁸ Hyd., synth. Fo, ¹ Monastery (S-Afrika)
9	3328,0	24,0	-	3325 ³ , 3325 ²² , 3327-3328 ¹² , 3328 ¹⁴ , 3328 ²¹ , 3329 ¹⁰ , 3329 ¹¹ , 3329 ¹⁵ , 3330 ¹³ , 3330 ¹⁹ , 3330 ²⁵ , 3331 ⁶ , 3331 ²⁰	³ Hyd., synth. Fo, ²² natürl. Olivin, ¹² Sibirien, ¹⁴ Kanada, ²¹ Eifel/Österreich, ¹⁰ San Carlos (USA), ¹¹ Hyd., synth. Fo, ¹⁵ San Carlos (USA)/Kilauea Iki (Hawaii), ¹³ Österreich, ¹⁹ Udachnaya, ²⁵ St. John (Ägypten), ⁶ NE-Russland, ²⁰ Icinomegata (Japan)
10	3340,0	18,0	20,0	3340 ¹² , 3341 ² , 3346 ¹	¹² Sibirien, ² Tadschikistan, ¹ Monastery (S-Afrika)
11	3356,5	18,0	-	3351 ²⁸ ; 3354 ¹⁰ , 3354 ²⁰ , 3355 ¹³ , 3355 ¹⁹ , 3355 ²² , 3356 ¹⁴ , 3356 ¹⁵ , 3356 ²¹ , 3358 ¹¹ , 3357-3358 ¹²	²⁸ Hyd., synth. Fo; ¹⁰ San Carlos (USA), ²⁰ Icinomegata (Japan), ¹³ Österreich, ¹⁹ Udachnaya, ²² natürl. Olivin, ¹⁴ Kanada, ¹⁵ San Carlos (USA)/Kilauea Iki (Hawaii), ²¹ Eifel/Österreich, ¹¹ Hyd., synth. Fo, ¹² Sibirien
12	3369,5	15,0	12,0	3364 ¹ , 3368 ⁶ , 3368-3369 ¹² , 3370 ¹⁴	¹ Monastery (S-Afrika), ⁶ NE-Russland, ¹² Sibirien, ¹⁴ Kanada
13	3386,0	24,0	12,0	3385 ³ , 3386 ¹² , 3389 ¹⁰ , 3390 ¹	³ Hyd., synth. Fo, ¹² Sibirien, ¹⁰ San Carlos (USA), ¹ Monastery (S-Afrika)
14	3406,0	20,0	35,0	3400 ⁸ , 3400 ¹³ , 3401 ¹⁹ , 3402 ³ , 3402 ⁹ , 3402 ^{18*} , 3403 ²¹ , 3404 ¹ , 3404 ² , 3404 ^{18**} , 3404 ²⁵ , 3407 ¹¹ , 3410 ¹²	⁸ St. John (Ägypten), ¹³ Anatolien, ¹⁹ Udachnaya, ³ Hyd., synth. Fo, ⁹ St. John (Ägypten), ^{18*} Buell Park (Arizona), ²¹ Eifel, ¹ Monastery (S-Afrika), ² Tadschikistan, ^{18**} Vesuv (Italien)/St. John (Ägypten), ²⁵ St. John (Ägypten), ¹¹ Hyd., synth. Fo, ¹² Sibirien
15	3412,0	30,0	10,0	3412 ²⁵ , 3414 ¹ , 3414 ¹⁹ , 3415-3416 ¹²	²⁵ Buell Park (USA), ¹ Monastery (S-Afrika), ¹⁹ Udachnaya, ¹² Sibirien
16	3424,0	14,0	-	3424 ¹⁰ , 3423-3424 ¹² , 3428 ²⁸	¹⁰ San Carlos (USA), ¹² Sibirien, ²⁸ Hyd., synth. Fo
17	3438,0	15,0	10,0	3433 ¹ , 3435 ¹² , 3443 ¹⁰	¹ Monastery (S-Afrika), ¹² Sibirien, ¹⁰ San Carlos (USA)
18	3452,0	40,0	-	3451 ²⁰ , 3454 ¹¹	²⁰ Icinomegata (Japan), ¹¹ Hyd., synth. Fo
19	3456,0	29,0	11,0	3455 ¹ , 3456 ¹⁴ , 3456 ²⁵ , 3456-3458 ¹² , 3458 ⁶ , 3458 ⁶ , 3458 ¹⁹ , 3459 ¹⁰	¹ Monastery (S-Afrika), ¹⁴ Kanada, ²⁵ Buell Park (USA), ¹² Sibirien, ⁶ NE-Russland, ⁶ NE-Russland, ¹⁹ Udachnaya, ¹⁰ San Carlos (USA)
20	3469,0	18,0	10,0	3462 ¹ , 3467 ¹²	¹ Monastery (S-Afrika), ¹² Sibirien
21	3479,0	13,2	10,0	3473 ¹ , 3474 ¹⁹ , 3477 ¹⁷ , 3478 ² , 3477-3479 ¹²	¹ Monastery (S-Afrika), ¹⁹ Udachnaya, ¹⁷ Buell Park (USA), ² Tadschikistan, ¹² Sibirien
22	3481,0 3483,0	16,0 16,0	12,0 12,0	3480 ³ , 3480 ⁶ , 3480 ¹⁴ , 3480 ²³ , 3480 ²⁴ , 3480 ²⁵ , 3482 ¹¹ , 3482 ¹⁹ , 3483 ¹ , 3483 ¹⁰ , 3483 ²⁵ , 3481-3484 ¹² , 3484 ¹⁵ , 3485 ²¹ , 3485 ²⁵ , 3486 ²⁰	³ Hyd., synth. Fo, ⁶ NE-Russland, ¹⁴ Kanada, ²³ San Carlos (USA), ²⁴ Pakistan, ²⁵ Buell Park (USA), ¹¹ Hyd., synth. Fo, ¹⁹ Udachnaya, ¹ Monastery (S-Afrika), ¹⁰ San Carlos (USA), ²⁵ Kaalvallei (S-Afrika)/Kimberley (S-Afrika)/ Monastery (S-Afrika), ¹² Sibirien, ¹⁵ San Carlos (USA)/Kilauea Iki (Hawaii), ²¹ Eifel/Fichtelgebirge/Österreich/Mongolei/Nigeria, ²⁵ Black Rock Summit (USA), ²⁰ Wesselton (Südafrika)
23	3492,0	14,0	-	3492-3493 ¹²	¹² Sibirien
24	3500,0	8,0	11,0	3497 ¹¹ , 3499 ¹ , 3500 ¹⁴ , 3500 ¹⁹ , 3500-3501 ¹² , 3501 ²⁵	¹¹ Hyd., synth. Fo, ¹ Monastery (S-Afrika), ¹⁴ Kanada, ¹⁹ Udachnaya, ¹² Sibirien, ²⁵ Buell Park (USA)
25	3508,0	12,0	-	3506 ²⁵ , 3508 ¹² , 3509 ⁹	²⁵ St. John (Ägypten), ¹² Sibirien, ⁹ St. John (Ägypten)
26	3512,0	5,0	-	3512 ⁶ , 3512 ¹² , 3512 ²⁵	⁶ NE-Russland, ¹² Sibirien, ²⁵ San Carlos (USA)
27	3515,0	8,4	-	3514 ² , 3515 ¹²	² Tadschikistan, ¹² Sibirien
28	3523,0 3524,0	18,0 18,0	10,0 10,0	3520 ⁸ , 3522 ²⁵ , 3523 ²⁵ , 3524 ² , 3524 ⁹ , 3524 ¹⁴ , 3524 ²⁸ , 3525 ⁶ , 3524-3525 ¹² , 3525 ¹⁵ , 3525 ^{20*} , 3525 ^{20**} , 3525 ²¹ , 3525 ²² , 3525 ²³ , 3525 ²⁵ , 3525 ²⁶ , 3525 ²⁷ , 3526 ¹¹ , 3526 ¹³ , 3526 ^{19*} , 3526 ^{19**} , 3527 ³ , 3529 ¹ , 3529 ¹⁰ , 3529 ²⁵	⁸ St. John (Ägypten), ²⁵ St. John (Ägypten)/Kaalvallei (S-Afrika)/Kimberley (S-Afrika)/Black Rock Summit (USA), ² Tadschikistan, ⁹ St. John (Ägypten), ¹⁴ Kanada, ²⁸ Hyd., synth. Fo, ⁶ NE-Russland, ¹² Sibirien, ¹⁵ San Carlos (USA)/Kilauea Iki (Hawaii), ^{20*} Icinomegata (Japan), ^{20**} Wesselton (S-Afrika), ²¹ Eifel/Fichtelgebirge/Österreich/Mongolei/Nigeria, ²² natürl. Olivin, ²³ San Carlos (USA), ²⁵ San Carlos (USA), ²⁶ San Carlos (USA), ²⁷ San Carlos (USA), ¹¹ Hyd., synth. Fo, ¹³ Österreich/Anatolien/Nigeria/Norwegen, ^{19*} Udachnaya, ^{19**} Obnazennaya, ³ Hyd., synth. Fo, ¹ Monastery (S-Afrika), ¹⁰ San Carlos (USA), ²⁵ Buell Park (USA)

Tabelle 33: Fortsetzung: Zusammenfassung aller in dieser Arbeit detektierten OH-Peaks im Literaturvergleich. ¹MILLER et al. (1987); ²LIBOWITZKY & BERAN (1995); ³LEMAIRE et al. (2004); ⁴SMYTH et al. (2006); ⁵MOSENFELDER et al. (2006a); ⁶KOCH-MÜLLER et al. (2006); ⁷GOSE et al. (2010); ⁸BERAN & PUTNIS (1983); ⁹FREUND & OBERHEUSER (1986); ¹⁰BAI & KOHLSTEDT (1993); ¹¹YOUNG et al. (1993); ¹²MATSYUK & LANGER (2004); ¹³GOSE et al. (2008); ¹⁴MATVEEV & STACHEL (2007); ¹⁵FERRISS et al. (2018); ¹⁶KOHLSTEDT et al. (1996); ¹⁷KITAMURA et al. (1987); ¹⁸MOSENFELDER et al. (2006b); ¹⁹KHISINA et al. (2001); ²⁰KUROSAWA et al. (1997); ²¹SCHMÄDICKE et al. (2013); ²²WALKER et al. (2007); ²³AUBAUD et al. (2007); ²⁴KOVÁCS et al. (2008); ²⁵MOSENFELDER et al. (2011); ²⁶BERRY et al. (2005); ²⁷CLINE et al. (2018); ²⁸JOLLANDS et al. (2016)

Nr.	Peak-position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	HWB ¹ (cm ⁻¹)	Peakpositionen (cm ⁻¹) im Literaturvergleich	Olivin-Vorkommen
29	3537,0	20,0	-	3533 ²⁵ , 3534 ¹⁹ , 3534 ²⁵ , 3535 ² , 3535 ³ , 3535 ¹¹ , 3535 ¹² , 3537 ²⁵	²⁵ Monastery (S-Afrika), ¹⁹ Obnazennaya, ²⁵ San Carlos (USA), ² Tadschikistan, ³ Hyd., synth. Fo, ¹¹ Hyd., synth. Fo, ¹² Sibirien, ²⁵ St. John (Ägypten)/Kaalvallei (S-Afrika)/Kimberley (S-Afrika)
30	3539,0 3540,0 3541,0	7,6	32,0	3540 ^{19*} , 3540 ^{19**} , 3541 ⁶ , 3541 ¹² , 3541 ¹³ , 3542 ¹ , 3542 ³ , 3542 ¹⁰ , 3542 ²¹ , 3542 ²⁵	^{19*} Udachnaya, ^{19**} Obnazennaya, ⁶ NE-Russland, ¹² Sibirien, ¹³ Nigeria, ¹ Monastery (S-Afrika), ³ Hyd., synth. Fo, ¹⁰ San Carlos (USA), ²¹ Eifel/Fichtelgebirge/Österreich/Mongolei/Nigeria, ²⁵ Black Rock Summit (USA)
31	3548,5	18,4	6,0	3545 ²⁰ , 3546 ¹¹ , 3547 ⁶ , 3548 ⁷ , 3550 ¹	²⁰ Icinomegata (Japan), ¹¹ Hyd., synth. Fo, ⁶ NE-Russland, ⁷ Pakistan, ¹ Monastery (S-Afrika)
32	3552,5	8,6	19,0	3550-3552 ¹² , 3553 ²⁸ , 3554 ¹	¹² Sibirien, ²⁸ Hyd., synth. Fo, ¹ Monastery (S-Afrika)
33	3557,5	11,8	7,0	3555 ³ , 3556 ⁹ , 3559 ¹ , 3555-3557 ¹²	³ Hyd., synth. Fo, ⁶ NE-Russland, ¹ Monastery (S-Afrika), ¹² Sibirien
34	3562,0	8,0	-	3560 ¹³ , 3560 ²¹ , 3561 ²⁵ , 3562 ¹⁹ , 3562 ²⁰ , 3562 ²⁵ , 3563 ⁹ , 3562-3564 ¹²	¹³ Nigeria, ²¹ Eifel/Fichtelgebirge/Österreich/Mongolei/Nigeria, ²⁵ Black Rock Summit (USA), ¹⁹ Obnazennaya, ²⁰ Icinomegata (Japan), ²⁵ St. John (Ägypten), Kaalvallei (S-Afrika), Monastery (S-Afrika), ⁹ St. John (Ägypten), ¹² Sibirien
35	3566,0	11,0	8,0	3564 ²⁵ , 3565 ^{1**} , 3565 ¹⁰ , 3566 ³ , 3566 ⁴ , 3566 ⁷ , 3567 ⁵ , 3567 ⁶ , 3567 ¹⁶ , 3567 ²² , 3567 ²⁴ , 3568 ^{1*} , 3569 ¹¹ , 3566-3570 ¹²	²⁵ San Carlos (USA)/Kimberley (S-Afrika), ^{1**} Monastery (S-Afrika), ¹⁰ San Carlos (USA), ³ Hyd., synth. Fo, ⁴ Hyd., synth. Fo, ⁷ Pakistan, ⁵ St. John (Ägypten)/San Carlos (USA)/Kilbourne Hole (USA), ⁶ NE-Russland, ¹⁶ San Carlos (USA), ²² Hyd., synth. Fo, ²⁴ Pakistan, ^{1*} Humitgruppe, ¹¹ Hyd., synth. Fo, ¹² Sibirien
36	3572,0	9,4	-	3570 ² , 3570 ⁸ , 3571 ¹³ , 3571 ²⁸ , 3572 ¹ , 3572 ⁶ , 3572 ⁹ , 3572 ¹⁴ , 3572 ^{19*} , 3572 ^{19**} , 3572 ^{20*} , 3572 ²¹ , 3572 ²² , 3572 ²³ , 3572 ²⁵ , 3572 ²⁶ , 3572 ²⁷ , 3573 ¹² , 3573 ¹⁵ , 3573 ^{20**} , 3573 ²⁵	² Tadschikistan, ⁸ St. John (Ägypten), ¹³ Österreich/Nigeria/Norwegen/Anatolien, ²⁸ Hyd., synth. Fo, ¹³ diverse Lokalitäten (z. B. Norwegen/Monastery (S-Afrika)/Madagaskar/Hebei (China)/San Carlos (USA)), ⁶ NE-Russland, ⁹ St. John (Ägypten), ¹⁴ Kanada, ^{19*} Udachnaya, ^{19**} Obnazennaya, ^{20*} Icinomegata (Japan), ²¹ Eifel/Fichtelgebirge/Österreich/Mongolei/Nigeria, ²² natürl. Olivin, ²³ San Carlos (USA), ²⁵ San Carlos (USA)/St. John (Ägypten)/Kaalvallei (S-Afrika)/Monastery (S-Afrika), ²⁶ San Carlos (USA), ²⁷ San Carlos (USA), ¹² Sibirien, ¹⁵ San Carlos (USA)/Kilauea Iki (Hawaii), ^{20**} Wesselton (Südafrika), ²⁵ Kimberley (S-Afrika)/Black Rock Summit (USA)
37	3579,4	9,8	11,0	3576 ^{1**} , 3576 ⁹ , 3576 ¹⁰ , 3578 ⁴ , 3579 ⁵ , 3579 ⁶ , 3578-3579 ¹² , 3579 ¹⁶ , 3579 ²² , 3579 ²⁵ , 3580 ^{1*} , 3580 ³ , 3580 ⁷ , 3580 ¹¹ , 3580 ²⁸ , 3581 ¹³ , 3581 ²⁴	^{1**} Monastery (S-Afrika), ⁹ St. John (Ägypten), ¹⁰ San Carlos (USA), ⁴ Hyd., synth. Fo, ⁵ St. John (Ägypten)/San Carlos (USA)/Kilbourne Hole (USA), ⁶ NE-Russland, ¹² Sibirien, ¹⁶ San Carlos (USA), ²² Hyd., synth. Fo, ²⁵ Buell Park (USA), ^{1*} Humitgruppe, ³ Hyd., synth. Fo, ⁷ Pakistan, ¹¹ Hyd., synth. Fo, ²⁸ Hyd., synth. Fo, ¹³ Pakistan, ²⁴ Pakistan
38	3586,9	10,0	5,0	3582 ¹ , 3584 ¹³ , 3584-3587 ¹² , 3587 ⁶	¹ Monastery (S-Afrika), ¹³ Anatolien, ¹² Sibirien, ⁶ NE-Russland
39	3591,0	6,2	-	3590 ⁸ , 3590 ¹⁴ , 3591 ⁶ , 3591 ¹¹ , 3591 ¹² , 3591 ^{19*} , 3591 ^{19**} , 3591 ^{25*} , 3592 ² , 3592 ^{25**} , 3593 ^{25***}	⁸ St. John (Ägypten), ¹⁴ Kanada, ⁶ NE-Russland, ¹¹ Hyd., synth. Fo, ¹² Sibirien, ^{19*} Udachnaya, ^{19**} Obnazennaya, ^{25*} Monastery (S-Afrika), ² Tadschikistan, ^{25**} St. John (Ägypten), ^{25***} Kaalvallei (S-Afrika)
40	3596,5 3597,0 3598,0	5,2 5,2 5,2	6,0 6,0 6,0	3594 ¹ , 3594 ²⁴ , 3595 ¹³ , 3595 ²⁵ , 3596 ⁹ , 3596 ⁶ , 3596 ^{19**} , 3597 ¹⁴ , 3597 ^{19*} , 3597 ²¹ , 3598 ² , 3598 ⁸ , 3598 ¹⁰ , 3598 ¹³ , 3598 ¹⁶ , 3598 ¹⁷ , 3598 ²³ , 3598 ²⁵ , 3599-3600 ¹²	¹ Monastery (S-Afrika), ²⁴ Pakistan, ¹³ Pakistan, ²⁵ Kimberley (S-Afrika)/Black Rock Summit (USA), ⁹ St. John (Ägypten), ⁶ NE-Russland, ^{19**} Obnazennaya, ⁷ Pakistan, ¹⁴ Kanada, ^{19*} Udachnaya, ²¹ Eifel/Fichtelgebirge/Österreich/Mongolei/Nigeria, ² Tadschikistan, ⁵ St. John (Ägypten)/San Carlos (USA)/Kilbourne Hole (USA), ¹⁰ San Carlos (USA), ¹³ Nigeria, ¹⁶ San Carlos (USA), ¹⁷ Buell Park (USA), ²³ San Carlos (USA), ²⁵ San Carlos (USA)/Buell Park (USA), ¹² Sibirien
41	3600,0	10,0	8,0	3599 ¹⁹ , 3599 ²⁰ , 3600 ¹ , 3600 ³ , 3600 ¹⁵ , 3601 ²⁵ , 3602 ¹²	¹⁹ Obnazennaya, ²⁰ Wesselton (Südafrika), ¹ Monastery (S-Afrika), ³ Hyd., synth. Fo, ¹⁵ San Carlos (USA)/Kilauea Iki (Hawaii), ²⁵ Buell Park (USA), ¹² Sibirien
42	3605,0	10,0	7,0	3607 ¹ , 3607 ²⁵ , 3608-3609 ¹² , 3609 ²⁵	¹ Monastery (S-Afrika), ²⁵ Kimberley (S-Afrika), ¹² Sibirien, ²⁵ Monastery (S-Afrika)
43	3612,6	6,4	5,0	3610 ¹⁷ , 3611 ²⁴ , 3612 ⁴ , 3612 ⁶ , 3612 ¹⁰ , 3612 ¹³ , 3612 ¹⁴ , 3612 ²² , 3612 ²³ , 3613 ³ , 3613 ⁵ , 3613 ⁷ , 3613 ¹¹ , 3613 ¹² , 3613 ¹⁶ , 3613 ¹⁹ , 3613 ²¹ , 3613 ²⁵ , 3615 ¹	¹⁷ Buell Park (USA), ²⁴ Pakistan, ⁴ Hyd., synth. Fo, ⁶ NE-Russland, ¹⁰ San Carlos (USA), ¹³ Pakistan, ¹⁴ Kanada, ²² Hyd., synth. Fo, ²³ San Carlos (USA), ³ Hyd., synth. Fo, ⁵ St. John (Ägypten)/San Carlos (USA)/Kilbourne Hole (USA), ⁷ Pakistan, ¹¹ Hyd., synth. Fo, ¹² Sibirien, ¹⁶ San Carlos (USA), ¹⁹ Udachnaya, ²¹ Eifel/Mongolei/Nigeria, ²⁵ Buell Park (USA), ¹ Monastery (S-Afrika)
44	3619,0	12,0	-	3620 ¹² , 3620 ²⁵ , 3621 ¹¹	¹² Sibirien, ²⁵ Kaalvallei (S-Afrika)/Monastery (S-Afrika), ¹¹ Hyd., synth. Fo
45	3624,0	5,6	4,0	3622 ²⁵ , 3623 ¹⁰ , 3623 ¹⁰ , 3623 ¹⁴ , 3623 ^{19**} , 3624 ² , 3624 ⁹ , 3624 ¹² , 3624 ^{19*} , 3624 ²⁵	²⁵ Kimberley (S-Afrika), ¹ Monastery (S-Afrika), ¹⁰ San Carlos (USA), ¹⁴ Kanada, ^{19**} Obnazennaya, ² Tadschikistan, ⁶ NE-Russland, ¹² Sibirien, ^{19*} Udachnaya, ²⁵ Buell Park (USA)
46	3629,4	8,0	-	3629-3630 ¹² , 3630 ⁶ , 3630 ¹⁹ , 3631 ²⁵	¹² Sibirien, ⁶ NE-Russland, ¹⁹ Udachnaya, ²⁵ Buell Park (USA)
47	3637,0	16,0	6,0	3633 ²⁵ , 3636 ²⁵ , 3637 ¹ , 3637 ¹⁰ , 3637 ¹⁴ , 3637 ^{19*} , 3637 ²⁵ , 3639 ⁶ , 3639 ²⁵ , 3639-3640 ¹² , 3640 ² , 3640 ^{19**}	²⁵ Kaalvallei (S-Afrika), ²⁵ Kimberley (S-Afrika), ¹ Monastery (S-Afrika), ¹⁰ San Carlos (USA), ¹⁴ Kanada, ^{19*} Udachnaya, ²⁵ Monastery (S-Afrika), ⁶ NE-Russland, ²⁵ Buell Park (USA), ¹² Sibirien, ² Tadschikistan, ^{19**} Obnazennaya

Interpretation und Diskussion: Die für Olivin typische Komplexität der OH-Spektren ist seit dem Aufkommen sensitiver IR-spektrometrischer Mineral-Analyseverfahren bekannt. Allerdings sind die stark variierenden OH-Absorptionsmuster bis heute nicht komplett verstanden und damit die vielfältigen Mechanismen des H⁺-Einbaus (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; FREUND & OBERHEUSER 1986; MILLER et al. 1987; KOHLSTEDT et al. 1996; MATVEEV et al. 2001; BELL et al. 2003; LEMAIRE et al. 2004; MATSYUK & LANGER 2004; LIBOWITZKY & BERAN 2006). Auch ist hinreichend bekannt, dass die Spektren OH-reicher Olivine eine Vielzahl von OH-Banden im dichten Abstand innerhalb eines kurzen Wellenzahlbereichs aufzeigen, die damit auf die große Bandbreite verschiedener Defektstrukturen in Olivin verweisen (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; MILLER et al. 1987; WALKER et al. 2007). MATSYUK & LANGER (2004) detektierten insgesamt 70 OH-Peaks von verschiedenen Vorkommen. Die Analysen dieser Arbeit bestätigen die hohe Anzahl an OH-Peaks. Bei der Spektrenanalyse führte der enge Abstand der Peaks dazu, dass sich die (ausnahmslos alle) überlappenden Peaks schwer separieren ließen. Ein anschauliches Literaturbeispiel einer komplizierten Peak-Fitting-Prozedur befindet sich in Kap. 4.2.2.18 *Forsterit aus Vietnam, Yên Bái (Fo2)* in Abbildung 4.89b. Im OH-Spektrum eines chinesischen Forsterits detektierten WANG et al. (2020) 21 scharfe, sich stark überlappende Peaks innerhalb eines kurzen Wellenzahlbereichs (3.550 – 3.650 cm⁻¹). Mittels der Gesamtabsorbanz eines OH-Spektrums kann der OH-Gehalt einer Probe abgeschätzt, jedoch nicht auf das Vorkommen geschlossen werden. Innerhalb eines Vorkommens sind die Gesamtabsorbanzen der Olivine vergleichbar. Demnach führen dieselben petrogenetischen Bedingungen zum Einbau gleicher H⁺-Mengen. Dabei zeigen „trockene“ Olivine simple IR-Spektren mit wenigen, intensitätsschwachen Banden (= geringer OH-Gehalt), während „nasse“ Olivine eine Vielzahl intensiver, sich überlappenden Banden aufweisen (= hoher OH-Gehalt). Nach dieser Einteilung liegen für diese Arbeit neun „nasse“ und sieben „trockene“ Vorkommen vor. BERAN & PUTNIS (1983) untersuchten die OH-Signaturen von fünf Vorkommen, während MILLER et al. (1987) Olivine aus 17 unterschiedlichen Ländern heranzogen. Sie entdeckten, dass die Variabilität innerhalb eines Vorkommens klein ist, verglichen mit der großen Variabilität zwischen den Vorkommen. Dies ist heute weithin bekannt und kann mit dieser Arbeit bestätigt werden. MILLER et al. (1987) waren die Ersten, die auf die herkunftsabhängige OH-Signatur von Olivin verwiesen, die als *Fingerabdruck* für die Bedingungen während des Kristallwachstums betrachtet werden kann und der Identifizierung des Vorkommens dient. Die Autoren detektierten über 30 verschiedene OH-Peaks in Olivinen verschiedener Genesetypen. Von diesen konnte kein einzelner einer spezifischen Herkunft zugeordnet werden, da dieser auch in Olivinen anderer Vorkommen auftrat. Dieser Sachverhalt kann sowohl durch diese Studie als auch durch eine Vielzahl weiterer Autoren (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; MOSENFELDER et al. 2011; SCHMÄDICKE et al. 2013) bestätigt werden. Da keine vorkommensspezifischen OH-Peaks gefunden wurden, wird für die Identifikation des Vorkommens das gesamte OH-Profil betrachtet. Die Unterschiede zwischen den Vorkommen gründen auf differenzierten Einbaumechanismen durch abweichende Genesebedingungen. Innerhalb eines Vorkommens erscheinen jedoch durchweg dieselben Peaks. Dies konnten bereits BERAN & PUTNIS (1983) und MILLER et al. (1987) beobachten, die

zu dem Schluss kamen, dass die OH-Positionen in den unterschiedlichen Gittern gleich sind, jedoch herkunftsabhängig in unterschiedlichem Ausmaß besetzt werden.

Für jedes Vorkommen wurden die Hauptpeak-Verhältnisse je Polarisationsrichtung bestimmt, da diese als Anzeiger für Herkunft sowie Probenorientierung dienen. Abweichende Peakverhältnisse würden auf eine inhomogene Verteilung der OH-Defekte innerhalb einer Lokalität hindeuten, was jedoch auf keine der untersuchten Proben zutraf. Geringe Variabilitäten sind auf statistische Abweichungen zurückzuführen.

In einer nächsten Überlegung wäre die Aufstellung einer Funktion, die Zusammenhänge zwischen den Vorkommen beschreibt, sinnvoll. So soll durch Einsetzen von Variablen (= Peakverhältnisse) die Probenherkunft ableitbar sein. Darüber hinaus wäre es von Vorteil, wenn mittels eines Peakverhältnisses aus einem mit unpolarisiertem Licht aufgezeichnetem Spektrum einer unorientierten Probe (z. B. in Form eines Dünnschliffs), Herkunft sowie Orientierung bestimmt werden kann. Damit könnte auf eine zeit- und arbeitsintensive Kristallstrukturanalyse verzichtet werden. Da jedoch die OH-Signaturen nicht über dieselben Hauptpeaks und darüber hinaus nicht über mindestens zwei gleiche Peaks verfügen, konnte kein Zusammenhang zwischen den Vorkommen hergestellt werden und machte die Aufstellung einer Funktion unmöglich. Der einzige Peak, der ausnahmslos in allen Spektren auftrat, war der Peak bei 3.572 cm^{-1} , der jedoch nicht immer einen Hauptpeak darstellte.

Gering abweichende Peakpositionen verglichen mit den Literaturwerten sind plausibel, da Abweichungen durch geringe Unterschiede bei den von unterschiedlichen Autoren durchgeführten Bandenseparationen entstehen. Diese Unterschiede sind vor allem den fehlenden Literaturangaben von Halbwertsbreiten geschuldet, sodass jeder Wissenschaftler leicht unterschiedliche Peakparameter erfasst. Im Zuge dieser Arbeit wurden in vielen Fällen die Peakpositionen erst mittels Literaturvergleichs erfasst, da das Peak-Fitten durch die stets überlappenden Peaks erschwert war.

Die in Richtung hohe Wellenzahlen sinkenden Halbwertsbreiten der OH-Peaks wurden lediglich von MILLER et al. (1987), MATSYUK & LANGER (2004) und MATVEEV & STACHEL (2007) erwähnt. Halbwertsbreiten entstehen durch die kontinuierlichen thermischen Schwingungen der Atome innerhalb der Kristallstruktur um ihre durchschnittlichen Hauptpositionen (Burns 1970). Mit sinkender Wellenzahl verstärken sich die Schwingungen und die Halbwertsbreiten werden größer. Grund hierfür ist ein in Richtung kleinerer Wellenzahlen steigendes Ungleichgewicht der OH-Schwingungen, die zunehmend anharmonischer werden (bei dieser Modellvorstellung wird OH als Oszillator betrachtet) und mit Verringerung der OH-Bindungslänge korreliert (SZALAY et al. 2002). MATSYUK & LANGER (2004) registrierten zwischen 3.200 bis 3.500 cm^{-1} eine Verringerung der Halbwertsbreiten von ursprünglich 40 cm^{-1} bis $2 - 20\text{ cm}^{-1}$. Auch MATVEEV & STACHEL (2007) gaben große Halbwertsbreiten ($\sim 50\text{ cm}^{-1}$) im niedrigerenergetischen Bereich von $3.099 - 3.265\text{ cm}^{-1}$ an. Demgegenüber ermittelten KHISINA et al. (2001) ausnahmslos kleine Halbwertsbreiten ($5 - 10\text{ cm}^{-1}$) über einen großen Wellenzahlbereich von $3.330 - 3.630\text{ cm}^{-1}$. Für einen Peak bei 3.526 cm^{-1} , der auch in dieser Arbeit detektiert wurde, gaben sie hingegen eine Halbwertsbreite von 15 cm^{-1} an, der damit deckungsgleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit ist. GÖSE et al.

(2010) beschreiben für OH-Peaks zwischen 3.550 und 3.620 cm^{-1} große Halbwertsbreiten ($\sim 20 \text{ cm}^{-1}$), geben jedoch an, dass ihre Werte vergrößert dargestellt sind, ohne dies zu begründen.

4.2.3.2 Peak-Absorptionsverhalten je Schwingungsrichtung des E-Vektors der Polarisation

Ergebnisse: Durch orientierte Messungen mit polarisierter Strahlung wird das anisotrope Absorptionsverhalten der Peaks analysiert. Dieser „Peak-Pleochroismus“ beschreibt die Abhängigkeit der Peakintensität von der Polarisationsrichtung. Die Spektrenanalysen ergaben, dass immer dieselben OH-Peaks in Proben der gleichen Herkunft erscheinen. Ebenfalls vorkommenspezifisch ist das polarisationsabhängige Verhalten der Peaks. In Tabelle 34 ist einzusehen welche Peaks je Vorkommen mit welchem Pleochroismus erscheinen (die Peaks wurden gemäß Kovács et al. (2010) in Gruppe 1, 2 und 3 eingeteilt, die sich auf spezifische Defektarten beziehen (Näheres folgt in einem späteren Kapitel)). Tabelle 35 umfasst Literaturdaten vergleichbarer sowie weiterer Vorkommen, die ebenfalls orientiert mit polarisiertem Licht IR-spektrometrisch untersucht wurden. Von den untersuchten Vorkommen existieren Literaturangaben über den Peak-Pleochroismus nur für Olivine aus Ägypten (St. John), Pakistan und Deutschland (Eifel). Der Peak-Pleochroismus wurde für Russland-Olivin aus dessen publizierten Spektren (KHISINA et al. 2001) und für Tadschikistan-Olivin (LIBOWITZKY & BERAN 1995) sowie Ägypten-Olivin (St. John) (BERAN & PUTNIS 1983) aus deren Polardiagrammen abgelesen. Die Messungen mit polarisierter Strahlung ergaben folgende Erkenntnisse:

- Anisotropie: Alle OH-Peaks in jedem untersuchten Vorkommen sind anisotrop.
- Polardiagramme: Das polarisationsabhängige Verhalten der Peakintensitäten, dargestellt in den Polardiagrammen, geben anschaulich die verschiedenen Orientierungen der OH-Dipole wieder. Die kristallographische Richtung, die parallel zur Schwingungsrichtung des E-Vektors liegt und bei der die Peakintensität im Spektrum maximal ist, stellt die *Hauptabsorptionsrichtung* dar und verweist auf eine vornehmliche Ausrichtung des OH-Dipols in diese Richtung (d. h. die Streckschwingung der OH-Bindung erfolgt in diese Richtung). Da die OH-Signatur eines Olivins vorkommenspezifisch ist, sind auch die Polardiagramme für jedes Vorkommen typhaft.
- Abweichender Peak-Pleochroismus: Ein OH-Peak weist in unterschiedlichen Vorkommen nicht immer denselben Pleochroismus auf. Dies zeigten die Analysen der verschiedenen Vorkommen dieser Studie (s. Tabelle 34) und kann ebenfalls anhand des Literaturvergleichs eingesehen werden (s. Tabelle 35).
- Literaturvergleich Pakistan-Olivine (Sapat): Gose et al. (2010) beschrieben fünf Hauptpeaks in Pakistan-Olivin, die mit denen der Pakistan-Proben dieser Arbeit identisch sind. Ebenfalls identisch ist das anisotrope Absorptionsverhalten dieser. Auf weitere Peaks gingen die Autoren nicht ein, sodass mit den Untersuchungsergebnissen die Pakistan-Signatur um weitere Peaks vervollständigt werden kann.
- Literaturvergleich Deutschland-Olivine (Eifel): Schmädicke et al. (2013) ermittelten zehn Peaks in Eifel-Olivinen vom Maar „Dreiser Weiher“, die dasselbe Absorptionsverhalten je Polarisationsrichtung wie

das der untersuchten Eifel-Olivine zeigten: Im niedrigenergetischen Wellenzahlbereich ist die Absorption bei einer Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel [001] am höchsten, wohingegen im hochenergetischen Bereich die Hauptabsorption bei Messung mit E||a auftritt. Zudem konnten mit dieser Arbeit mehr OH-Peaks in Eifel-Olivin ausgemacht werden, als in der Literatur beschrieben.

- Literaturvergleich Ägypten-Olivine (St. John): Typisch für Olivin von der St. John-Insel, Ägypten ist die Hauptabsorption im niedrigenergetischen Bereich von $3.150 - 3.300 \text{ cm}^{-1}$, wenn der E-Vektor parallel [001] schwingt (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; MOSENFELDER et al. 2006b; 2011; THOMAS et al. 2009). Dies wurde ebenfalls in den aufgezeichneten Ägypten-Spektren beobachtet. Der von BERAN & PUTNIS (1983) ermittelte Peak-Pleochroismus stimmt mit dem dieser Arbeit überein. Auch konnten durch das Peak-Fitten mehr OH-Peaks, als bisher bekannt, detektiert werden.
- Literaturvergleich Südafrika-Olivine: Der von MILLER et al. (1987) angegebene Peak-Pleochroismus ist identisch mit dem des Südafrika-Olivins dieser Studie. In Kap. 4.2.2.16 *Olivine aus Südafrika (AFR)* wurde aufgezeigt, dass sich Haupt- und Spurenelementchemismus und OH-Signaturen aller (bis dato untersuchten) kimberlitischen Südafrika-Olivine ähneln. Ebenfalls gleich ist eine Hauptabsorptionsrichtung entlang [100]. Dies verweist auf nahezu identische petrogenetische Bedingungen der kimberlitischen Olivine Südafrikas. Ein Unterschied ist, dass MILLER et al. (1987) mehr Peaks ausmachten. Grund hierfür könnte sein, dass sie einen Olivin aus der Monastery-Mine bezogen und dieser eine gering andere OH-Signatur als der in dieser Arbeit untersuchte Olivin aufweist, der mittels Literaturvergleichs auf die Kaalvallei-Mine bezogen wurde. Möglicherweise war die Untergrundabsorption in ihren Spektren nicht so hoch oder die Peaks intensitätsreicher, sodass sie mehr Peaks detektierten.
- Literaturvergleich Olivine aus Russland (Udachnaya): Die von verschiedenen Autoren mit polarisierter Strahlung analysierten orientierten kimberlitischen Olivine aus Udachnaya beweisen, dass der Peak-Pleochroismus innerhalb eines Vorkommens gleich bleibt.
- Ableitung des Genesetyps anhand polarisierter Messungen: In Tabelle 34 und Tabelle 35 sind die Genesetypen der verschiedenen Vorkommen eingetragen. Die Hauptabsorptionsrichtung liegt bei allen Mantel-Olivinen bei Messung mit E||a. Dies bedeutet, dass sich die OH-Gruppen in Mantel-Proben bevorzugt parallel zur a-Achse ausrichten. Metasomatische Olivine zeigen (abhängig von der Herkunft) Hauptabsorptionsrichtungen parallel zu allen drei Hauptkristallachsen (z. B. Pakistan mit Hauptabsorption bei Messung mit E||b, Ägypten (St. John) mit Hauptabsorption bei Messung mit E||c und Südafrika mit Hauptabsorption bei Messung mit E||a). Diese bevorzugten Hauptabsorptionsrichtungen werden durch den Literaturvergleich bestätigt.

Tabelle 34: Peak-Pleochroismus aller analysierten Olivin-Vorkommen inklusive Genesetyp (*a*, *b*, *c* = Polarisationsrichtung entlang der Kristallachsen *a*, *b* und *c*). Gruppeneinteilung gemäß Kovács et al. (2010) in Gruppe 1, 2 und 3.

Gruppe	Peakposition (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	Pakistan (metasomatisch)	Afghanistan (metasomatisch)	Myanmar (MMR1+2) (metasomatisch)	Myanmar (MMR3-5) (metasomatisch)	China, Baishan (Mantel)	China, Zhangjiakou (Mantel)	Südvietnam (Mantel)	USA, San Carlos (Mantel)	Norwegen, Lom (metasomatisch)	Norwegen, Summøre (metasomatisch)	Deutschland, Eifel (Mantel)	Ägypten, St. John (metasomatisch)	Äthiopien (Mantel)	Südafrika (kimberlitisch)	Madagaskar (Mantel)		
1	3175,0	30,0											c	c > b > a					
	3200,0	36,0											c	c > b > a					
	3228,0	40,0											c	c > b > a					
	3252,0	26,0											c	c > a > b					
	3261,0	32,0											c	c > b > a					
	3282,0	40,0											c > b	c > b > a					
	3300,0	40,0											c > b > a						
2	3310,0	14,0											c > a > b				c		
	3328,0	24,0										a > c	c > a > b		c > a > b		c > a > b		
	3340,0	18,0										a > c	c > a > b				c		
	3356,5	18,0										a > c	a > c > b		a > c > b		a > c > b		
	3369,5	15,0										a > c	c > a > b						
	3386,0	24,0										a > c	c > a > b						
3	3406,0	20,0												a > b > c					
	3412,0	30,0	c	c									a > b > c						
	3424,0	14,0	c	c									c						
	3438,0	15,0											c > a						
	3452,0	40,0	c	c													c		
	3456,0	29,0											a > c						
	3469,0	18,0	c > a > b	c	a	a							a > c > b						
	3479,0	13,2	c > a > b	c > a									a > b					c	
	3481,0	16,0			a > b	a							a > c > b			a > c			
	3483,0	16,0	c	c > a									c				a > c		
	3492,0	14,0	c	c	a > b	a							a > b > c	a > c > b		a > c	a > c		
	3500,0	8,0	c	c									a > c	a > c > b		c > a	a > c		
	3508,0	12,0	c	c	a > b > c								a > c > b	c > b > a	a	a = c	a > c		
	3512,0	5,0												c = b > a					
	3515,0	8,4			a > b > c									a > c > b			a = c	c	
	3523,0	18,0												a > c > b					
	3524,0	18,0	b > a > c	b > a > c	a > c > b	b > a > c		a		a > c > b				a > c > b		a > c > b	a > c	a > c > b	
	3537,0	20,0	b > a > c	b > a > c	a > b > c	b > a > c		a		b > a > c				a > b		a > c	a > c		
	3539,0	7,6												c > a > b					
	3540,0	7,6												a > c > b					
	3541,0	7,6						a								a > c	a > c		
	3548,5	18,4	b > a > c	b > a > c	a > b > c	b > a > c					b > a > c			a > b > c	a > c > b		a > c	a > c > b	
	3552,5	8,6												c					
	3557,5	11,8	b > a > c	b > a > c	a > b > c	b > a > c					a > b > c			a > b	a > c = b	b > a		a > c	
	3562,0	8,0						a	a					a	a > c > b	a > b	a > c > b	a > c	a > c > b
	3566,0	11,0	b > a > c	b > a > c	a > c > b	c > a > b					c > a > b			c > a > b	a > c > b	b > a			
	3572,0	9,4	b > a > c	b > a > c	a > c > b	a > b		a	a		a > c > b			a > c > b	a > c > b	a > b	a > c > b	a > c	a > c > b
	3579,4	9,8	b > a > c	b > a > c	a > b > c	a > b > c					a > b > c			a > b > c	a > c > b	b > a		a > c	a > c > b
	3586,9	10,0	b > a > c	b > a > c	a > b > c	a > b > c					a > b > c			a > c	a > c > b	b > a			a > c > b
	3591,0	6,2	b > a > c	b > a > c	a > c > b	a > b					a > b > c			a > c > b	a > c > b	b > a			
	3596,5	10,4	b > a > c	b > a > c	a > b > c						a > b > c			a > b > c					
	3597,0	10,4														b > a			
	3598,0	10,4					a > b	c	a	a	a			a > c > b					
	3600,0	10,0							a					a > c					
	3605,0	10,0	b > a > c	b > a > c	a > b > c	a > b					a > b > c			a > b = c		b > a			
	3612,6	6,4	a > b > c	a > b > c	a > b	a > b					a > b > c			a > b > c					
3619,0	12,0	b > a > c	b > a > c	a > b	a > b					c			a > c > b						
3624,0	5,6			a > b	a > b					a			a > c						
3629,4	8,0	b > a	b > a > c	a > b						c									
3637,0	16,0			a > b															

Tabelle 35: Peak-Pleochroismus diverser Olivin-Vorkommen inklusive Genesetyp aus der Literatur (*a*, *b*, *c* = Polarisationsrichtung entlang der Kristallachsen *a*, *b* und *c*). Einfachheitshalber sind die in dieser Arbeit detektierten Peakpositionen angegeben. ¹GOSE et al. (2010); ²SCHMÄDICE et al. (2013); ³BERAN & PUTNIS (1983); ⁴MILLER et al. (1987); ⁵LIBOWITZKY & BERAN (1995); ⁶MATSUYUK & LANGER (2004); ⁷LEMAIRE et al. (2004); ⁸KOCH-MÜLLER et al. (2006); ⁹KHISINA et al. (2001).

Peakposition (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	¹ Pakistan (metasomatistisch)	² Deutschland, Eifel, Dreiser Weiher (Mantel)	³ Ägypten, St. John (metasomatistisch)	⁴ Südafrika, Monastery (kimberlitisch)	⁵ Tadschikistan, natürl. Forsterit (metasomatistisch)	⁶ Sibirien (Mantel)	⁷ Synth. hyd. Forsterit	⁸ Russland, Udachnaya, Sacha (kimberlitisch)	⁹ Russland, Udachnaya, Sacha (kimberlitisch)	⁸ Synth. hyd. Forsterit
3175,0	30,0						c >> b ≥ a	c			
3200,0	36,0										
3228,0	40,0		c > a > b	c > a = b	c > b >> a		c >> a ≥ b	c			
3252,0	26,0						c > a > b				
3261,0	32,0		c > a > b		c >> a = b		c > a ≥ b				
3282,0	40,0				a > c > b		a > b >> c				
3300,0	40,0						a > b > c				
3310,0	14,0				a > c > b		c > a > b				c > a > b
3328,0	24,0		c > a > b				c > a > b	c			
3340,0	18,0				a > c > b		a = c > b	c > a > b			
3356,5	18,0		a > c > b				a > b ≥ c				a > c > b
3369,5	15,0				b >> a = c		a > c > b				
3386,0	24,0				c > b > a		c	a = c > b			
3406,0	20,0			isotrop	a > c > b		a	c > a = b			
3412,0	30,0				a >> b = c		c ≥ a > b				
3424,0	14,0						a > b > c				
3438,0	15,0				a > c > b		c > a > b				
3452,0	40,0										
3456,0	29,0				a > c > b		a > c > b				
3469,0	18,0				c >> a = b		a > b > c				
3479,0	13,2				c >> a = b		a > c > b				
3481,0	16,0		a > c > b		a > b = c		a > c > b	a >> b >> c	a >>> c = b		
3483,0	16,0										
3492,0	14,0						a > c ≥ b				
3500,0	8,0				a > c > b		a > c > b				
3508,0	12,0						a > c > b				
3512,0	5,0						a ≥ c > b		a >>> c = b		
3515,0	8,4					a > b > c	a > b > c				
3523,0	18,0			a > b = c							
3524,0	18,0		a > c > b		a > c > b	a > c > b	a > c > b	a	a >>> c = b	a > c > b	
3537,0	20,0					a > c > b	a > c > b	b		a > c > b	
3539,0	7,6										
3540,0	7,6										
3541,0	7,6		a > c > b		a > c >> b		a ≥ b ≥ c	b >> c	a >>> c = b		a > c > b
3548,5	18,4	b > a > c			b >> a = c				b > c > a		
3552,5	8,6				b = c >> a		c ≥ b ≥ a	b >> a			
3557,5	11,8				b >> a = c		b ≥ c ≥ a		b > c > a		
3562,0	8,0		a > c > b				a >> c > b				a > c > b
3566,0	11,0	b > a > c			a > c > b		c > a >> b	c >> b	a >> c > b		
3572,0	9,4		a > c > b	a > b > c		a > c > b	a >> c > b		a >> c > b	a > b > c	
3579,4	9,8	b > a			a > c > b		a >>> b > c	b > a	a >>> c = b		
3586,9	10,0				b >> a = c		a > b > c		a >>> c = b		
3591,0	6,2			b > a > c		a > c > b	a >> c > b		a >>> c = b	a > c > b	
3596,5	10,4				a > c > b				a >>> c = b	a > c > b	
3597,0	10,4	b > a	a > c > b			a > b > c	a >> c ≥ b				
3598,0	10,4										
3600,0	10,0				a >> b = c		a > c = b	b ≥ a		a > c > b	
3605,0	10,0				a > b >> c		a > b ≥ c				
3612,6	6,4	a > b			a > b >> c		a >> b > c	a >> b	a >>> c = b		
3619,0	12,0						c > a > b				
3624,0	5,6				a >> b = c	a > b = c	a >> b > c		a >>> c = b	a > c > b	
3629,4	8,0						a > c > b		a >>> c = b		
3637,0	16,0				a >> b = c	a > c > b	a >> c > b		a >>> c = b	a > c > b	

Interpretation und Diskussion: Es ist schon lange bekannt, dass die OH-Banden im MIR-Spektrum von Olivin stark polarisationsabhängig sind (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; MILLER et al. 1987; KHISINA et al. 2001; MATSYUK & LANGER 2004; LEMAIRE et al. 2004; MOSENFELDER et al. 2006a; KOCH-MÜLLER et al. 2006). So zeigen die in dieser Arbeit erfassten Daten, dass es möglich ist, anhand einer polarisiert aufgenommenen OH-Signatur einer orientierten Probe auf ein Vorkommen sowie auf die Orientierung zu schließen, unter der Voraussetzung, dass dieses Vorkommen bereits orientiert gemessen und in einer Datensammlung archiviert wurde.

Eine größere Variabilität von metasomatischen Olivinen wurde bereits anhand der chemischen Analysedaten (s. Kap. 4.1.1 *Haupt- und Spurenelementchemie*) bestätigt und gründet darauf, dass die Kristalle mit Fluiden unterschiedlicher Zusammensetzungen equilibrierten. Auch die Zahl verschiedener Einflüsse bei der Kristallisierung ist kaum abschätzbar, sodass eine größere Variabilität der OH-Signaturen verglichen mit Mantel-Olivinen plausibel ist.

Viele Autoren bestätigen, dass das anisotrope Absorptionsverhalten der Banden innerhalb eines Vorkommens gleich ist (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; MILLER et al. 1987; MATSYUK & LANGER 2004; SCHMÄDICKE et al. 2013). Damit wird dargelegt, dass innerhalb eines Vorkommens eine Bande auf derselben Defektstruktur gründet. Allerdings zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, dass der Peak-Pleochroismus in unterschiedlichen Vorkommen verschieden sein kann (s. Tabelle 34) und folglich auf eine andere Defektart verweist. Diesen Sachverhalt gibt auch der Literaturvergleich wieder (s. Tabelle 35). Demnach können unterschiedliche Genesebedingungen ein unterschiedliches Absorptionsverhalten der Peaks verursachen. Dies steht in Kontrast zu den Aussagen von BERAN & PUTNIS (1983) und MILLER et al. (1987), die der Ansicht sind, dass der Peak-Pleochroismus einer Bande auch in unterschiedlichen Vorkommen identisch bleibt. Kongruent mit den Autoren ist jedoch, dass innerhalb eines Vorkommens dieselbe Bande immer dieselbe Polarisationsabhängigkeit zeigt. In vergleichbarer Literatur wurde diese Tatsache bis heute nicht aufgedeckt. Dieser abweichende Peak-Pleochroismus verschiedener Vorkommen ist beispielhaft an drei Peaks bei 3.523/3.534, 3.572 und 3.586,5 cm^{-1} in Abbildung 4.90 einzusehen. Anhand der Säulendiagramme, die das Größenverhältnis, ermittelt aus den drei polarisierten Spektren, vereinfacht darstellen (größter Peak = 3, mittlerer Peak = 2, kleinster Peak = 1), ist zu erkennen, dass die Peakintensitäten je Polarisationsrichtung zwischen den Vorkommen unterschiedlich sein kann.

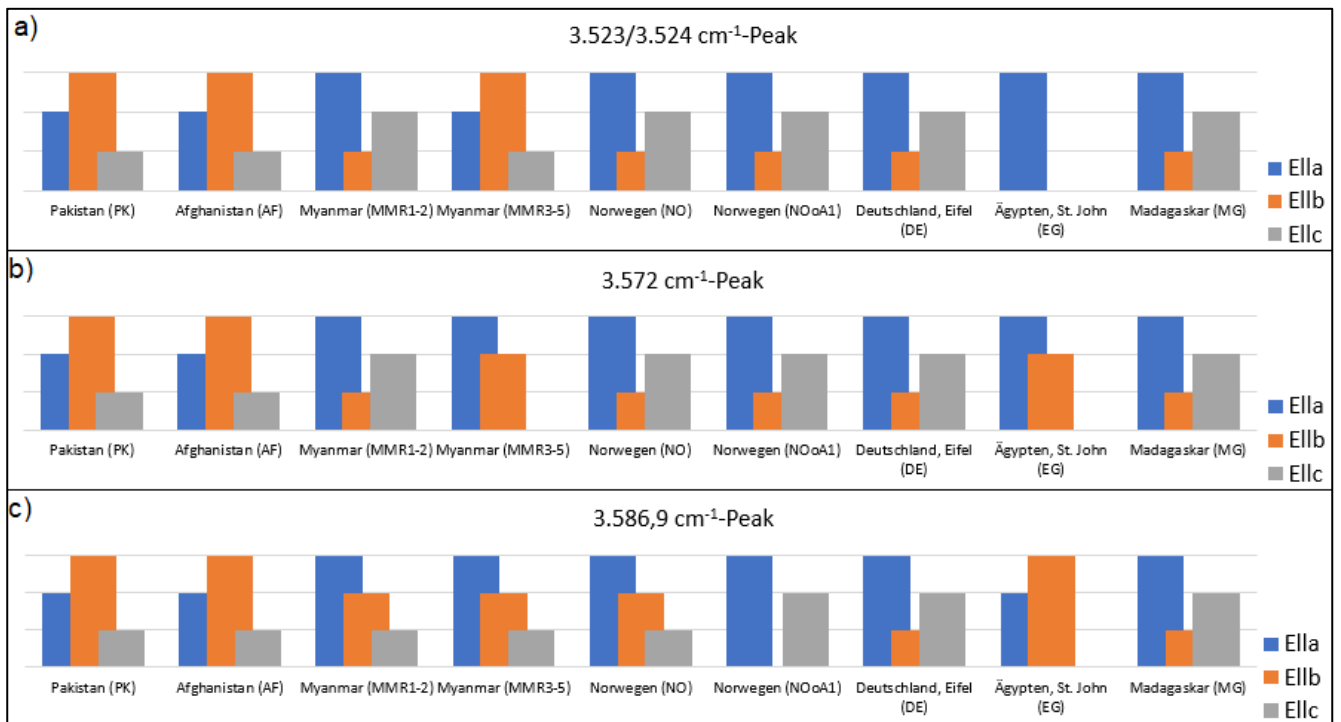


Abbildung 4.90: Unterschiedlicher Peak-Pleochroismus exemplarischer Peaks verschiedener Vorkommen, mit Peaks bei a) 3.523 bzw. 3.524 cm⁻¹, b) 3.572 cm⁻¹ und c) 3.586,9 cm⁻¹ (Säulenhöhe entspricht den Absorptionsintensitäten je Richtung)

In Abbildung 4.91 ist die Peak-Fitting-Prozedur an einem Olivin aus Pakistan (Sapat) und aus Norwegen (Sunnmøre), jeweils gemessen mit E||a, E||b und E||c, dargestellt: Schwarz hervorgehoben sind zwei exemplarische Peaks bei 3.566 und 3.572 cm⁻¹, die in beiden Vorkommen erscheinen. Beim Pakistan-Olivin sinkt der 3.566 cm⁻¹-Peak von E||b > E||c > E||a und der 3.572 cm⁻¹-Peak von E||b > E||a >> E||c. Die Amplitude des 3.566 cm⁻¹-Peaks der Norwegen-Probe nimmt von E||c >> E||a > E||b ab und die des 3.572 cm⁻¹-Peaks von E||a >> E||c > E||b. Einen unterschiedlichen Peak-Pleochroismus haben auch die Peaks bei 3.579,4 (Pakistan: E||b > E||a >> E||c; Norwegen: E||a > E||b > E||c) und 3.596,5/3.597 cm⁻¹ (Pakistan: E||b > E||a >> E||c; Norwegen: E||a >> E||b > E||c). Diese Gegenüberstellung gibt wieder, dass auch Peaks in den OH-Spektren von Olivinen, entstanden unter vergleichbaren petrogenetischen Bedingungen (es handelt sich um metasomatische Olivine), einen unterschiedlichen Pleochroismus zeigen können.

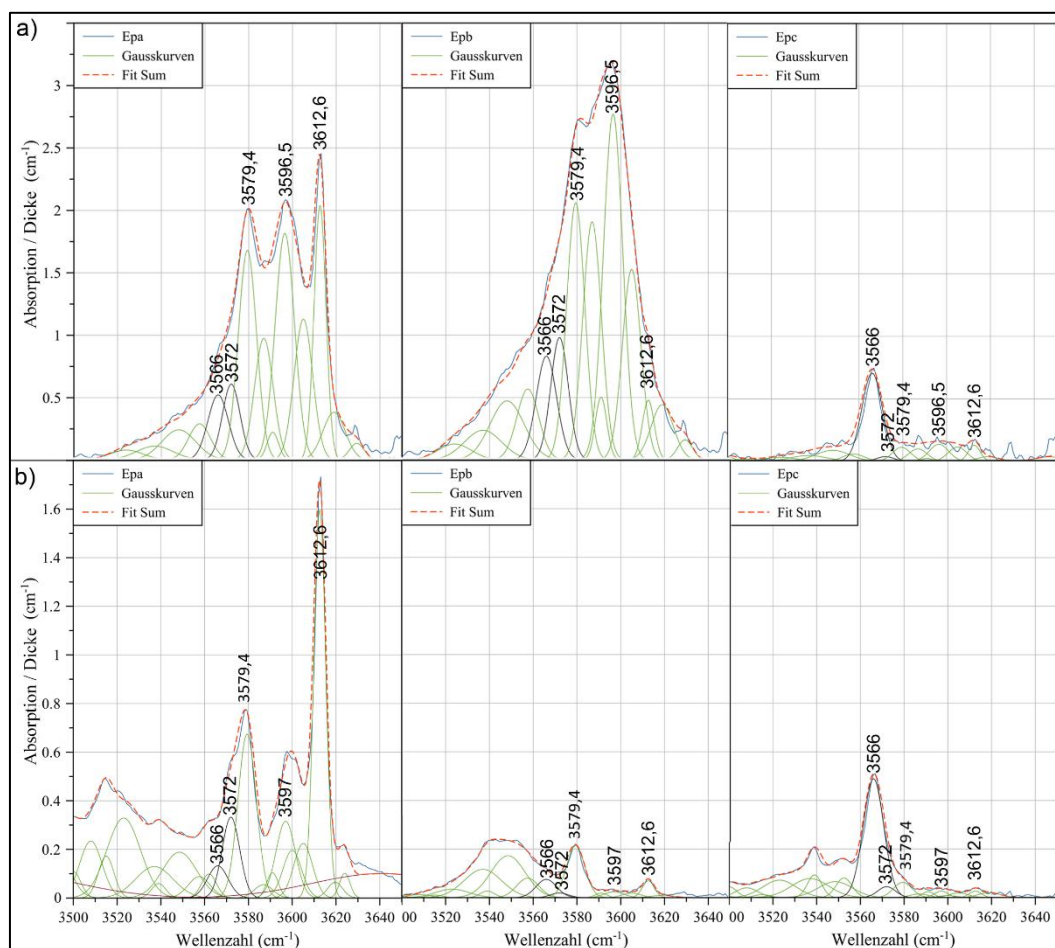


Abbildung 4.91: Unterschiedlicher Pleochroismus exemplarischer Peaks (in schwarz) zweier Vorkommen. a) *Pakistan-Olivin (Probe PKoA14)*: 3.566 cm^{-1} -Peak mit $b > c > a$ und 3.572 cm^{-1} -Peak mit $b > a \gg c$, b) *Norwegen, Sunnmøre (Probe NOoA1)*: 3.566 cm^{-1} -Peak mit $c \gg a > b$ und 3.572 cm^{-1} -Peak mit $a \gg c > b$.

4.2.4 Peakzuordnung zu den Substitutionsmechanismen und petrogenetische Ableitung

Stand der Forschung

Mechanismen der Wasserstoffdiffusion

Für das Verständnis der Substitutionsmechanismen in Olivin gehört die Kenntnis darüber, wie sich H^+ -Ionen im Gitter bewegen. Die Bewegung erfolgt via *Diffusion* und ist Grundlage für spezifische chemische und mechanische Mineraleigenschaften. Sie wird definiert als die selbstständige Verteilung von Teilchen durch thermische Bewegung mit dem Ziel der vollständigen Durchmischung. In Festkörpern funktioniert die Diffusion durch den Platzwechsel über Leerstellen (*Vakanzen*) im Gitter. Dazu müssen die Leerstellen „wandern“. Bei dieser *Leerstellendiffusion* bewegen sich Leerstellen aufgrund eines Konzentrationsgradienten, der von Temperatur sowie Stoffzusammensetzung beeinflusst wird. Leerstellen sind Gitterfehler, die in einem realen Kristall (und auch Einkristall) unter Erhalt der Ladungsneutralität vorliegen. Eigene Atome sowie substitutionell eingebaute Fremdatome bewegen sich mittels Leerstellendiffusion oder durch den direkten Austausch von Kristallbausteinen (Platzwechsel). Interstitielle Teilchen wandern von einem Zwischengitterplatz zum nächsten (*interstitielle Diffusion* oder *Zwischengitterdiffusion*). Auch kann ein Kristallbaustein vom Gitterplatz auf einen

Zwischengitterplatz übergehen und ein benachbartes Zwischengitteratom füllt die entstandene Leerstelle auf (s. z. B. CALLISTER & RETHWISCH 2013).

Die Wasserstoffdiffusion im Olivin-Gitter ist Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen und steht bis heute zur wissenschaftlichen Debatte. Grund hierfür ist die große Anzahl verschiedener Substitutionsmechanismen in natürlichen Olivinen (s. z. B. MACKWELL & KOHLSTEDT 1990; KOHLSTEDT & MACKWELL 1998; DEMOUCY & MACKWELL 2006; PADRÓN-NAVARTA et al. 2014; JOLLANDS et al. 2016; NOVELLA et al. 2017; PORTNYAGIN et al. 2019). Erschwerend kommt hinzu, dass die H⁺-Diffusion von einer Vielzahl an Parametern wie z. B. Chemismus, Druck, Temperatur und Wasserstoff-/Sauerstoff fugazität abhängt (s. z. B. WITHERS et al. 2008; PADRÓN-NAVARTA et al. 2014; GAETANI et al. 2014; PORTNYAGIN et al. 2019). Die kleinen H⁺-Ionen diffundieren v. a. via Leerstellen (intrinsisch), aber auch interstitiell durch das Gitter, wobei die interstitielle Bewegung schneller als die Leerstellendiffusion abläuft (s. z. B. MACKWELL & KOHLSTEDT 1990; KOHLSTEDT & MACKWELL 1998; DEMOUCY & MACKWELL 2006; JOLLANDS et al. 2016). Interstitielle H⁺-Ionen besetzen bevorzugt immer wieder „vorbeiziehende“ Leerstellen, sodass beide Diffusionsarten miteinander verknüpft sind. Auch kann sich H⁺ mittels *Selbstdiffusion* (selbstständige intrinsische Bewegung ohne chemischen Gradienten) bewegen. In natürlichem Olivin überwiegt die Leerstellendiffusion aufgrund eines Konzentrationsgradienten, da IR-spektroskopische Analysen v. a. die Protonierung von M- und T-Vakanzen vorgeben. Dabei werden während der Kristallisation in einer wasserhaltigen Schmelze (unter Erhalt der Ladungsneutralität) die H⁺-Ionen innerhalb von Vakanzen an die Gitter-Sauerstoffe gebunden (*hydratisierte Defekte*). Aufgrund der Abhängigkeit von Vakanzen wird die H⁺-Diffusion durch den Gehalt von Si⁴⁺ und Mg²⁺ bzw. Fe²⁺ reguliert, da diese dieselben Positionen besetzen (NOVELLA et al. 2017). Im Gitter verhält sich die Diffusion anisotrop, mit [001] > [100]. Grund hierfür sind die eng aneinandergereihten Oktaeder entlang [001] (LE LOSQ 2019; JOLLANDS et al. 2016). Die Tetraeder sind hingegen annähernd gleichmäßig im Gitter verteilt, sodass die Diffusion über T-Vakanzen (nicht-gekoppelte Substitutionen) mit hoher Wahrscheinlichkeit isotrop verläuft (JOLLANDS et al. 2016). Die kleinen, leichten H⁺-Ionen diffundieren schnell (s. z. B. MACKWELL & KOHLSTEDT 1990; KOHLSTEDT & MACKWELL 1998; DEMOUCY & MACKWELL 2006), schneller als die Haupt- und Spurenelemente (LE LOSQ et al. 2019). Neben der Diffusionsart hängt auch die -geschwindigkeit (-rate) davon ab, welche Substitutionsmechanismen in welcher Menge vorliegen (LE LOSQ et al. 2019; PADRÓN-NAVARTA et al. 2014; JOLLANDS et al. 2016). Diese verhält sich unabhängig von der H⁺-Konzentration (JOLLANDS et al. 2016).

Substitutionsmechanismen

Die Beschreibung des Aussehens eines OH-Spektrums, geprägt von Hauptpeaks, dem Hauptpeak-Verhältnis, Peak-Positionen und -Halbwertsbreiten und ihrem polarisationsabhängigen Verhalten, dient der Charakterisierung der OH-Signatur eines Vorkommens. Für die Untersuchung der Mechanismen des Wasserstoffeinbaus in das Gitter sollen in einem nächsten Schritt die OH-Banden den zugrundeliegenden Defektarten zugeordnet werden. Es ist weithin bekannt, dass die H⁺-Ionen im Olivin-Gitter bevorzugt innerhalb von Punktdefekten (unter Ladungsausgleich) eingebaut werden, d. h. ihr Einbau erfolgt in die strukturell sowie

energetisch ungleichen unbesetzten Oktaeder (M1/M2) oder Tetraeder (T) (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; LEMAIRE et al. 2004). Die anregungsinduzierte, IR-aktive Streckschwingung eines OH-Dipols zeigt sich im MIR-Spektrum in Form einer Bande, wobei die Defektgeometrie die Frequenz der Schwingung (= Bandenposition) vorgibt. Dies liegt daran, dass die Stärke des Dipolmoments in erster Linie von der OH-Bindungslänge (ferner vom Winkel) abhängt (s. z. B. BORSODORF & SCHOLZ 1989).

Etlliche Autoren ordneten die OH-Banden den spezifischen Substitutionsmechanismen zu, indem sie verschiedene Hydratisierungsversuche durchführten. Bei diesen wurden entweder synthetische oder natürliche Olivine (meist nahe am Fo-Endglied oder Forsterite) in einem wasserhaltigen Fluid im Hochdruck-/Hochtemperaturverfahren hydratisiert oder hydratisierte Forsterit-/Olivin-Kristalle in einer wasserhaltigen Silikatschmelze hydrothermal im Druckgefäß gezüchtet (GAETANI et al. 2014). Durch unterschiedliche chemische Umgebungen wurde versucht, die verschiedenen natürlichen Bildungsbedingungen im Labor zu simulieren. Dabei wurden in wässriger Lösung unterschiedliche Dotierstoffe (Ionen) in das Gitter eingebracht (*Dotierung*) (s. z. B. BERRY et al. 2005; 2007b; KOVÁCS et al. 2010). Auch wurde das Mg/Si-Verhältnis in der Lösung variiert, um die SiO₂-Aktivität (a_{SiO_2}), die neben anderen Faktoren den Wasserstoffeinbau beeinflusst, zu steuern (MATVEEV et al. 2001; LEMAIRE et al. 2004; MOSENFELDER et al. 2006a). Ziel war die Reproduktion natürlicher OH-Signaturen, denn die verschiedenen chemischen Bedingungen führten zu unterschiedlichen OH-Banden oder -gruppen im Spektrum, die somit auf die zugehörigen Substitutionsmechanismen bezogen werden konnten (s. z. B. BAI & KOHLSTEDT 1993; MATVEEV et al. 2001; LEMAIRE et al. 2004; MOSENFELDER et al. 2006a; BERRY et al. 2005; 2007b; KOVÁCS et al. 2010; FAUL et al. 2016). FAUL et al. (2016) gaben jedoch an, dass unterschiedliche Faktoren wie verschiedene Chemikalien, Kapseltypen, Umgebungsbedingungen, Drücke usw. zu unterschiedlichen OH-Spektren führen können und diese deshalb schwierig zu reproduzieren sind. KOVÁCS et al. (2010) synthetisierten verschiedene hydratisierte Forsterite unter den Druck-/Temperaturbedingungen des Oberen Erdmantels (~1,5 GPa / ~1.400 °C) in einer Platinkapsel. Unter Laborbedingungen erzielten sie verschiedene H⁺-Einbauformen. Um die Protonierung von T-Vakanzen zu rekonstruieren, versetzten sie Periklas (MgO) in das System: MgO + SiO₂ + H₂O. Für hydratisierte M-Vakanzen versetzten sie dasselbe System diesmal mit Enstatit (Mg₂Si₂O₆). MIR-spektroskopische Analysen der Forsterite ergaben unterschiedliche OH-Absorptionsmuster, resultierend aus den verschiedenen H⁺-Einbaumechanismen, die in vier Substitutionsmechanismen unterteilt sind: [Si], [Mg], [Ti] und [tri] (Letzterer oft auch mit [triv] abgekürzt). Diese werden gemäß *Kröger-Vink-Notation* (1956) beschrieben: Zuerst wird das substituierte Ion in Klammern aufgeführt, es folgt ein hochgestelltes Zeichen, das die Ladungsdifferenz (in Relation verglichen mit einem idealen Kristall) darstellt und zum Schluss der Name des Ursprungs-Ions als Subskript, das wiederum den Namen der Vakanz widerspiegelt. Im Falle des Substitutionsmechanismus [Si] werden vier H⁺-Ionen in einem unbesetzten Tetraeder substituiert, indem diese an die Gitter-Sauerstoffe gebunden werden. Die elektrische Ladung beträgt durch die vier H⁺-Ionen relativ zur T-Vakanz (die aufgrund des fehlenden Si⁴⁺-Ions vierfach negativ geladen wäre) Null. Dies wird nach *Kröger-Vink* (1956) mit einem hochgestellten X gekennzeichnet

$((4H)_{Si}^x)$. Die Änderungen der Dipolmomente, die aus den Schwingungen der OH-Dipole innerhalb dieser Defektstruktur resultieren, ergeben OH-Banden im hochfrequenten Bereich zwischen 3.400 und 3.630 cm^{-1} (KOVÁCS et al. 2010). Da dieser Defekt für viele Silikate typisch ist, wird er auch *Hydrogranat-ähnlicher Defekt* genannt (s. z. B. LEMAIRE et al. 2004; BALAN et al. 2011; BLANCHARD et al. 2017).

Im Wellenzahlbereich von 3.100 – 3.300 cm^{-1} liegen Banden, die auf OH-Schwingungsformen zurückzuführen sind, die auf hydratisierte M1- oder M2-Oktaeder beruhen. Im Falle von Forsterit fehlt hier Mg^{2+} , aber auch für alle Olivin-Mischkristalle wird der Defekt [Mg] genannt. Da die M-Vakanz zweifach negativ geladen ist, werden für den Ladungsausgleich zwei O-Atome des Oktaeders partiell durch OH ersetzt $((2H)_{Mg}^x)$. Für [Mg] charakteristisch, sind zwei Banden bei 3.160 und 3.220 cm^{-1} .

Ebenfalls mit der Protonierung eines Oktaeders verknüpft, ist der *Ti-Klinohumit-ähnliche Punktdefekt* [Ti]. Dieser wurde von KOVÁCS et al. (2010) durch die Einbringung von Enstatit in das System: $\text{MgO} + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ erzeugt. Durch TiO_2 -Zugabe in die Lösung wird M mit Ti^{4+} dotiert (KOVÁCS et al. 2010). Klinohumit $(\text{Mg}_3(\text{SiO}_4)_4(\text{F},\text{OH})_2)$ kann vereinfacht als ein Wechsel aus forsteritähnlichen $\text{Mg}_2\text{SiO}_3(\text{OH})^-$ und brucitähnlichen $\text{MgO}(\text{OH},\text{F})^-$ -Schichten betrachtet werden (STRUNZ & NICKEL 2001), wobei die titanhaltige Varietät durch Ti^{4+} -Substitution entsteht (DEER et al. 1982a). Obwohl die in Olivin vorkommende Punktdefektstruktur von anderer Art als die Ti-Klinohumitstruktur ist, erhält der Defekt seinen Namen, da die OH-Banden von natürlichem Ti-Klinohumit (3.525 und 3.572 cm^{-1}) identisch mit denen von titanhaltigem Olivin sind (BERRY et al. 2005; 2007b; WALKER et al. 2007; KOVÁCS et al. 2010; FAUL et al. 2016). Durch die Dotierung von Ti^{4+} in M entstehen zwei positive Ladungen (*Kröger-Vink-Notation (1956)*: Zwei hochgestellte Punkte **), die ausgeglichen werden, indem eine benachbarte T-Vakanz mit zwei H^+ -Ionen besetzt wird (*Kröger-Vink-Notation (1956)*: Zwei hochgestellte Striche $''$) $((\text{Ti}^{4+})_{Mg}^{**} - (2H)_{Si}''^x)$. Bei dieser *gekoppelten Substitution* wird, im Gegensatz zur einfachen Substitution, bei der zwei Ionen dieselbe Ladung haben und diadoch ersetzt werden, ein Ion mit andersartiger Ladung als das ersetzte Ion eingebaut. Für den Erhalt der elektrischen Neutralität werden dann zusätzliche Ionen eingebracht.

Titan kann auch in dreiwertiger Form eingebaut werden: Bei diesem vierten Substitutionsmechanismus [triv] handelt es sich ebenfalls um eine gekoppelte Substitution. Gleichmaßen wie für die Erzeugung von [Ti], pufferten KOVÁCS et al. (2010) die Syntheselösung mit Enstatit, gaben jedoch Oxidverbindungen dreiwertiger Kationen (z. B. Sc_2O_3) hinzu. Bei diesem Defekt wird ein M-Platz mit einem dreiwertigen Metallkation (kurz: Me^{3+}) dotiert. Die dabei entstehende einfache positive relative Ladung (*Kröger-Vink-Notation (1956)*: \bullet) wird ausgeglichen, indem eine benachbarte M-Vakanz mit einem H^+ -Ion (*Kröger-Vink-Notation (1956)*: \prime) besetzt wird $((\text{Me}^{3+})_{Mg}^{\bullet} - (H)_{Mg}^{\prime})^x$. Banden, die durch OH-Dipol-Schwingungen innerhalb dieses Defekttyps entstehen, liegen zwischen 3.300 und 3.400 cm^{-1} (KOVÁCS et al. 2010). Die Substitutionsmechanismen und ihre zugehörigen Wellenzahlbereiche bzw. OH-Banden sind in Tabelle 36 zusammengefasst.

Die meisten Metallkationen gehen bevorzugt in den größeren M2-Oktaeder. M2 teilt eine Kante mit M1, während M1 je eine Kante mit M1 und M2 teilt (s. polyhedrale Darstellung der theoretischen Forsteritstruktur

in Abbildung 2.3; Kap. 2.3 *Olivin-Eigenschaften*). Aufgrund dessen liegt bei Substitution in einen M2-Platz lediglich eine Position für H^+ vor und es entsteht eine einzelne Bande. Finden sowohl in M2 als auch in M1 Substitutionen statt, wobei in M1 mit kleineren Ionen zu rechnen ist, bilden sich drei Banden. Von diesen ist einer intensitätsreicher (M2-Platz mit einer H^+ -Position) und zwei kleiner (M1-Platz mit zwei H^+ -Positionen). Mithilfe verschiedener hydrothermaler Syntheseexperimente (1.400 °C / 1,5 GPa) gelang BERRY et al. (2007b) die Dotierung verschiedener dreiwertiger Metallkationen ins Gitter synthetischer Forsterite: Anhand der verschiedenen OH-Spektren konnten die diversen Dotierstoffe den Banden zugeteilt werden. Die Autoren entdeckten dabei eine Korrelation zwischen Bandenposition und Ionenradius des substituierten Kations. Dies gründet darauf, dass die Defektgeometrie vom Radius des Fremdions gesteuert wird. Die verschiedenen Ionenradien verzerren die Defektstrukturen derart, dass die OH-Bindungslängen variieren und die Banden an unterschiedlichen Energien im Spektrum erscheinen. Im Gitter natürlicher Olivine sind jedoch eine Vielzahl verschiedener Spurenelemente in variierenden Mengen substituiert und deren unterschiedliche Ionenradien führen zu einer großen Diversität der Banden (s. Tabelle 37). Infolgedessen ist der stark variierende [triv]-Bereich der komplizierteste OH-Bereich, denn die Banden sind nicht immer eindeutig zuzuordnen, da diese nahe beieinanderstehen und schwer zu separieren sind (BERRY et al. 2007b).

FERRISS et al. (2018) rekonstruierten ebenfalls die Substitutionsmechanismen in Olivin mittels Hydratisierungsexperimenten (800 °C / 1 GPa), vergleichbar mit denen von KOVÁCS et al. (2010), wobei sie natürlichen Olivin hydratisierten (San Carlos). Der von KOVÁCS et al. (2010) benannte [Mg]-Defekt heißt nach FERRISS et al. (2018) [Mg – 2H] (2H sind die zwei H^+ -Ionen, die benötigt werden, um die M-Vakanz auszugleichen). So wird der [Si]-Defekt auch [Si – 4H] genannt (vier H^+ -Ionen neutralisieren die Ladung des unbesetzten Tetraeders). Eine weitere mit der Substitution in T verbundene Substitutionsart ist [Si – 2H], bei der anstelle von vier nur zwei H^+ -Ionen eingebaut werden. Die zweifach negative relative Ladung des protonierten T-Platzes wird ausgeglichen, indem zwei Fe^{3+} -Ionen in benachbarten Oktaedern Platz finden. Dieser Defekt erzeugt eine OH-Bande bei 3.600 cm^{-1} . Fe^{3+} kann in Olivin auch einen wasserfreien Defekt bilden, um eine vierfach negativ geladene T-Vakanz zu neutralisieren. Hierbei werden vier benachbarte M-Plätze mit vier Fe^{3+} -Ionen dotiert ([Si – 4 Fe^{3+}]). [Ti] wird von FERRISS et al. (2018) [Ti – 2H] genannt (Ti^{4+} wird in M substituiert, während eine benachbarte T-Vakanz mit zwei H^+ -Ionen besetzt wird). Der wasserfreie [Ti – 2 Fe^{3+}]-Defekt beschreibt die Substitution eines Ti^{4+} -Ions in M. Hinzukommend besetzen zwei Fe^{3+} -Ionen je ein benachbartes Oktaeder. Zusammen mit der T-Vakanz entsteht eine neutrale Gesamtladung. [triv] heißt nach FERRISS et al. (2018) [Me³⁺ – H] (ein dreiwertiges Metallkation Me^{3+} wird in M substituiert und ein H^+ -Ion besetzt eine benachbarte M-Vakanz). JOLLANDS et al. (2016) führten für [triv] die allgemeine Schreibweise [Me – triv] ein, wobei für *Me* das spezifische dreiwertige Kation eingesetzt wird (Bsp. [Al – triv]). Ein wasserfreier Defekt ist [Mg – 2 Fe^{3+}], bei dem zwei M mit zwei Fe^{3+} -Ionen dotiert werden. In Verbindung mit einer benachbarten M-Vakanz entsteht der Ladungsausgleich. Neben H^+ finden auch andere einwertige Kationen (v. a. Na^+ und Li^+) in Olivin Platz. Diese Defekte sind wasserfrei und erfolgen durch gekoppelte Substitution, indem eine M-Vakanz mit einem einfach

positiven Ion besetzt und in einem benachbartem M-Platz ein dreiwertiges Kation substituiert wird (DE HOOG et al. 2010).

PADRÓN-NAVARTA et al. (2014) führten Dehydratisierungsexperimente durch Erhitzen (800 – 1.200 °C) aus. Hierfür untersuchten sie in unterschiedlichen chemischen Umgebungen hydratisierte, Ti-dotierte, synthetische Forsterite (zur „Konservierung“ der OH-Signatur wurden die Proben schnell auf Raumtemperatur gekühlt). Durch FTIR-spektroskopische Analysen der verschiedenen Kristallsynthesen konnten sie die H⁺-Diffusionsraten via Leerstellen berechnen. Diese nehmen nach folgender Reihenfolge ab: [triv] > [Mg] > [Ti] > [Si]. Somit verläuft die Diffusionsrate via T-Vakanzen langsamer als via M-Vakanzen. Die Diffusion via [Ti] verläuft langsamer als [Mg], da [Ti] an T-Vakanzen gebunden ist. Die Bestimmung von Diffusionsraten unter Laborbedingungen birgt jedoch einige Probleme: Die Substitutionen (und damit Diffusionsraten) in Olivin sind sehr vielfältig und bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Zudem ist es unmöglich einen Diffusionsmechanismus isoliert zu betrachten, weshalb Korrelationen zwischen Diffusionsraten und Defektstrukturen mit Vorsicht zu betrachten sind. Die defektspezifischen Diffusionsraten sind darüber hinaus temperaturabhängig. Übertragen auf natürlichen Olivin ergibt sich somit eine Vielzahl an Diffusionsraten (PADRÓN-NAVARTA et al. 2014).

Tabelle 36: Hydratisierte und nicht-hydratisierte Defekte in Olivin, ihre zugehörigen OH-Bereiche sowie Banden (die mit „/“ getrennten Werte entsprechen derselben Bande). Me = Metallkationen. ¹LEMAIRE et al. (2004); ²BERRY et al. (2005); ³WALKER et al. (2007); ⁴FERRISS et al. (2018); ⁵BERRY et al. (2007b); ⁶KOVÁCS et al. (2010); ⁷BERRY et al. (2007a); ⁸FERRISS et al. (2018); ⁹MATVEEV & STACHEL (2007); ¹⁰BALAN et al. (2011); ¹¹BLANCHARD et al. (2017)

Substitutionsmechanismen				Charakteristische Peaks (cm ⁻¹)			
Benennung gemäß Kovács et al. (2010)	Benennung gemäß FERRISS et al. (2018)	Kröger-Vink-Notation (1956)	Defektformel	OH-Bereiche (cm ⁻¹) gemäß Kovács et al. (2010)	Literaturangaben		
[Mg]	[Mg – 2H]	(2H) ^x _{Mg}	MgH ₂ SiO ₄	3100 – 3300 (Gruppe 1)	3160 _{L2,3,6,9} / 3165 ⁵	3220 _{L2,3,6,9,10}	3236 ⁸
[triv]	[Me ³⁺ – H]	{(Me ³⁺) ^x _{Mg} – (H) ^x _{Mg} } ^x	MeHSiO ₄	3300 – 3400 (Gruppe 2)	s. nächste Tabelle		
	[Mg – 2Fe ³⁺]	{(2Fe ³⁺) ^x _{2Mg} – “” _{Mg} } ^x	MgFe ₂ Si ₂ O ₈	Wasserfrei			
[Si]	[Si – 4H]	(4H) ^x _{Si}	Mg ₂ H ₄ O ₄	3400 – 3630 (Gruppe 3)	s. nächste Tabelle		
	[Si – 2H]	{(2Fe ³⁺) ^x _{2Mg} – (2H) ^x _{Si} } ^x	Fe ₂ H ₂ O ₄		3600 ⁸		
	[Si – H]	{(Fe ³⁺) ^x _{Mg} – (3H) ^x _{Si} } ^x	FeH ₃ O ₄		3544 ¹¹	3474 ¹¹	3255 ¹¹
	[Si – 4Fe ³⁺]	{(4Fe ³⁺) ^x _{4Mg} – “” _{Si} } ^x	Fe ₄ SiO ₈	Wasserfrei	-		
[Ti]	[Ti – 2H]	{(Ti ⁴⁺) ^x _{Mg} – (2H) ^x _{Si} } ^x	MgTiH ₂ O ₄	Wasserfrei	3524 ⁷ / 3525 ^{2,3,4,5,6,8,10}	3572 ^{2,3,5,6,7,10} / 3573 ^{4,8}	
	[Ti – 2Fe ³⁺]	{(Ti ⁴⁺) ^x _{Mg} – “” _{Si} – (2Fe ³⁺) ^x _{2Mg} } ^x	MgTiFe ₂ SiO ₈	Wasserfrei	-		

Tabelle 37: [Si]- und [triv]-Banden (cm⁻¹) in Gegenüberstellung mit den Banden dieser Arbeit (die mit „/“ getrennten Werte entsprechen derselben Bande). Die [triv]-Defekte wurden den Vorkommen dieser Arbeit zugeteilt (DE = Deutschland (Eifel), MG = Madagaskar, NOoAl = Norwegen (Sunnmøre), ET = Äthiopien). ¹LEMAIRE et al. (2004); ²BERRY et al. (2005); ³WALKER et al. (2007); ⁴FERRISS et al. (2018); ⁵BERRY et al. (2007a); ⁶KOVÁCS et al. (2010); ⁷BERRY et al. (2007b); ⁸FERRISS et al. (2018); ⁹MATVEEV & STACHEL (2007); ¹⁰BALAN et al. (2011); ¹¹BLANCHARD et al. (2017) (^{11*}(4H)^x_{Si}; ^{11**}{(4H)^x_{Si} (Fe²⁺)^x_{Mn1}})

[Si]	Diese Arbeit	[Si]	Diese Arbeit	[triv]	Diese Arbeit	Vorkommen	[triv]	Diese Arbeit	Vorkommen		
3402 ¹⁰ /3405 ⁶	3406,0	3555 ¹⁰ /3556 ^{11**}	3552,5	Cr	3325,5 ⁷	3328,0	NOoAl, DE, EG, ET	Mn	3345,0 ⁷	3340,0	NOoAl, DE, MG
3416,0 ¹⁰	3412,0	3567,0 ^{2,3,5,6}	3566,0		3354,0 ⁷	3356,5	NOoAl, DE, EG, ET		3350,0 ⁷	-	
3423,0 ¹⁰	3424,0	3572 ^{11*} /3573 ^{11**}	3572,0		3306,0 ⁷	3310,0	DE		3368,0 ⁷	3369,5	NOoAl, DE
3450,0 ⁶	3452,0	3579 ^{5,6} /3580 ^{2,3} /	3579,4		3366,0 ¹¹	3369,5	NOoAl, DE	Lu	3359,0 ⁷	3356,5	NOoAl, DE, EG, ET
3463,0 ¹⁰	3469,0	3583,0 ¹⁰	3583,0 ¹⁰		3406,0 ¹¹	3406,0	EG	Fe	3246,0 ¹¹	3261,0	DE, EG
3467,0 ¹⁰	3469,0	3590 ⁹ /3591 ^{10,11*} /	3591,0	Ti	3350,5 ⁷	-			3309,5 ⁷	3310,0	DE
3478 ⁶ /3480 ^{2,3}	3479,0	3593,0 ⁶	3593,0 ⁶		3338,5 ⁷	3340,0	NOoAl, DE, MG		3325 ^{2,3} /3329 ^{4,8} /3331 ^{5,7}	3328,0	NOoAl, DE, EG, ET
3480 ⁹ /3484 ⁸	3481/3483	3600,0 ^{4,8}	3596,5/3597/3598		3312,0 ⁷	3310,0	DE		3350 ^{5,7} /3355 ^{2,3} /3356 ^{4,8}	3356,5	NOoAl, DE, EG, ET
3494,0 ¹⁰	3492,0	3612 ^{5,9} /3613 ^{2,3,6}	3612,6	Al	3322,0 ⁷	-			3374,0 ¹¹	-	
3512,0 ¹⁰	3512,0				3344,5 ⁷	3340,0	NOoAl, DE, MG		3388,0 ¹¹	3386,0	NOoAl, DE
3518,0 ^{11**}	-				3350,5 ⁷	-		Y	3359,0 ⁷	3356,5	NOoAl, DE, EG, ET
3520,0 ^{10,11*}	-				3384,0 ¹¹	3386,0	NOoAl, DE	V	3351,0 ⁷	-	
3530,0 ^{11**}	-				3396,0 ⁸	-			3348,0 ⁷	-	
3535,0 ⁶	3537,0				3401,0 ¹¹	3406,0	EG		3336,0 ⁷	-	
3540,0 ^{10,11*}	3539,0			Ga	3310,0 ⁷	3310,0	NOoAl, DE, EG, ET	Sc	3356,0 ⁷	3356,5	NOoAl, DE, EG, ET
3551,0 ⁶	3552,5				3346,0 ⁷	-			3321,0 ⁷	-	
					3334,5 ⁷	-		In	3354,0 ⁷	3356,5	NOoAl, DE, EG, ET

Petrogenetische Ableitungen

Der Chemismus steuert die Bildung der Substitutionsmechanismen. So rekonstruierten zahlreiche Autoren durch Variation von αSiO_2 in der Lösung (unter verschiedenen chemischen Bedingungen) verschiedene Wasserstoff-Einbaumechanismen (s. z. B. BAI & KOHLSTEDT 1993; MATVEEV et al. 2001; WITHERS et al. 2008). Dabei wurde entdeckt, dass bei hoher αSiO_2 mehr M- als T-Vakanzen protoniert werden, da die Konzentration von M-Vakanzen mit Erhöhung von αSiO_2 ansteigt, während sich umgekehrt T-Vakanzen bei Verringerung von αSiO_2 vermehren. Es wird angenommen, dass die Defekte [Si] und [Mg]/[triv] negativ korrelieren, d. h. [Mg]/[triv]-Defekte werden auf Kosten von [Si] gebildet und umgekehrt (MATVEEV et al. 2001; LE LOSQ et al. 2019). Darüber hinaus entdeckten JOLLANDS et al. (2016), dass αSiO_2 (sowie $f\text{O}_2$ (Sauerstoff fugazität)) keine Wirkung auf die H^+ -Diffusionsrate zeigt. Daraus folgt, dass die Diffusionsrate unabhängig von der Leerstellenkonzentration verläuft und beweist, dass H^+ durch Kombination aus interstitieller und intrinsischer Bewegung diffundiert.

Für petrogenetische Schlussfolgerungen unterteilten MATVEEV & STACHEL (2007) das OH-Spektrum von Olivin in Bezug auf die Wasserstoffeinbau-kontrollierenden Faktoren αSiO_2 und Druck: Diese Einteilung gründet auf den Ergebnissen von MATVEEV et al. (2001), die αSiO_2 bei ihren Hydratisierungsversuchen variierten. Hierfür versetzten die Autoren unter Wasserzugabe natürlichen Olivin (Fo_{90-91}) sowie natürlichen pulverförmigen Enstatit (En_{90-91}) unter im Oberen Mantel herrschende Druck-/Temperaturbedingungen (2 GPa / 1.300 °C) (Gleichgewichtsgleichung: $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$). In einem nächsten Experiment versetzten sie einen weiteren natürlichen Olivin (Fo_{90-91}) mit synthetischem pulverförmigem Magnesiowüstit in Lösung (Gleichgewichtsgleichung: $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 = 2\text{MgO} + \text{SiO}_2$). Die IR-spektroskopischen Untersuchungen der beiden synthetischen Kristalle ergaben zwei unterschiedliche OH-Spektren: Als sich Olivin mit Magnesiowüstit im Gleichgewicht befand, bildeten sich protonierte T-Vakanzen mit OH-Banden zwischen 3.430 – 3.640 cm^{-1} (bei schwacher αSiO_2) und mit Enstatit protonierte M-Vakanzen mit Banden zwischen 3.285 – 3.380 cm^{-1} (bei starker αSiO_2).

Dieselben Resultate erzielten KOVÁCS et al. (2010) und FERRISS er al. (2018) mit vergleichbaren Hydratisierungsversuchen (s. Abschnitt oben; *Substitutionsmechanismen*). Die Ergebnisse stehen im Widerspruch zu BAI & KOHLSTEDT (1993) (Hydratisierung von San Carlos-Olivin in hydrothermalen Lösung (0,3 GPa / ~ 1.000 °C) unter Zugabe von zum einen Orthopyroxen und zum anderen Magnesiowüstit), die den Bereich von 3.450 – 3.650 cm^{-1} M-Vakanzen und den Bereich von 3.200 – 3.450 cm^{-1} T-Vakanzen zuordneten. MATVEEV et al. (2001) sind der Ansicht, dass diese versäumt haben, den kontrollierenden Faktor αSiO_2 miteinzubeziehen. Dem stimmen LEMAIRE et al. (2004) zu, die ebenfalls verschiedene hydratisierte Forsteritsynthesen unter Obere Mantel-Bedingungen herstellten und dabei das Mg/Si-Verhältnis variierten. Auch sie fanden heraus, dass der hochenergetische OH-Bereich mit schwacher αSiO_2 (bzw. hoher αMgO) und der niedrigenergetische mit hoher αSiO_2 (bzw. kleiner αMgO) in Verbindung steht. Sie detektierten bei hoher αSiO_2 [Mg]-Banden bei 3.160, 3.220 und 3.600 cm^{-1} und [Si]-Banden zwischen 3.450 – 3.620 cm^{-1} . Allerdings wurde die 3.600 cm^{-1} -Bande später von MATVEEV & STACHEL (2007) als „spektrales Rauschen“ durch Wasser in der Messumgebung identifiziert. Auch

BERRY et al. (2005) versuchten bei ihren Synthesen die Bedingungen im Oberen Mantel zu rekonstruieren und detektierten Banden bei 3.567, 3.579 und 3.612 cm^{-1} bei schwacher αSiO_2 , die sie ebenfalls auf [Si]-Defekte zurückführten. In der Literatur werden die hochenergetischen [Si]-Banden als „Gruppe 1“ und niedrigenergetische [Mg]-Banden als „Gruppe 2“ bezeichnet (s. z. B. MATVEEV et al. 2001; MATVEEV & STACHEL 2007; LEMAIRE et al. 2004).

MATVEEV & STACHEL (2007) unterteilten die OH-Spektren von natürlichen Olivinen anhand unterschiedlicher Druckbedingungen während der Genese mittels Literaturvergleiche synthetischer Olivine, die unter verschiedenen Drücken hydratisiert wurden. Die hochenergetische [Si]-Gruppe reagiert sensitiv auf Druck, während [Mg] und [triv] druckunabhängig sind. So wird [Si] in drei Abschnitte A, B und C untergliedert: Gruppe A entspricht hohen Druckbedingungen von > 2 GPa und wurde von KOHLSTEDT et al. (1996) (Druckversuche bei 2,5 GPa), MATVEEV et al. (2001) (Druckversuche bei 2 GPa) und MOSENFELDER et al. (2006) (Druckversuche bei 2 – 12 GPa) erforscht. Die von diesen Autoren erzeugten OH-Spektren der Kristallsynthesen kennzeichnen sich durch eine Vielzahl von Banden aus, von denen die häufigsten sowie intensitätsreichsten in Tabelle 38 vermerkt sind. Auffällig ist, dass diese Gruppe auch niedrigenergetische Banden enthält (3.328 und 3.370 cm^{-1}), die dennoch auf [Si] beruhen, da sie bei schwacher αSiO_2 entstanden. Für Gruppe C, die bei einem Druck von < 1 GPa entstand, sind Banden bei 3.524 und 3.597 cm^{-1} stellvertretend (BAI & KOHLSTEDT 1993 (Druckversuche bei 0,3 GPa) und ZHAO et al. 2004 (Druckversuche bei 0,3 GPa)). Zwischen 1 – 2 GPa bildete sich Gruppe B, die sich aus Gruppe A, kombiniert mit der 3.524 cm^{-1} -Bande der Gruppe C, zusammensetzt. In Tabelle 38 sind die druckabhängigen Gruppen sowie ihre typhaften Banden zusammengefasst. Abschließend betonen MATVEEV & STACHEL (2007), dass sich neben Schmelz-Chemismus, αSiO_2 und Druck zahlreiche andere (möglicherweise noch unentdeckte) kontrollierende Faktoren wie Temperaturänderungen oder Schmelzinfiltrationen auf die Bildung hydratisierter Defekte auswirken können und bei der Interpretation von OH-Spektren zu berücksichtigen sind.

Tabelle 38: Unterteilung von [Si] nach MATVEEV & STACHEL (2007) in Abhängigkeit vom Druck

Defektart	OH-Bereich (cm^{-1})	Gruppe	Druckbedingungen	Charakteristische Peaks (cm^{-1})
[Si]	3400 – 3630	A	> 2 GPa	3328, 3370, 3456, 3480, 3500, 3572, 3590, 3612, 3623, 3637
		B	1 – 2 GPa	Gruppe A + 3524
		C	< 1 GPa	3524, 3572, 3597

Bezug zu dieser Arbeit

Von den in dieser Arbeit untersuchten Vorkommen zeigen nur Olivine aus Norwegen (Sunnmøre), Deutschland (Eifel), Äthiopien und Madagaskar [triv]-Banden (gemäß Kovács et al. (2010) = Gruppe 2; s. Tabelle 34; Kap. 4.2.3.2 *Peak-Absorptionsverhalten je Schwingungsrichtung des E-Vektors der Polarisation*). Diese sind in Tabelle 37 jeweils den substituierten dreiwertigen Kationen zugeordnet. Jedoch verweist in vielen Fällen dieselbe Bande auf unterschiedliche Kationen. Grund hierfür ist, dass die [triv]-Banden in den Spektren von BERRY et al. (2007b) schwer zu separieren waren und die Zuordnung nicht immer eindeutig war. Hinzukommend führen die in natürlichen Olivinen in nächster Nähe substituierten Ionen zu einer punktuellen Deformation der

[triv]-Defektgeometrie, die eine (wenn auch geringe) Verschiebung der Banden verursachen. Da typischerweise in natürlichen Olivinen v. a. Al^{3+} , Fe^{3+} und Cr^{3+} in größeren Mengen substituiert sind, handelt es sich vorwiegend um Banden verursacht von diesen Spurenelementen (TOLLAN et al. 2018).

In Tabelle 34 (Kap. 4.2.3.2) ist außerdem zu erkennen, dass alle untersuchten Vorkommen Banden im [Si]-Bereich haben (gemäß KOVÁCS et al. (2010) = Gruppe 3). Ägypten (St. John) besitzt zusätzlich [Mg]-Banden (gemäß KOVÁCS et al. (2010) = Gruppe 1). Deutschland (Eifel) verfügt über [Mg]- und [triv]-Banden. Die beiden [Ti]-Banden bei $3.523/3524$ und 3.572 cm^{-1} erscheinen durchwegs in allen Proben, mit Ausnahme von China (Baishan) und USA (San Carlos), bei denen nur die 3.572 cm^{-1} -Bande detektiert wurde. Möglicherweise war die Intensität der zweiten [Ti]-Bande zu gering, sodass diese nicht über den Untergrund im Spektrum hinausragte (es handelt sich um „trockene“ Vorkommen). OH-Profile, die von intensitätsreichen [Ti]-Banden geprägt sind, zeigen die Vorkommen Südafrika, China (Zhangjiahou), Deutschland (Eifel), Äthiopien, Madagaskar, Myanmar (MMR1 – 2) und Vietnam. BERRY et al. (2007a; 2007b) sind der Ansicht, dass sich der [Ti]-Defekt auf Mantel-Olivine beschränkt, da die Autoren bei ihren Syntheseverfahren unter Obere Mantel-Bedingungen durchwegs [Ti]-Banden erzeugten. Allerdings zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit sowie die von MILLER et al. (1987), dass [Ti]-Banden in verschiedenen Genesetypen wie Krusten-/Mantel-Olivine, metasomatisch und kimberlitisch entstandene Olivine vorkommen können.

Absorptionen im [Si]- und [triv]-Bereich sind für natürliche Olivine typisch (s. z. B. LEMAIRE et al. 2004; BERRY et al. 2005; 2007b). Der [Mg]-Bereich erscheint meist in Kombination mit einer der anderen Bandengruppe (MATVEEV & STACHEL 2007). Dies zeigen auch die Ergebnisse dieser Arbeit. Mantel-Olivine besitzen eine große Variabilität der OH-Banden-Gruppen, z. B. zeigen Äthiopien- und Madagaskar-Olivin [triv]-Banden, Deutschland-Olivin [triv]-/[Mg]- Banden und die anderen Vorkommen ausschließlich [Si]-Banden. Bereits MILLER et al. (1987) verwiesen auf die hohe Komplexität der Spektren von Mantel-Olivinen. Als Ursache wird eine chemische Inhomogenität des Mantels angenommen. Ferner kann eine „Umlagerung“ von H^+ innerhalb der Olivin-Struktur durch chemisch-physikalische Transportprozesse vorkommen (LEMAIRE et al. 2004). Auch Olivine metasomatischen Ursprungs zeigen eine große Variation ihrer Spektren: Sie zeigen entweder nur [Si]-Banden (s. z. B. Pakistan, Myanmar, Norwegen (Lom)), [Si]- kombiniert mit [triv]-Banden (Norwegen (Sunnmøre)) oder auch [Si]- kombiniert mit [Mg]-Banden (Ägypten (St. John)). Demnach kann der Genesetyp nicht anhand der Banden-Gruppen bestimmt werden. Die große Variabilität metasomatischer Olivine gründet auf der Vielzahl verschiedener fluider Substanzen, die im Bereich hydrothormaler Druck-/Temperaturbedingungen wirken.

Die Analyse des Proben-Chemismus erlaubt Aussagen über den Chemismus der Schmelze, da dieser die Bildung der Substitutionsmechanismen steuert (BAI & KOHLSTEDT 1993). Hydratisierungsversuche ergaben, dass bei hoher αSiO_2 vermehrt hydratisierte M-Vakanzen und umgekehrt mehr hydratisierte T-Vakanzen entstehen. Da alle untersuchten Vorkommen [Si]-Banden aufweisen, kann daher eine geringe αSiO_2 in der Schmelze angenommen werden. Lediglich fünf Vorkommen zeigen [triv]- und/oder [Mg]-Banden (s. oben) und verweisen auf erhöhte αSiO_2 . Von diesen absorbiert Ägypten-Olivin in erster Linie im [Mg]-Bereich, Eifel-Olivin absorbiert weniger im

[Mg]- als im [Si]-Bereich und Proben aus Norwegen (Sunnmøre), Äthiopien und Madagaskar zeigen geringere Absorptionen im [triv]- als im [Si]-Bereich. Demnach wurden Ägypten-Olivine bei stärkerer αSiO_2 gebildet und die anderen Olivine bei schwächerer αSiO_2 . Bei den eben genannten Proben handelt es sich um Mantel-Olivine und metasomatische Olivine. So erlaubt eine Einteilung in verschiedene αSiO_2 -Bedingungen keine Aussagen über den Genesetyp. Vielmehr spiegelt αSiO_2 den spezifischen Umgebungschemismus wider. MATVEEV & STACHEL (2007) unterteilten den [Si]-Bereich natürlicher Olivine in Bezug auf verschiedene Druckbedingungen (s. Tabelle 38): Hydratisierungsversuche unter höherem Druck (> 1 GPa) verursachten Banden, die auch in allen Spektren dieser Arbeit erscheinen (Gruppe A und B). Dies verweist auf Bildungsbedingungen bei Drücken von 1 GPa bis > 2 GPa, die im Oberen Mantel vorliegen und auch für metasomatische Olivine zutreffen.

Fazit

LEMAIRE et al. (2014) verweisen darauf, dass nicht ohne Weiteres der [Mg]/[triv]-Bereich auf hohe αSiO_2 (bzw. der [Si]-Bereich nicht auf geringe αSiO_2) bezogen werden kann, da αSiO_2 nicht Hauptverursacher ist. Eine Reihe weiterer kontrollierender Faktoren beeinflussen den H^+ -Einbau, die nur teilweise aufgedeckt sind (s. z. B. MATVEEV et al. 2001; LEMAIRES et al. 2004; WITHERS et al. 2008; GAETANI et al. 2014). Eine exakte Identifikation und Bewertung dieser ist jedoch Voraussetzung, um die mittels Synthesen reproduzierten Einbaumechanismen auf natürliche Olivine übertragen zu können und um Informationen über geologische und geochemische Bildungsbedingungen zu erhalten (z. B. Chemismus, Druck und Temperatur) (MATVEEV et al. 2001; LEMAIRES et al. 2004; BERRY et al. 2005). Somit ist eine komplette peakspezifische Defektzuordnung eines Olivin-Spektrums bisher nicht möglich (BLANCHARD et al. 2017; FERRISS et al. 2018).

Obwohl bekannt ist, dass viele verschiedene Substitutionsmechanismen in Olivin existieren, hat sich bisher keine Studie mit der Frage nach der Verteilung der Punktdefekte befasst. Möglicherweise bilden sich während des Kristallwachstums bestimmte Defektarten zuerst aus oder wachsen bevorzugt in eine Hauptkristallrichtung. Die Einzigen, die Olivine auf eine anisotrope Defektverteilung untersuchten, waren WANG et al. (2020). Diese führten Messungen mit unpolarisiertem Licht an acht natürlichen, unorientierten Forsterit-Proben (Ji'an, Jilin-Provinz, China) durch und vergleichen die OH-Spektren, gemessen am Kristallrand und -zentrum. Sie beschreiben eine homogene Verteilung der OH-Defekte, d. h. die Gesamtabsorptionen sind am Rand und Zentrum gleich groß. Damit bewiesen sie eine gleichmäßige Verteilung der OH-Gehalte in den Kristallen. Ihre Ergebnisse beziehen sich jedoch nur auf die Verteilung von [Si]-Defekten, da ihre Proben ausschließlich im [Si]-Bereich absorbierten. So empfiehlt sich in einer weiterführenden Arbeit die schrittweise Aufnahme von OH-Spektren vom Kristallzentrum bis zum -rand (je Polarisationsrichtung) anhand eines orientierten, natürlichen Olivins, der Intensitäten in allen vier OH-Absorptionsbereichen aufweist. In Hinblick auf die Ergebnisse dieser Arbeit sind alle spektroskopischen Messungen reliabel, d. h. miteinander vergleichbar, da im Zuge der Präparationen jeder Proben-Würfel aus dem Kristallzentrum gefertigt wurde.

4.2.5 Peakzuordnung zur OH⁻-Orientierung im Olivin-Gitter

4.2.5.1 Methode 1: Ermittlung der OH⁻-Orientierung durch Abgleich der Peakposition mit den Abständen der Gitter-Sauerstoffe der SiO₄-Tetraeder und MgO₆-Oktaeder

Die Orientierung der OH-Dipole im Gitter wird anhand der polarisationsabhängigen Bandenintensitäten, erkennbar in den drei polarisiert aufgezeichneten Spektren, ermittelt. Die OH-Bindung liegt parallel zu einer kristallografischen Achse, wenn die Schwingungsrichtung des E-Vektors ebenfalls parallel dazu liegt und die Absorbanz (Peakintensität) am höchsten ist. Liegt diese senkrecht, findet keine Absorbanz statt. Die Intensität der Absorbanz wird durch den Winkel zwischen der Dipolmomentänderung infolge der Schwingung und der Polarisationsrichtung bestimmt, d. h. verschiebt sich der Winkel von 0° bis 90°, sinkt die Absorbanz vom Maximum kontinuierlich bis Null (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; LIBOWITZKY & BERAN 1995). Es ist bekannt, dass H⁺ in Olivin viele verschiedene Positionen einnehmen kann, z. B. entlang der Kanten, die von den Gitter-Sauerstoffen der unbesetzten Tetraeder und Oktaeder aufgespannt werden, oder innerhalb der Zentren der M- oder T-Vakanzen, jeweils gebunden an ein O-Atom (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; LEMAIRE et al. 2004).

Im einführenden Kapitel 2.4 *IR-spektroskopische Untersuchung von strukturell gebundenem OH im realen Olivin-Kristall* sind in Abbildung 2.4 exemplarisch vier mögliche H⁺-Positionen in einer Tetraeder- und Oktaeder-Vakanz (M2) gemäß GOSE et al. (2010) dargestellt: Abbildung 2.4a zeigt eine H⁺-Position zwischen dem Donator-Sauerstoff O1 und dem Zentrum der T-Vakanz, in der im Normalfall Si⁴⁺ sitzt. Diese Orientierung wird der Einfachheit halber mit der Kurzschreibweise: **O1 – Si** beschrieben. Die durch diese OH-Ausrichtung verursachte Schwingungsform des Dipols bildet eine Bande im MIR-Spektrum bei 3.613 cm⁻¹. In Abbildung 2.4b zeigt eine OH-Gruppe, mit O2 als Donator, in das Zentrum einer M2-Vakanz (**O2 – M2**). Durch diese Dipolschwingung bildet sich eine Bande bei 3.597 cm⁻¹. Auch kann O1 partiell durch OH ersetzt werden, wobei der OH-Dipol ebenfalls ins M2-Zentrum zeigt (**O1 – M2**) und eine Bande bei 3.580 cm⁻¹ erzeugt. Weitere H⁺-Position ist zwischen **O3 – M1**, die zu einer Bande bei 3.566 cm⁻¹ führt. GOSE et al. (2010) ordneten die Banden (bei der Untersuchung von Pakistan-Olivin, Kaghan Valley) wie andere Autoren zuvor (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; FREUND & OBERHEUSER 1986; LIBOWITZKY & BERAN 1995; LEMAIRE et al. 2004; KOCH-MÜLLER et al. 2006; SMYTH et al. 2006) anhand ihres polarisationsabhängigen Verhaltens, entnommen aus polarisiert aufgenommenen Spektren, plausiblen H⁺-Positionen im Gitter zu, d. h. anhand der unterschiedlichen Amplituden je Polarisationsrichtung. Hierfür suchten sie in der theoretischen (idealen) Olivin-Struktur nach möglichen OH-Dipol-Positionen, bei denen die Bindungsachse parallel zur Hauptabsorptionsrichtung liegt. Dabei gilt: Je stärker die Intensität einer Bande, desto geringer die Abweichung der Dipolbindungsachse von der kristallografischen Achse. GOSE et al. (2010) ermittelten für die 3.613 cm⁻¹-Bande eine richtungsabhängige Intensitätsabnahme von E||a > E||b > E||c. Damit liegt die Dipolbindungsachse vorrangig parallel [100], weshalb eine H⁺-Position zwischen **O1 – Si** plausibel ist. Die Banden bei 3.566, 3.580 und 3.597 cm⁻¹ zeigen ein Absorptionsverhalten von E||b > E||a > E||c, wonach die

Dipole parallel [010] ausgerichtet sind. Aus diesem Grund wurde die 3.580 cm⁻¹-Bande einer **O1 – M2**-, die 3.597 cm⁻¹-Bande einer **O2 – M2**- und die 3.566 cm⁻¹-Bande einer **O3 – M1**-Ausrichtung zugewiesen.

Bei der Zuordnung waren GOSE et al. (2010) der gleichen Ansicht wie andere Autoren zuvor, dass der Energiewert einer Bande (= Bandenposition), der die Stärke des Dipolmoments widerspiegelt und v. a. von der Bindungslänge (ferner vom Winkel) und damit von der OH-Bindungsstärke abhängt, mit der Defektgeometrie (Abstände und Winkel der unterschiedlichen O – H ••• O-Konfigurationen) in Einklang gebracht werden muss (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; GOSE et al. 2010; LEMAIRE et al. 2004). Dies geht auf LIBOWITZKY (1999) zurück, der (bei der Untersuchung stöchiometrisch wasserhaltiger Minerale wie z. B. Topas, Hydrogrossular, Brucit, Kaolinit) eine Korrelation zwischen den Abständen zwischen Donator- und Akzeptorsauerstoff (O – H ••• O) und der durch die OH-Streckschwingungen verursachten Banden, also den Bandenpositionen, beobachtete: Nach dieser nimmt mit steigendem Abstand der beiden O-Atome die Wellenzahl der zugehörigen Bande zu (die Wasserstoffbrückenbindungen sind in Olivin unbedeutend, da diese (wenn vorhanden) schwach sind und die OH-Dipole nicht-assoziiert vorliegen (BELL et al. 2003)).

Um die OH-Banden den zugehörigen H⁺-Positionen zuzuweisen, müssen jedoch alle Defektgeometrien im Gitter identifiziert sein. Diese sind allerdings bis heute weitestgehend unbekannt, also Abstände und Winkel der einzelnen O – H ••• O-Konfigurationen. Grund hierfür ist, dass die Substitution verschiedener Ionen in variierenden Mengen eine unterschiedliche Deformation der einzelnen Oktaeder und Tetraeder verursacht. Auch können die Defektgeometrien durch Ausbildung multipler Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst werden (THOMAS et al. 2009). Weiterhin sind Wechselwirkungen mit benachbarten Kationen (LIBOWITZKY & BERAN 2006) sowie mit naheliegenden OH-Schwingungen möglich. Wird ein Oktaeder/Tetraeder protoniert, kann die positive Teilladung von H⁺ möglicherweise zu Wechselwirkungen mit anderen Gitter-Sauerstoffen führen (BALAN et al. 2011). Problem dabei ist, dass die Anzahl und die Anordnung von OH-Gruppen in Olivin variieren (LEMAIRE et al. 2004; MOSENFELDER et al. 2006a). Auch führt die Ausbildung einer Vakanz zu einer punktuellen Expansion der Kristallstruktur aufgrund des fehlenden Ions und damit zur Veränderung der O – O-Abstände (BALAN et al. 2011). Bei der Zuweisung zur H⁺-Position gilt auch zu bedenken, dass sowohl die Kanten der Tetraeder und Oktaeder als auch die OH-Bindungen, reichend in das Zentrum eines Tetraeders oder Oktaeders, nur in seltenen Fällen exakt parallel zu einer kristallografischen Achse sind, sondern um einen Winkel verschoben vorliegen. Denn mit dem Grad der Abweichung der OH-Bindung von der kristallografischen Achse, vergrößert sich die Auswirkung auf die Bandenintensität (= wird kleiner) (LIU et al. 2019). Reicht zudem der OH-Dipol vom Sauerstoff-Donator in das Zentrum einer M- oder T-Vakanz, ist die Kenntnis über die Kantenlängen der Polyeder unerheblich. Weitere Nachteile sind, dass sich für diese Art der Zuordnung nur Banden mit ausgeprägter Anisotropie eignen, da bei schwach ausgeprägtem polarisationsabhängigem Verhalten die Unsicherheit steigt (LEMAIRE et al. 2004).

Die eben aufgeführten Nachteile geben wieder, wie unsicher diese Art der Zuordnung ist (s. z. B. THOMAS et al. 2009). Ungeachtet dessen versuchten eine Vielzahl von Autoren die H⁺-Positionen anhand der

Bandenpositionen, dem polarisationsabhängigen Verhalten der Bandenintensitäten sowie der O – O-Abstände der Tetraeder/Oktaeder zu ermitteln. Dabei gingen sie davon aus, dass große O – O-Abstände direkt mit langen O – H-Bindungen und damit hohen Energien einhergehen (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; FREUND & OBERHEUSER 1986; LIBOWITZKY & BERAN 1995; LEMAIRE et al. 2004; KOCH-MÜLLER et al. 2006; SMYTH et al. 2006; GOSE et al. 2010). Die O – O-Abstände der Polyeder in einem theoretischen (idealen) Olivin-Gitter sind mithilfe analytischer Methoden schon seit Langem dokumentiert (s. z. B. BIRLE et al. 1968). In Abbildung 4.92 sind die atomaren Abstände eines nicht-hydratisierten, Si-besetzten Tetraeders sowie der beiden Oktaeder M1 und M2 (besetzt mit Mg) eines theoretischen (idealen) Olivin-Kristalles mit Fo_{90} abgebildet und in Tabelle 39 inklusive der Daten von Fayalit zusammengefasst. Eingangs wurde in Kap. 2.3 *Olivin-Eigenschaften* dargelegt, dass M1 und M2 in unterschiedlichen Ebenen liegen, wobei M1 das Symmetriezentrum darstellt (Punktsymmetrie an einem Inversionszentrum: $\bar{1}$) und M2 sich in nicht-zentrischer Lage in der Spiegelebene (Punktsymmetrie: m) befindet (in der auch Si sitzt). Aus diesem Grund sind die Abstände der O-Atome von M1 der gegenüberliegenden Kanten gleich. Die Sauerstoff-Atome O1, O2 und O3 haben unterschiedliche Gitterpositionen, d. h. sie befinden sich in unterschiedlichen Ebenen. O1 und O2 liegen, ebenso wie M2 und Si, in einer Spiegelebene (O3 befindet sich auf einer allgemeinen Position). Jeder Tetraeder wird durch ein O1, ein O2 und zwei O3 aufgespannt und jedes O-Atom ist durch drei Mg-Atome und einem Si-Atom koordiniert (BERAN & PUTNIS 1983).

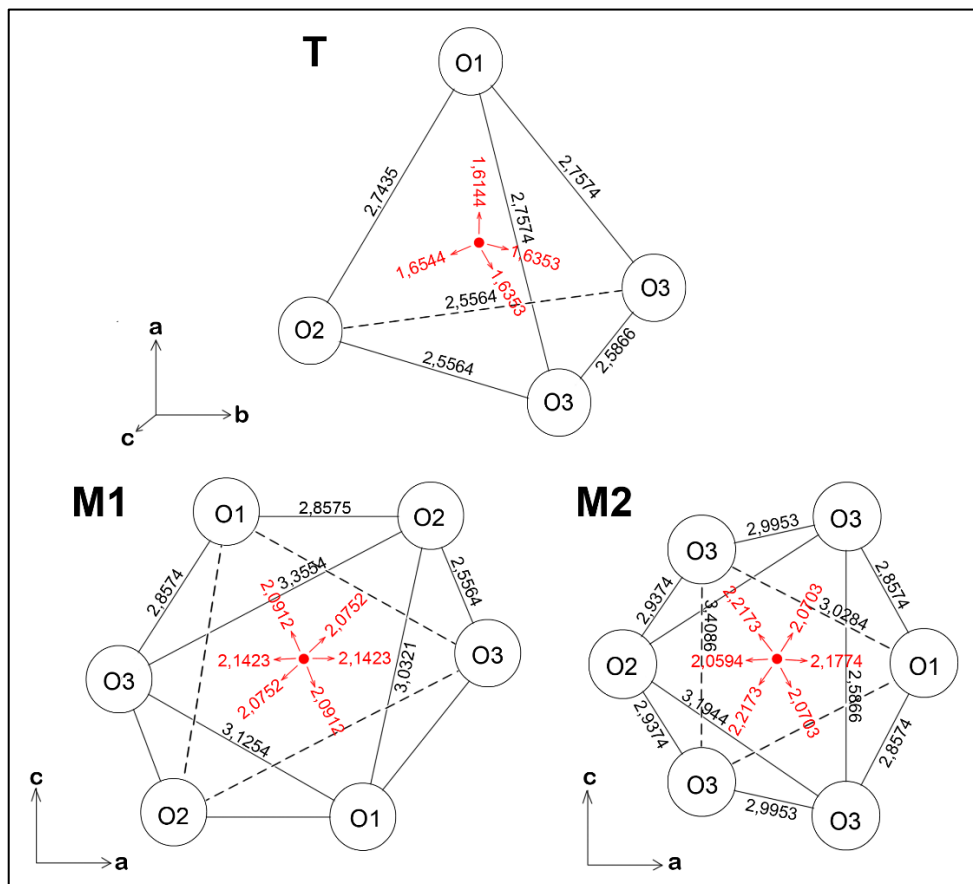


Abbildung 4.92: Atomare Abstände (in Å) der nicht-hydratisierten, ionenbesetzten Tetraeder und Oktaeder M1/M2 in natürlichem Olivin mit der Zusammensetzung $\text{Fo}_{90}\text{Fa}_{10}$. Die rot gekennzeichneten Daten beziehen sich auf die Abstände zwischen Zentrum und den spezifischen O-Atomen (Daten von BIRLE et al. 1968).

Tabelle 39: Atomare Abstände (in Å) der nicht-hydratisierten, ionenbesetzten Tetraeder und Oktaeder M1/M2 in natürlichem Olivin (Fo₉₀Fa₁₀) sowie Fayalit (Fa₉₂Fo₄Te₄). *Kante zwischen zwei Oktaedern; +Kante zwischen Oktaeder und Tetraeder; (2) = existiert zweimal im Polyeder (Daten von BIRLE et al. 1968)

SiO₄-Tetraeder	Forsterit	Fayalit	M1-Oktaeder	Forsterit	Fayalit	M2-Oktaeder	Forsterit	Fayalit
Si – O1	1,6144	1,6192	M1 – O1 (2)	2,0912	2,1252	M2 – O1	2,1774	2,232
Si – O2	1,6544	1,6572	M1 – O2 (2)	2,0752	2,1232	M2 – O2	2,0594	2,1102
Si – O3 (2)	1,6353	1,6372	M1 – O3 (2)	2,1423	2,2282	M2 – O3 (2)	2,2173	2,2912
O1 – O2	2,7435	2,7233	O1 – O2 (2)*	2,8575	2,9063	M2 – O3 (2)	2,0703	2,0722
O1 – O3 (2)	2,7574	2,7593	O1 – O2 (2)	3,0321	3,0981	O1 – O3 (2)*	2,8574	2,9063
O2 – O3 (2)	2,5564	2,5753	O1 – O3 (2)*	2,8574	2,9283	O1 – O3 (2)	3,0284	3,0843
O3 – O3	2,5866	2,6054	O1 – O3 (2)	3,1254	3,2223	O2 – O3 (2)	3,1944	3,3033
			O2 – O3 (2) ⁺	2,5564	2,5754	O2 – O3 (2)	2,9374	2,9563
			O2 – O3 (2)	3,3554	3,5084	O3 – O3 ⁺	2,5866	2,6054
						O3 – O3	3,4086	3,4943
						O3 – O3 (2)	2,9953	3,0242

Fazit

Die Gestaltung von Abbildung 4.92 fand in Anlehnung an LIU et al. (2019) statt. Diese ermittelten anhand der Wellenzahl einer OH-Bande im Spektrum eines synthetischen Forsterits den theoretischen Abstand zwischen Donator- und Akzeptorsauerstoff (gemäß LIBOWITZKY 1999). Danach glichen sie diese mit dem richtungsabhängigen Absorptionsverhalten der Bande (ermittelt anhand polarisierter Spektren) und den O – O-Abständen der Tetraeder und Oktaeder im Gitter ab. Zum Beispiel ermittelten sie für die 3.612 cm⁻¹-Bande einen theoretischen O – O-Abstand von 3,05 Å. Bei Betrachtung der Kantenlängen des M2-Oktaeders sowie unter Berücksichtigung, dass die maximale Absorption bei einem E-Vektor des polarisierten Lichts parallel [100] stattfindet, nehmen die Autoren eine H⁺-Position entlang **O3 – O3 von M2** an, da diese einen ähnlichen Abstand von 2,99 Å (BIRLE et al. 1968) aufweist (vgl. Abbildung 4.92). Die 3.578 cm⁻¹-Bande erscheint bei geringerer Energie, aufgrund dessen sowie wegen der Hauptabsorptionsrichtung parallel [100], wird diese Bande einer OH-Ausrichtung entlang **O1 – O2 von M1** (Abstand: 2,86 Å (BIRLE et al. 1968)) zugeschrieben. Für die 3.566 cm⁻¹-Bande berechneten LIU et al. (2019) einen theoretischen O-Abstand von 3,06 Å. Die Hauptabsorption findet bei Messung mit E||c statt, daher nehmen sie eine Protonierung entlang **O1 – O2 von M1** (Abstand: 3,03 Å (BIRLE et al. 1968)) an. Allerdings sind sie der Meinung, dass auch eine H⁺-Position entlang **O3 – O3 von T** (Abstand: 2,59 Å (BIRLE et al. 1968)) möglich wäre.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass LIU et al. (2019) die energiereichere 3.578 cm⁻¹-Bande einer kürzeren Kantenlänge als die 3.566 cm⁻¹-Bande zuordneten, obwohl Banden bei hohen Wellenzahlen größeren O – O-Abständen entsprechen (gemäß LIBOWITZKY 1999). Ebenso wiesen GOSE et al. (2010) die energiereiche Bande bei 3.597 cm⁻¹ einem kurzen Abstand zwischen **O2 – M2** (2,06 Å (BIRLE et al. 1968)) zu, während die energieärmeren Banden bei 3.566 und 3.580 cm⁻¹ langen Abständen zugeordnet wurden, mit zum einen **O3 – M1** (2,14 Å (BIRLE et al. 1968)) und zum anderen **O1 – M2** (2,18 Å (BIRLE et al. 1968)) (alle drei Banden zeigten eine Intensitätsabnahme von E||b > E||a > E||c). Die Resultate und Schlussfolgerungen von LIU et al. (2019) und GOSE et al. (2010) wurden exemplarisch aufgeführt, um darzulegen wie kontrovers diese Thematik ist. In

beiden Studien wurden dieselben zwei Banden detektiert: 3.566 und 3.578 cm^{-1} (aufgrund geringer Unterschiede beim Peak-Fitten wurde letzterer Peak von GOSE et al. (2010) bei 3.580 cm^{-1} detektiert, der in dieser Arbeit bei 3.579,4 cm^{-1} liegt). Die erste Bande wurde von LIU et al. (2019) einer H^+ -Position entlang **O1 – O2 von M1** (parallel [001]) und von GOSE et al. (2010) einer **O3 – M1**-Ausrichtung (parallel [010]) zugewiesen. Grund hierfür ist, dass die Hauptabsorption dieser Bande bei LIU et al. (2019) im E||c- und bei GOSE et al. (2010) im E||b-Spektrum auftrat und sie deshalb verschiedene H^+ -Positionen annahmen. Auch die zweite Bande wurde von GOSE et al. (2010) einer anderen Ausrichtung (**O1 – M2**; parallel [010]) zugeordnet als von LIU et al. (2019) (**O1 – O2 von M1**; parallel [100]), denn erstere erfassten die maximale Intensität dieser Bande bei Messung mit E||b und zweitere bei E||a. In Tabelle 40 ist eine Gegenüberstellung exemplarischer OH-Banden einzusehen, die in der Literatur unterschiedlichen Dipolausrichtungen zugewiesen wurden, da die Autoren verschiedene Hauptabsorptionen erfassten.

Dieses abweichende polarisationsabhängige Verhalten der Banden von Olivinen unterschiedlicher Herkunft wurde bereits anhand der Spektren dieser Arbeit beobachtet sowie durch einen Literaturvergleich bestätigt (s. Kap. 4.2.3.2 *Peak-Absorptionsverhalten je Schwingungsrichtung des E-Vektors der Polarisation*). Der Vergleich der Ergebnisse von LIU et al. (2019) und GOSE et al. (2010) lässt denselben Schluss zu. Jedoch ergaben die Analysen dieser Arbeit, dass das anisotrope Verhalten der Banden innerhalb eines Vorkommens gleich ist und folglich eine Bande innerhalb eines Vorkommens auf derselben Defektstruktur gründet.

Tabelle 40: Zuordnung exemplarischer OH-Banden zu möglichen OH-Dipolorientierungen anhand Literaturangaben. Die Dipolausrichtungen liegen parallel zu den in Klammern aufgeführten Hauptabsorptionsrichtungen (HWB = Halbwertsbreite). ¹LIBOWITZKY & BERAN (1995) (natürl. Forsterit); ²LEMAIRE et al. (2004) (hyd., synth. Forsterit); ³SMYTH et al. (2006) (hyd., synth. Olivin); ⁴GOSE et al. (2010) (Pakistan-Olivin); ⁵LIU et al. (2019) (hyd., synth. Forsterit)

Peakposition (cm^{-1})	HWB (cm^{-1})	Von verschiedenen Autoren ermittelte OH-Dipol-Orientierungen			
3566,0	11,0	O3 – O3 von T (E c) ²	O1 – O2 von M1 (E c) ³	O3 – M1 (E b) ⁴	O1 – O2 von M1 (E c) ⁵
3579,4	9,8	O2 – O1 von T (E a) ²	O1 – M2 (E b) ⁴	O1 – O2 von M2 (E a) ⁵	
3596,5/3597/3598	5,2	O1 – Si (E a) ¹	O2 – M2 (E b) ⁴		
3612,6	6,4	O1 – Si (E a) ²	O1 – O2 von M1 oder O3 – O3 von M2 (E a) ³	O1 – Si (E a) ⁴	O3 – O3 von M2 (E a) ⁵

4.2.5.2 Methode 2: Ermittlung der OH⁻-Orientierung mithilfe Atomarer Computersimulationstechniken

Bei *Atomaren Simulations- und Kalkulationstechniken* werden hydratisierte Defektmodelle unter Ladungsausgleich vom Computer simuliert. Verschiedene Ionen können in das theoretische Gitter substituiert werden, die zu punktuellen Strukturänderungen führen. Basis ist die reziproke Superzelle von nicht-hydratisiertem Forsterit. Mittels hochkomplexer quantenmechanischer Berechnungen basierend auf der sogenannten *Dichtefunktionaltheorie (DFT)*, werden die Atomanordnungen und relativen Bildungsenergien der unterschiedlichen Defektstrukturen berechnet, um anschließend die relativen Stabilitäten bewerten zu können. Es gilt: Je höher die aufzuwendende Bildungsenergie, desto weniger wahrscheinlich ist die Besetzung dieses Defekts). Um die theoretischen Bandenpositionen zu erhalten, werden vom Computer theoretische polarisierte

OH-Spektren der verschiedenen Defektstrukturen generiert. So können die spektroskopischen Eigenschaften mit den theoretischen Gitterstrukturen und Bildungsenergien (Bindungslängen und -energien) der simulierten Defektstrukturen abglichen werden (WALKER et al. 2007; BERRY et al. 2007b; BALAN et al. 2011; BLANCHARD et al. 2017).

Mithilfe dieser Computersimulationstechnik simulierten BALAN et al. (2011) den Punktdefekt [Ti] (*Kröger-Vink (1956)*): $\{(Ti^{4+})_{Mg}^{••} - (2H)_{Si}^{\prime\prime}\}^{\times}$ (s. Abbildung 4.93a). Die für [Ti] typischen OH-Banden bei 3.525 und 3.572 cm^{-1} wurden sowohl durch IR-spektroskopische Analysen von synthetischen, hydratisierten, Ti-dotierten Forsteriten (BERRY et al. 2005; 2007b; WALKER et al. 2007; KOVÁCS et al. 2010; FAUL et al. 2016) als auch mittels Computersimulation von BALAN et al. (2011) erzeugt. Die stabilste wasserhaltige Konfiguration ist die Ti^{4+} -Dotierung im kleineren M1-Oktaeder, wobei O3 und O1 des benachbarten Tetraeders partiell durch OH ersetzt werden. Die Hauptabsorptionsrichtung befindet sich parallel [100], weshalb Protonierungen der Form **O1 – H ••• O3** und **O3 – H ••• O1** stattfinden. Aufgrund der Ti^{4+} -Substitution, sowie durch das Fehlen von Si^{4+} im benachbarten Tetraeder, ist das Ti-Oktaeder derart verzerrt, dass dessen Ti – O2- und Ti – O3-Abstände (O2 und O3 werden mit dem protonierten Tetraeder geteilt) von durchschnittlich 2,17 Å auf 1,8 Å sinken. In natürlichem Olivin sind jedoch auch weitere Konfigurationen möglich (Ti^{4+} kann z. B. auch M2 besetzen).

Die für den [Mg]-Substitutionsmechanismus (s. Abbildung 4.93b) typischen Banden bei 3.160 und 3.220 cm^{-1} wurden mithilfe der Simulation auf die Protonierung eines M1-Oktaeders gemäß **O2 – H ••• O1** zurückgeführt, da dies die stabilste Konfiguration darstellt (BALAN et al. 2011). Nach LEMAIRE et al. (2004) wird jedoch die 3.220 cm^{-1} -Bande auf M2 bezogen, da diese (ebenso wie MOSENFELDER et al. 2006a) der Ansicht sind, dass aufgrund des Symmetriezentrums von M1 die gegenüberliegenden Kanten gleiche Symmetrieeigenschaften und damit identische Längen aufweisen, sodass nur eine einzelne Bande (= 3.160 cm^{-1}) durch die Streckschwingung erzeugt wird. Dabei ist es unerheblich, ob eine der beiden Kanten besetzt wird oder beide. Die Autoren nehmen eine **O3 – H ••• O3**-Konstellation von M2 an, denn ebenso wie BALAN et al. (2011), ermittelten auch sie eine Hauptabsorptionsrichtung parallel zur c-Achse. In Wahrheit ist jedoch, durch die Ausbildung einer M1-Vakanz, dessen Geometrie punktuell verändert (die Abstände sind länger) und damit auch dessen symmetrische Eigenschaften. BALAN et al. (2011) ermittelten einen Abstand zwischen O1 – O2 von 2,89 Å in einem unbesetzten M1, während in einem besetzten M1 der Abstand 2,86 Å (BIRLE et al. 1968) beträgt. Bei der Protonierung einer M1-Vakanz können folglich zwei unabhängig voneinander und parallel zur c-Achse schwingende OH-Dipole (denn für die elektrische Neutralität muss die M-Vakanz zweifach protoniert sein) vorliegen, die somit zwei Banden erzeugen (BALAN et al. 2011).

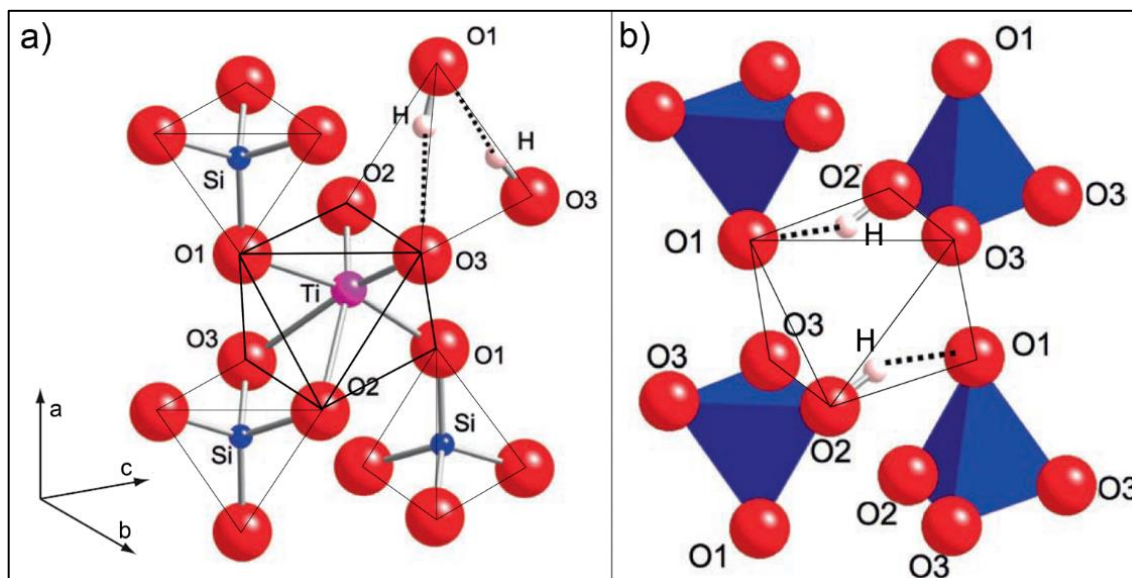


Abbildung 4.93: Grafische Darstellung vom a) [Ti]-Defekt (durch Ti^{4+} -Substitution in M1 werden zwei H^+ -Ionen in einem benachbarten Tetraeder parallel zur a-Achse substituiert) und b) [Mg]-Defekt (zwei H^+ -Ionen befinden sich entlang der gegenüberliegenden Kanten parallel zur c-Achse in M1) (das Koordinatensystem gilt für beide Abbildungen) (verändert nach: BALAN et al. 2011)

Der [Si]-Defekt beschreibt die vierfache Protonierung eines unbesetzten Tetraeders, das ansonsten vierfach negativ geladen wäre. BALAN et al. (2011) gelang mittels computergestützter Simulationen die Aufstellung von insgesamt vier Defektmodellen, die energetisch günstig sind und jeweils vier hochenergetische Banden über 3.480 cm^{-1} erzeugen (insgesamt 16 Banden). Ihre Modelle zeigen, dass die H^+ -Ionen entweder entlang der Tetraederkanten oder in Richtung des Defektzentrums liegen. Ebenso kann ein OH-Dipol in das Zentrum einer benachbarten M-Vakanz zeigen oder auch zwischen die Polyeder (s. Abbildung 4.94a). Es ist jedoch weithin bekannt, dass der [Si]-Bereich von natürlichem sowie synthetischem Olivin mehr als 16 OH-Banden umfassen kann, sodass weitere H^+ -Positionen innerhalb des Tetraeders existieren (BALAN et al. 2011).

Ergänzend zu den Ergebnissen von BALAN et al. (2011), analysierten BLANCHARD et al. (2017) [Si]- und [triv]-Defekte ebenfalls mittels Computersimulationen basierend auf der Dichtefunktionaltheorie. Die [triv]-Defekte erzeugten Banden zwischen $3.246 - 3.406\text{ cm}^{-1}$, zurückzuführen auf [Fe – triv], [Cr – triv] und [Al – triv]. Wie im vorigen Kapitel erwähnt, gehen die meisten Metallkationen bevorzugt in den größeren M2-Platz (BERRY et al. 2007b). Dies bestätigen die Kalkulationen von BLANCHARD et al. (2017), nach denen die Dotierung von Al^{3+} und Fe^{3+} in M2 energetisch günstiger ist. Der Defekt ist am stabilsten, wenn in einem benachbarten M1 der Gittersauerstoff O3 partiell durch OH ersetzt wird (s. Abbildung 4.94b). Des Weiteren simulierten sie einen [Si]-Defekt mit einer Fe^{2+} -Substitution in einem Oktaeder, kombiniert mit einer benachbarten vierfachen Protonierung eines Tetraeders (Kröger-Vink (1956): $\{(4\text{H})_{\text{Si}}^{\times} - (\text{Fe}^{2+})_{\text{Mg}}^{\times}\}$). Energetisch stabil ist v. a. die Besetzung von M1. Dieser Defekt erzeugt vier Banden bei $3.518, 3.530, 3.556$ und 3.573 cm^{-1} . Weniger wahrscheinlich ist die Fe^{2+} -Substitution in M2, wobei sich die Bandenpositionen durch die veränderte Defektgeometrie verschieben ($3.510, 3.519, 3.559$ und 3.574 cm^{-1}). Ein weiteres stabiles hydratisiertes Defektmodell ist $\{(\text{Fe}^{3+})_{\text{Mg}}^{\bullet} - (3\text{H})_{\text{Si}}^{\times}\}$.

Hier wird M mit einem Fe^{3+} -Ion dotiert (die stabilste Konfiguration ist die Besetzung von M1, das eine Kante mit einem Tetraeder teilt), während für den Ladungsausgleich drei H^+ -Ionen in einem benachbarten Tetraeder eingebaut werden. Daraus resultieren Banden bei 3.255 , 3.474 und 3.544 cm^{-1} . Dieser Defekt ähnelt dem von FERRISS et al. (2018) beschriebenen $[\text{Si} - 2\text{H}]$ -Defekt, wobei in diesem Fall nur ein Fe^{3+} -Ion in M substituiert wird.

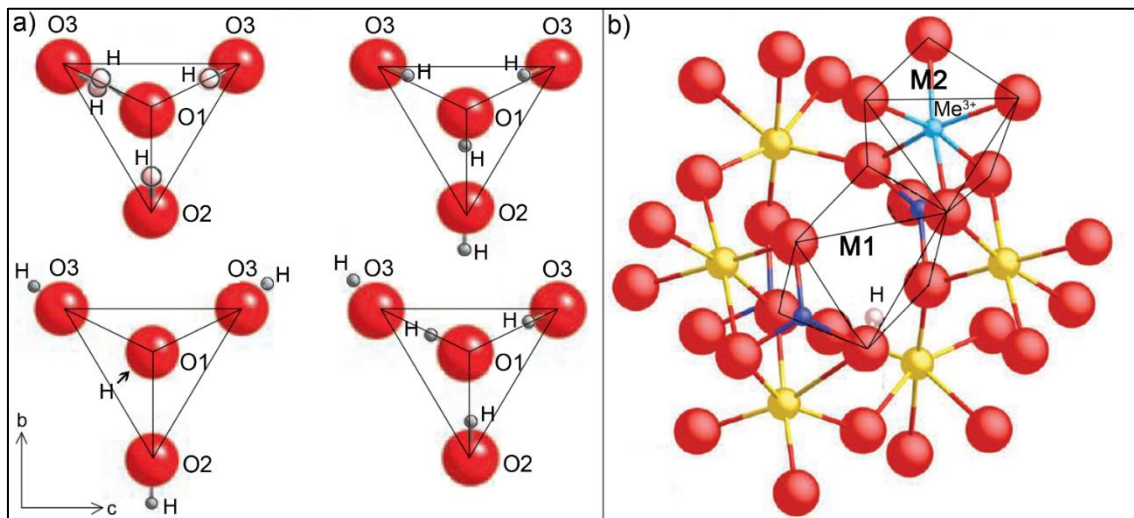


Abbildung 4.94: Grafische Darstellung von a) vier verschiedenen $[\text{Si}]$ -Defekten (die vierfache negative relative Ladung einer T-Vakanz wird durch den Einbau von vier H^+ kompensiert) (verändert nach: BALAN et al. 2011) und vom b) $[\text{triv}]$ -Defekt (M2 wird mit einem dreiwertigen Metallkation dotiert und für den Ladungsausgleich wird in einem benachbarten M1 ein H^+ eingebaut (Rot = O^{2-} -Ionen, Gelb = Mg^{2+} -Ionen, Blau = Si^{4+} -Ionen; Das Koordinatensystem gilt für beide Abbildungen) (verändert nach: BLANCHARD et al. 2017)

Fazit

Es ist vor allem den umfangreichen Arbeiten von BERRY et al. (2007b) und BALAN et al. (2011) zu verdanken, dass eine Vielzahl von $[\text{triv}]$ - (BERRY et al. 2007b) und $[\text{Si}]$ -Banden (BALAN et al. 2011) identifiziert und den H^+ -Einbauformen zugeordnet werden konnten. Die durch Computersimulationen sowie Hydratisierungsversuche erfassten verschiedenen Substitutionsmechanismen und ihre charakteristischen Banden befinden sich in Kap. 4.2.4 *Peakzuordnung zu den Substitutionsmechanismen* in Tabelle 36. In der folgenden Tabelle 37 sind die vielzähligen $[\text{Si}]$ - und $[\text{triv}]$ -Banden zusammengetragen und den in dieser Arbeit detektierten Banden gegenübergestellt. So ist es möglich eine Vielzahl der in dieser Arbeit detektierten OH-Peaks anhand der Tabellen sowie durch Angaben im Text den H^+ -Positionen im Gitter zuzuteilen.

Auch die soeben besprochene Art der Zuordnung führt Probleme mit sich: Die theoretischen Defektenergien beziehen sich auf ein ideales (theoretisches) Forsterit-Gitter, sodass natürliche Olivin-Mischkristalle von den Modellen abweichen. Zum Beispiel verfügen natürliche Olivine über mehr als die von BALAN et al. (2011) vier modellierten $[\text{Si}]$ -Defekte. Auch geben BALAN et al. (2011) an, dass es mit ihren Simulationen nicht möglich war, die $[\text{Si}]$ -geprägten OH-Spektren von Pakistan-Olivin, erstellt von GOSE et al. (2010) und KOVÁCS et al. (2008), zu reproduzieren. Als Erklärung verwiesen sie auf die Vielfalt spektroskopischer Eigenschaften natürlicher Olivine und empfehlen dazu eingehendere Studien. Vor allem Wechselwirkungen mit benachbarten Punktdefekten sind kaum abzuschätzen. Auch sind die Zusammenhänge zwischen möglichen Kopplungen naheliegender

OH-Schwingungen und Auswirkungen auf das polarisationsabhängige Verhalten der Banden nicht erforscht (BALAN et al. 2011).

So bestehen bis heute Uneinigkeiten über manche H⁺-Positionen und damit Zuordnung einiger OH-Peaks. Zum Beispiel wurden die Banden bei 3.566, 3.579,4 und 3.597 cm⁻¹, detektiert von GOSE et al. (2010) und LIU et al. (2019), auf die Protonierung von Oktaedern bezogen (s. Kap. 4.2.5.1 *Methode 1: Ermittlung der OH-Orientierung durch Abgleich der Peakposition mit den Abständen der Gitter-Sauerstoffe der SiO₄-Tetraeder und MgO₆-Oktaeder*). Diese befinden sich jedoch im mehrfach durch Hydratisierungsversuche erzeugten [Si]-Substitutionsbereich von 3.400 – 3.630 cm⁻¹, der auf der Protonierung von Tetraedern gründet (s. z. B. BERRY et al. (2005); WALKER et al. (2007); FERRISS et al. 2018; KOVÁCS et al. 2010; BALAN et al. 2011; BLANCHARD et al. 2017). Die substitutionsspezifischen OH-Bereiche [Si], [Mg], [triv] und [Ti], ermittelt durch verschiedene hydrothermale Synthesen mit anschließendem Abgleich mit IR-spektroskopischen Ergebnissen (s. Kap. 4.2.4 *Peakzuordnung zu den spezifischen Substitutionsmechanismen*), wurden mittels der Defektmodelle aus Atomaren Computersimulationstechniken rekonstruiert und bestätigen diese. Die Schlussfolgerungen von GOSE et al. (2010) und LIU et al. (2019) sind folglich anzuzweifeln.

Paradoxe Weise erscheinen OH-Banden, die durch Protonierung von Tetraedern entstehen, bei höheren Energien als OH-Banden, resultierend durch H⁺-Besetzungen von M1/M2 (s. z. B. MATVEEV et al. 2001; MATVEEV & STACHEL 2007; LEMAIRE et al. 2004; MOSENFELDER et al. 2006a; KOCH-MÜLLER et al. 2006; KOVÁCS et al. 2010). Denn gemäß LIBOWITZKY (1999) sollten mit steigendem Abstand der Donator- und Akzeptorsauerstoffe die Wellenzahlen der resultierenden OH-Banden zu- und nicht abnehmen, da die Tetraeder kleiner als die Oktaeder sind (vgl. Abbildung 4.92). Dieser Sachverhalt kann durch die quantenmechanische Betrachtungsweise der sogenannten *Bindungsvaleanztheorie* erläutert werden: Nach dieser muss die elektrische Ladung eines Anions durch die Bindungsvaleenzen der Kationen kompensiert werden (für nähere Informationen s. z. B. BROWN 2009). In Bezug auf Olivin finden diese Kompensationen innerhalb der Polyeder statt. Jedes O-Atom im Gitter ist mit einem Si- und drei Mg-Atomen verknüpft. Si kompensiert nach der Bindungsvaleanztheorie eine Valenzeinheit und Mg ¹/₃ Valenzeinheiten. Bei einer T- und M-Vakanz liegt folglich ein Bindungsvaleanzdefizit von -1 (T-Vakanz) bzw. -¹/₃ (M-Vakanz), auch *Restvaleanz* genannt, vor. BROWN (2009) fand heraus, dass eine Abnahme der Bindungsstärke (Bindungsvaleanz) mit Erhöhung der Bindungslänge korreliert. So ist es möglich, die Bindungslängen in Bindungsvaleenzen zu konvertieren. Demnach führt die Valenzkompensation der M-Vakanz, die bei Protonierung mit längeren OH-Bindungen einhergeht, zu einer kleineren Bindungsvaleanz und die Banden erscheinen bei geringeren Wellenzahlen. Infolgedessen sind die kürzeren OH-Bindungen von OH-Dipolen, eingebaut in T-Vakanzen, stärker, weshalb resultierende OH-Banden bei hohen Wellenzahlen erscheinen (BLANCHARD et al. 2017). Bei der Bandenzuordnung zur OH-Dipolorientierung führt dies jedoch nicht zu Problemen, da die Wellenzahlbereiche der verschiedenen Substitutionsmechanismen durch zahlreiche Studien hinreichend bestätigt sind.

4.3 OH-Gehalte und Dichten aller Proben

4.3.1 Mittels FTIR-Spektrometrie ermittelte OH-Gehalte

Einleitung: In der Literatur üblich, werden in der Mineralstruktur eingebaute OH-Gruppen vereinfacht als „Wasser“ bezeichnet und in Form von H₂O in wt ppm berechnet (s. z. B. BELL & ROSSMAN 1992; WALKER et al. 2007). In Kap. 3.6 *Berechnung der OH-Gehalte mittels FTIR-Spektrometrie* wurde auf die verschiedenen Problemstellungen bei der quantitativen Analyse mittels FTIR-Spektrometrie von Olivin eingegangen. Darin wurde erläutert, dass für Olivin unterschiedliche integrale Absorptionskoeffizienten ϵ_i existieren, da diese von den unterschiedlichen Defektgeometrien gesteuert werden (THOMAS et al. 2009; KOVÁCS et al. 2010). Entsprechend der von THOMAS et al. (2009), KOVÁCS et al. (2010) und WITHERS et al. (2012) gewonnenen Erkenntnisse, sollen für die H₂O-Konzentrationsbestimmungen der Proben solche ϵ_i -Werte genutzt werden, die von Olivinen mit OH-Profilen stammen, die denen dieser Arbeit ähnlich sehen, im besten Fall von Proben derselben Herkunft. Die Schwierigkeit lag darin, dass OH-Spektren von Olivinen unterschiedlicher Herkunft eine starke Variabilität zeigen und schwierig gleichzusetzen sind (s. z. B. BERAN & PUTNIS 1983; MILLER et al. 1987; LEMAIRE et al. 2004). Für diese Arbeit wurden erstmalig alle ϵ_i -Werte aus der Literatur zusammengetragen und die dazugehörigen OH-Spektren charakterisiert, indem Hauptabsorptionsbereiche und Hauptpeaks ermittelt wurden (s. Kap. 3.6.2 *Zusammenfassung der molaren (dekadischen) Absorptionskoeffizienten ϵ für Olivin, deren Herleitung und Anwendung*). Sahen diese den Spektren dieser Arbeit ähnlich, d. h. traten Absorptionen in vergleichbaren Bereichen auf und verfügten idealerweise über dieselben Hauptpeaks, wurde der entsprechende ϵ_i -Wert für die Wassergehaltsermittlung herangezogen.

In Tabelle 41 ist einzusehen, welche ϵ_i -Werte für welche Vorkommen verwendet wurden, wobei in vielen Fällen (wenn mehrere Literaturspektren den untersuchten Spektren ähnlich sahen) mehrere ϵ_i -Werte passten. Infolgedessen wurden verschiedene H₂O-Gehalte berechnet. Gemeinsame Hauptpeaks sind in der Tabelle vermerkt. Für drei Vorkommen existieren in der Literatur eigene ϵ_i -Werte: Südafrika (Kaalvallei) von BELL et al. (2003), Ägypten (St. John) von THOMAS et al. (2009) und Pakistan (Kaghan Valley) von KOVÁCS et al. (2010).

KOVÁCS et al. (2010) ermittelten spezifische ϵ_i -Werte bezogen auf die Substitutionsmechanismen [Si], [Mg], [triv] und [Ti], die sich auf unterschiedliche OH-Absorptionsbereiche beziehen. Der ϵ_i -Wert bezogen auf [Si] (= ϵ_8 [Si]) erscheint im OH-Absorptionsbereich von 3.400 und 3.630 cm⁻¹. Jedoch stellten MOSENFELDER et al. (2011) durch SIMS-Messungen fest, dass dieser fehlerhaft ist (s. Kap. 3.6.2 *Zusammenfassung der molaren (dekadischen) Absorptionskoeffizienten ϵ für Olivin, deren Herleitung und Anwendung*). So empfehlen die Autoren die Nutzung des ϵ_i -Werts von BELL et al. (2003) für Spektren mit mehrheitlich [Si]-Banden. Dieser führte bei den Autoren zu reproduzierbaren, präzisen Ergebnissen. Dies wurde auch in dieser Arbeit berücksichtigt, indem alle von [Si]-Banden geprägten Spektren auf den ϵ_i -Wert von BELL et al. (2003) bezogen wurden (in Tabelle 41 sind [Si]-geprägte OH-Spektren dennoch mit ϵ_8 [Si] gekennzeichnet, wobei H₂O mit dem ϵ_i -Wert von BELL et al. (2003)

berechnet wurde). Waren mehrere OH-Bereiche in einem Spektrum vorhanden, wurden diese als *Intervalle* auf den jeweiligen ϵ_i -Wert bezogen und die aus jedem Intervall hervorgegangenen Wassergehalte zum Schluss summiert. Die meisten Olivine dieser Arbeit sind vom [Si]-Absorptionsbereich geprägt. Der Substitutionsmechanismus [Mg] ist ausschließlich bei den Deutschland- und Ägypten-Proben vorhanden. Jedoch wiesen KOVÁCS et al. (2010) darauf hin, dass ihr ϵ_i -Wert für [Mg] lediglich als Annäherungswert zu betrachten ist, da bei dessen Bestimmung die Wasserkonzentration nahe am Detektionslimit war und dieser folglich mit einer hohen Unsicherheit behaftet ist. Der [triv]-Bereich erscheint in den Spektren der Olivine aus Deutschland, Äthiopien, Norwegen (Sunnmøre) und Madagaskar. OH-Profile, die durch [Ti]-Peaks geprägt sind, zeigen die Proben aus China (Zhangjiakou), Äthiopien, Vietnam (Zentrales Hochland), Deutschland und Madagaskar.

Tabelle 41: Für die Wassergehaltsberechnung verwendete ϵ_i -Werte inkl. gemeinsame Hauptpeaks (auch wenn keine gemeinsamen Hauptpeaks vorlagen, sahen sich die OH-Profile ähnlich). Intervalle = I 1, I 2 und I 3. ϵ_i -Werte spezifischer Vorkommen: ϵ_1^1 : Kaalvallei (Südafrika), ϵ_1^2 : Kimberley (Südafrika), ϵ_1^3 : Black Rock Summit (USA) (BELL et al. 2003); ϵ_2 : Monastery (Südafrika) (BELL et al. (2004); ϵ_3 : Udachnaya (Russland) (KOCH-MÜLLER et al. (2006); ϵ_4 : Nigeria (Afrika) (GOSE et al. 2008); ϵ_5 : Ägypten (St. John) (THOMAS et al. 2009); ϵ_6 : Hyd., synth. Forsterit Fo₁₀₀ (THOMAS et al. 2009); ϵ_7 : Udachnaya (Russland) (THOMAS et al. 2009); ϵ_8 [Si], ϵ_8 [Mg], ϵ_8 [triv], ϵ_8 [Ti]: [Si]-, [Mg]-, [triv]-, [Ti]-Substitutionsmechanismen (KOVÁCS et al. 2010); ϵ_9 : Hyd., synth. Forsterit Fo₉₀ (WITHERS et al. 2012)

Vorkommen	Intervalle	Genutzter ϵ_i -Wert	Gemeinsame Hauptpeaks mit den Literaturspektren (cm ⁻¹)
Pakistan	-	ϵ_1	-
Afghanistan	-	ϵ_1	-
Myanmar (MMR1-2)	-	ϵ_3 / ϵ_7	ϵ_3 : 3572/3591/3612,6/3624; ϵ_7 : 3572/3591/3612,6/3624
Myanmar (MMR3-5)	-	ϵ_8 [Si] / ϵ_9	ϵ_8[Si] : 3579,4/3612,6/3566; ϵ_9 : 3612,6
Norwegen, Lom	-	ϵ_8 [Si] / ϵ_9	ϵ_8[Si] : 3579,4/3612,6/3566; ϵ_9 : 3612,6
Norwegen, Sunnmøre	I 1 I 2	ϵ_8 [triv] ϵ_8 [Si] / ϵ_9	ϵ_8[triv] : 3328/3356,5 ϵ_8[Si] : 3479/3566/3579,4/3612,6; ϵ_9 : 3612,6
China, Jiaohe	-	$\epsilon_1 / \epsilon_3 / \epsilon_7$	
China, Baishan	-	ϵ_8 [Si]	ϵ_8[Si] : 3598
China, Zhangjiakou	-	ϵ_8 [Ti] / ϵ_8 [Si]	ϵ_8[Ti] : 3572
Südafrika	-	ϵ_1^1	-
Ägypten	-	ϵ_5	-
Äthiopien	I 1 I 2	ϵ_8 [triv] ϵ_8 [Ti] / $\epsilon_1^{1,2} / \epsilon_2 / \epsilon_4$	ϵ_8[triv] : 3328/3356,5 ϵ_8[Ti] : 3524/3572; ϵ_2 : 3524/3572; ϵ_1 : 3524/3572; ϵ_4 : 3524/3572
Vietnam, Zentrales Hochland	-	ϵ_8 [Si] / ϵ_8 [Ti] / $\epsilon_1^3 / \epsilon_4$	ϵ_8[Si] : 3537/3598; ϵ_1 : 3524/3572; ϵ_8[Ti] : 3524/3572; ϵ_4 : 3524/3572
USA, San Carlos	-	ϵ_8 [Si]	ϵ_8[Si] : 3598
Deutschland, Eifel	I 1 I 2 I 3	ϵ_8 [Mg] ϵ_8 [triv] ϵ_8 [Ti] / ϵ_8 [Si] / $\epsilon_1^2 / \epsilon_2 / \epsilon_4$	ϵ_8[Mg] : 3228 ϵ_8[triv] : 3328/3356,5 ϵ_8[Ti] : 3524/3572; ϵ_2 : 3524/3572; ϵ_1 : 3524/3572; ϵ_4 : 3524/3572
Madagaskar	I 1 I 2	ϵ_8 [triv] ϵ_8 [Ti] / ϵ_8 [Si] / $\epsilon_1^2 / \epsilon_4$	ϵ_8[triv] : 3328/3356,5 ϵ_8[Ti] : 3524/3572; ϵ_1 : 3524/3572; ϵ_4 : 3524/3572
Forsterit (Vietnam)	-	ϵ_6	-

Ergebnisse: In Tabelle 42 und Tabelle 43 befinden sich die berechneten Wassergehalte je Probe in wt ppm. Alle für die Wassergehaltsberechnung notwendigen Daten (Summe der integrierten Absorbanzen aus den drei polarisierten Spektren, Intervallgrenzen und Dichten) befinden sich im Anhang. Die Dichten aller Proben reichen von 3,24 (Pakistan-Olivin PKoA16) bis 3,51 g/cm³ (Norwegen-Olivin aus Lom NO6). Der Forsterit Fo2 weist eine

Dichte von $3,20 \text{ g/cm}^3$ auf. Innerhalb eines Vorkommens variieren die Dichten gering, zwischen den Vorkommen sind die Unterschiede größer.

Die höchsten Wassergehalte enthalten die Olivine aus Pakistan (Sapat) mit **45,29 (PKoA11) – 106,76 wt ppm** (PKoA6) (\emptyset 80,98 wt ppm). Es folgen die Afghanistan-Olivine mit **17,50 (AF1) – 39,85 wt ppm** (AF3) (\emptyset 29,79 wt ppm) und Olivine aus Ägypten (St. John) mit **7,36 (EG6) – 47,04 wt ppm** (EG7) (\emptyset 27,93 wt ppm). Die geringsten Werte haben Olivine aus den USA (San Carlos) mit max. 0,33 wt ppm (USoA4) und die chinesischen Proben (Jiaohe, Baishan und Zhangjiakou) mit max. 0,41 wt ppm (CNZ4). Manche Olivine aus diesen Vorkommen zeigten keine detektierbaren OH-Banden. Alle anderen Proben liegen dazwischen. Innerhalb eines Vorkommens sind die Wassergehalte ähnlich, zwischen den Vorkommen liegen Unterschiede vor. Wassergehalte, berechnet mit verschiedenen ϵ_i -Werten, unterscheiden sich kaum (die größte Differenz mit 7,5 wt ppm zeigt Norwegen-Olivin NOoA1). Der unorientierte Forsterit Fo2 wurde mit unpolarisiertem Licht untersucht, weshalb kein Wassergehalt bestimmt wurde (anisotrope Minerale verlangen orientierte, polarisierte Messungen). Für Fo2 beträgt im OH-Spektrum die integrale Absorbanz $127,7 \text{ cm}^{-2}$. Verglichen mit Olivinen aus Afghanistan, die wie Fo2 ebenfalls nur im [Si]-Bereich absorbieren, sind die totalen integralen Absorbanzen ähnlich, z. B. enthält der Afghanistan-Olivin AF2 mit $132,35 \text{ cm}^{-2}$ einen Wassergehalt von 25,2 wt ppm, sodass ein ähnlicher Wassergehalt für Fo2 angenommen werden kann.

Tabelle 42: Mittels FTIR-Spektrometrie ermittelte H₂O-Konzentrationen (c(H₂O)) der Olivine bezüglich spezifischer ε_i-Werte. Bei mehreren c(H₂O)-Werten wurde der der Mittelwert inkl. Standardabweichung berechnet.

Herkunft	Probe	Dichte (g/cm ³)	c(H ₂ O) in wt ppm	Herkunft	Probe	Dichte (g/cm ³)	c(H ₂ O) in wt ppm			Mittelwert		
Pakistan	PK1	3,28	ε₁ 104,05	China, Jiaohe	CNJ1	3,27	ε₁ -	ε₃ -	ε₇ -			
	PKoA1	3,32	81,77		CNJ2	3,32	-	-	-			
	PKoA2	3,28	71,31	China, Zhangjiakou	CNZ1	3,35	ε₁ -	ε₈[Ti]		0,40 ± 0,02		
	PKoA3	3,32	85,73		CNZ2	3,38	-					
	PKoA4	3,31	77,17		CNZ3	3,41	-					
	PKoA5	3,31	100,83		CNZ4	3,30	0,41	0,38				
	PKoA6	3,30	106,76	Vietnam (Zentrales Hochland)	VN1	3,35	ε₁ 1,05	ε₄ 0,69	ε₈[Ti] 0,97	0,90 ± 0,15		
	PKoA7	3,31	86,09		VN3	3,27	0,87	0,57	0,80	0,75 ± 0,13		
	PKoA8	3,28	90,88		USA, San Carlos	UsoA1	3,48	ε₁ 0,23				
	PKoA9	3,29	67,85	USoA2		3,50	-					
	PKoA10	3,31	77,53	UsoA3		3,29	0,21					
	PKoA11	3,31	45,29	UsoA4		3,33	0,33					
	PKoA12	3,27	76,93	USoA6		3,29	0,15					
	PKoA13	3,30	79,23	US2		3,30	-					
	PKoA14	3,31	54,04	Norwegen, Lom		NO1	3,30	ε₁ 6,37	ε₉ 4,01	5,19 ± 1,18		
	PKoA15	3,31	92,81			NO2	3,36	6,75	4,07	5,41 ± 1,34		
PKoA16	3,24	61,58	NO4		3,33	5,98	3,77	4,88 ± 1,11				
Pakistan, Swat	PKS1	3,32	ε₁ 97,71	NO6	3,51	4,44	2,77	3,61 ± 0,84				
	Afghanistan	AF1	3,45	ε₁ 17,50	Ägypten, St. John	EG1	3,35	ε₅ 27,51				
		AF2	3,33	25,18		EG2	3,37	28,20				
		AF3	3,41	39,85		EG3	3,32	31,76				
		AF4	3,33	35,45		EG6	3,29	7,36				
AF5		3,30	30,95	EG7		3,33	47,04					
Myanmar	MMR1	3,30	ε₃ 5,74	Südafrika	AFR2	3,37	ε₁ 10,17					
	MMR2	3,28	4,94		AFR4	3,35	-					
Myanmar	MMR3	3,35	ε₁ 8,17		AFR5	3,31	-					
	MMR4	3,26	5,87		Vietnam (Yên Bái)	Fo2	3,20	-				
	MMR5	3,26	8,00									
China, Baishan	CNB1	3,26	ε₁ -									
	CNB2	3,38	0,22									
	CNB4	3,34	0,12									
	CNB5	3,35	-									
	CNB6	3,29	-									

Tabelle 43: Mittels FTIR-Spektrometrie ermittelte H₂O-Konzentrationen (c(H₂O)) der Olivine, unterteilt in verschiedene OH-Bereiche (Intervalle / 1, / 2 und / 3) mit spezifischen ε_i-Werten. Bei mehreren c(H₂O)-Werten wurde der Mittelwert inkl. Standardabweichung berechnet.

Herkunft	Probe	Dichte (g/cm ³)	c(H ₂ O) in wt ppm						c(H ₂ O) in Summe der verschiedenen Intervalle in wt ppm				Mittelwert	
Norwegen, Sumnørre	NOoA1	3,34	I 1 ε ₈ [triv] 1,41	I 2 ε ₁ 20,26	I 2 ε ₉ 12,76				I 1 (ε ₈ [triv]) + I 2 (ε ₁) 21,67	I 1 (ε ₈ [triv]) + I 2 (ε ₉) 14,16				17,92
Deutschland, Eifel	DE2 DE4 DE5	3,41 3,37 3,37	I 1 ε ₈ [Mg] 0,36 0,28 0,30	I 2 ε ₈ [triv] 6,60 5,18 5,59	I 3 ε ₁ 9,08 12,02 10,08	I 3 ε ₂ 11,36 12,02 12,61	I 3 ε ₄ 5,93 6,28 6,59	I 3 ε ₈ [Ti] 8,56 8,85 9,28	I 1 (ε ₈ [Mg]) + I 2 (ε ₈ [triv]) + I 3 (ε ₁) 16,04 15,06 15,96	I 1 (ε ₈ [Mg]) + I 2 (ε ₈ [triv]) + I 3 (ε ₂) 18,32 17,48 18,50	I 1 (ε ₈ [Mg]) + I 2 (ε ₈ [triv]) + I 3 (ε ₄) 12,89 11,73 12,47	I 1 (ε ₈ [Mg]) + I 2 (ε ₈ [triv]) + I 3 (ε ₈ [Ti]) 15,32 14,30 15,17		15,64 ± 1,94 14,64 ± 2,05 15,52 ± 2,15
Äthiopien	ET1 ET2 ET3 ET4 ET5	3,26 3,39 3,29 3,30 3,30	I 1 ε ₈ [triv] 0,24 0,17 1,29 0,00 0,87	I 2 ε ₁ 0,47 0,33 0,87 0,37 1,30	I 2 ε ₂ 0,59 0,41 1,09 0,46 1,63	I 2 ε ₄ 0,31 0,21 0,57 0,24 0,85	I 2 ε ₆ [Ti] 0,43 0,30 0,81 0,34 1,20		I 1 (ε ₈ [triv]) + I 2 (ε ₁) 0,71 0,49 2,17 0,37 2,17	I 1 (ε ₈ [triv]) + I 2 (ε ₂) 0,83 0,58 2,39 0,46 2,50	I 1 (ε ₈ [triv]) + I 2 (ε ₄) 0,54 0,38 1,86 0,24 1,72	I 1 (ε ₈ [triv]) + I 2 (ε ₆ [Ti]) 0,67 0,47 2,10 0,34 2,07		0,69 ± 0,10 0,48 ± 0,07 2,13 ± 0,19 0,35 ± 0,08 2,11 ± 0,28
Madagaskar	MG1 MG2 MG3 MG4 MG5	3,45 3,33 3,34 3,38 3,27	I 1 ε ₈ [triv] 4,00 0,81 0,00 1,65 1,33	I 2 ε ₄ 7,47 2,79 0,17 1,75 2,23	I 2 ε ₁ 11,44 4,28 0,25 2,69 3,41	I 2 ε ₈ [Ti] 10,53 3,94 0,23 2,47 3,14		I 1 (ε ₈ [triv]) + I 2 (ε ₄) 11,48 3,61 0,17 3,41 3,55	I 1 (ε ₈ [triv]) + I 2 (ε ₁) 15,44 5,09 0,25 4,34 4,74	I 1 (ε ₈ [triv]) + I 2 (ε ₈ [Ti]) 14,54 4,75 0,23 4,13 4,47			13,82 ± 1,7 4,48 ± 0,63 0,22 ± 0,03 3,96 ± 0,40 4,25 ± 0,51	

Für eine lineare Regressionsanalyse wurden die summierten integrierten Absorbanzen aus den drei polarisierten OH-Spektren je Probe gegen die jeweiligen H₂O-Gehalte aufgetragen (s. Abbildung 4.95). Die Regressionslinie zwischen den Datenpunkten gibt den linearen Zusammenhang der Daten grafisch wieder. Das Bestimmtheitsmaß R² beträgt 0,9987. Die Berechnungen sind folglich valide, d. h. das Bouguer-Lambert-Beer'sche Gesetz ist gültig, da sich Absorption und Konzentration linear verhalten. Im Bereich geringerer Wassergehalte (bzw. schwache integrierte Absorbanzen in Summe) war die Zahl der „trockenen“ Olivine (Myanmar, China, Vietnam (Zentrales Hochland), USA (San Carlos), Norwegen (Lom), Äthiopien, Madagaskar) so hoch, sodass für eine bessere Übersichtlichkeit die Punkte unbeschriftet sind.

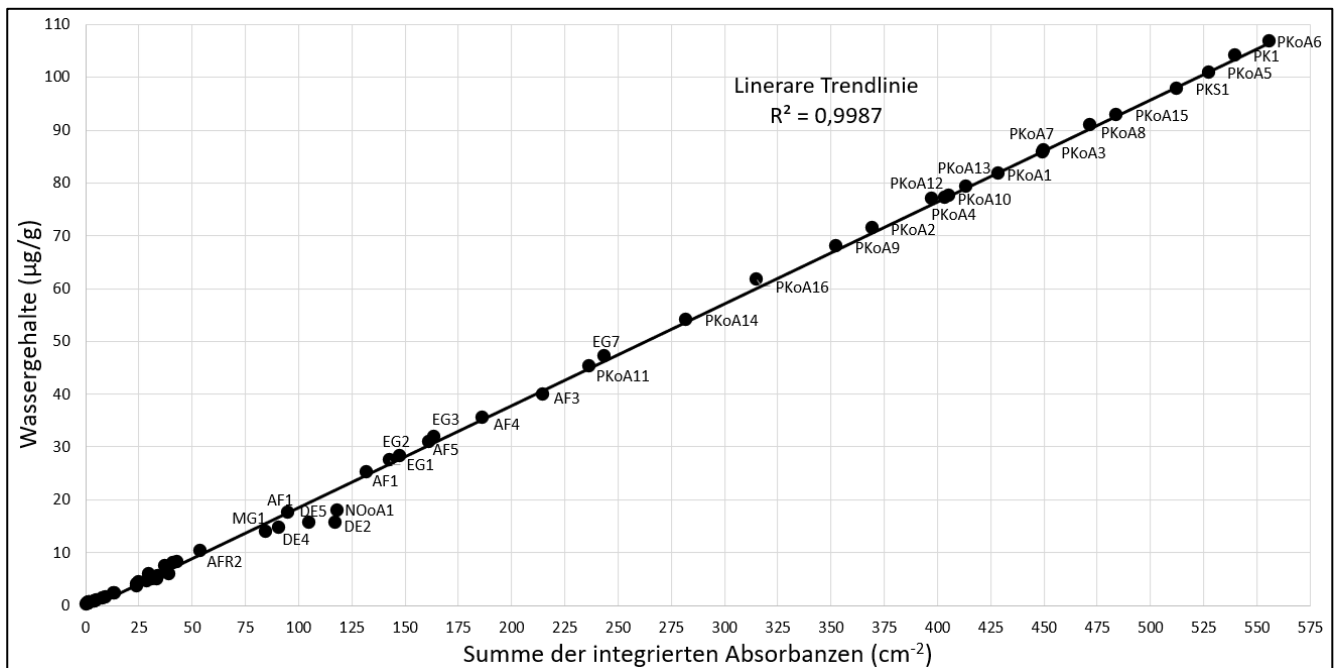


Abbildung 4.95: Lineare Regressionsanalyse der Gesamtabsorbanzen der OH-Spektren aller Proben bezogen auf die H₂O-Gehalte (AFR = Südafrika; MG = Madagaskar; DE = Deutschland (Eifel); AF = Afghanistan; NOoA1 = Norwegen (Sunnmøre); EG = Ägypten (St. John); PKoA = Pakistan)

Interpretation und Diskussion: Innerhalb der Forsterit-Fayalit-Mischkristallreihe reichen die Dichten von 4,3 g/cm³ (Fayalit) bis 3,2 g/cm³ (Forsterit) (OKRUSCH & MATTHES 2009). Folglich verweisen alle Proben dieser Arbeit auf Olivine nahe des Forsterit-Endglieds mit Dichten zwischen 3,24 – 3,51 g/cm³. Die Dichte der Forsterit-Probe Fo2 von 3,20 g/cm³ gibt einen reinen Forsterit wieder. Typischerweise betragen die Wassergehalte in Olivin < 1 ppm bis ca. 100 ppm H₂O (BELL & ROSSMANN 1992). Werte bis 400 wt ppm sind auch möglich (BERAN & LIBOWITZKY 2006). Dies stimmt mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein, da (mit Ausnahme dreier Olivine aus Pakistan (PK1, PKoA5 und PKoA6) mit knapp über 100 wt ppm) alle Gehalte unter 100 wt ppm liegen. Die Wassergehalte sind innerhalb eines Vorkommens ähnlich, da dieselben petrogenetischen Bedingungen zum Einbau gleicher H⁺-Mengen in die Kristalle führten. Geringe Abweichungen beruhen auf geringen chemischen Inhomogenitäten der umgebenden Schmelze, in der die Olivine kristallisierten. Anhand des Wassergehalts kann nicht direkt auf ein spezifisches Vorkommen geschlossen werden, dieses allerdings als Indiz für ein bestimmtes Vorkommen dienen.

Für einen Literaturvergleich sind in Tabelle 44 Wassergehalte vergleichbarer Vorkommen zusammengetragen. Eine Berechnung gemäß der Korrelation nach von PATERSON (1982) ist umstritten (s. Kap. 3.6.1 *Wissenschaftliche Kontroversen über die Berechnung der OH-Gehalte in Olivin*), da ein Zusammenhang von ϵ_i und der Bandenpositionen nur für stöchiometrisch wasserhaltige Minerale und nicht für NAMs besteht (s. z. B. LIBOWITZKY & ROSSMAN 1997; THOMAS et al. 2009; KOCH-MÜLLER & RHEDE 2010). Nach dieser Erkenntnis fand in erster Linie der ϵ_i -Wert von BELL et al. (2003) Anwendung. Grund hierfür ist, dass diese die Ersten waren, die einen Olivin-spezifischen ϵ_i -Wert berechneten. Auf Gemeinsamkeiten zwischen dem von BELL et al. (2003) aufgezeichnetem

Spektrum und dem zu untersuchenden Spektrum wurde jedoch nicht geachtet. So sind ebenfalls Wassergehalte, beruhend auf dem ϵ_i -Wert von BELL et al. (2003), mit Vorsicht zu betrachten. FERRISS et al. (2018) verwendeten den ϵ_i -Wert von WITHERS et al. (2012), die diesen anhand eines hydratisierten, synthetischen Forsterits aufstellten, für San Carlos-Olivin. Die OH-Spektren von San Carlos-Olivinen sind von [Ti]-Banden geprägt (s. Abbildung 4.49 in Kap. 4.2.2.10 *Olivine aus Nordamerika (US)*). Das Spektrum von WITHERS et al. (2012) zeigt hingegen ein anderes Aussehen, mit Hauptabsorption im [Si]-Bereich und einem Hauptpeak bei ca. 3.610 cm^{-1} , sodass auch hier eine höhere Ungenauigkeit des Wassergehalts angenommen werden kann.

Auch der Literaturvergleich bestätigt vergleichbare Wassergehalte innerhalb eines Vorkommens. Die in dieser Studie ermittelten H_2O -Werte der Pakistan-Olivine mit 45,29 – 106,76 wt ppm stimmen mit den Literaturwerten von GOSE et al. (2008) (35 und 51 wt ppm) und KOVÁCS et al. (2010) (72 wt ppm) weitestgehend überein. Die OH-Spektrenanalysen verwiesen die untersuchten Afghanistan-Olivine auf eine Herkunft aus Sapat (Pakistan) (s. Kap. 4.2.2.3). Die Wassergehalte dieser (\emptyset 30 wt ppm) entsprechen den Literaturwerten für Pakistan. Literaturwerte von Proben aus China, Hebei-Provinz zeigen höhere H_2O -Gehalte (6 – 9 wt ppm) als die untersuchten Olivine aus China, Hebei-Provinz (Zhangjiakou) mit 0,38 – 0,42 wt ppm und könnten auf ein anderes Vorkommen verweisen. Für San Carlos-Olivin typisch, sind geringe bis nicht detektierbare Wassergehalte (s. z. B. MACKWELL et al. 1985; MILLER et al. 1987; BAI & KOHLSTEDT 1992; 1993; THOMAS et al. 2009). Dies wurde auch in dieser Arbeit beobachtet (*bdl* – 0,33 wt ppm). GOSE et al. (2008) ermittelten für Norwegen-Olivin aus dem Almklovdalen-Peridotitmassiv 21 wt ppm H_2O . Der Wert stimmt mit dem der Norwegen-Probe NOoA1 (17,92 wt ppm) aus der Region Sunnmøre, in der das Almklovdalen-Massiv aufgeschlossen ist, überein. Die Eifel-Olivine dieser Arbeit zeigen 14,64 – 15,64 wt ppm H_2O , die zu den Literaturwerten passen. Da die Werte verschiedener Eifelmaare ähnlich sind, ist eine Zuordnung zu einem spezifischen Abbaugbiet nicht möglich. Ägyptische Olivine (St. John) dieser Arbeit zeigen 7,36 – 47,04 wt ppm, die weitestgehend mit den Literaturangaben übereinstimmen und ebenfalls stark variieren (10 – 39 wt ppm). Wassergehalte kimberlitischer Südafrika-Olivine reichen von 15 bis 245 wt ppm, wobei die Resultate dieser Arbeit eine geringe Konzentration (10,17 wt ppm) wiedergeben. Die Wasserwerte von Madagaskar-Olivin liegen in Übereinstimmung mit denen dieser Arbeit (0,22 – 13,82 wt ppm).

Tabelle 44: H₂O-Gehalte (wt ppm) von Olivinen vergleichbarer Vorkommen aus der Literatur inkl. der verwendeten Messmethode (pp-scattering = Proton-Proton-Streuung, SIMS = Sekundärionen-Massenspektrometrie, NRA = Nuklear-Reaktionsanalyse) bzw. Rechenmethode mittels totaler integraler Absorbanz der drei polarisierten Spektren. k. A. = keine Angabe. ¹MILLER et al. (1987); ²KUROSAWA et al. (1997); ³KENT & ROSSMAN (2002); ⁴BELL et al. (2003); ⁵BELL et al. (2004); ⁶GOSE et al. (2008); ⁷THOMAS et al. (2009); ⁸KOVÁCS et al. (2010); ⁹MOSENFELDER et al. (2011); ¹⁰SCHMÄDICKE et al. (2013); ¹¹FERRISS et al. (2018); ¹²AUBAUD et al. (2007)

Herkunft	Vorkommen (k. A. = keine Angabe)	H ₂ O-Gehalt (wt ppm)	Messmethode / Rechenmethode	Literatur	Bemerkung
Pakistan	Kaghan Valley k. A.	35,0 / 51,0	pp-scattering	6	
		72,0	SIMS	8	
China	Hebei-Provinz	8,1	Korrelation nach PATERSON (1982)	1	
		6,3	Berechnung nach BELL et al. (2003)	3	
USA	San Carlos	0,2 / 0,6	Korrelation nach PATERSON (1982)	1	Probe von 1
		bdl	pp-scattering, SIMS	7	
		4,5 ± 1,5	Berechnung nach BELL et al. (2003)	11	
		3,0 ± 1,0	Berechnung nach WITHERS et al. (2012)	11	
		5,0 ± 1,0	SIMS	11	
		37,0 / 27,0	SIMS	2	
		0,3 ± 0,1	SIMS	9	
		bdl	SIMS	9	
< 1,0	Rechnung nach BELL et al. (2003)	12			
Norwegen	k. A. k. A. Almklovdalen	20,5 / 12,5 / 13,4	Korrelation nach PATERSON (1982)	1	
		20,0 / 23,0	Rechnung nach BELL et al. (2003)	3	
		21,0	pp-scattering	6	
Deutschland, Eifel	Dreiser Weiher Dreiser Weiher Leyendecker Grube Leyendecker Grube	10,0 – 21,0	Berechnung nach BELL et al. (2003)	10	
		10,0	SIMS	2	
		18,0	Berechnung nach BELL et al. (2003)	10	
		18,0	SIMS	2	
Ägypten	St. John	1,7	Korrelation nach PATERSON (1982)	1	Probe von 1
		39,0	pp-scattering, SIMS	7	
		10,0	pp-scattering	6	
		14,0 ± 0,2	SIMS	9	
Südafrika	Kimberley Kimberley Kimberley Monastery Monastery Monastery Monastery Kaalvallei Bultfontein, Kimberley	15,9	Korrelation nach PATERSON (1982)	1	
		220,0 ± 20,0	NRA	4	
		147,3	Berechnung nach BELL et al. (2003)	3	
		15,8	Korrelation nach PATERSON (1982)	1	
		Ø 183,0	NRA	5	
		Ø 245,0	NRA	5	
		61,0	Berechnung nach BELL et al. (2003)	3	
		140,0 ± 2,0	NRA	4	
62,0	SIMS	2			
Madagaskar	k. A. Nosy Mitsio	3,2	Korrelation nach PATERSON (1982)	1	
		7,1	Berechnung nach BELL et al. (2003)	3	

4.3.2 Petrogenetische Ableitungen anhand der OH-Gehalte

Wasserspeicherkapazität von Olivin

Die maximale Wasserspeicherkapazität (*Wasserstofflöslichkeit*) eines NAMs wird definiert als die maximale Wassermenge, die aufgenommen wird, auch wenn sich das Mineral nicht im stabilisierenden Gleichgewicht mit der Schmelze befindet und unterscheidet sich damit vom Löslichkeitsgleichgewicht in einem heterogenen System (= Kristallisation und Auflösung verlaufen gleich schnell). Sie wird von vielen verschiedenen Parametern kontrolliert, die das chemische Gleichgewicht von Schmelze/Kristall verändern (WITHERS et al. 2008). Durch

Untersuchungen der Wasserstofflöslichkeit von Olivin sollen petrogenetische Kenntnisse über das Zweistoffsystem Kristall/Schmelze und über den Einfluss von H^+ auf die Solidustemperatur und die Mantelrheologie gewonnen werden. Die H^+ -Löslichkeit reagiert nämlich sensitiv auf v. a. Temperatur, Druck, Chemismus, Wasseraktivität (a_{H_2O}), Wasserstoff fugazität (f_{H_2}), Sauerstoff fugazität (f_{O_2}) und SiO_2 -Aktivität (a_{SiO_2}) (WITHERS et al. 2008; GAETANI et al. 2014).

Zur Beurteilung der Wasserspeicherkapazität in natürlichen Olivinen dienen Hydratisierungsversuche von synthetischen oder natürlichen Olivinen (meist Forsterite) im Hochdruck-/Hochtemperaturverfahren im Druckgefäß. Mit diesen ist es möglich die verschiedenen Parameter in der hydrothermalen Lösung zu variieren. Die daraus hervorgegangenen Erkenntnisse können jedoch nicht direkt auf natürliche Olivine übertragen werden, da magmatische Prozesse stark variabel sind und das Zusammenspiel der verschiedenen chemischen und thermodynamischen Zustandsgrößen schwer abzuschätzen und in ihrer Gesamtheit einzuordnen ist. Auch ist es im Labor nicht möglich die kontrollierenden Parameter isoliert zu betrachten. Folglich ist es schwierig zu ermitteln, wieviel Wasserstoff bei bestimmten Temperatur-/Druckbedingungen, Konzentrationen usw. eingebaut wird (WITHERS et al. 2008). Es ist ausreichend bekannt, dass eine hohe a_{H_2O} in der wasserhaltigen Schmelze zu hohen Wassergehalten in NAMs führen (s. z. B. BAI & KOHLSTEDT 1992; WITHERS et al. 2008; GAETANI et al. 2014). Es wird angenommen, dass die chemische Komplexität, die zur Vielfalt der OH-Spektren aufgrund zahlreicher Substitutionsmechanismen führt, ebenfalls die Wasserspeicherkapazität erhöht (WITHERS et al. 2008). Die Verringerung von a_{SiO_2} in der hydrothermalen Lösung verursachte einen Wassergehaltsanstieg in den hydratisierten Kristallen (MATVEEV et al. 2001 (Druck/Temperatur-Versuch = 2 GPa/1.300 °C); WITHERS et al. 2008 (Druck/Temperatur-Versuch = 8 GPa/1.400 °C)). Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu denen von BAI & KOHLSTEDT (1993), die eine hohe a_{SiO_2} (sowie eine hohe f_{O_2}) mit hohen Wassergehalten in Verbindung setzten (Druck/Temperatur-Versuch = 0,3 GPa/~1.000 °C). GRANT et al. (2007) führten f_{O_2} -Experimente durch (Druck/Temperatur-Versuch = 2 GPa/1.100 °C) und beobachteten ebenfalls eine positive Korrelation zwischen f_{O_2} und Wassergehalt. Hydratisierungsversuche (Druck/Temperatur = 8 GPa/1.000 – 1.600 °C) von WITHERS et al. (2008) zeigten hingegen keine Auswirkungen von f_{O_2} auf den Wassergehalt. Sie meinen, dass der Einfluss von f_{O_2} nur bei geringeren Drücken gilt oder abweichende Versuchsbedingungen der Grund sind. GAETANI et al. (2014) hydratisierten San Carlos-Olivine unter Oberen Mantelbedingungen (Druck / Temperatur = 1 – 2 GPa / 1.200 °C) durch Variation der chemischen Kristallisationsumgebungen. Ergebnis war ein Wassergehaltsanstieg durch a_{SiO_2} -Erhöhung in Übereinstimmung mit den Resultaten von BAI & KOHLSTEDT (1993). f_{O_2} zeigte bei den Versuchen keinen Einfluss. Bei Erhöhung von a_{H_2O} stiegen alle OH-Bandenintensitäten. Zudem zeigte sich der Wassergehalt unabhängig vom Fo-Gehalt (es gilt zu beachten, dass lediglich Ergebnisse für Olivine mit Fo_{88-91} vorliegen und Analysen Fe-reicher Olivine bis dato ausstehen). Eine positive Korrelation zwischen Titan- und OH-Gehalt, wie von BERRY et al. (2005) angegeben, kann von GAETANI et al. (2014) nicht bestätigt werden. Obwohl sie die [Ti]-Banden bei 3.525 und 3.572 cm^{-1} registrierten, beobachteten sie keine Wassergehaltszunahme bei Ti-Erhöhung. Sie sind der Ansicht, dass die Ti-Konzentration zu gering war, um eine ausreichend große Menge

an [Ti]-Defekten zu bilden, die sich auf die OK-Konzentration auswirken. Damit wäre die Bedeutung von [Ti] als primärer wasserhaltiger Defekt in Olivin geringer als bisher von BERRY et al. (2005) angenommen (GAETANI et al. 2014). Die eben aufgezählten Resultate geben eine stellenweise Kontroversität dieser Thematik wieder.

Wassergehalte in Mantel- und Krusten-Olivinen

Während es außer Frage steht, dass durch hydrothermale Metasomatose gebildete Kristalle durch die Einwirkung wasserhaltiger Fluide größere Mengen OH⁻ einlagern, ist die Frage, warum Mantel-Olivine trotz hoher Druck-/Temperaturbedingungen mehr OH⁻ enthalten können als Krusten-Olivine, Gegenstand wissenschaftlicher Debatten. Für Krusten-Olivine liegen die H₂O-Gehalte bis 50 wt ppm, während in Mantel-Olivinen bis 390 wt ppm gemessen werden (MILLER et al. 1987; BELL & ROSSMANN 1992). Zahlreiche Hydratisierungsexperimente wurden durchgeführt, mit dem Ziel, durch Rekonstruktion der verschiedenen natürlichen Bildungsbedingungen die Einflüsse der einzelnen thermodynamischen Parameter auf die Wassergehalte herauszufinden (s. z. B. BAI & KOHLSTEDT 1992; 1993; MATVEEV et al. 2001; GRANT et al. 2007; WITHERS et al. 2008; GAETANI et al. 2014). Es ist hinreichend bekannt, dass hohe $a_{\text{H}_2\text{O}}$ in der Kristallisationsumgebung direkt mit höheren Wassergehalten einhergehen, während eine Temperaturerhöhung (bei konstanter $a_{\text{H}_2\text{O}}$) zu einer Verringerung der Wasserspeicherkapazität führt (s. z. B. WITHERS et al. 2008; GAETANI et al. 2014; DONG et al. 2020). In natürlicher Kristallisationsumgebung führt eine Temperaturerhöhung zur Verringerung von $a_{\text{H}_2\text{O}}$ (das Wasser entweicht als volatiles Fluid bei hohen Temperaturen aus der magmatischen Gesteinsschmelze) (HIRSCHMANN et al. 2005). Gleichermaßen verursacht hoher Druck durch $a_{\text{H}_2\text{O}}$ -Schwächung eine Verringerung der Wasserkonzentration (WITHERS et al. 2008). Diese Beobachtungen sind widersprüchlich zu den mitunter hohen Wassergehalten in Mantel-Olivinen. NAMS sind jedoch dafür bekannt, im Gegensatz zu stöchiometrisch wasserhaltigen Mineralen, dass diese über einen weiten Druck-/Temperaturbereich im Erdmantel stabil sind, weshalb sie als Wasserspeicher (aufgrund ihrer enormen Mengen im Erdmantel) von großem Interesse sind (BELL & ROSSMAN 1992). So enthalten selbst Olivin-Einschlüsse in Diamant Wasser (KUROSAWA et al. 1997; BERAN & LIBOWITZKY 2006). Aufgrund dessen wird angenommen, dass die Wasserspeicherkapazität primär von $a_{\text{H}_2\text{O}}$ abhängt und weitestgehend unabhängig von Druck/Temperatur ist, sodass stark variierende Wassergehalte entstehen können. Problem bei den Hydratisierungsversuchen ist, dass es kaum möglich ist, die Einflüsse von Druck und Temperatur getrennt zu untersuchen. Möglicherweise resultiert ein erhöhter Wassergehalt daraus, dass mit Druckerhöhung die Entropie der Spurenelemente steigt und damit auch die chemische Variabilität. Infolgedessen steigt die Anzahl an Defektarten im Gitter und damit der H₂O-Gehalt (WITHERS et al. 2008). So wird angenommen, dass der Einfluss weiterer Parameter wie Chemismus, $f_{\text{H}_2\text{O}}$, f_{O_2} und a_{SiO_2} von größerer Bedeutung ist wie bisher angenommen (WITHERS et al. 2008; GAETANI et al. 2014). In einer Reihe von Druckversuchen an Olivin wurden v. a. die Parameter f_{O_2} und a_{SiO_2} , bezogen auf den H₂O-Gehalt, untersucht: BAI & KOHLSTEDT (1993) stellten fest, dass bei 0,3 GPa und Erhöhung

von fO_2 und $aSiO_2$ die Wasserkonzentration steigt. Diese steigt auch bei 2 GPa und bei schwacher $aSiO_2$ (MATVEEV et al. 2001). GRANT et al. (2007) beobachteten einen Wasseranstieg bei Erhöhung von fO_2 und bei 2 GPa. Hochdruckexperimente bei 8 GPa von WITHERS et al. (2008) ergaben hohe Wassergehalte bei schwacher $aSiO_2$. fO_2 zeigte keinen Einfluss. Die Unterschiede der Hoch- und Niederdruckexperimente können durch unterschiedliche chemische Zusammensetzungen der Fluide entstanden sein, die zu variierenden $aSiO_2$ führten und die verschiedenen Wassergehalte verursachten (WITHERS et al. 2008). Fazit ist, dass Mantel-Olivine vorrangig aH_2O der Umgebung repräsentieren. Folglich resultieren variierende Wassergehalte durch Kristallisation in Bereichen mit unterschiedlichen Wassergehalten (chemische Inhomogenität im Erdmantel), z. B. durch Subduktion einer „nassen“ ozeanischen Lithosphärenplatte (BELL & ROSSMAN 1992). Geringe Wassergehalte können z. B. auch durch eine Extraktion der Schmelze resultieren (GOSE et al. 2008).

Druckversuche zeigen eine Druckabhängigkeit der Wasserspeicherkapazität, weshalb verschiedene Autoren nach Korrelationen suchten: BELL & ROSSMAN (1992) untersuchten verschiedene natürliche NAMs (Olivin, Ortho-/Klinopyroxen, Granat), die aus unterschiedlichen Tiefen stammen, und entdeckten einen positiven Trend der Wassergehalte mit dem Druck. Sie sind der Ansicht, dass Olivin, der in ca. 410 km Tiefe einer Phasenumwandlung in Wadsleyit unterliegt, seine Funktion als mineralischer Haupt-Wasserspeicher in der Tiefe beibehält. KOHLSTEDT et al. (1996) synthetisierten Olivin und seine Hochdruck-Polymorphen (β -, γ -Olivin) in wasserhaltiger Umgebung bei 1.100 °C. Sie entdeckten eine positive Korrelation zwischen Druck, fH_2O und Wassergehalt: Olivin enthielt bei einem Druck von 2,5 GPa ca. 1.200 wt ppm H_2O , bei Erhöhung des Drucks auf 14 GPa (und Erhöhung von fH_2O) stieg der Wassergehalt auf 24.000 wt ppm und bei 19,5 GPa lag ein ähnlicher Wassergehalt von 27.000 wt ppm vor. BELL et al. (2004) nutzten die Analysedaten von KOHLSTEDT et al. (1996), BAI & KOHLSTEDT (1992) (Druckversuche an San Carlos-Olivin bei 0,05 – 0,3 GPa / 1.200 °C) und ihre eigenen (kimberlitischer Olivin aus der Monastery Mine (Südafrika), der bei ca. 5 GPa / 1.100 – 1.400 °C entstanden ist) und ermittelten eine druckabhängige, positive Korrelationskurve. Auch DONG et al. (2020) stellten eine Wassergehaltserhöhung unter Druckanstieg fest: Anhand experimenteller Daten entwickelten sie ein thermodynamisches Modell, das die Wasserspeicherkapazitäten von Pyroxenen und Olivinen (inkl. Hochdruck-Polymorphen Wadsleyit/Ringwoodit) gegen den Druck projiziert. Insbesondere Olivin zeigte sich Druck-sensitiv. Die Autoren postulieren, dass der Einfluss des Drucks für Olivin erst mit der Tiefe an Bedeutung gewinnt.

Bezug zu dieser Arbeit

Die untersuchten Mantel-Olivine enthalten wenig Wasser. Allerdings ist eine große Variabilität der Wassergehalte in Mantel-Olivinen bekannt, die dieselben Gehalte in der Größenordnung von metasomatischen Olivinen haben können. Auch variieren die Wasserkonzentrationen in Olivinen metasomatischen Ursprungs (MILLER et al. 1987). Letzteres ist auch an den Resultaten dieser Studie zu sehen. So erlauben die Wassergehalte keine Rückschlüsse auf den Genesetyp, wobei hohe Gehalte Krusten-Olivine ausschließen würden.

Trotz zahlreicher Hydratisierungsversuche bestehen bis heute Uneinigheiten über den genauen Einfluss verschiedener kontrollierender Parameter auf den Wassergehalt in Olivin. Nichtsdestotrotz können folgende Rückschlüsse auf diese Arbeit gezogen werden: Werte von $bdl - 106,8$ wt ppm H_2O in den Olivinen verweisen auf eine insgesamt geringe aH_2O der umgebenden Schmelze, da die Wassergehalte stark von aH_2O abhängen. Petrogenetische Schlussfolgerungen anhand $aSiO_2$ werden kontrovers in der Literatur behandelt: Während MATVEEV et al. (2001) und WITHERS et al. (2008) der Meinung sind, eine $aSiO_2$ -Verringerung führt zur Erhöhung der Wasserspeicherkapazität, sind BAI & KOHLSTEDT (1993) und GAETANI et al. (2014) umgekehrter Meinung. Ebenso uneindeutig ist der Einfluss von fO_2 auf den Wassergehalt (s. BAI & KOHLSTEDT 1993; WITHERS et al. 2008; GAETANI et al. 2014).

Eine Einteilung der Vorkommen zu spezifischen $aSiO_2$ - und Druck-Bedingungen erfolgte bereits in Kap. 4.2.4 *Peakzuordnung zu den spezifischen Substitutionsmechanismen und petrogenetische Ableitung*. In diesem wurde aufgezeigt, dass hohe $aSiO_2$ mit hydratisierten Oktaedern und geringe $aSiO_2$ mit hydratisierten Tetraedern korrelieren (MATVEEV et al. 2001; LE LOSQ et al. 2019). Da alle untersuchten Vorkommen [Si]-Banden aufweisen, kann insgesamt eine geringe $aSiO_2$ angenommen werden. Dies kann durch die hohen Wassergehalte in Pakistan-Olivinen bestätigt werden, die ausschließlich im [Si]-Bereich absorbieren. Aussagen über den Genesetyp anhand $aSiO_2$ sind jedoch nicht möglich. Der Parameter *Druck* bewies sich als nicht-unerheblich auf den Wassergehalt und korreliert mit diesem positiv (s. z. B. BELL & ROSSMAN 1992; KOHLSTEDT et al. 1996; BELL et al. 2004; DONG et al. 2020). Zusammengefasst steigt der Wassergehalt mit steigender aH_2O und Druck (s. z. B. KOHLSTEDT et al. 1996; MATVEEV et al. 2001). Aufgrund der geringen Wassergehalte in den Mantel-Olivinen können (neben niedrigen aH_2O) geringe Druckbedingungen angenommen werden. Gemäß den Resultaten von MATVEEV & STACHEL (2007) liegen in den Spektren der Mantel-Olivine dieser Arbeit (und auch bei den metasomatischen Olivinen) OH-Banden vor, die bei Drücken von 1 bis > 2 GPa erscheinen. BELL et al. (2004) entwickelten Druck-Wassergehalt-Korrelationen, nach denen Olivine mit ca. 50 wt ppm H_2O auf einen Kristallisationsdruck von ca. 1 GPa und solche mit ca. 100 ppm H_2O auf einen Druck von ca. 2 GPa verweisen. Demnach unterstützen die Ergebnisse dieser Studie die Arbeiten von MATVEEV & STACHEL (2007) und BELL et al. (2004), denn ein Druck von ca. 1 – 2 GPa entspricht dem des Oberen Erdmantels.

4.3.3 Zusammenhänge zwischen Spurenelementen und Wasserstoff im Gitter

Neben einer Reihe von unterschiedlichen Faktoren wie Druck-/Temperaturbedingungen, $aSiO_2$, fH_2 und fO_2 (s. z. B. MATVEEV et al. 2001; LEMAIRE et al. 2004; WITHERS et al. 2008; GAETANI et al. 2014), steuert primär der Chemismus der Umgebungsschmelze die Substitutionsmechanismen in Olivin (BAI & KOHLSTEDT 1993). Infolgedessen geht eine hohe chemische Komplexität mit einer hohen Anzahl verschiedener Substitutionen einher und führt zur Erhöhung der max. Wasserspeicherkapazität (WITHERS et al. 2008). Demnach ist ein Zusammenhang zwischen dem Olivin-Chemismus und dem Wassergehalt plausibel. Aufgrund dessen behandeln

eine Reihe von Studien die Suche nach Korrelationen zwischen H₂O- und Elementkonzentrationen (s. z. B. BELL et al. 2004; WALKER et al. 2007; SCHMÄDICKE et al. 2013; GAETANI et al. 2014; TOLLAN et al. 2018). Da erst seit dem Aufkommen hochpräziser Messtechniken in den letzten Jahrzehnten die geringen Spurenelement- und Wassergehalte in Olivin quantifiziert werden können, sind solche Korrelationen bis heute selten. Darüber hinaus ist vor allem synthetischer Forsterit Hauptgegenstand verschiedener Hydratisierungsversuche, weshalb kaum Untersuchungen von natürlichen Olivinen vorliegen (SKOGBY 2006).

Am häufigsten auf seinen Einfluss auf den Wasserstoffeinbau in Olivin untersucht, ist das Spurenelement Titan (s. z. B. BERRY et al. 2005; 2007a; WALKER et al. 2007; DE HOOG et al. 2010; KOVÁCS et al. 2010; FAUL et al. 2016; TOLLAN et al. 2018). BERRY et al. (2007a) und WALKER et al. (2007) untersuchten die Rolle des [Ti]-Defekts auf die Wasserspeicherkapazität mithilfe Atomarer Computersimulation ([Ti] beschreibt die gekoppelte Substitution von Ti⁴⁺ in M und die zweifache Protonierung eines benachbarten Tetraeders (Kröger-Vink (1956): $\{(Ti^{4+})^{\bullet\bullet}_{Mg} - (2H)^{\ominus}_{Si}\}^x$). WALKER et al. (2007) stellten mittels Dichtefunktionaltheorie fest, dass Ti⁴⁺ in nicht-hydratisiertem Olivin den energetisch günstigeren T-Platz besetzt, denn die Substitution mit Si⁴⁺ anstelle von Mg²⁺ geht mit einer geringeren Defektbildungsenergie einher (Kröger-Vink (1956): $(Ti^{4+})^x_{Si}$). Die Besetzung von M erfolgt durch gekoppelte Substitution (also durch Bildung von zwei Defekten) und ist somit ein energiereicherer Prozess.

Kommt Wasser hinzu, gehen die Ti⁴⁺-Ionen in sechsfach koordinierte M-Plätze (= [Ti]-Defekt) über und hinterlassen T-Vakanzen. Ihre Erkenntnisse können durch BERRY et al. (2007a) bekräftigt werden: Sie bestimmten die Koordination von Ti⁴⁺ mittels XANES (engl. *x-ray absorption near-edge structure spectroscopy*; Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie) an einem synthetischen, Ti-dotierten, wasserfreien Forsterit. Bei diesem Verfahren wird mittels Röntgenstrahlung ein Elektron aus einem kernnahen Atomorbital in einen unbesetzten Platz eines weiter entfernten Orbitals überführt (im Falle von Ti⁴⁺ findet der Übergang vom 1s- zum 3d-Orbital statt). Gemessen werden die Intensitäten der Röntgenstrahlabsorption der Probe, die schlagartig beim Übergang des Elektrons (bei spezifischer Energie der Röntgenstrahlung) ansteigt. Bei Abgleich der Intensitätswerte verschiedener Referenzmaterialien befanden sich die Intensitäts-/Energiewerte der Probe im Bereich der 4fachen Koordination. So erfahren durch Wasserzufuhr die Defektstrukturen in Olivin eine Umgestaltung, indem [Ti]-Defekte und infolgedessen T-Vakanzen produziert werden. Die Wasserspeicherkapazität wird erhöht (BERRY et al. 2007a; WALKER et al. 2007). Die [Ti]-Banden bei 3.525 und 3.572 cm⁻¹ erscheinen durchwegs in allen hydratisierten Olivinen, die unter den Druck- und Temperaturbedingungen des Oberen Erdmantels synthetisiert wurden sowie in der Mehrheit natürlicher Mantel-Olivine. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass [Ti] unter dem Druck im Oberen Erdmantel stabil ist und im Oberen Mantel einen dominanten Defekt darstellt (BERRY et al. 2005; 2007; FAUL et al. 2016).

Der Einbau von Spurenelementen hängt von der Menge an Vakanzen im Gitter ab. Daher wird angenommen, dass die H⁺-Substitution primär von den Hauptelementen Mg²⁺, Fe²⁺ und Si⁴⁺ gesteuert wird. Es wird geschätzt, dass intrinsische (im realen Gitter vorkommende) und extrinsische Defekte (verursacht durch Fremdatome) in

vergleichbaren Mengen vorliegen. [Ti]-Defekte beeinflussen nicht die initiale (intrinsische) Defektstruktur und erhöhen darüber hinaus die Anzahl von Punktdefekten. Somit steuert [Ti] in Olivin direkt den Wassergehalt im Mantel und damit auch Mantelphysik/-chemie, Mantelrheologie usw. (FAUL et al. 2016).

BELL et al. (2004) konnten jedoch keine Korrelationen zwischen dem Spurenelementchemismus (darunter auch Ti) und dem Wassergehalt feststellen und sind der Ansicht, dass gekoppelte Substitutionen von Spurenelementen mit H^+ eine untergeordnete Rolle auf den Gesamtwassergehalt spielen. Auch eine Korrelation zwischen Forsterit- und Wassergehalt konnte von GAETANI et al. (2014) nicht beobachtet werden. Hinzukommend existieren keine Korrelationen zwischen Ti und anderen substituierten Spurenelementen (Ni, Mn, Co, Zn, Li, Cr, Al, Ca, Na, Zr) (DE HOOG et al. 2010). In einer Reihe folgender Versuche wurden ebenfalls keine Korrelationen zwischen Ti- und Wassergehalt festgestellt (s. BERRY et al. 2007a; GOSE et al. 2008; SCHMÄDICKE et al. 2013; GAETANI et al. 2014). GAETANI et al. (2014) schlussfolgerten, dass die Ti-Gehalte in natürlichen Olivinen zu gering sind, um eine ausreichend große Menge an [Ti]-Defekten zu bilden. Damit wäre die Bedeutung von [Ti] auf den Wassergehalt geringer als von BERRY et al. (2005; 2007a) und FAUL et al. (2016) angenommen.

Die neuesten Untersuchungsergebnisse zu dieser Thematik lieferten TOLLAN et al. (2018): Diese führten an orientierten Olivin-Würfeln (San Carlos, USA) unterschiedliche Hydratisierungsversuche unter Obere Mantel-Bedingungen (1,5 GPa / 1.400 °C) durch, um die vier Substitutionsmechanismen [Si], [Mg], [Ti] und [triv] in Bezug auf den Wassergehalt zu untersuchen. Auch sie kamen zu dem Ergebnis, dass kein Spurenelement mit dem Wassergehalt korreliert. In einem nächsten Schritt trugen sie die Ti-Konzentration gegen die Absorption im [Ti]-Bereich im IR-Spektrum auf (als Summe der integralen Absorption der [Ti]-Bandenflächen bei 3.525 und 3.572 cm^{-1} des E||a- und E||c-Spektrums, denn San Carlos-Olivin absorbiert ausschließlich bei Messung mit E||a und E||c). Ergebnis war ein linearer positiver Trend. So sind TOLLAN et al. (2018) der Ansicht, dass der von vielen Autoren vermeintlich fehlende Zusammenhang zwischen Ti- und Wassergehalt darauf zurückzuführen ist, dass bei der Auftragung der beiden Parameter die Gesamtwassergehalte aus allen vier Substitutionsbereichen (also der gesamte OH-Absorptionsbereich) verwendet wurden. Bereits SCHMÄDICKE et al. (2013) gaben zu bedenken, dass der Ti-Gehalt nur mit dem Wassergehalt, der ausschließlich aus [Ti]-Defekten resultiert, korrelieren kann. Die Resultate von TOLLAN et al. (2018) beweisen die große Bedeutung von [Ti] auf den Wassergehalt und damit auf das Wasserreservoir im Oberen Mantel. Dies wird dadurch untermauert, dass bereits geringe Ti-Konzentrationen oftmals zu intensitätsreichen [Ti]-Banden im Spektrum führen (s. z. B. BERRY et al. 2005; 2007; FAUL et al. 2016).

Des Weiteren stellten TOLLAN et al. (2018) fest, dass Na^+ negativ mit dem aus dem [triv]-Absorptionsbereich (3.300 – 3.400 cm^{-1}) berechneten Wassergehalt korreliert. Grund hierfür ist, dass einfach positiv geladene Ionen wasserfreie Komplexe der Form: $M1^{1+} M2^{3+} = 2 Mg$ bilden. In natürlichen Olivinen kommt am häufigsten Na^+ (ferner Li^+) vor. Dieses besetzt bevorzugt eine M1-Vakanz, während für den Ladungsausgleich ein dreiwertiges Kation (v. a. Cr^{3+} und Fe^{3+}) in einem benachbarten, unbesetzten M2-Oktaeder substituiert wird. Somit

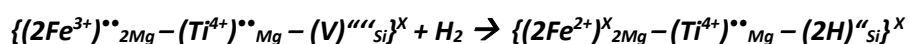
konkurriert Na^+ mit H^+ um M-Vakanzen und korreliert deshalb negativ mit dem Wassergehalt. Korrelationen zwischen dem [triv]-Wassergehalt und der Konzentration dreiwertiger Kationen wurde bisher nicht ausgemacht (TOLLAN et al. 2018). Bereits BERRY et al. (2007b) benannten den stark variierenden [triv]-Bereich als den kompliziertesten OH-Bereich, da die Banden nahe beieinanderstehen und kaum zu separieren sind. Die Bandenzuordnung ist nicht immer eindeutig und damit auch die Ermittlung kationenspezifischer Wassergehalte. EVANS et al. (2008) stellten fest, dass Al^{3+} (im Gegensatz zu anderen Me^{3+}) bevorzugt in einen M-Platz übergeht, mit einem zweiten Al^{3+} in einem benachbarten Tetraeder (Kröger-Vink (1956): $\{(\text{Al}^{3+})_{\text{Mg}}^{\bullet} - (\text{Al}^{3+})_{\text{Si}}^{\times}\}$). Nach TOLLAN et al. (2018) ist der Ladungsausgleich durch den Einbau eines anderen dreiwertigen Kations plausibel (z. B. $\{(\text{Al}^{3+})_{\text{Mg}}^{\bullet} - (\text{Cr}^{3+})_{\text{Si}}^{\times}\}$). Aufgrund der vielen verschiedenen Substitutionsmöglichkeiten ist ein linearer Zusammenhang für [triv] schwierig zu erfassen.

Die Beobachtungen von TOLLAN et al. (2018) spiegeln die Komplexität der verschiedenen H^+ -Einbauarten in Abhängigkeit vom Chemismus wider. Sie zeigten auf, wie stark eine chemische Vielfältigkeit und hohe Spurenelementkonzentrationen die Wasserspeicherkapazität im Oberen Mantel beeinflusst. Als Fazit verweisen die Autoren auf gekoppelte Substitutionen mit Spurenelementen als Hauptmechanismus für den Wasserstoff-Einbau. Zum Schluss insistieren sie darauf, dass ihre Beobachtungen von Mantel-Olivinen stammen und möglicherweise nicht ohne Weiteres auf andere Genesetypen übertragbar sind. Ihre Schlussfolgerungen sollen in erster Linie „indikativ“ sein. Zu beachten gilt, dass solche Vergleiche zwischen Spurenelement- und Wassergehalt, resultierend aus spezifischen Defektarten, nur mittels FTIR-Spektrometrie durchgeführt werden können. Wassergehalte, ermittelt aus anderen Analysemethoden wie z. B. SIMS differenzieren nicht zwischen den verschiedenen Substitutionsarten.

Zahlreiche Untersuchungen behandeln den Einfluss von Eisen auf den H^+ -Einbau. Dieses wird in Form von Fe^{2+} in M als Hauptelement in Fe-reichem Olivin sowie als Spurenelement in Form von Fe^{3+} innerhalb von [triv]-Defekten eingebaut (s. z. B. BERRY et al. 2005; BERRY et al. 2007b; BLANCHARD et al. 2017; FERRISS et al. 2018; TOLLAN et al. 2018). Durch Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} entstehen hydratisierte Defekte, indem zwei Fe^{3+} (in benachbarten M-Plätzen) zwei Elektronen von einem interstitiellen, molekularem Wasserstoff H_2 aufnehmen. Die beiden resultierenden H^+ -Ionen werden innerhalb einer T-Vakanz gebunden, die einzeln betrachtet zweifach negativ geladen wäre. Nur in Kombination mit einem benachbarten, in M substituierten Ti^{4+} -Ion entsteht eine neutrale Gesamtladung. Der hydratisierte Defekt entsteht nach folgender Redoxreaktion:



Dieselbe Gleichung lautet gemäß Kröger-Vink (1956) folgendermaßen (V = Vakanz):



Demnach führt die Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} zur Bildung von [Ti]-Defekten (FERRISS et al. 2018). Allerdings stellten WALKER et al. (2007) und BERRY et al. (2007a) fest, dass Ti^{4+} in nicht-hydratisiertem Olivin vierfach und

nicht sechsfach koordiniert ist (s. oben). Mit diesem Widerspruch befassten sich FERRISS et al. (2018), die die Fe^{3+} -Reduktion in San Carlos-Olivinen untersuchten. Sie postulieren, dass initiales, oktaedrisches Ti durch einen geologischen Prozess entstand, bei dem infolge einer vorhergegangenen Hydratation Ti^{4+} von T- bereits in M-Plätze übergegangen war. Durch hohe Temperaturen, gefolgt von schneller Dehydratisierung und schneller Abkühlung im Lavafluss (San Carlos-Olivine sind Xenolithe, eingebettet in den Lavaströmen des San Carlos-Vulkanfelds), könnte oktaedrisches Ti „konserviert“ worden sein.

Bezug zu dieser Arbeit

Von den Spurenelementen in Olivin üben Titan (s. z. B. BERRY et al. 2005; WALKER et al. 2007; JOLLANDS et al. 2016) und Eisen (s. z. B. BLANCHARD et al. 2017; FERRISS et al. 2018) nachweislich direkten Einfluss auf den Wasserstoffeinbau aus. Herausragende Stellung auf den Wassergehalt hat der [Ti]-Defekt. Wie von etlichen Autoren beobachtet (s. z. B. BERRY et al. 2005; 2007; FAUL et al. 2016; TOLLAN et al. 2018), führen bereits geringe Ti-Gehalte zu intensiven [Ti]-Banden. So erscheint in allen analysierten Spektren die [Ti]-Bande bei 3.572 cm^{-1} , trotz insgesamt geringer TiO_2 -Gehalte (max. 0,0051 wt % (Südafrika-Olivin AFR2)).

Gemäß TOLLAN et al. (2018) wurden die Titangehalte gegen die aus dem [Ti]-Defekt resultierende Wassergehalte aufgetragen (s. Abbildung 4.96). Letztere wurden mit dem Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetz berechnet, für das die totale, integrale Absorption durch Summierung der [Ti]-Bandenflächen in den E||a-, E||b- und E||c-Spektren ermittelt wurde (die Daten befinden sich im Anhang). Verwendet wurde, kongruent mit TOLLAN et al. (2018), der ϵ -Wert von BELL et al. (2003). Grund hierfür ist, dass die Spektren von BELL et al. (2003) von [Ti]-Banden geprägt sind (s. Abbildung 3.21a; Kap. 3.6.2 *Zusammenfassung der molaren (dekadischen) Absorptionskoeffizienten ϵ für Olivin, deren Herleitung und Anwendung*). In der Graphik sind jene Vorkommen aufgetragen, deren OH-Spektren von intensitätsreichen [Ti]-Banden geprägt sind: Olivine aus Südafrika (AFR2), Deutschland (DE2, DE4 und DE5), Äthiopien (ET3 und ET5), Madagaskar (MG1, MG2, MG4 und MG5) und Myanmar (MMR1 und MMR2). Die Gegenüberstellung der Daten gibt eine positive Korrelation wieder und bestätigt die Resultate von TOLLAN et al. (2018). Damit werden die Analysen von TOLLAN et al. (2018) an San Carlos-Olivinen und synthetischen, hydratisierten Kristallen um weitere Genesetypen erweitert. Die Titangehalte in Form von Oxidverbindungen stammen aus der LA-ICP-MS-Analyse (s. Kap. 4.1.1 *Haupt- und Spurenelementchemie*).

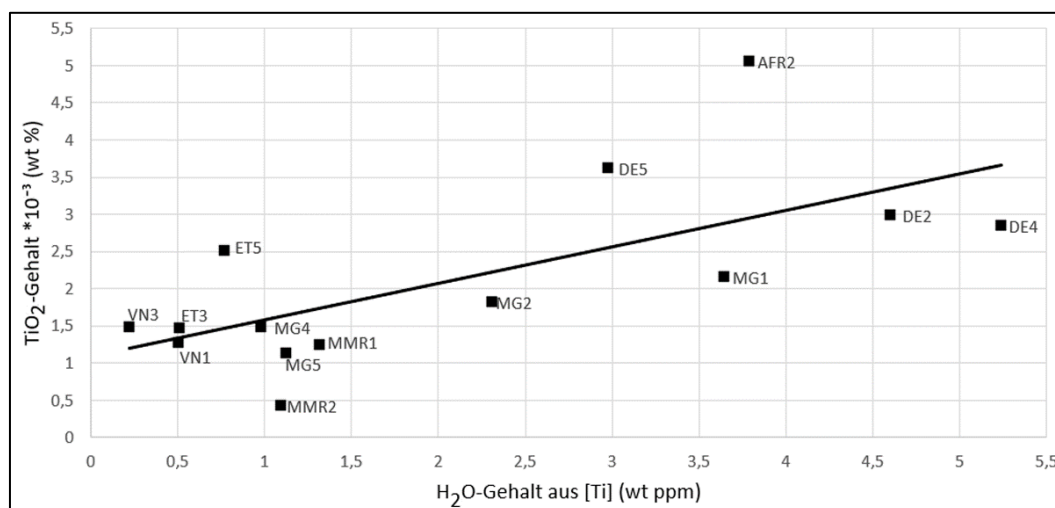


Abbildung 4.96: Korrelationsdiagramm zwischen TiO₂- und Wassergehalt ausgewählter Olivine dieser Arbeit

4.3.4 Verschiebung der OH-Peaks in Abhängigkeit von der Dichte bzw. dem Forsterit-Gehalt

KOCH-MÜLLER & RHEDE (2010) untersuchten IR-spektrometrisch die OH-Bereiche verschiedener synthetischer, hydratisierter Mg-Fe-Ringwoodit-Mischkristalle (Hochdruck-Modifikationen von Olivin mit (Mg,Fe)₂SiO₄). Durch Mg-Zunahme sinken die Probedichten (Mg²⁺ < Fe²⁺) und die Autoren beobachteten in den Spektren eine Verschiebung der OH-Banden in Richtung kleinerer Wellenzahlen. Grund hierfür ist, dass sich mit kleineren O — H ••• O-Abständen die O — H-Bindungsstärken der Dipole reduzieren (schwache Dipolmomente) und die Wellenzahlen der OH-Streckschwingungen abnehmen (BORSORF & SCHOLZ 1989). In der Fayalit-Forsterit-Mischkristallserie führt der vermehrte Mg-Einbau dazu, dass die Dichte von 4,3 g/cm³ (Fayalit) bis 3,2 g/cm³ (Forsterit) sinkt (OKRUSCH & MATTHES 2009), d. h. die Dichte korreliert mit dem Mg-Gehalt, denn die Elementarzelle in Richtung Forsterit verkleinert sich (s. z. B. RAMDOHR & STRUNZ 1978; DEER et al. 1982b). Dementsprechend verringern sich die O — H ••• O-Abstände der Tetraeder und Oktaeder in Richtung Forsterit und die aus diesen Schwingungsformen erzeugten Dipolmomente sind schwach. Damit sollten die OH-Banden auch in der Fayalit-Forsterit-Serie in Richtung kleinerer Wellenzahlen wandern.

Eine solche Korrelation zwischen Dichte (gesteuert durch den Mg-Gehalt) und OH-Bandenpositionen sollte es möglich machen, ebenso wie bei der Raman-Analyse (s. Kap. 4.1.5 *Forsterit-Gehaltsberechnung mittels Raman-Spektrometrie*) den Fo-Gehalt anhand der Bandenpositionen zu ermitteln. Dabei muss sichergestellt sein, dass dieselbe Bande innerhalb der Fayalit-Forsterit-Reihe in jedem Fall eindeutig identifiziert werden kann. Bei einem linearen Zusammenhang zwischen Fo-Gehalt/Dichte und den Bandenpositionen wäre dies möglich. Wie bereits dargelegt, ähneln sich (aufgrund gleicher Genesebedingungen) Dichte und Fo-Gehalt innerhalb eines Olivin-Vorkommens. Um eine Korrelation zwischen Dichte und Fo-Gehalt festzustellen, wurden die Dichten (s. Tabelle 42 und Tabelle 43 in Kap. 4.3.1 *Mittels FTIR-Spektrometrie ermittelte OH-Gehalte*) je Vorkommen gemittelt und in Abbildung 4.97 gegen die durchschnittlichen Fo-Gehalte der Vorkommen (s. Tabelle 14 in Kap. 4.1.4 *Forsterit-Gehaltsbestimmung anhand chemischer Analysedaten*) aufgetragen. Darin ist zu erkennen, dass, obwohl

ausschließlich Mg-reiche Olivine von Fo_{89,6} – Fo_{95,5} sowie Forsterit (Fo₂) mit Fo_{99,65} Untersuchungsgegenstand waren, ein linearer Zusammenhang der beiden Merkmale vorliegt: Mit sinkender Dichte steigt der Fo-Gehalt. Für die Demonstrierung einer OH-Bandenverschiebung innerhalb der Fayalit-Forsterit-Serie ist in einer fortführenden Arbeit eine umfassende IR-spektrometrische und chemische Analyse von Olivinen, reichend von Forsterit bis Fayalit, notwendig.

Da Mg-reicher Olivin das vorherrschende Mineral der Gesteine im Oberen Erdmantel ist sowie als Peridot v. a. für Gemmolog:inn:en von großem Interesse, ist Mg-reicher Olivin Hauptgegenstand wissenschaftlicher Studien. Aus diesem Grund konnten für diese Arbeit keine Literaturdaten von Olivinen nahe des Fayalit-Endglieds herangezogen werden. Dies hat jedoch den Vorteil, dass alle Literaturangaben mit den Resultaten dieser Arbeit direkt vergleichbar sind. Somit sind alle vorgenommenen Vergleiche repräsentativ, denn eine Bandenverschiebung abhängig vom Fo-Gehalt/Dichte kann ausgeschlossen werden.

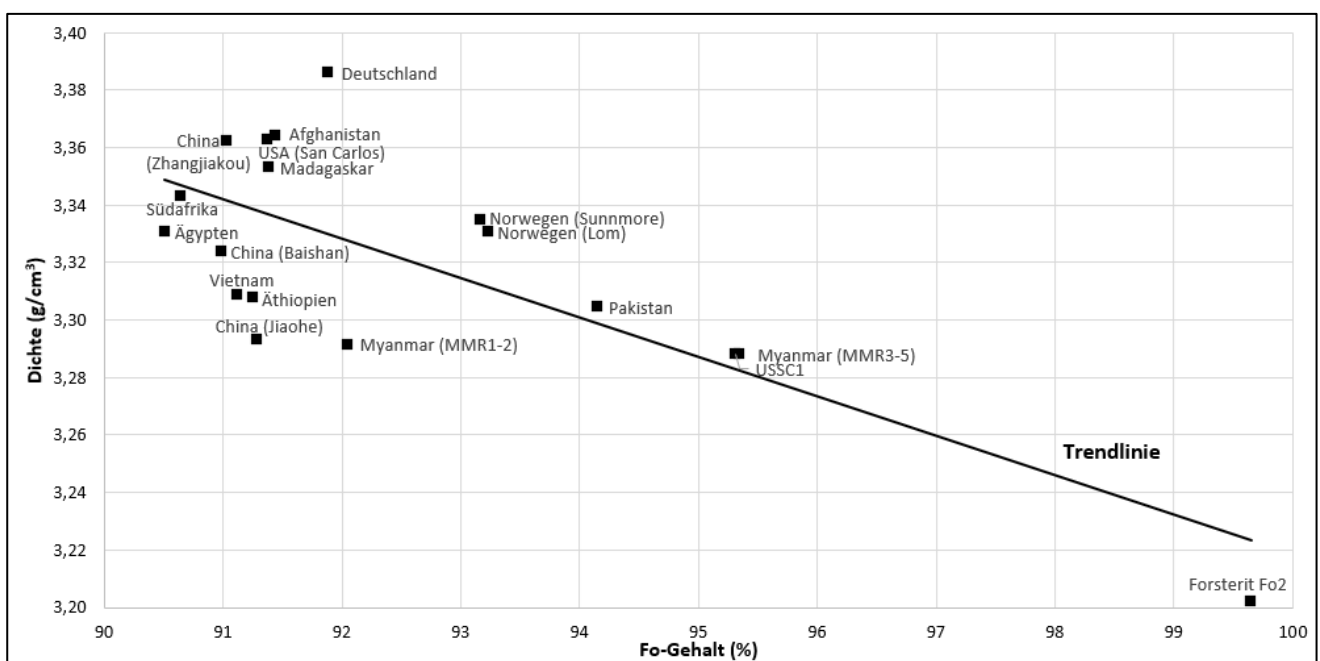


Abbildung 4.97: Korrelationsdiagramm zwischen Dichte und Fo-Gehalt der Olivin-Vorkommen inkl. Forsterit-Probe Fo2

In Kap. 4.2.2.18 *Forsterit aus Vietnam, Yên Bái (Fo₂)* ist in Tabelle 31 einzusehen, dass die Peakpositionen eines natürlichen Vietnam-Forsterits mit denen eines natürlichen Forsterits aus Pamir (Tadschikistan) aus der Literatur identisch sind. Des Weiteren befinden sich in der Tabelle die Peakpositionen der Mg-reichen Olivine dieser Arbeit. Aufgrund der Resultate von KOCH-MÜLLER & RHEDE (2010) erscheint es plausibel, dass die OH-Peaks von Forsterit bei kleineren Wellenzahlen als die der Olivine erscheinen. So ist in Tabelle 31 erkennbar, dass die OH-Peaks der Forsterite in wenigen Fällen an gering kleineren Absorptionsstellen als die der Olivine auftreten und dies mit dem höheren Fo-Gehalt in Zusammenhang stehen könnte. Der Grund, warum die Abweichung gering ist, liegt vermutlich an den hohen Mg-Gehalten der untersuchten Olivine und hohen Dichten (3,24 – 3,51 g/cm³) nahe des Forsterit-Endglieds.

Die Peak-Fitting-Prozeduren der Olivine dieser Arbeit ergaben, dass vier Peaks an gering abweichenden Positionen auftraten, jedoch innerhalb eines Vorkommens an derselben Stelle blieben (s. Kap. 4.2.3.1 *OH-Profile, OH-Peakpositionen und -halbwertsbreiten*). So liegt es nahe, auch dieses Phänomen auf die Fo-Gehalte (bzw. Dichten) zurückzuführen. Zur Wiederholung: Der erste Peak lag sowohl bei 3.481 als auch bei 3.483 cm^{-1} , wobei dieser bei den Olivinen aus Myanmar, Deutschland (Eifel) und Südafrika bei 3.481 cm^{-1} auftrat. Der zweite Peak bei 3.523/3.524 cm^{-1} lag beim Norwegen-Olivin (Sunnmøre) und bei den Olivinen aus Ägypten (St. John) bei 3.523 cm^{-1} . Der dritte Peak bei 3.539/3.540/3.541 cm^{-1} erschien beim Norwegen-Olivin (Sunnmøre) bei 3.539 cm^{-1} und bei den Olivinen aus Deutschland (Eifel) bei 3.540 cm^{-1} . Der vierte Peak bei 3.596,5/3.597/3.598 cm^{-1} lag bei den Proben aus Pakistan, Afghanistan und Myanmar (MMR1-2) bei 3.596,5 cm^{-1} und bei Norwegen (Lom, Sunnmøre) und Ägypten (St. John) bei 3.597 cm^{-1} . Von den Vorkommen zeichnen sich insbesondere Vietnam (Forsterit Fo2), Pakistan, Myanmar, Norwegen (Sunnmøre und Lom) und China (Jiaohe), ferner Äthiopien und Vietnam, durch geringe Dichten/hohe Fo-Gehalte aus (s. Abbildung 4.97). In vielen Fällen erscheinen bei diesen Vorkommen diese vier Peaks bei kleineren Wellenzahlen, sodass der Zusammenhang zwischen Dichte/Fo-Gehalt und Bandenposition plausibel ist. Eine Abhängigkeit vom Genesetyp ist nicht erkennbar. Zuletzt sei aufgeführt, dass die Möglichkeit besteht, dass es sich um differenzierte Peaks handelt, die sehr nahe beieinanderstehen und aufgrund dessen nicht separiert wurden.

4.4 Exkurs: „Konservierung“ der primären OH-Signatur

Zahlreiche Studien befassen sich mit der Frage, ob die OH-Signatur eines Mantel-Olivins trotz H^+ -Diffusionsvermögen auch nach der Beförderung an die Erdoberfläche immer noch dem Erdmantel zugewiesen werden kann (s. z. B. MILLER et al. 1987; BELL & ROSSMAN 1992; BELL et al. 2004; SKOGBY 2006; GOSE et al. 2008). Der OH-Gehalt kann während des Transports von verschiedenen Prozessen wie Schmelzverlust und/oder -infiltration, Diffusion beim Magmentransport, Temperatur-/Druckänderungen beeinflusst werden. Auch Verwitterungsprozesse an der Oberfläche gelten zu berücksichtigen. Für eine Interpretation der OH-Signaturen müssen diese Prozesse bekannt sein und als Unsicherheitsfaktoren miteinbezogen werden (MILLER et al. 1987). Neben sekundärer Umwandlung, spielt der Faktor Zeit eine Rolle: Eine tektonische Anhebung verläuft langsamer als der Aufstieg von Laven. Aufgrund dessen haben durch schnellen Magmenaufstieg (bis hin zu Eruptionen) mitgerissene Olivine mit anschließender schneller Abkühlung an der Erdoberfläche ihren initialen OH-Gehalt „konserviert“ (SKOGBY 2006).

Der wahrscheinlichste Prozess, der zur Veränderung des OH-Gehalts führen kann, ist eine Re-Equilibrierung des Olivins mit dem transportierenden Magma, da H^+ eine hohe Diffusivität bei magmatischen Temperaturen aufweist ($\sim 1.100 \text{ }^\circ\text{C}$). Um dies zu testen, suchten KUROSAWA et al. (1997) nach Korrelationen zwischen dem Wassergehalt eines vulkanischen Olivin-Phänokristalls (entnommen aus Xenolith-haltigem Basalt (Oki-dogo, Shimane, Japan)) und dem Wassergehalt eines Schmelzeinschlusses im selben Olivin-Phänokristall. Zum Abgleich suchten sie nach

Korrelationen zwischen dem Wassergehalt eines mantelstammenden Olivin-Xenoliths (aus derselben Basaltdecke) und dem bereits gemessenen Wassergehalt des Schmelzeinschlusses im Phänokristall. Ihre Resultate zeigten, dass die Wassergehalte der Olivin-Phänokristalle positiv mit ihren Schmelzeinschlüssen korrelierten und verwiesen so auf ein chemisches Gleichgewicht zwischen der mineralischen Phase und dem Wirtsmagma. Die mittransportierten Mantel-Olivin-Xenolithe zeigten hingegen geringere Wassergehalte. Somit befanden sich die Olivin-Xenolithe nicht im Gleichgewicht mit dem transportierenden Magma, obwohl Xenokristalle keine komplett abgeschlossenen Systeme darstellen. Zum Abgleich ihrer Ergebnisse untersuchten sie ein anderes Mantel-Olivin-Vorkommen: Xenolith-Olivine in Basalt aus *Ichiniomegata* (Akita, Japan) enthalten geringere Wassergehalte als die *Oki-dogo*-Olivine, obwohl erstere in einem wasserreicheren Wirtsmagma transportiert wurden. Dies sahen die Autoren als Bestätigung für eine weitestgehende Unabhängigkeit von den Transportprozessen. Auch stellten KUROSAWA et al. (1997) fest, dass Wassergehalte von Olivin-Einschlüssen in Diamanten vergleichbar mit denen von mantelstammenden Olivin-Xenolithen in Granat-Peridotiten sind und sehen dies als weiteren Beweis, dass Olivin-Xenolithe kaum vom Wasser des transportierenden Magmas kontaminiert werden. Demnach reflektiert der Wassergehalt in Olivin dem seines Bildungsortes im Mantel (KUROSAWA et al. 1997). Auch BERAN & LIBOWITZKY (2006) verweisen auf wasserhaltige Olivin-Einschlüsse in Diamanten und entnehmen daraus, dass die primäre OH-Signatur trotz Druck/Temperaturänderungen erhalten bleibt. BELL et al. (2004) schließen ebenfalls eine Re-Equilibration mit dem Transportmedium aus. Eine Erklärung hierfür ist, dass Wasserstoff derart fest in der Silikatstruktur eingebunden ist, dass die in dem Mantel erworbene Defektstruktur „konserviert“ wird und der Druckverlust beim Magmenaufstieg keinen Einfluss ausüben kann.

4.5 Raman-spektrometrische Untersuchung auf OH-Gehalt

Einleitung: Mittels Raman-Analyse kann Olivin anhand charakteristischer Banden im Wellenzahlbereich von 150 bis 1.200 cm^{-1} (FIR und MIR) identifiziert werden (s. z. B. PAQUE-LEDENT & TARTE 1973; CHOPELAS 1991). Darüber hinaus ist es möglich OH-Gruppen und molekulares Wasser zu detektieren (s. z. B. FROST et al. 2007; BOLFAN-CASANOVA et al. 2014). Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie, bei der die Polarisierbarkeit eines OH-Moleküls als konstant angenommen wird und sich das Dipolmoment im IR-aktiven Modus ändert, bedeutet ein Raman-aktiver Modus ein konstantes Dipolmoment und eine veränderliche Polarisierbarkeit. Ein OH-Molekül kann eine Vielzahl an Eigenschwingungen ausführen, von denen manche IR-aktiv, Raman-aktiv oder beides sein können, sodass für die Erfassung aller OH-Schwingungen beide Methoden notwendig sind (BORSODORF & SCHOLZ 1989). So liegt es nahe, die OH-Gruppen der Olivine dieser Arbeit mit dieser Methode zu untersuchen. Hierbei gilt jedoch zu beachten, dass sich für die Ermittlung der geringen OH- und H_2O -Konzentrationen in NAMs nach wie vor die IR-Spektrometrie besser eignet als die Raman-Spektrometrie, da das OH-Ion aufgrund seines starken Dipolmomentes stark IR-aktiv ist (GEIGER 2004).

Für die OH-Analyse wurde Pakistan-Probe PKoA6 herangezogen, da diese die höchste Wassermenge (106,8 wt ppm H₂O) enthält (s. Kap. 4.3.1 *Mittels FTIR-Spektrometrie berechnete OH-Gehalte*). Die Messungen erfolgten unpolarisiert an der unorientierten Probe. Für die Erfassung eines möglichst großen Untersuchungsbereichs wurde ohne konvokale Blende gemessen und ein ca. 10 mm im Durchmesser großes Probenstück herangezogen. Um eine möglichst hohe Sensitivität der Messungen zu erreichen, wurde ein energiereicher Nd: YAG-Laser (Anregungswellenlänge: 532 nm (grün)) verwendet. Die Einstellung der Messparameter erfolgte an Anlehnung der verwendeten Geräteeinstellungen von BOLFAN-CASANOVA et al. (2014) (s. Tabelle 45). Diese beobachteten mittels Raman-Spektrometrie mehrere OH-Banden in synthetischen Olivinen. Dabei stellten sie fest, dass ab einer H₂O-Konzentration von 75 µg/g eine intensitätsreiche OH-Bande bei 3.580 cm⁻¹ entstand. Obwohl sich bei Analysen mit höherer Laserleistung der Untersuchungsbereich vergrößert, zeigten ihre Untersuchungen, dass mit zunehmender Leistung die Intensitäten der OH-Banden abnehmen. Die Autoren vermuten, dass durch Selbstabsorption von Strahlung weniger Intensitäten aufgezeichnet werden. Sie empfehlen für Messreihen gleiche Laserleistungen einzustellen. Im Zuge dieser Arbeit betrug die Laserleistung 10 mW und sollte sich eignen, ausreichende Intensitäten zu erhalten. Ebenso wie bei BOLFAN-CASANOVA et al. (2014), wurden für die OH-Analysen Objektive mit längeren Arbeitsabständen verwendet. Zur Ermittlung der idealen Messparameter wurden Einstellungen wie Messzeit, Messanzahl und Objektivart variiert (s. Tabelle 45). Der Bereich von 200 – 1.200 cm⁻¹ wurde mit einem 50x Objektiv und einer Messzeit von fünf Sekunden mit je zwei Messungen pro Messschritt aufgezeichnet.

Tabelle 45: Messparameter der Raman-Analysen im Literaturvergleich. *gemessen via Laserleistungshandmessgerät (LaserCheck der Firma Coherent, Inc.; Santa Clara, Kalifornien, USA); k. A. = keine Angabe

	Messparameter: BOLFAN-CASANOVA et al. (2014)	Messparameter: Diese Arbeit
Spektrometer	Horiba Scientific LabRam HR800	Horiba Scientific LabRam HR800
Anregungswellenlänge	514,532 nm	532,12 nm
Laserleistung	50 – 70 mW	10 mW*
Strichdichte optisches Gitter	600 Rillen/mm	1.800 Linien/mm
Objektiv	100x	10x bzw. 50x
Messzeit OH-Bereich	200 s	50 bzw. 100 s
Messdurchlauf OH-Bereich	k. A.	2 bzw. 3

Ergebnisse: Abbildung 4.98 zeigt das typische Raman-Spektrum eines Mg-reichen Olivins. Die erste Messung des OH-Absorptionsbereichs (3.000 – 3.800 cm⁻¹) erfolgte mit einer Messzeit von 50 Sekunden. Banden liegen nicht vor. Die Intensitäten vor Abzug des Untergrundes betragen ca. 18.000 cps. In einer zweiten Messung (s. Abbildung 4.99a) wurde ausschließlich der Wellenzahlbereich (CCD-Bereich) um die 3.580 cm⁻¹-Bande aufgenommen, da diese nach BOLFAN-CASANOVA et al. (2014) die intensitätsreichste ist. Die Messzeit betrug 100 Sekunden mit je drei Messungen pro Messschritt. Hierbei wurden Intensitäten von ca. 24.000 cps erreicht, die dem Grenzbereich des Detektors nahekommen. Für die nächste Messung wurde ein 10x Objektiv verwendet, mit einer Messzeit von 100 Sekunden und zwei Messdurchläufen (s. Abbildung 4.99b). Die Intensitäten lagen bei ca. 40.000 cps. Beide Spektren zeigen keine OH-Banden. Nach der Basislinienkorrektur sind die Intensitäten

unabhängig von der Vergrößerung gleich hoch. Verglichen mit Abbildung 4.98 ergab die Erhöhung der Messzeit auf 100 Sekunden eine Intensitätszunahme. Eine bessere Auflösung konnte nicht erzielt werden.

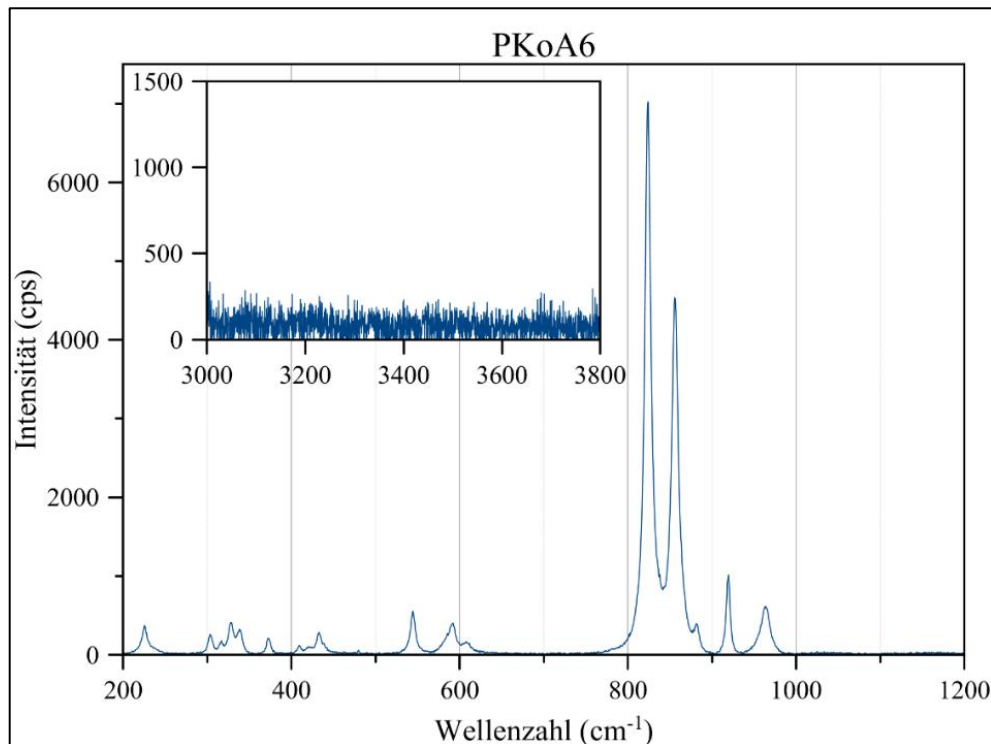


Abbildung 4.98: Raman-Spektrum der Probe aus Pakistan PKoA6 (Messparameter: Vergrößerung: 50x, Messzeit: 50 s mit 2 Messdurchläufen). Im OH-Bereich erscheinen keine Banden.

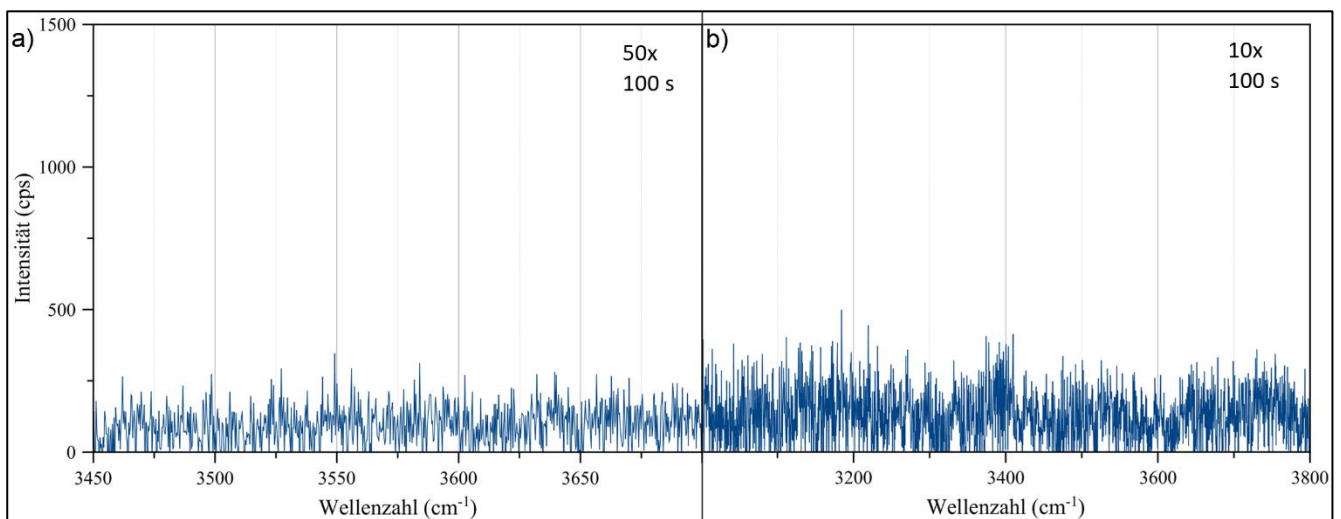


Abbildung 4.99: Raman-Spektren des OH-Bereichs der Probe aus Pakistan PKoA6, aufgenommen mit unterschiedlichen Messparametern: a) Vergrößerung: 50x, Messzeit: 100 Sekunden mit drei Messdurchläufen und b) Vergrößerung: 10x, Messzeit: 100 Sekunden mit zwei Messdurchläufen. In beiden Spektren erscheinen keine Banden.

Interpretation und Diskussion: Die FTIR-Spektrometrie gilt als das geeignetste Mittel für die Schwingungsuntersuchung von OH-Molekülen in NAMS, da deren Schwingungen eine starke Dipolmomentänderung verursachen. In selteneren Fällen tritt eine Änderung der Polarisierbarkeit während einer Schwingung auf, sodass OH lediglich ein schwacher Raman-Streuer ist und infolgedessen kaum

Intensitäten im Absorptionsspektrum zeigt (s. z. B. WEIS et al. 2018). Dies kann mit dieser Arbeit bestätigt werden. Hinzukommend werden die Peakintensitäten bei der Raman-Analyse von einer Vielzahl verschiedener Faktoren beeinflusst, wie z. B. Laserleistung, Strahldurchmesser, Einfallswinkel und Volumen des Analysebereichs. Letzterer hängt wiederum von Laserfokussierung, Probengröße/-transparenz, Reflektionen, Refraktionen und Unebenheiten der Probenoberfläche ab. THOMAS et al. (2009) verglichen FTIR- mit Raman-Spektren bei der OH-Analyse natürlicher NAMs und kamen zu dem Ergebnis, dass die Raman-Spektrometrie hierfür ungeeignet ist, sich jedoch für die Wasseranalyse von z. B. wasserhaltigen Gläsern, Schmelzeinschlüssen in Mineralen sowie stöchiometrisch wasserhaltige Minerale eignet. BOLFAN-CASANOVA et al. (2014) verglichen FTIR- mit Raman-Spektren von synthetischen Olivinen mit H₂O-Konzentrationen zwischen 75 – 1.380 µg/g, wobei auch sie zu dem Schluss kamen, dass die FTIR-Spektrometrie für die geringen Gehalte in Olivin sensitiver ist. Die Gründe warum trotz vergleichbarer Messparameter wie von BOLFAN-CASANOVA et al. (2014) keine OH-Bande erschien, könnten sein, dass die untersuchten Olivine natürlichen Ursprungs sind und diese womöglich andere OH-Einbaumechanismen aufweisen als die Kristallsynthesen von BOLFAN-CASANOVA et al. (2014). OH-Dipole in natürlichen Olivinen führen möglicherweise vorwiegend IR-aktive Schwingungen aus. Die Analyse von natürlichen Olivinen birgt zudem das Problem, dass die Spurenelemente in natürlichen Proben eine hohe Lumineszenz verursachen, sodass der Grenzbereich des Detektors schneller erreicht wird und das Gerät nicht ausreichend sensitiv ist.

4.6 UV-Vis-NIR-spektrometrische Untersuchung der Proben

Einleitung: Die Analyse mittels UV-Vis-NIR-Spektrometrie stellte für diese Arbeit ein unverzichtbares Mittel für die Probenpräparation der xeno-/hypidiomorphen Olivine dar (s. Kap. 3.3.3). Grund hierfür war, dass polarisierte Messungen im NIR-Bereich charakteristische Spektren zeigen, anhand dieser die kristallographischen Richtungen identifiziert werden können (s. z. B. BURNS 1970; 1993; ULLRICH et al. 2002; TARAN & KOCH-MÜLLER 2006). Für die Ermittlung von Unterschieden und/oder Gemeinsamkeiten der verschiedenen Vorkommen wurden alle Olivine spektroskopisch im UV-Vis-NIR-Bereich untersucht. In der Gemmologie wird diese Methode v. a. für die Untersuchung der Mineralfarbe (z. B. Farbänderungen von Edelsteinen durch Temperaturbehandlung) im Vis-Wellenlängenbereich genutzt. Diese beruht auf der selektiven Absorption der komplementären Wellenlänge zur Mineralfarbe (dabei wird immer eine Mischung von komplementären Wellenlängen absorbiert), die dann von unseren Augen und Gehirn wahrgenommen wird. Das sichtbare Spektrum (*Vis; visible*) reicht von Rot bis Violett: Mit Rot von 700 – 630 nm, Orange von 630 – 590 nm, Gelb von 590 – 550 nm, Grün von 550 – 490 nm, Blau von 490 – 440 nm und Violett von 440 – 400 nm (STEINBACH 2016). Neben einer Vielzahl an Farbürsachen in Mineralen, wird die idiochromatische Färbung durch die chemische Zusammensetzung (Elementart sowie Elektronenkonfiguration) bestimmt. Des Weiteren können Spurenelemente in Form von Verunreinigungen im Kristallgitter sowie Verwachsungen mit anderen Mineralen

eine Fremdfärbung (allochromatisch) verursachen. Auch Defekte im Kristallgitter (*Farbzentren*) wirken sich auf die Farbe aus (MARKL 2015). Aufgrund der Kristallsymmetrie von Olivin müssen drei polarisierte Spektren je Probe, eins für jede Richtung, aufgenommen werden. Durch die Verwendung eines Kristall-Würfels existieren allerdings zwei unterschiedliche Messgeometrien, um dieselbe polarisierte Messung auszuführen, sodass insgesamt sechs unterschiedliche Messgeometrien vorliegen: **b||a**, **c||a**, **a||b**, **c||b**, **a||c** und **b||c** (der erste Buchstabe entspricht der Einstrahlrichtung und der zweite der Polarisationsrichtung).

Ergebnisse: Ergebnis für jede Probe war ein Absorptionsspektrum von 250 bis 1.600 nm, das den UV-, Vis- und NIR-Bereich umfasst. Auf der Ordinate sind A/d-Werte (Quotient aus Absorbanz und Probendicke) in cm^{-1} aufgetragen. Als darstellendes Beispiel wurde der Pakistan-Olivin PK1 ausführlich analysiert (s. Abbildung 4.100). Für diesen wurden je Messgeometrie drei Spektren aufgenommen (mit statistischer Verteilung der Messpunkte). Im UV-Bereich sind die Absorptionen bis ca. 315 nm am höchsten und die Absorptionskante liegt bei ca. 370 nm. Die Intensitäten der Spektren in diesem Bereich nehmen von $E||c > E||b \gg E||a$ ab. Die hohen Absorbanzen im NIR-Bereich zeigen eine Abnahme ihrer Intensitäten von $E||a \gg E||b > E||c$. Die charakteristischen Absorptionsmaxima des $E||a$ - sowie $E||b$ -Spektrums befinden sich bei ca. 1.050 nm und die des $E||c$ -Spektrums bei ca. 1.090 nm. Kaum erkennbare Absorptionen erscheinen im Vis-Bereich. Die eben aufgeführten Beschreibungen sind auf alle UV-Vis-NIR-Spektren der Olivine dieser Arbeit übertragbar (s. Anhang). Die drei $b||a$ -Spektren (dunkelblau) in Abbildung 4.100a sind im NIR-Bereich nicht gut aufgelöst. Die Spektren bei gleicher Messgeometrie sind gleich, mit vernachlässigbaren statistischen Messabweichungen. Auffallend sind die reproduzierbaren Unterschiede der Messungen, die mit derselben Schwingungsrichtung des E-Vektors, aber mit unterschiedlichen Einstrahlrichtungen, aufgezeichnet wurden (z. B. $b||a$ und $c||a$). Dieser Unterschied ist bei $b||a$ (dunkelblau) und $c||a$ (hellblau) in Abbildung 4.100b besonders auffallend. Statistisch untermauert wird dieser Sachverhalt durch eingehende Analysen der Proben PKoA3 (Pakistan), AF3 (Afghanistan), AFR4 (Südafrika) und USoA2 (San Carlos, USA) (s. Anhang).

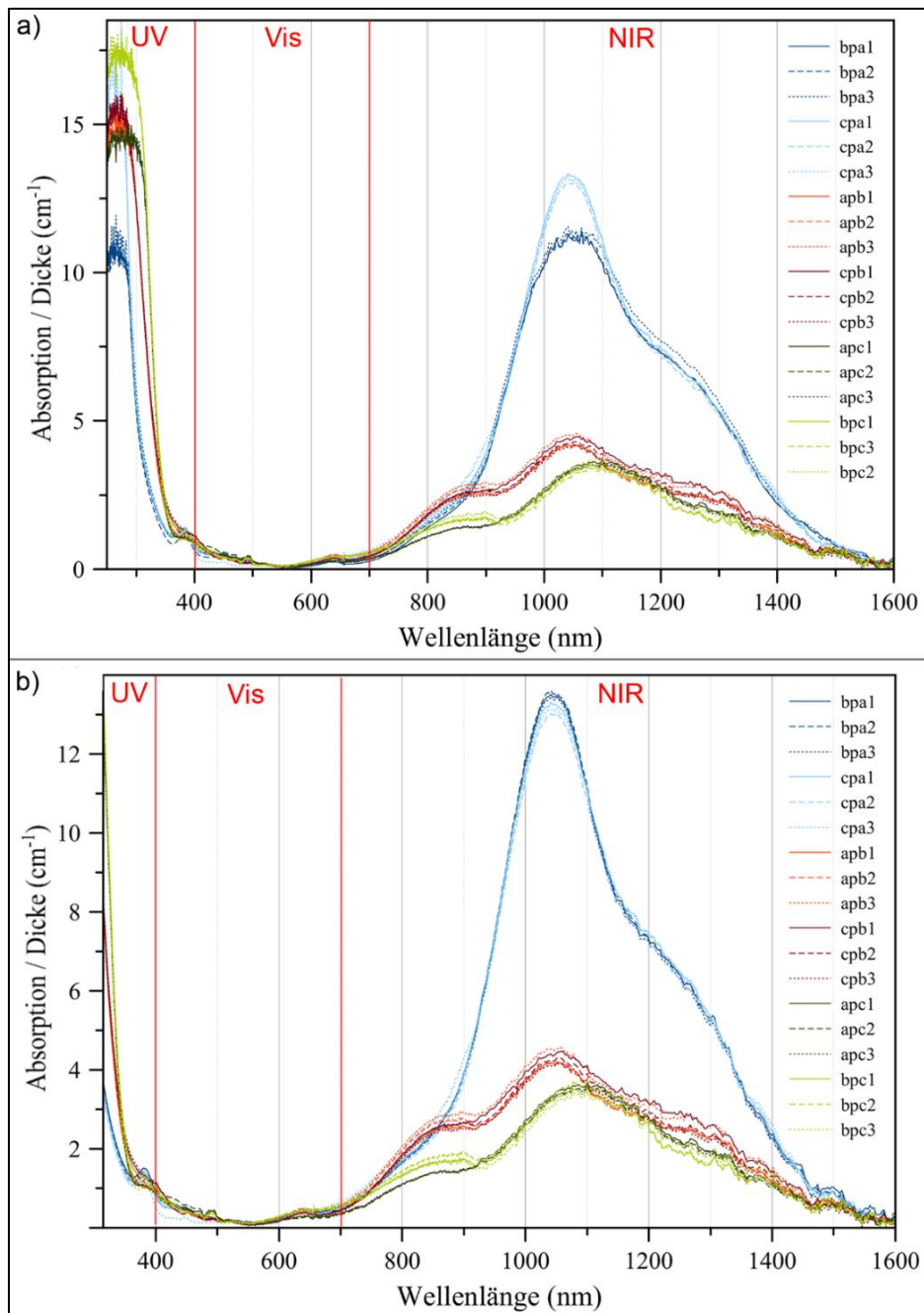


Abbildung 4.100: UV-Vis-NIR-Spektren der Probe aus Pakistan PK1 (drei Spektren je Messgeometrie). a) Mit *cut off* und fehlerhaften b||a-Spektren und b) ohne *cut off* und korrigierten b||a-Spektren.

Interpretation und Diskussion: Die hohen Absorptionen bis 315 nm stellen den *cut off-Bereich* dar, der bei allen UV-Vis-NIR-Spektren abgeschnitten wurde. Die *cut off-Bereiche* sind bei allen Proben gleich, da Probendicken und Chemismus vergleichbar sind. Die schlecht aufgelösten b||a-Spektren wurden durch eine zu große Schichtdicke parallel in Einstrahlrichtung (b-Achse) in Verbindung mit der hohen Absorption in Richtung a-Achse verursacht. In diesem Fall fiel nicht genug Licht auf den Detektor, sodass die Intensitäten nicht vollständig wiedergegeben wurden (WEHRMEISTER & HÄGER 2006). Daraufhin wurde die Probe parallel zur b-Achse gekürzt und die neu gemessenen Spektren in Abbildung 4.100b abgebildet. In der Theorie müssten die mit polarisiertem Licht aufgenommenen Spektren, die unabhängig von der Einstrahlrichtung dieselbe kristallografische Richtung

abbilden, bis auf statistische Schwankungen, identisch sein (z. B. $b||a / c||a$) (s. z. B. WEHRMEISTER & HÄGER 2006). Die Ergebnisse dieser Arbeit legen jedoch das Gegenteil dar: Die Spektren, die bei einer Einstrahlrichtung senkrecht auf zwei unterschiedliche Ebenen bei gleicher Polarisation aufgezeichnet wurden, zeigen unterschiedliche Intensitäten bei gleichem Aussehen. Dies beobachteten bereits TARAN & MATSYUK (2013) an natürlichen Olivinen unterschiedlicher Vorkommen. Sie gründen den Unterschied auf das Vorhandensein von Quadrupolen und ihr differenziertes Verhalten im Vergleich zu Dipolen bei Anregung. Da die Intensität von der Wahrscheinlichkeit von Elektronenübergängen abhängig ist und laut Quantenmechanik die Auswahlregeln für Dipole und Multipole differenzieren, erscheinen Intensitätsunterschiede in diesem Zusammenhang plausibel. Dabei sind Dipolübergänge wahrscheinlicher als Quadrupolübergänge (s. z. B. DREIZLER & LÜDDE 2008). Um die Hintergründe und Zusammenhänge zu verstehen, sind jedoch eingehendere Untersuchungen notwendig. Mit dieser Arbeit wird die Beobachtung von TARAN & MATSYUK (2013), dass ein reproduzierbarer Unterschied zwischen den Messungen mit unterschiedlicher Einstrahlrichtung aber mit derselben Polarisation unabhängig von Vorkommen und Genesetyp für Olivine typisch ist, bestätigt. Folgende Genesetypen wurden untersucht: Pakistan (PK1, PKoA3) = hydrothermale Metasomatose, Afghanistan (AF3) = hydrothermale Metasomatose, Südafrika (AFR4) = kimberlitisch und USA, San Carlos (USoA2) = Mantel-Olivin. In Anbetracht dieses Sachverhalts wurden im Folgenden für jede Probe die Mittelwerte aus beiden Spektren je Polarisationsrichtung gezogen und mit $E||a$, $E||b$ und $E||c$ (E = E-Vektor) gekennzeichnet (s. Anhang). War ein $E||a$ -Spektrum nicht korrekt aufgelöst, wurde lediglich das für die Identifikation der a-Achse genutzte Spektrum abgebildet und gekennzeichnet. Auf einen arbeits- und zeitaufwändigen Schleifprozess wurde an dieser Stelle verzichtet. Die gemittelten Spektren der Probe PK1 befinden sich in Abbildung 4.101.

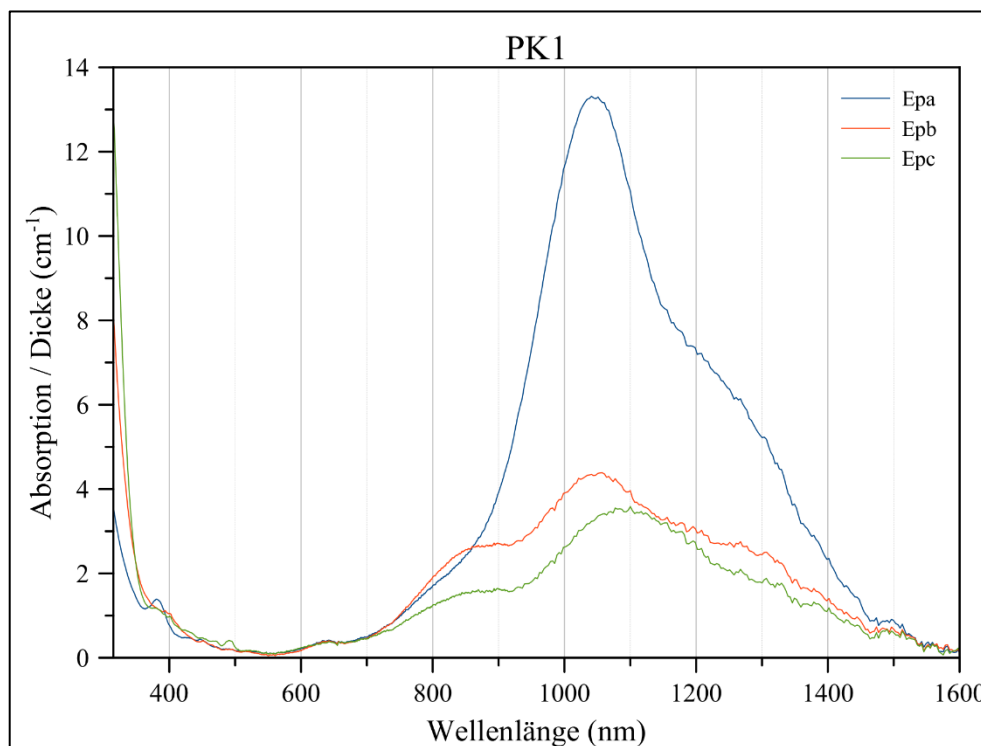


Abbildung 4.101: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Probe aus Pakistan PK1

Interpretation NIR-Bereich

Olivin absorbiert v. a. im NIR-Bereich, sodass dieser anhand charakteristischer Absorptionsbanden in diesem Bereich identifiziert werden kann (s. z. B. BURNS 1970; 1993; ULLRICH et al. 2002; TARAN & KOCH-MÜLLER 2006). Die breiten Absorptionsbanden sind typisch für Messungen im NIR-Bereich (BORSORF & SCHOLZ 1989). In Abbildung 4.102 sind die drei polarisierten NIR-Spektren der Pakistan-Probe PK1 zu sehen, wobei $E||a \gg E||b > E||c$. Das Peak-Fitting ergab vier Peaks: Peak P1 bei 850 nm, Peak P2 bei 1.035 nm, Peak P3 bei 1.226 nm und Peak P4 bei 1.114 nm. Das charakteristische Aussehen des $E||a$ - und $E||b$ -Spektrums wird durch den hohen Peak P2 geprägt. Im $E||b$ -Spektrum hat dieser stark an Intensität verloren. Im $E||a$ -Spektrum resultiert ein Absorptionsmaximum bei 1.050 nm und im $E||b$ -Spektrum bei 1.047 nm. Das Aussehen des $E||c$ -Spektrums wird durch den neu hinzugekommenen Peak P4 geprägt, sodass das Absorptionsmaximum bei 1.096 nm liegt. Für eine statistische Aussagekraft wurden fünf Proben (PK1, PKoA3, AF3, AFR4 und USoA2) analysiert, die alle dieselben polarisierten Spektren zeigen (s. Anhang). Der Literaturvergleich (s. Abbildung 4.103) bestätigt, dass diese polarisierten Spektren für Mg-reiche Olivine typisch sind (s. z. B. BURNS 1970; ULLRICH 2002; TARAN & KOCH-MÜLLER 2006), mit denselben Peaks, Absorptionsmaxima und Intensitätsabnahmen von $E||a \gg E||b > E||c$ ab. Ebenfalls typisch sind die geringen Absorptionen im Vis-Bereich und die UV-Absorptionskante bei ca. 370 nm.

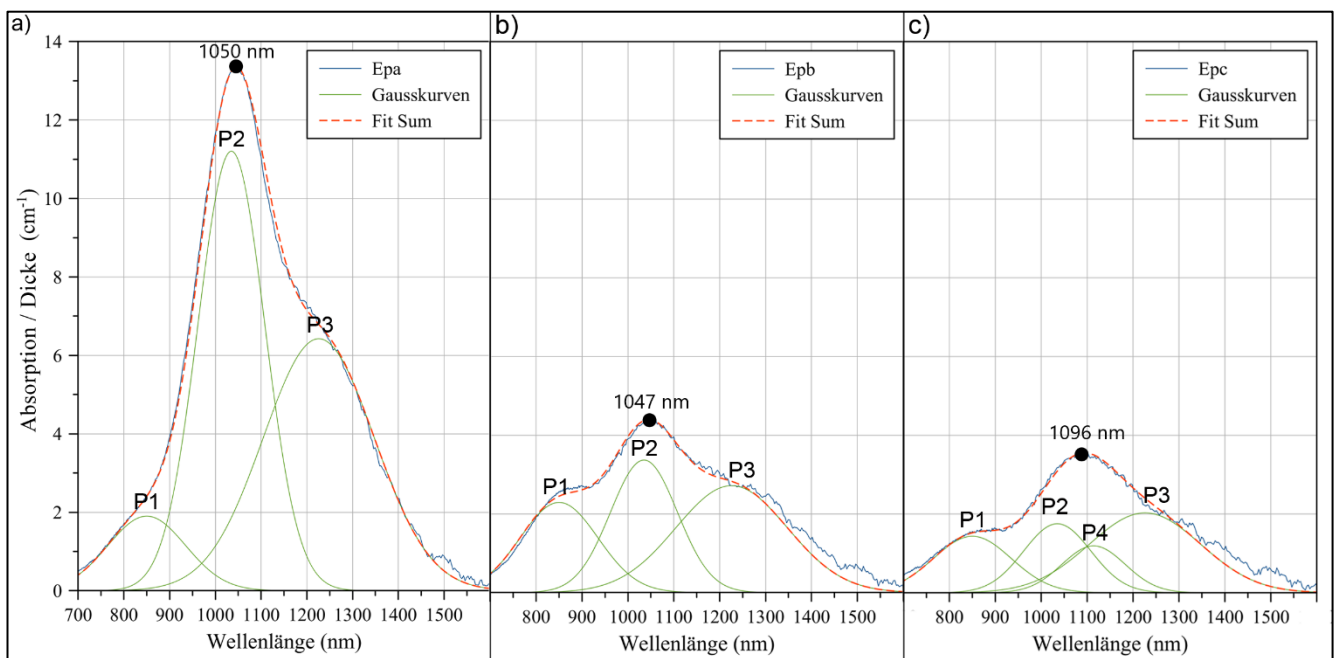


Abbildung 4.102: Peak-Fitting am Beispiel der Probe aus Pakistan PK1 mit Peaks bei 850 nm (P1), 1.035 nm (P2), 1.226 nm (P3) und 1.114 nm (P4). E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse ($E||a$ -Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $1,90 \text{ cm}^{-1}$ (P1), $11,20 \text{ cm}^{-1}$ (P2) und $6,42 \text{ cm}^{-1}$ (P3)), b) b-Achse ($E||b$ -Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $2,29 \text{ cm}^{-1}$ (P1), $3,37 \text{ cm}^{-1}$ (P2) und $2,72 \text{ cm}^{-1}$ (P3)), und c) c-Achse ($E||c$ -Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $1,43 \text{ cm}^{-1}$ (P1), $1,75 \text{ cm}^{-1}$ (P2), $2,03 \text{ cm}^{-1}$ (P3) und $1,19 \text{ cm}^{-1}$ (P4)). In den Spektren außerdem eingetragen, sind die jeweiligen Absorptionsmaxima bei 1.050, 1.047 und 1.096 nm.

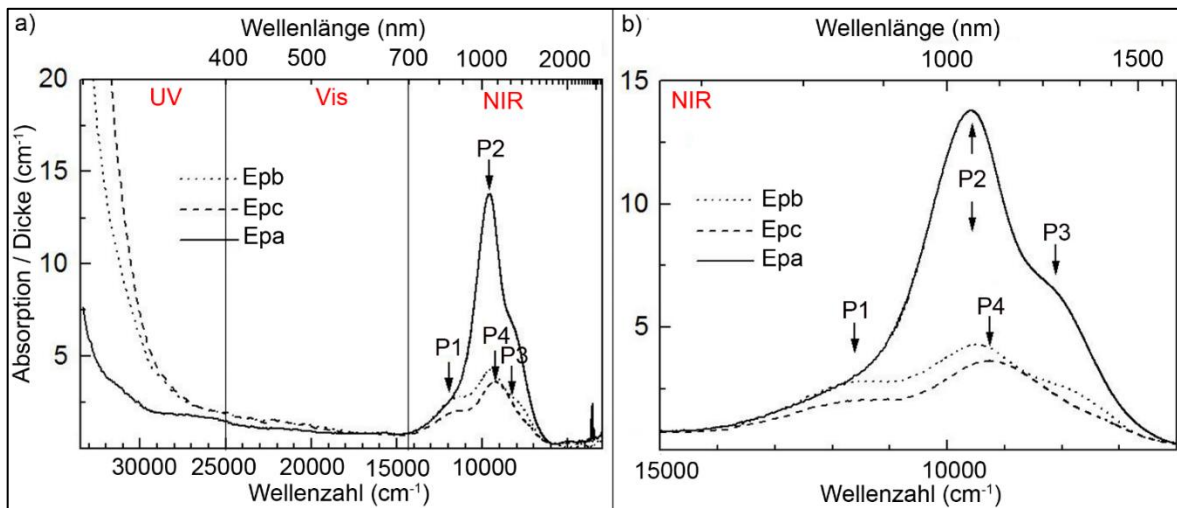


Abbildung 4.103: Olivin-Spektrum (Fo_{90}) in a) UV-Vis-NIR-Bereich und b) NIR-Bereich (Peak P1 (~ 860 nm); Peak P2 (~ 1.040 nm); Peak P3 (~ 1.210 nm); Peak P4 (~ 1.100 nm; abgelesen aus Spektrum)) (verändert nach: TARAN & KOCH-MÜLLER 2006)

Die Amplitudenverhältnisse der Peaks je Polarisationsrichtung sind ebenfalls für alle Proben gleich. Dies gibt der lineare Zusammenhang in Abbildung 4.104 eingesehen werden: In Abbildung 4.104a sind Peak P2 (1.035 nm) und Peak P3 (1.226 nm) je Probe und je Polarisationsrichtung gegeneinander aufgetragen. Gleichermaßen wurde mit Peak P1 (850 nm) und Peak P4 (1.114 nm) in Relation zu Peak P2 verfahren (s. Abbildung 4.104b und c). Das Bestimmtheitsmaß R^2 liegt zwischen 0,9842 – 0,998. Die Ergebnisse sind folglich valide.

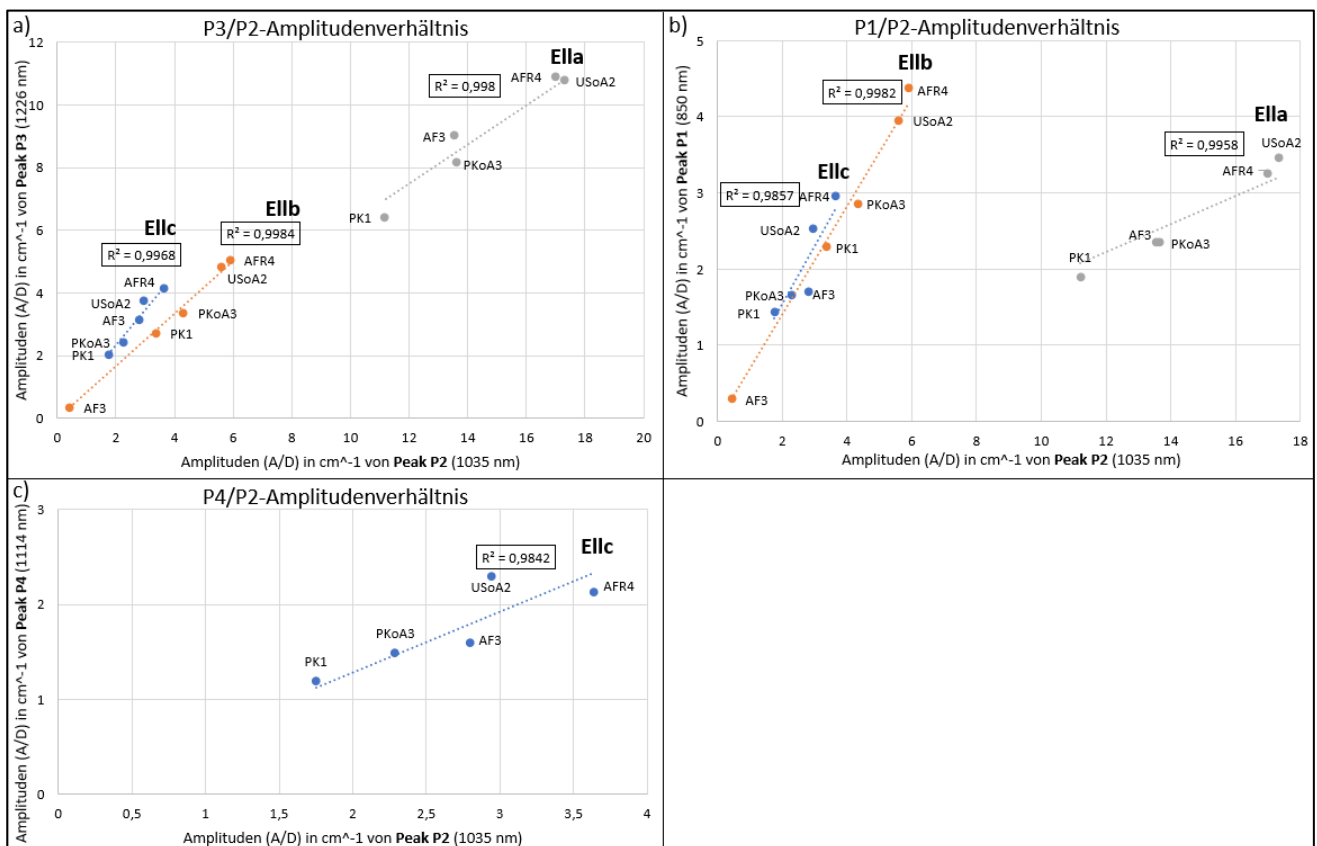


Abbildung 4.104: Peakverhältnisse der Amplituden (A/d-Werte in cm^{-1}) je Polarisationsrichtung (E||a, E||b und E||c) der Proben USoA2, AFR4, AF3, PKoA3 und PK1. Verhältnisse zwischen a) Peak P2 und Peak P3, b) Peak P2 und Peak P1 und c) Peak P2 und Peak P4.

Die Hauptabsorption im NIR-Bereich von Olivin entsteht durch anregungsinduzierte spinerlaubte Elektronenübergänge innerhalb der 3d-Orbitale von Fe^{2+} (*dd*-Elektronenübergänge). Da Fe^{2+} sowohl in M1- als auch in M2-Oktaedern vorliegt, werden durch Energiezufuhr spezifische Banden im NIR-Spektrum erzeugt (s. z. B. BURNS 1970; BURNS 1974; RUNCIMAN et al. 1973; 1974; ULLRICH et al. 2002; TARAN & KOCH-MÜLLER 2006). Für die Erklärung dieses Phänomens muss auf die Grundlagen der sogenannten *Kristallfeldtheorie* zurückgegriffen werden (s. z. B. BURNS 1993): Fe^{2+} hat die Elektronenkonfiguration $3s^23p^63d^6$ und befindet sich in oktaedrischer Koordination mit sechs negativ geladenen Sauerstoffionen in den Ecken. Durch diese geometrische Anordnung resultiert eine Aufspaltung der d-Orbitale in zwei energetisch ungleichwertige Gruppen (s. Abbildung 4.105). Die niedrigerenergetische Gruppe t_{2g} umfasst die drei Orbitale d_{xy} , d_{yz} und d_{zx} und ist folglich dreifach entartet (Kennzeichnung: *t*). Die höherenergetische Gruppe e_g beinhaltet ein $d_{x^2-y^2}$ - und ein d_{z^2} -Orbital, ist also zweifach entartet (Kennzeichnung: *e*). Die Subskripte *g* bzw. *2g* beschreiben mathematische Wellenfunktionen (*g* = gerade; symmetrisch). Die Energieaufspaltung der beiden Gruppen wird durch den Kristallfeldaufspaltungsparameter Δ_0 definiert. Da die t_{2g} -Orbitale sechs und die e_g -Orbitale vier Elektronen aufnehmen können und ein energetischer Ausgleich der ungeraden Anzahl an Ladungen stattfinden muss, befindet sich t_{2g} um $0,4 \Delta_0$ niedriger und e_g um $0,6 \Delta_0$ höher als das relative Energielevel des 3d-Orbitals. Im Grundzustand von Fe^{2+} verteilen sich vier d-Elektronen zuerst auf die drei niedrigerenergetischen Orbitale, wobei das niedrigerenergetischste Orbital (d_{zx}) gemäß der 1. Hund-Regel (s. *Orbitalmodell*; z. B. MORTIMER & MÜLLER 2007) mit zwei d-Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt ist. Die beiden anderen d-Elektronen gehen in je eins der energetisch höheren Orbitale der e_g -Gruppe über. Fe^{2+} besitzt demnach vier ungepaarte Elektronen. Durch Anregung geht das Elektron im niedrigerenergetischsten d_{zx} -Orbital, unter Beibehaltung des Spins, in eins der energetisch höherliegenden Orbitale über (spinerlaubter Elektronenübergang). Zur Erinnerung: Nur die Wellenlänge wird absorbiert, die der Energiedifferenz zwischen den Orbitalen entspricht. Da die Energielevel der Orbitale im NIR-Bereich liegen, erscheinen dort die spezifischen Elektronenübergänge als Absorptionsbanden. Durch die unterschiedliche Verzerrung der M-Plätze entsteht eine differenzierte Orbitalaufspaltung, da Δ_0 von den Übergangskation-Liganden-Abstände abhängt. So bilden sich Orbitale mit unterschiedlichen Energieleveln (s. *Jahn-Teller-Effekt*) und damit eine Vielzahl an unterschiedlichen Elektronenübergängen, deren Energiewerte mittels komplexer physikalisch-chemischer Berechnungen ermittelt werden können. In Abbildung 4.105 sind verschiedene Übergänge 1 – 7 von Fe^{2+} (M1,M2) im Grundzustand (*high-spin-Konfiguration*) dargestellt. Diese nehmen bezüglich ihrer Energien von $4 > 7 > 6 > 3$ ab, wobei die Übergänge 1, 2 und 5 durch ihre geringen Energien erst im MIR-Bereich auftreten (BURNS 1970). In Bezug auf diese Arbeit sind in der Abbildung die für Olivin typischen Peaks P1, P2, P3 und P4 ihren spezifischen Elektronenübergängen zugeordnet.

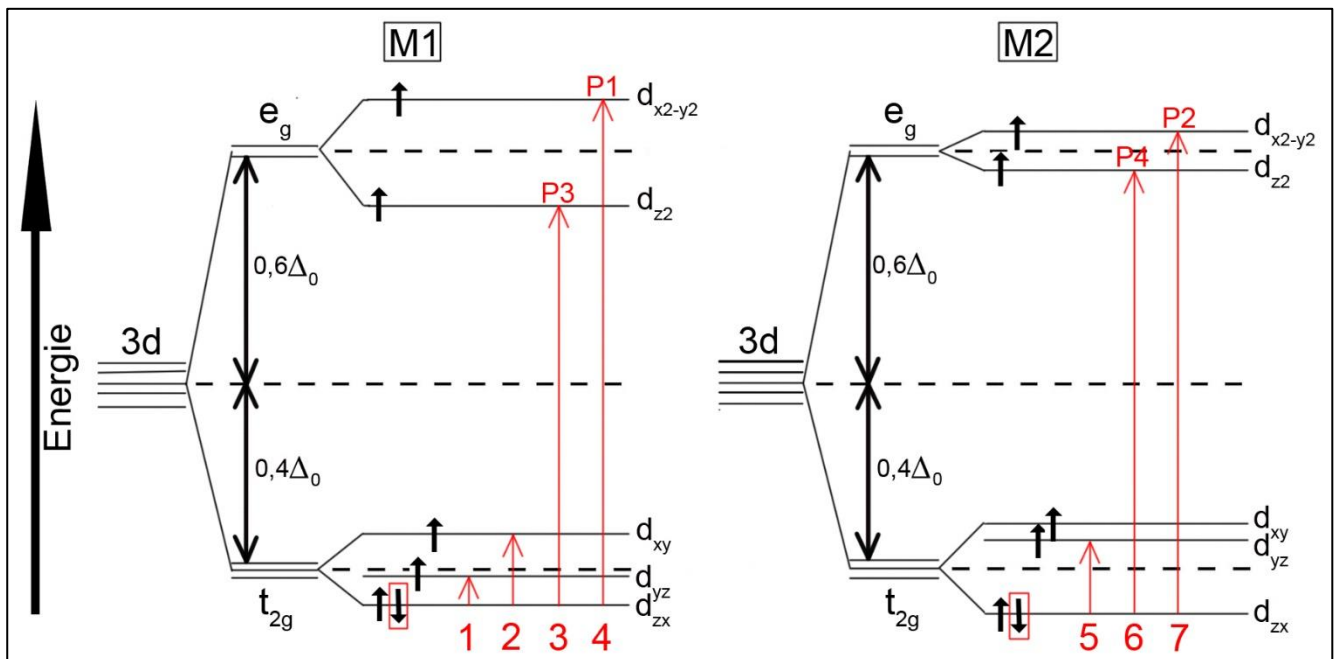


Abbildung 4.105: Kristallfeldzustände, Elektronenkonfigurationen und spinerlaubte Elektronenübergänge 1 – 7 der 3d-Orbitale von $\text{Fe}^{2+}(\text{M1}, \text{M2})$. Das übergelungene Elektron ist rot umrandet. Die in dieser Arbeit detektierten Peaks P1, P2, P3 und P4 sind ihren Elektronenübergängen zugeteilt. Die Energieseparation zwischen t_{2g} und e_g zeigt sich im Kristallfeldaufspaltungsparameter Δ_0 (verändert nach: BURNS 1993).

Die Intensität eines Peaks beruht auf der Anzahl von Elektronenübergängen einer Übergangsart. Grund für die höhere Intensität von Peak P2 ist das erhöhte Vorkommen von $\text{Fe}^{2+}(\text{M2})$. Es ist bekannt, dass Fe^{2+} bevorzugt die größeren M2-Plätze einnimmt, während Mg^{2+} als kleineres Ion in M1 Platz findet. Allerdings ist die Verteilung von $\text{Fe}^{2+}(\text{M1}, \text{M2})$ in der Olivin-Struktur annähernd ungeordnet. Für die Erklärung dieses Sachverhalts dient wieder die Kristallfeldtheorie: Da Fe^{2+} als Übergangsmetallkation einen Zustand hoher Kristallfeld-Stabilisierungsenergie (CFSE; *crystal field stabilization energy*) anstrebt und dieses für die kleinere M1-Position größer ist als für die größere M2-Position, entsteht eine Bevorzugung von $\text{Fe}^{2+}(\text{M1})$. Auch gehen sogenannte *Jahn-Teller-Kationen* wie Fe^{2+} mit geringerer Wahrscheinlichkeit auf die etwas mehr verzerrte M1-Position, da diese aufgrund der Verzerrung mit einer höheren CFSE einhergeht. So ergibt sich die annähernd ungeordnete Verteilung von $\text{Fe}^{2+}(\text{M1}, \text{M2})$ mit gering erhöhter $\text{Fe}^{2+}(\text{M2})$ -Konzentration (BURNS 1970). Die hohe Intensität von Peak P2 entsteht u. a. auch durch die nicht-zentrosymmetrische Lage von M2, die mit einer höheren Wahrscheinlichkeit für Elektronenübergänge einhergeht. Dem entgegengesetzt, führt M1 im Symmetriezentrum, aufgrund der geringeren Wahrscheinlichkeit von Elektronenübergängen, zu schwächeren Banden. Zu diesen zählen Peak P1 und P3, die durch Kopplungen von Schwingungen und Elektronenübergängen begleitet sind (RUNCIMAN et al. 1974). Dies gründet auf der sogenannten *Laporte-Regel*, nach der Übergänge zwischen e_g - und t_{2g} -Orbitalen in oktaedrischer, zentrosymmetrischer Koordination (= M1) zwar verboten sind, jedoch in Verbindung mit Schwingungskopplungen auftreten. Eine Ausnahme von der Regel sind nicht zentrosymmetrische Oktaederplätze (= M2) (s. z. B. BURNS 1993). Die Halbwertsbreiten von Peaks entstehen durch Änderungen der Kristallfeldzustände in Bezug auf Energie und Größe der Kristallfeldaufspaltung. Im

Grundzustand oszilliert der Kristallfeldaufspaltungsparameter Δ_0 um einen mittleren Wert, verursacht durch die kontinuierlichen, thermischen Schwingungen der Kationen im Gitter. Ist die Variation der Energieaufspaltung zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand groß (Δ_0 oszilliert stark), entstehen breite Banden. Ist die Funktion des Kristallfeldzustandes annähernd konstant, entstehen scharfe Banden (BURNS 1970).

Olivin als Mischkristall weist Peaks auf, die abhängig von der chemischen Zusammensetzung an unterschiedlichen Positionen auftreten. Im Falle der Forsterit-Fayalit-Mischkristallserie, vergrößert sich durch den steigenden Fe^{2+} -Gehalt die Elementarzelle von Olivin, denn: $\text{Fe}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Die Kation-Sauerstoff-Abstände werden erhöht und damit Δ_0 verringert. Es entstehen niedrigere Energielevel bei der Orbitalaufspaltung, sodass die Absorptionsbanden bei kleineren Energien erscheinen. Die Peaks halten jedoch unabhängig von der chemischen Zusammensetzung denselben Abstand zueinander ein und auch die Halbwertsbreiten bleiben konstant (BURNS 1970; ULLRICH 2002).

Temperaturversuche an Olivinen dienen der Untersuchung der $\text{Fe}^{2+}(\text{M1},\text{M2})$ -Verteilung der Peaks im NIR-Bereich. Um Zusammenhänge zwischen der Temperaturänderung und der $\text{Fe}^{2+}(\text{M1},\text{M2})$ -Verteilung zu erkennen, wurden die NIR-Spektren vor und nach dem Tempern der Proben verglichen. Durch Abschrecken in Wasser konnte der Systemzustand „eingefroren“ werden (s. z. B. RUNCIMAN et al. 1974; BURNS 1993; ULLRICH 2002; TARAN & KOCH-MÜLLER 2006; Abbildung 4.106). Unabhängig von der chemischen Zusammensetzung, zeigte sich folgendes temperaturabhängiges Verhalten: Die Peaks wandern mit Erhöhung der Temperatur in Richtung niedrigerer Energien unter Erhöhung der Halbwertsbreiten. RUNCIMAN et al. (1974) und ULLRICH et al. (2002) zeigten, dass unter Temperaturerhöhung das Verhältnis der Amplituden von Peak P1 und P3 konstant blieb und beide anstiegen, während Peak P2 sank. Dies sahen die Autoren als Bestätigung, dass Peak P1 und P3 auf demselben M-Platz (M1) und Peak P2 auf einem anderen M-Platz (M2) gründen. Die Verschiebung der Peaks in Richtung kleinerer Wellenzahlen entsteht durch die, infolge der Temperaturerhöhung, vergrößerten Kation-Sauerstoff-Abstände innerhalb der Oktaeder (thermische Expansion) und damit der Reduzierung von Δ_0 . Die Intensitätserhöhungen von Peak P1 und P3 unter gleichzeitigem Intensitätsabfall von Peak P2 resultieren durch die erhöhte Fraktionierung des initial leicht erhöhten $\text{Fe}^{2+}(\text{M2})$ zugunsten von $\text{Fe}^{2+}(\text{M1})$ (ULLRICH et al. 2002). Durch den Temperaturanstieg steigt der Grad der Oktaederverzerrung, wobei sich M1 schneller als M2 verzerrt (BROWN & PREWITT 1973). Wie bereits erwähnt, wird $\text{Fe}^{2+}(\text{M1})$ aufgrund dessen stärkerer Verzerrung und der damit einhergehenden CFSE-Erhöhung bevorzugt (BURNS 1970). Anhand der Temperaturversuche wurde versucht, Rückschlüsse auf die Genesebedingungen zu ziehen: AIKAWA et al. (1985) gaben an, dass erhöhte $\text{Fe}^{2+}(\text{M1})$ -Gehalte in Olivinen vulkanischen Ursprungs (schnelle Abkühlung) und erhöhte $\text{Fe}^{2+}(\text{M2})$ -Konzentrationen in metamorphen oder plutonischen Olivinen (langsame Abkühlung) vorkommen. Allerdings geben sie zu bedenken, dass eine simple Korrelation zwischen der Kationenverteilung und der Abkühlrate des Gesteins nicht ohne Weiteres möglich ist, da zusätzliche (v. a. tektonische oder geochemische) Prozesse miteinbezogen werden müssen. Druckversuche an Olivinen (s. z. B. SMITH & LANGER 1982; BURNS 1993) ergaben, neben einer Intensitätserhöhung, eine Peakverschiebung zu kleineren Wellenlängen, wobei sich Peak P1 und P3

langsamer verschieben als Peak P2. Grund ist die langsamere Verzerrung von M1 unter Druckerhöhung und die Verringerung der Kation-Sauerstoff-Abstände, bei der sich Δ_0 erhöht (BURNS 1993).

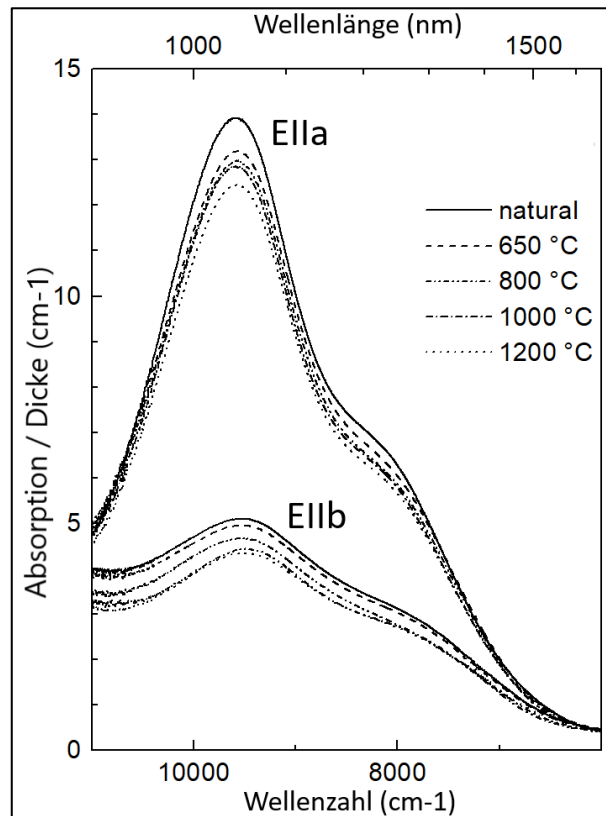


Abbildung 4.106: Temperaturversuche an Olivin (Fo_{90}). Die NIR-Spektren, gemessen mit EIIa und EIIb geben eine Änderung der Banden infolge Temperaturerhöhung wieder (TARAN & KOCH-MÜLLER 2006).

Fazit: Mit dieser Arbeit können die Beobachtungen von BURNS (1970) und ULLRICH (2002) bestätigt werden, dass das Verhältnis der Peak-Amplituden in den polarisiert aufgenommenen NIR-Spektren konstant bleibt. Unterschiede abhängig vom Chemismus können nicht aufgezeigt werden, da der Fo-Gehalt der Proben annähernd gleich ist (s. Kap. 4.1.4 *Forsterit-Gehaltsbestimmung anhand chemischer Analysedaten*). Ebenso zeigten die verschiedenen Genesetypen keine Unterschiede. Der Literaturvergleich bestätigt, dass es sich um Olivine nahe des Forsterit-Endglieds handelt, denn die Absorptionsmaxima liegen alle bei kleinen Wellenlängen. Damit stehen diese Erkenntnisse in Übereinstimmung mit der chemischen Charakterisierung (s. Kap. 4.1.4) und den Raman-spektrometrischen Analysen (s. Kap. 4.1.5). Eine Forsterit-Gehaltsberechnung anhand der Bandenpositionen im Spektrum, ähnlich wie bei der Raman-Analyse, ist jedoch nicht möglich, da bislang keine Formel existiert, die eine Beziehung zwischen Bandenposition und Mg-/Fe-Gehalt beschreibt. Eine Abschätzung mithilfe von Literaturdaten sowie mit den in dieser Arbeit gewonnenen Daten ist jedoch möglich.

Druck- und Temperaturversuche sollen Rückschlüsse auf die Genesebedingungen der Olivine erlauben (s. z. B. AIKAWA et al. 1985; BURNS 1993; TARAN & KOCH-MÜLLER 2006). Allerdings ist in Abbildung 4.106 zu erkennen, dass sich die Niedrig- und Hochtemperaturbanden kaum unterscheiden und daher eine Zuordnung zu den in dieser Arbeit detektierten Banden nicht möglich ist. Ebenfalls konnten keine veränderten Peakverhältnisse ausgemacht

werden, die nach RUNCIMAN et al. (1974), ULLRICH et al. (2002) und TARAN & KOCH-MÜLLER (2006) durch Temperaturerhöhung auftreten würden. Auch sind die Abstände der Peaks konstant, die nach BURNS (1993) bei Druckerhöhung abweichen würden. In Tabelle 46 sind die in den Spektren der Proben PK1, PKoA3, AF3, AFR4 und USoA2 detektierten Peakpositionen Literaturdaten gegenübergestellt sowie die Peaks den spezifischen Fe²⁺(M1,M2)-Plätzen zugeordnet. TARAN & KOCH-MÜLLER (2006) gaben die Peakposition des vierten Peaks (P4) im E||c-Spektrum nicht an, bei Betrachtung von Abbildung 4.103 befindet sich dieser jedoch bei ca. 9.100 cm⁻¹. ULLRICH et al. (2002) ermittelten die Position des P4-Peaks bei 9.120 cm⁻¹, den sie einer M2-Position zuordneten. Jedoch setzten sie diesen mit Peak P2 gleich. Diese Arbeit bestätigt die Existenz von Peak P4. Den Versuchsergebnissen anderer Autoren zum Trotz, wiesen TARAN & KOCH-MÜLLER (2006) Peak P3 einem M2-Platz zu, da sie einen Zusammenhang zwischen P2 und P3, durch gleichzeitige Senkung unter Temperaturerhöhung, beobachteten.

Tabelle 46: Zusammenstellung der NIR-Peakpositionen von verschiedenen Olivinen im Literaturvergleich. ¹BURNS (1970); ²BURNS (1993); ³ULLRICH et al. (2002); ⁴TARAN & KOCH-MÜLLER (2006); ⁵NICHOLIS et al. (2006)

Peak	Olivine dieser Arbeit			Forsterit ¹ Position (cm ⁻¹)	Fo ₇₅₋₈₁ ⁵ Position (cm ⁻¹)	Fo ₉₀ ⁴ Position (cm ⁻¹)	Fo ₉₀ ³ Position (cm ⁻¹)	Fayalit ¹ Position (cm ⁻¹)	Fayalit ² Position (cm ⁻¹)	Fe-Position bzgl. Literatur
	Position (nm)	Position (cm ⁻¹)	HWB (nm)							
P1	850	11.765	200	11.790	11.628	11.600	11.200	10.930	11.060	M1 ^{1,2,3,4}
P2	1.035	9.662	172	9.560	9.434	9.600	9.500	9.300	9.270	M2 ^{1,2,3,4}
P3	1.226	8.157	286	9.200	7.519	8.300	7.700	8.070	8.060	M1 ^{1,2,3} ; M2 ⁴
P4	1.114	8.977	162			~9.100	9.120		8.830	M2 ³

Interpretation UV- und Vis-Bereich

Folgende Beschreibung trifft auf alle in dieser Arbeit untersuchten Olivin-Proben zu (s. Anhang): Der UV-Bereich weist sehr hohe Absorptionen auf (bis ca. 315 nm) und die Absorptionskante liegt bei ca. 370 nm. In diesem Bereich nehmen die Intensitäten, abhängig von der Schwingungsrichtung des E-Vektors, von E||c > E||b >> E||a ab. Die Schultern der UV- und NIR-Bereiche reichen bis in den schwach absorbierenden Vis-Bereich. So war eine Bandenseparation im Vis-Spektrum durch die geringen Intensitäten sowie Überlagerungen nicht möglich. In Abbildung 4.107 ist der Vis-Bereich am Beispiel der Probe aus Pakistan PK1 dargestellt: Das Absorptionsminimum befindet sich bei ca. 560 nm. Davon ausgehend, erscheint ein Absorptionsanstieg in Richtung kleinerer sowie größerer Wellenlängen. Banden liegen bei ca. 450, 470, 490, 525 und 640 nm. Diese sind in Tabelle 47 Literaturwerten gegenübergestellt. Bei ca. 660 nm befindet sich eine scharfe Bande.

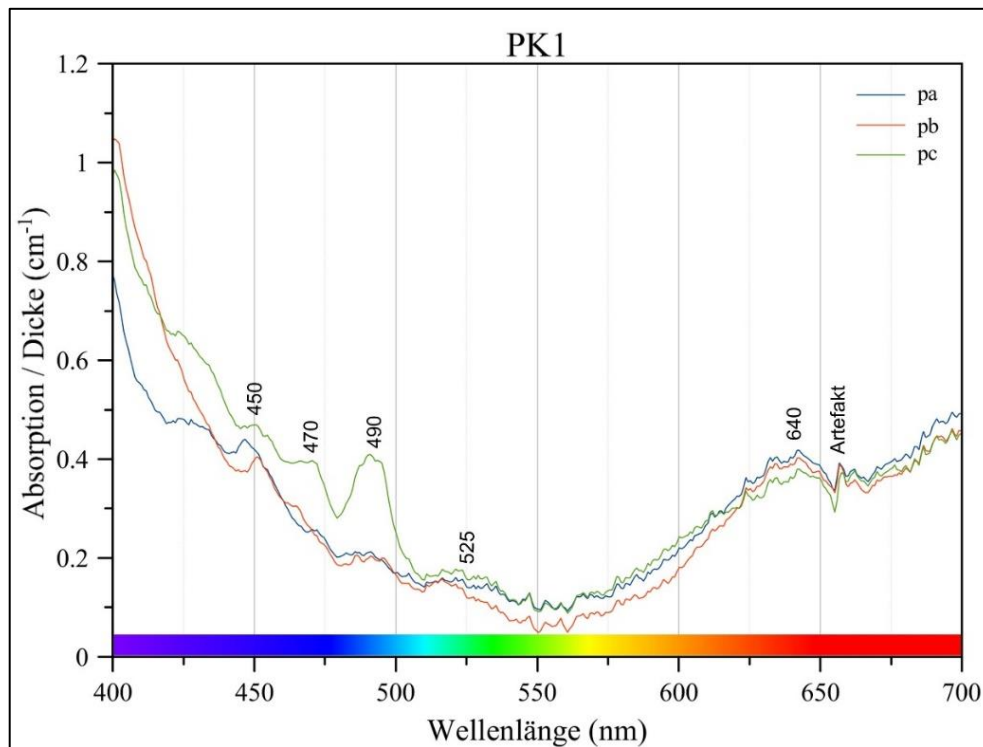


Abbildung 4.107: Orientiert aufgenommene Vis-Spektren der Pakistan-Probe PK1 (eingetragen sind die Bandenpositionen)

Tabelle 47: Banden im Vis-Bereich von Olivin im Literaturvergleich. ¹BURNS 1970; ²ULLRICH et al. 2002; ³STEINBACH 2016

Bandenposition (nm) und Farbe	Bandenposition (cm ⁻¹)	Literaturvergleich Bandenposition (nm)
~ 450 (Blau)	~22.222	450¹ (Fo ₈₈) / 453³ (Peridot) / 455² (Fayalit)
~ 470 (Blau)	~21.277	470¹ (Fo ₈₈) / 473³ (Peridot) / 471² (Fayalit)
~ 490 (Blau)	~20.408	485¹ (Fo ₈₈) / 493³ (Peridot)
~ 525 (Grün)	~19.048	520¹ (Fo ₈₈) / 529³ (Peridot) / 500² (Fayalit)
~ 640 (Orange)	~15.625	630¹ (Fo ₈₈) / 653³ (Peridot)

Typisch für Olivine jeder Mischkristallserie sind die hohen Absorptionen im UV-Bereich, die bis in den Vis-Bereich reichen, sowie die polarisationsabhängige Absorptionskante. Die Absorptionen werden durch Ladungsüberträge von $O^{2-} \rightarrow Fe^{2+}$ und/oder $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ verursacht, die durch das hochenergetische UV-Licht induziert werden (ULLRICH et al. 2002; TARAN & KOCH-MÜLLER 2006; SMITH & LANGER 1982). Solche Übergänge werden *oxygen metal charge transfer transitions* (OMCT) genannt und sind, da „Laporte-erlaubt“, sehr intensiv. Ihre Intensitäten sind um das 10^3 - bis 10^4 -fache höher als Elektronenübergänge innerhalb eines Ions. Dabei werden Elektronen zwischen dem Sauerstoff-Liganden und dem am nächsten liegenden Übergangsmetall übertragen (BURNS 1993) und können folglich nur auftreten, wenn die Ionen im Überlappungsbereich ihrer Orbitale liegen (WEHMEISTER & HÄGER 2006). Fe^{2+} -OMCTs besitzen, aufgrund der höheren Fe^{2+} -Konzentration in Olivin, die höchsten Intensitäten und erscheinen bei höheren Energien als Fe^{3+} -OMCTs (BURNS 1993). Bei einem Spektrum aufgenommen mit $E||c$ erscheint der höchste Ladungsübertrag, denn die t_{2g} -Orbitale benachbarter $Fe^{2+}(M1,M2)$ -Ionen überlappen sich am stärksten in Richtung c-Achse. Innerhalb der Fo-Fa-Mischkristallreihe verschiebt sich mit Fe-Erhöhung die Absorptionskante in Richtung größerer Wellenlängen und erscheint bei Fayalit bei ca. 500 nm, sodass dieser, im Gegensatz zu Forsterit, einen optischen Pleochroismus besitzt (BURNS 1970). Die Absorptionskanten aller

untersuchten Proben liegen bei ca. 370 nm und verweisen damit auf Mg-reiche Olivine. Dies steht in Einklang mit der Interpretation des NIR-Bereichs sowie mit den chemischen (s. Kap. 4.1.4) und Raman-spektrometrischen Analysen (s. Kap. 4.1.5). Laborversuche ergaben, dass unter Druck-/Temperaturerhöhung die Intensitäten der Absorptionskante von $E||c \geq E||b \geq E||a$ sinken (TARAN & KOCH-MÜLLER 2006). So würden die Intensitäten in den UV-Spektren dieser Arbeit ($E||c > E||b \gg E||a$) auf ein langsam abgekühltes Gestein (Plutonit, Metamorphit) hindeuten. Jedoch geben die Autoren zu bedenken, dass das druck- und temperaturabhängige Verhalten der UV-Banden eingehenderer Forschung bedarf und eine direkte petrogenetische Zuordnung nicht möglich ist. Diese Aussage wird durch die Ergebnisse dieser Arbeit unterstützt, denn die UV- und Vis-Spektren aller untersuchten Olivine sind unabhängig vom Genesetyp gleich.

Spektroskopische Analysen im Vis-Bereich dienen der Identifikation der Mineralfarbe und sind für Gemmolog:inn:en von großem Interesse (z. B. Farbänderungen von Edelsteinen durch Temperaturbehandlung). Sie beruht auf der selektiven Absorption der komplementären Wellenlänge zur Mineralfarbe. Allerdings kann die idiochromatische Farbe, neben der chemischen Zusammensetzung, durch eine Vielzahl weiterer Farbürsachen bestimmt werden (z. B. Verunreinigungen, Farbzentren) (MARKL 2015). Das Vis-Spektrum von Probe PK1 (s. Abbildung 4.107) ist charakteristisch für Olivine mit geringen Fe-Gehalten: Erhöhte Absorbanzen erscheinen im blauen (400 – 500 nm) sowie orange-roten Bereich (600 – 700 nm). Die Absorption im blauen Bereich wird durch die hohen Intensitäten des UV-Spektrums und die im roten Bereich durch das stark absorbierende NIR-Spektrum verursacht, deren Schultern bis in den Vis-Bereich reichen. Im grünen sowie gelben Bereich (530 – 600 nm) erscheinen keine Absorptionen und spiegeln die gelbgrüne Farbe der Proben wider, die für Peridot typisch ist (s. z. B. BURNS 1970; BURNS 1993). Die Farbe der Forsterit-Fayalit-Mischkristallreihe umfasst Gelbgrün (Mg-reiche Olivine) bis gelb-bräunlich (Fe-reiche Olivine) (LIXIA et al. 2011), denn in Richtung Fayalit verschieben sich die Banden infolge der Fe^{2+} -Erhöhung in Richtung geringerer Energien, sodass im gelbroten Bereich keine Absorptionen auftreten (BURNS 1993). Eine Beziehung zwischen der Eigenfarbe von Olivin und strukturell gebundenem OH^- existiert nicht (MILLER et al. 1987). Alle Vis-Spektren dieser Arbeit zeigen einen schwachen Pleochroismus (genauer: Trichroismus). Im kurzwelligen Bereich ist die Absorbanz bei einer Schwingungsrichtung des E-Vektors parallel zur c-Achse am größten und mehr Blau wird absorbiert. Die Komplementärfarbe ist ein gelbliches Grün. Im höherwelligen Bereich ist die Absorbanz des $E||a$ -Spektrums höher. Hier wird vor allem der Rotanteil absorbiert und die Probe erscheint bläulich Grün bis Türkis. Die Intensitäten des $E||b$ -Spektrums sind durchweg am geringsten und erscheinen als schwaches Grün. Die Beschreibung spiegelt die anfangs vorgenommenen konoskopischen Beobachtungen der Proben wider (s. Anhang) und wurde bereits von MILLER et al. (1987) an Mg-reichen Olivinen beobachtet. Die geringen Intensitäten im Vis-Bereich entstehen durch spin-verbotene dd -Elektronenübergänge von Fe^{2+} . Diese treten mit geringerer Wahrscheinlichkeit auf. Fe^{2+} ist der Haupt-Farbgeber (Chromophor) von Olivin und verursacht die grüne Farbe (BURNS 1993). Mit Erhöhung der Fe^{2+} -Konzentration wird das Mineral dunkler. Mg^{2+} als Erdalkalimetall zählt zu den nicht-farbgebenden Elementen (MARKL 2015). Weiterer Farbverursacher ist Fe^{3+} , der

Olivin bräunlich färben kann. Jedoch liegt das durchschnittliche $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis bei 90:10 (Forsterit) und 94:6 (Fayalit) (EJIMA & AKASAKA 2011), sodass Fe^{3+} aufgrund seines geringen Gehalts als Farbgeber außer Acht gelassen werden kann. Diese Aussage wird durch das Ausbleiben der charakteristischen Fe^{3+} -Banden bei 435 und 370 nm (OSTERTAG et al. 1983) unterstützt. In Abbildung 4.108 sind die unterschiedlichen Kristallfeldzustände von $3d^6$ -Ionen wie Fe^{2+} in einem Energieleveldiagramm dargestellt. Diese liegen in sogenannten *spektroskopischen Termen* (Russel-Saunders-Terme) vor. 5D ist der spektroskopische Grundzustand von Fe^{2+} , der sich infolge der Orbital-Aufspaltung in $^5T_{2g}$ und 5E_g auftrennt. Die Banden bei 640 und 490 nm entsprechen dabei $^5T_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ -Übergängen und die Banden bei 525 und 470 nm $^5T_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ -Übergängen. Die 450 nm-Bande resultiert durch einen $^5T_{2g} \rightarrow ^3E_g$ -Übergang (BURNS 1970). Die scharfe Bande bei ca. 660 nm ist ein sogenanntes *Artefakt* und entsteht z. B. durch Verunreinigungen oder Resten von Präparationsmitteln (GÜNZLER & GREMLICH 2003).

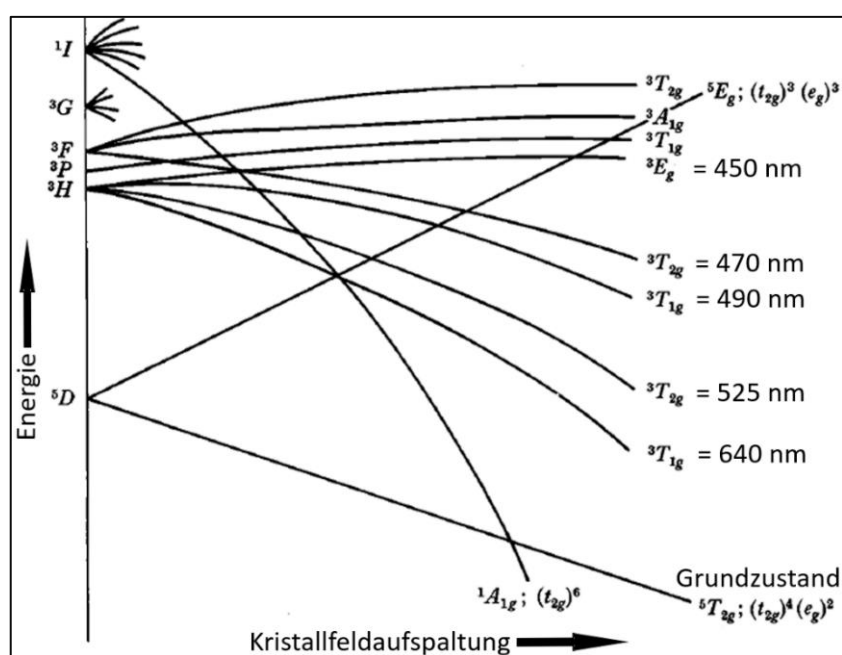


Abbildung 4.108: Energieleveldiagramm mit unterschiedlichen Kristallfeldzuständen bezogen auf $3d^6$ -Ionen wie Fe^{2+} . Die Ordinate gibt die spektroskopischen Terme inkl. ihrer Energielevel wieder, während die Abszisse die Größe der Kristallfeldaufspaltung darlegt. Die Energiewerte der in dieser Arbeit detektierten Peaks bei 450, 470, 490, 525 und 640 nm wurden den spezifischen Elektronenübergängen zugeteilt (verändert nach: BURNS 1970).

5 Fazit

Ziel dieser Doktorarbeit war die Ermittlung herkunftsspezifischer Merkmale und Unterschiede verschiedener Olivin-Vorkommen und -Genesetypen, unter besonderer Berücksichtigung des Wasserstoffeinbaus in die verschiedenen Kristallstrukturen. So sollten Rückschlüsse auf die Bildungsbedingungen gezogen werden. Insgesamt wurden 75 Olivine aus 16 verschiedenen Vorkommen detailliert charakterisiert, indem für alle Proben in einem ersten Schritt die chemischen Merkmale (Haupt- und Spurenelemente) erfasst und miteinander verglichen wurden. Verwendet wurde eine Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS) und ein Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma und Laserablation (LA-ICP-MS). In einem zweiten Schritt wurden mittels FTIR-Spektrometrie die OH-Absorptionsbereiche im MIR-Spektrum aller Olivine umfassend analysiert. Dabei erlaubten polarisierte Messungen Aussagen über den strukturellen Einbau der OH-Gruppen. Hierfür mussten orientierte Kristall-Würfel unter Zuhilfenahme von Kristallstrukturanalysen sowie UV-Vis-NIR-Spektrometrie gefertigt werden. Letztere Methode diente der Identifizierung der kristallographischen Richtungen einer Hauptkristallebene, denn polarisierte Messungen von Olivin im NIR-Bereich zeigen charakteristische Spektren, anhand dieser die Hauptkristallrichtungen identifiziert werden können (s. z. B. BURNS 1970; 1993; ULLRICH et al. 2002; TARAN & KOCH-MÜLLER 2006). Dieses Verfahren fand bisher keine Anwendung, kann jedoch mit dieser Studie validiert werden, um in Zukunft mehr Olivin-Würfel aus xenomorphen Kristallen für orientierte Untersuchungen zu fertigen.

Die OH-Spektrenanalysen ergaben insgesamt 47 OH-Banden, die alle durch frühere Arbeiten belegt sind. Dabei traten durchwegs dieselben Banden mit demselben anisotropen Absorptionsverhalten innerhalb eines Vorkommens auf, während die Variabilität zwischen den Vorkommen groß ist. Keine einzelne OH-Bande ist für ein Vorkommen spezifisch, jedoch die Verhältnisse der Banden-Amplituden je Polarisationsrichtung. Somit stellt die OH-Signatur, neben anderen Merkmalen, den *Fingerabdruck* für die Bedingungen während des Kristallwachstums dar und dient zur Bestimmung des Vorkommens. Darüber hinaus gibt ein mit polarisiertem Licht aufgezeichnetes Spektrum Auskunft über die Orientierung des Kristalls. Bereits MILLER et al. (1987) verwiesen auf herkunftsspezifische OH-Spektren von Olivinen, wobei dem bis heute keine hohe Bedeutung beigemessen wurde. So wurden mit dieser Studie erstmals eine Vielzahl von Vorkommen umfassend charakterisiert, mit dem Ziel eine umfangreiche Datenbank aufzustellen. Dazu gehört auch die Ermittlung von *Hauptbanden*, die das Charakteristikum eines Spektrums darstellen, da sie zu den höchsten Banden zählen und zu dessen typhaften Profil beitragen. *Polardiagramme* wurden anhand polarisiert aufgezeichneter OH-Spektren erzeugt und zeigen grafisch das Absorptionsverhalten der Banden innerhalb einer Kristallebene. So ist auch in diesem Fall die vorliegende Arbeit als Beginn einer Datenaufstellung solcher Absorptionsfiguren zu betrachten, die als Erkennungsmerkmal eines Vorkommens dienen.

Die Wassergehalte aller Olivine wurden gemäß dem Bouguer-Lambert-Beer'schen Gesetz mittels der OH-Bandenintensitäten berechnet. Hierfür wird der Olivin-spezifische Absorptionskoeffizient benötigt, der jedoch

in der Literatur umstritten ist. Grund sind die vielen diversen Substitutionsmechanismen in Olivin, die eigene Absorptionskoeffizienten aufweisen. Es sollen solche Absorptionskoeffizienten herangezogen werden, die von OH-Profilen stammen, die den aufgezeichneten Spektren ähnlich sehen, im Idealfall von Olivinen derselben Herkunft (Kovács et al. 2010). Um derartige Vergleiche zu ziehen, wurden alle in der Literatur existierende Absorptionskoeffizienten erstmalig zusammengetragen und die dazugehörigen OH-Spektren eingehend charakterisiert, indem Hauptabsorptionsbereiche und Hauptbanden erfasst wurden. Die ermittelten Wassergehalte liegen zwischen *bdl* (below detection limit) und 107 wt ppm. Innerhalb eines Vorkommens sind die Werte vergleichbar, zwischen den Vorkommen liegen Unterschiede vor. Daraus folgt, dass dieselben petrogenetischen Bedingungen zum Einbau gleicher H⁺-Mengen in die Gitter führen.

Die Position, an der eine OH-Bande im Spektrum erscheint, resultiert aus der Schwingungsform des OH-Dipols, die von der Defektgeometrie abhängt und wiederum vom Substitutionsmechanismus gesteuert wird. Die verschiedenen Substitutionsmechanismen, erkennbar an Absorptionen in bestimmten OH-Bereichen, wurden in der Vergangenheit mittels Hydratisierungsexperimente an synthetischen Kristallen erfasst, sind allerdings bis heute nicht alle aufgedeckt. Unterschieden werden der H⁺-Einbau (unter Ladungsausgleich) in Tetraeder- (T) oder Oktaeder-Vakanzen (M). Auch erfolgt die Protonierung infolge gekoppelter Substitution, bei der zwei benachbarte M mit zum einen H⁺ und zum anderen einem dreiwertigen Kation besetzt oder Ti⁴⁺ in M und zwei H⁺ in T eingebaut werden. Diese vier verschiedenen Substitutionsformen konnten anhand von Banden oder Bandengruppen ausgemacht werden, wobei bestimmte Banden auf die spezifischen substituierten dreiwertigen Kationen bezogen werden konnten. Mithilfe vergleichbarer Literatur, die sich mit der Identifikation der H⁺-Position im Gitter befasst, wurden die Banden den OH-Dipol-Orientierungen zugewiesen. Dabei konnten Kontroversen in der Literatur aufgezeigt werden, nach diesen es nicht möglich ist, anhand dem anisotropen Verhalten der Banden, ihren Positionen und Abgleich mit den Abständen der Sauerstoffatome der Tetraeder/Oktaeder auf die OH-Orientierung zu schließen. Mithilfe Atomarer Simulationstechniken gelang es einigen Autoren diverse Defektmodelle zu simulieren, sodass Aussagen über manche H⁺-Position getroffen und auf die Resultate dieser Arbeit übertragen werden konnten.

Ergebnis der chemischen Charakterisierung war, dass der Chemismus innerhalb desselben Vorkommens vergleichbar ist, aber zwischen den Vorkommen variieren kann, da dieser die Zusammensetzung des Magmas, in der die Olivine kristallisierten, widerspiegelt. Die graphische Auftragung verschiedener Elementgehalte gegeneinander ließ erkennen, dass Mantel-Olivine insgesamt höhere Konzentrationen als metasomatische Olivine aufweisen und die der metasomatischen Olivine im Großen und Ganzen stärker variieren. Die größere Streuung der metasomatischen Olivine ist plausibel, da die Kristalle mit Fluiden unterschiedlicher Zusammensetzungen equilibrierten. Chemische Unterscheidungsmerkmale zeigen sich durch die Gegenüberstellung in Dreiecksdiagrammen der am stärksten variierenden Spurenelemente in metasomatischen Olivinen (CaO, MnO, NiO / CoO, Al₂O₃, Cr₂O₃ / Sc₂O₃, ZnO, Li₂O) und Mantel-Olivinen (CoO, Al₂O₃, Cr₂O₃). In diesen

liegen die verschiedenen Vorkommen in gut zu unterscheidenden Bereichen. So können bei Vorliegen eines Olivins unbekannter Herkunft Hinweise auf sein Vorkommen gewonnen werden.

Der Forsterit-Gehalt der Olivine wurde mittels verschiedener Verfahren bestimmt: Präzise Ergebnisse liefern Messungen mit der EMS, nach dieser es sich um Fo-reiche Olivine ($\text{Fo}_{78,9} - \text{Fo}_{90,2}$) handelt. Durch den veränderten Chemismus innerhalb der Fayalit-Forsterit-Serie erlauben verschiedene spektroskopische Methoden Aussagen über den Fo-Gehalt: Nach der von KUEBLER et al. (2006) hergeleiteten Formel, kann mittels der Positionen zweier intensitätsstarker Banden im Raman-Spektrum der Fo-Gehalt berechnet werden. Die berechneten Werte lagen jedoch durchschnittlich um 1,5 % Fo höher als die Fo-Gehalte, berechnet mit der EMS. Grund hierfür war, dass die Formel aus lediglich acht (darunter synthetische) Proben der Fayalit-Forsterit-Serie resultierte, sodass diese im Zuge dieser Arbeit um sieben natürliche Olivine sowie einer natürlichen Forsterit-Probe präzisiert wurde. Ergebnis war eine größere Annäherung an die EMS-Ergebnisse, mit der Empfehlung in einer fortführenden Arbeit weitere natürliche Olivine der Fayalit-Forsterit-Serie der Formel hinzuzufügen. Auch mittels spektroskopischer Untersuchungen im NIR- und UV-Bereich geben die Bandenpositionen Aufschluss über den Fo-Gehalt. Durch Erhöhung des Mg-Gehalts in der Fayalit-Forsterit-Serie verringert sich die Dichte in Richtung Forsterit. Aufgrund der kleineren Defektstrukturen sollten die OH-Banden bei kleineren Wellenzahlen erscheinen. Für die Demonstrierung einer OH-Bandenverschiebung innerhalb dieser Mischkristall-Serie ist eine Analyse verschiedener Olivine, reichend von Forsterit bis Fayalit, notwendig. Da überwiegend Mg-reicher Olivin Untersuchungsgegenstand in der Wissenschaft ist, sind die vorgenommenen Vergleiche repräsentativ.

Insgesamt hat sich gezeigt, dass sich natürliche Olivine anhand ihrer OH-Signaturen gemäß ihrer Herkunft eindeutig identifizieren lassen. Hinzukommend geben bestimmte Spurenelemente nicht nur Auskunft über das Vorkommen, sondern auch über den Genesetyp. Die Aufstellung breiter OH-Spektrenanalysen als Sammlung von Unterscheidungsmerkmalen der unterschiedlichen Vorkommen ist wichtig für die Edelstein-Industrie, da der Handelsruf eines Landes, aus dem die Edelsteine stammen, den wirtschaftlichen Wert eines Kristalls (neben der Qualität) beträchtlich mitbestimmt. Hinzukommend steigt auch in der Schmuckbranche die Nachfrage nach Fairtrade-Produkten, sodass Edelstein-Herkunftsnachweise helfen, die Transparenz der Lieferkette zu bekräftigen. So trägt diese Arbeit dazu bei, die Herkunft eines Olivins aus unbekannter Quelle zuverlässig zu ermitteln.

6 Literaturverzeichnis

- AIKAWA, N.; KUMAZAWA, M.; TOKONAMI, M. (1985):** Temperature Dependence of Intersite Distribution of Mg and Fe in Olivine and the Associated change of Lattice Parameters. *Phys. Chem. Minerals* 12: 1 – 8
- ALEMAYEHU, M.; ZHANG, H.-F.; AULBACH, S. (2016):** Evaluation of Mantle Processes in an Extensional Regime: Insight from In Situ O and Sr Isotope Systematics of Mantle Xenoliths from Ethiopia. *The Journal of Geology* 124: 603 – 616
- AMTHAUER, G.; PAVIĆEVIĆ, M. K. (HRSG.) (2001):** Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften, Band 2, Beugungsmethoden, Spektroskopie, Physiko-chemische Untersuchungsmethoden, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart, 262 Seiten
- AOKI, K.-I. (1975):** Origin of Phlogopite and Potassic Richterite Bearing Peridotite Xenoliths from South Africa. *Contrib. Mineral. Petrol.* 53: 145 – 156
- ARNDT, N. T.; GUITREAU, M.; BOULLIER, A.-M.; LE ROEX, A.; TOMMASI, A.; CORDIER, P.; SOBOLEV, A. (2010):** Olivine, and the Origin of Kimberlite. *Journal of Petrology* 51/3: 573 – 602
- ASIMOW, P. D.; DIXON, J. E.; LANGMUIR, C. H. (2004):** A hydrous melting and fractionation model for mid-ocean ridge basalts application to the Mid-Atlantic Ridge near Azores. *Geochem. Geophys. Geosystems* 5/1: 1 - 24
- AUBAUD, C.; WITHERS, A. C.; HIRSCHMANN, M. M.; GUAN, Y.; LESHIN, L. A.; MACKWELL, S. J.; BELL, D. R. (2007):** Intercalibration of FTIR and SIMS for hydrogen measurements in glasses and nominally anhydrous minerals. *Am. Mineral.* 92: 811 – 828
- BACKHAUS, K.; ERICHSON, B.; PLINKE, W.; WEIBER, R. (2018):** Multivariate Analysenmethode – Eine anwendungsorientierte Einführung, 15. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 639 Seiten
- BAI, Q.; KOHLSTEDT, D. L. (1992):** Substantial hydrogen solubility in olivine and implications for water storage in the mantle. *Nature* 357: 672 – 674
- BAI, Q.; KOHLSTEDT, D. L. (1993):** Effects of Chemical Environment on the Solubility and Incorporation Mechanism for Hydrogen in Olivine. *Phys. Chem. Mineral* 19: 460 – 471
- BALAN, E.; INGRIN, J.; DELATTRE, S.; KOVÁCS, I.; BLANCHARD, M. (2011):** Theoretical infrared spectrum of OH-defects in forsterite. *Eur. J. Mineral.* 23: 285 – 292
- BALAN, E.; BLANCHARD, M.; LAZZERI, M.; INGRIN, J. (2014):** Contribution of interstitial OH groups to the incorporation of water in forsterite. *Phys. Chem. Minerals* 41: 105 – 114
- BELETE, K. H.; MOGESSI, A.; BOWLES, J. F. W. (2002):** Platinum-Group Minerals in the Alaskan Type Mafic-Ultramafic Intrusions of the Yubdo Area, Western Ethiopia. 9th International Platinum Symposium, Seite 3
- BELL, D. R.; ROSSMAN, G. R. (1992):** Water in Earth's Mantle: The Role of Nominally Anhydrous Minerals. *Science* 255: 1391 – 1397
- BELL, D. R.; ROSSMAN, G. R.; MALDENER, J.; ENDISCH, D.; RAUCH, F. (2003):** Hydroxide in olivine: A quantitative determination of the absolute amount and calibration of the IR spectrum. *Journal of Geophys. Research* 108, No. 2: 1 – 9
- BELL, D. R.; ROSSMAN, G. R.; MOORE, R. O. (2004):** Abundance and Partitioning of OH in a High-pressure Magmatic System: Megacrysts from the Monastery Kimberlite, South Africa. *Journal of Petrology* 45: 1539 – 1564
- BERAN, A. (1969):** Über (OH)-Gruppen in Olivin. *Österr. Akad. Der Wiss. Math-naturwiss. Kl., Anzeiger* 106. Jahrgang Nr. 1 - 14: 73 – 74
- BERAN, A.; PUTNIS, A. (1983):** A Model of the OH Positions in Olivine, Derived from Infrared-Spectroscopic Investigations. *Phys. Chem. Minerals* 9: 57 – 60

- BERAN, A.; LANGER, K.; ANDRUT, M. (1993):** Single Crystal Infrared Spectra in the Range of OH Fundamentals of Paragenetic Garnet, Omphacite and Kyanite in an Eklogitic Mantle Xenolith. *Mineral. and Petrol.* 48: 257 – 268
- BERAN, A. (2001):** Infrarot-Spektroskopie (IRS); In: Amthauer, G.; Pavićević, M. K. (Hrsg.) *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften, Band 2, Beugungsmethoden, Spektroskopie, Physiko-chemische Untersuchungsmethoden*, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart: 60 – 67
- BERAN, A.; LIBOWITZKY, E. (HRSG.) (2004):** *Spectroscopic Methods in Mineralogy*, EMU Notes in Mineralogy 6, Eötvös University Press Budapest, 661 Seiten
- BERAN, A.; VOLL, D.; SCHNEIDER, H. (2004):** IR spectroscopy as a tool for the characterization of ceramic precursor phases; In: Beran, A.; Libowitzky, E. (Hrsg.): *Spectroscopic Methods in Mineralogy*, EMU Notes in Mineralogy, Vol. 6, Eötvös University Press Budapest: 189 – 227
- BERAN, A.; LIBOWITZKY, E. (2006):** Water in Natural Mantle Minerals II: Olivine, Garnet and Accessory Minerals. In: Keppler, H.; Smyth, J. R. (Hrsg.): *Water in nominally anhydrous minerals. Rev. in Mineral. and Geochem.* 62: 169 – 191
- BERRY, A. J.; HERMANN, J.; O'NEILL, H. S. C.; FORAN, G. J. (2005):** Fingerprinting the water site in mantle olivine. *Geology* 33/11: 869 – 872
- BERRY, A. J.; WALKER, A. M.; HERMANN, J.; O'NEILL, H. S. C.; FORAN, G. J.; GALE, J. D. (2007a):** Titanium substitution mechanisms in forsterite. *Chem. Geol.* 242: 176 – 186
- BERRY, A. J.; O'NEILL, H.S.C.; HERMANN, J.; SCOTT, D. R. (2007b):** The infrared signature of water associated with trivalent cations in olivine. *Earth and Planetary Science Letters* 261: 134 – 142
- BEYER, E. E.; GRIFFIN, W. L.; O'REILLY, S. Y. (2006):** Transformation of Archaean Lithospheric Mantle by Refertilization: Evidence from Exposed Peridotites in the Western Gneiss Region, Norway. *Journal of Petrology*, Vol. 47/8, 1611 – 1636
- BIRLE, J. D.; GIBBS, G. V.; MOORE, P. B.; SMIT, J. V. (1968):** Crystal Structures of Natural Olivines. *Am. Mineral.* 53: 807 – 824
- BLANCHARD, M.; INGRIN, J.; BALAN, E.; KOVÁCS, I.; WITHERS, A. C. (2017):** Effect of iron and trivalent cations on OH defects in olivine. *Am. Mineral.* 102: 302 – 311
- BOLFAN-CASANOVA, N.; MONTAGNAC, G.; REYNARD, B. (2014):** Measurement of water contents in olivine using Raman spectroscopy. *Am. Mineral.* 99: 149 – 156
- BORCHARDT-OTT, W. (2009):** *Kristallographie – Eine Einführung für Naturwissenschaftler*, 7. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 360 Seiten
- BORSODORF, R.; SCHOLZ, M. (1989):** *Spektroskopische Methoden (IR, UV/VIS) in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Akademie-Verlag Berlin, 174 Seiten
- BOUILHOL, P.; BURG, J.-P.; BODINIER, J.-L.; SCHMIDT, M. W.; BERNASCONI, S. M.; DAWOOD, H. (2012):** Gem Olivine and Calcite mineralization precipitated from subduction-derived fluids in the Kohistan arc-mantle (Pakistan). *The Can. Mineral.* 50: 1291 – 1304
- BRAGG, W. L.; BROWN, G. B. (1926):** Die Struktur des Olivins. *Z. Kristallogr.* 63: 538 – 556
- BRAITHWAITE, J. S.; WRIGHT, K.; CATLOW, C. R. A. (2003):** A theoretical study of the energetics and IR frequencies of hydroxyl defects in forsterite. *Journal of Geophys. Res.* 108/B6: 2284 – 2292
- BRAUNS, R.; CHUDOBA, K. F. (1964):** *Spezielle Mineralogie – Sammlung Göschen Band 31/31a*, 11. Auflage, De Gruyter Verlag Berlin, 193 Seiten
- BRIZI, E.; NAZZARENI, S.; PRINCIVALLE, F.; ZANAZZI, P. F. (2003):** Clinopyroxenes from mantle-related xenocrysts in alkaline basalts from Hannuoba (China): augite-pigeonite exsolutions and their thermal significance. *Contrib. Mineral. Petrol.* 145: 578 – 584

- BROMFIELD, C. S.; SHRIDE, A. F. (1956):** Mineral Resources of the San Carlos Indian Reservation Arizona, Contributions to economic geology, U. S. Geol. Survey Bulletin 1027 - N. United States Government Printing Office Washington, 79 Seiten
- BROWN, G. B.; PREWITT, C. T. (1973):** High-temperature crystal chemistry of hortonolite. *Am. Mineral.* 58: 577 – 587
- BROWN, I. D. (2009):** Recent Developments in the Methods and Applications of the Bond Valence Model. *Chem. Rev.* 109/12: 6858 – 6919
- BRÜGEL, W.; JÄGER, R. (1969):** Einführung in die Ultrarotspektroskopie, 4. Aufl., Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt, 425 Seiten
- BUERGER, M. J. (1964):** The Precession method in x-ray crystallography. John Wiley & Sons, Inc. New York London Sidney, 276 Seiten
- BURNS, R. G. (1970):** Crystal field spectra and evidence of cation ordering in olivine minerals. *Am. Mineral.* 55: 1608 – 1632
- BURNS, R. G.; HUGGINS, F. E. (1972):** Cation Determinative Curves for Mg-Fe-Mn Olivines from vibrational spectra. *Am. Mineral.* 57: 967 – 985
- BURNS, R. G. (1974):** The Polarized Spectra of Iron in Silicates: Olivine. A Discussion of Neglected Contributions from Fe²⁺ Ions in M(1) Sites. *Am. Mineral.* Vol. 59: 625 – 629
- BURNS, R. (1993):** Mineralogical Applications of Crystal Field Theory, 2. Aufl., Cambridge University Press USA, 551 Seiten
- BURT, D. M.; PEWE, T. L. (HRSG.) (1987):** Guidebook to the geology of central Arizona, 74th Cordilleran Section Meeting, Geological Society of America, Arizona State University, Tempe, Arizona: Arizona Bureau of Geology and Mineral Technology Special Paper No. 2, 176 Seiten
- BUSE, B.; KEARNS, S. (2018):** Quantification of Olivine Using Fe L α in Electron Probe Microanalysis (EPMA). *Microscopy and Microanalysis* 24: 1 – 7
- CALLISTER, W. D. JR.; RETHWISCH, D. G. (2013):** Materialwissenschaften und Werkstofftechnik – Eine Einführung. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA Weinheim, 906 Seiten
- CHAUVIRÉ, B.; RONDEAU, B.; FRITSCH, E.; RESSIGÉAC, P.; DEVIDAL, J.-L. (2015):** Blue Spinell from the Luc Yen District of Vietnam. *Gems & Gemology* 51/1: 2 – 17
- CHEN, J.-C.; HSU, C.-N.; HO, K.-S. (2003):** Geochemistry of Cenozoic volcanic rocks and related ultramafic xenoliths from the Jilin and Heilongjiang provinces, northeast China. *Journal of Asian Earth Sciences* 21: 1064 – 1084
- CHOPELAS, A. (1991):** Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite. *Am. Mineral.* 76: 1101 – 1109
- CLINE, C. J. II; FAUL, U. H.; DAVID, E. C.; BERRY, A. J.; JACKSON, I. (2018):** Redox-influenced seismic properties of upper-mantle olivine. *Nature* 555: 355 – 358
- CUCCINIELLO, C.; MELLUSO, L.; LE ROEX, A. P.; JOURDAN, F.; MORRA, V.; DE' GENNARO, R.; GRIFA, C. (2017):** From olivine nephelinite, basanite and basalt to peralkaline trachyphonolite and comendite in the Ankaratra volcanic complex, Madagascar: ⁴⁰Ar/³⁹Ar ages, phase compositions and bulk-rock geochemical and isotopic evolution. *Lithos* 274-275: 363 – 382
- CUTHBERT, S. J.; CARSWELL, D. A.; KROGH-RAVNA, E. J.; WAIN, A. (2000):** Eclogites and eclogites in the Western Gneiss Region, Norwegian Caledonites. *Lithos* 52: 165 – 195
- DE HOOG, J. C. M.; GALL, L.; CORNELL, D. H. (2010):** Trace-element geochemistry of mantle olivine and application to mantle petrogenesis and geothermobarometry. *Chemical Geology* 270: 196 – 215

- DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. (1982a):** An Introduction to the Rock Forming Minerals, 13th Impression, Longman House Harlow Essex, 919 Seiten
- DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. (1982b):** Rock-Forming Minerals – Orthosilicates, Vol. 1A, 2. Aufl., Longman House Harlow Essex, 919 Seiten
- DEMOUCHY, S. & MACKWELL, S. (2006):** Mechanisms of hydrogen incorporation and diffusion in iron-bearing olivine. *Phys. Chem. Minerals* 33: 347 – 355
- DONG, J.; FISCHER, R. A.; STIXRUDE, L. P.; LITHGOW-BERTELLONI, C. R. (2020):** Constraining the Volume of Earth's Early Oceans With a Temperature-Dependent Mantle Water Storage Capacity Model. *AGU Advances* 2: 1 – 24
- DREIZLER, R. M.; LÜDDE, C. S. (2008):** Theoretische Physik 3 – Quantenmechanik 1, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 423 Seiten
- DUKE, D. A.; STEPHENS, J. D. (1964):** Infrared investigation of the olivine group minerals. *The American Mineralogist* 49: 1388 – 1406
- DÜRR NDT GMBH & CO. KG (O. J.):** CR35VET Plus – Montage- und Gebrauchsanweisung, 48 Seiten
- EJIMA, T.; AKASAKA, M. (2011):** Fe²⁺/Fe³⁺ ratios in olivine estimated using Electron Microprobe Analyzer verified by 57Fe Mössbauer spectroscopy. *Japanese Magazine of Mineralogical and Petrological Sciences* 40: 55 – 62
- EVANS, T. M.; O'Neill, H. St. C.; Tuff, J. (2008):** The influence of melt composition on the partitioning of REEs, Y, Sc, Zr and Al between forsterite and melt in the System CMAS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 5708 – 5721
- FALK-VERLAG (O. J.):** Weltkarte. Mairdumont Netletix GmbH & Co. KG Ostfildern. URL: <https://www.falk.de/weltkarte> (letzter Abruf am: 10.01.2019)
- FARYAD, S. W. (2002):** Metamorphic Conditions and Fluid Compositions of Scapolite-Bearing Rocks from the Lapis Lazuli Deposit at Sare Sang, Afghanistan. *Journal of Petrol.* 43/4: 7525 – 7547
- FAUL, U. H.; CLINE, C. J. II, DAVID, E. C.; BERRY, A. J.; JACKSON, I. (2016):** Titanium-hydroxyl defect-controlled rheology of the Earth's upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 452: 227 – 237
- FERRISS, E. PLANK, T.; NEWCOMBE, M.; WALKER, D.; HAURI, E. (2018):** Rates of dehydration of olivines from San Carlos and Kilauea Iki. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 242: 165 – 190
- FLEGLER, S. L.; HECKMANN, J. W.; KLOMPARENS, K. (1995):** Elektronenmikroskopie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen, 1. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg, Berlin, Oxford, 279 Seiten
- FOLEY, S. F.; PRELEVIC, D.; RHEFELDT, T.; JACOB., D. E. (2013):** Minor and trace elements in olivines as probes into early igneous and mantle melting processes. *Earth and Planetary Science Letters* 363: 181 – 191
- FOSTER, N. F.; WOZNIAKIEWICZ, P. J.; PRICE, M. C.; KEARSLY, A. T. BURCHELL, M. J. (2013):** Identification by Raman spectroscopy of Mg-Fe content of olivine samples after impact at 6 km s⁻¹ onto aluminium foil and aerogel: In the laboratory and in Wild-2 cometary samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 121: 1 – 14
- FRANKE, P. R.; TABOR, D. P.; MORADI, C. P.; DOUBERLY, G. E.; AGARWAL, J.; SCHAEFER, H. F.; SIBERT, E. L. (2016):** Infrared laser spectroscopy of the *n*-propyl and *i*-propyl radicals: Stretch-bend Fermi coupling in the alkyl CH stretch region. *J. Chem. Phys.* 145/ 224304: 1 – 13
- FREUND, F.; OBERHEUSER, G. (1986):** Water dissolved in Olivine: A single-crystal infrared study. *Journal of Geophys. Res.* 91/B1: 745 – 761
- FROST, R. L.; PALMER S. J., BOUZAIID, J. M., REDDY, B. J. (2007):** A Raman spectroscopic study of humite minerals. *Journal of Raman Spectroscopy* 38/1: 68 – 77

- GAETANI, G. A.; O'LEARY, J. A.; KOGA, K. T.; HAURI, E. H.; ROSE-KOGA, E. F.; MONTELEONE, B. D. (2014):** Hydration of mantle olivine under variable water and oxygen fugacity conditions. *Contrib. Mineral. Petrol.* 167/965: 1 – 14
- GEIGER, C. A. (2004):** An introduction to spectroscopic methods in the mineral sciences and geochemistry, In: Beran, A.; Libowitzky, E. (Hrsg.) (2004): *Spectroscopic Methods in Mineralogy*, EMU Notes in Mineralogy 6, Eötvös University Press Budapest: 1 – 42
- GEOREM (2019):** Geological and Environmental Reference Materials Application Version 26 (09/01/2019). URL: <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/> (letzter Abruf am: 11.11.19)
- GEY, M. H. (2015):** Instrumentelle Analytik und Bioanalytik – Biosubstanzen, Trennmethode, Strukturanalytik, Applikationen, 3. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 566 Seiten
- GOSE, J.; REICHART, P.; DOLLINGER, G.; SCHMÄDICKE, E. (2008):** Water in natural olivine – determined by proton-proton scattering analysis. *Am. Mineral.* 93: 1613 – 1619
- GOSE, J.; SCHMÄDICKE, E.; MARKOWITZ, M.; BERAN, A. (2010):** OH point defects in olivine from Pakistan. *Mineral. And Petr.* 99: 105 – 111
- GRANT, K. J.; BROOKER, R. A.; KOHN, S. C.; WOOD, B. J. (2007):** The effect of oxygen fugacity on hydroxyl concentrations and speciation in olivine: Implications for water solubility in the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 261: 217 – 229
- GRESSNER, A. M.; ARNDT, T. (HRSG.) (2019):** Lexikon der Medizinischen Laboratoriumsdiagnostik, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1451 Seiten
- GREW, E. S.; PERTSEV, N. N.; YATES, M. G.; CHRISTY, A. G.; MARQUES, N.; CHERNOVSKY, J. V. (1994):** Sapphirine + Forsterite and Sapphirine + Humite-Group in an Ultra-Magnesian Lens from Kuhl-i-lal, SW Pamirs, Tajikistan: Are these Assemblages Forbidden?. *Journal of Petrology* 35/5: 1275 – 1293
- GRIFFIN, W. L. (1971):** Mineral reactions at a peridotite-gneiss contact, Jotunheimen, Norway. *Mineralogical Magazine* 38: 435 – 445
- GROTZINGER, J.; JORDAN, T. (2016):** *Press/Siever Allgemeiner Geologie*, 7. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 799 Seiten
- GÜNZLER, H.; HEISE, H. M. (1996):** IR-Spektroskopie – Eine Einführung, 3. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 397 Seiten
- GÜNZLER, H.; GREMLICH, H.-U. (2003):** IR-Spektroskopie – Eine Einführung, 4. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 352 Seiten
- HAARER, D.; SPIESS, H. W. (HRSG.) (1995):** *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt, 518 Seiten
- HARBEN, P. W.; SMITH, C. JR. (2006):** Olivine. In: Kogel, J. E.; Trivedi, N. C.; Barker, J. M.; Krukowski, S. T. (Hrsg.) (2006): *Industrial Minerals & Rocks – Commodities, Markets, and Uses*, 7. Aufl., Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME) Littleton USA, 679 – 683
- HARLOW, G.; THU, K. (2014):** Peridot from Pyaung-gaung, Mogok Tract, Myanmar: Similarities to Sapat and Zabargad deposits. Twelfth Annual Sinkankas Symposium – Peridot & Common Green Gem Minerals, 5. April 2014, Gemological Institute of America Carlsbad, California: 83 – 95
- HAUSSÜHL, S. (1979):** *Kristallstrukturbestimmung*, Taschentext 65, Physik-Verlag Weinheim, 244 Seiten
- HAWTHORNE, F. C. (HRSG.) (1988):** *Spectroscopic methods in mineralogy and geology*, Reviews in mineralogy, Vol. 18, 698 Seiten
- HERMANN, J.; O'NEILL, H. C. S.; BERRY, A. J. (2005):** Titanium solubility in olivine in the system TiO₂ - MgO - SiO₂: no evidence for an ultra-deep origin of Ti-bearing olivine. *Contributions to Min. and Petr.* 148: 746 – 760

- HESSE, M.; MEIER, H.; ZEEH, B.; BIENZ, S.; BIGLER, L.; FOX, T. (2016):** Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 9. Aufl., Georg Thieme Verlag KG Stuttgart, 448 Seiten
- HIRSCHMANN, M. M.; AUBAUD, C.; WITHERS, A. C. (2005):** Storage capacity of H₂O in nominally anhydrous minerals in the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 236: 167 – 181
- HIRSCHMANN, M. M. (2006):** Water, melting, and the deep Earth H₂O Cycle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 34: 629 – 653
- HORIBA JOBIN YVON (o. J.):** LabRAM Series. URL: <http://www.mrfn.org/sites/www.mrfn.org/files/instrument/labrambro.pdf> (letzter Abruf am: 13.06.2017)
- HUANG, X.; XU, Y.; KARATO, S.-I. (2005):** Water content in the transition zone from electrical conductivity of wadsleyite and ringwoodite. *Nature* 434: 746 – 749
- HUONG, L. T.-T.; HÄGER, T.; HOFMEISTER, W.; HAUZENBERGER, C.; SCHWARZ, D.; LONG, P. V.; WEHRMEISTER, U.; KHOI, N. N.; NHUNG, N. T. (2012):** Gemstones from Vietnam: An Update. *Gems & Gemology* 48/3: 158 – 176
- HÜTZ-ADAMS, F. (2010):** Schmuck - Liebesbeweis, Broterwerb und Ausbeutung. Vom Rohstoff bis zur Ladentheke, in: *Die Tageszeitung taz* Verlags u. Vertriebs GmbH Berlin, Beilage 05/2010, 81 Seiten
- INGRIN, J.; Skogby, H. (2000):** Hydrogen in nominally anhydrous upper-mantle minerals: concentration levels and implications. *Eur. J. Mineral.* 12: 543 *Gemology* 570
- JACOBSEN, S. D.; VAN DER LEE, S. (2006) (HRSG.):** Earth's Deep Water Cycle. *Geophysical Monograph Series*, Vol. 168, 313 Seiten
- JAN, M. Q.; KHAN, M. A.; QAZI, S. (1993):** The Sapat mafic-ultramafic complex, Kohistan arc, North Pakistan. *Geol. Soc. Special Publication* 74: 113 – 121
- JAN, M. Q.; KHAN, M. A. (1996):** Petrology of gem peridot of Sapat mafic-ultramafic complex, Kohistan, NW Himalaya. *Geol. Bull. University of Peshawar* 29: 17 – 26
- JOCHUM, K. P.; GIJBELS, R.; ADRIAENS, A. (2000):** Multielementmassenspektrometrie (MMS); In: Amthauer, G.; Pavičević, M. K. (Hrsg.): *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften*, Band 2, Beugungsmethoden, Spektroskopie, Physiko-chemische Untersuchungsmethoden, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart: 188 – 203
- JOCHUM, K. P.; WILLBOLD, M., RACZEK, I.; STOLL, B.; HERWIG, K. (2005):** Chemical Characterization of the USGS Reference Glasses GSA-1G, GSC-1G, GSD-1G, GSE-1G, BCR-2G, BHVO-2G and BIR-1G Using EPMA, ID-TIMS, ID-ICP-MS and LA-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 29/3: 285 – 302
- JOLLANDS, M. C.; PADRÓN-NAVARTA, J. A.; HERMANN, J.; O'NEILL, H. ST. C. (2016):** Hydrogen diffusion in Ti-doped forsterite and preservation of metastable point defects. *Am. Minerl.* 101: 1571 – 1583
- J&M ANALYTIK AG (o. J.):** Tidas S DAD. URL: <http://www.j-m.de/2/main-navigation/products/tidas-s/tidas-s-dad/tidas-s-dad.htm> (letzter Abruf am: 13.06.2017)
- KARATO, S.-I. (1990):** The role of hydrogen in the electrical conductivity of the upper mantle. *Nature* 347: 272 – 273
- KARATO, S.-I.; JUNG, H. (1998):** Water, partial melting and the origin of the seismic low velocity and high attenuation zone in the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 157: 193 – 207
- KARTHA, R.; TROTIER, F.; KREUZ, A.; HUBER, A. (2007):** Spektrophotometrische Quantifizierung im Nano- und Standardvolumen-Bereich. *BioSpektrum* 5: 521 – 523
- KENT, A. J. R.; ROSSMAN, G. R. (2002):** Hydrogen, lithium and boron in mantle-derived olivine: The role of couple substitutions. *Am. Mineral.* 87: 1 – 4
- KEPPLER, H.; SMYTH, J. R. (Hrsg.) (2006):** Water in nominally anhydrous minerals. *Rev. in Mineral. and Geochem.* 62, Min. Soc. Of Am. Chantilly Virginia, 478 Seiten

- KHISINA, N. R., WIRTH, R., ANDRUT, M., UKHANOV, A. V. (2001):** Extrinsic and intrinsic mode of hydrogen occurrence in natural olivines: FTIR and TEM investigation. *Phys. Chem. Minerals* 28: 291 – 301
- KIEFER, W. (1995):** Raman-Spektroskopie; In: Haarer, D.; Spiess, H. W. (Hrsg.): *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt: 117 – 136
- KITAMURA, M.; KONDOH, S.; MORIMOTO, N.; MILLER, G. H.; ROSSMAN, G. R.; PUTNIS, A. (1987):** Planar OH-bearing defects in mantle olivine. *Nature* 328: 143 – 145
- KLEBER, W.; BAUTSCH, H.-J.; BOHM, J. (2010):** Einführung in die Kristallographie, 19. Aufl., Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 470 Seiten
- KNECHT, J. (2019):** Plasma-Massenspektrometrie. In: Gressner, A. M.; Arndt, T. (Hrsg.): *Lexikon der Medizinischen Laboratoriumsdiagnostik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 1898 – 1899
- KOCH-MÜLLER, M.; MATSYUK, S. S.; RHEDE, D.; WIRTH, R.; KISHINA, N. (2006):** Hydroxyl in mantle olivine xenocrysts from the Udachnaya kimberlite pipe. *Phys. Chem. Minerals* 33: 276 – 287
- KOCH-MÜLLER, M.; RHEDE, D. (2010):** IR-absorption coefficients for water in nominally anhydrous high-pressure minerals. *Am. Mineral.* 95: 770 – 775
- KOGEL, J. E.; TRIVEDI, N. C.; BARKER, J. M.; KRUKOWSKI, S. T. (Hrsg.) (2006):** *Industrial Minerals & Rocks – Commodities, Markets, and Uses*, 7. Aufl., Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME) Littleton USA, 1548 Seiten
- KOHLSTEDT, D. L.; KEPLER, H.; RUBIE, D. C. (1996):** Solubility of water in the α , β and γ phases of $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. *Contrib. Mineral. Petrol* 123: 345 – 357
- KOHLSTEDT, D. L.; MACKWELL, S. J. (1998):** Diffusion of hydrogen and Intrinsic Point Defects in Olivine. *Zeitschrift für Phys. Chemie* 207: 147 – 162
- KOIVULA, J. I. (1981):** San Carlos Peridot. *Gems & Gemology* 17/4: 205 – 214
- KOLESOV, B. A.; GEIGER, C. A. (2004):** A Raman spectroscopic study of Fe-Mg olivines. *Phys. Chem. Minerals* 31: 142 – 154
- KOVÁCS, I.; HERMANN, J.; O'NEILL; H. S. C.; FITZ GERALD, J.; SAMBRIDGE, M. HORVATH, G. (2008):** Quantitative absorbance spectroscopy and development of a protocol for quantitative analysis of mineral IR spectra. *Am. Mineral.* 93: 765 – 778
- KOVÁCS, I.; O'NEILL; H. S. C.; HERMANN, J.; HAURI, E. H. (2010):** Site-specific infrared O-H absorption coefficients for water substitution into olivine. *Am. Mineral.* 95: 292 – 299
- KROMIDAS, S. (2011):** *Handbuch Validierung in der Analytik*, 2. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, 762 Seiten
- KRISCHNER, H. (1987):** Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse, 3. Aufl., Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH Braunschweig, 194 Seiten
- KRÖGER, F. A.; VINK, H. J. (1956):** Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. In: Seitz, F.; Turnbull, D. (Hrsg.) (1956): *Solid State Physics – Advances in Research and Applications*, Vol. 3, Academic Press Inc. New York: 307 – 435
- KUBO, T.; Ohtani, E.; Kato, T.; Shinmei, T.; Fujino, K. (1995):** Effects of Water on the α - β Transformation Kinetics in San Carlos Olivine. *Science* 281: 85 – 87
- KUEBLER, K. E.; JOLLIFF, B. L.; WANG, A., HASKIN, L. A. (2006):** Extracting olivine (Fo-Fa) compositions from Raman spectral peak positions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 6201 – 6222
- KURAT, G. (1992):** Geologie und Geochemie der Insel Zabargad (Ägypten, Rotes Meer). In: Österreichische Mineralogische Gesellschaft (Hrsg.) (1992): *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft – Vereinsjahr 1991*, Band 137, Eigenverlag Wien: 89 – 98

- KURAT, G.; PALME, H.; EMBEY-ISZTIN, A.; TOURET, J.; NTAFLAS, T.; SPETTEL, B.; BRANDSTÄTTER, F.; PALME, C.; DREIBUS, G.; PRINZ, M. (1993):** Petrology and Geochemistry of Peridotites and Associated Vein Rocks of Zabargad Island, Red Sea, Egypt. *Mineral. and Petro.* 48: 309 - 341
- KUROSAWA, M.; YURIMOTO, H.; SUENO, S. (1997):** Patterns in the hydrogen and trace elements compositions of mantle olivines. *Phys. Chem. Mineral.* 24: 385 – 395
- KUZMANY, H. (1990):** Festkörperspektroskopie – Eine Einführung, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 348 Seiten
- LEMAIRE, C.; KOHN, S. C.; BROOKER, R. A. (2004):** The effect of silica activity on the incorporation mechanisms of water in synthetic forsterite: a polarized infrared spectroscopic study. *Contrib. Mineral. Petrol* 147: 48 – 57
- LE LOSQ, C.; JOLLANDS, M. C.; TOLLAN, P. M. E.; HAWKINS, R.; O'NEILL, H. ST. C. (2019):** Point defect populations of forsterite revealed by two-stage metastable hydroxylation experiments. *Contrib. to Mineral. and Petrol.* 174/53: 1 – 18
- LIBOWITZKY, E.; BERAN, A. (1995):** OH Defects in Forsterite. *Phys. Chem. Minerals* 22: 387 – 392
- LIBOWITZKY, E.; BERAN, A. (2004):** IR spectroscopic characterization of hydrous species in minerals. In: Beran, A.; Libowitzky, E. (Hrsg.) (2004): *Spectroscopic Methods in Mineralogy*, EMU Notes in Mineralogy 6, Eötvös University Press Budapest: 227 – 279
- LIBOWITZKY, E.; BERAN, A. (2006):** The Structure of Hydrous Species in Nominally Anhydrous Minerals: Information from Polarized IR Spectroscopy. In: Keppler, H.; Smyth, J. R. (Hrsg.): *Water in nominally anhydrous minerals*. Rev. in *Mineral. and Geochem.* 62: 29 – 52
- LIBOWITZKY, E.; ROSSMAN, G. R. (1996):** Principles of quantitative absorbance measurements in anisotropic crystals. *Phys. Chem. Mineral.* 23: 319 – 327
- LIBOWITZKY, E.; ROSSMAN, G. R. (1997):** An IR absorption calibration for water in minerals. *Am. Mineral.* 82: 1111 – 1115
- LIBOWITZKY, E. (1999):** Correlation of O-H Stretching Frequencies and O-H...O Hydrogen Bond Lengths in Minerals. *Monatshefte für Chemie* 130: 1047 – 1059
- LIU, D.; WANG, S.; SMYTH J. R.; ZHANG, J.; WANG, X.; ZHU, X.; YE, Y. (2019):** In situ Infrared Spectra for Hydrous Forsterite up to 1243 K: Hydration effect on Thermodynamic Properties. *Minerals* 9/512: 1 – 20
- LIXIA, M.; YING, G.; WEIXI, T. (2011):** Infrared and Visible Spectrum Study on Yellowish Green Peridot from Jilin. *Key. Engineering Materials* 492: 392 – 395
- MACKWELL, S. J.; KOHLSTEDT, D. L.; PATERSON, M. S. (1985):** The Role of Water in the Deformation of Olivine Single Crystals. *Journal of Geophys. Res.* 90/B13: 11319 – 11333
- MACKWELL, S. J.; KOHLSTEDT, D. L. (1990):** Diffusion of Hydrogen in Olivine: Implications for Water in the Mantle. *Journal of Geophys. Res.* 95/B4: 5079 – 5088
- MAGICPLOT SYSTEMS, LLC (2016):** MagicPlot User Guide. URL: <https://magicplot.com/wiki/manual> (Abruf am: 02.10.19)
- MALSY, A.; KLEMM, L. (2010):** Distinction of Gem Spinel from Himalayan Mountain Belt. *Chimica* 64/10: 741–746
- MARESCH, W.; SCHERTL, H.-P.; MEDENBACH, O. (2016):** Gesteine - Systematik, Bestimmung, Entstehung, 3. Aufl., Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart, 368 Seiten
- MARKL, G. (2015):** Minerale und Gesteine - Mineralogie-Petrologie-Geochemie, 3. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 608 Seiten
- MASSA, W. (2016):** Kristallstrukturbestimmung, 8. Aufl., Springer Fachmedien Wiesbaden, 256 Seiten
- MATSYUK, S. S.; LANGER, K. (2004):** Hydroxyl in olivines from mantle xenoliths in kimberlites of the Siberian platform. *Contrib. Mineral Petrol* 147: 413 – 437
- MATVEEV, S.; O'NEILL, H. S. C.; BALLHAUS, C.; TAYLOR, W. R.; GREEN, D. H. (2001):** Effect of Silica Activity on OH⁻ IR Spectra of Olivine: Implications for Low-*a*SiO₂ Mantle Metasomatism. *Journal of Petrology* 42/4: 721 – 729
- MATVEEV, S.; STACHEL, T. (2007):** FTIR spectroscopy of OH in olivine: A new tool in kimberlite exploration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 5528 – 5543

- MAY, T. W.; WIEDMEYER, R. H. (1998):** A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS. *Atom. Spectros.* 19/5: 150 – 154
- MEDARIS, L. G. JR. (1984):** A geothermobarometric investigation of garnet peridotites in the Western Gneiss Region of Norway. *Contrib. Mineral. Petrol.* 87: 72 – 86
- MEDARIS, L. G. JR.; BRUECKNER, H. K.; CAI, Y.; GRIFFIN, W. L.; JANÁK, M. (2018):** Eclogites in peridotite massifs in the Western Gneiss Region, Scandinavian Caledonides: Petrogenesis and comparison with those in the Variscan Moldanubian Zone. *Lithos* 322: 325 – 346
- MEYER, W. (2013):** *Geologie der Eifel*, 4. Aufl., Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart, 704 Seiten
- MILLER, G. H.; ROSSMAN, G. R.; HARLOW, G. E. (1987):** The Natural Occurrence of Hydroxide in Olivine, *Phys. Chem. Minerals* 14: 461 – 472
- MINDAT.ORG (2020):** The mineral and locality database. The Hudson Institute of Mineralogy (Mindat.org) Keswick USA. URL: <https://www.mindat.org/> (letzter Zugriff am: 03.05.2020)
- MORTIMER, C. E.; MÜLLER, U. (2007):** *Chemie*, 9. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart, 766 Seiten
- MOSENFELDER, J. L.; DELIGNE, N. I.; ASIMOW, P. D. ROSSMAN, G. R. (2006a):** Hydrogen Incorporation in olivine from 2 – 12 GPa. *Am Mineral.* 91: 285 – 294
- MOSENFELDER, J. L.; SHARP, T. G.; ASIMOW, P. D.; ROSSMAN, G. R. (2006b):** Hydrogen Incorporation in Natural Mantle Olivines. In: Jacobsen, S. D.; Van Der Lee, S. (Hrsg.): *Earth's Deep Water Cycle. Geophysical Monograph Series, Vol. 168*: 45 – 56
- MOSENFELDER, J. L.; LE VOYER, M.; ROSSMAN, G. R.; GUAN, Y.; BELL, D. R.; ASIMOW, P. D.; EILER, J. M. (2011):** Analysis of hydrogen in olivine by SIMS: Evaluation of standards and protocol. *Am. Mineral.* 96: 1725 – 1741
- NICHOLIS, M.; MILLIKEN, R. E.; MUSTARD, J. F.; RUTHERFORD, M. (2006):** Vis-NIR Spectral Properties of Olivines in a Basaltic Glass: Implications for Olivine-rich Terrains on Mars. 37th Annual Lunar and Planetary Science Conference 13.-17.03.2006 League City Texas USA, o. S.
- NOVELLA, D.; JACOBSEN, B.; WEBER, P. K.; TYBURCZY, J. A.; RYERSON, F. J.; DU FRANE, W. L. (2017):** Hydrogen self-diffusion in single crystal olivine and electrical conductivity of the Earth's mantle. *Scientific Reports* 7/ 5344: 1 – 10
- THUYET, N. T. M.; HAUZENBERGER, C.; KHOI, N. N.; DIEP, C. T.; LAM, C. V.; MINH, N, T.; HOANGM N.; HÄGER, T. (2016):** Peridot from the Central Highlands of Vietnam: Properties, Origin, and Formation. *Gems & Gemology* Fall 2016, Vol. 52/3, 276 – 287
- OKRUSCH, M.; MATTHES, S.; LORENZ, J. A. (2009):** *Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*, 8. Aufl., Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 658 Seiten
- ORLANDO A.; ABEBE, T.; MANETTI, P.; SANTO, A. P.; CORTI, G. (2006):** Petrology of Mantle Xenoliths from Megado and Dilo, Kenya Rift, Southern Ethiopia. *Ofioliti* 31/2: 71 – 87
- OSTERTAG, R.; AMTHAUER, G.; RAGER, H.; MCSWEEN JR., H. Y. (1983):** Fe³⁺ in shockes olivine crystals of the ALHA 77005 meteorite. *Earth and Plan. Science Let.* 67: 162 – 166
- ÖSTERREICHISCHE MINERALOGISCHE GESELLSCHAFT (HRSG.) (1992):** *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft – Vereinsjahr 1991, Band 137*, Eigenverlag Wien, 261 Seiten
- OXFORD DIFFRACTION (2003):** *User Manual – Xcalibur series Single Crystal Diffractometres*, Oxford Diffraction, Oxford, UK, 160 Seiten
- PADRÓN-NAVARTA, J. A.; HERMANN, J.; O'NEILL, H. ST. C. (2014):** Site-specific hydrogen diffusion rates in forsterite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 392: 100 – 112
- PAQUES-LEDENT, M. TH.; TARTE, P. (1972):** Vibrational studies of olivine-type compounds-I. The i.r. and Raman spectra of the isotopic species of Mg₂SiO₄. *Spectrochimica Acta* 29A, 1007 – 1016

- PATERSON, M. S. (1982):** The determination of hydroxyl by infrared-absorption in quartz silicate-glasses and similar materials. *Bulletin de Mineralogie* 105: 20 – 29
- PAVIĆEVIĆ, M. K. (2001):** Meßgenauigkeit und Meßfehler. In: Amthauer, G.; Pavićević, M. K. (Hrsg.): *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften, Band 2, Beugungsmethoden, Spektroskopie, Physiko-chemische Untersuchungsmethoden*, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart: 6 – 11
- PAVIĆEVIĆ, M. K. (2001):** Elektronenstrahlmikromikroanalyse (ESMA). In: Amthauer, G.; Pavićević, M. K. (Hrsg.): *Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften, Band 2, Beugungsmethoden, Spektroskopie, Physiko-chemische Untersuchungsmethoden*, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart: 132 – 151
- PEARCE, N. J. G.; PERKINS, W. T.; WESTGATE, J. A.; GORTON, M. P.; JACKSON, S. E.; NEAL, C. R.; CHENERY, S. P. (1997):** A Compilation of New and Published Major and Trace Element Data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 Glass Reference Materials. *Geostandards Newsletter* 21/1: 115 – 144
- PEDROTTI, F.; PEDROTTI, L.; BAUSCH, W.; SCHMIDT, H. (2007):** *Optik für Ingenieure – Grundlagen*, 4. Aufl., Springer Verlag Berlin Heidelberg, 870 Seiten
- PERKAMPUS, H.-H. (1986):** *UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo, 208 Seiten
- PERKAMPUS, H.-H. (1993):** *Lexikon Spektroskopie*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 803 Seiten
- POLSTER, J. (1995):** *Reaktionskinetische Auswertung spektroskopischer Meßdaten: Eine Einführung in die kinetische Analyse chemischer und photochemischer Reaktionen*, Vieweg+Teubner Verlag Braunschweig Wiesbaden, 344 Seiten
- PORTNYAGIN, M.; MIRONOV, N.; BOTCHARNIKOV, R.; GURENKO, A.; ALMEEV, R. R.; LUFT, C.; HOLTZ, F. (2019):** Dehydration of melt inclusions in olivine and implications for the origin of silica-undersaturated island-arc melts. *Earth and Planetary Science letters* 517: 95 – 105
- RAMDOHR, P.; STRUNZ, H. (1978):** *Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie*, 16 Aufl., Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 371 Seiten
- REED, S. J. B. (2005):** *Electron Microprobe Analysis and scanning Electron Microscopy in Geology*, 2. Aufl., Cambridge University Press New York, 231 Seiten
- REIMER, L.; PFEFFERKORN, G. (1977):** *Raster-Elektronenmikroskopie*, 2. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 282 Seiten
- ROSSMAN, G. R. (1988):** Vibrational Spectroscopy of hydrous components; In: Hawthorne, F. C. (Hrsg.): *Spectroscopic methods in mineralogy and geology. Reviews in mineralogy* 18: 193 – 206
- ROSSMAN, G. R. (1996):** Studies of OH in nominally anhydrous minerals. *Phys. Chem. Minerals* 23: 299 – 304
- ROSSMAN, G. R. (2006):** Analytical methods for measuring water in nominally anhydrous minerals. In: Keppler, H.; Smyth, J. R. (Hrsg.): *Water in nominally anhydrous minerals. Rev. in Mineral. and Geochem.* 62: 1 – 28
- RÖSLER, H. J. (1991):** *Lehrbuch der Mineralogie*, 5. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 844 Seiten
- RUNCIMAN, W. A.; SENGUPTA, D.; GOURLEY, J. T. (1973):** The Polarized Spectra of Iron in Silicates: II. Olivines. *Am. Mineral.* 58: 466 – 470
- RUNCIMAN, W. A.; SENGUPTA, D.; GOURLEY, J. T. (1974):** The Polarized Spectra of Iron in Silicates: II. Olivines: A Reply. *Am. Mineral.* 59: 630 – 631
- SCHMÄDICKE, E.; GOSE, J.; WITT-EICKSCHEN, G.; BRÄTZ, H. (2013):** Olivine from spinel peridotite xenoliths: Hydroxyl incorporation and mineral composition. *Am. Mineral.* 98: 1870 – 1880

- SCHMIDT, W. (2000):** Optische Spektroskopie – Eine Einführung, 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 390 Seiten
- SCHMINCKE, H.-U. (2014):** Vulkane der Eifel: Aufbau, Entstehung und heutige Bedeutung, 2. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 176 Seiten
- SCHRÖCKE, H.; WEINER, K.-L. (1981):** Mineralogie – Ein Lehrbuch auf systematischer Grundlage, Walter de Gruyter & Co. Verlag Berlin New York, 952 Seiten
- SCHWABE, L. (2009):** Röntgendiffraktometrie. In: Keck, C. M.; Müller, R. H. (Hrsg.): Moderne Pharmazeutische Technologie – Lehrbuch für Studierende & Nachschlagewerk für Apotheker in Offizin und Forschung. URL: <http://pharmazie-lehrbuch.de/home.htm> [2015-12-18]: 67 – 72
- SEITZ, F.; TURNBULL, D. (HRSG.) (1956):** Solid State Physics – Advances in Research and Applications, Vol. 3, Academic Press Inc. New York, 587 Seiten
- SHUAI, K.; YANG, X. (2017):** Quantitative analysis of H-species in anisotropic minerals by polarized infrared spectroscopy along three orthogonal directions. *Contrib. Mineral. Petrol.* 172 (14): 1 – 17
- SKOGBY, H. (2006):** Water in Natural Mantle Minerals I: Pyroxenes. In: Keppler, H.; Smyth, J. R. (Hrsg.): Water in nominally anhydrous minerals. *Rev. in Mineral. and Geochem.* 62: 155 – 167
- SMITH, H. G.; LANGER, K. (1982):** Single crystal spectra of olivines in the range 40,000-5,000 cm⁻¹ at pressures up to 200 kbar. *Am. Mineral.* 67: 343 – 348
- SMYTH, J. R. (2006):** Hydrogen in High Pressure Silicate and Oxide Mineral Structure. In: Keppler, H.; Smyth, J. R. (Hrsg.): Water in nominally anhydrous minerals. *Rev. in Mineral. and Geochem.* 62: 85 – 115
- SRIPOONJAN, T.; AYUTTHAYA, M. S. N.; BUPPARENOO, P.; NARUDEESOMBAT, N.; LEELAWATANASUK, T.; SAWATEKITITHUM, M. (2019):** Gemmological and Chemical Characteristics of Yiqisong Peridot, Jilin, People Republic of China. 36th International Gemmological Conference IGC August 2019 Nantes, France, 236 Seiten
- STEINBACH, V.; YUEN, D. A. (1995):** The effects of temperature-dependent viscosity on mantle convection with the two major phase transitions. *Phys. Of the Earth and Planet Inter.* 90: 13 – 36
- STEINBACH, M. P. (2016):** Asterism – Gems with a Star, MPS Publishing and Media Idar-Oberstein, 897 Seiten
- STOCKTON, C. M.; MANSON, D. V. (1983):** Peridot from Tanzania, *Gems & Gemology Summer 1983*, 19/2: 103 – 107
- STRUNZ, H.; NICKEL, E. H. (2001):** Strunz Mineralogical Tables, 9. Aufl., E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart, 870 Seiten
- SZALAY, V.; KOVÁCS, L.; WÖHLECKE, M.; LIBOWITZKY, E. (2002):** Stretching potential and equilibrium length of the OH bonds in solids. *Chemical Physical Letters* 354(1-2): 56 – 61
- TARAN, M. N.; KOCH-MÜLLER, M. (2006):** Octahedral cation ordering in Mg; Fe²⁺-olivine: an optical absorption spectroscopy study. *Phys. Chem. Mineral.* 33: 511 – 518
- TARAN, M. N.; MATSYUK, S. S. (2013):** Fe²⁺, Mg-distribution among non-equivalent structural sites M1 and M2 in natural olivines: an optical spectroscopy study. *Phys. Chem. Minerals* 40: 309 – 318
- THERMO ELECTRON CORPORATION (2004):** Nicolet™ FT-IR User's Guide, Printed by Thermo Electron Corporation, Madison USA, 170 Seiten
- THOMAS, S.-M.; KOCH-MÜLLER, M.; REICHART, P.; RHEDE, D.; THOMAS, R.; WIRTH, R.; MATSYUK, S. (2009):** IR calibrations for water determination in olivine, r-GeO₂ and SiO₂ polymorphs. *Phys. Chem. Minerals* 36: 489 – 509
- THOMAS, J.; GEMMING, T. (2013):** Analytische Transmissionselektronenmikroskopie – Eine Einführung für den Praktiker, Springer-Verlag Wien, 368 Seiten
- TOLLAN, P. M. E.; O'NEILL, H. ST. C.; HERMANN, J. (2018):** The role of trace elements in controlling H incorporation in San Carlos Olivine. *Contrib. Mineral. Petrol.* 173/89: 1 – 23

- ULLRICH, K.; LANGER, K.; BECKER, K.D. (2002):** Temperature dependence of the polarized electronic absorption spectra of olivines. Part I – fayalite. *Phys. Chem. Minerals* 29: 409 – 419
- VINX, R. (2015):** Gesteinsbestimmung im Gelände, 4. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 480 Seiten
- WALKER, A. M.; HERMAN, J.; BERRY, A. J.; O'NEILL, H. S. C. (2007):** Three water sites in upper mantle olivine and the role of titanium in the water weakening mechanism. *Journal of Geophys. Res.* 112/B5: 1 – 12
- WANG, Z.; HIRAGA, T.; KOHLSTEDT, D. L. (2004):** Effect of H⁺ on Fe-Mg interdiffusion in olivine, (Fe,Mg)₂SiO₄. *Applied Physics Letters* 85: 209 – 211
- WANG, Y.; HE, M.; YAN, W.; YANG, M.; LIU, X. (2020):** Jianite: Massive Dunite Solely Made of Virtually Pure Forsterite from Ji'an County, Jilin Province, Northeast China. *Minerals* 10/3, 220: 1 – 19
- WEIS, F. A. (2016):** Hydrogen in nominally anhydrous silicate minerals - Quantification methods, incorporation mechanisms and geological applications, Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 1448, Acta Universitatis Upsaliensis, 64 Seiten
- WEIS, F. A.; LAZOR, P.; SKOGBY, H. (2018):** Hydrogen analysis in nominally anhydrous minerals by transmission Raman spectroscopy. *Phys. and Chem. Of Minerals* 45: 597 – 607
- WENK, H.-R.; BULAKH, A. (2004):** Minerals, Cambridge University Press, 646 Seiten
- WEHRMEISTER, U.; HÄGER, T. (2005):** Edelsteine erkennen - Eigenschaften und Behandlung, Rühle-Diebener-Verlag Stuttgart, 191 Seiten
- WINKLER, H. G. F. (1955):** Struktur und Eigenschaften der Kristalle, 2. Aufl., Springer Verlag Berlin Göttingen Heidelberg, 314 Seiten
- WITHERS, A. C.; HIRSCHMANN, M. M. (2008):** Influence of temperature, composition, silica activity and oxygen fugacity on the H₂O storage capacity of olivine at 8 GPa. *Contrib. Mineral. Petrol.* 156: 595 - 605
- WITHERS, A. C.; BUREAU, H.; RAEPSAET, C.; HIRSCHMANN, M. M. (2012):** Calibration of infrared spectroscopy by elastic recoil detection analysis of H in synthetic olivine. *Chem. Geol.* 334: 92 – 98
- WITHERS, A. C. (2013):** On the use of unpolarized infrared spectroscopy for quantitative analysis of absorbing species in birefringent crystals. *Am. Mineral.* 98: 689 – 697
- WITT-EICKSCHEN, G.; KRAMM, U. (1998):** Evidence for the multiple stage evolution of the subcontinental lithospheric mantle beneath the Eifel (Germany) from pyroxenite and composite pyroxenite/peridotite xenoliths. *Contrib. Mineral. Petrol.* 131: 258 - 272
- WITTENBERGER, W. (2005):** Rechnen in der Chemie: Grundoperationen, Stöchiometrie, 15. Aufl., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 382 Seiten
- WOHLETZ, K. H. (1978):** The Eruptive Mechanism of the Peridot Mesa Vent, San Carlos, Arizona. In: Burt, D. M.; Pewe, T. L. (Hrsg.): Guidebook to the geology of central Arizona, 74th Cordilleran Section Meeting, Geological Society of America, Arizona State University, Tempe, Arizona: Arizona Bureau of Geology and Mineral Technology Special Paper No. 2: 167 – 171
- WOOD, B. J. (1995):** The effect of H₂O on the 410-kilometer seismic discontinuity. *Science* 268: 74 – 76
- WRIGHT, K.; Catlow, C. R. A. (1994):** A Computer Simulation Study of (OH) Defects in Olivine. *Phys. Chem. Minerals* 20: 515 – 518
- YOUNG, T. E., GREEN II, H. W., HOFMEISTER, A. M., WALKER, D. (1993):** Infrared Spectroscopic Investigation of Hydroxyl in β-(Mg,Fe)₂SiO₄ and Coexisting Olivine: Implications for Mantle Evolution and Dynamics. *Phys. Chem. Min.* 19: 409 – 422
- ZANETTI, A.; TIEPOLO, M.; OBERTI, R.; VANNUCCI, R. (2004):** Trace-element partitioning in olivine: modelling of a complete data set from a synthetic hydrous basanite melt. *Lithos* 75: 39 – 54

- ZHANG, Z.; YE, M.; SHEN, A. H. (2019a):** Characterization of Peridot from China's Jilin Province and from North Korea. *The Journal of Gemology* 36/5: 436 – 446
- ZHANG, W.-F.; XIA, X.-P.; EIICHI, T.; LI, L.; YANG, Q.; ZHANG, Y.-Q.; YANG, Y.-N.; LAI, C. (2019b):** Optimization of SIMS parameters for water content measurement of olivine. *Surf. Interface Anal.* 2020/52: 224 –233
- ZHAO, D.; ZANG, Y.; ESSENE, E. J. (2015).** Electron probe microanalysis and microscopy: Principles and applications in characterization of mineral inclusions in chromite from diamond deposit. *Ore Geology Reviews* 65: 733 – 748

1. Pakistan-Olivine

Geografie: Pakistan grenzt an Afghanistan, China, Indien, Iran und an den Indischen Ozean. Reiche Peridot-Vorkommen befinden sich im *Sapat-Gesteinskomplex*, Naran, Kaghan Valley, Mansehra-Distrikt der nordwestlichen Grenzprovinz Khyber Pakhtunkhwa in Nordpakistan (JAN & KHAN 1996; BOUILHOL et al. 2012).

Geologie und Olivin-Genese: Die Minen im Sapat-Komplex sind aufgrund ihrer cm-großen Peridote in hoher Edelsteinqualität sowie deren großem Vorkommen weltweit berühmt. Kaghan Valley gehört zum Kohistan-Bogen (Kohistan-Komplex), einem vulkanischen Inselbogen im Süden des Karakorum-Gebirges. Der Karakorum ist ein Faltengebirge, das infolge der Kollision der Indischen Platte mit der Eurasischen Platte (Tertiär), zusammen mit der im Südosten anschließenden Himalaya-Gebirgskette, entstand. Durch die Kollision kam es zur Entstehung des Kohistan-Bogens, bei dem der Inselbogen eingeklemmt und ein gesamter Querschnitt der Erdkruste und des Oberen Mantels verdreht und angehoben wurde (Inselbogen-Kontinent-Kollision). Hier liegen mafische-ultramafische Gesteine vor, die zum großen Teil metamorphen und/oder metasomatischen Bedingungen aufgrund post-tektonischer hydrothermaler Aktivität unterlagen. Dieser sogenannte *mafisch-ultramafische Gesteinskomplex von Sapat* baut sich u. a. aus Peridotiten und Duniten auf und zeigt infolge Hydratation Serpentinisierungen unterschiedlicher Stärken. Durch die tektonische Beanspruchung aufgrund der Kollision kam es zur Bildung von mehreren 100 m langen, aus serpentinisierten Duniten bestehenden Scherzonen, in denen die metasomatisch gebildeten Peridote innerhalb von Gängen und Gesteinstaschen vorliegen. In diesen bis zu mehreren dm-dicken Gängen hatten die Kristalle ausreichend Platz zur Ausbildung zentimetergroßer, idiomorpher Peridote (JAN & KHAN 1996). BOUILHOL et al. (2012) sind der Ansicht, dass die metasomatisch entstandenen Peridote speziell durch fluide Phasen aufgrund einer Mantelkeil-Subduktion (hydrothermale Metasomatose) gebildet wurden. So handelt es sich bei den Peridotiten vor allem um rekristallisierte Olivine, die innerhalb der Hohlräume von den Duniten ausfielen. Die H₂O- und CO₂-haltigen Fluide im Kohistan-Bogen führten dann zur metasomatischen Veränderung der primären Olivine (BOUILHOL et al. 2012).

Proben: Ein in dieser Arbeit untersuchter Probenbeutel war mit „Pakistan“ beschriftet, ohne weitere Herkunftsangaben. Da Sapat berühmt für pakistanische Peridote ist, stammen die Olivine mit hoher Wahrscheinlichkeit aus den dortigen Minen. Lediglich eine Probe aus Pakistan wurde dem Distrikt „Swat“ zugewiesen. Dieser befindet sich ca. 50 km westlich von Sapat. Wahrscheinlich wurde die Probe dort aufgekauft und stammt ebenfalls aus Sapat.

2. Afghanistan-Olivine

Geografie: Afghanistan liegt zwischen Turkmenistan, Pakistan und Iran. In der für ihr reiches Vorkommen an Lapis Lazuli berühmten Mine Ladjuar Medam (*Lajur Madan*), Sar-e Sang (*Sare Sang; Sary Sang*), Kokscha-Tal, Kuran va Munjan-Distrikt, Badachschan-Provinz, NE-Afghanistan, nördlich vom Hindukusch liegt u. a. Forsterit vor (MINDAT.ORG 2020).

Geologie und Olivin-Genese: Afghanistans Geologie wird vor allem durch das Hindukusch-Gebirge, ein Faltengebirge, dominiert. Die Gegend um Sar-e Sang weist durch regionale Metamorphose entstandene Gesteine auf. Hauptgestein ist calcitischer und dolomitischer Marmor mit bis zu 40 m langen Gesteinslinsen, die in drei Zonen unterteilt sind. Davon besteht eine Zone aus Diopsid und Forsterit. Forsterite erscheinen in Si-reichen, dolomitischem Marmor, gebildet durch Einwirkung hydrothermaler Fluide (FARYAD 2002).

Proben: Die für diese Arbeit verwendeten Olivine wurden mit „Afghanistan“ gekennzeichnet. Neben der Forsterit-führenden Ladjuar Medam-Mine, wäre es darüber hinaus möglich, dass die Proben aus dem peridotitenthaltenden Kohistan-Bogen, der an Afghanistan grenzt, stammen.

3. Myanmar-Olivine

Geografie: Myanmar grenzt an China, Thailand, Indien und an den Indischen Ozean. Peridote werden in den Peridot-Minen bei Pyaung-Gaung, einem Gebiet in den Bergen nahe der Ortschaft Bernardmyo, Mogok-Gemeinde, abgebaut. Die Mogok-Gemeinde befindet sich im Pyin-Oo-Lwin-Distrikt an der nördlichen Grenze der Mandalay-Region im Zentrum Myanmars. Hier befinden sich die Ausläufer des Hengduan-Gebirges als Fortsetzung des Himalayas, die das Shan-Plateau (Shan-Hills) bilden. Die Region ist berühmt für ihr reiches Edelsteinvorkommen, v. a. für Rubin (HARLOW & THU 2014).

Geologie und Olivin-Genese: Die Region um Mogok steht in direktem Kontakt zur Himalaya-Orogenese. Die Himalaya-Gebirgskette, ein Faltengebirge, befindet sich zwischen Indien und Tibet. Sie reicht von Pakistan bis Myanmar und entstand durch die Kollision der Indischen Platte mit der Eurasischen Platte (Tertiär). Infolge der Plattenkollision bildete sich der Mogok Metamorphic Belt (MMB), in dem sich die berühmten Rubin-Minen von Mogok befinden. Hier führte regionaler Metamorphismus zur Bildung von Marmor (MALSY & KLEMM 2010). Neben metamorphen, liegen auch ultramafische-mafische Gesteine vor. Diese bildeten sich infolge magmatischer Intrusion, die Peridot-führenden Peridotit-Dunit hervorbrachte, der anschließend durch tektonische Bewegungen an die Erdoberfläche befördert wurde (Blattverschiebung entlang der Ost-West-verlaufenden Momeik-Störung und darauffolgende Anhebung). Die Peridote (im Sinne der Edelstein-relevanten Version des Olivins) bildeten sich aus Olivinen, die durch wasserhaltige Fluide gelöst und in Hohlräumen wieder ausgefällt wurden. Die Hohlräume entstanden infolge tektonischer Verformung. Es handelt sich demnach um rekristallisierte (sekundäre) Olivine. Gleichmaßen wie Olivine aus Pakistan und Ägypten (St. John), sind die Pyaung Gaung-Olivine berühmt für ihre satte Farbe und beachtliche Größe (HARLOW & THU 2014).

Proben: Die Olivine entstammen zwei Probenbeuteln, beide beschriftet mit „Myanmar“, ohne nähere Beschreibung der Fundorte. Die Proben in den Paketen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Gestalt: Die Proben des ersten Pakets sind von xenomorpher Gestalt. Die anderen Proben sind abgerundet. Am ehesten handelt es sich um Trommelsteine. Weniger wahrscheinlich sind polierte Kristalle aus einer sekundären Lagerstätte (das tropische Klima mit hohen Niederschlägen hätte zur Ansammlung in sekundären Lagerstätten geführt haben, bei denen Flüsse die Minerale über weite Strecken transportieren, die dabei mechanisch abgerundet werden (MALSY & KLEMM 2010)).

4. China-Olivine

Geografie: Die berühmtesten Peridot-Lagerstätten in China befinden sich in der Zhangjiakou-Präfektur der Hebei-Provinz (NE-China) sowie in der Jiaohe- und Baishan-Präfektur der Jilin-Provinz (NE-China) (ZHANG et al. 2019a). Insgesamt verfügt China über eine Vielzahl an Olivin-Lagerstätten (HARBEN & SMITH 2006).

4.1 Jilin-Provinz / Baishan-Präfektur

Geologie und Olivin-Genese: Eine Peridot-Mine in China liegt in der Baishan-Präfektur im Südosten der Jilin-Provinz, nahe der Grenze zu Nordkorea (ZHANG et al. 2019a). Innerhalb des hier vorliegenden 1.000 km² großen Longgang-Vulkanfelds (Sino-Korean Craton) erscheinen Basaltaufschlüsse (Känozoikum), die, aus dem Oberen Mantel stammende, Spinell-Lherzolithe mit Olivin-Kristallen enthalten. Der Vulkanismus, der Alkalibasalt sowie Basanit hervorbrachte, bildete

sich entlang der 800 km langen Fushun-Mishan-Frakturzone. Jedoch kam es stellenweise zu einer partiellen Aufschmelzung der primären Spinell-Lherzolithe, erkennbar an einem gering abweichenden Chemismus der Olivine (CHEN et al. 2003).

Proben: Die Proben wurden zwei Probenpaketen entnommen, wobei das eine mit „Baishishantown, Jilin-Provinz“ und das andere mit „Beishinshan, Jilin-Provinz“ gekennzeichnet wurde. Wahrscheinlich beziehen sich beide auf die für Peridot berühmte Mine der Baishan-Präfektur (ZHANG et al. 2019a). Auch besteht die Möglichkeit, dass die Proben aus kleineren Ortschaften stammen, die nicht auf der Karte markiert sind, z. B. existiert ein Ort namens „Baishishan“ nahe der Stadt Jilin innerhalb der Fushun-Mishan-Frakturzone.

4.2 Jilin-Provinz / Jiaohe-Präfektur

Geologie und Olivin-Genese: 200 km nordöstlich der Baishan-Peridot-Mine liegt die Peridot-Mine Dashihe nahe der Stadt Jiaohe in der Jilin-Provinz. Fünf Kilometer weiter liegt eine weitere Peridot-Mine im Yiqisong-Distrikt. In dieser Gegend erstrecken sich über eine ca. 5,1 km² großen Fläche die Basalte der Dunhua-Mishan-Störungszone (Neogen). Yiqisong-Peridote sind weltweit bekannt für ihre hohe Qualität sowie wegen ihres reichen Vorkommens (ZHANG et al. 2019a). Dieses Gebiet ist ebenfalls Teil des Longgang-Vulkanfeldes, sodass auch hier Peridot-führende, mantelstammende Spinell-Lherzolithe in alkalischen Basalten vorliegen (CHEN et al. 2003). SRIPHOONJAN et al. (2019) klassifizieren Yiqisong-Peridote als Mantel-Olivine.

Proben: Die Kristalle wurden mit „Jiaohe“ beschriftet, sodass die Proben einer der beiden dort vorkommenden Peridot-Minen zugeordnet werden können.

4.3 Hebei-Provinz / Zhangjiakou-Präfektur

Geologie und Olivin-Genese: Die Hebei-Provinz liegt in NO-China, südwestlich der Jilin-Provinz. Die Zhangjiakou-Präfektur befindet sich im Nordwesten und grenzt an die Innere Mongolei. Eine Peridot-Mine befindet sich nahe der Ortschaft Damaping im Hannuoba-Basalt-Feld, Wanquan-Kreis. Das Hannuoba-Basalt-Feld entstand infolge Vulkanismus (Miozän – Pliozän) im Yanshang-Störungssystem und bildete ein breites Alkalibasalt-Plateau, das Mantel-Xenokristalle, zu denen neben Olivin auch Granat und Klinopyroxen gehören, enthält. In einer Akkumulationszone befinden sich bis zu 20 cm große Spinell-Peridotit-Knollen, eingebettet in den Alkalibasalten (BRIZI et al. 2003).

Proben: Zwei Probenpakete, eins mit der Aufschrift „Zhangjiakou, Innere Mongolei“ und eins mit „Zhangjiakou, Hebei-Provinz“, lagen vor. Es ist anzunehmen, dass sich beide auf die Stadt „Zhangjiakou“ und somit auf das Hannuoba-Basalt-Feld beziehen.

5. Vietnam-Olivine

Geografie: Vietnam grenzt an China, Kambodscha, Laos und an den Indischen Ozean. Forsterite befinden sich in der Luc Yen-Mine, Lục Yên-Distrikt in der Yên Bái-Provinz, Nordvietnam, ca. 80 km von der Grenze Chinas entfernt. In ca. 1.000 km Entfernung liegen die für ihre hochqualitativen Peridote weltberühmten Lagerstätten in den Provinzen Gia Lai, Dak Lak und Lam Dong im Zentralen Hochland, Südvietnam (HUONG et al. 2012).

Geologie und Olivin-Genese: Die Luc Yen-Mine ist berühmt für ihr großes Rubin- und Spinell-Vorkommen und bildete sich in Zusammenhang mit der Himalaya-Orogenese (50 – 21 Ma). Regionaler Metamorphismus (Amphibolit-Granulit-Fazies) führte zur Bildung von Marmor, der u. a. aus Si-reichen Dolomit entstand. Im Zuge der chemischen Austauschprozesse durch Fluidinfiltrationen kam es zur Forsterit-Ausfällung durch hydrothermale Metasomatose (HUONG et al. 2012). Die

Forsterite erscheinen innerhalb von meterlangen Gesteinslinsen, die wiederum in einer 500 m dicken Marmorschicht liegen. Dieser Marmor führt, neben violetter Spinell, Calcit und Dolomit, als zusätzliche Phasen vorwiegend Forsterit und Pargasit. Der violette Spinell erscheint hier nur innerhalb der Forsterit-reichen Gesteinslinsen und ist typisch für die Granulit-Fazies. Violetter Spinell, Pargasit und Forsterit bildeten sich zur selben Zeit und könnten sich durch eine Destabilisierung von Diopsid unter steigenden Druck- und Temperaturbedingungen (prograde Metamorphose) gebildet haben, wobei der Diopsid durch Metamorphose von Calcit oder Dolomit mit Detritus (Quarz und Tremolit) entstanden sein könnte (CHAUVIRÉ et al. 2015).

Die Peridote des Zentralen Hochlandes in Südvietnam (Truong Son-Gebirgsgürtel) befinden sich in ultramafischen Gesteinsknochen als Lherzolite-Xenolithe innerhalb alkalischer Basalte, die durch mehrere eruptive Phasen an die Oberfläche kamen (Neogen-Quartär) (THUYET et al. 2016).

Proben: Für diese Arbeit lag eine natürliche Forsterit-Probe aus der Luc Yen-Mine, Nordvietnam vor. Diese musste einem festen Gesteinsverband (mit dolomitischen Marmor als Muttergestein) entnommen werden. Neben Forsterit enthält das Gestein gut ausgebildete violette Spinell-Kristalle. Die vietnamesischen Olivin-Proben stammen hingegen aus dem Zentralen Hochland, Südvietnam.

6. San Carlos-Olivine (USA)

Geografie: Weltberühmte Peridot-Lagerstätte ist der Peridot-Mesa, ein Tafelberg im Gebiet San Carlos, im San Carlos-Indianerreservat, Gila County im Südosten des US-Bundestaates Arizona. Ferner gibt es in Arizona weitere Olivin-Vorkommen, wie z. B. im ca. 400 km nördlich gelegenen Buell Park, Sawmill, Defiance Plateau, Apache-County oder im ca. 250 km südöstlich gelegenen San Bernardino-Vulkanfeld, Cochise-County (MINDAT.ORG 2020).

Geologie und Olivin-Genese: Der Peridot-Mesa gehört zum San Carlos-Vulkanfeld, das aus mehreren Diatremen besteht. Der 90 m über der Wüstenebene herausragende, etwa 6 x 4 km große Peridot-Mesa bildete sich durch eine einzelne heftige Vulkaneruption (Diatrem) und erzeugte eine 3 – 30 m dicke, olivinhaltige Basalt-Deckschicht (spätes Tertiär bis Quartär) über eine bereits existierende Konglomeratbasis (frühes Pleistozän). Die starke Eruption bildete sich durch plötzliche Zufuhr von H₂O- und CO₂-haltigen Fluiden, sodass mitunter große Erdmantel-Xenolithe mitgerissen und mit an die Erdoberfläche geschleudert wurden. Der Basalt zeichnet sich durch hohe Mengen an Peridotit-Xenolithen aus. Eingeschlossene Olivinknochen erreichen Größen von bis zu 30 cm, und auch die Peridote können cm-groß sein. So sind San Carlos-Peridote weltberühmt aufgrund ihrer Größe, ihres reichen Vorkommens sowie ihrer hohen Edelsteinqualität (s. z. B. BROMFIELD & SHRIDE 1956; KOIVULA 1981; WOHLITZ 1978). Ein weiterer Vulkanschlot befindet sich auch im Buell Park, Arizona. Hier liegen Olivin-Kristalle innerhalb ultramafischer Intrusivgesteine (Kimberlite) vor. Das San Bernardino-Vulkanfeld, ebenfalls Arizona, bildete sich im späten Känozoikum und besteht aus Olivin-reichen Basaltflüssen mit Olivin-Xenolithen (MINDAT.ORG 2020).

Proben: Einer von zwei Probenbeuteln gibt eindeutig den Fundort „San Carlos“ wieder, der andere wurde lediglich mit „Arizona“ deklariert, sodass auch ein anderes Vorkommen in Arizona in Betracht gezogen werden kann. Eine weitere einzelne Probe war mit „San Carlos“ beschriftet.

7. Norwegen-Olivine

Geografie: Norwegen ist der weltweit größte Olivin-Lieferant mit einem jährlichen Abbau von ~ 3,5 Mt (Stand: 2006). Die norwegischen Olivin-Lagerstätten sind zusammen die größten der Welt mit ca. 2.000 Mt Olivin (HARBEN & SMITH 2006). Die häufigsten Peridot-Fundstellen befinden sich im Südwesten in der Møre og Romsdal-Provinz (MINDAT.ORG 2020).

7.1 Sunnmøre

Geologie und Olivin-Genese: Im Westen Norwegens liegt die Region Sunnmøre, diese wiederum befindet sich im Südwesten der Provinz Møre og Romsdal. Hauptstadt von Sunnmøre ist Ålesund. Im Südwesten von Sunnmøre und ca. 40 km südwestlich von Ålesund liegt die Kommune Vanylven, in der das Almklovdalen-Peridotitmassiv aufgeschlossen ist. Jedoch befinden sich eine Vielzahl verschieden großer, z. T. aufgeschlossener, ultramafischer Peridotit-Körper in der Region Sunnmøre sowie südlich davon im Nordfjord-Distrikt (Vestland-Provinz). Die Region wird aufgrund ihres großen Gneisvorkommens auch Western-Gneis-Region (WGR) genannt und misst eine Fläche von ca. 5×10^4 km². Die WGR befindet sich in den Norwegischen Kaledoniden und zeichnet sich v. a. durch ihr hohes Vorkommen an Eklogiten und granathaltigen Peridotiten aus (CUTHBERT et al. 2000). Die ultramafischen Peridotit-Massive bestehen hauptsächlich aus Harzburgiten und Duniten mit Kernen aus gebänderten Granat-Lherzoliten. Die Granat-Peridotite erscheinen als mehrere 100 m große Linsen, begrenzt durch Scherzonen. Das Massiv bildete sich im Erdmantel und kann als Fragment der kontinentalen Lithosphäre des Kontinents Laurentia betrachtet werden, das in die Erdkruste des Kontinents Baltica im Zuge der Bildung der skandinavischen Kaledoniden geschoben wurde (1.400 – 1.800 Ma). Im Archaikum kam es durch die zahlreichen Brüche zur weitreichenden Metasomatose (Schmelzinfiltrationen) der Granat-Peridotite (MEDARIS et al. 2018). Zusammenfassend stellen die Granat-Peridotit-Körper und Dunite der WGR die alte subkontinentale Lithosphäre dar, die tektonisch angehoben wurde. Diese wurden infolge einbrechender Fluide und Schmelzen metasomatisch verändert. Es zeigte sich, dass die Zusammensetzung von WGR-Peridotiten den metasomatisch gebildeten Peridotit-Xenolithen in Kimberliten aus Südafrika ähnelt und damit als metasomatischer Genesetyp eingeordnet werden kann (BEYER et al. 2006).

Probe: Eine einzelne Probe wurde mit „Sunnmøre“ beschriftet, sodass angenommen werden kann, dass der Kristall aus einem der Peridotit-Massive des Südwestens der Møre og Romsdal-Provinz stammt.

7.2 Lom

Geologie und Olivin-Genese: Lom ist eine Gemeinde in der Provinz Innlandet (früher: Oppland), die südöstlich an Møre og Romsdal grenzt. Eine Olivin-Lagerstätte findet sich in der Visdalen-Schlucht im Jotunheimen-Nationalpark (MINDAT.ORG 2020). Das Gebiet gehört zum südöstlichsten Ende der WGR und besteht daher aus Gneis und u. a. Peridotit und Serpentin (CUTHBERT et al. 2000). Eine komplexe spinelltragende Reaktionszone, gebildet durch den Peridotit-Gneis-Kontakt, ist in der Visdalen-Schlucht aufgeschlossen. Auch in diesem Gebiet fanden vielfach orogene Bewegungen und metamorphe Vorgänge statt, die die Gesteine des Gebiets hervorbrachten. Dies bezeugen Minerale der Granulit-Fazies. Es wird vermutet, dass sich die Reaktionszone durch Abkühlung von einer initial hohen Temperatur unter moderaten Druckbedingungen gebildet hat. Das Ausbleiben von Granat sowie die Umwandlung von Al-reichen Pyroxenen in Al-abgereicherten Pyroxenen wird durch eine schnelle tektonische Anhebung (Präkambrium) erklärt (GRIFFIN 1971). Der Peridotit ist demnach auch hier metamorph und erfuhr metasomatische Bedingungen durch hydrothermale Fluide wie es für die WGR-Peridotite typisch ist (BEYER et al. 2006).

Proben: Die Beschriftung der Proben mit „Lom“ deutet darauf hin, dass diese dem Western-Gneis-Komplex angehören.

8. Eifel-Olivine (Deutschland)

Geografie: Die Eifel befindet sich auf deutscher Seite in Rheinland-Pfalz und Nordrhein-Westfalen, während der Fortsatz des Mittelgebirges in Luxemburg und Belgien als Ardennen bezeichnet wird. Das Gebirge ist der westliche Teil des

Rheinischen Schiefergebirges. Olivin-Fundstellen befinden sich im Gebiet der Vulkaneifel in Rheinland-Pfalz (MINDAT.ORG 2020).

Geologie und Olivin-Genese: Der Eifel-Vulkanismus, entstanden durch einen Mantelplume in der Tiefe, begann vor ca. 50 Ma und dauert bis heute an. Dabei kam es zur Bildung von Maaren, in die Erdoberfläche eingesunkene Vulkankrater, bei deren Ausbruch Mantelgesteine, v. a. Spinell-Peridotite, mitgerissen und von den aufsteigenden Magmaströmen mittransportiert wurden. Maare entstehen, wenn das aufsteigende Magma auf Grundwasser trifft und eine plötzliche Wasserdampfexplosion entsteht, wovon die letzten vor 11.000 Jahren eintraten. So entstanden die Basalttuffe der Eifel, die reich an Mantel-Xenolithen sind (s. z. B. MEYER 2013; SCHMINCKE 2014). Eine chemische Veränderung des primären Magmas auf dem Weg zur Oberfläche kann nicht ausgeschlossen werden. Dabei kann es durch magmatische Differentiation mit Nebengestein zur Bildung unterschiedlicher Teilmagmen gekommen sein. Bezogen auf die Spinell-Peridotit-Xenolithe vom Dreiser Weiher (W-Eifel) lassen Spurenelement- und Isotopenanalysen vermuten, dass sich das aus dem sublithosphärischen Mantel stammende Magma bei dessen Aufstieg durch die Lithosphäre differenzierte. Jedoch konnte festgestellt werden, dass die Olivin-führenden Klinopyroxenit-Xenolithe („Olivin-Bomben“) vom Dreiser Weiher auf primäre Magma (Quartär) zurückgeführt werden können (WITT-EICKSCHEN & KRAMM 1998).

Proben: Die Proben wurden mit „Eifel“ deklariert. Jedoch gibt es mehrere bekannte Olivinfundstellen (Maare) in der Vulkaneifel, sodass der exakte Bezugsort unklar ist.

9. Ägypten-Olivine (St. John-Insel)

Geografie: Die etwa 3 x 2 km große St.-Johannes-Insel (*St. John-Insel; Zabargad; Zebirget; Seberged*) gehört zum „Roten Meer-Gouvernement“ und befindet sich 65 km südöstlich vom ägyptischen Festland entfernt im Roten Meer zwischen Afrika und Saudi-Arabien. Die Vulkaninsel St. John war schon in der Antike berühmt für ihr großes Peridot-Vorkommen, wurde aber erst um 1900 wiederentdeckt (SCHRÖCKE & WEINER 1981).

Geologie und Olivin-Genese: Auf der St. John-Insel stehen Peridotite, v. a. Spinell-Lherzolithe, an. Diese entstammen dem oberen kontinentalen Erdmantel, der infolge regionaler tektonischer Anhebung in die Erdkruste gelangte. Diese primitiven Peridotite weisen die chemische Zusammensetzung des subkontinentalen Oberen Erdmantels auf. Eine bis heute andauernde Wärmeanomalie im tiefen Erdmantel des afrikanisch-arabischen Kontinents führte zur Ausbildung eines Diapirs, der die Lithosphäre anhob, einen Dom bildete und später durch einen Bruch die Nubische von der Arabischen Platte trennte (48 Ma). Vor 5 – 2 Ma brachten weitere tektonische Anhebungen die Erdmantelgesteine an die Oberfläche. Neben den am weitesten verbreiteten primitiven Peridotiten liegen auch metasomatisch veränderte Peridotite vor. Diese entstanden infolge der tektonischen Bewegungen, die zu hydrothermalen Reaktionen mit Fluiden unterschiedlichster Zusammensetzungen führten. Ebenso waren die mit dem Peridotit vergesellschafteten, ultramafischen Ganggesteine metasomatischen Prozessen unterworfen. In diesen metasomatisch veränderten Gesteinsgängen konnten sich frei in Hohlräumen gewachsene und damit idiomorphe, cm-große Peridote ausbilden. Diese sind für ihre Größe und Qualität in aller Welt berühmt (KURAT 1992; KURAT et al. 1993).

Proben: Eindeutig wurden die Olivin-Proben mit „St. John, Ägypten“ betitelt.

10. Äthiopien-Olivine

Geografie: Äthiopien ist ein Binnenstaat im Nordosten Afrikas. Olivinlagerstätten befinden sich in der Oromia-Region, die sich im Westen, Süden und in Zentral-Äthiopien ausstreckt, nahe der Ortschaft Megado und auch im 300 km nordwestlich gelegenen Yubdo-Distrikt (*Joubdo; Youbdo; Joubda*) (MINDAT.ORG 2020).

Geologie und Olivin-Genese: Etwa 300 km südöstlich, in dem Gebiet um die Ortschaft Megado, steht vulkanisches Gestein an. An dieser Stelle finden sich ultramafische, mantelstammende Xenolithe, wie Olivin-führende Spinell-Lherzolithe, eingebettet in Basalt (Quartär). Hier kam es infolge magmatischer Aktivität zur Ausbildung des Ostafrikanischen Grabens und damit zu den *Ethiopian and Kenya Rifts* (ORLANDO et al. 2006). Peridotite in guter Qualität können hier gefunden werden (MINDAT.ORG 2020). Es liegen keine Beweise vor, ob die Xenolithe chemische Veränderungen aufgrund Metasomatose erfuhren (ALEMAYEHU et al. 2016). Im Yubdo-Distrikt nahe der Stadt Gimbi steht mafisch-ultramafisches Gestein infolge magmatischer Intrusionen in W-Äthiopien an. Olivin findet sich in serpentinierten Duniten und Peridotiten neben Chrysotil, Antigorit und Lizardit. Innerhalb von Mega-Scherzonen fanden metasomatische Reaktionen mit den Plutoniten statt (BELETE et al. 2002).

Proben: Die für diese Arbeit untersuchten Olivine wurden mit „Äthiopien“ gekennzeichnet, sodass diese entweder aus der Olivin-Fundstätte bei Megado oder aus dem Yubdo-Distrikt stammen. Da jedoch die Proben Edelsteinqualität aufweisen und Megado für Peridotite in Edelsteinqualität bekannt ist (MINDAT.ORG 2020), wird dieser als wahrscheinlichster Fundort angenommen.

11. Südafrika-Olivine

Geografie: Olivin-Kristalle liegen in den Diamant-Minen in NO- und Zentral-Südafrika vor. Diese befinden sich innerhalb der weltberühmten, Diamant-führenden Kimberlitpipes (trichterförmige Vulkanschlote). Eine dieser Minen, die Monastery-Mine, befindet sich in der Nähe der Stadt Winburg, Clocolan, Thabo Mofutsanyane-Distrikt, an der Grenze zum Königreich Lesotho. Drei weitere sind die Kimberley-Mine, Bultfontein-Mine und De Beers-Mine, die sich alle bei der Stadt Kimberley, Frances Baard-Distrikt, Nordkap-Provinz, befinden. Die Kaalvallei-Mine liegt im Lejweleputswa-Distrikt in der Nähe der Stadt Bultfontein (MINDAT.ORG 2020).

Geologie und Olivin-Genese: Das Gestein Kimberlit, ein olivin- und phlogopithaltiges ultramafisches Gestein magmatischen Ursprungs, erhielt seinen Namen durch die nahe liegende Stadt Kimberley. Es wurde durch vulkanische Schlote (Pipes) an die Erdoberfläche befördert und gilt als Trägergestein für Diamanten. Kimberlite sind Vulkanite, die innerhalb der schmalen Vulkanschlote aus bis zu 400 km Tiefe explosiv an die Erdoberfläche gelangten. Dabei rissen sie aus dem oberen Erdmantel stammende diamant- und Olivin-führende Xenolithe (Peridotit) mit (MARKL 2015). Diese Olivine im Kimberlit zeigen variierende chemische Zusammensetzungen, darunter schwankende Fo-Gehalte. Es wird angenommen, dass das Proto-kimberlitische, C-, H- und O-haltige Magma Dunite durch Reaktion mit Peridotit im Erdmantel ausbildete, die durch den plötzlichen Magmenaufstieg mitgerissen wurden. So unterlagen die Dunite und Peridotite metasomatischen (hydrothermalen) Bedingungen. Zeugen sind Deformationsstrukturen durch physikalische Beanspruchung beim Transport (ARNDT et al. 2010).

Proben: Die Proben trugen lediglich die Aufschrift „Südafrika“ und könnten sich auf eine der dortigen Diamant-Minen beziehen.

12. Madagaskar-Olivine

Geografie: Südöstlich von Afrika liegt der Inselstaat Madagaskar. Olivin-Vorkommen befinden sich in der Vakinankaratra-Bergregion innerhalb des Ankaratra-Vulkanfelds in Zentralmadagaskar. Der Antsirabe I-Distrikt bildet die Hauptstadt der Region und ist gleichzeitig Haupt-Mineralumschlagplatz (MINDAT.ORG 2020). Hinzukommend befindet sich ein weiterer Olivin-Fundort auf der 35 km nördlich gelegenen Insel Nosy Mitsio (MILLER et al. 1987).

Geologie und Olivin-Genese: Das Ankaratra-Vulkanfeld bildete sich durch eine intrakontinentale O-W-Ausdehnung mit lithospärischer Ausdünnung und erstreckt sich über eine Fläche von ca. 3.800 km². Es besteht aus Lavaströmen, Lavadomen und Maaren (Miozän bis Rezent). Die über weite Flächen verteilten Vulkanite, darunter Olivinnephelinite, Basanite und Alkalibasalte, enthalten mitunter Olivin-Einsprenglinge in feinkörniger Matrix (vulkanische Olivine). In den Vulkaniten liegen jedoch auch, vom Oberen Erdmantel mitgerissene Olivin-reiche Peridotit-Xenolithe vor (CUCCINIELLO et al. 2017).

Proben: Das Probenpaket trug die Aufschrift „Madagaskar“. Die Vermutung liegt nahe, dass die Proben dem Olivin-führendem Ankaratra-Vulkanfeld entstammen. Jedoch ist nicht klar, ob es sich um vulkanische Olivine oder Mantel-Olivine handelt.

A 1: Geographie und Geologie der Proben-Vorkommen

Vorkommen	Name (nach ISO 3166-1)	Zulieferer	Kristallgestalt	Einschlüsse	Vorkommen	Name (nach ISO 3166-1)	Zulieferer	Kristallgestalt	Einschlüsse	
Pakistan (4)	PK1	2	idiomorph	-	USA, Arizona (5)	US2	2	hypidiomorph	-	
Pakistan (16)	PKoA1	1	idiomorph	nadelförmig		US3			xenomorph	-
	PKoA2		idiomorph	-	USA, Arizona, San Carlos (7)	USoA1	1	xenomorph	-	
	PKoA3		idiomorph	nadelförmig		USoA2			xenomorph	-
	PKoA4		idiomorph	-		USoA3			xenomorph	-
	PKoA5		idiomorph	nadelförmig		USoA4			xenomorph	-
	PKoA6		idiomorph	-		USoA6			xenomorph	-
	PKoA7		idiomorph	-		USA, Arizona, San Carlos (1)	USSC1	7	idiomorph	-
	PKoA8		idiomorph	-	Norwegen, Lom (6)		NO1	4	Peridotit	nadelförmig
	PKoA9		idiomorph	nadelförmig		NO2			Peridotit	nadelförmig
	PKoA10		idiomorph	-		NO4			Peridotit	nadelförmig
	PKoA11		idiomorph	-		NO5			Peridotit	nadelförmig
	PKoA12		idiomorph	nadelförmig		NO6			Peridotit	nadelförmig
	PKoA13		idiomorph	-		Norwegen, Sunnmøre (1)	NOoA1	1	xenomorph	-
	PKoA14		idiomorph	-	Deutschland, Eifel (5)		DE1	5	xenomorph	-
	PKoA15		idiomorph	nadelförmig		DE2			xenomorph	-
	PKoA16		idiomorph	-		DE3			xenomorph	-
Pakistan, Swat (1)	PKS1	8	idiomorph	-		DE4			xenomorph	-
Afghanistan (5)	AF1	3	xenomorph	nadelförmig		DE5			xenomorph	-
	AF2		hypidiomorph	Bläschen	Ägypten, St. John (7)	EG1	2	idiomorph	-	
	AF3		xenomorph	-		EG2			hypidiomorph	-
	AF4		xenomorph	-		EG3			hypidiomorph	-
	AF5		hypidiomorph	-		EG6			hypidiomorph	-
Myanmar (5)	MMR1	1	Trommelstein	-		EG7			hypidiomorph	-
	MMR2		Trommelstein	-	Äthiopien (40)	ET1	1	xenomorph	-	
Myanmar (28)	MMR3	1	xenomorph	-		ET2			xenomorph	-
	MMR4		xenomorph	-		ET3			xenomorph	-
	MMR5		xenomorph	-		ET4			xenomorph	-
China, Baishan, Jilin (5)	CNB1	3	xenomorph	-		ET5			xenomorph	-
	CNB2		xenomorph	-	Südafrika (5)	AFR1	3	xenomorph	-	
	CNB4		xenomorph	-		AFR2			xenomorph	-
China, Baishan, Jilin (9)	CNB5	1	xenomorph	-		AFR3			xenomorph	-
	CNB6		xenomorph	-		AFR4			xenomorph	-
China, Jiaohe, Jilin (2)	CNJ1	1	Knolle	-		AFR5			xenomorph	-
China, Zhangjiakou, Hebei (29)	CNJ2		Knolle	Bläschen	Madagaskar (~150)	MG1	1	xenomorph	-	
	CNZ1	1	geschliffen	-		MG2			xenomorph	-
	CNZ2		geschliffen	-		MG3			xenomorph	-
China, Zhangjiakou, Hebei (5)	CNZ3		geschliffen	-		MG4			xenomorph	-
	CNZ4	1	xenomorph	-		MG5			xenomorph	-
Südvietnam, Zentrales Hochland (4)	CNZ5		xenomorph	-	Nordvietnam, Yên Bái (1)	Fo2	1	in Marmor	Bläschen	
	VN1	6	hypidiomorph	-						
	VN2		hypidiomorph	-						
	VN3		xenomorph	-						
	VN4		xenomorph	-						

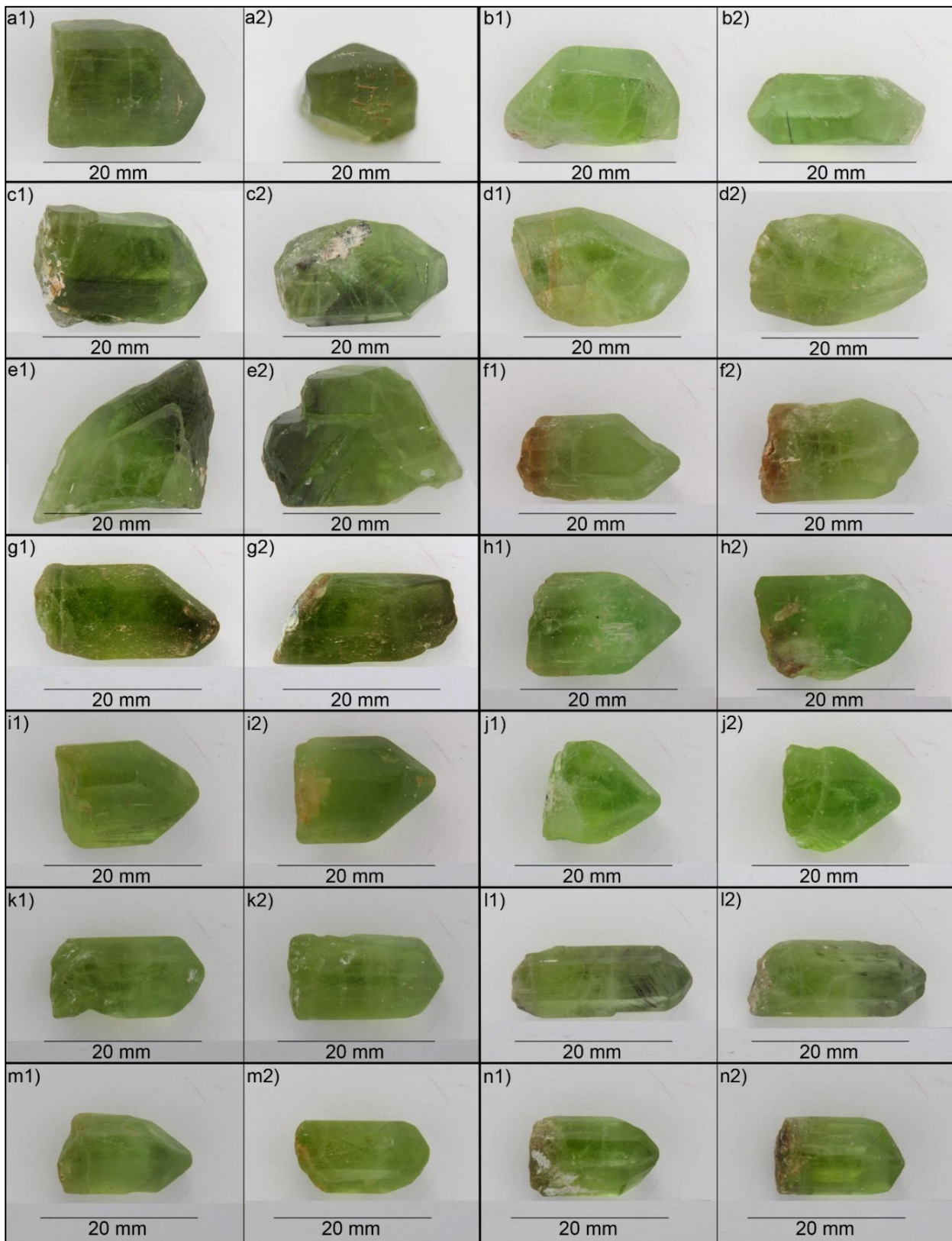
A 2: Zusammenstellung der in dieser Arbeit verwendeten Olivin-Proben unterteilt in die verschiedenen Probenpakete (in Klammer: Ursprüngliche Probenanzahl des Probenpakets) inkl. Kristallgestalt, Einschlussbeschreibung und Zulieferer.

¹Mineralogische Sammlung der Johannes Gutenberg-Universität Mainz; ²Edelsteinschleiferer F. A. Becker, Idar-Oberstein;

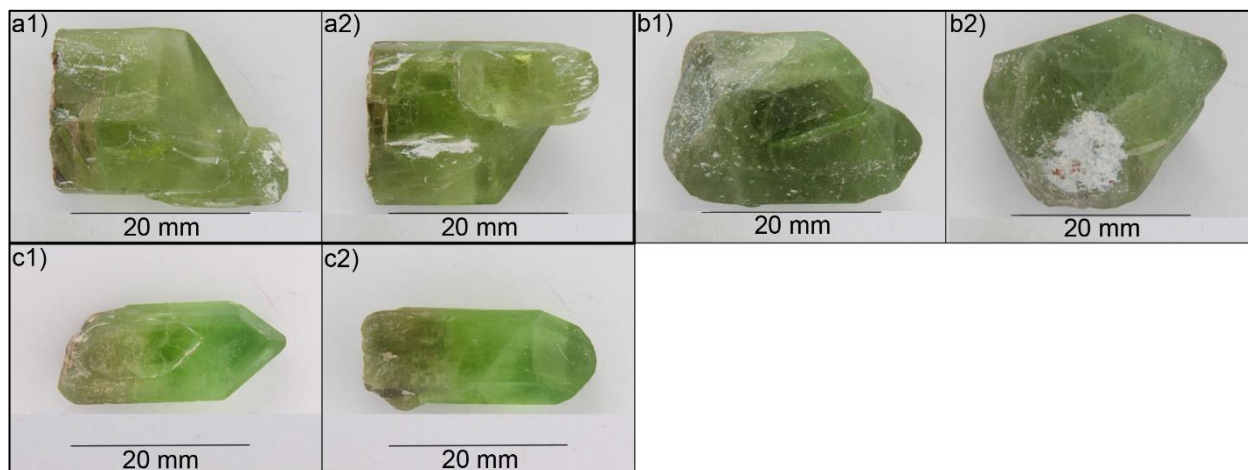
³Rohsteinhandlung G. Bohrer, Idar-Oberstein; ⁴Edelsteinschleiferei P. Lind, Idar-Oberstein; ⁵Edelsteinhandel H. Schleife, Idar-Oberstein;

⁶Edelsteinmarkt Luc Yen, Yên Bái-Provinz, Vietnam; ⁷AG Petrologie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz;

⁸Mineralienmesse Nieder-Olm



A 3: Proben aus Pakistan (je Probe 2 Abbildungen): **a1,2)** PKoA1 (Anwachsung an (010)), **b1,2)** PKoA2, **c1,2)** PKoA3, **d1,2)** PKoA4, **e1,2)** PKoA5 (Anwachsung an (010)), **f1,2)** PKoA6, **g1,2)** PKoA7, **h1,2)** PKoA8, **i1,2)** PKoA9, **j1,2)** PKoA10, **k1,2)** PKoA11, **l1,2)** PKoA12, **m1,2)** PKoA13 und **n1,2)** PKoA14



A 4: Proben aus Pakistan (je 2 Abbildungen): **a1,2** PKoA15 (Anwachsung an {111}), **b1,2** PKoA16 (Anwachsung an {010}) und **c1,2** PK1 (Anwachsung an {010})

Probe	{010}	{110}	{111}	{120}	{121}	{021}	{101}	{100}	Probe	{010}	{110}	{111}	{120}	{121}	{021}	{101}	{100}
PK1	x	x	x	x	x				PKoA10	x	x	x	x		x		
PKoA1	x	x	x	x	x	x	x	x	PKoA11	x	x	x	x		x		
PKoA2	x	x	x			x			PKoA12	x	x	x	x		x	x	
PKoA3	x	x	x	x	x	X	x	x	PKoA13	x	x	x	x	x	x		
PKoA4	x	x	x	x					PKoA14	x	x	x	x	x	x		
PKoA5	x	x	x						PKoA15	x	x	x	x	x	x	x	
PKoA6	x	x	x	x					PKoA16	x	x	x	x	x	x		
PKoA7	x	x	x	x					PKS1	x	x	x	x		x		
PKoA8	x	x	x	x	x	x			USSC1	x	x	x	x	x			
PKoA9	x	x	x	x	x	x	x										

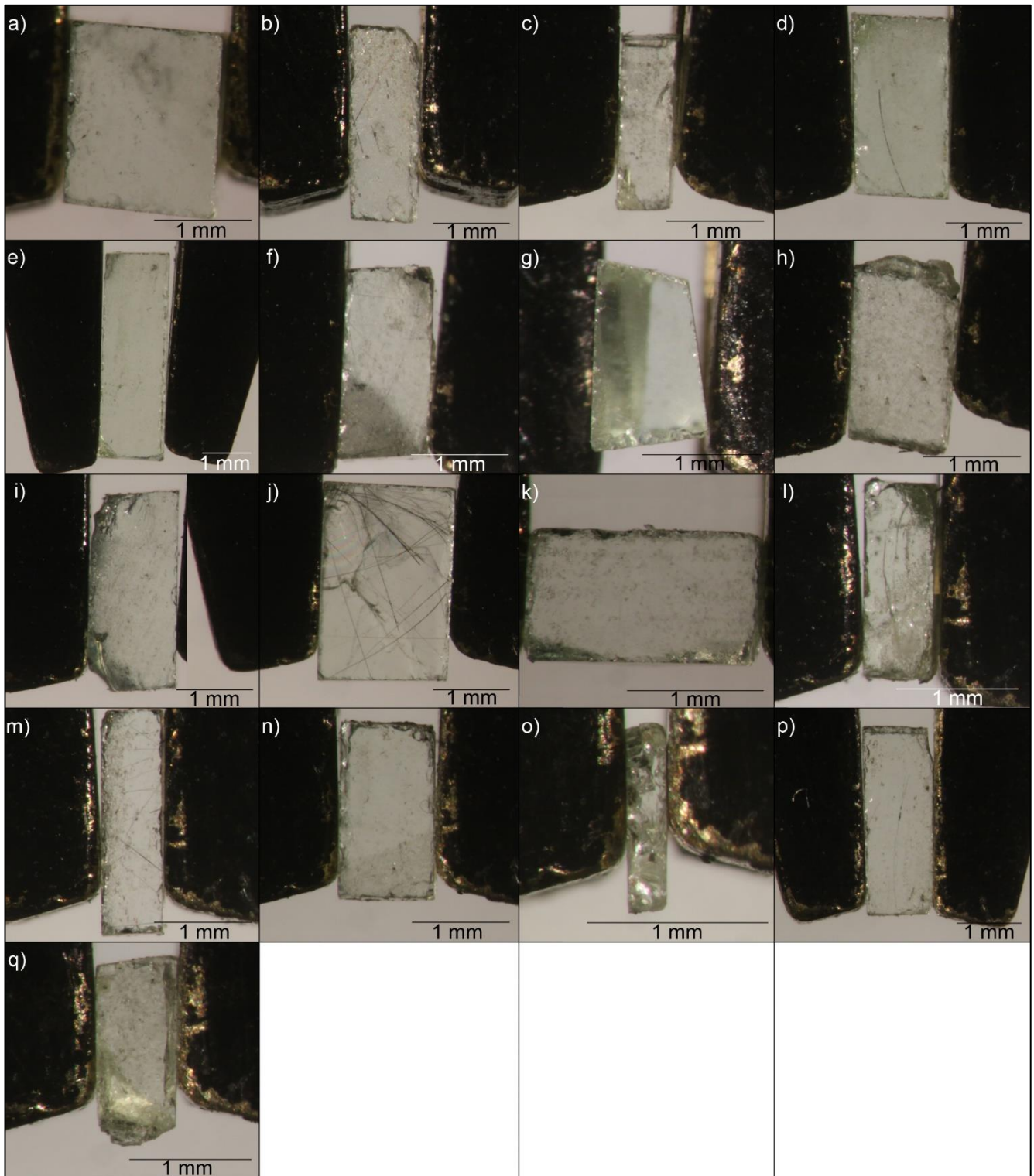
A 5: Kristalltracht der idiomorphen Olivin-Proben (ausgebildete Kristallflächen sind mit einem „x“ gekennzeichnet). PK = Pakistan; USSC = USA / San Carlos

Probe	Kristallhabitus	Eigenfarbe	Trichroismus	Achsenfarbe mit E a	Achsenfarbe mit E b	Achsenfarbe mit E c
PKoA1	Prismatisch kurzsäulig	Olivgrün	a > c > b	Flaschengrün	Hellgrün	Olivgrün
PKoA2	Prismatisch säulig	Gelbgrün	a >> c = b	Türkis	Gelbliches Grün	Gelbgrün
PKoA3	Prismatisch langsäulig	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Hellolivgrün	Olivgrün
PKoA4	Prismatisch langsäulig	Gelbgrün	a >> c > b	Türkis	Hellgrün	Gelbgrün
PKoA5	Prismatisch säulig	Olivgrün	a >> c > b	Flaschengrün	Hellolivgrün	Olivgrün
PKoA6	Prismatisch langsäulig	Gelbgrün	a >> c > b	Helltürkis	Hellgrün	Olivgrün
PKoA7	Prismatisch langsäulig	Olivgrün	a > c >> b	Gelbgrün	Hellgrün	Olivgrün
PKoA8	Prismatisch säulig	Gelbgrün	a > c > b	Hellgrün	Helltürkis	Hellgelbgrün
PKoA9	Prismatisch kurzsäulig	Gelbgrün	a > c = b	Türkis	Gelbliches Grün	Gelbgrün
PKoA10	Prismatisch kurzsäulig	Gelbgrün	a > c > b	Türkis	Hellgrün	Gelbgrün
PKoA11	Prismatisch langsäulig	Gelbgrün	a >> c > b	Türkis	Hellgrün	Gelbgrün
PKoA12	Prismatisch langsäulig	Olivgrün	a >> c > b	Flaschengrün	Hellgrün	Olivgrün
PKoA13	Prismatisch langsäulig	Gelbgrün	a > c = b	Flaschengrün	Gelbliches Grün	Olivgrün
PKoA14	Prismatisch säulig	Gelbgrün	a = c > b	Hellgelbgrün	Helltürkis	Hellgelbgrün
PKoA15	Prismatisch säulig	Olivgrün	a > c >> b	Türkis	Hellgrün	Olivgrün
PKoA16	Prismatisch säulig	Olivgrün	a >> c > b	Türkis	Hellolivgrün	Olivgrün
PK1	Prismatisch säulig	Gelbgrün	a > c = b	Türkis	Hellgelbgrün	Hellgelbgrün
PKS1	Prismatisch säulig	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Hellolivgrün	Olivgrün

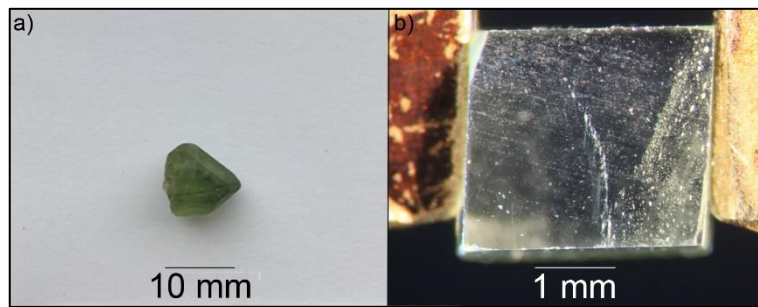
A 6: Habitus, Eigenfarbe sowie Trichroismus (inkl. Achsenfarben) der unbehandelten Proben aus Pakistan (a, b und c repräsentieren die kristallografischen Richtungen [100], [010] und [001])

Probe	Eigenfarbe	Trichroismus	[100]	[010]	[001]	Probe	Eigenfarbe	Trichroismus	[100]	[010]	[001]
CNB1	Olivgrün	a > c = b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis	USoA6	Gelbgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Hellgelbgrün
CNB2	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis	USSC1	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Hellgrün	Olivgrün
CNB4	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis	NO1	Olivgrün/ Blassgrün	a > c = b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
CNB5	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis	NO2	Olivgrün/ Blassgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
CNB6	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis	NO4	Olivgrün/ Blassgrün	a > c = b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
CNJ1	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis	NO5	Olivgrün/ Blassgrün	Nicht-orientierbar			
CNJ2	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis	NO6	Olivgrün/ Blassgrün	a > c = b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
CNZ1	Gelbgrün	a = c > b	Türkis	Helltürkis	Türkis	NOoA1	Blassgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
CNZ2	Gelbgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis	AF1	Olivgrün	a > c = b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
CNZ3	Gelbgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis	AF2	Gelbgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
CNZ4	Gelbgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis	AF3	Gelbgrün	a > c = b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
CNZ5	Gelbgrün	Nicht-orientierbar				AF4	Gelbgrün	a > c = b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
EG1	Olivgrün	a >> c > b	Türkis	Helltürkis	Hellgelbgrün	AF5	Gelbgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
EG2	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis	VN1	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
EG3	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis	VN2	Olivgrün	Nicht-orientierbar			
EG6	Flaschengrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis	VN3	Olivgrün	a > c = b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
EG7	Flaschengrün	a > c = b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis	VN4	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
AFR1	Gelbgrün	Nicht-orientierbar				DE1	Olivgrün	Nicht-orientierbar			
AFR2	Gelbgrün	a >> c > b	Türkis	Helltürkis	Hellgelbgrün	DE2	Olivgrün	a >> c > b	Türkis	Helltürkis	Hellgelbgrün
AFR3	Olivgrün	Nicht-orientierbar				DE3	Olivgrün	Nicht-orientierbar			
AFR4	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis	DE4	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
AFR5	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis	DE5	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
ET1	Olivgrün	a >> c > b	Türkis	Helltürkis	Hellgelbgrün	MMR1	Flaschengrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
ET2	Olivgrün	a >> c > b	Türkis	Helltürkis	Hellgelbgrün	MMR2	Flaschengrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
ET3	Olivgrün	a >> c > b	Türkis	Helltürkis	Hellgelbgrün	MMR3	Flaschengrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
ET4	Olivgrün	a >> c > b	Türkis	Helltürkis	Hellgelbgrün	MMR4	Flaschengrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
ET5	Olivgrün	a >> c > b	Türkis	Helltürkis	Hellgelbgrün	MMR5	Flaschengrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
US2	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis	MG1	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
US3	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis	MG2	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
USoA1	Gelbgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis	MG3	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
USoA2	Gelbgrün	a > c = b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis	MG4	Olivgrün	a > c = b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
USoA3	Gelbgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis	MG5	Olivgrün	a > c > b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis
USoA4	Gelbgrün	a > c = b	Türkis	Helltürkis	Helltürkis						

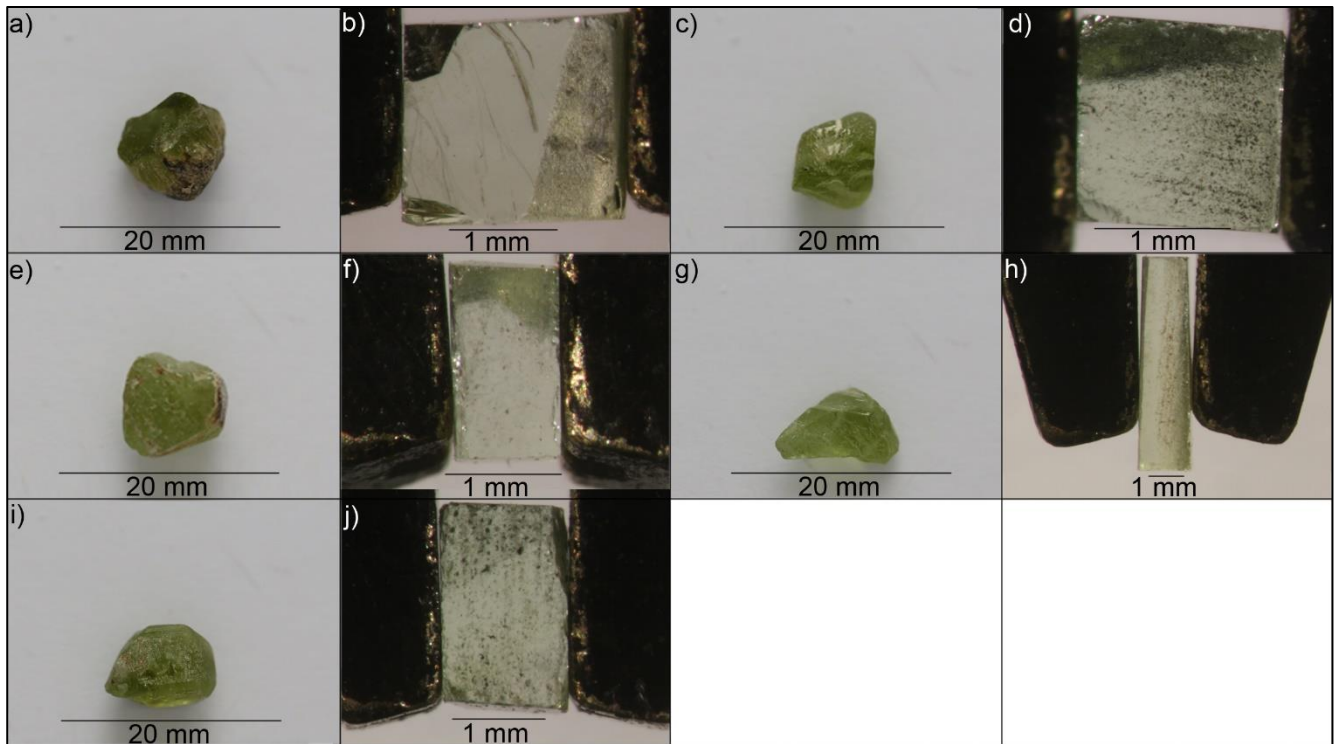
A 7: Eigenfarben, Trichroismus sowie Achsenfarben der unbehandelten Olivin-Proben (*a*, *b* und *c* repräsentieren die kristallografischen Richtungen [100], [010] und [001])



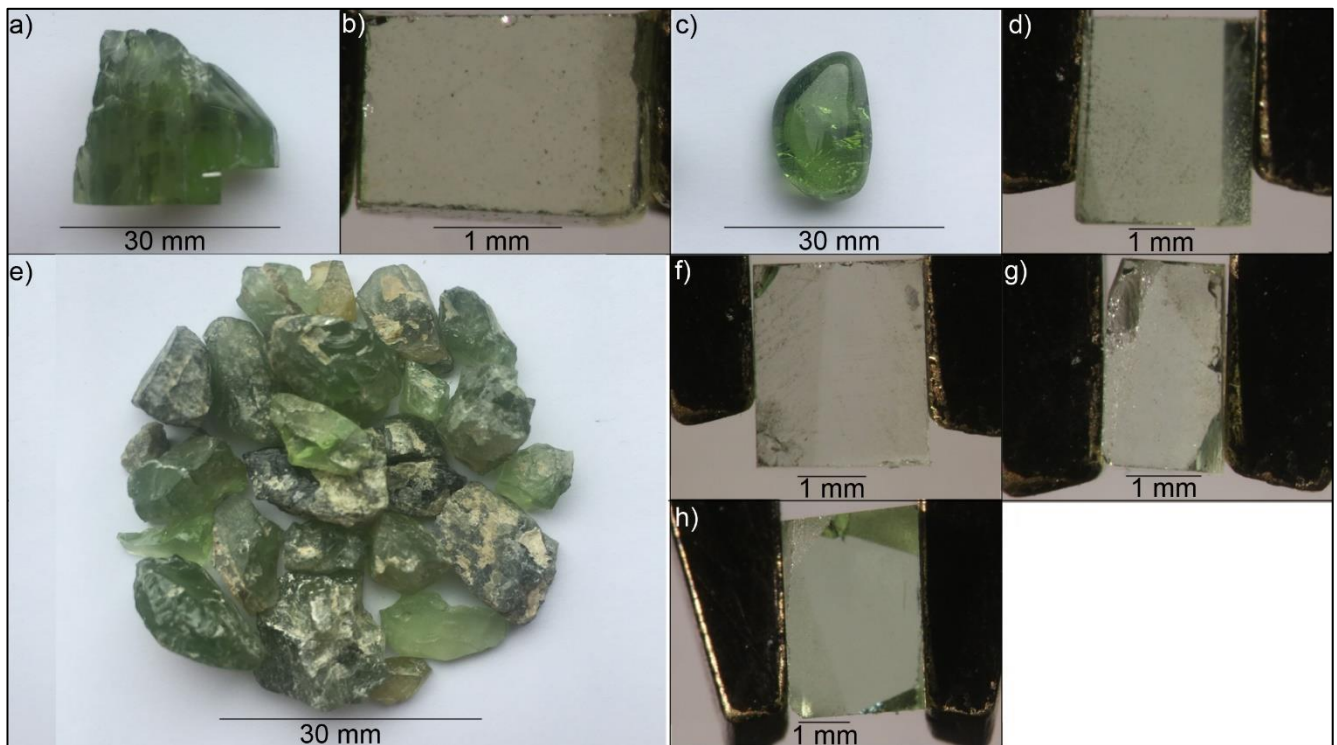
A 8: Proben aus Pakistan präpariert. a) PK1, b) PKoA1, c) PKoA2, d) PKoA3, e) PKoA4, f) PKoA5, g) PKoA6, h) PKoA7, i) PKoA8, j) PKoA9, k) PKoA10, l) PKoA11, m) PKoA12, n) PKoA13, o) PKoA14, p) PKoA15 und q) PKoA16 (Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht)



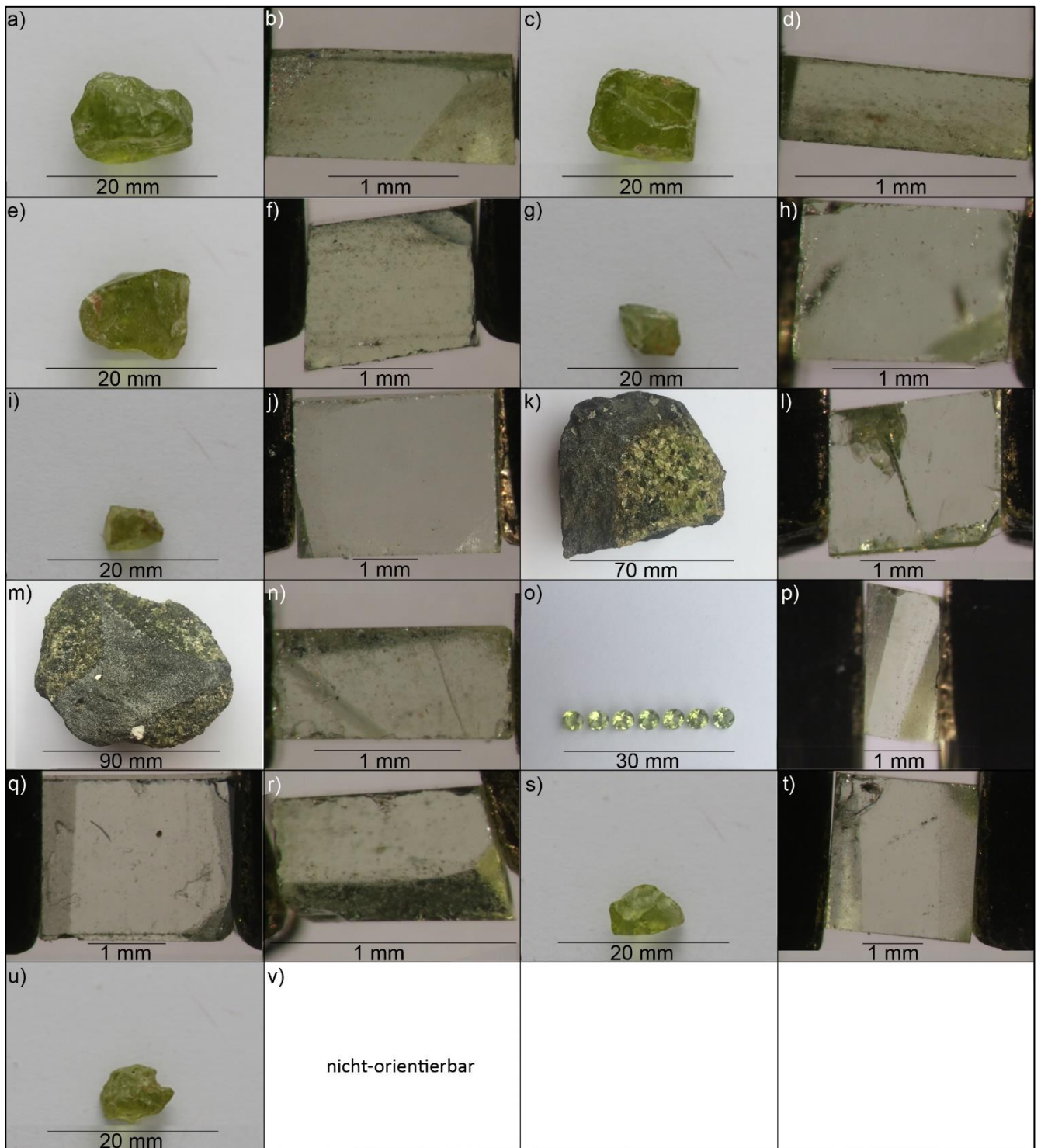
A 9: Pakistan (Swat)-Probe PKS1. a) natur und b) präpariert (präparierte Probe: Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht)



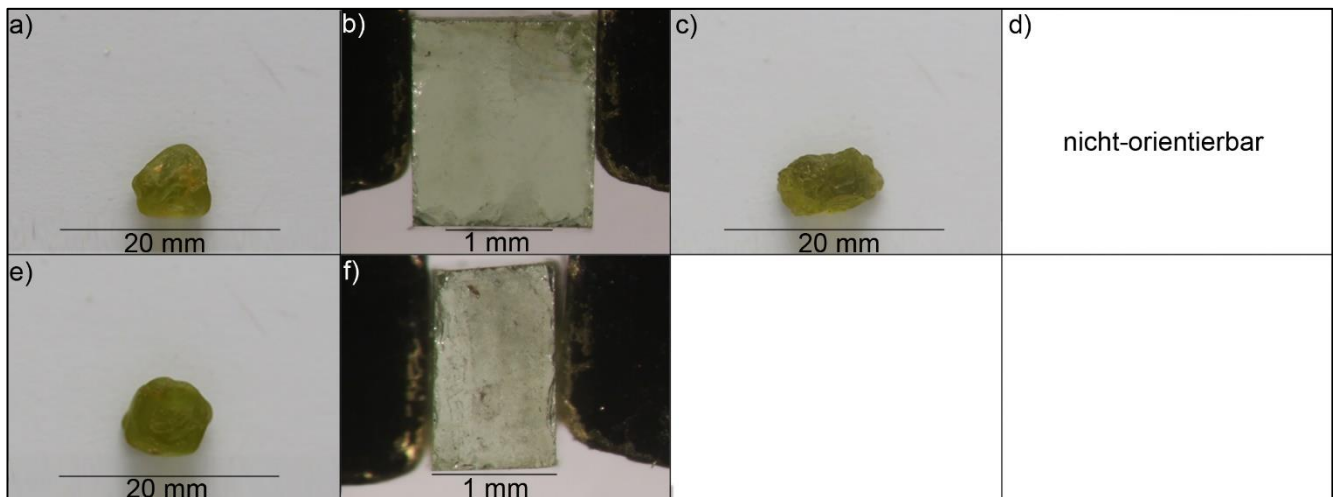
A 10: Probe aus Afghanistan (AF). a) Probe AF1 natur, b) Probe AF1 präpariert, c) Probe AF2 natur, d) Probe AF2 präpariert, e) Probe AF3 natur, f) Probe AF3 präpariert, g) Probe AF4 natur, h) Probe AF4 präpariert, i) Probe AF5 natur und j) Probe AF5 präpariert (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht)



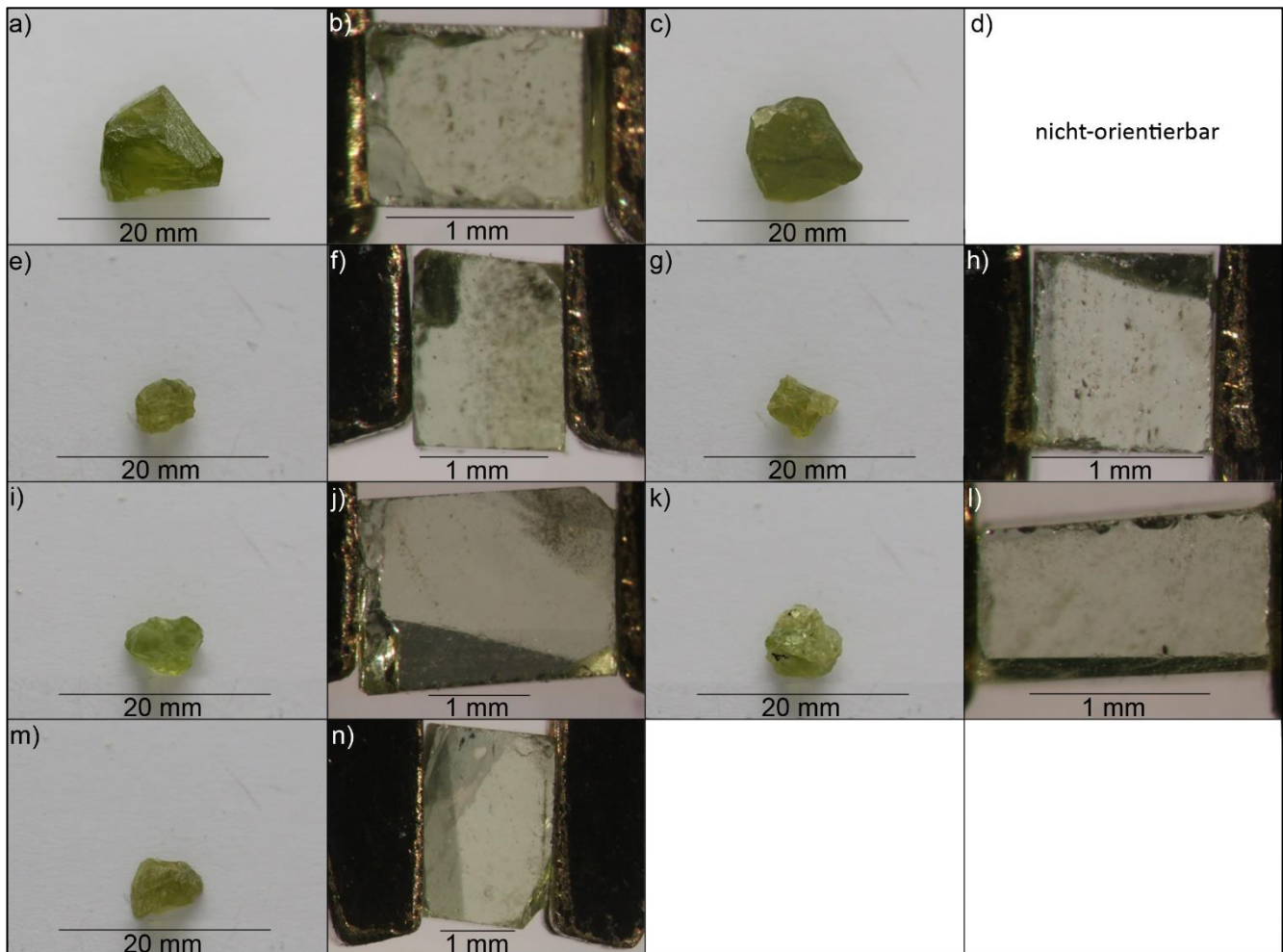
A 11: Proben aus Myanmar (MMR). a) Probe MMR1 natur, b) Probe MMR1 präpariert, c) Probe MMR2 natur, d) Probe MMR2 präpariert, e) 28 MMR-Proben natur (inkl. MMR3, MMR4 und MMR5), f) Probe MMR3 präpariert, g) Probe MMR4 präpariert und h) Probe MMR5 präpariert (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht)



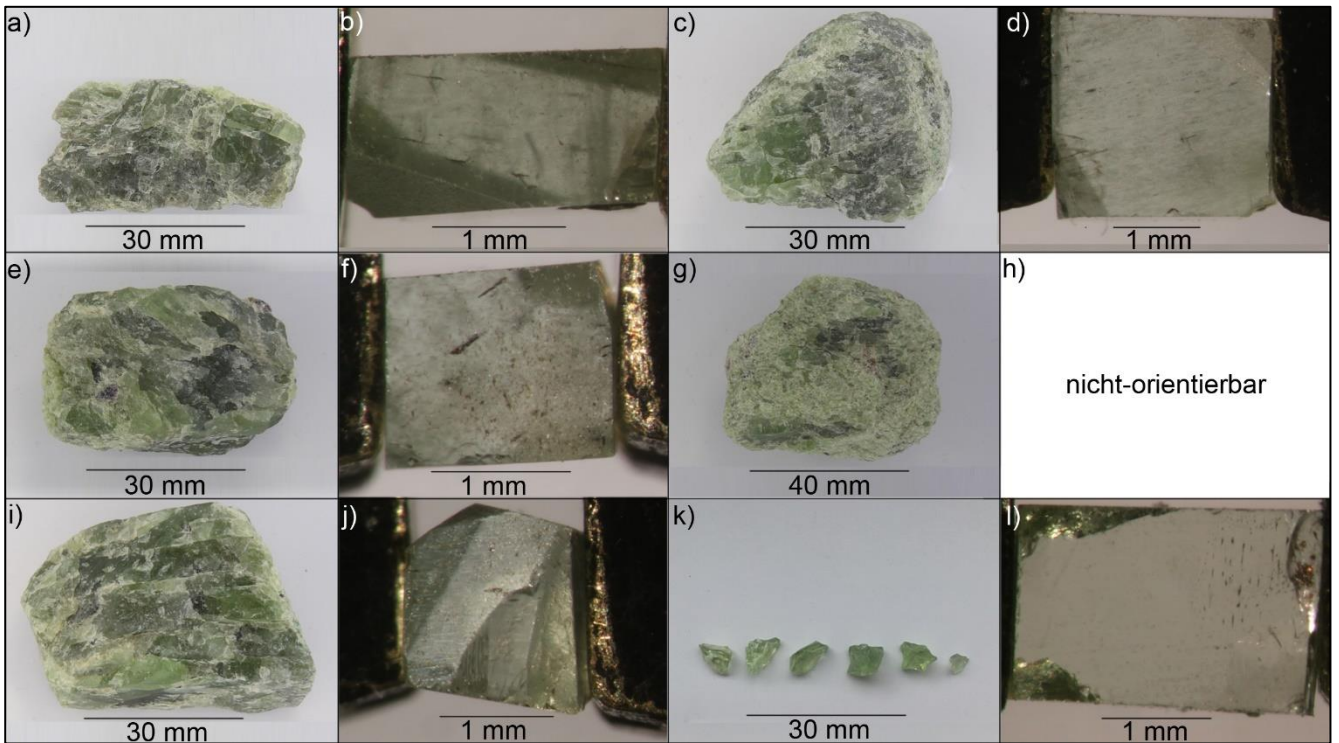
A 12: Proben aus China (CN). a) Probe CNB1 natur, b) Probe CNB1 präpariert, c) Probe CNB2 natur, d) Probe CNB2 präpariert, e) Probe CNB4 natur, f) Probe CNB4 präpariert, g) Probe CNB5 natur, h) Probe CNB5 präpariert, i) Probe CNB6 natur, j) Probe CNB6 präpariert, k) Probe CNJ1 natur, l) Probe CNJ1 präpariert, m) Probe CNJ2 natur, n) Probe CNJ2 präpariert, o) 7 facettierte CNZ-Proben (inkl. CNZ1, CNZ2 und CNZ3), p) Probe CNZ1 präpariert, q) Probe CNZ2 präpariert, r) Probe CNZ3 präpariert, s) Probe CNZ4 natur, t) Probe CNZ4 präpariert, u) Probe CNZ5 natur und v) Probe CNZ5 war nicht-orientierbar (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht)



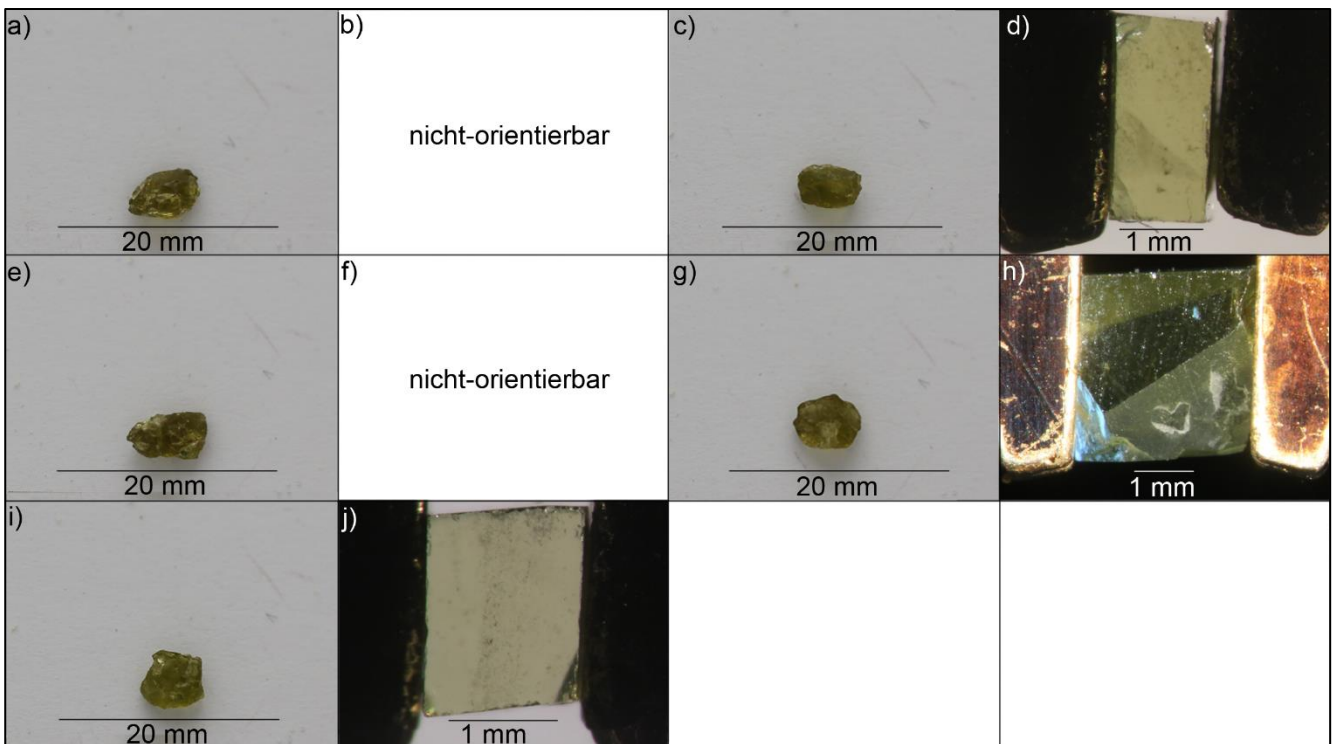
A 13: Proben aus Vietnam (VN). a) Probe VN1 natur, b) Probe VN1 präpariert, c) Probe VN2 natur, d) Probe VN2 war nicht-orientierbar, e) Probe VN3 natur, f) Probe VN3 präpariert, g) Probe VN4 natur und h) Probe VN4 präpariert (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht)



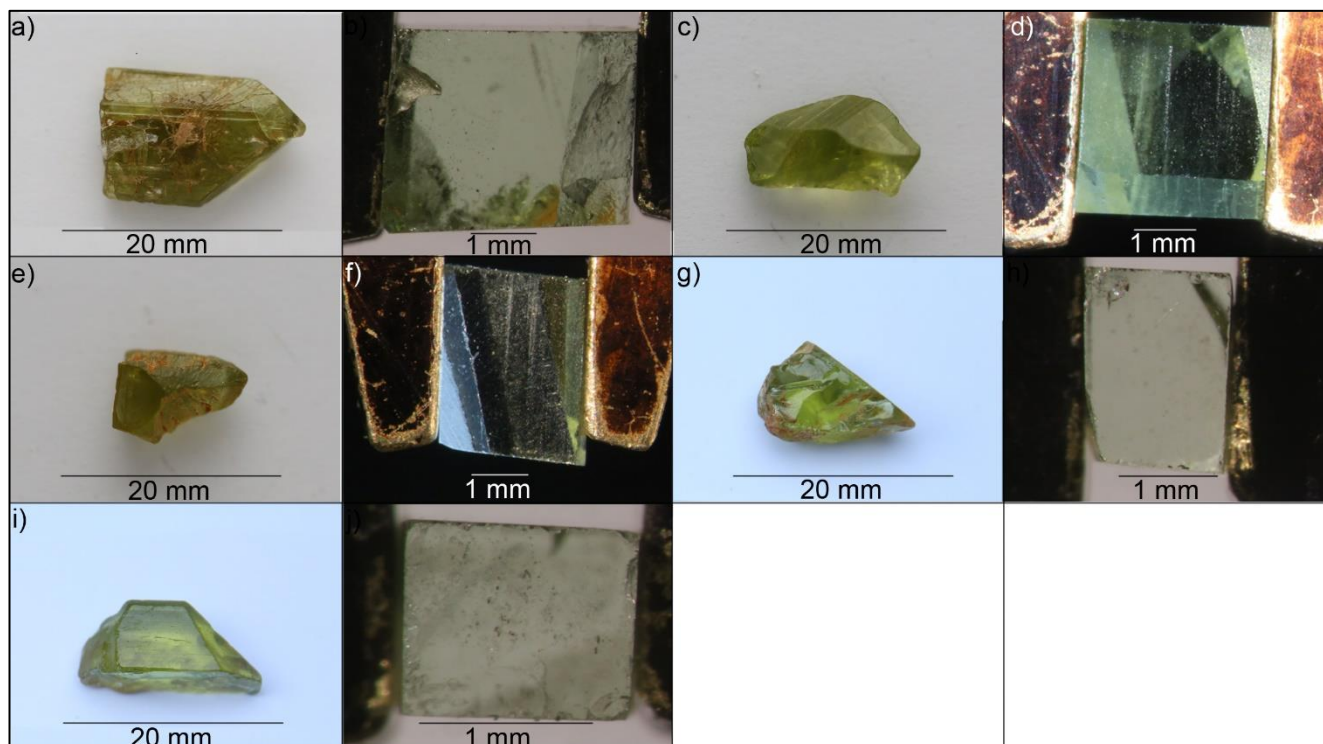
A 14: Proben aus Nordamerika (USA). a) Probe US2 natur, b) Probe US2 präpariert, c) Probe US3 natur, d) Probe US3 war nicht-orientierbar, e) Probe USoA1 natur, f) Probe USoA1 präpariert, g) Probe USoA2 natur, h) Probe USoA2 präpariert, i) Probe USoA3 natur, j) Probe USoA3 präpariert, k) Probe USoA4 natur, l) Probe USoA4 präpariert, m) Probe USoA6 natur und n) Probe USoA6 präpariert (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht)



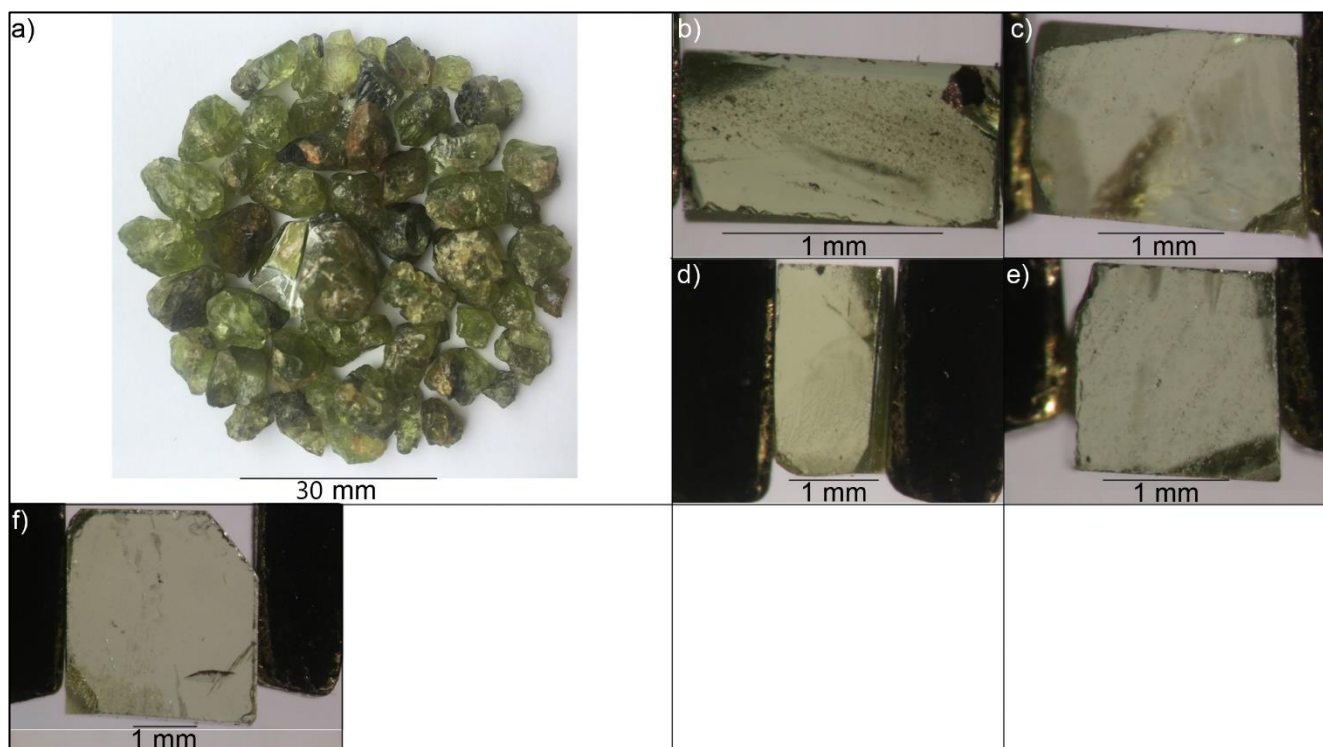
A 15: Proben aus Norwegen (NO). a) Probe NO1 natur, b) Probe NO1 präpariert, c) Probe NO2 natur, d) Probe NO2 präpariert, e) Probe NO4 natur, f) Probe NO4 präpariert, g) Probe NO5 natur, h) Probe NO5 war nicht-orientierbar, i) Probe NO6 natur, j) Probe NO6 präpariert, k) 6 Proben aus Sunnmore (inkl. Probe NOoA1) und l) Probe NOoA1 präpariert (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht)



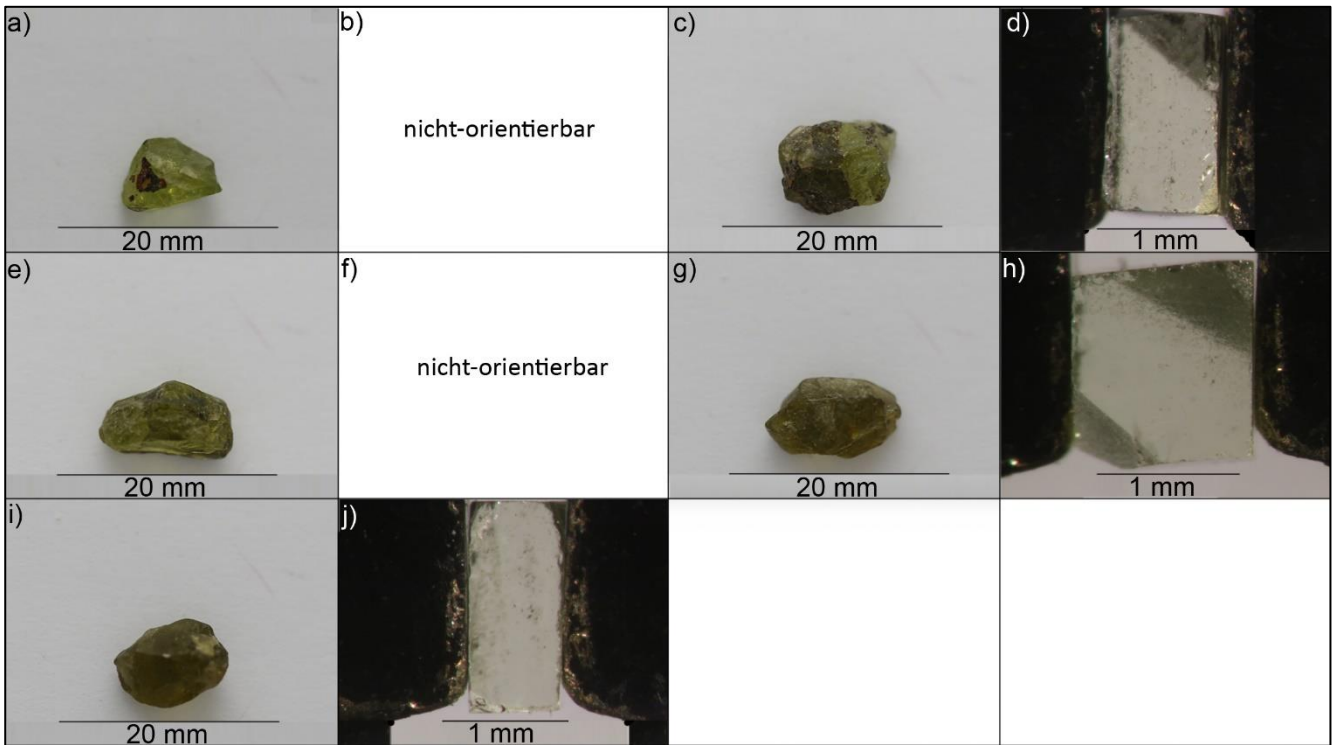
A 16: Proben aus Deutschland (DE). a) Probe DE1 natur, b) Probe DE1 war nicht-orientierbar, c) Probe DE2 natur, d) Probe DE2 präpariert, e) Probe DE3 natur, f) Probe DE3 war nicht-orientierbar, g) Probe DE4 natur, h) Probe DE4 präpariert, i) Probe DE5 natur und j) Probe DE5 präpariert (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht)



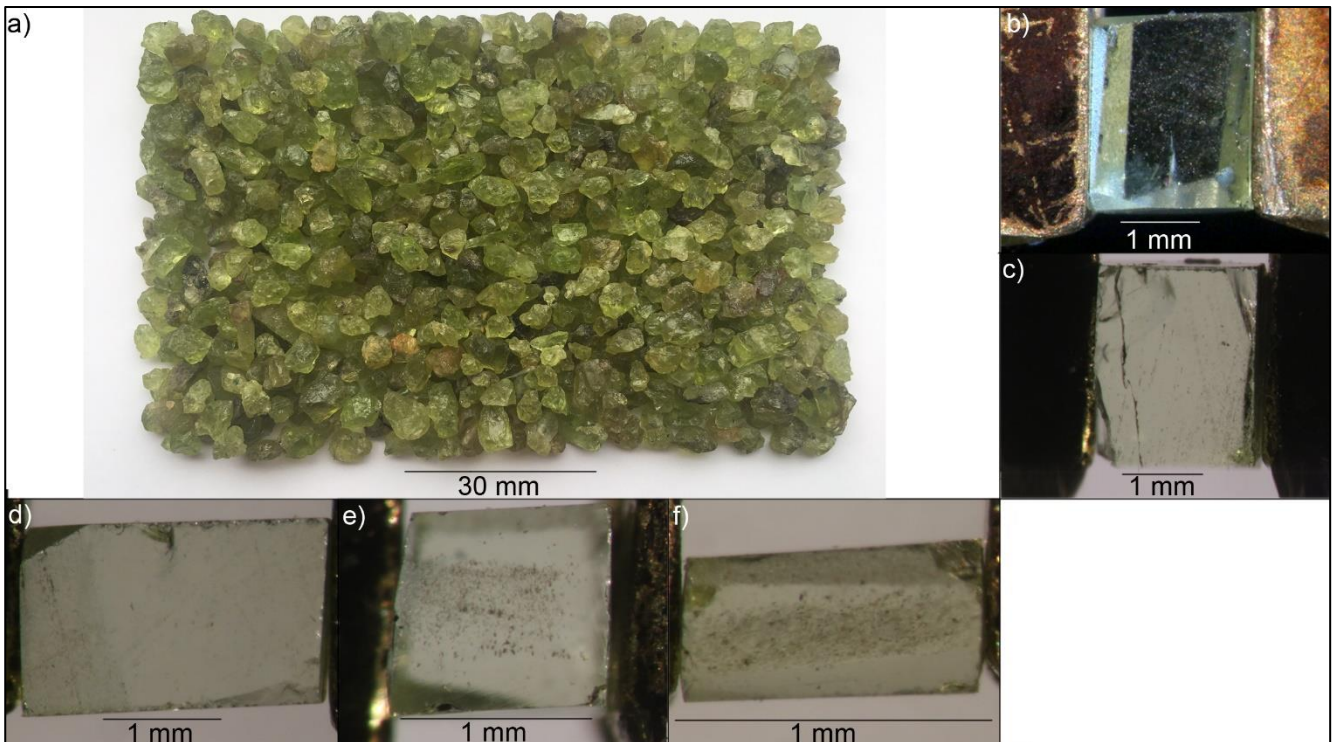
A 17: Proben aus Ägypten (EG). a) Probe EG1 natur, b) Probe EG1 präpariert, c) Probe EG2 natur, d) Probe EG2 präpariert, e) Probe EG3 natur, f) Probe EG3 präpariert, g) Probe EG6 natur, h) Probe EG6 präpariert, i) Probe EG7 natur und j) Probe EG7 präpariert (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht)



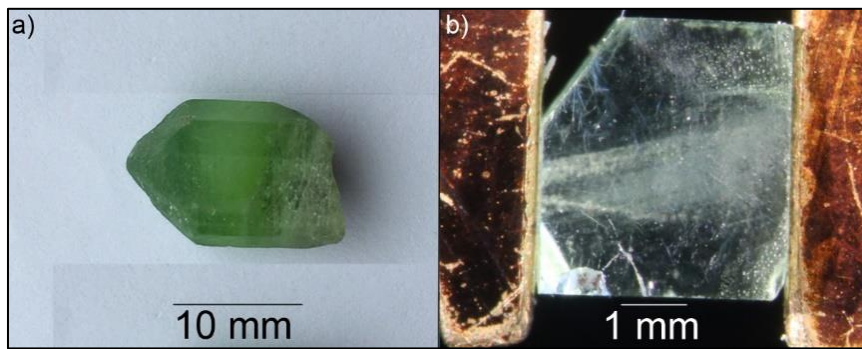
A 18: Proben aus Ägypten (ET). a) 40 ET-Proben natur (inkl. ET1, ET2, ET3, ET4, ET5), b) Probe ET1 präpariert, c) Probe ET2 präpariert, d) Probe ET3 präpariert, e) Probe ET4 präpariert und f) Probe ET5 präpariert (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht)



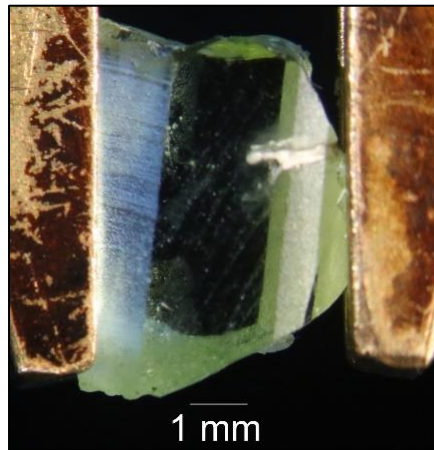
A 19: Proben aus Afrika (AFR). a) Probe AFR1 natur, b) Probe AFR1 war nicht-orientierbar, c) Probe AFR2 natur, d) Probe AFR2 präpariert, e) Probe AFR3 natur, f) Probe AFR3 nicht-orientierbar, g) Probe AFR4 natur, h) Probe AFR4 präpariert, i) Probe AFR5 natur und j) Probe AFR5 präpariert (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht)



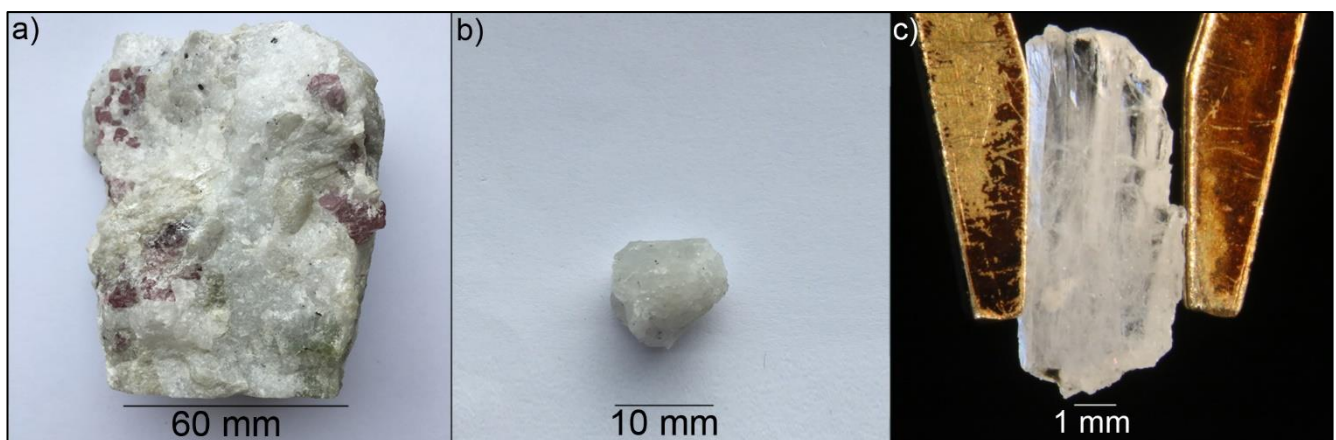
A 20: Proben aus Madagaskar (MG). a) ca. 150 MG-Proben natur (inkl. MG1, MG2, MG3, MG4, MG5), b) Probe MG1 präpariert, c) Probe MG2 präpariert, d) Probe MG3 präpariert, e) Probe MG4 präpariert und f) Probe MG5 präpariert (präparierte Proben: Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht)



A 21: USA-Probe aus San Carlos USSC1. a) natur und b) präpariert (präparierte Probe: Ausrichtung der kristallografischen a-Achse = senkrecht und b-Achse = waagrecht)



A 22: Probe aus Afghanistan AF4 (unorientiert) für unpolarisierte Messung in Plättchenform



A 23: Forsterit-Probe Fo2 (Vietnam). a) Muttergestein bestehend aus dolomitischen Marmor mit rotem Spinell, b) Forsterit-Probe und c) präparierte Probe (unorientiert) in Plättchenform

Messung	Referenzmaterial	SiO ₂	MgO	FeO	NiO	MnO	CaO	CoO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	ZnO	Total
1	Olivin	\bar{x}	40,9900	6,1250	0,4276	0,1001	<0,0056	0,0156	<0,0096	<0,0058	<0,0141	bdl	0,0132	99,76
		σ	0,1300	0,0550	0,0003	0,0053	-	0,0016	-	-	-	-	0,0067	-
		s_r	0,3172	0,3650	0,8980	0,8190	5,3473	-	10,2564	-	-	-	50,5703	-
2	Diopsid	\bar{x}	55,6000	18,3150	0,0453	<0,0088	26,0850	bdl	0,0858	0,0564	0,0190	<0,0007	0,0038	100,27
		σ	0,0200	0,1150	0,0009	-	0,0016	0,0150	-	0,0065	0,0069	0,0051	-	0,0033
		s_r	0,0360	0,6279	2,0994	-	2,9795	0,0575	7,5219	12,2340	26,6491	n. g.	<0,0090	86,6667
Olivin	\bar{x}	41,7332	51,4750	6,1148	0,4153	0,0952	<0,0037	n. g.	<0,0068	<0,0084	n. g.	<0,0056	n. g.	99,86
	σ	0,1365	0,1817	0,0273	0,0041	0,0064	<0,0024	-	<0,0056	<0,0053	<0,0010	<0,0010	<0,0056	
	s_r	0,3272	0,3530	0,4457	0,9960	6,7658	63,8971	82,8765	63,2635	11,1111	-	-	-	

A 24: Qualitätskontrolle der EMS-Analyse (Messung 1 und 2). Elementgehalte bezogen auf deren Oxidverbindungen im Mittel (\bar{x}) in wt %, Standardabweichungen (σ) in wt %, relative Standardabweichungen s_r in % (bdl = below detection limit; n. g. = nicht gemessen)

Referenzmaterial	²⁵ Mg	²⁶ Mg	⁵⁶ Fe	⁵⁷ Fe	⁶⁰ Ni	⁶² Ni	⁵⁵ Mn	⁴³ Ca	⁴⁴ Ca	⁵⁹ Co	⁴⁷ Ti	⁴⁹ Ti	²⁷ Al	⁵¹ V	⁵³ Cr	⁶⁶ Zn	⁶⁷ Zn	²⁰⁸ Pb
N612	\bar{x}	55,90	47,90	207,80	41,60	41,90	39,20	80461,90	77031,30	37,20	45,50	38,50	9241,20	41,20	38,40	44,20	44,40	44,40
	σ	2,50	1,90	13,60	1,70	1,40	1,60	4410,60	4375,10	1,30	1,50	2,20	543,80	1,70	1,70	16,10	15,10	4,00
	s_r	4,50	4,70	6,60	4,00	3,40	4,10	5,50	5,70	3,50	3,20	5,60	5,90	4,10	4,30	36,30	34,10	8,90
BCR2G	L^1	68,00	51,00	38,80	38,80	38,80	38,70	85049,00	85049,00	35,50	44,00	44,00	10739,00	38,80	36,40	39,10	39,10	38,60
	A	18,10	17,90	6,10	307,50	7,30	7,90	1,30	9,40	4,70	3,40	12,50	13,90	6,20	5,50	13,20	13,40	15,20
	\bar{x}	1912,00	19204,00	99754,20	58896,40	13,90	16,40	1584,30	52221,20	40,60	14259,70	14393,80	77660,50	466,20	16,70	157,80	177,70	13,30
SC	σ	615,50	614,10	3261,00	2090,30	1,10	1,20	55,60	2746,40	1,60	701,20	705,80	3649,10	18,80	0,80	18,00	14,30	2,20
	s_r	3,20	3,30	3,50	7,70	7,10	3,50	5,00	4,90	3,90	4,90	4,90	4,70	4,00	4,50	11,40	8,10	16,60
	L^1	21470,00	21470,00	96387,00	96387,00	13,00	13,00	1550,00	50457,00	38,00	14100,00	14100,00	70916,00	425,00	17,00	125,00	125,00	11,00
ALE	A	10,10	10,60	3,50	38,90	6,90	2,20	9,20	3,50	6,80	1,10	2,10	9,50	9,70	1,80	26,20	42,20	20,50
	\bar{x}	251831,00	250133,00	80647,80	47577,30	3155,40	3166,10	473,40	473,40	158,60	32,30	27,30	91,30	4,10	122,50	86,00	83,00	4,60
	σ	5202,80	5575,80	2205,20	1222,80	90,70	78,10	32,70	43,10	20,60	4,50	6,40	5,70	0,20	4,30	21,60	21,00	3,60
ALE	s_r	2,10	2,20	2,70	2,60	2,90	2,90	4,40	4,40	2,80	19,80	15,20	6,30	4,50	3,50	25,10	25,20	77,90
	L^1	299329,20*	299329,20*	75470,50*	75470,50*	2565,00*	2565,00*	584,00*	584,00*	146,50*	23,60*	23,60*	134,40*	3,90*	105,20*	62,40*	62,40*	-
	A	15,90	16,40	6,90	37,00	23,00	23,40	4,80	18,90	8,20	37,00	16,00	32,00	7,30	16,40	38,00	33,20	-
ALE	\bar{x}	271134,00	269417,00	53224,20	31393,20	3198,40	3185,00	760,10	74,90	130,60	8,40	3,70	2,30	0,80	10,30	29,50	28,20	2,10
	σ	10808,00	10672,40	1938,00	1196,30	103,70	29,30	14,70	8,80	4,50	1,00	0,60	1,50	0,10	0,90	14,20	15,40	1,90
	s_r	4,00	4,00	3,60	3,80	3,20	3,90	40,40	11,80	3,50	12,10	16,60	64,30	7,80	9,10	48,20	54,60	90,60
ALE	L^1	310123,00	310123,00	58866,00	58866,00	2750,00	734,00	19,60	19,60	125,00	-	-	-	-	8,30	38,10	38,10	-
	A	12,60	13,10	4,70	43,80	16,30	15,80	85,60	282,00	4,50	-	-	-	-	23,70	22,60	25,90	-

A 25: Qualitätskontrolle der LA-ICP-MS-Analyse (Messung 1). Elementgehalte bezogen auf spezifische Isotope mit Mittelwerten (\bar{x}) in $\mu\text{g/g}$, Standardabweichungen (σ) in $\mu\text{g/g}$, relative Standardabweichungen (s_r) in %, Literaturwerten (L) in $\mu\text{g/g}$ und deren Abweichung (A) zum Mittelwert in % (SC = San Carlos-Olivin; ALE = Ålesund-Olivin). ¹GeoReM, *Mittelwert, ²Max-Planck-Institut für Chemie Mainz (unpubliziert)

Referenzmaterial	²⁵ Mg	²⁶ Mg	⁵⁶ Fe	⁵⁷ Fe	⁶⁰ Ni	⁶² Ni	⁵⁵ Mn	⁴³ Ca	⁴⁴ Ca	⁵⁹ Co	⁴⁷ Ti	⁴⁹ Ti	²⁷ Al	⁵¹ V	⁵³ Cr	⁶⁹ Zn	⁶⁷ Zn	²⁰⁸ Pb	⁷¹ Li	²³ Na	³¹ P	³⁵ S	
N612	\bar{x}	58,60	59,12	124,68	41,79	41,68	40,41	89447,6	84985,0	37,37	43,63	41,81	10794,6	40,50	38,05	39,83	40,26	42,68	39,77	101701,4	46,22	43,58	
	σ	1,16	0,98	9,72	0,87	1,58	0,60	1158,56	2788,55	0,55	0,96	0,79	103,75	0,53	0,71	0,98	1,60	0,86	0,51	614,04	1,76	0,81	
	s_r	1,99	1,65	7,80	2,07	3,79	1,47	1,30	3,28	1,48	2,21	1,89	0,96	1,31	1,86	2,46	3,98	2,01	1,28	0,60	3,81	1,85	
BCR2G	\bar{x}	68,00	68,00	51,00	38,80	38,80	38,70	85049,0	85049,0	35,50	44,00	44,00	10739,0	38,80	36,40	39,10	39,10	38,57	41,00	103991,0*	50,08	40,03	
	σ	13,82	13,06	1,71	144,47	7,71	7,43	5,17	0,08	5,28	0,85	4,98	0,52	4,37	4,53	1,87	2,97	10,66	2,99	2,202	7,71	8,87	
	s_r	18881,2	24030,6	90688,0	69746,5	12,34	27,01	10646,6	48991,7	44099,0	34,51	13549,9	11937,8	89819,0	386,62	166,04	150,11	145,26	10,48	2320,6	22653,4	6364,74	1414,01
SC	\bar{x}	241,39	308,62	1506,31	2716,73	0,39	1,05	4888,78	545,03	0,45	264,03	142,79	861,55	3,76	0,57	2,37	3,63	0,23	0,10	124,87	15,26	0,57	
	σ	1,28	1,28	1,66	3,90	3,20	3,88	0,24	9,98	1,24	1,30	1,95	1,20	0,96	0,34	1,58	2,50	2,15	0,00	0,55	0,24	0,04	
	s_r	21470,0	21470,0	96387,0	96387,0	13,00	13,00	1550,00	50457,0	38,00	14100,0	14100,0	70916,0	425,00	17,00	125,00	125,00	11,00	9,36	24923,0*	2236,00*	33,00	
SC	\bar{x}	12,06	11,93	5,91	27,64	5,11	107,79	2,90	12,60	9,18	3,90	15,33	26,66	9,03	876,72	20,09	16,21	4,76	24693,2	9,11	184,65	4184,89	
	σ	260076,2	258679,4	77046,6	65089,4	2944,2	2928,85	1078,95	506,41	486,08	146,97	26,77	25,84	96,42	3,68	110,89	66,93	65,45	0,04	1,68	38,31	27,94	4,96
	s_r	3097,68	3961,31	1093,82	2088,62	19,00	22,62	16,88	21,61	7,34	1,18	0,68	1,82	0,08	1,30	1,34	2,06	0,02	0,03	0,76	1,54	0,26	0,26
L1	\bar{x}	1,19	1,53	1,42	3,21	0,65	0,77	4,27	1,51	0,80	2,55	3,09	1,89	2,04	1,17	2,00	3,15	67,68	2,03	1,98	5,52	5,18	
	σ	299329,2*	299329,2*	75470,5*	75470,5*	2565,0*	2565,0*	584,00*	584,00*	146,50*	23,55*	23,55*	134,35*	3,86*	105,22*	62,35*	62,35*	-	2,32*	64,00*	25,80*	3,72*	
	s_r	13,11	13,58	2,09	13,76	14,79	14,19	13,29	16,77	0,32	13,68	9,72	28,23	4,63	5,39	7,35	4,97	-	27,36	40,14	8,28	33,26	

A 26: Qualitätskontrolle der LA-ICP-MS-Analyse (Messung 2). Elementgehalte bezogen auf spezifische Isotope mit Mittelwerten (\bar{x}) in $\mu\text{g/g}$, Standardabweichungen (σ) in $\mu\text{g/g}$, relative Standardabweichungen (s_r) in %, Literaturwerten (L) in $\mu\text{g/g}$ und deren Abweichung (A) zum Mittelwert in % (SC = San Carlos-Olivin). ¹GeoReM, *Mittelwert, *Maximalwert

Probe	SiO ₂	MgO	FeO	NiO	MnO	CaO	CoO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZnO	Total
PK1 ¹	41,3200	52,4900	4,4300	0,3292	0,1598	0,0270	0,0129	<0,0134	<0,0082	<0,0123	<0,0010	<0,0063	98,80
σ	0,1137	0,2668	0,0482	0,0049	0,0102	0,0094	0,0103	<0,0069	<0,0040	<0,0000	-	<0,0017	
PKoA3 ²	41,6413	51,6550	5,8143	0,2987	0,1703	0,0170	n. g.	<0,0010	<0,0215	n. g.	<0,0010	n. g.	99,62
σ	0,1610	0,2611	0,0953	0,0049	0,0266	0,0033		-	<0,0145		-		
PKoA4 ²	41,3920	52,0907	6,2400	0,2423	0,1700	0,0113	n. g.	<0,0090	0,0100	n. g.	<0,0050	n. g.	100,17
σ	0,1074	0,0538	0,0777	0,0057	0,0051	0,0074		<0,0070	0,0043		-		
PKoA10 ²	41,4967	51,8300	6,2420	0,2760	0,1640	0,0140	n. g.	<0,0040	0,0167	n. g.	0,0023	n. g.	100,04
σ	0,1969	0,0918	0,0925	0,0016	0,0036	0,0028		-	0,0066		0,0009		
PKoA13 ²	41,6023	51,7793	6,0760	0,2533	0,1823	0,0123	n. g.	<0,0060	0,0060	n. g.	<0,0010	n. g.	99,91
σ	0,0552	0,1810	0,0504	0,0029	0,0071	0,0048		-	0,0037		-		
Mittel	41,4905	51,9690	5,7605	0,2799	0,1693	0,0163	0,0129	0,0067	0,0125	<0,0123	<0,0021	<0,0063	99,74
AF1 ²	40,8040	49,4050	8,8317	0,3613	0,1520	0,0050	n. g.	bdl	<0,0063	n. g.	<0,0055	n. g.	99,57
σ	0,1870	0,1679	0,0278	0,0078	0,0065	0,0045			<0,0090		0,0005		
AF2 ²	40,2367	48,9307	7,8887	0,3480	0,1387	0,0040	n. g.	<0,0040	<0,0710	n. g.	<0,0530	n. g.	97,67
σ	1,8507	1,5168	0,0522	0,0067	0,0074	0,0020		<0,0030	<0,0530		<0,0410		
AF3 ²	40,9353	50,5347	7,3403	0,2517	0,1623	0,0073	n. g.	<0,0060	<0,0145	n. g.	bdl	n. g.	99,25
σ	0,1013	0,1245	0,1992	0,0062	0,0080	0,0052		-	<0,0005				
AF4 ²	40,7657	49,8470	8,1817	0,3517	0,1433	0,0097	n. g.	0,0063	<0,0100	n. g.	0,0153	n. g.	99,33
σ	0,1713	0,2369	0,0079	0,0049	0,0042	0,0038		0,0054	<0,0010		0,0074		
AF5 ¹	40,5400	49,6200	9,2080	0,3422	0,1699	0,0057	0,0069	<0,0081	<0,0144	<0,0081	<0,0134	0,0032	99,95
σ	0,0816	0,2735	0,0504	0,0068	0,0048	0,0045	0,0062	<0,0029	<0,0030	<0,0029	<0,0052	0,0032	
Mittel	40,6563	49,6675	8,2901	0,3310	0,1532	0,0063	0,0069	0,0061	0,0232	<0,0081	0,0218	0,0032	99,17
MMR1 ¹	40,7800	51,3900	7,5780	0,4020	0,1142	0,0310	0,0133	<0,0005	<0,0212	<0,0045	<0,0066	<0,0083	99,77
σ	0,2317	1,1136	0,0432	0,0075	0,0104	0,0066	0,0019	-	<0,0096	<0,0055	<0,0012	<0,0042	
MMR2 ²	41,3377	49,4917	7,9503	0,3727	0,1327	0,0343	n. g.	<0,0050	0,0097	n. g.	<0,0075	n. g.	99,34
σ	0,1305	0,1906	0,0307	0,0039	0,0154	0,0045		<0,0040	0,0066		<0,0025		
Mittel	41,0589	50,4409	7,7642	0,3874	0,1235	0,0327	0,0133	0,0028	0,0155	0,0045	0,0071	0,0083	99,86
MMR3 ²	41,8840	52,2377	4,5323	0,3900	0,1213	0,0197	n. g.	<0,0190	<0,0125	n. g.	<0,0030	n. g.	99,21
σ	0,1503	0,0945	0,0191	0,0065	0,0059	0,0021		-	<0,0025		<0,0020		
MMR4 ²	42,0643	52,1973	4,5723	0,3830	0,1300	0,0183	n. g.	<0,0055	<0,0085	n. g.	<0,0050	n. g.	99,38
σ	0,1183	0,2393	0,0337	0,0037	0,0092	0,0041		<0,0045	<0,0035		-		
MMR5 ¹	41,1500	53,3500	4,6460	0,4002	0,1297	0,0216	0,0126	<0,0049	<0,0098	<0,0054	<0,0045	<0,0068	99,74
σ	0,138	0,1776	0,0162	0,0105	0,0139	0,0021	0,0042	<0,0023	<0,0077	<0,0063	<0,0030	<0,0011	
Mittel	41,6994	52,5950	4,5835	0,3911	0,1270	0,0199	0,0126	0,0098	0,0103	0,0054	0,0042	0,0068	99,46

A 27: Ergebnisse der EMS-Analyse. Gemittelte Elementkonzentrationen in wt % je Probe inkl. σ = Standardabweichung (n) in wt % (wurden nur in einem Messpunkt Konzentration erfasst, konnte kein σ ermittelt werden); bdl: below detection limit; kursiv: Korrektur von Ausreißern; n. g. = nicht gemessen); ¹Messung 1; ²Messung 2

Probe	SiO ₂	MgO	FeO	NiO	MnO	CaO	CoO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZnO	Total
CNB1 ²	41,3877	48,6890	8,5973	0,3667	0,1320	0,0747	n. g.	<0,0160	0,0295	n. g.	0,0120	n. g.	99,29
σ	0,5714	1,4199	0,0291	0,0012	0,0043	0,0154		0,0125	0,0037		0,0095	n. g.	
CNB2 ²	41,0890	49,7817	8,2823	0,3800	0,1283	0,0653	n. g.	<0,0210	<0,0220	n. g.	<0,0095	n. g.	99,77
σ	0,1522	0,1065	0,0719	0,0014	0,0062	0,0012		-	<0,0140		<0,0035		
CNB4 ¹	40,2600	48,9000	9,2420	0,3773	0,1426	0,0692	0,0108	<0,0127	0,0237	<0,0097	0,0061	<0,0104	99,06
σ	0,1874	0,3915	0,0801	0,0047	0,0034	0,0020	0,0058	<0,0038	0,0125	<0,0031	0,0042	<0,0029	
CNB5 ²	41,0013	50,0863	8,1547	0,3763	0,1267	0,0453	n. g.	<0,0090	0,0187	n. g.	<0,0150	n. g.	99,83
σ	0,1783	0,3760	0,0336	0,0060	0,0155	0,0012		-	0,0091		<0,0040		
CNB6 ²	41,4330	49,8777	7,9360	0,3630	0,1220	0,0447	n. g.	bdl	<0,0100	n. g.	<0,0060	n. g.	99,79
σ	0,0797	0,0458	0,0705	0,0022	0,0078	0,0038			<0,0030		-		
Mittel	41,0342	49,2894	8,6053	0,3727	0,1323	0,0613	0,0108	<0,0147	<0,0240	<0,0097	<0,0097	<0,0104	99,57
CNI1 ²	41,2953	50,0623	8,4303	0,3797	0,1277	0,0613	n. g.	<0,0040	<0,0230	n. g.	0,0180	n. g.	100,38
σ	0,0210	0,0661	0,0118	0,0066	0,0058	0,0058		-	-		0,0014		
CNI2 ¹	40,0500	49,9600	8,5940	0,3901	0,1335	0,1047	0,0080	<0,0034	0,0414	0,0078	0,0225	<0,0124	99,33
σ	0,1836	0,2810	0,0413	0,0068	0,0081	0,0036	0,0095	<0,0005	0,0113	0,0054	0,0063	<0,0031	
Mittel	40,6727	50,0112	8,5122	0,3849	0,1306	0,0830	0,0080	<0,0037	<0,0246	0,0078	0,0203	<0,0124	99,87
CNZ1 ²	41,1877	50,1223	8,0370	0,3687	0,1193	0,0370	n. g.	<0,0050	<0,0210	n. g.	0,0187	n. g.	99,91
σ	0,2706	0,2820	0,0468	0,0037	0,0033	0,0045		-	<0,0080		0,0071		
CNZ2 ²	41,1597	48,8940	9,0967	0,3703	0,1383	0,0727	n. g.	<0,0035	0,0407	n. g.	<0,0090	n. g.	99,78
σ	0,0723	0,0547	0,0378	0,0021	0,0086	0,0045		<0,0015	0,0108		<0,0030		
CNZ3 ²	41,0980	49,1357	8,8757	0,3567	0,1407	0,0627	n. g.	0,0160	0,0210	n. g.	0,0210	n. g.	99,72
σ	0,2931	0,0848	0,0264	0,0076	0,0097	0,0040		0,0037	0,0057		0,0043		
CNZ4 ¹	40,4000	49,6500	8,7100	0,4053	0,1415	0,0363	0,0088	<0,0033	0,0211	<0,0093	<0,0100	0,0071	99,40
σ	0,1136	0,1734	0,0310	0,0066	0,0103	0,0033	0,0027	<0,0024	0,0113	<0,0062	<0,0006	0,0065	
Mittel	40,9614	49,4505	8,6799	0,3753	0,1350	0,0522	0,0088	0,0081	0,0260	0,0093	0,0166	0,0071	99,73
VN1 ¹	40,6100	49,7400	8,9240	0,3968	0,1357	0,0421	0,0146	<0,0011	<0,0086	<0,0027	<0,0060	0,0122	99,90
σ	0,0956	0,1551	0,0344	0,0089	0,0061	0,0040	0,0089	<0,0003	<0,0058	<0,0015	<0,0029	0,0037	
VN3 ²	40,9457	49,6633	8,3643	0,3710	0,1367	0,0447	n. g.	<0,0090	<0,0080	n. g.	0,0127	n. g.	99,56
σ	0,1796	0,1140	0,0294	0,0054	0,0009	0,0017		<0,0030	<0,0020		0,0058		
Mittel	40,7779	49,7017	8,6442	0,3839	0,1362	0,0434	0,1460	0,0051	0,0083	0,0027	0,0094	0,0122	99,87
US2 ²	40,7367	49,8177	8,6327	0,3903	0,1207	0,0913	n. g.	<0,0010	0,0227	n. g.	0,0300	n. g.	99,84
σ	0,1174	0,1028	0,0488	0,0049	0,0070	0,0012		-	0,0060		0,0022		
USSCI ²	41,8303	52,6527	4,6140	0,3103	0,1563	0,0187	n. g.	<0,0105	<0,0095	n. g.	bdl	n. g.	99,60
σ	0,1491	0,0556	0,0396	0,0019	0,0141	0,0042		<0,0075	<0,0035				

A 28: Fortsetzung: Ergebnisse der EMS-Analyse. Gemittelte Elementkonzentrationen in wt % je Probe inkl. σ = Standardabweichung (n) in wt % (wurden nur in einem Messpunkt Konzentration erfasst, konnte kein σ ermittelt werden); bdl: below detection limit; kursiv: Korrektur von Ausreißern; n. g. = nicht gemessen); ¹Messung 1; ²Messung 2

Probe	SiO ₂	MgO	FeO	NiO	MnO	CaO	CoO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZnO	Total
USoA1 ²	40,9720	49,9783	8,6310	0,3710	0,1363	0,0977	n. g.	<0,0090	<0,0215	n. g.	0,0283	n. g.	100,24
σ	0,1216	0,3893	0,0364	0,0014	0,0150	0,0012	-	-	<0,0135	-	0,0059	-	
USoA2 ²	41,2027	49,6147	8,2413	0,3737	0,1193	0,0943	n. g.	<0,0140	0,0143	n. g.	0,0253	n. g.	99,69
σ	0,1516	0,2972	0,0197	0,0042	0,0090	0,0042	-	-	0,0060	-	0,0070	-	
USoA3 ²	41,2533	49,6290	8,1050	0,3670	0,1293	0,0867	n. g.	<0,0020	0,0307	n. g.	0,0210	n. g.	99,62
σ	0,0546	0,0778	0,0461	0,0036	0,0081	0,0024	-	-	0,0129	-	0,0022	-	
USoA4 ²	41,1993	49,7760	8,0990	0,3767	0,1240	0,0847	n. g.	<0,0085	0,0187	n. g.	0,0250	n. g.	99,71
σ	0,0381	0,0854	0,0505	0,0090	0,110	0,0053	-	<0,0025	0,0038	-	0,0071	-	
USoA6 ¹	40,3400	50,2500	8,6120	0,3863	0,1300	0,0840	0,0135	<0,0028	<0,0159	0,0083	0,0204	<0,0224	99,88
σ	0,2678	0,2452	0,0371	0,0076	0,0065	0,0028	0,0055	<0,0002	<0,0052	0,0037	0,0068	<0,0077	
Mittel	40,9935	49,8496	8,3377	0,3749	0,1278	0,0895	0,0135	<0,0073	<0,0202	0,0083	0,0240	<0,0224	99,87
NO1 ²	41,4080	51,3060	6,6760	0,3677	0,1023	0,0073	n. g.	<0,0040	<0,0050	n. g.	bdl	n. g.	99,87
σ	0,0473	0,0762	0,0286	0,0045	0,0139	0,0024	-	<0,0030	-	-	-	-	
NO2 ¹	41,0800	51,7200	6,6420	0,3840	0,1028	0,0110	0,0108	<0,0021	<0,0171	<0,0016	<0,0038	<0,0076	99,98
σ	0,2825	0,4498	0,0337	0,0116	0,0077	0,0058	0,0059	-	<0,0020	<0,0007	<0,0012	<0,0040	
NO4 ²	41,6090	50,9097	6,5803	0,3613	0,0927	0,0045	n. g.	<0,0120	0,0040	n. g.	bdl	n. g.	99,57
σ	0,2139	0,1772	0,0320	0,0045	0,0099	0,0035	-	<0,0020	0,0020	-	-	-	
NO6 ²	41,3287	51,0510	6,6470	0,3650	0,0987	0,0037	n. g.	<0,0090	0,0050	n. g.	<0,0160	n. g.	99,51
σ	0,1662	0,1332	0,0357	0,0036	0,0122	0,0012	-	<0,0040	0,0029	-	-	-	
Mittel	41,3564	51,2467	6,6363	0,3695	0,0991	0,0056	0,1080	<0,0068	<0,0078	<0,0016	<0,0099	<0,0076	99,86
NOoA1 ¹	40,7800	51,5100	6,7360	0,3895	0,0965	0,0092	0,0064	<0,0114	0,0154	<0,0122	<0,0070	<0,0131	99,58
σ	0,2508	0,2248	0,0242	0,0091	0,0129	0,0041	0,0035	<0,0054	0,0094	<0,0050	<0,0057	<0,0060	
DE2 ²	41,5567	49,9937	7,9173	0,3757	0,1213	0,1153	n. g.	<0,0050	0,0493	n. g.	0,0390	n. g.	100,17
σ	0,0987	0,0362	0,0080	0,0033	0,0125	0,0040	-	-	0,0145	-	0,0016	-	
DE4 ²	41,2450	50,3533	7,8903	0,3793	0,1173	0,1173	n. g.	0,0090	0,0510	n. g.	0,0330	n. g.	100,20
σ	0,3702	0,1484	0,0478	0,0009	0,0074	0,0102	-	0,0079	0,0118	-	0,0016	-	
DE5 ¹	41,1300	50,4900	7,9740	0,3918	0,1302	0,1268	0,0080	<0,0095	0,0575	<0,0070	0,0347	<0,0040	100,36
σ	0,4965	0,4773	0,0589	0,0087	0,0044	0,0031	0,0024	<0,0040	0,0262	<0,0059	0,0019	<0,0020	
Mittel	41,3106	50,2790	7,9272	0,3823	0,1229	0,1198	0,0080	<0,0078	0,0526	<0,0070	0,0356	<0,0040	100,26

A 29: Fortsetzung: Ergebnisse der EMS-Analyse. Gemittelte Elementkonzentrationen in wt % je Probe inkl. σ = Standardabweichung (n) in wt % (wurden nur in einem Messpunkt Konzentration erfasst, konnte kein σ ermittelt werden); bdl: below detection limit; kursiv: Korrektur von Ausreißern; n. g. = nicht gemessen); ¹Messung 1; ²Messung 2

Probe	SiO ₂	MgO	FeO	NiO	MnO	CaO	CaO	CoO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZnO	Total
EG1 ²	41,1440	48,9890	9,1943	0,3043	0,1323	0,0133	0,0133	n. g.	<0,0080	0,0033	n. g.	<0,0045	n. g.	99,79
σ	0,0924	0,0663	0,0247	0,0009	0,0026	0,0056	0,0056	n. g.	<0,0030	0,0033	n. g.	<0,0005	n. g.	97,34
EG2 ²	39,7243	48,1503	9,0130	0,3057	0,1300	0,0135	0,0135	n. g.	bdl	0,0070	n. g.	<0,0010	n. g.	100,62
σ	1,6441	1,9591	0,1105	0,0054	0,0050	0,0025	0,0025	n. g.	<0,0040	<0,0260	n. g.	<0,0050	n. g.	100,62
EG3 ²	41,1333	49,8573	9,1417	0,3037	0,1377	0,0127	0,0127	n. g.	<0,0030	<0,0010	n. g.	-	n. g.	100,76
σ	0,1138	0,0931	0,0152	0,0012	0,0045	0,0012	0,0012	n. g.	bdl	<0,0180	n. g.	<0,0100	n. g.	100,76
EG6 ²	40,8900	50,1063	9,2640	0,3320	0,1397	0,0090	0,0090	n. g.	bdl	<0,0010	n. g.	-	n. g.	98,36
σ	0,0841	0,0980	0,0426	0,0045	0,0077	0,0022	0,0022	n. g.	<0,0076	0,0179	<0,0075	<0,0026	<0,0066	98,36
EG7 ¹	39,9800	48,5400	9,2960	0,3389	0,1360	0,0187	0,0187	0,0071	<0,0076	0,0179	<0,0075	<0,0026	<0,0066	98,36
σ	0,3504	0,7995	0,0294	0,0027	0,0063	0,0030	0,0030	0,0022	-	0,0137	<0,0055	<0,0024	<0,0048	99,40
Mittel	40,5743	49,1286	9,1818	0,3169	0,1351	0,0134	0,0134	0,0071	<0,0065	<0,0144	<0,0075	<0,0046	<0,0066	99,40
ET1 ²	41,6730	48,9123	8,1137	0,3990	0,1280	0,0717	0,0717	n. g.	bdl	0,0157	n. g.	0,0143	n. g.	99,33
σ	0,1000	0,0840	0,0184	0,0016	0,0054	0,0048	0,0048	n. g.	bdl	0,0095	n. g.	0,0045	n. g.	99,47
ET2 ²	41,1747	49,1380	8,5893	0,3763	0,1167	0,0393	0,0393	n. g.	0,0083	<0,0125	n. g.	<0,0120	n. g.	99,47
σ	0,1771	0,0612	0,0211	0,0024	0,0114	0,0034	0,0034	n. g.	0,0021	<0,0015	n. g.	<0,0050	n. g.	99,75
ET3 ²	41,3577	49,5863	8,2397	0,3160	0,1337	0,0597	0,0597	n. g.	0,0070	0,0177	n. g.	0,0297	n. g.	99,75
σ	0,0806	0,1024	0,0462	0,0028	0,0078	0,0045	0,0045	n. g.	0,0022	0,0050	n. g.	0,0118	n. g.	99,58
ET4 ²	41,4070	49,0353	8,5553	0,3777	0,1240	0,0343	0,0343	n. g.	<0,0065	<0,0245	n. g.	0,0103	n. g.	99,58
σ	0,2739	0,0425	0,0343	0,0026	0,0062	0,0033	0,0033	n. g.	<0,0025	<0,0085	n. g.	0,0054	n. g.	99,21
ET5 ¹	40,5500	49,5300	8,5560	0,2883	0,1425	0,0535	0,0535	0,0125	<0,0061	0,0281	<0,0064	0,0194	0,0147	99,21
σ	0,1973	0,3706	0,0454	0,0053	0,0094	0,0060	0,0060	0,0054	<0,0041	0,0343	<0,0011	0,0046	0,0067	99,49
Mittel	41,2325	49,2404	8,4108	0,3515	0,1290	0,0517	0,0517	0,0125	<0,0070	<0,0197	<0,0064	0,0171	0,0147	99,49
AFR2 ¹	40,3000	48,7200	10,1000	0,3950	0,1544	0,0775	0,0775	0,0094	<0,0099	0,0264	<0,0114	<0,0079	0,0107	99,82
σ	0,1853	0,2549	0,0469	0,0064	0,0061	0,0062	0,0062	0,0067	<0,0040	0,0118	<0,0017	<0,0078	0,0097	98,48
AFR4 ²	40,1557	49,4980	8,2317	0,3810	0,1140	0,0600	0,0600	n. g.	<0,0075	0,0210	n. g.	0,0147	n. g.	98,48
σ	1,0780	1,4546	0,0378	0,0085	0,0085	0,0333	0,0333	n. g.	<0,0015	0,0020	n. g.	0,0033	n. g.	99,54
AFR5 ²	41,1520	49,0340	8,7673	0,3643	0,1487	0,0403	0,0403	n. g.	<0,0120	0,0090	n. g.	0,0107	n. g.	99,54
σ	0,1251	0,0874	0,0338	0,0048	0,0189	0,0012	0,0012	n. g.	<0,0093	0,0020	n. g.	0,0025	n. g.	99,30
Mittel	40,5359	49,0840	9,0330	0,3801	0,1390	0,0593	0,0593	0,0094	<0,0098	0,0188	<0,0114	<0,0111	0,0107	99,30

A 30: Fortsetzung: Ergebnisse der EMS-Analyse. Gemittelte Elementkonzentrationen in wt % je Probe inkl. σ = Standardabweichung (n) in wt % (wurden nur in einem Messpunkt Konzentration erfasst, konnte kein σ ermittelt werden); bdl: below detection limit; kursiv: Korrektur von Ausreißern; n. g. = nicht gemessen); ¹Messung 1; ²Messung 2

Probe	SiO ₂	MgO	FeO	NiO	MnO	CaO	CoO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	ZnO	Total
MG1 ²	41,4287	49,2503	8,3647	0,3787	0,1213	0,0637	-	0,0063	0,0223	-	0,0140	-	99,65
σ	0,1877	0,1251	0,0780	0,0034	0,0054	0,0042	-	0,0021	0,0034	-	0,0090	-	
MG2 ¹	40,4100	50,1100	8,9020	0,4003	0,1284	0,0435	0,0118	<0,0088	<0,0196	<0,0147	<0,0162	<0,0148	100,08
σ	0,2078	0,1248	0,0402	0,0082	0,0116	0,0040	0,0080	<0,0023	<0,0102	<0,0095	<0,0021	<0,0028	
MG3 ²	41,4627	49,6213	8,0443	0,3813	0,1267	0,0450	n. g.	bdl	0,0207	n. g.	<0,0250	n. g.	99,73
σ	0,1658	0,1888	0,0317	0,0085	0,0041	0,0033	-	bdl	0,0119	-	<0,0120	-	
MG4 ²	42,3400	48,6230	7,8240	0,3620	0,1233	0,0287	n. g.	bdl	0,0122	n. g.	<0,0045	n. g.	99,33
σ	0,0523	0,3473	0,0104	0,0065	0,0025	0,0021	-	-	0,0132	-	<0,0035	-	
MG5 ²	41,2277	49,2173	8,3773	0,3797	0,1333	0,0543	n. g.	<0,0400	0,0143	n. g.	0,0080	n. g.	99,42
σ	0,1033	0,1447	0,0201	0,0052	0,0012	0,0039	-	0,0000	0,0012	-	0,0065	-	
Mittel	41,3738	49,3644	8,3025	0,3804	0,1266	0,0470	0,0118	<0,0184	<0,0178	<0,0147	<0,0135	<0,0148	99,69
Fo2 ²	42,6890	55,3977	0,3447	<0,0080	0,0137	0,0123	-	0,0067	<0,0130	-	bdl	-	98,49
σ	0,8177	0,8358	0,0095	<0,0040	0,0085	0,0024	-	0,0039	-	-	-	-	

A 31: Fortsetzung: Ergebnisse der EMS-Analyse. Gemittelte Elementkonzentrationen in wt % je Probe inkl. σ = Standardabweichung (n) in wt % (wurden nur in einem Messpunkt Konzentration erfasst, konnte kein σ ermittelt werden); bdl: below detection limit; kursiv: Korrektur von Ausreißern; n. g. = nicht gemessen); ¹Messung 1; ²Messung 2

Probe	SiO ₂	MgO	FeO	NiO	MnO	CaO	CoO*	TiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅ *	Cr ₂ O ₃	ZnO*	Total
PK	41,4905	51,9690	5,7605	0,2799	0,1693	0,0163	0,0129	0,0067	0,0125	<0,0123	<0,0021	<0,0063	99,74
σ	0,1217	0,2967	0,6833	0,0314	0,0076	0,0057	-	0,0043	0,0058	-	0,0016	-	
AF	40,6563	49,6675	8,2901	0,3310	0,1532	0,0063	0,0069	0,0061	0,0232	<0,0081	0,0218	0,0032	99,17
σ	0,2454	0,5288	0,6650	0,0401	0,0116	0,0020	-	0,0015	0,0241	-	0,0184	-	
MMR1-2	41,0589	50,4409	7,7642	0,3874	0,1235	0,0327	0,0133	0,0028	0,0155	0,0045	0,0071	0,0083	99,86
σ	0,2788	0,9491	0,1862	0,0147	0,0093	0,0017	-	0,0023	0,0058	-	0,0005	-	
MMR3-5	41,6994	52,5950	4,5835	0,3911	0,1270	0,0199	0,0126	0,0098	0,0103	0,0054	0,0042	0,0068	99,46
σ	0,3954	0,5341	0,0471	0,0071	0,0040	0,0014	-	0,0065	0,0017	-	0,0008	-	
CNB	41,0342	49,2894	8,6053	0,3727	0,1323	0,0613	0,0108	<0,0147	<0,0240	<0,0097	<0,0097	<0,0104	99,57
σ	0,4213	0,5744	0,5095	0,0066	0,0075	0,0134	-	0,0044	0,0044	-	0,0035	-	
CNJ	40,6727	50,0112	8,5122	0,3849	0,1306	0,0830	0,0080	<0,0037	<0,0246	0,0078	0,0203	<0,0124	99,87
σ	0,6227	0,0511	0,0818	0,0052	0,0029	0,0217	-	0,0003	0,0169	-	0,0023	-	
CNZ	40,9614	49,4505	8,6799	0,3753	0,1350	0,0522	0,0088	0,0081	0,0260	<0,0093	0,0166	0,0071	99,73
σ	0,3257	0,4743	0,3957	0,0181	0,0091	0,0159	-	0,0056	0,0085	-	0,0047	-	
VN	40,7779	49,7017	8,6442	0,3839	0,1362	0,0434	0,1460	0,0051	0,0083	0,0027	0,0094	0,0122	99,87
σ	0,1679	0,0384	0,2799	0,0129	0,0005	0,0013	-	0,0040	0,0003	-	0,0034	-	
USoA	40,9935	49,8496	8,3377	0,3749	0,1278	0,0895	0,0135	<0,0073	<0,0202	0,0083	0,0240	<0,0224	99,87
σ	0,3409	0,2392	0,2374	0,0065	0,0058	0,0055	-	0,0044	0,0058	-	0,0029	-	
US2	40,7367	49,8177	8,6327	0,3903	0,1207	0,0913	n. g.	<0,0010	0,0227	n. g.	0,0300	n. g.	99,84
USSC1	41,8303	52,6527	4,6140	0,3103	0,1563	0,0187	n. g.	<0,0105	<0,0095	n. g.	bdl	n. g.	99,60
NO	41,3564	51,2467	6,6363	0,3695	0,0991	0,0056	0,1080	<0,0068	<0,0078	<0,0016	<0,0099	<0,0076	99,86
σ	0,1895	0,3080	0,0349	0,0087	0,0040	0,0039	-	0,0039	0,0054	-	0,0061	-	
NOoA1	40,7800	51,5100	6,7360	0,3895	0,0965	0,0092	0,0064	<0,0114	0,0154	<0,0122	<0,0070	<0,0131	99,55
DE	41,3106	50,2790	7,9272	0,3823	0,1229	0,1198	0,0080	<0,0078	0,0526	<0,0070	0,0356	<0,0040	100,26
σ	0,1803	0,2093	0,0349	0,0069	0,0054	0,0050	-	0,0020	0,0035	-	0,0025	-	
EG	40,5743	49,1286	9,1818	0,3169	0,1351	0,0134	0,0071	<0,0065	<0,0144	<0,0075	<0,0046	<0,0066	99,40
σ	0,4964	0,6872	0,0665	0,0152	0,0015	0,0040	-	0,0018	0,0038	-	0,0031	-	
ET	41,2325	49,2404	8,4108	0,3515	0,1290	0,0517	0,0125	<0,0070	<0,0197	<0,0064	0,0171	0,0147	99,49
σ	0,3766	0,2697	0,1956	0,0420	0,0087	0,0136	-	0,0008	0,0058	-	0,0070	-	
AFR	40,5359	49,0840	9,0330	0,3801	0,1390	0,0593	0,0094	<0,0098	0,0188	<0,0114	<0,0111	0,0107	99,30
σ	0,4396	0,3196	0,7855	0,0125	0,0179	0,0152	-	0,0018	0,0073	-	0,0028	-	
MG	41,3738	49,3644	8,3025	0,3804	0,1266	0,0470	0,0118	<0,0184	<0,0178	<0,0147	<0,0135	<0,0148	99,69
σ	0,6156	0,4912	0,3646	0,0122	0,0042	0,0117	-	0,0153	0,0039	-	0,0071	-	
Fo2	42,6890	55,3977	0,3447	<0,0080	0,0137	0,0123	n. g.	0,0067	<0,0130	n. g.	bdl	n. g.	98,49

A 32: Gemittelte Ergebnisse der EMS-Analyse. (Oxidverbindungen in wt %). σ = Standardabweichung (n) in wt %; bdl = below detection limit; n. g. = nicht gemessen;

*Messung 1. Länderkürzel gemäß Ländercode ISO 3166-1: PKoA = Pakistan; AF = Afghanistan; MMR = Myanmar; CNB = China/Baishan; CNJ = China/Jiaohai; CNZ =

China/Zhangjiakou; VN = Südvietnam/Zentrales Hochland; US = USA/Arizona; USoA = USA/Arizona/San Carlos; USSC = USA/Arizona/San Carlos; NO = Norwegen/Lom;

NOoA = Norwegen/Sunnmøre; DE = Deutschland/Eifel; EG = Ägypten/St. John; ET = Äthiopien; AFR = Südafrika; MG = Madagaskar; Fo2 = Forsterit (Nordvietnam/Yên Bái).

Probe	²⁵ MgO	²⁶ MgO	⁵⁶ FeO	⁵⁷ FeO	⁶⁰ NiO	⁶² NiO	⁵⁵ MnO	⁴³ CaO	⁴⁴ CaO	⁵⁹ CoO	⁴⁷ TiO ₂	⁴⁹ TiO ₂	²⁷ Al ₂ O ₃	⁵¹ V ₂ O ₃	⁵³ Cr ₂ O ₃	⁶⁶ ZnO	⁶⁷ ZnO	²⁰⁸ PbO	⁷ Li ₂ O	²³ Na ₂ O	³¹ P ₂ O ₆	⁴⁵ Sc ₂ O ₃
PK1	45,064	44,882	4,360	2,584	0,322	0,320	0,156	0,017	0,023	0,018	0,001	2,4E-4	8,2E-4	1,9E-5	0,001	0,002	0,002	<7,8E-6	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.
σ	0,362	0,190	0,091	0,052	0,007	0,006	0,000	0,006	0,005	0,000	0,000	1,9E-4	5,4E-4	6,7E-6	0,001	0,000	0,000	<7,7E-7			<0,001	0,001
PKoA3	46,547	46,103	5,796	4,761	0,312	0,311	0,167	0,008	0,009	0,020	2,5E-4	4,4E-5	bdl	<8,7E-6	2,2E-4	0,003	0,003	bdl	2,0E-4	bdl	0,000	0,001
σ	0,119	0,202	0,105	0,083	0,011	0,009	0,016	0,002	0,002	0,000	3,6E-5	1,2E-5	bdl	<6,2E-6	1,1E-4	0,000	0,000	bdl	5,3E-5	bdl	0,000	0,000
PKoA4	45,872	45,424	6,197	5,105	0,247	0,246	0,154	0,008	0,011	0,018	2,5E-4	bdl	bdl	<5,6E-6	9,9E-5	0,002	0,001	bdl	2,2E-4	bdl	0,001	0,001
σ	0,129	0,079	0,166	0,134	0,010	0,011	0,008	0,001	0,000	0,000	2,8E-5	3,9E-5	1,1E-4	3,7E-5	1,7E-5	0,000	0,000	bdl	1,7E-5	bdl	0,000	0,000
PKoA10	45,952	45,465	6,148	5,020	0,293	0,293	0,153	0,011	0,014	0,019	3,9E-4	1,9E-4	1,1E-4	3,7E-5	0,002	0,002	0,000	bdl	0,001	bdl	0,001	0,002
σ	0,165	0,094	0,071	0,047	0,005	0,007	0,001	0,002	0,000	0,000	1,3E-4	1,5E-4	5,7E-5	3,9E-6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PKoA13	45,957	45,449	6,059	4,963	0,268	0,267	0,168	0,010	0,013	0,021	3,7E-4	1,4E-4	6,3E-5	2,3E-5	0,001	0,003	0,002	bdl	0,001	bdl	0,001	0,002
σ	0,220	0,279	0,170	0,144	0,005	0,005	0,001	0,002	0,000	0,000	3,5E-5	2,8E-5	3,6E-5	2,3E-6	0,000	0,000	0,000	<7,8E-6	0,001	bdl	0,000	0,000
Mittel	45,878	45,465	5,712	4,487	0,288	0,287	0,160	0,011	0,014	0,019	4,5E-4	1,5E-4	3,1E-4	<1,9E-5	0,001	0,002	0,002	<7,8E-6	0,001	bdl	0,001	0,002
AF1	43,487	43,405	8,747	7,434	0,379	0,374	0,143	bdl	0,006	0,018	0,001	3,6E-04	<2,6E-4	<6,0E-5	0,010	0,004	0,004	5,1E-6	0,003	bdl	<0,001	0,004
σ	0,254	0,211	0,060	0,040	0,007	0,007	0,003	0,001	0,001	0,000	0,000	1,1E-04	0,000	<4,0E-5	0,007	0,000	0,000	0,000	0,001	bdl	0,000	0,001
AF2	43,529	43,417	7,716	6,535	0,362	0,359	0,122	bdl	0,006	0,017	0,000	2,3E-4	2,6E-4	<1,1E-5	0,008	0,003	0,003	1,1E-5	0,002	bdl	0,001	0,003
σ	0,177	0,179	0,042	0,028	0,005	0,007	0,001	bdl	0,001	0,000	0,000	3,7E-5	1,2E-4	<2,6E-6	0,001	0,000	0,000	3,3E-6	0,000	bdl	0,000	0,000
AF3	44,759	44,617	7,212	6,082	0,277	0,275	0,157	bdl	0,006	0,019	<2,5E-4	<7,0E-5	<7,4E-5	3,3E-5	0,003	0,002	0,002	bdl	0,001	<2,9E-4	0,001	0,002
σ	0,249	0,274	0,405	0,355	0,005	0,004	0,002	0,001	0,001	0,000	<4,4E-5	<2,5E-5	0,000	1,0E-5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
AF4	44,349	44,060	8,081	6,798	0,374	0,371	0,132	<0,135	0,018	0,017	4,0E-4	2,1E-4	<1,2E-4	2,3E-4	0,015	0,002	0,002	<3,2E-5	0,004	<0,002	0,001	0,005
σ	0,106	0,163	0,054	0,115	0,021	0,021	0,001	0,000	0,045	0,001	5,4E-5	5,9E-5	0,000	7,5E-5	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
AF5	44,045	43,502	9,584	5,682	0,372	0,369	0,161	0,007	0,012	0,021	0,001	2,9E-4	0,0024	3,1E-4	0,017	0,004	0,003	<1,5E-5	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.
σ	0,381	0,393	0,269	0,157	0,024	0,025	0,003	0,002	0,001	0,000	0,000	8,4E-5	0,0010	5,4E-5	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	<0,001	<0,001	<0,001
Mittel	44,034	43,800	8,268	6,506	0,353	0,350	0,143	<0,071	0,010	0,018	<5,3E-4	<2,3E-4	<0,001	<1,3E-4	0,011	0,003	0,003	<1,6E-5	0,003	<0,001	<0,001	0,004
MMR1	45,048	44,648	7,921	4,676	0,435	0,435	0,120	0,028	0,032	0,018	0,001	0,001	0,003	1,8E-4	0,006	0,006	0,006	<1,8E-5	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.
σ	0,492	0,336	0,085	0,064	0,004	0,005	0,001	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	6,6E-6	0,000	0,000	0,000	<1,1E-5				
MMR2	45,579	45,509	8,104	6,953	0,395	0,394	0,121	0,032	0,031	0,017	4,3E-4	2,9E-4	0,003	1,9E-4	0,004	0,005	0,005	bdl	2,7E-4	bdl	0,001	0,001
σ	0,051	0,139	0,051	0,043	0,003	0,004	0,001	0,002	0,001	0,000	4,5E-5	4,9E-5	0,000	7,4E-6	0,000	0,001	0,000	0,000	5,4E-6	bdl	0,000	0,000
Mittel	45,314	45,079	8,013	5,815	0,415	0,415	0,121	0,030	0,032	0,018	7,2E-4	6,5E-4	0,003	1,9E-4	0,005	0,006	0,006	<1,8E-5	2,7E-4	bdl	0,001	0,001
MMR3	48,248	48,219	4,667	3,830	0,388	0,388	0,118	0,020	0,022	0,017	2,5E-4	9,8E-5	0,002	7,9E-5	0,001	0,006	0,006	bdl	8,7E-5	bdl	0,001	0,001
σ	0,083	0,063	0,013	0,022	0,002	0,002	0,000	0,005	0,008	0,000	2,8E-5	2,1E-5	0,000	6,1E-6	0,000	0,000	0,000	bdl	2,3E-6	bdl	0,000	0,000
MMR4	48,158	48,004	4,692	3,848	0,390	0,389	0,119	0,014	0,015	0,017	2,3E-4	1,0E-4	0,003	9,3E-5	0,001	0,006	0,006	bdl	8,7E-5	bdl	0,001	0,001
σ	0,110	0,169	0,017	0,037	0,004	0,005	0,001	0,002	0,001	0,000	2,5E-5	1,6E-5	0,000	5,6E-6	0,000	0,000	0,000	bdl	5,4E-6	bdl	0,000	0,000
MMR5	47,408	46,824	4,807	2,843	0,419	0,417	0,122	0,016	0,021	0,018	0,001	1,2E-4	0,003	1,1E-4	0,001	0,007	0,006	bdl	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.
σ	0,455	0,359	0,043	0,016	0,002	0,003	0,001	0,003	0,001	0,000	0,000	4,3E-5	0,000	6,2E-6	0,000	0,001	0,001	bdl	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.
Mittel	47,938	47,682	4,722	3,507	0,399	0,398	0,120	0,017	0,019	0,017	4,9E-4	1,1E-4	0,003	9,4E-5	0,001	0,006	0,006	bdl	8,7E-5	bdl	0,001	0,001

A 33: LA-ICP-MS-Ergebnisse. Gemittelte Elementkonzentrationen in wt % je Probe (σ = Standardabweichung (n) in wt %; bdl: below detection limit; n. g. = nicht gemessen; kursiv: Korrektur von Ausreißern)

Probe	²⁵ MgO	²⁶ MgO	⁵⁶ FeO	⁵⁷ FeO	⁶⁰ NiO	⁶² NiO	⁵⁵ MnO	⁴³ CaO	⁴⁴ CaO	⁵⁹ CoO	⁴⁷ TiO ₂	⁴⁹ TiO ₂	²⁷ Al ₂ O ₃	⁵¹ V ₂ O ₅	⁵³ Cr ₂ O ₃	⁶⁶ ZnO	⁶⁷ ZnO	²⁰⁸ PbO	⁷ Li ₂ O	²³ Na ₂ O	³¹ P ₄ O ₆	⁴⁵ Sc ₂ O ₃	
CNB1	44,855	44,672	8,760	7,355	0,391	0,387	0,127	<0,065	0,061	0,018	0,003	0,003	0,023	4,7E-4	0,012	0,007	0,006	bdl	3,6E-4	0,006	0,006	0,001	
σ	0,164	0,163	0,070	0,053	0,003	0,003	0,001	<0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	1,6E-5	0,000	0,000	0,000		1,0E-5	0,000	0,000	0,000	
CNB2	44,648	44,655	8,333	7,006	0,393	0,391	0,122	0,066	0,062	0,018	0,002	0,002	0,019	4,1E-4	0,018	0,006	0,006	<1,2E-5	3,4E-4	0,006	0,008	0,001	
σ	0,405	0,170	0,027	0,023	0,003	0,002	0,000	0,004	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	1,3E-5	0,000	0,000	0,000	0,000	7,6E-6	0,001	0,000	0,000	
CNB4	42,010	41,702	9,329	5,485	0,401	0,399	0,134	0,056	0,058	0,019	0,004	0,003	0,022	5,3E-4	0,013	0,008	0,007	1,5E-5	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.	
σ	0,053	0,268	0,115	0,044	0,005	0,005	0,002	0,005	0,002	0,000	0,000	0,000	0,001	1,2E-5	0,000	0,000	0,000	5,4E-6	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.	
CNB5	44,258	43,937	8,070	6,787	0,394	0,389	0,118	0,044	0,044	0,017	0,002	0,002	0,007	3,6E-4	0,010	0,006	0,006	bdl	2,7E-4	0,002	0,002	0,001	
σ	0,146	0,110	0,179	0,033	0,005	0,001	0,001	0,004	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	1,1E-5	0,000	0,000	0,000		5,5E-6	0,000	0,000	0,000	
CNB6	44,548	44,493	7,868	6,684	0,389	0,384	0,115	0,034	0,036	0,017	0,001	0,001	0,007	2,9E-4	0,009	0,006	0,006	<7,1E-6	2,8E-4	0,001	0,001	0,001	
σ	0,176	0,116	0,054	0,038	0,004	0,005	0,000	0,005	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	1,0E-5	0,000	0,000	0,000	0,000	9,4E-6	0,000	0,000	0,000	
Mittel	44,064	43,892	8,472	6,663	0,394	0,390	0,123	0,053	0,052	0,018	0,002	0,002	0,016	4,1E-04	0,012	0,007	0,006	<1,1E-5	3,1E-4	0,004	0,004	0,001	
CNJ1	44,267	43,923	8,371	6,966	0,398	0,396	0,122	0,056	0,055	0,018	0,001	0,001	0,014	4,3E-4	0,016	0,006	0,006	<4,3E-7	2,6E-4	<0,003	0,002	0,001	
σ	0,240	0,232	0,088	0,065	0,003	0,005	0,001	0,004	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	2,6E-5	0,000	0,000	0,001	0,000	7,2E-6	0,000	0,000	0,000	
CNJ2	41,734	41,527	8,554	5,043	0,401	0,398	0,121	0,086	0,085	0,018	0,003	0,002	0,028	7,3E-4	0,030	0,007	0,007	<5,8E-6	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.	
σ	0,572	0,610	0,140	0,071	0,006	0,003	0,002	0,004	0,005	0,000	0,000	0,000	0,002	2,3E-5	0,001	0,000	0,000	<2,4E-6	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.	
Mittel	43,001	42,725	8,463	6,005	0,400	0,397	0,122	0,071	0,070	0,018	0,002	0,002	0,021	5,8E-4	0,023	0,007	0,007	<3,1E-6	2,6E-4	<0,003	0,002	0,001	
CNZ1	45,113	44,931	8,094	6,913	0,394	0,388	0,117	0,033	0,034	0,017	0,001	0,001	0,010	4,1E-4	0,017	0,006	0,006	bdl	3,8E-4	0,007	0,002	0,001	
σ	0,411	0,437	0,077	0,127	0,003	0,004	0,000	0,005	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	7,3E-6	0,000	0,000	0,000		1,3E-5	0,000	0,000	0,000	
CNZ2	43,943	43,937	9,148	7,813	0,402	0,398	0,133	0,070	0,066	0,018	0,002	0,002	0,023	5,0E-4	0,013	0,007	0,007	bdl	3,3E-4	0,004	0,001	0,001	
σ	0,097	0,133	0,081	0,051	0,005	0,007	0,001	0,006	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	2,1E-5	0,000	0,000	0,001		7,1E-6	0,000	0,000	0,000	
CNZ3	44,127	44,104	8,962	7,665	0,376	0,372	0,136	0,060	0,058	0,018	0,004	0,003	0,018	0,001	0,022	0,007	0,007	bdl	2,6E-4	0,007	0,004	0,001	
σ	0,256	0,274	0,053	0,046	0,005	0,008	0,001	0,005	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001		9,9E-6	0,000	0,000	0,000	
CNZ4	41,493	41,335	8,631	5,081	0,417	0,416	0,120	0,029	0,035	0,019	0,002	0,001	0,008	3,2E-4	0,008	0,006	0,005	<6,7E-6	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.	
σ	0,514	0,460	0,044	0,041	0,003	0,004	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	4,5E-6	0,000	0,000	0,000	<4,3E-7	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.	
Mittel	43,669	43,577	8,709	6,868	0,397	0,394	0,127	0,048	0,048	0,018	0,002	0,002	0,015	5,6E-4	0,015	0,007	0,006	<6,7E-6	3,2E-4	0,006	0,002	0,001	
VN1	43,946	43,528	9,269	5,468	0,434	0,432	0,129	0,037	0,039	0,020	2,2E-3	0,002	0,008	3,4E-4	0,009	0,007	0,007	<1,6E-5	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.	
σ	0,266	0,247	0,059	0,026	0,004	0,004	0,001	0,003	0,001	0,000	4,5E-5	0,000	0,000	1,0E-5	0,000	0,000	0,000	<7,3E-6	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.	
VN3	44,057	43,805	8,358	6,986	0,388	0,386	0,127	0,042	<0,042	0,018	0,001	0,001	0,011	3,2E-4	0,017	0,006	0,006	<1,2E-5	2,6E-4	0,007	0,003	0,001	
σ	0,284	0,214	0,044	0,024	0,004	0,005	0,001	0,003	<0,002	0,000	0,000	0,000	0,002	1,7E-5	0,000	0,000	0,000	<1,1E-5	6,9E-6	0,000	0,000	0,000	
Mittel	44,002	43,667	8,814	6,227	0,411	0,409	0,128	0,040	0,041	0,019	0,002	0,002	0,010	3,3E-4	0,013	0,007	0,007	<1,4E-5	2,6E-4	0,007	0,003	0,001	

A 34: Fortsetzung: LA-ICP-MS-Ergebnisse. Gemittelte Elementkonzentrationen in wt % je Probe (σ = Standardabweichung (n) in wt %; bdl: below detection limit; n. g. = nicht gemessen; kursiv: Korrektur von Ausreißern)

Probe	²⁵ MgO	²⁶ MgO	⁵⁶ FeO	⁵⁷ FeO	⁶⁰ NiO	⁶² NiO	⁵⁵ MnO	⁴³ CaO	⁴⁴ CaO	⁵⁹ CoO	⁴⁷ TiO ₂	⁴⁹ TiO ₂	²⁷ Al ₂ O ₃	⁵¹ V ₂ O ₅	⁵³ Cr ₂ O ₃	⁶⁶ ZnO	⁶⁷ ZnO	²⁰⁸ PbO	⁷ Li ₂ O	²³ Na ₂ O	³¹ P ₄ O ₆	⁴⁵ Sc ₂ O ₃
USoA1	43,773	43,723	8,619	7,342	0,384	0,379	0,120	0,089	0,084	0,018	0,003	0,003	0,029	0,001	0,024	0,007	0,007	bdl	<3,3E-4	0,007	<0,002	0,001
σ	0,150	0,243	0,019	0,043	0,002	0,002	0,001	0,006	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000		<5,4E-6	0,000	0,000	0,000
USoA2	44,997	44,848	8,475	7,254	0,401	0,396	0,124	0,081	0,078	0,018	0,001	4,6E-4	0,017	0,001	0,023	0,007	0,006	bdl	2,8E-4	0,002	0,001	0,001
σ	0,126	0,106	0,038	0,030	0,006	0,004	0,001	0,004	0,002	0,000	0,000	6,1E-5	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000		3,7E-6	0,000	0,000	0,000
USoA3	45,152	44,996	8,280	7,094	0,397	0,393	0,122	0,082	0,077	0,017	0,001	0,001	0,016	5,0E-4	0,024	0,007	0,006	bdl	3,0E-4	0,001	0,001	0,001
σ	0,171	0,138	0,026	0,045	0,005	0,006	0,001	0,005	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	1,2E-5	0,000	0,000	0,000		9,4E-6	0,000	0,000	0,000
USoA4	45,159	44,961	8,244	7,075	0,391	0,387	0,121	0,086	0,078	0,017	0,001	0,001	0,016	5,0E-4	0,024	0,006	0,006	<1,2E-5	2,9E-4	0,001	0,001	0,001
σ	0,141	0,166	0,041	0,030	0,002	0,004	0,001	0,005	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	9,5E-6	0,000	0,000	0,000	0,000	5,0E-6	0,000	0,000	0,000
USoA6	43,357	43,157	8,670	5,104	0,408	0,404	0,125	0,074	0,073	0,018	0,001	0,001	0,019	5,7E-4	0,028	0,007	0,007	bdl	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.
σ	0,232	0,240	0,034	0,027	0,004	0,003	0,001	0,003	0,002	0,000	4,8E-5	2,0E-5	0,001	5,4E-6	0,000	0,000	0,000					
Mittel	44,488	44,337	8,458	6,774	0,396	0,392	0,122	0,082	0,078	0,018	0,001	0,001	0,019	0,001	0,025	0,007	0,006	<1,2E-5	<3,0E-4	0,003	<0,001	0,001
US2	43,658	43,565	8,525	7,270	0,406	0,402	0,111	0,087	0,084	0,018	0,004	0,004	0,030	0,001	0,032	0,007	0,007	bdl	<4,1E-4	0,011	0,003	0,001
σ	0,139	0,196	0,030	0,058	0,006	0,003	0,001	0,006	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001		<7,6E-6	0,000	0,000	0,000
USSC1	46,909	46,446	5,378	4,422	0,332	0,329	0,160	0,011	0,014	0,019	3,5E-4	1,8E-4	4,7E-5	3,1E-5	0,001	0,002	0,002	bdl	0,001	bdl	0,001	0,002
σ	0,190	0,164	0,386	0,323	0,008	0,008	0,011	0,002	0,001	0,001	2,9E-5	1,4E-4	0,000	3,6E-6	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000
NO1	44,922	44,628	6,596	5,496	0,378	0,375	0,094	bdl	0,007	0,016	3,6E-4	1,6E-4	6,8E-5	1,6E-4	0,001	0,005	0,004	bdl	2,0E-4	bdl	<0,001	0,001
σ	0,212	0,219	0,042	0,024	0,004	0,003	0,001		0,001	0,000	5,0E-5	5,0E-5	2,0E-5	1,4E-5	0,000	0,000	0,000		6,2E-6		0,000	0,000
NO2	45,249	45,008	6,735	3,994	0,406	0,407	0,097	0,004	0,010	0,016	1,0E-3	1,9E-4	8,5E-5	1,3E-4	7,0E-4	0,004	0,004	bdl	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.
σ	0,287	0,225	0,066	0,020	0,002	0,004	0,001	0,001	0,001	0,000	3,3E-5	3,6E-6	3,9E-5	5,4E-6	3,0E-5	0,000	0,000					
NO4	45,967	45,852	6,583	5,547	0,375	0,371	0,092	<0,005	0,006	0,016	3,1E-4	1,3E-4	0,002	1,4E-4	0,001	0,005	0,004	<6,8E-6	2,0E-4	bdl	0,001	0,001
σ	0,179	0,106	0,040	0,034	0,003	0,005	0,001	<0,001	0,001	0,000	7,2E-5	4,1E-5	0,001	6,6E-6	0,000	0,000	0,000	<2,6E-6	8,4E-6		0,000	0,000
NO6	45,625	45,337	6,567	5,525	0,377	0,374	0,094	<0,005	0,007	0,016	2,6E-4	7,4E-5	7,5E-5	<1,9E-4	0,001	0,005	0,004	<1,7E-6	2,2E-4	bdl	0,001	0,001
σ	0,273	0,165	0,036	0,032	0,006	0,008	0,001	0,000	0,002	0,000	4,0E-5	3,2E-5	1,8E-5	<5,2E-6	0,000	0,000	0,000	0,000	6,5E-6		0,000	0,000
Mittel	45,441	45,206	6,620	5,141	0,384	0,382	0,094	0,005	0,008	0,016	4,8E-04	1,4E-4	5,6E-4	<1,6E-4	0,001	0,005	0,004	<4,3E-6	2,1E-04	bdl	<0,001	0,001
NOoA1	45,576	45,264	6,962	4,104	0,414	0,412	0,101	0,004	0,009	0,017	0,001	5,1E-4	2,1E-4	1,2E-4	1,4E-3	0,005	0,0049	<4,6E-6	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.
σ	0,333	0,374	0,063	0,032	0,003	0,003	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	2,9E-5	4,5E-5	4,2E-6	3,3E-5	0,000	0,0004					
DE2	44,513	44,015	7,857	6,411	0,399	0,398	0,117	0,111	0,108	0,017	0,003	0,003	0,042	0,001	0,040	0,007	0,006	bdl	2,9E-4	0,008	0,004	0,001
σ	0,226	0,211	0,035	0,036	0,005	0,006	0,001	0,006	0,002	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000		1,0E-5	0,000	0,000	0,000
DE4	43,467	42,919	7,727	6,285	0,396	0,394	0,115	0,104	0,103	0,017	0,003	0,003	0,040	0,001	0,039	0,007	0,006	bdl	2,8E-4	0,008	0,004	0,001
σ	0,245	0,193	0,020	0,040	0,012	0,014	0,001	0,007	0,004	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000		1,1E-5	0,000	0,000	0,000
DE5	44,664	44,606	8,294	4,888	0,428	0,423	0,121	0,109	0,107	0,018	0,004	0,003	0,042	9,3E-4	0,043	7,2E-3	0,007	bdl	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.
σ	0,168	0,063	0,039	0,026	0,003	0,002	0,001	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	7,4E-6	0,000	4,2E-5	0,000					
Mittel	44,215	43,847	7,959	5,861	0,408	0,405	0,118	0,108	0,106	0,017	0,003	0,003	0,041	0,001	0,041	0,007	0,006	bdl	2,9E-4	0,008	0,004	0,001

A 35: Fortsetzung: LA-ICP-MS-Ergebnisse. Gemittelte Elementkonzentrationen in wt % je Probe (σ = Standardabweichung (n) in wt %; bdl: below detection limit; n. g. = nicht gemessen; kursiv: Korrektur von Ausreißern)

Probe	²⁵ MgO	²⁶ MgO	⁵⁶ FeO	⁵⁷ FeO	⁶⁰ NiO	⁶² NiO	⁵⁵ MnO	⁴³ CaO	⁴⁴ CaO	⁵⁹ CoO	⁴⁷ TiO ₂	⁴⁹ TiO ₂	²⁷ Al ₂ O ₃	⁵¹ V ₂ O ₅	⁵³ Cr ₂ O ₃	⁶⁶ ZnO	⁶⁷ ZnO	²⁰⁸ PbO	⁷ Li ₂ O	²³ Na ₂ O	³¹ P ₂ O ₅	⁴⁵ Sc ₂ O ₃
EG1	44,442	44,052	9,199	7,652	0,317	0,316	0,121	0,009	0,011	0,016	0,001	4,7E-4	0,001	0,000	0,001	0,004	bdl	bdl	0,001	3,3E-4	0,014	0,001
σ	0,163	0,232	0,051	0,057	0,004	0,007	0,001	0,002	0,001	0,000	0,000	8,5E-5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	6,4E-5	0,006	0,000
EG2	42,148	41,765	8,740	7,244	0,316	0,314	0,116	0,009	0,011	0,016	0,001	5,0E-4	0,001	1,1E-4	0,001	0,004	<7,8E-6	<7,8E-6	0,001	4,4E-4	0,020	0,001
σ	0,126	0,105	0,047	0,023	0,008	0,008	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	1,3E-4	0,000	4,0E-5	0,001	0,000	2,5E-6	2,5E-6	0,000	7,9E-5	0,008	0,000
EG3	44,174	43,777	9,116	7,548	0,322	0,320	0,120	0,008	0,011	0,016	0,001	0,001	0,001	1,2E-4	0,001	0,004	bdl	bdl	0,001	0,001	0,024	0,001
σ	0,181	0,189	0,063	0,055	0,005	0,005	0,001	0,002	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	1,6E-5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000
EG6	43,601	43,210	9,173	7,579	0,343	0,341	0,122	0,009	0,012	0,016	0,001	3,2E-4	0,001	7,3E-5	0,001	0,004	bdl	bdl	0,001	3,3E-4	0,007	0,001
σ	0,160	0,102	0,104	0,086	0,007	0,007	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	3,9E-5	0,000	6,1E-6	0,000	0,000			0,000	6,1E-5	0,001	0,000
EG7	41,108	40,913	9,188	5,433	0,347	0,345	0,120	0,013	0,019	0,017	0,002	0,001	0,004	1,9E-4	0,002	0,005	2,6E-5	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.
σ	0,469	0,266	0,131	0,073	0,006	0,007	0,001	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,002	1,2E-5	0,000	0,000	9,7E-6					
Mittel	43,095	42,743	9,083	7,091	0,329	0,327	0,120	0,010	0,013	0,016	0,001	6,6E-4	0,002	9,9E-5	0,001	0,004	0,004	<1,7E-5	0,001	5,3E-4	0,016	0,001
ET1	46,240	46,113	8,429	7,223	0,416	0,415	0,123	0,066	0,063	0,018	0,001	0,001	0,019	4,7E-4	0,021	0,006	bdl	bdl	3,2E-4	0,008	0,002	0,001
σ	0,257	0,221	0,057	0,059	0,002	0,002	0,001	0,004	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	1,4E-5	0,000	0,000			6,0E-6	0,000	0,000	0,000
ET2	45,205	44,999	8,845	7,588	0,400	0,397	0,121	0,040	0,039	0,018	0,002	0,002	0,012	3,3E-4	0,013	0,007	bdl	bdl	3,7E-4	0,005	0,005	0,001
σ	0,130	0,038	0,038	0,039	0,003	0,002	0,000	0,002	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	1,1E-5	0,000	0,000			8,9E-6	0,000	0,000	0,000
ET3	45,714	45,541	8,498	7,270	0,331	0,328	0,123	0,057	0,055	0,018	0,001	0,001	0,012	3,8E-4	0,032	0,006	bdl	bdl	3,2E-4	0,010	0,002	0,001
σ	0,089	0,160	0,043	0,055	0,003	0,003	0,001	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	6,3E-6	0,000	0,000			7,5E-6	0,000	0,000	0,000
ET4	45,714	45,475	8,877	7,617	0,402	0,398	0,121	0,033	0,032	0,018	0,002	0,002	0,012	3,2E-4	0,012	0,007	bdl	bdl	3,7E-4	0,006	0,006	0,001
σ	0,165	0,082	0,046	0,045	0,003	0,002	0,001	0,006	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	1,7E-5	0,000	0,000			8,9E-6	0,001	0,000	0,000
ET5	43,219	42,877	8,805	5,208	0,305	0,303	0,140	0,034	0,040	0,019	0,003	0,002	0,007	2,2E-4	0,021	0,007	bdl	bdl	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.
σ	0,182	0,284	0,069	0,034	0,004	0,003	0,001	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	1,0E-5	0,001	0,000			n. g.	n. g.	n. g.	n. g.
Mittel	45,218	45,001	8,691	6,981	0,371	0,368	0,126	0,046	0,046	0,018	0,002	0,002	0,012	3,4E-4	0,020	0,007	0,006	bdl	3,5E-4	0,007	0,004	0,001
AFR2	42,125	41,923	10,342	6,127	0,426	0,422	0,146	0,067	0,068	0,020	0,005	0,004	0,017	9,1E-4	0,010	0,009	bdl	bdl	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.
σ	0,246	0,205	0,066	0,041	0,003	0,005	0,001	0,004	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	1,9E-5	0,000	0,000			n. g.	n. g.	n. g.	n. g.
AFR4	43,086	42,870	8,041	6,715	0,393	0,389	0,106	0,032	0,033	0,017	0,001	0,001	0,007	3,3E-4	0,011	0,006	bdl	bdl	4,0E-4	0,003	0,002	0,001
σ	0,155	0,154	0,030	0,044	0,003	0,003	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	1,3E-5	0,000	0,000			9,8E-6	0,000	0,000	0,000
AFR5	44,067	43,772	8,721	7,279	0,386	0,383	0,133	0,046	0,044	0,018	0,002	0,001	0,009	3,8E-4	0,021	0,007	<1,8E-5	<1,8E-5	4,6E-4	0,008	0,006	0,001
σ	0,095	0,202	0,053	0,026	0,002	0,002	0,002	0,019	0,012	0,000	0,000	0,000	0,000	4,3E-5	0,000	0,000	0,000	0,000	1,2E-4	0,000	0,000	0,000
Mittel	43,093	42,855	9,035	6,707	0,402	0,398	0,128	0,048	0,048	0,018	0,003	0,002	0,011	5,4E-4	0,014	0,007	0,007	<1,8E-5	4,3E-4	0,006	0,004	0,001

A 36: Fortsetzung: LA-ICP-MS-Ergebnisse. Gemittelte Elementkonzentrationen in wt % je Probe (σ = Standardabweichung (n) in wt %; bdl: below detection limit; n. g. = nicht gemessen; kursiv: Korrektur von Ausreißern)

Probe	²⁵ MgO	²⁶ MgO	⁵⁶ FeO	⁵⁷ FeO	⁶⁰ NiO	⁶² NiO	⁵⁵ MnO	⁴³ CaO	⁴⁴ CaO	⁵⁹ CoO	⁴⁷ TiO ₂	⁴⁹ TiO ₂	²⁷ Al ₂ O ₃	⁵¹ V ₂ O ₅	⁵³ Cr ₂ O ₃	⁶⁶ ZnO	⁶⁷ ZnO	²⁰⁸ PbO	⁷ Li ₂ O	²³ Na ₂ O	³¹ P ₄ O ₆	⁴⁵ Sc ₂ O ₃
MG1	45,567	45,445	8,681	7,439	0,398	0,396	0,126	0,064	0,061	0,018	0,002	0,002	0,018	0,001	0,020	0,006	0,006	<6,4E-5	3,0E-4	0,006	0,003	0,001
σ	0,244	0,244	0,056	0,044	0,003	0,001	0,001	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	2,0E-5	0,001	0,000	0,000
MG2	44,125	43,904	9,306	5,500	0,424	0,421	0,120	0,037	0,040	0,019	0,002	0,001	0,009	3,6E-4	0,015	0,009	0,008	bdl	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.
σ	0,315	0,238	0,060	0,036	0,003	0,003	0,001	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	8,4E-6	0,001	0,000	0,000	bdl				
MG3	45,654	45,587	8,234	7,061	0,405	0,404	0,116	0,036	0,037	0,017	0,001	0,001	0,008	3,4E-4	0,011	0,006	0,006	bdl	3,4E-4	0,003	0,002	0,001
σ	0,345	0,077	0,032	0,036	0,003	0,003	0,001	0,005	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	9,6E-6	0,000	0,000	0,000	bdl	7,9E-6	0,000	0,000	0,000
MG4	46,879	46,810	8,262	7,073	0,401	0,400	0,120	0,031	0,032	0,018	0,001	0,001	0,007	2,8E-4	0,009	0,006	0,006	bdl	3,1E-4	0,002	0,002	0,001
σ	0,136	0,163	0,050	0,027	0,003	0,004	0,000	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	7,4E-6	0,000	0,000	0,001		1,2E-5	0,000	0,000	0,000
MG5	45,005	44,911	8,579	7,379	0,398	0,397	0,125	0,050	0,049	0,018	0,001	0,001	0,012	4,2E-4	0,012	0,006	0,006	bdl	3,1E-4	0,003	0,002	0,001
σ	0,168	0,166	0,065	0,037	0,003	0,004	0,001	0,004	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	9,2E-6	0,000	0,000	0,001		9,5E-6	0,000	0,000	0,000
Mittel	45,416	45,303	8,595	6,753	0,407	0,406	0,120	0,039	0,040	0,018	0,001	0,001	0,009	3,5E-4	0,012	0,007	0,007	<6,4E-5	3,2E-4	0,003	0,002	0,001
Fo2	49,670	49,024	0,340	0,284	0,004	0,004	0,015	0,023	0,027	1,3E-4	0,004	0,004	0,002	3,3E-4	bdl	3,0E-4	<2,0E-4	1,7E-4	0,001	0,008	0,004	0,001
σ	0,274	0,213	0,031	0,026	0,001	0,001	0,000	0,023	0,023	1,3E-5	0,000	0,000	0,000	4,5E-5		6,4E-5	<5,7E-5	2,9E-4	0,000	0,007	0,001	0,000

A 37: Fortsetzung: LA-ICP-MS-Ergebnisse. Gemittelte Elementkonzentrationen in wt % je Probe (σ = Standardabweichung (n) in wt %; bdl: below detection limit; n. g. = nicht gemessen; kursiv = Korrektur von Ausreißern)

Probe	²⁵ MgO	²⁶ MgO	⁵⁶ FeO	⁵⁷ FeO	⁶⁰ NiO	⁶² NiO	⁵⁵ MnO	⁴³ CaO	⁴⁴ CaO	⁵⁹ CoO	⁴⁷ TiO ₂	⁴⁹ TiO ₂	²⁷ Al ₂ O ₃	⁵¹ V ₂ O ₅	⁵³ Cr ₂ O ₃	⁶⁶ ZnO	⁶⁷ ZnO	²⁰⁸ PbO	⁷ Li ₂ O	²³ Na ₂ O	³¹ P ₂ O ₆	⁴⁵ Sc ₂ O ₃
PK	45,878	45,465	5,712	4,487	0,288	0,287	0,160	0,011	0,014	0,019	4,5E-4	1,5E-4	3,1E-4	<1,9E-5	0,001	0,002	0,002	<7,8E-6	0,001	bdl	0,001	0,002
σ	0,474	0,387	0,690	0,958	0,028	0,027	0,007	0,003	0,005	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	bdl	0,000	0,001
AF	44,034	43,800	8,268	6,506	0,353	0,350	0,143	<0,071	0,010	0,018	<5,3E-4	<2,3E-4	<0,001	<1,3E-4	0,011	0,003	0,003	<1,6E-5	0,003	<0,001	<0,001	0,004
σ	0,486	0,475	0,827	0,601	0,038	0,038	0,015	0,064	0,005	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,005	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001
MMR1-2	45,314	45,079	8,013	5,815	0,415	0,415	0,121	0,030	0,032	0,018	0,001	0,001	0,003	1,9E-4	0,005	0,006	0,006	<1,8E-5	2,7E-4	bdl	0,001	0,001
σ	0,265	0,430	0,091	1,139	0,020	0,021	0,001	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	bdl	0,000	0,000
MMR3-5	47,938	47,682	4,722	3,507	0,399	0,398	0,120	0,017	0,019	0,017	4,9E-4	1,1E-4	0,003	9,4E-5	0,001	0,006	0,006	bdl	8,7E-5	bdl	0,001	0,001
σ	0,377	0,613	0,061	0,470	0,014	0,013	0,002	0,002	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	bdl	0,000	bdl	0,000	0,000
CNB	44,064	43,892	8,472	6,663	0,394	0,390	0,123	0,053	0,052	0,018	0,002	0,002	0,016	4,1E-04	0,012	0,007	0,006	<1,1E-5	3,1E-4	0,004	0,004	0,001
σ	1,045	1,127	0,522	0,632	0,004	0,005	0,007	0,012	0,010	0,001	0,001	0,001	0,007	0,000	0,003	0,001	0,000	<1,1E-5	0,000	0,002	0,003	0,000
CNJ	43,001	42,725	8,463	6,005	0,400	0,397	0,122	0,071	0,070	0,018	0,002	0,002	0,021	5,8E-4	0,023	0,007	0,007	<3,1E-6	2,6E-4	<0,003	0,002	0,001
σ	1,267	1,198	0,091	0,962	0,002	0,001	0,001	0,015	0,015	0,000	0,001	0,001	0,007	0,000	0,007	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CNZ	43,669	43,577	8,709	6,868	0,397	0,394	0,127	0,048	0,048	0,018	0,002	0,002	0,015	5,6E-4	0,015	0,007	0,006	<6,7E-6	3,2E-4	0,006	0,002	0,001
σ	1,333	1,348	0,400	1,087	0,015	0,016	0,008	0,017	0,014	0,001	0,001	0,001	0,006	0,000	0,005	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000
VN	44,002	43,667	8,814	6,227	0,411	0,409	0,128	0,040	0,041	0,019	0,002	0,002	0,010	3,3E-4	0,013	0,007	0,007	<1,4E-5	2,6E-4	0,007	0,003	0,001
σ	0,056	0,139	0,456	0,759	0,023	0,023	0,001	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,000	0,004	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
USoA	44,488	44,337	8,458	6,774	0,396	0,392	0,122	0,082	0,078	0,018	0,001	0,001	0,019	0,001	0,025	0,007	0,006	<1,2E-5	<3,0E-4	0,003	<0,001	0,001
σ	0,767	0,756	0,172	0,841	0,008	0,008	0,002	0,005	0,004	0,000	0,001	0,001	0,005	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000
US2	43,658	43,565	8,525	7,270	0,406	0,402	0,111	0,087	0,084	0,018	0,004	0,004	0,030	0,001	0,032	0,007	0,007	bdl	<4,1E-4	0,011	0,003	0,001
σ	46,909	46,446	5,378	4,422	0,332	0,329	0,160	0,011	0,014	0,019	3,5E-4	1,8E-4	4,7E-5	3,1E-5	0,001	0,002	0,002	bdl	0,001	bdl	0,001	0,002
USSC1	45,441	45,206	6,620	5,141	0,384	0,382	0,094	0,005	0,008	0,016	4,8E-4	1,4E-4	5,6E-4	<1,6E-4	0,001	0,005	0,004	<4,3E-6	2,1E-4	bdl	<0,001	0,001
σ	0,393	0,449	0,067	0,662	0,013	0,015	0,002	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	<4,3E-6	0,000	bdl	0,000	0,000
NOoA1	45,576	45,264	9,962	4,104	0,414	0,412	0,101	0,004	0,009	0,017	0,001	5,1E-4	2,1E-4	1,2E-4	1,4E-3	0,005	0,004	<4,6E-6	n. g.	n. g.	n. g.	n. g.
DE	44,215	43,847	7,959	5,861	0,408	0,405	0,118	0,108	0,106	0,017	0,003	0,003	0,041	0,001	0,041	0,007	0,006	bdl	2,9E-4	0,008	0,004	0,001
σ	0,532	0,699	0,243	0,690	0,014	0,013	0,002	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	bdl	0,000	0,000	0,000	0,000
EG	43,095	42,743	9,083	7,091	0,329	0,327	0,120	0,010	0,013	0,016	0,001	6,6E-4	0,002	9,9E-5	0,001	0,004	0,004	<1,7E-5	0,001	5,3E-4	0,016	0,001
σ	1,271	1,209	0,174	0,841	0,013	0,013	0,002	0,002	0,003	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000
ET	45,218	45,001	8,691	6,981	0,371	0,368	0,126	0,046	0,046	0,018	0,002	0,002	0,012	3,4E-4	0,020	0,007	0,006	bdl	3,5E-4	0,007	0,004	0,001
σ	1,052	1,119	0,188	0,901	0,044	0,044	0,007	0,013	0,011	0,000	0,001	0,000	0,004	0,000	0,007	0,000	0,000	bdl	0,000	0,002	0,002	0,000
AFR	43,093	42,855	9,035	6,707	0,402	0,398	0,128	0,048	0,048	0,018	0,003	0,002	0,011	5,4E-4	0,014	0,007	0,007	<1,8E-5	4,3E-4	0,006	0,004	0,001
σ	0,793	0,755	0,965	0,470	0,017	0,017	0,017	0,014	0,015	0,001	0,002	0,001	0,004	0,000	0,005	0,001	0,001	0,000	0,000	0,003	0,002	0,000
MG	45,416	45,303	8,595	6,753	0,407	0,406	0,120	0,039	0,040	0,018	0,001	0,001	0,009	3,5E-4	0,012	0,007	0,007	<6,4E-5	3,2E-4	0,003	0,002	0,001
σ	0,900	0,946	0,388	0,712	0,010	0,009	0,004	0,012	0,010	0,001	0,000	0,000	0,004	0,000	0,004	0,001	0,001	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000
Fo2	49,670	49,024	0,340	0,284	0,004	0,004	0,015	0,023	0,027	1,3E-4	0,004	0,004	0,002	3,3E-4	bdl	3,0E-4	<2,0E-4	1,7E-4	0,001	0,008	0,004	0,001

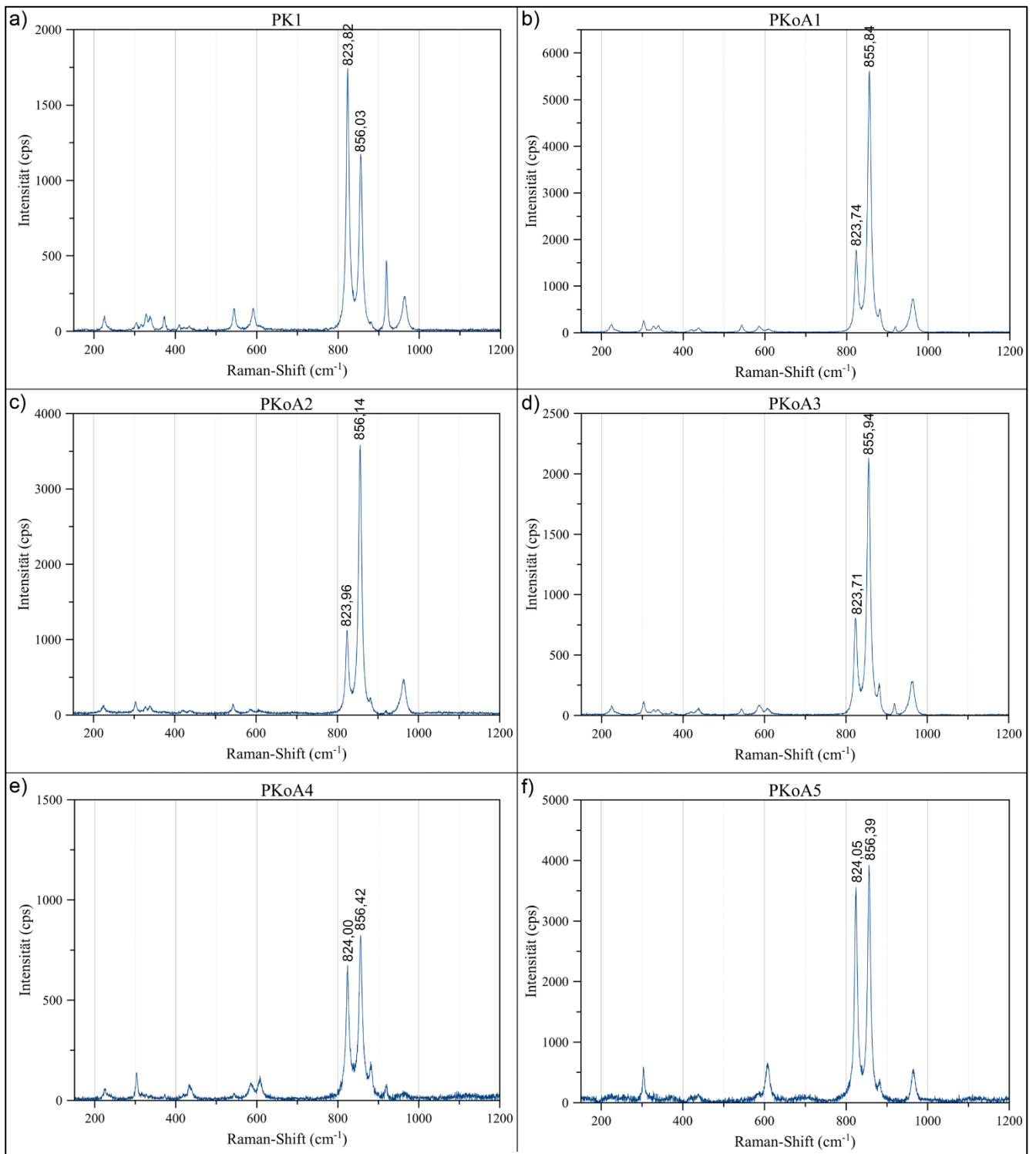
A 38: Gemittelte Ergebnisse der LA-ICP-MS-Analyse. (Oxidverbindungen in wt %). σ = Standardabweichung (n) in wt %; bdl = below detection limit; n. g. = nicht gemessen; E = 10^x (wissenschaftliche Notation). Länderkürzel gemäß Ländercode ISO 3166-1: PKoA = Pakistan; AF = Afghanistan; MMR = Myanmar; CNB = China/Baishan; CNJ = China/Jiaohe; CNZ = China/Zhangjiakou; VN = Südvietnam/Zentrales Hochland; US = USA/Arizona; USoA = USA/Arizona/San Carlos; USSC = USA/Arizona/San Carlos; NO = Norwegen/Lom; NOoA = Norwegen/Sunnmøre; DE = Deutschland/Eifel; EG = Ägypten/St. John; ET = Äthiopien; AFR = Südafrika; MG = Madagaskar; Fo2 = Forsterit (Nordvietnam/Yên Bái).

Probe	SiO ₂	MgO	FeO	NiO	MnO	CaO	CoO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	ZnO	PbO	Li ₂ O	Na ₂ O	P ₄ O ₆	Sc ₂ O ₃
Pakistan ¹	41,29	49,95	8,79	0,35	0,13	0,034*	0,017*	0,002*	-	0,003*	0,009*	-	-	-	-	-	-
Pakistan ²	-	-	-	-	-	-	0,017 – 0,019*	0,0001 – 0,0015*	-	0,0 – 0,0003*	0,0007 – 0,0069*	0,002 – 0,0173*	4,31E-7 – 1,83E-5*	0,0004 – 0,0012*	-	-	-
Pakistan ⁷	38,75 – 41,57	48,52 – 53,49	2,74 – 9,69	0,17 – 0,38	0,06 – 0,15	0,0 – 0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Myanmar ¹⁸	40,25 – 40,81	48,90 – 50,71	8,25 – 10,16	0,31 – 0,39	0,07 – 0,15	0,0 – 0,09	-	0,0	-	-	0,0	-	-	-	-	-	-
China, Baishan ³	39,05 – 41,03 ^{KM}	49,42 – 49,65 ^{AAS}	10,27 – 10,52 ^{AAS}	-	0,15 – 0,33 ^{AAS}	0,10 – 0,11 ^{AAS}	-	-	0,13 – 0,24 ^{KM}	-	0,10 – 0,16 ^{AAS}	-	-	-	0,04 – 0,11 ^{AAS}	-	-
China, Jiaohé ⁴	41,10 – 41,99	48,03 – 49,87	7,42 – 8,76	0,343 – 0,412*	0,121 – 0,141*	0,013 – 0,115*	0,016 – 0,018*	0,0001 – 0,0047*	0,0067 – 0,0244*	0,0002 – 0,0006*	0,0055 – 0,0291*	0,0047 – 0,007*	-	0,0002 – 0,0005*	0,001 – 0,0105*	-	0,0004 – 0,0009*
China, Jiaohé ¹⁵	39,69 – 41,16	49,43 – 50,87	8,25 – 9,62	0,34 – 0,48	0,06 – 0,16	0,00 – 0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
China, Hebei ⁵	40,89	49,38	8,54	0,38	0,12	0,025	-	-	-	-	-	-	-	0,0002*	-	0,0147	-
Südvietnam, Zentrales Hochland ¹⁶	40,27 – 42,64	47,22 – 52,25	8,24 – 9,90	0,24 – 0,54	0,03 – 0,24	0,03 – 0,10	0,018 – 0,019*	0,001 – 0,006*	0,009 – 0,015*	0,0003 – 0,0005*	0,011 – 0,018*	0,006 – 0,008*	-	0,0003 – 0,0004*	-	-	-
USA, San Carlos ⁶	40,50 – 40,62	49,56 – 49,69	8,69 – 10,32	0,35	0,1 – 0,12	0,08	-	0,0	0-0,04	-	0-0,01	-	-	-	0,02- 0,04	-	-
USA, San Carlos ⁷	40,34	49,52	9,22	0,38	0,12	0,08	-	0,01	0,01	-	0,0	-	-	-	-	-	-
USA, San Carlos ⁸	40,34	49,48	9,67	0,362- 0,376*	0,136 – 0,144*	0,077 – 0,093*	0,018 – 0,024*	0,0016 – 0,0042*	0,0196 – 0,0370*	0,0004 – 0,0007*	0,0151 – 0,0213*	0,0067 – 0,0072*	0,0	0,0002 – 0,0004*	0,0074 – 0,0111*	0,0057 – 0,0075*	0,0004 – 0,0005*
USA, San Carlos ¹⁸	40,55 – 40,77	48,22 – 48,89	9,68 – 11,18	0,36 – 0,39	0,12 – 0,17	0,06 – 0,11	-	0,0	-	-	0,0	-	-	-	-	-	-
Norwegen, Almklovdalen ⁹	40,4	47,0	11,6	0,5	0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Norwegen, Lom ¹⁰	39,4	39,9	20,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Eifel, Dreiser Weiher ⁶	41,58	50,29	7,93	0,39	0,13	0,13	-	0,0	0,04	-	0,02	-	-	-	0,0	-	-
Eifel, Dreiser Weiher ¹¹	29,84 – 41,06	48,91 – 51,23	8,11 – 10,08	0,386 – 0,432*	0,105 – 0,140*	0,051 – 0,127*	0,018 – 0,021*	0,0006 – 0,0085*	0,0121 – 0,0672*	0,0003 – 0,0011*	0,0124 – 0,0529*	-	-	0,0003 – 0,0007*	-	0,0163 – 0,0174*	-
Eifel, Leyendecker Grube ¹¹	40,27	50,37	8,59	0,397*	0,128*	0,131*	0,019	0,0030*	0,0519*	0,001*	0,0385*	-	-	0,0003*	-	0,0149*	-
Eifel, Leyendecker Grube ⁶	41,37	50,66	8,79	0,34	0,17	0,13	-	0,0	0,05	-	0,02	-	-	-	0,0	-	-

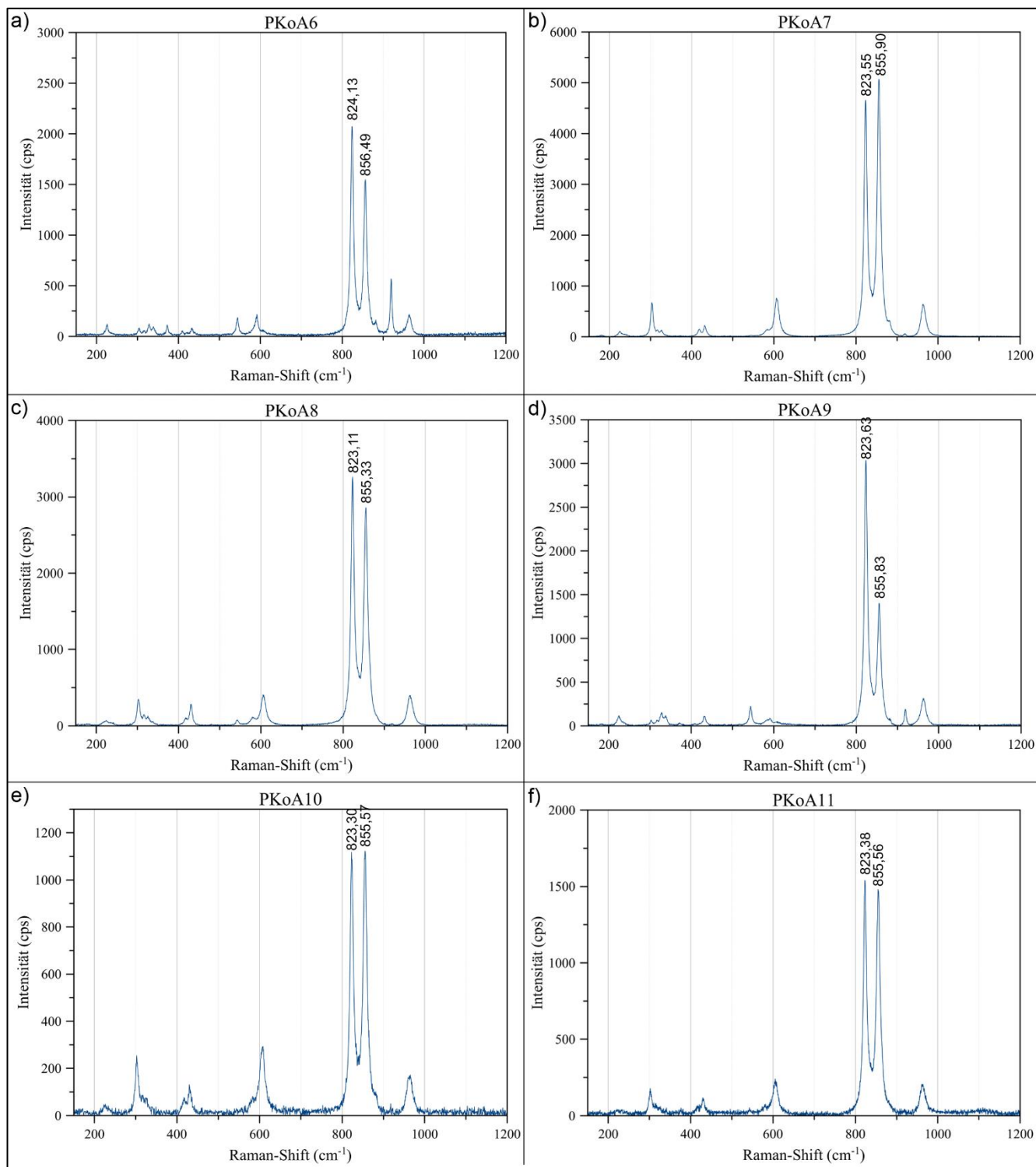
A 39: Literaturvergleich Haupt- und Spurenelementgehalt in Olivin (Oxidverbindungen in wt %). ¹GOSE et al. (2010); ²BOUILHOL et al. (2012) (5 Proben); ³CHEN et al. (2003) (2 Proben) (KM = Kolorimetrie; AAS = Atomspektroskopie); ⁴ZHANG et al. (2019a) (10 Proben); ⁵KENT & ROSSMAN (2002); ⁶KUROSAWA et al. (1997) (2 Proben); ⁷AUBAUD et al. (2007); ⁸DE HOOG et al. (2010) (San Carlos: Hauptelemente bestimmt an 1 Probe, Spurenelemente bestimmt an 4 Proben; Kimberley: 3 Proben; Kaalvallei: 3 Proben); ⁹MEDARIS (1984); ¹⁰GRIFFIN (1971); ¹¹SCHMÄDICKE et al. (2013) (8 Proben); ¹²MOSENFELDER et al. (2006b); ¹³ORLANDO et al. (2006) (2 Proben) (XRF = Röntgenstrahlfluoreszenz; AAS = Atomspektroskopie; Ti = Titration); ¹⁴BELL et al. (2003); ¹⁵SRIPOONIAN et al. (2019) (26 Proben); ¹⁶THUYET et al. (2016) (9 Proben); ¹⁷Jan & Khan (1996) (7 Proben); ¹⁸STOCKTON & MANSON (1983) (Myanmar: 4 Proben; San Carlos: 3 Proben; St. John: 2 Proben) (* = in Form von Oxidverbindungen umgerechnet; - = nicht gemessen)

Probe	SiO ₂	MgO	FeO	NiO	MnO	CaO	CoO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	ZnO	PbO	Li ₂ O	Na ₂ O	P ₄ O ₆	Sc ₂ O ₃
Ägypten, St. John ¹²	40,63	50,01	9,38	0,315	0,125	0,009	-	0,004	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ägypten, St. John ¹⁸	41,03 – 41,07	50,44 – 50,95	7,95 – 8,14	0,38 – 0,41	0,11 – 0,13	0,03 – 0,04	-	0,0	-	-	0,0	-	-	-	-	-	-
Äthiopien ¹³	41,5 – 41,7 ^{XRF}	46,9 – 48,2 ^{AAS}	9,66 – 10,9 ^{Ti}	0,35 – 0,37 ^{XRF}	0,11 – 0,19 ^{XRF}	0,08 – 0,14 ^{XRF}	-	0,0 ^{XRF}	0,00 – 0,05 ^{XRF}	-	0,02 – 0,06 ^{XRF}	-	-	-	0,0 ^{XRF}	-	-
Südafrika, Kimberley ⁵	41,53	50,60	7,27	0,42	0,13	0,046	-	-	-	-	-	-	-	0,0005	-	0,0217	-
Südafrika, Kimberley ¹⁴	40,82	50,51	8,76	0,37	0,11	0,03	-	0,03	0,01	-	0,02	-	-	-	0,02	0,0155	-
Südafrika, Kimberley ⁸	40,38 – 40,69	50,75 – 52,02	6,7 – 8,31	0,350 – 0,421*	0,07 – 0,103*	0,004 – 0,024*	0,015 – 0,017*	0,0007 – 0,0178*	0,0001 – 0,0087*	0,0003 – 0,0727*	0,0060 – 0,0265*	0,0056 – 0,0068*	-	0,0002 – 0,0003*	0,0035 – 0,0164*	0,0046 – 0,0107*	0,0001 – 0,0002*
Südafrika, Kaalvallei ⁸	40,40 – 40,97	50,41 – 51,72	6,76 – 8,55	0,260 – 0,395*	0,063 – 0,066*	0,008 – 0,026*	0,011 – 0,016*	0,0001 – 0,022*	0,0017 – 0,0178*	0,0002 – 0,0009*	0,0069 – 0,0268*	0,0035 – 0,0055*	-	0,0003 – 0,0005*	0,0038 – 0,041*	0,0009 – 0,0069*	0,0001 – 0,0002*
Südafrika, Kaalvallei ¹⁴	40,32	47,47	12,27	0,40	0,11	0,08	-	0,03	0,05	-	0,02	-	-	-	0,03	0,0	-
Südafrika, Monastery ⁵	41,25	50,34	7,83	0,38	0,11	0,004	-	-	-	-	-	-	-	0,0002*	-	0,0124	-
Südafrika, Monastery ¹²	40,54	50,85	7,72	0,354	0,101	-	-	0,004	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Südafrika, Bultfontein ⁶	41,14	51,76	6,63	0,36	0,09	0,02	-	0,01	0,01	-	0,0	-	-	-	0,01	0,0032*	0,0063*
Südafrika, Premier ⁸	40,24	49,62	9,4	0,348*	0,104*	0,066*	0,017*	0,0135*	0,0397*	0,0014*	0,0364*	0,0078*	-	0,0004*	0,0682*	0,0062*	0,0002*

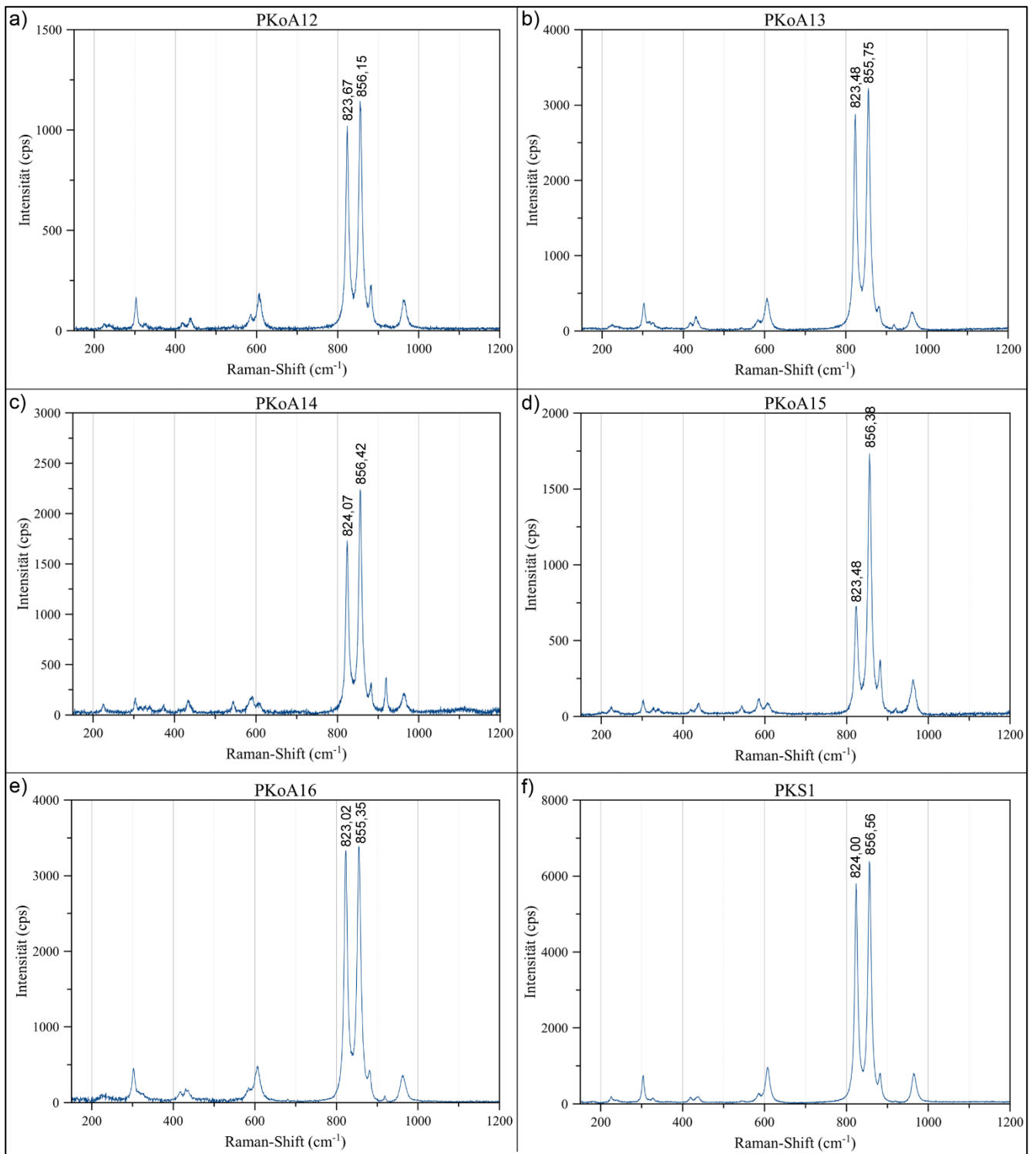
A 40: Fortsetzung: Literaturvergleich Haupt- und Spurenelementgehalt in Olivin (Oxidverbindungen in wt %). ¹GOSE et al. (2010); ²BOUILHOL et al. (2012) (5 Proben); ³CHEN et al. (2003) (2 Proben) (KM = Kolorimetrie; AAS = Atomspektroskopie); ⁴ZHANG et al. (2019a) (10 Proben); ⁵KENT & ROSSMAN (2002); ⁶KUROSAWA et al. (1997) (2 Proben); ⁷AUBAUD et al. (2007); ⁸DE HOOG et al. (2010) (San Carlos: Spurenelemente bestimmt an 1 Probe, Spurenelemente bestimmt an 4 Proben; Kimberley: 3 Proben; Kaalvallei: 3 Proben); ⁹MEDARIS (1984); ¹⁰GRIFFIN (1971); ¹¹SCHMÄDICKE et al. (2013) (8 Proben); ¹²MOSENFELDER et al. (2006b); ¹³ORLANDO et al. (2006) (2 Proben) (XRF = Röntgenstrahlfluoreszenz; AAS = Atomspektroskopie; Ti = Titration); ¹⁴BELL et al. (2003); ¹⁵SRIPOONJAN et al. (2019) (26 Proben); ¹⁶THUYET et al. (2016) (9 Proben); ¹⁷Jan & Khan (1996) (7 Proben); ¹⁸STOCKTON & MANSON (1983) (Myanmar: 4 Proben; San Carlos: 3 Proben; St. John: 2 Proben) (* = in Form von Oxidverbindungen umgerechnet; - = nicht gemessen)



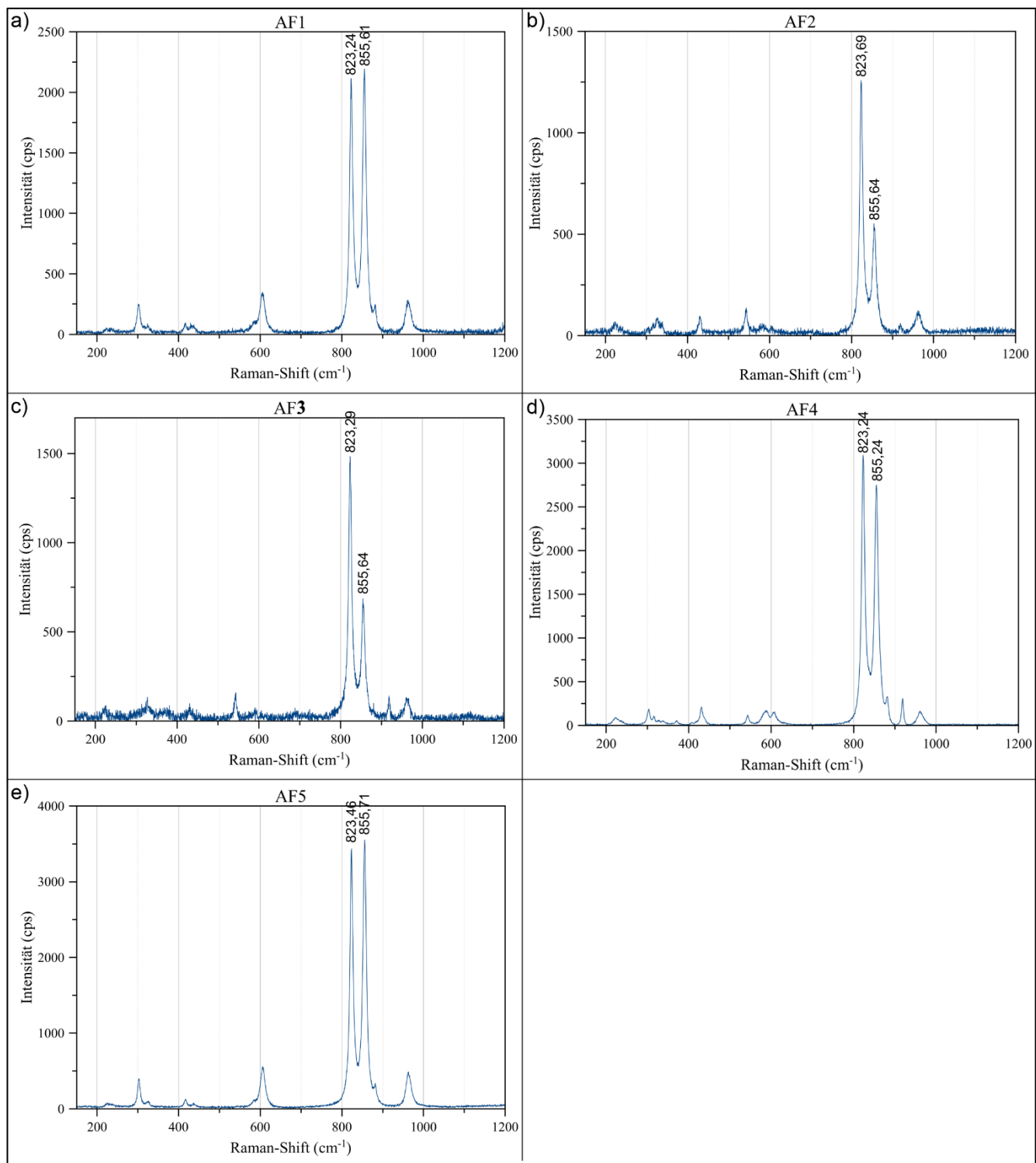
A 41: Raman-Spektren der Proben aus Pakistan PK1, PKoA1, PKoA2, PKoA3, PKoA4 und PKoA5 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)



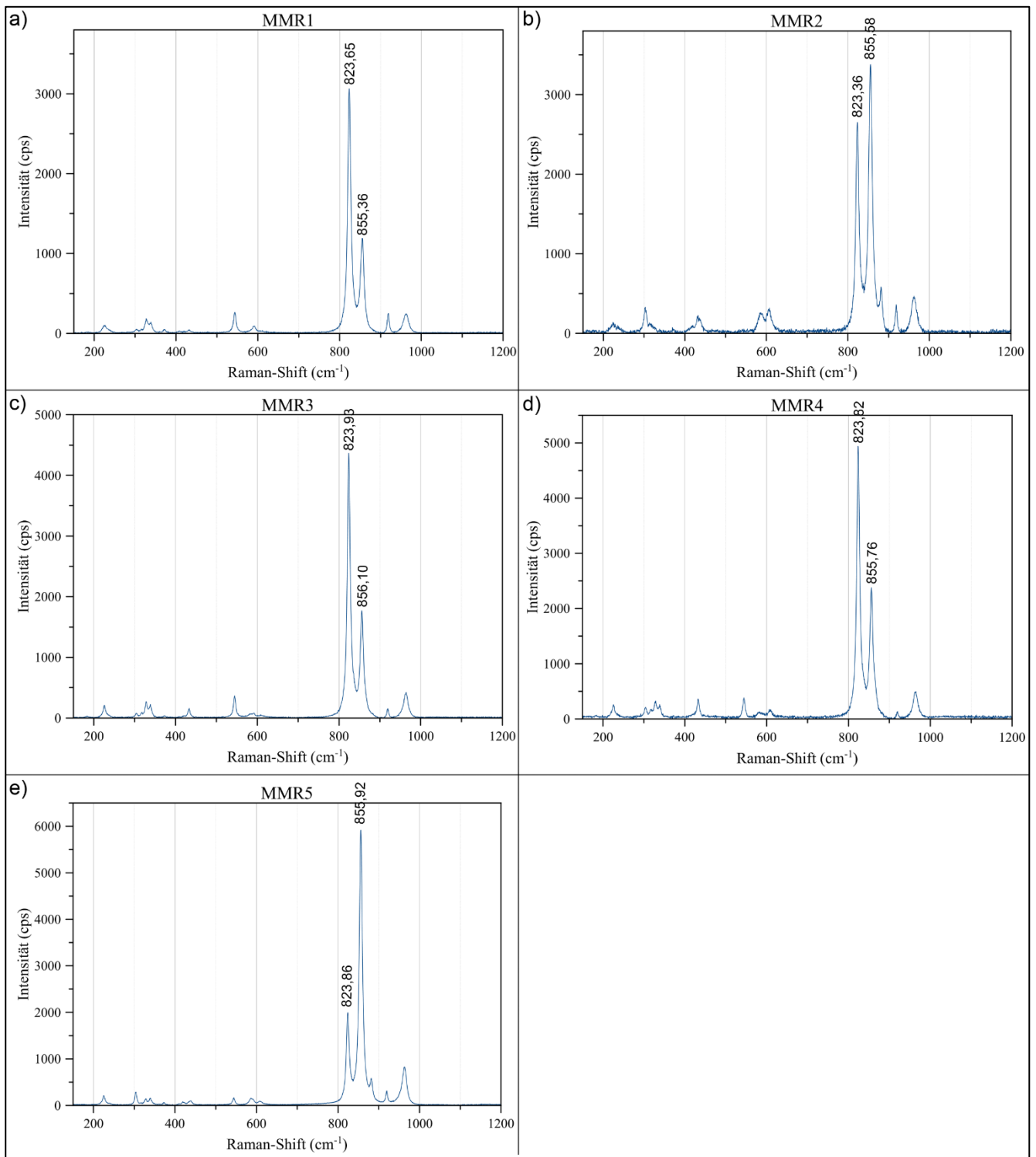
A 42: Raman-Spektren der Proben aus Pakistan PKoA6, PKoA7, PKoA8, PKoA9, PKoA10 und PKoA11 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)



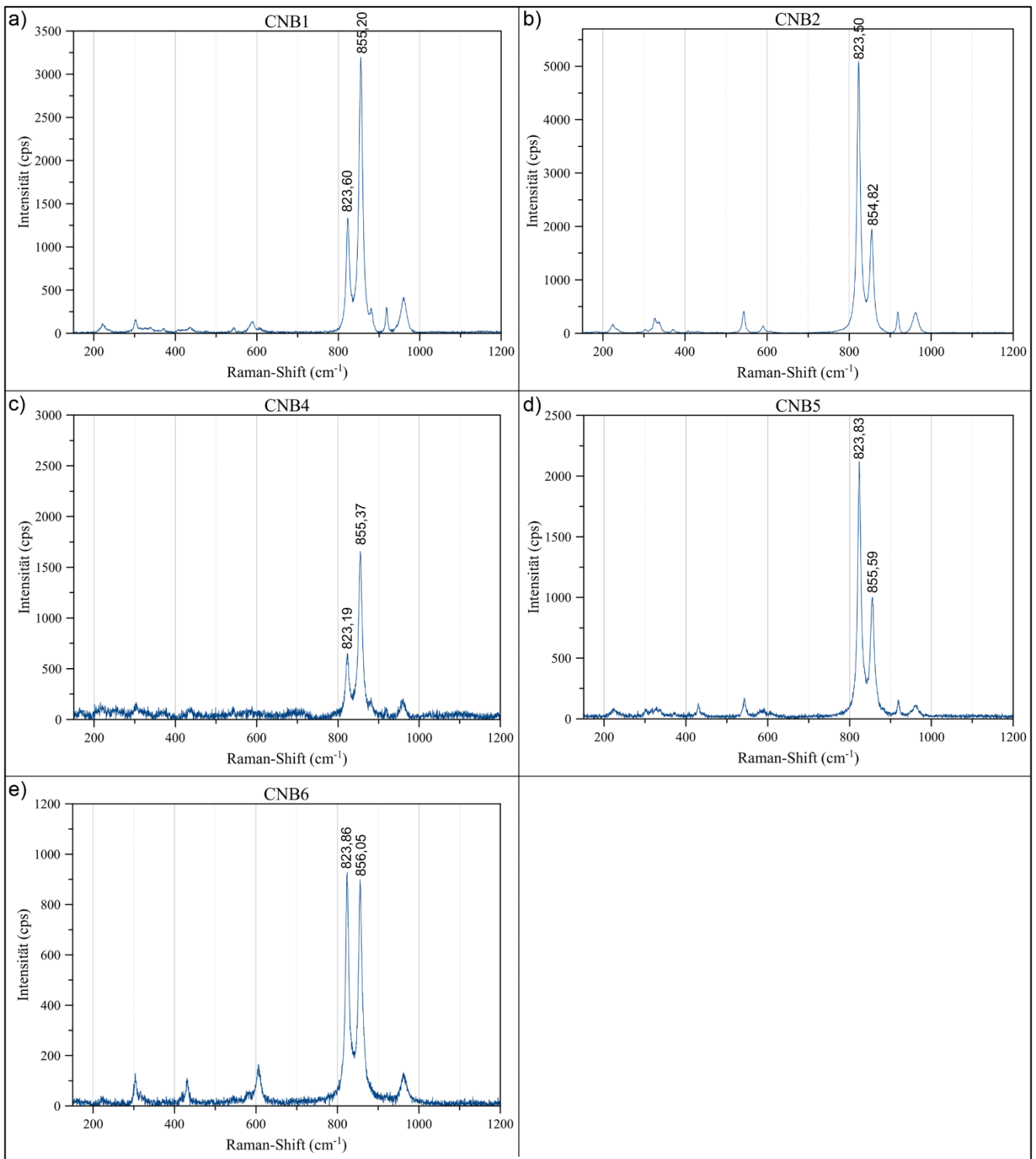
A 43: Raman-Spektren der Proben aus Pakistan PKoA12, PKoA13, PKoA14, PKoA15, PKoA16 und PKS1 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)



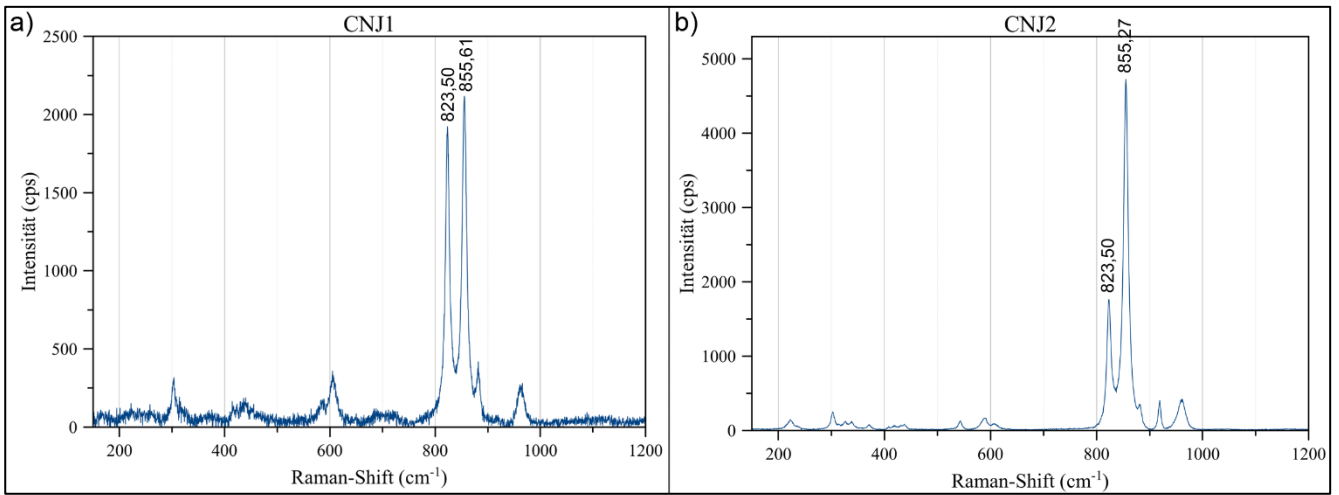
A 44: Raman-Spektren der Probe aus Afghanistan AF1, AF2, AF3, AF4 und AF5 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)



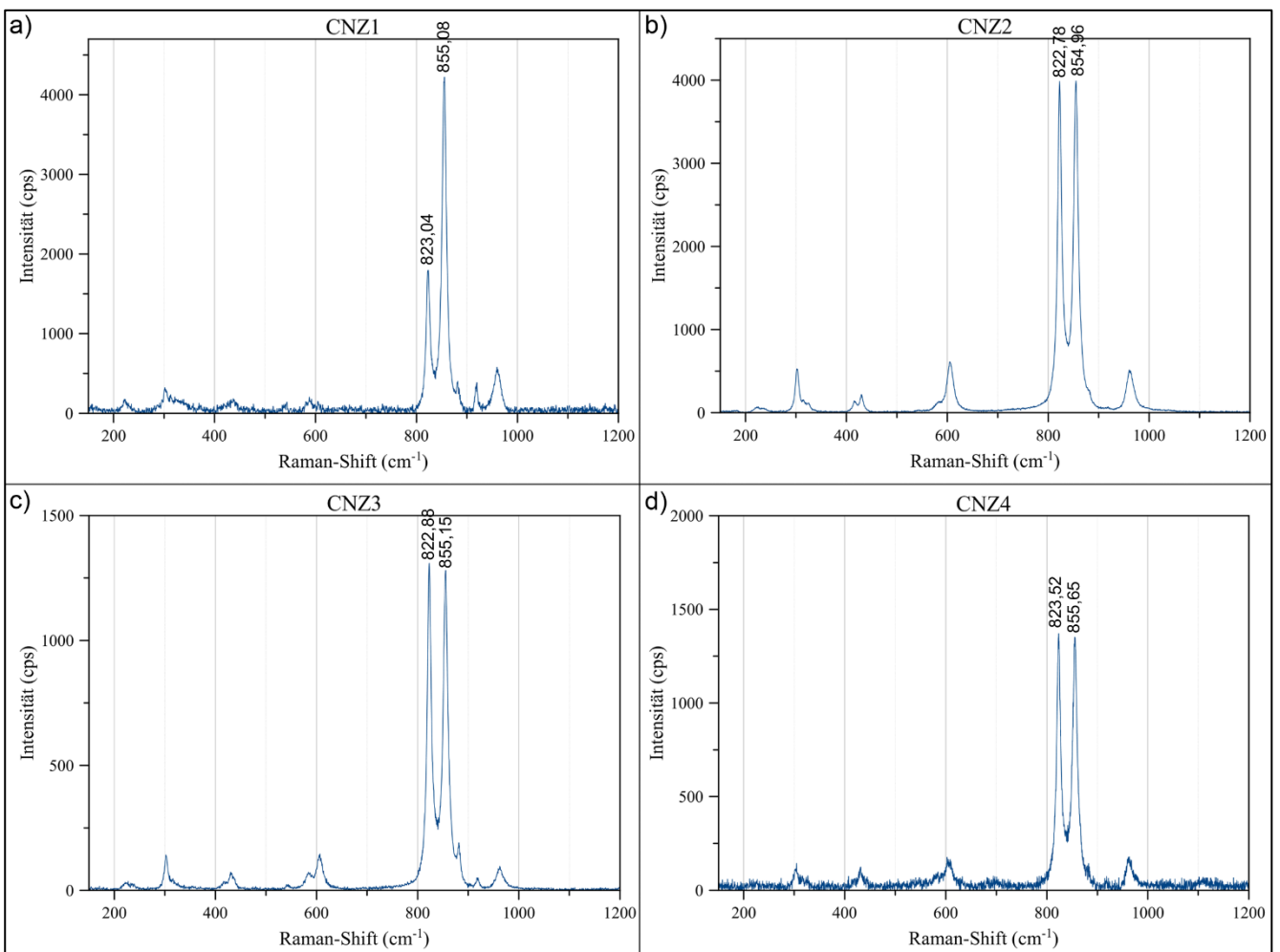
A 45: Raman-Spektren der Proben aus Myanmar MMR1, MMR2, MMR3, MMR4 und MMR5 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)



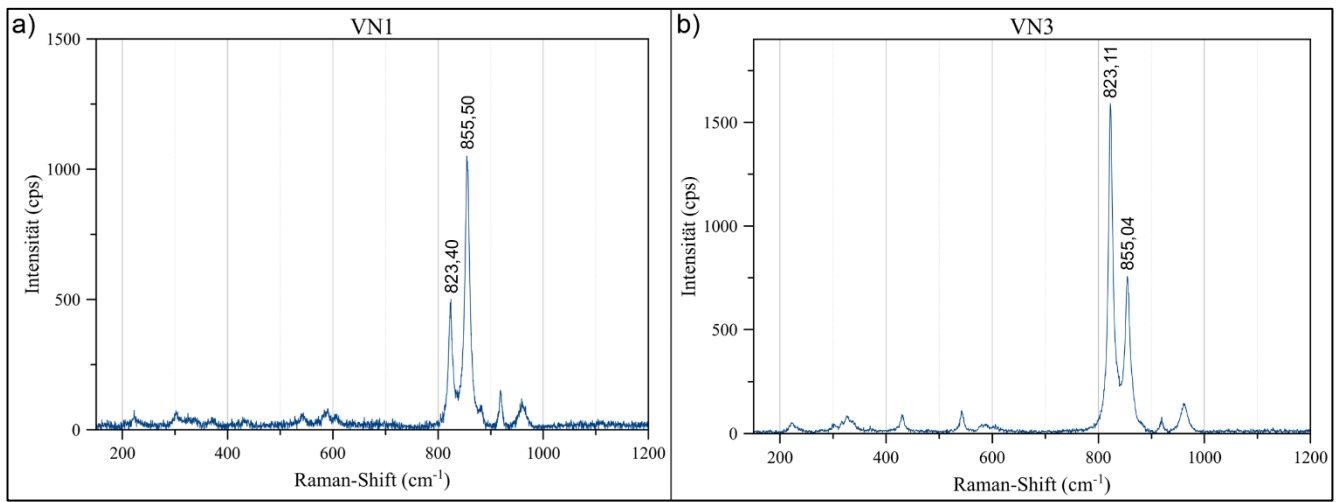
A 46: Raman-Spektren der Proben aus China (Baishan) CNB1, CNB2, CNB4, CNB5 und CNB6 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)



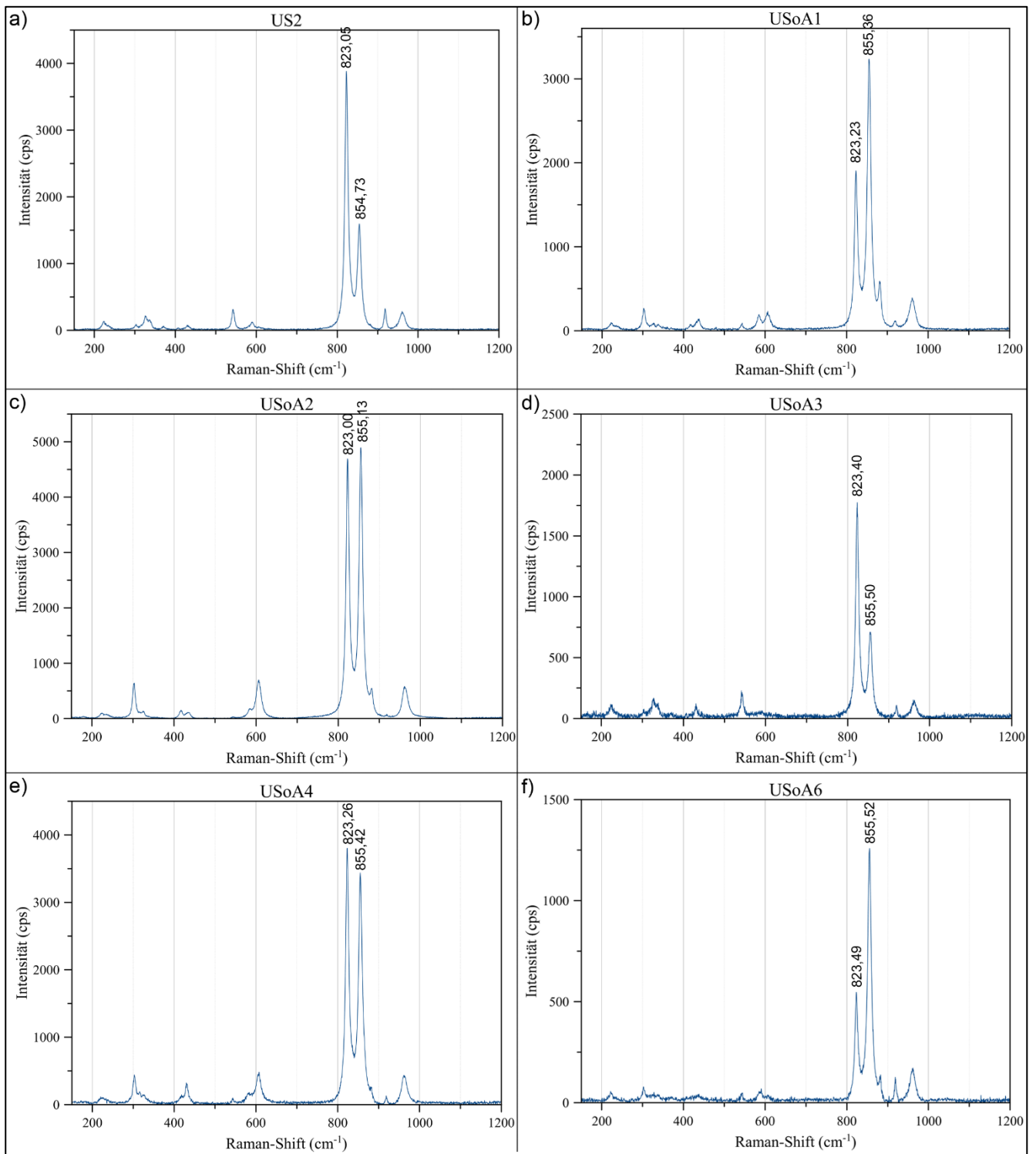
A 47: Raman-Spektren der Proben aus China (Jiaohe) CNJ1 und CNJ2 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)



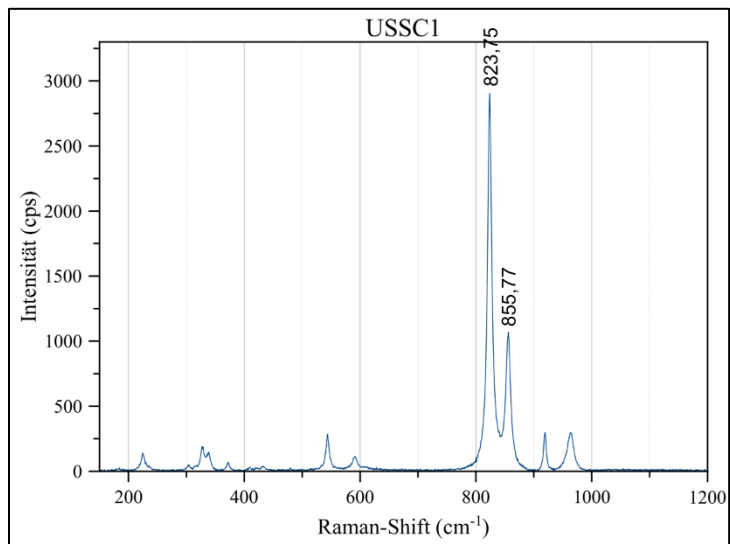
A 48: Raman-Spektren der Proben aus China (Zhangjiakou) CNZ1, CNZ2, CNZ3 und CNZ4 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)



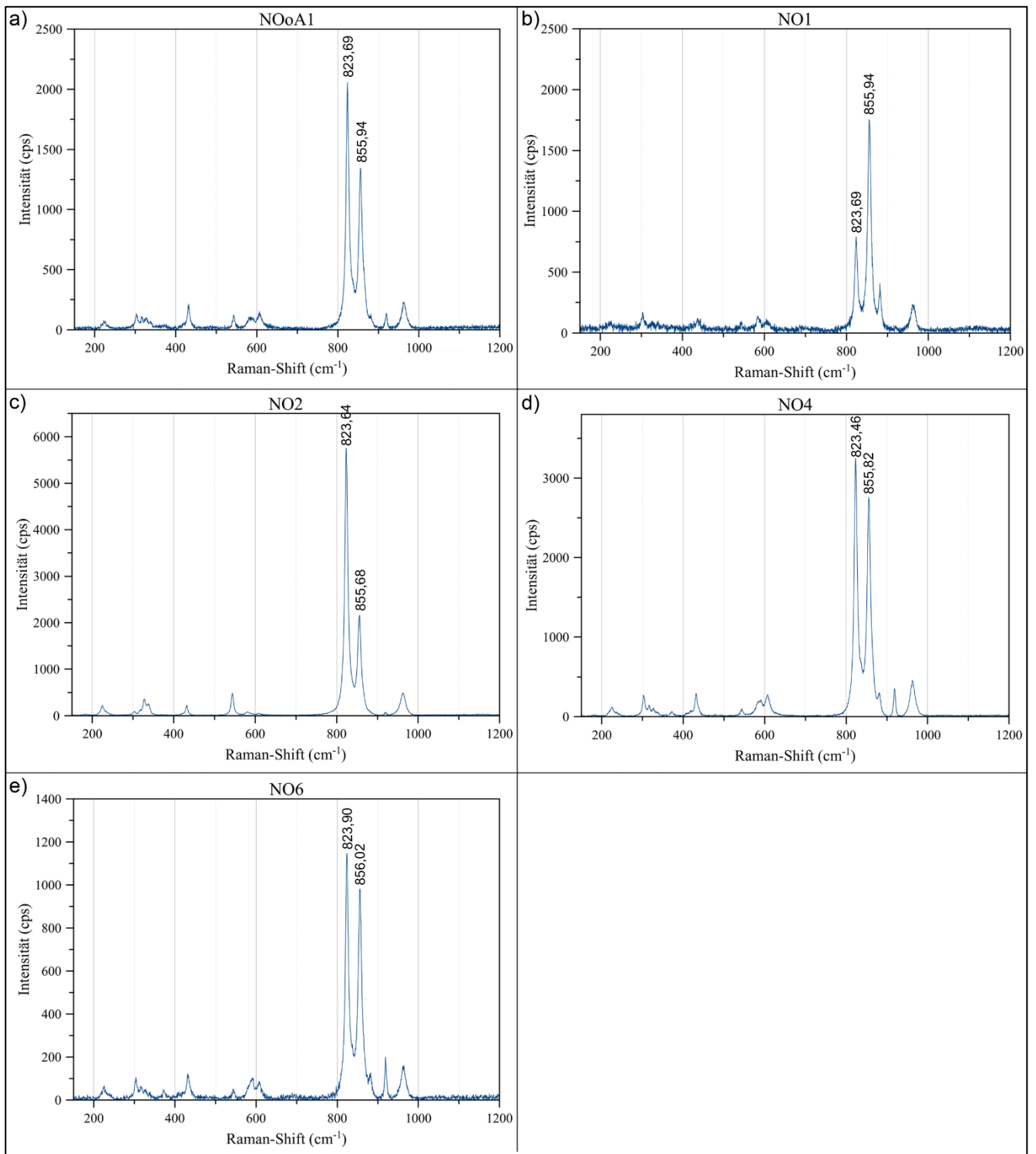
A 49: Raman-Spektren der Proben aus Vietnam VN1 und VN3 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)



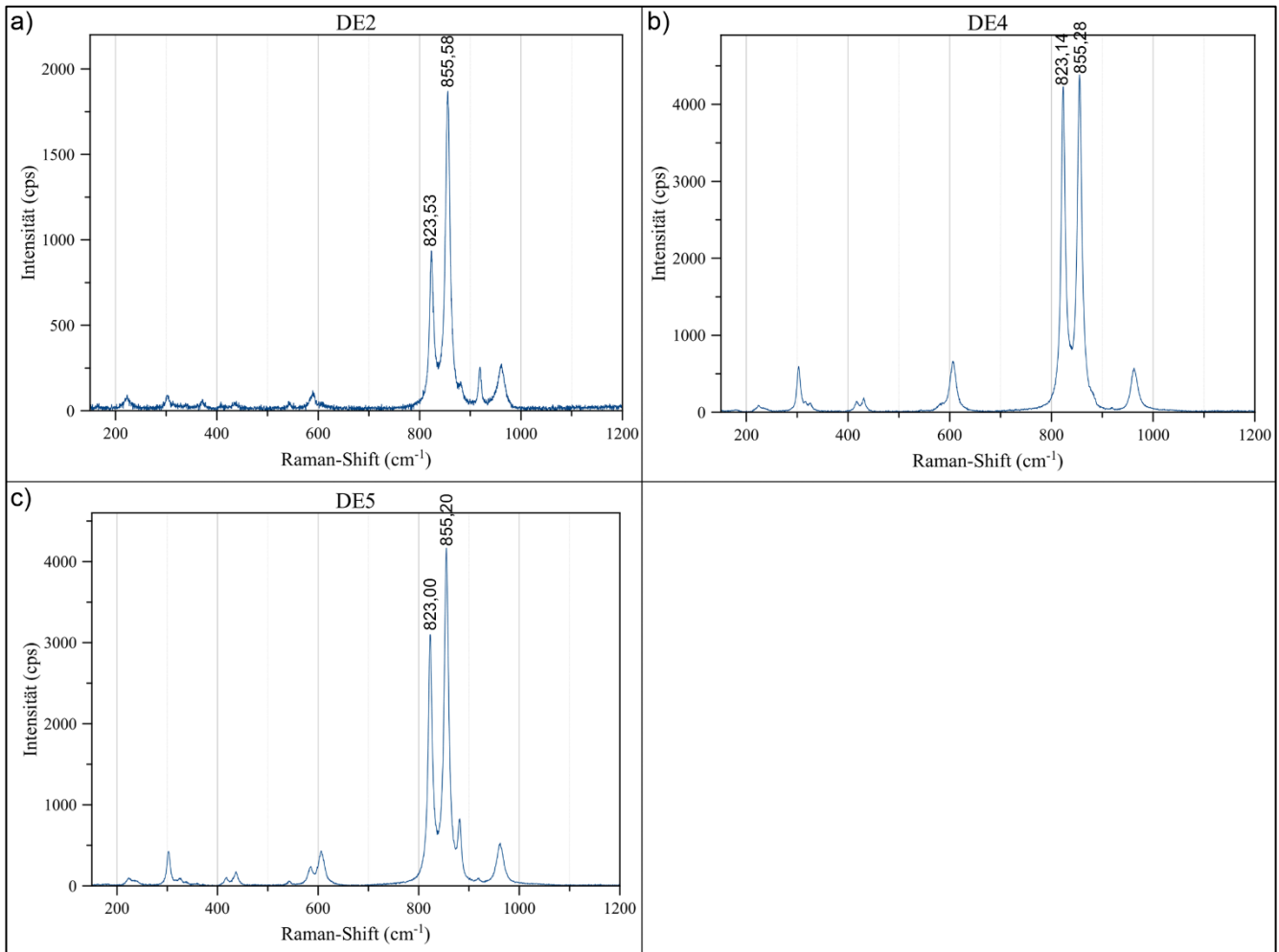
A 50: Raman-Spektren der USA-Proben US2, USoA1, USoA2, USoA3, USoA4 und USoA6 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)



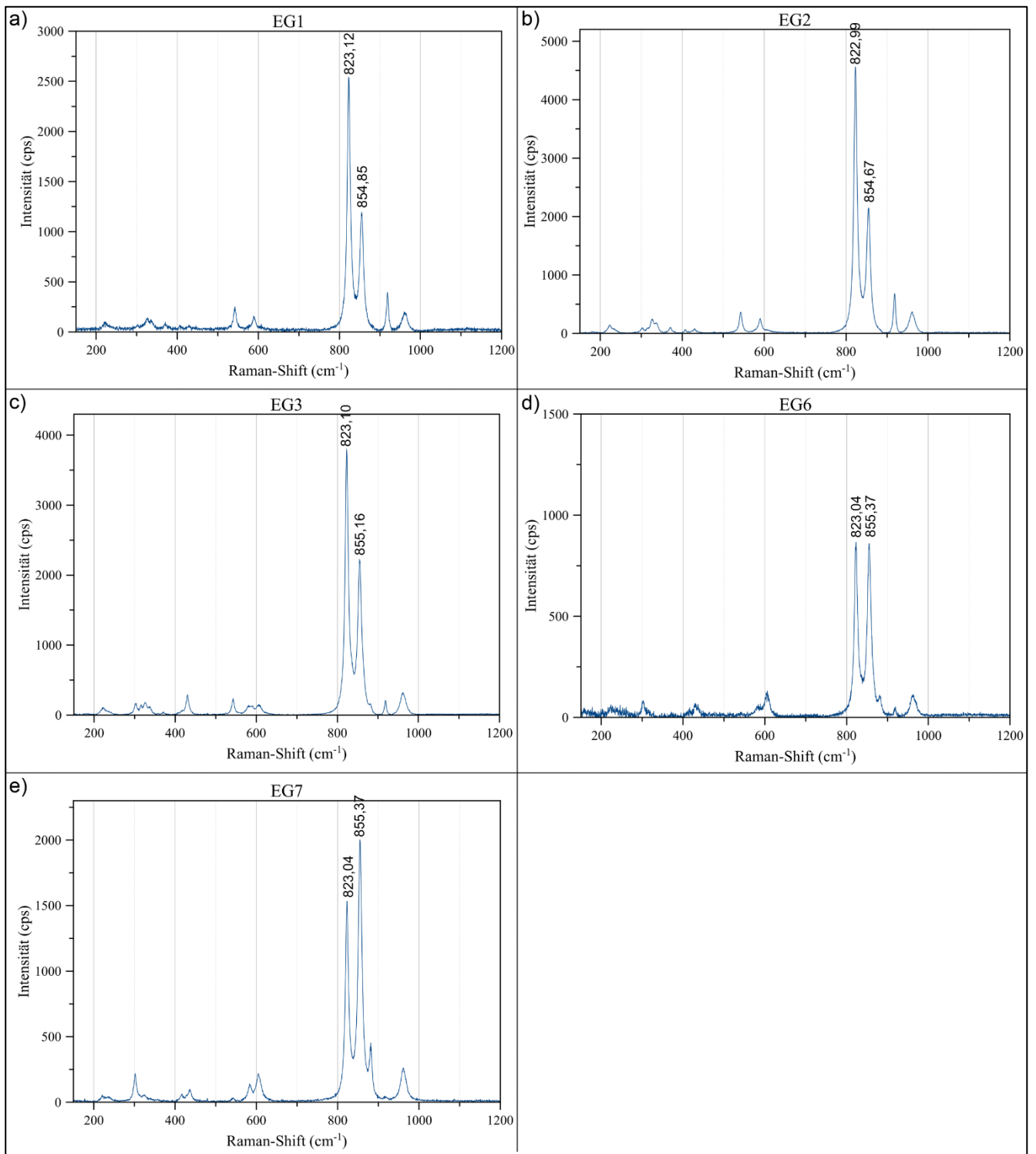
A 51: Raman-Spektrum der USA-Proben USSC1 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)



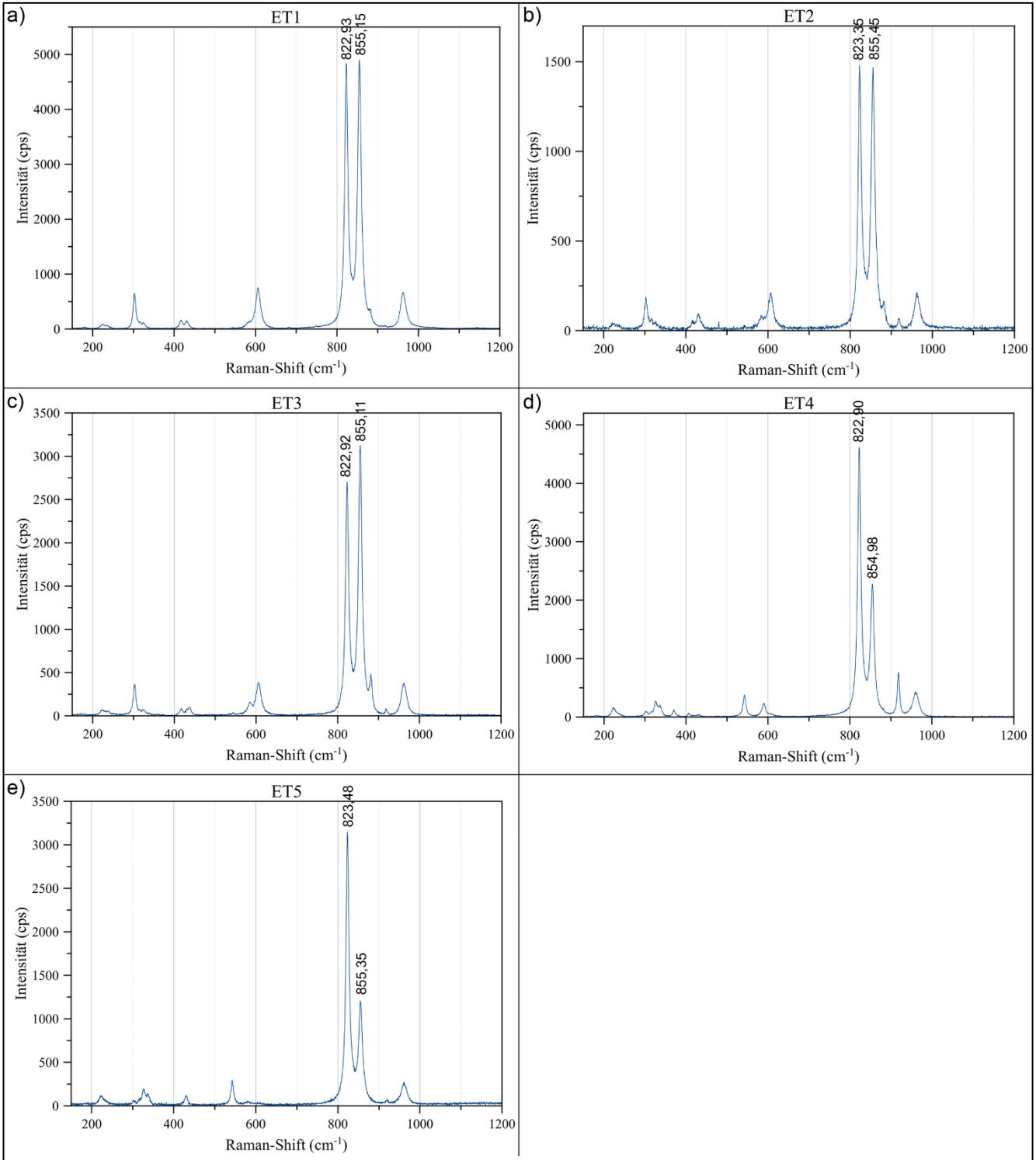
A 52: Raman-Spektren der Proben aus Norwegen NOoA1, NO1, NO2, NO4 und NO6 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)



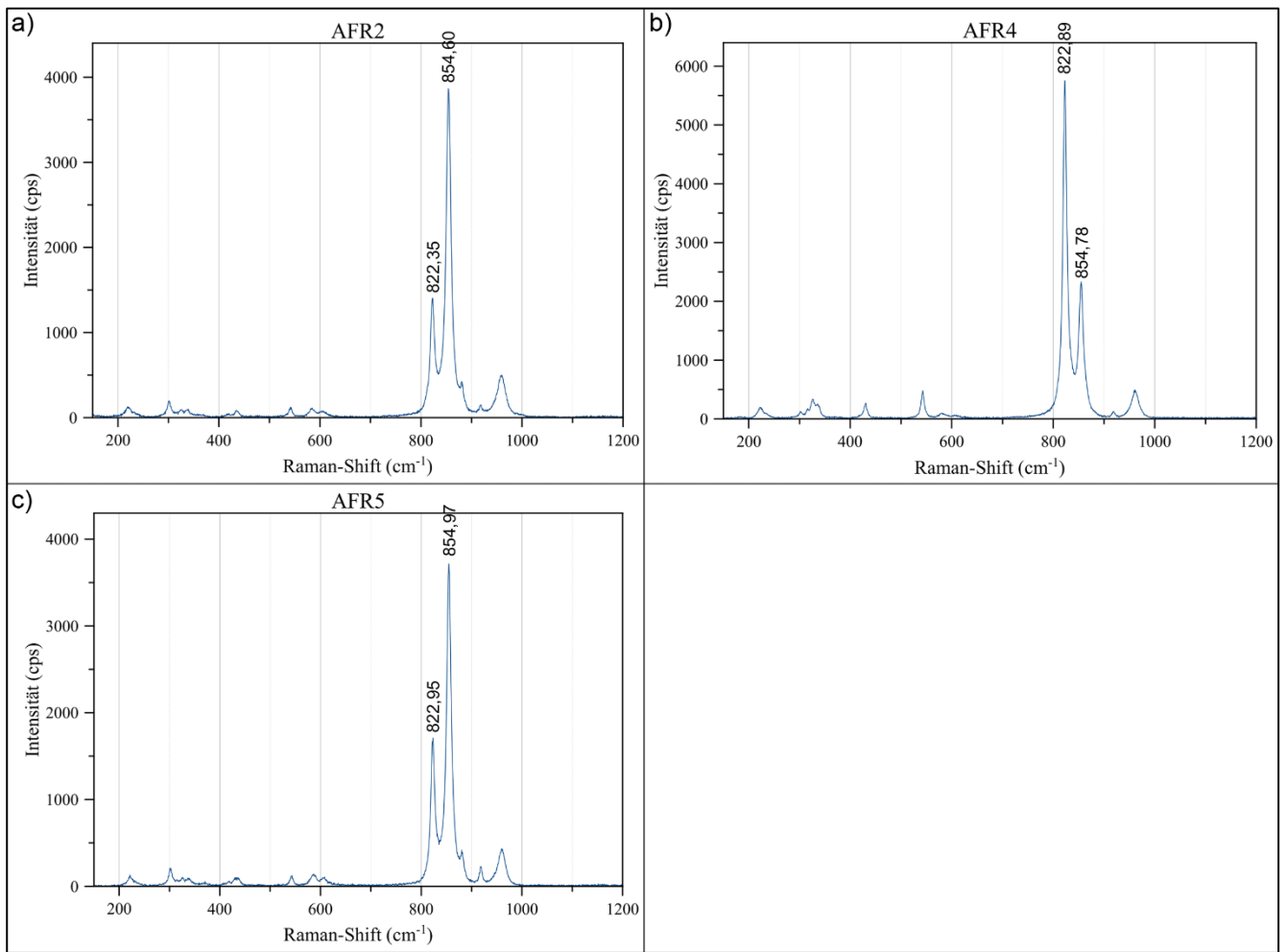
A 53: Raman-Spektren der Proben aus Deutschland (Eifel) DE2, DE4 und DE5 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)



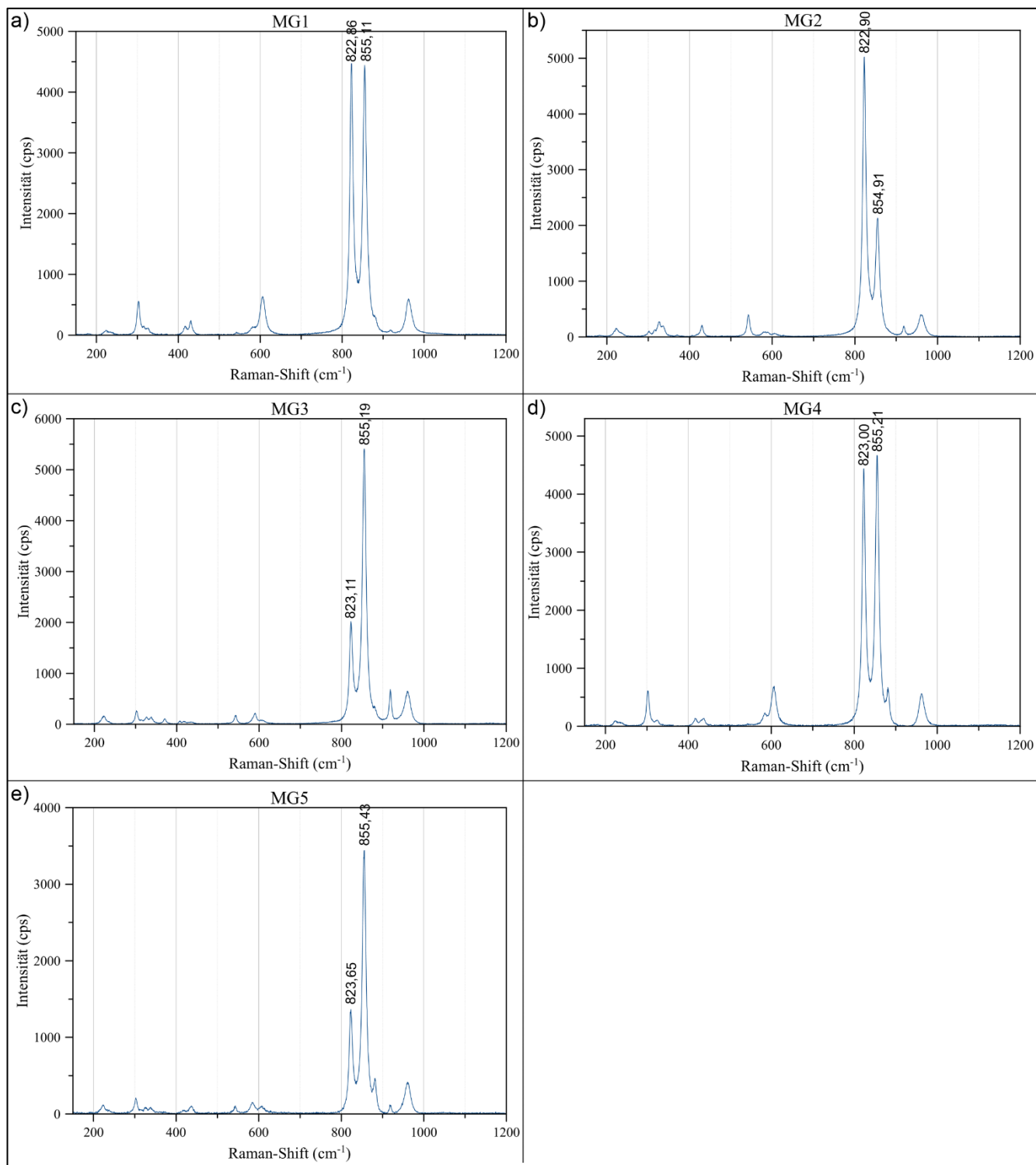
A 54: Raman-Spektren der Proben aus Ägypten (St. John) EG1, EG2, EG3, EG6 und EG7 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)



A 55: Raman-Spektren der Proben aus Ägypten ET1, ET2, ET3, ET4 und ET5 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)



A 56: Raman-Spektren der Südproben aus Afrika AFR2, AFR4 und AFR5 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)



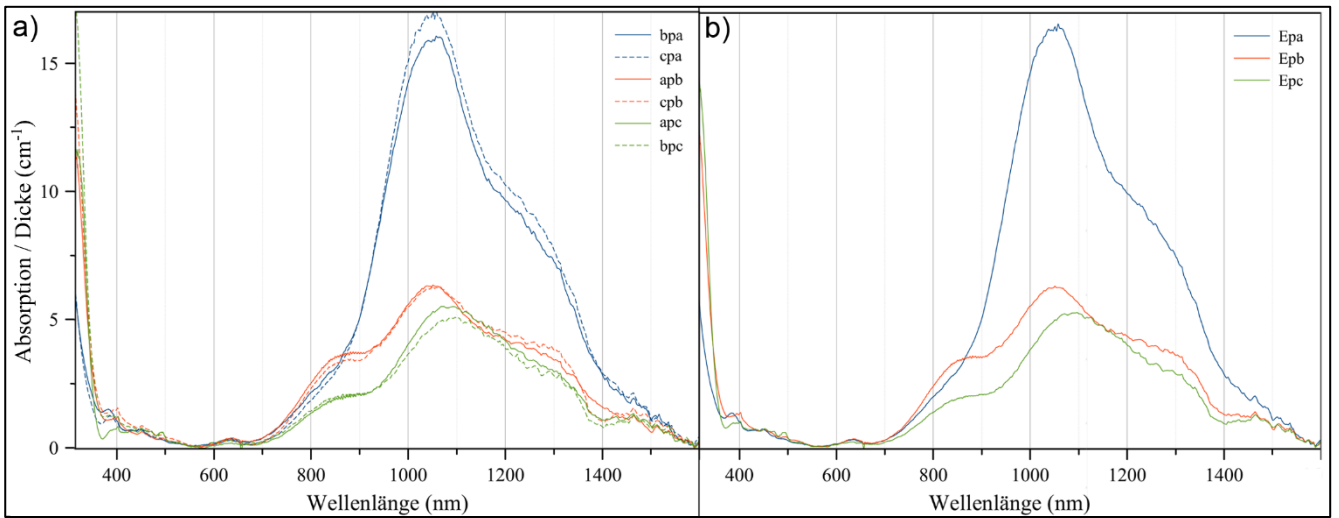
A 57: Raman-Spektren der USA-Proben MG1, MG2, MG3, MG4 und MG5 (eingetragen sind die x-Positionen der beiden Hauptpeaks)

Herkunft	Probe	HP1 (cm ⁻¹)	HP2 (cm ⁻¹)	Fo _x	Herkunft	Probe	HP1 (cm ⁻¹)	HP2 (cm ⁻¹)	Fo _x
Pakistan	PK1	823,82	856,03	95,80	Südvietnam, Zentrales Hochland	VN1	823,40	855,50	93,61
	PKoA1	823,74	855,84	95,01		VN3	823,11	855,04	91,70
	PKoA2	823,96	856,14	96,24	USA, Arizona	US2	823,05	854,73	90,39
	PKoA3	823,71	855,94	95,42	USA, Arizona, San Carlos	USoA1	823,23	855,36	93,04
	PKoA4	824,00	856,42	97,36		USoA2	823,00	855,13	92,05
	PKoA5	824,05	856,39	97,23		USoA3	823,40	855,50	93,61
	PKoA6	824,13	856,49	97,65		USoA4	823,26	855,42	93,27
	PKoA7	823,55	855,90	95,26		USoA6	823,49	855,52	93,69
	PKoA8	823,11	855,33	92,89	USSC1	823,75	855,77	94,71	
	PKoA9	823,63	855,83	94,98	Norwegen, Lom	NO1	823,69	855,94	95,41
	PKoA10	823,30	855,57	93,87		NO2	823,64	855,68	94,34
	PKoA11	823,38	855,56	93,84		NO4	823,46	855,82	94,91
	PKoA12	823,67	856,15	96,26		NO6	823,90	856,02	95,73
	PKoA13	823,48	855,75	94,62	Norwegen, Sunnmøre	NOoA1	823,69	855,94	95,41
	PKoA14	824,07	856,42	97,37	Deutschland, Eifel	DE2	823,53	855,58	93,92
	PKoA15	823,48	856,38	97,20		DE4	823,14	855,28	92,70
PKoA16	823,02	855,35	92,97	DE5		823,00	855,20	92,37	
Pakistan, Swat	PKS1	824,00	856,56	97,93	Ägypten, St. John	EG1	823,12	854,85	90,90
Afghanistan	AF1	823,24	855,61	94,06		EG2	822,99	854,67	90,16
	AF2	823,69	855,64	94,16		EG3	823,10	855,16	92,20
	AF3	823,29	855,40	93,21		EG6	823,04	855,37	93,08
	AF4	823,24	855,24	92,53		EG7	822,85	855,05	91,74
	AF5	823,46	855,71	94,49	Äthiopien	ET1	822,93	855,15	92,17
Myanmar	MMR1	823,65	855,36	93,03		ET2	823,35	855,45	93,40
	MMR2	823,36	855,58	93,92		ET3	822,92	855,11	91,99
	MMR3	823,93	856,10	96,06		ET4	822,90	854,98	91,45
	MMR4	823,82	855,76	94,69		ET5	823,48	855,35	93,00
	MMR5	823,86	855,92	95,32	Südafrika	AFR2	822,35	854,60	89,83
China, Jilin, Baishan	CNB1	823,60	855,20	92,35		AFR4	822,89	854,78	90,62
	CNB2	823,50	854,82	90,78		AFR5	822,95	854,97	91,38
	CNB4	823,19	855,37	93,05	Madagaskar	MG1	822,86	855,11	92,01
	CNB5	823,83	855,59	93,97		MG2	822,90	854,91	91,16
	CNB6	823,86	856,05	95,86		MG3	823,11	855,19	92,30
China, Jilin, Jiaohe	CNJ1	823,50	855,61	94,06		MG4	823,00	855,21	92,42
	CNJ2	823,50	855,27	92,64		MG5	823,65	855,43	93,33
China, Hebei, Zhangjiakou	CNZ1	823,04	855,08	91,87	Forsterit Nordvietnam, Yên Bái	Fo2	825,62	858,34	104,94
	CNZ2	822,78	854,96	91,38					
	CNZ3	822,88	855,15	92,16					
	CNZ4	823,52	855,65	94,22					

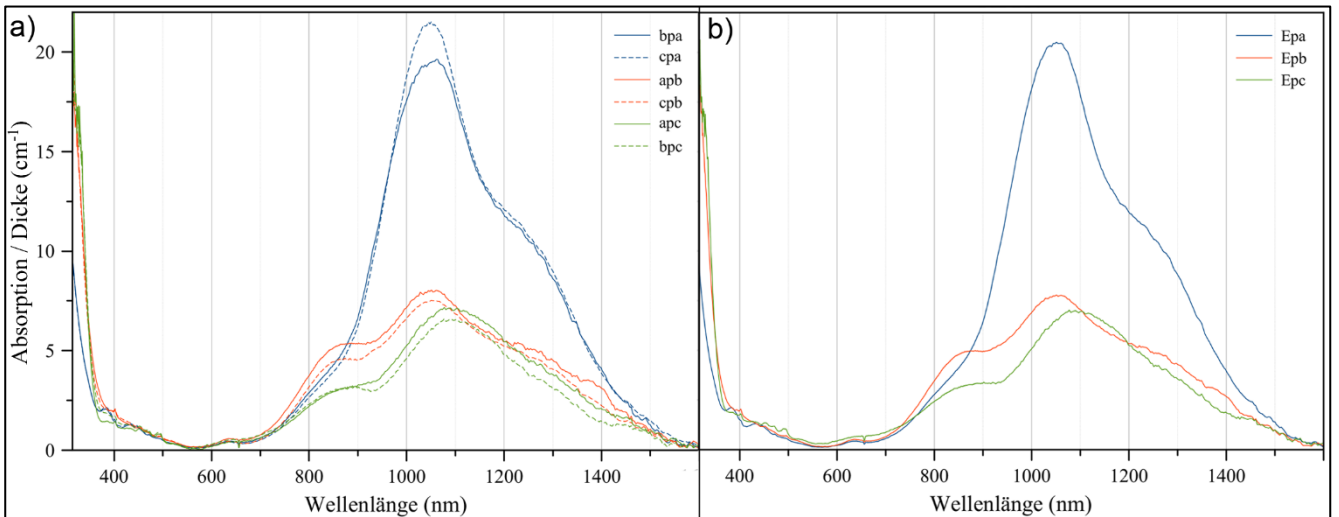
A 58: Hauptpeak-Positionen in cm⁻¹ aller in dieser Arbeit untersuchten Proben (HP1 = Hauptpeak 1; HP2 = Hauptpeak 2) und die mittels der Formel von KUEBLER et al. (2006) berechneten Forsterit-Gehalte in % (Fo_x).

Probe	a-Achse (cm)		b-Achse (cm)		c-Achse (cm)		Probe	a-Achse (cm)		b-Achse (cm)		c-Achse (cm)	
	a b	a c	b a	b c	c a	c b		a b	a c	b a	b c	c a	c b
PK1	0,1868	0,1868	0,1553	0,2807	0,1800	0,1800	VN1	0,2030	0,2030	0,1692	0,1692	0,2466	0,2466
PKoA1	0,2460	0,2460	0,0897	0,2032	0,0426	0,2289	VN3	0,1590	0,1590	0,1002	0,1002	0,1733	0,1733
PKoA2	0,1703	0,1703	0,0578	0,1431	0,0796	0,0796	US2	0,1010	0,1010	0,1314	0,1314	0,1269	0,1269
PKoA3	0,2307	0,2307	0,1233	0,1908	0,1667	0,1667	USoA1	0,1581	0,1581	0,1229	0,1229	0,1520	0,1520
PKoA4	0,4206	0,4206	0,1297	0,2106	0,1762	0,3807	USoA2	0,1292	0,1292	0,1069	0,1069	0,1070	0,1070
PKoA5	0,1912	0,1912	0,0891	0,1824	0,1734	0,1734	USoA3	0,1886	0,1886	0,2505	0,2505	0,1157	0,1157
PKoA6	0,1875	0,1875	0,1735	0,1735	0,1800	0,1800	USoA4	0,0927	0,0927	0,1643	0,1643	0,0988	0,0988
PKoA7	0,1751	0,1751	0,1124	0,2367	0,0609	0,2986	USoA6	0,2882	0,2882	0,1905	0,1905	0,1438	0,1438
PKoA8	0,2551	0,2551	0,1123	0,2588	0,1594	0,3159	NO1	0,1215	0,1215	0,2407	0,2407	0,1982	0,1982
PKoA9	0,2521	0,2521	0,1674	0,1674	0,1380	0,1380	NO2	0,2392	0,2392	0,2534	0,2534	0,1382	0,1382
PKoA10	0,0968	0,0968	0,1686	0,1686	0,0682	0,0682	NO4	0,1412	0,1412	0,1681	0,1681	0,1611	0,1611
PKoA11	0,1557	0,1557	0,0593	0,1404	0,1057	0,1057	NO6	0,1697	0,1697	0,1548	0,1548	0,1610	0,1610
PKoA12	0,2277	0,2277	0,0647	0,1969	0,0620	0,2096	NOoA1	0,1871	0,1871	0,2859	0,2859	0,1561	0,1561
PKoA13	0,1832	0,1832	0,0968	0,1613	0,1024	0,1024	DE2	0,2345	0,2345	0,1230	0,1230	0,2547	0,2547
PKoA14	0,1176	0,1176	0,0233	0,1579	0,0899	0,0899	DE4	0,3227	0,3227	0,3020	0,3020	0,1835	0,1835
PKoA15	0,3047	0,3047	0,1116	0,2594	0,1090	0,2279	DE5	0,1816	0,1816	0,1414	0,1414	0,1739	0,1739
PKoA16	0,2761	0,2761	0,0653	0,2092	0,1984	0,1984	EG1	0,3035	0,3035	0,3655	0,3655	0,3247	0,3247
AF1	0,1974	0,1974	0,2100	0,2100	0,1395	0,1395	EG2	0,3382	0,3382	0,3232	0,3232	0,3739	0,3739
AF2	0,1552	0,1552	0,1511	0,1511	0,2140	0,2140	EG3	0,3420	0,3420	0,2783	0,2783	0,1357	0,1357
AF3	0,1840	0,1840	0,0969	0,0969	0,1504	0,1504	EG6	0,1906	0,1906	0,1400	0,1400	0,1847	0,1847
AF4	0,0639	0,0639	0,1624	0,1624	0,2720	0,2720	EG7	0,1105	0,1105	0,1340	0,1340	0,1833	0,1833
AF5	0,2331	0,2331	0,1433	0,1433	0,1740	0,1740	ET1	0,2144	0,2144	0,1412	0,1412	0,2634	0,2634
MMR1	0,1520	0,1520	0,2272	0,2272	0,1654	0,1654	ET2	0,1569	0,1569	0,2104	0,2104	0,2334	0,2334
MMR2	0,2308	0,2308	0,2842	0,2842	0,2038	0,2038	ET3	0,2473	0,2473	0,1289	0,1289	0,2577	0,2577
MMR3	0,3173	0,3173	0,2622	0,2622	0,0980	0,0980	ET4	0,1732	0,1732	0,1597	0,1597	0,1959	0,1959
MMR4	0,2520	0,2520	0,1601	0,1601	0,1408	0,1408	ET5	0,3436	0,3436	0,3142	0,3142	0,2026	0,2026
MMR5	0,3979	0,3979	0,2668	0,2668	0,3302	0,3302	AFR2	0,1716	0,1716	0,0975	0,0975	0,0917	0,0917
CNB1	0,1193	0,1193	0,1940	0,1940	0,2729	0,2729	AFR4	0,1491	0,1491	0,1342	0,1342	0,1190	0,1190
CNB2	0,1839	0,1839	0,1106	0,1106	0,3400	0,3400	AFR5	0,1779	0,1779	0,0780	0,0780	0,1067	0,1067
CNB4	0,1642	0,1642	0,1930	0,1930	0,1839	0,1839	MG1	0,2362	0,2362	0,1927	0,1927	0,1605	0,1605
CNB5	0,1169	0,1169	0,1531	0,1531	0,2299	0,2299	MG2	0,2755	0,2755	0,2170	0,2170	0,1763	0,1763
CNB6	0,2497	0,2497	0,3178	0,3178	0,0941	0,0941	MG3	0,1641	0,1641	0,2656	0,2656	0,1193	0,1193
CNJ1	0,2080	0,2080	0,2300	0,2300	0,1479	0,1479	MG4	0,1175	0,1175	0,1153	0,1153	0,1415	0,1415
CNJ2	0,0809	0,0809	0,1688	0,1688	0,0985	0,0985	MG5	0,1358	0,1358	0,0948	0,0948	0,1897	0,1897
CNZ1	0,2056	0,2056	0,1023	0,1023	0,1771	0,1771							
CNZ2	0,1994	0,1994	0,2511	0,2511	0,0768	0,0768							
CNZ3	0,1012	0,1012	0,0884	0,0884	0,1488	0,1488							
CNZ4	0,2632	0,2632	0,2448	0,2448	0,1132	0,1132							

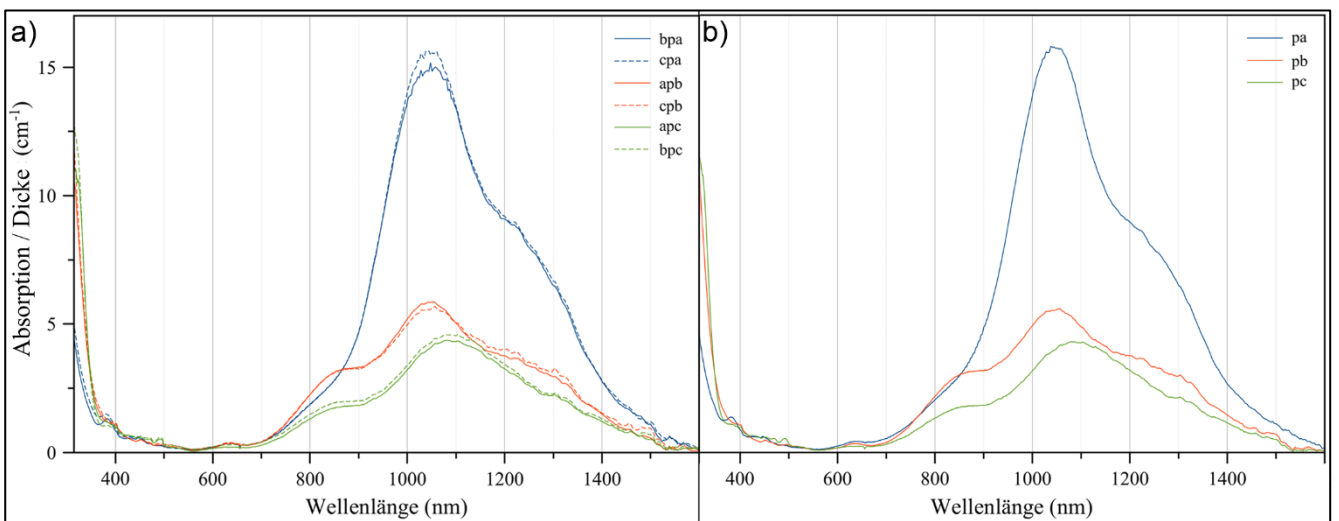
A 59: Probenmaße der UV-Vis-NIR-Messungen bzgl. Messgeometrien (die Bezeichnung *a*-, *b*- und *c*-Achse entsprechen den kristallographischen Richtungen [100], [010] und [001])



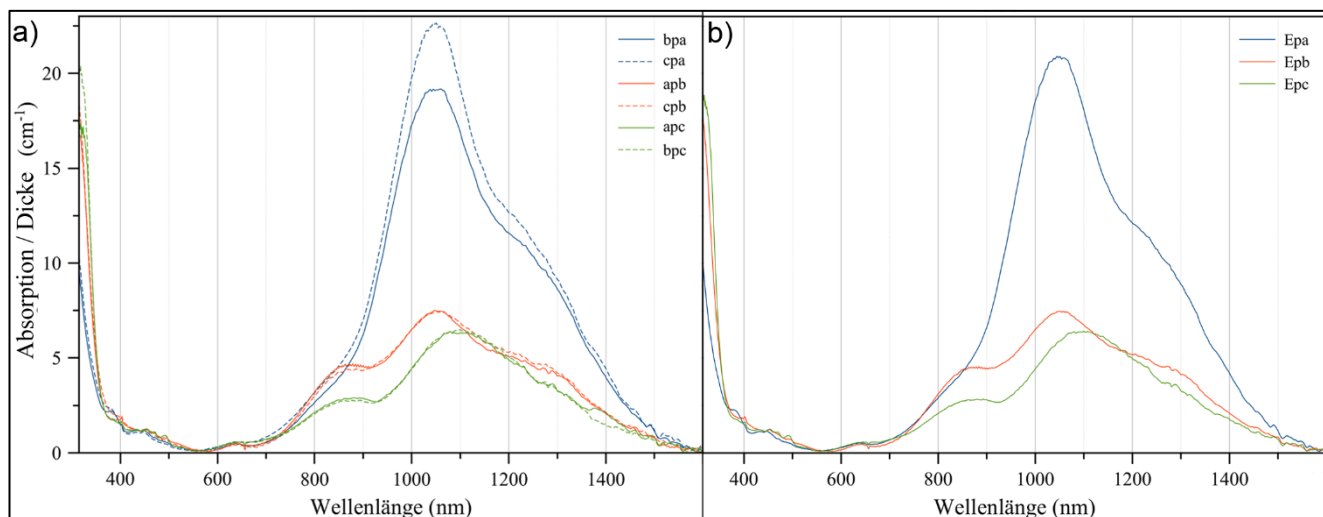
A 60: UV-Vis-NIR-Spektrum der Probe AF3. a) Messungen je Ebene und b) gemittelte Messungen je Polarisationsrichtung.



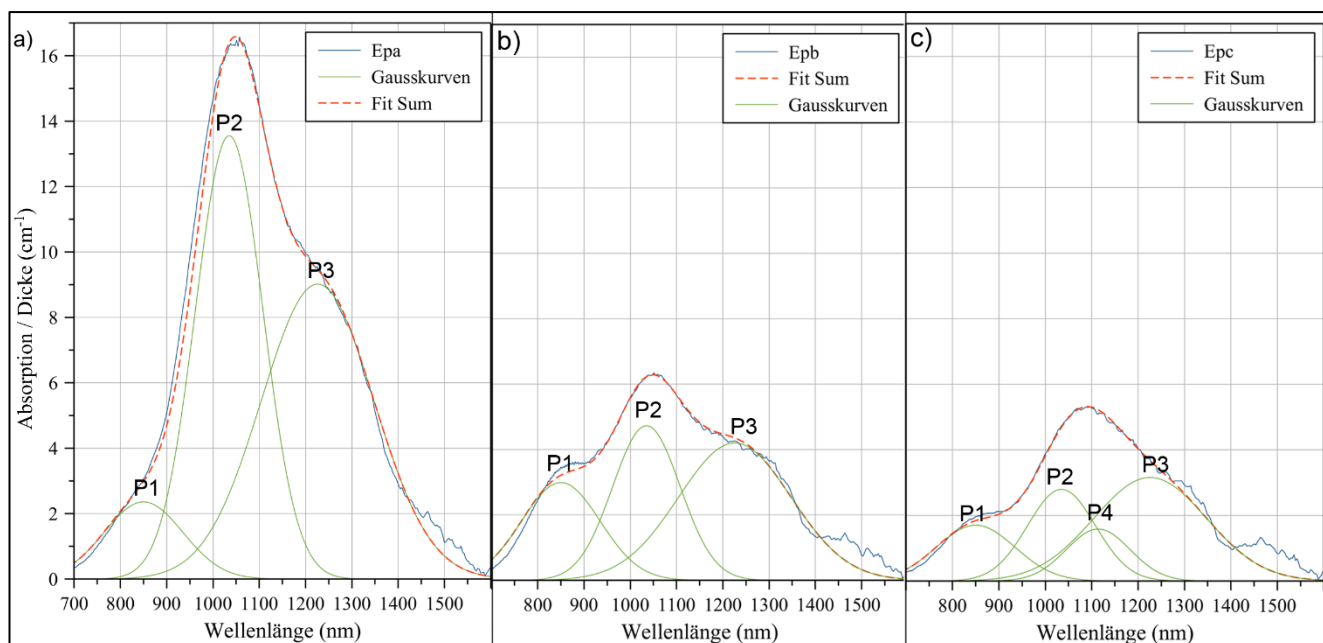
A 61: UV-Vis-NIR-Spektrum der Probe AFR4. a) Messungen je Ebene und b) gemittelte Messungen je Polarisationsrichtung.



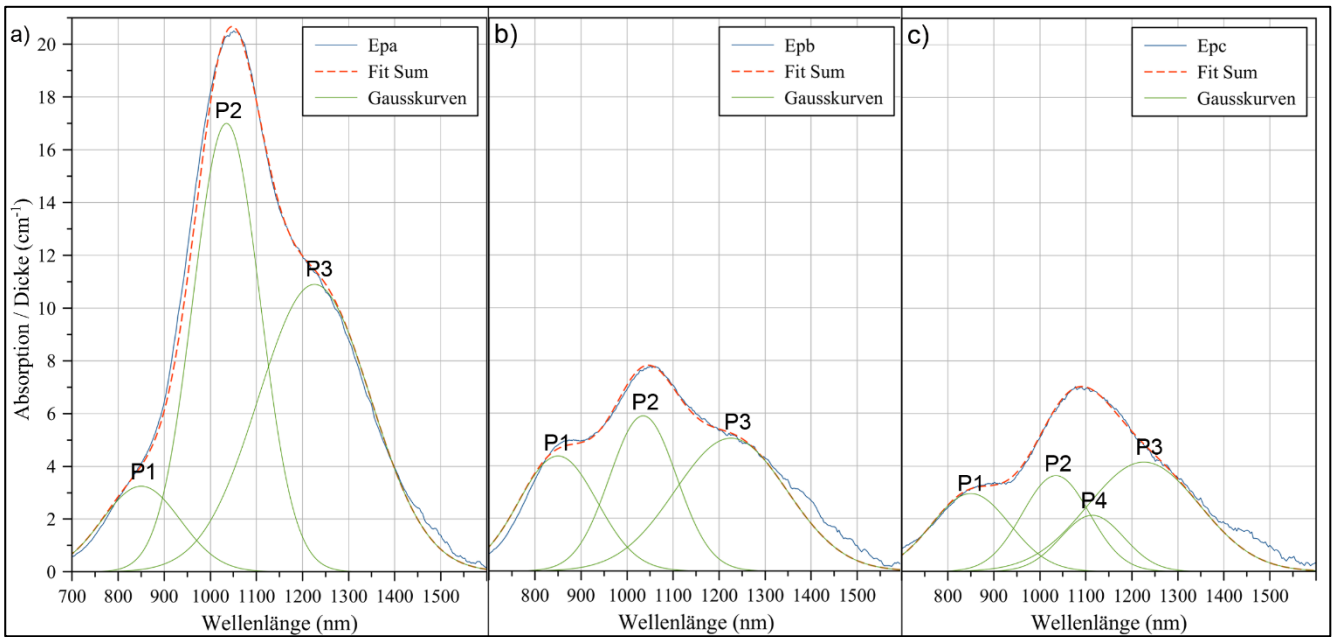
A 62: UV-Vis-NIR-Spektrum der Probe PKoA3. a) Messungen je Ebene und b) gemittelte Messungen je Polarisationsrichtung.



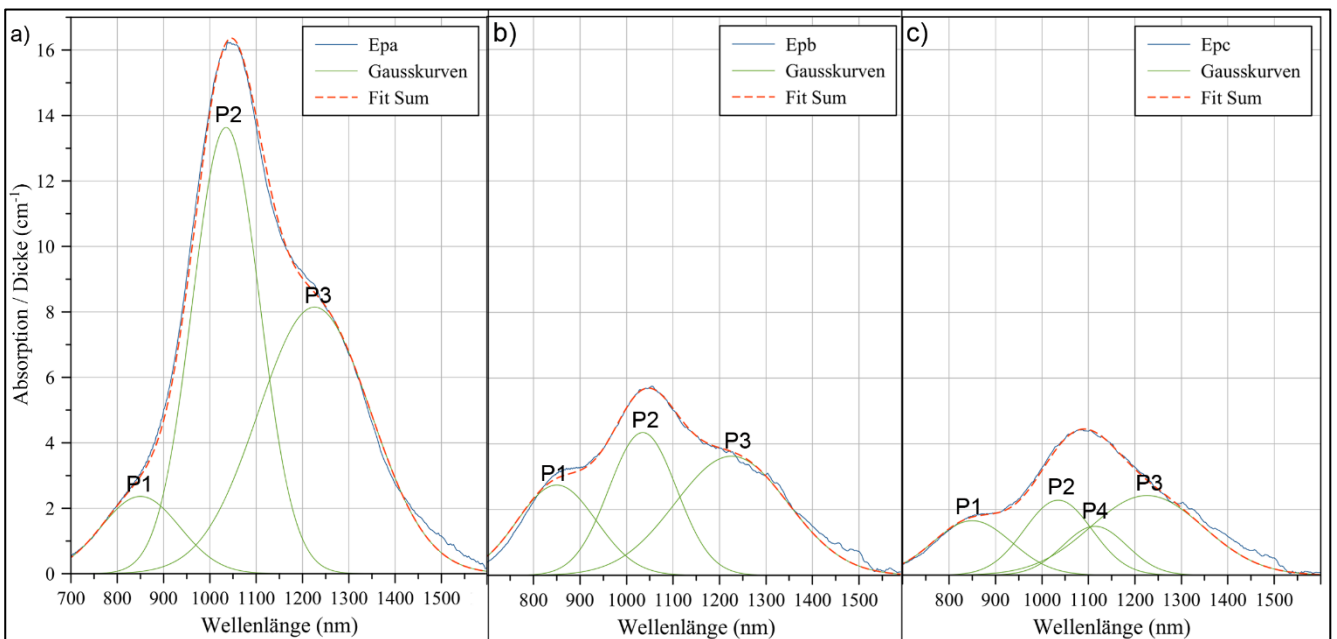
A 63: UV-Vis-NIR-Spektrum der Probe USoA2. a) Messungen je Ebene und b) gemittelte Messungen je Polarisationsrichtung.



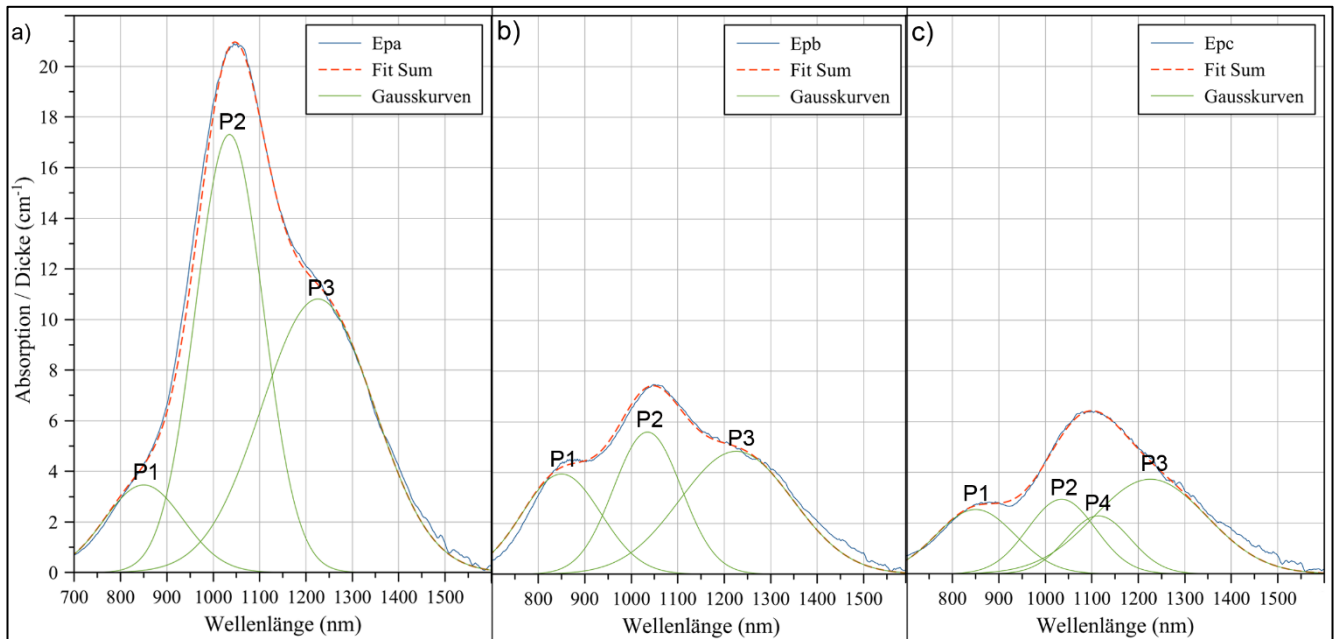
A 64: Fitting-Prozedur des NIR-Spektrums der Probe AF3 mit Peaks bei 850 nm (P1), 1.035 nm (P2), 1.226 nm (P3) und 1.114 nm (P4). E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse (Epa-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $2,36 \text{ cm}^{-1}$ (P1), $13,56 \text{ cm}^{-1}$ (P2) und $9,02 \text{ cm}^{-1}$ (P3)), b) b-Achse (Epb-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $3,00 \text{ cm}^{-1}$ (P1), $4,78 \text{ cm}^{-1}$ (P2) und $4,12 \text{ cm}^{-1}$ (P3)), und c) c-Achse (Epc-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $1,70 \text{ cm}^{-1}$ (P1), $2,80 \text{ cm}^{-1}$ (P2), $3,16 \text{ cm}^{-1}$ (P3) und $1,59 \text{ cm}^{-1}$ (P4)).



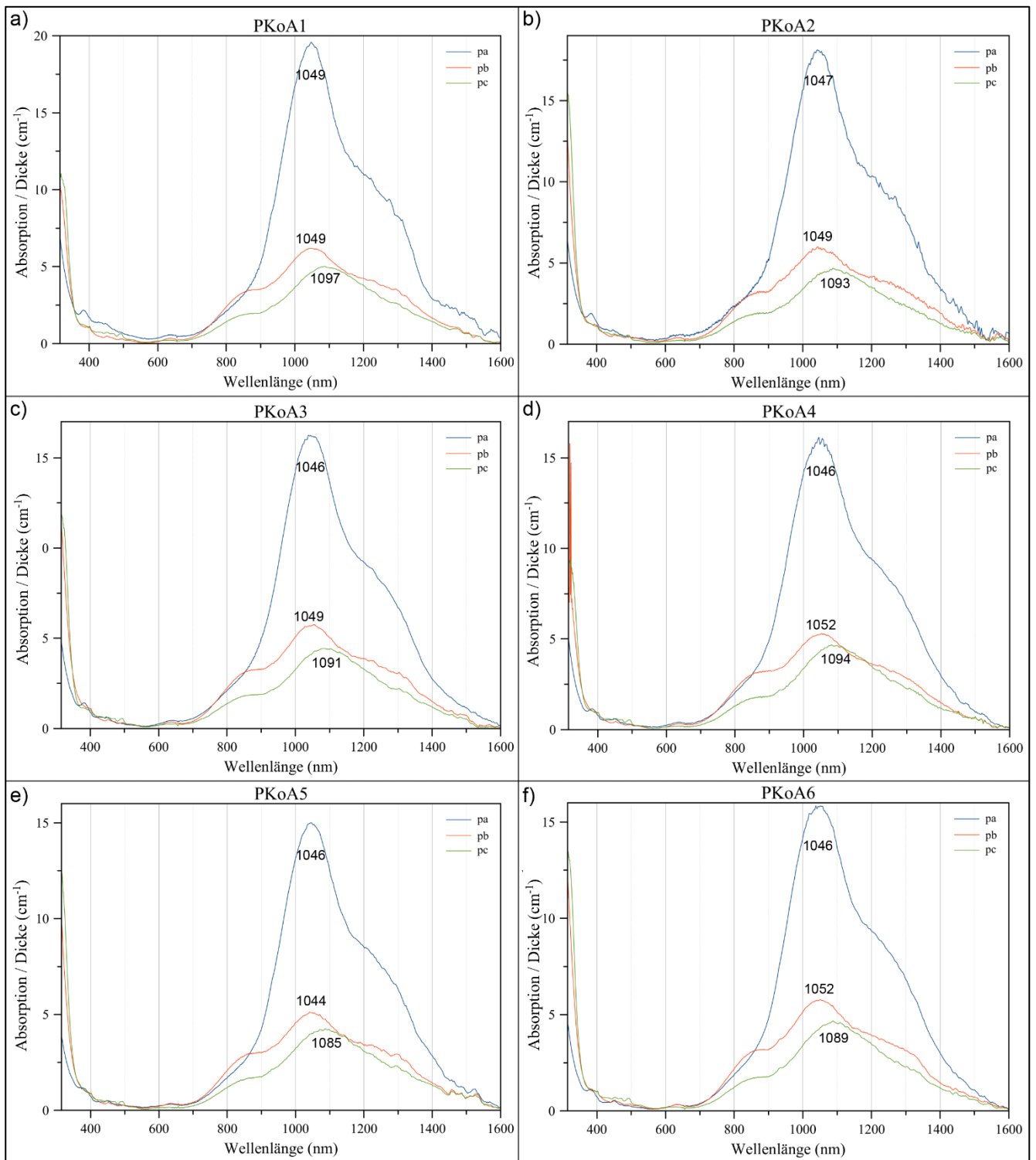
A 65: Fitting-Prozedur des NIR-Spektrums der Probe AFR4 mit Peaks bei 850 nm (P1), 1.035 nm (P2), 1.226 nm (P3) und 1.114 nm (P4). E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse (Epa-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $3,25\text{ cm}^{-1}$ (P1), $17,0\text{ cm}^{-1}$ (P2) und $10,9\text{ cm}^{-1}$ (P3)), b) b-Achse (Epb-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $4,37\text{ cm}^{-1}$ (P1), $5,89\text{ cm}^{-1}$ (P2) und $5,04\text{ cm}^{-1}$ (P3)), und c) c-Achse (Epc-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $2,96\text{ cm}^{-1}$ (P1), $3,64\text{ cm}^{-1}$ (P2), $4,15\text{ cm}^{-1}$ (P3) und $2,13\text{ cm}^{-1}$ (P4)).



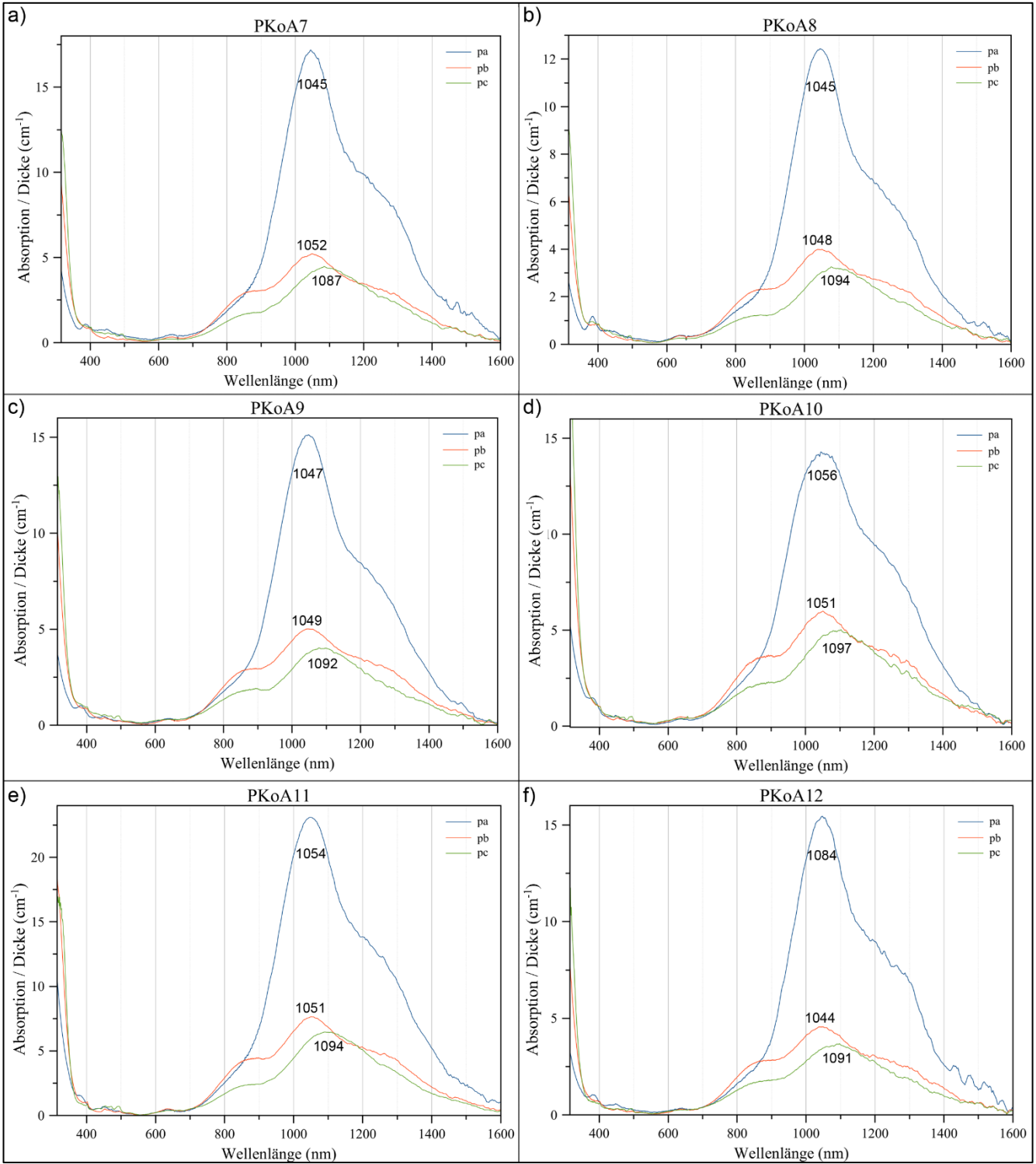
A 66: Fitting-Prozedur des NIR-Spektrums der Probe PKoA3 mit Peaks bei 850 nm (P1), 1.035 nm (P2), 1.226 nm (P3) und 1.114 nm (P4). E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse (Epa-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $2,36\text{ cm}^{-1}$ (P1), $13,64\text{ cm}^{-1}$ (P2) und $8,15\text{ cm}^{-1}$ (P3)), b) b-Achse (Epb-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $2,86\text{ cm}^{-1}$ (P1), $4,32\text{ cm}^{-1}$ (P2) und $3,63\text{ cm}^{-1}$ (P3)), und c) c-Achse (Epc-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von $1,66\text{ cm}^{-1}$ (P1), $2,29\text{ cm}^{-1}$ (P2), $2,43\text{ cm}^{-1}$ (P3) und $1,49\text{ cm}^{-1}$ (P4)).



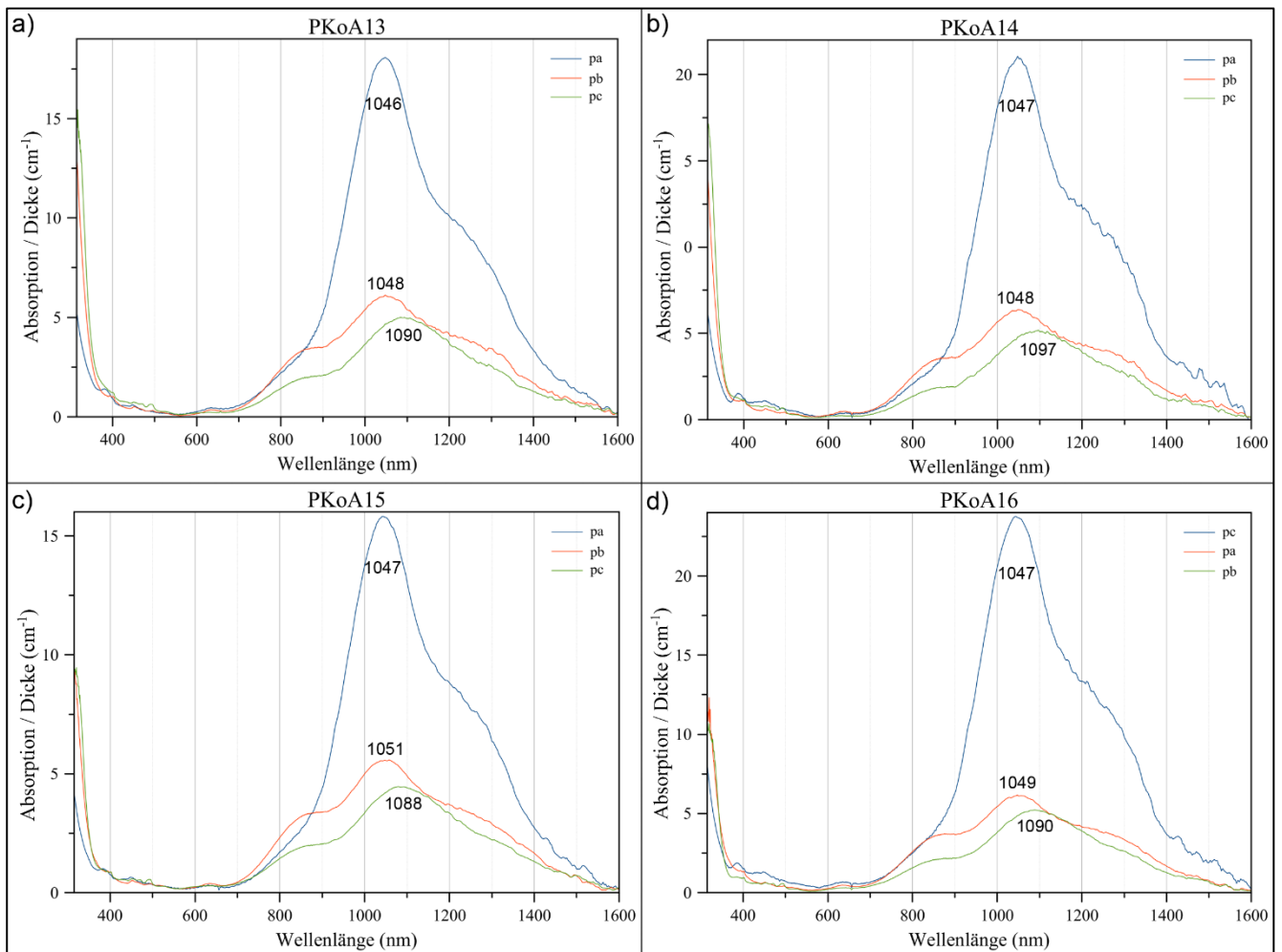
A 67: Fitting-Prozedur des NIR-Spektrums der Probe USoA2 mit Peaks bei 850 nm (P1), 1.035 nm (P2), 1.226 nm (P3) und 1.114 nm (P4). E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse (Epa-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von 3,46 cm⁻¹ (P1), 17,31 cm⁻¹ (P2) und 10,81 cm⁻¹ (P3)), b) b-Achse (Epb-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von 3,95 cm⁻¹ (P1), 5,60 cm⁻¹ (P2) und 4,84 cm⁻¹ (P3)), und c) c-Achse (Epc-Spektrum mit A/d-Werten der Peaks von 2,54 cm⁻¹ (P1), 2,94 cm⁻¹ (P2), 3,73 cm⁻¹ (P3) und 2,29 cm⁻¹ (P4)).



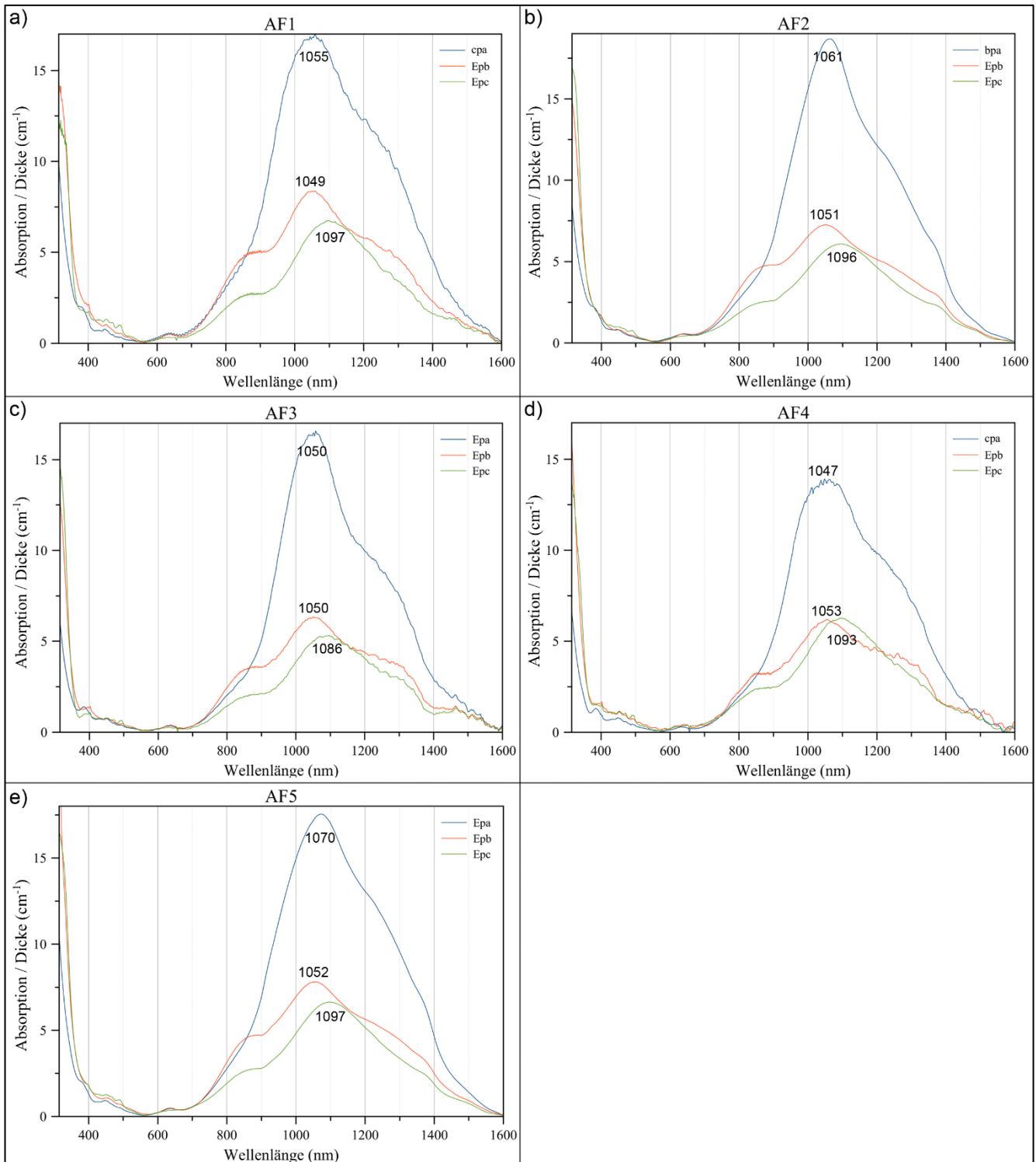
A 68: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Proben aus Pakistan a) PKoA1, b) PKoA2, c) PKoA3, d) PKoA4, e) PKoA5 und f) PKoA6



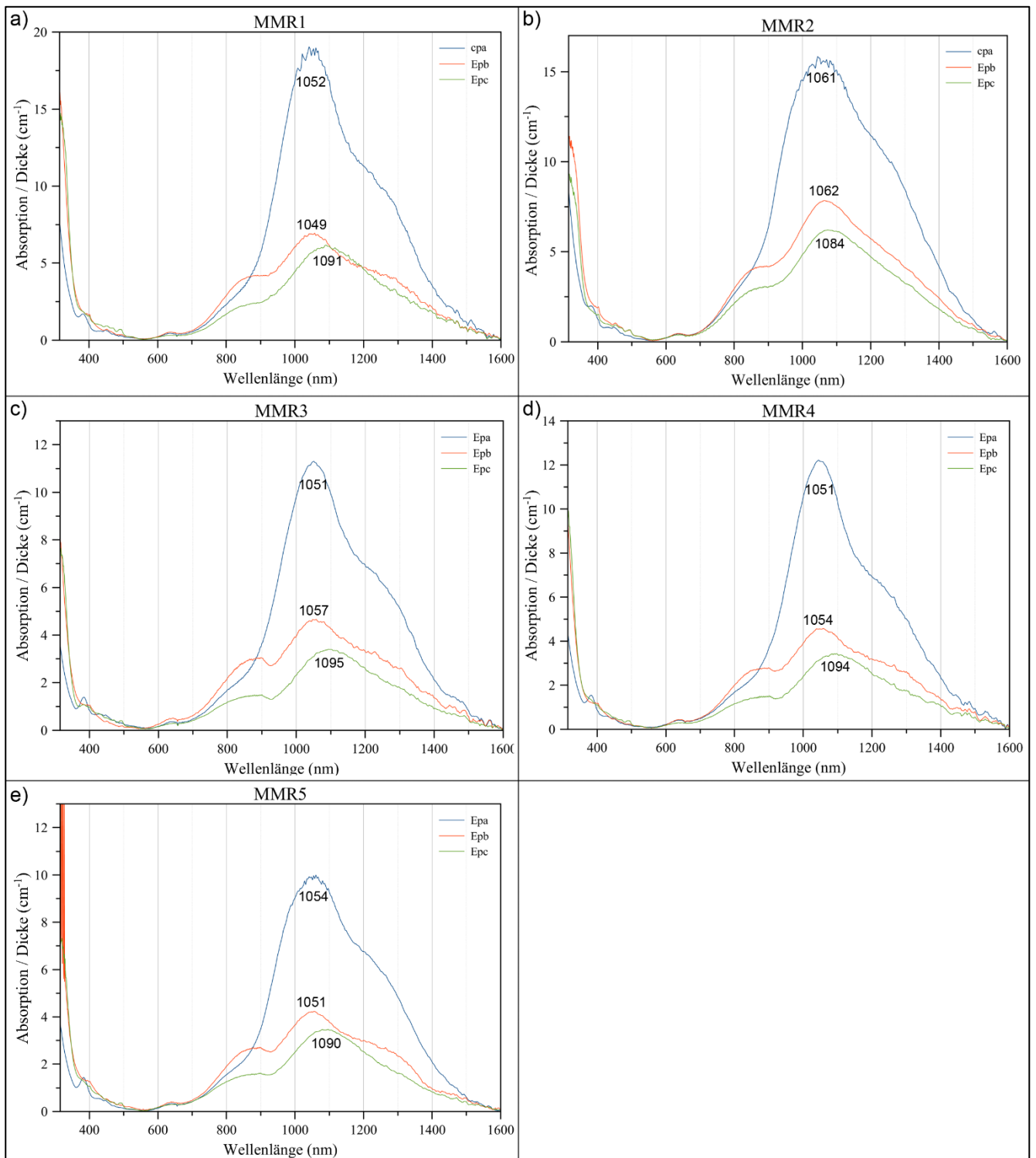
A 69: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Proben aus Pakistan a) PKoA7, b) PKoA8, c) PKoA9, d) PKoA10, e) PKoA11 und f) PKoA12



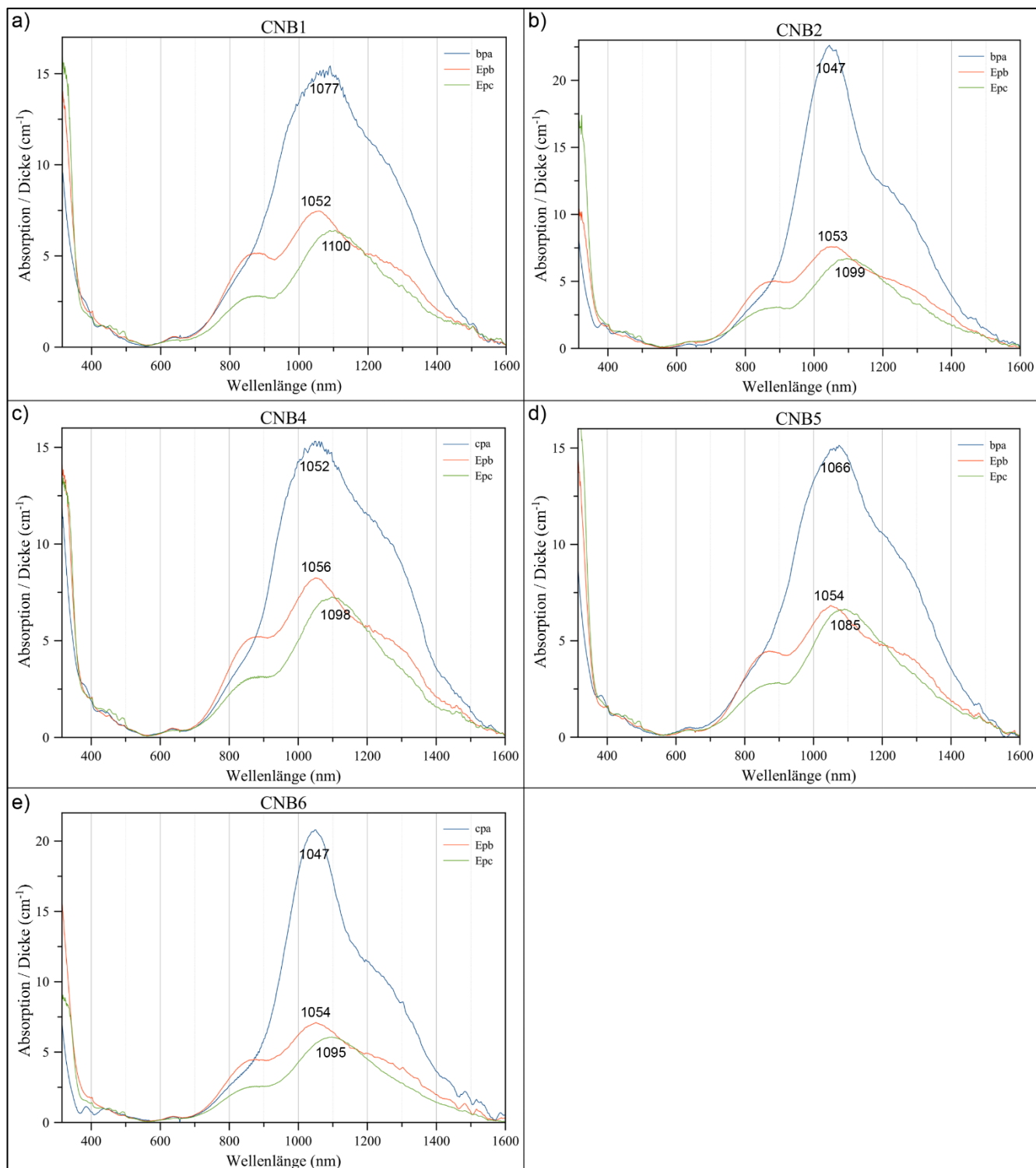
A 70: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Proben aus Pakistan a) PKoA13, b) PKoA14, c) PKoA15 und d) PKoA16



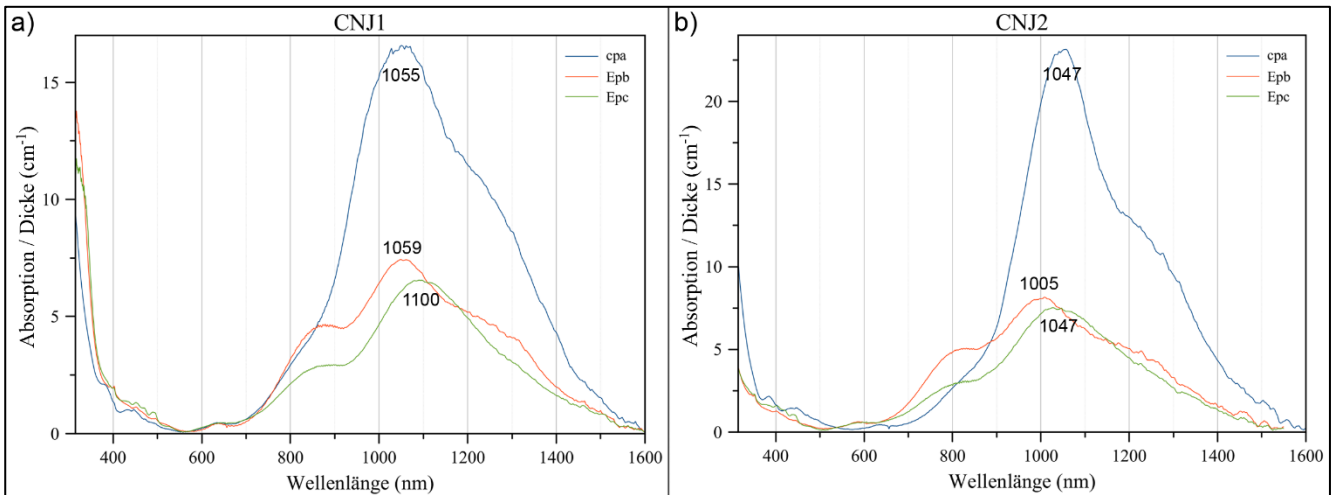
A 71: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Probe aus Afghanistan a) AF1 (nur c||a), b) AF2 (nur b||a), c) AF3, d) AF4 und e) AF5



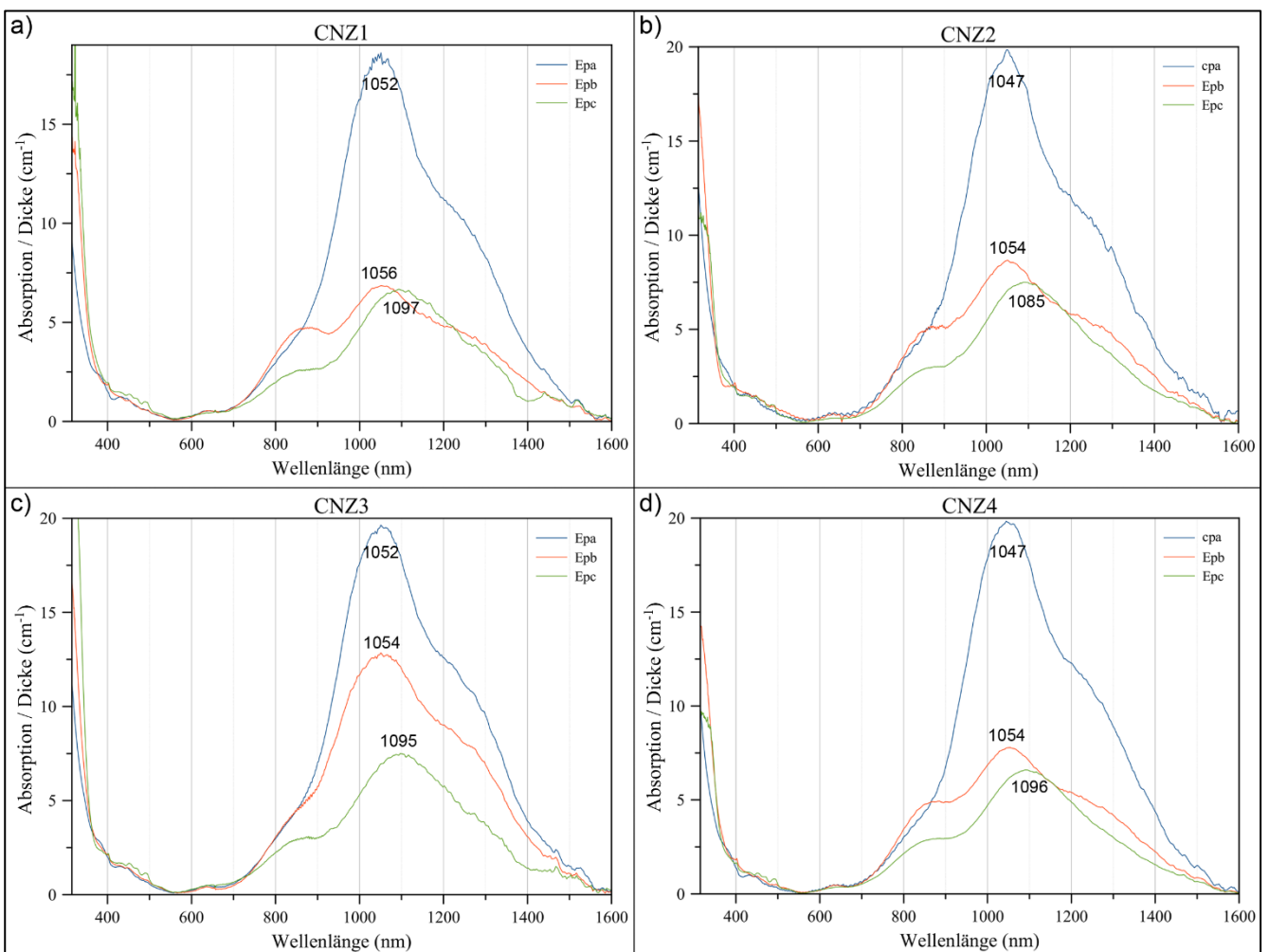
A 72: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Proben aus Myanmar a) MMR1 (nur c|a), b) MMR2 (nur c|a), c) MMR3, d) MMR4 und e) MMR5



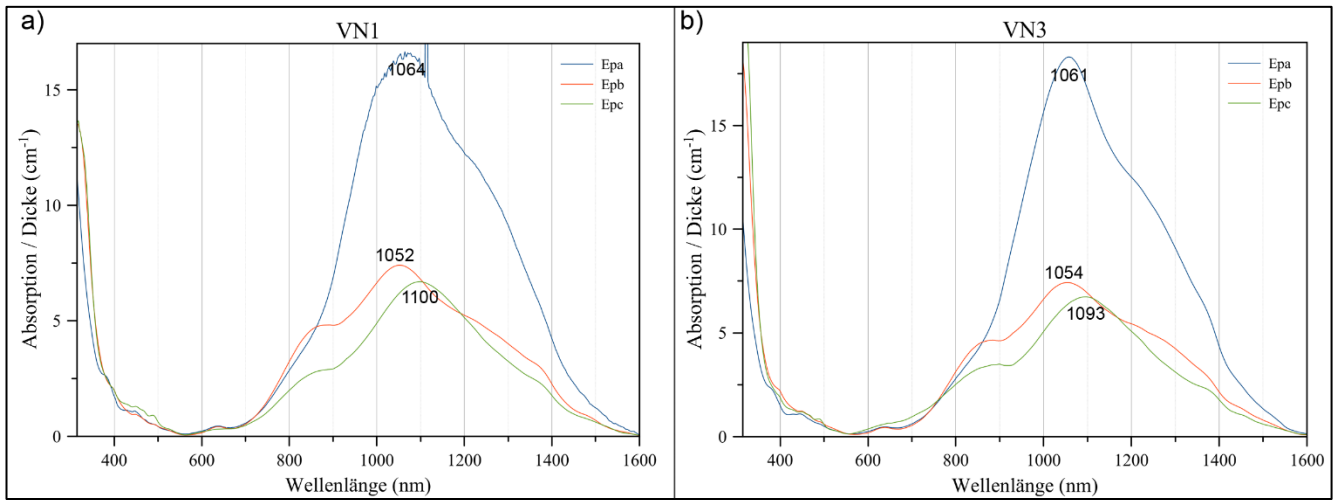
A 73: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der China-Proben (Baishan) a) CNB1 (nur b||a), b) CNB2 (nur b||a), c) CNB4 (nur c||a), d) CNB5 (nur b||a) und e) CNB6 (nur c||a)



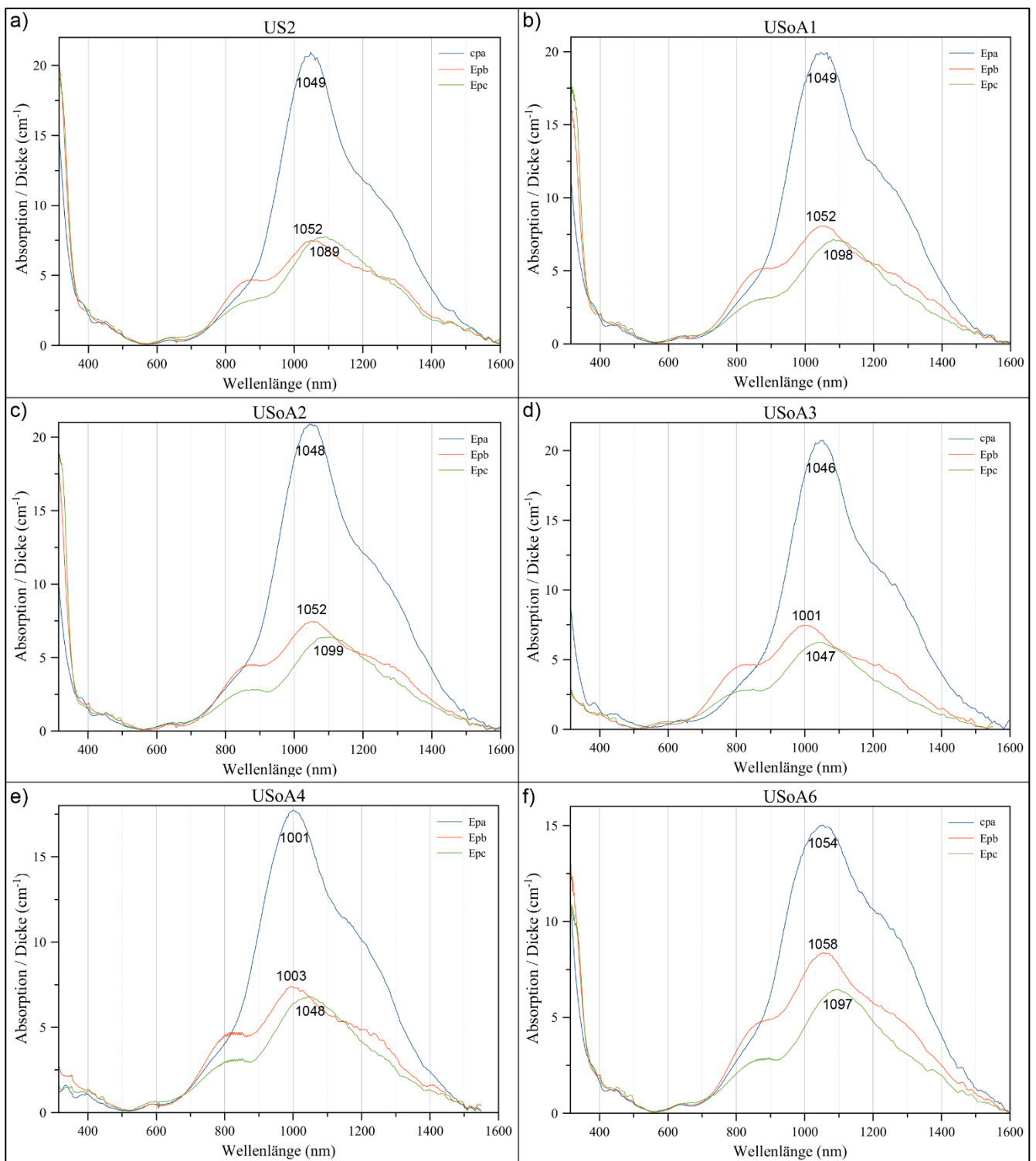
A 74: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der China-Proben (Jiaohu) a) CNJ1 (nur c||a) und b) CNJ2 (nur c||a)



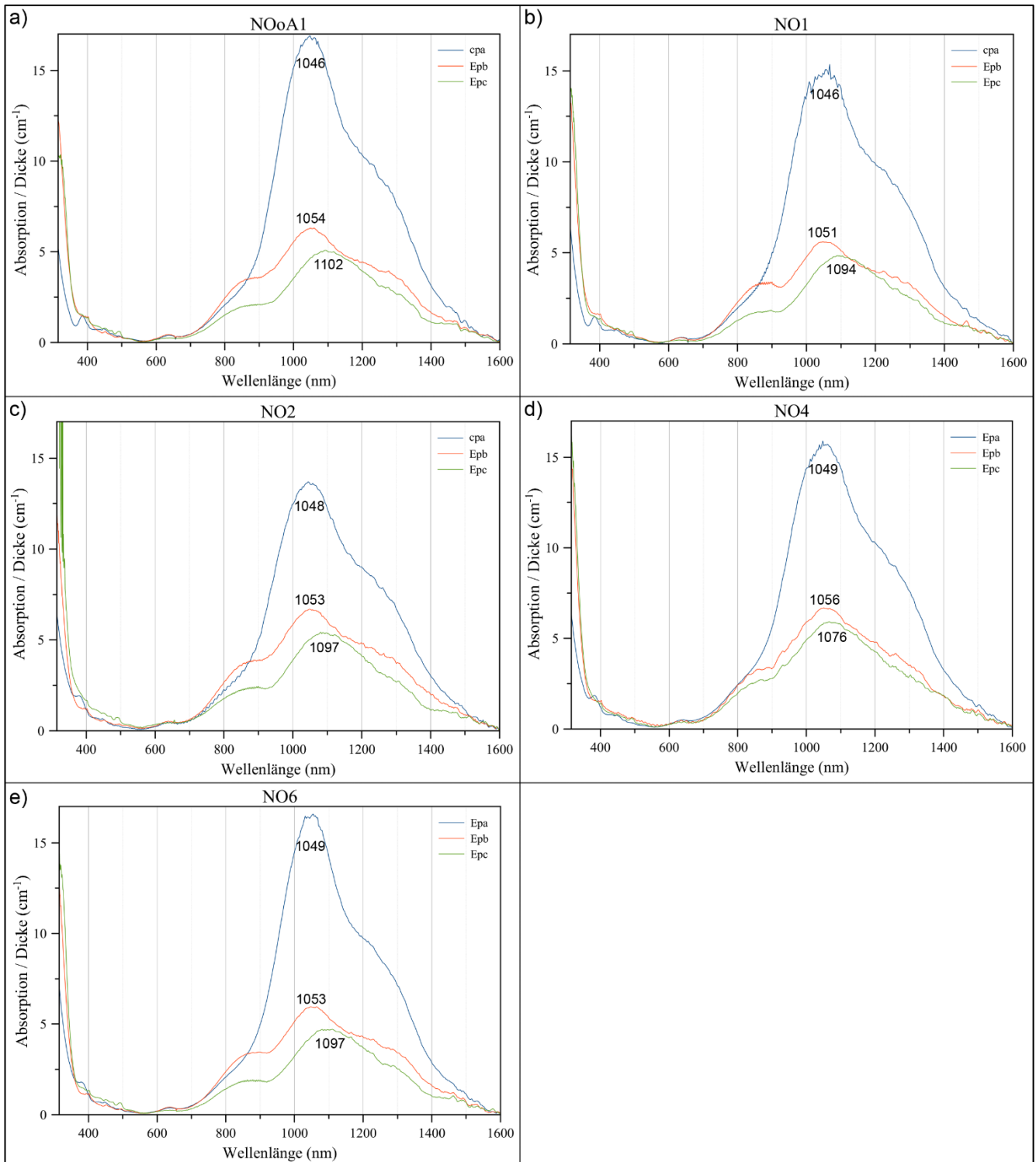
A 75: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der China-Proben (Zhangjiakou) a) CNZ1, b) CNZ2 (nur c||a), c) CNZ3 und d) CNZ4 (nur c||a)



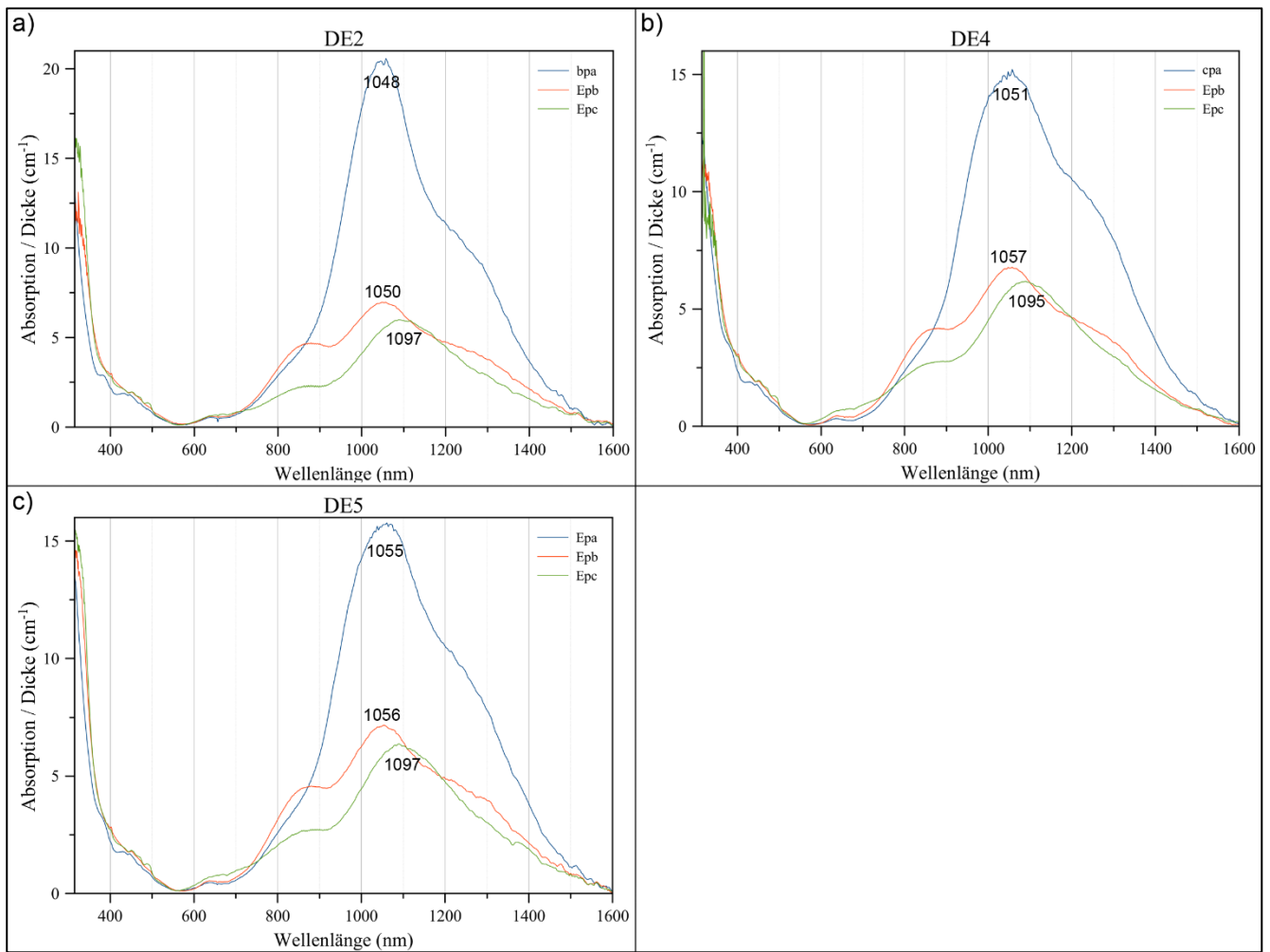
A 76: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Proben aus Vietnam a) VN1 und b) VN3



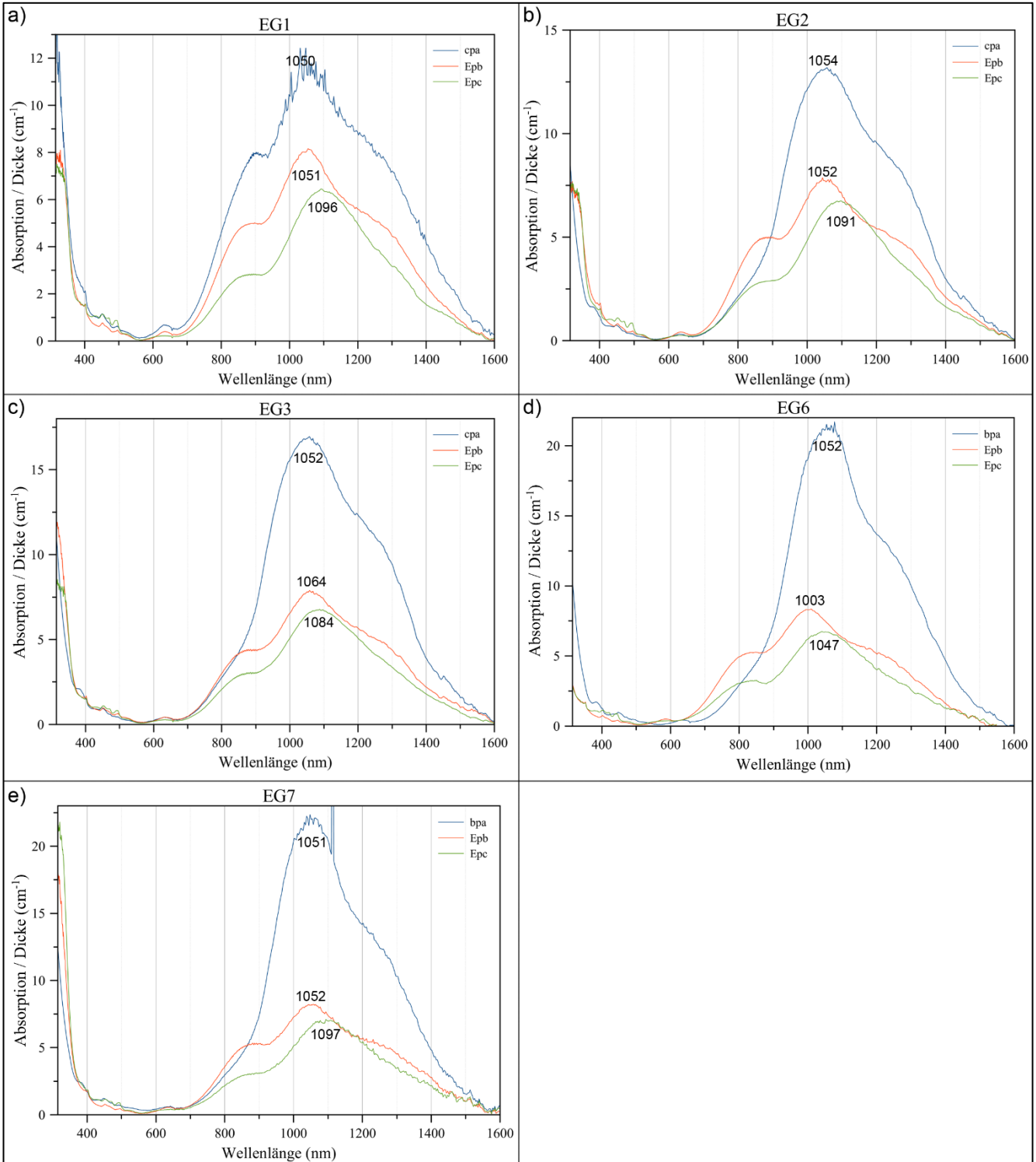
A 77: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der USA-Proben (San Carlos) a) US2 (nur c|a), b) USoA1, c) USoA2, d) USoA3 (nur c|a), e) USoA4 und f) USoA6 (nur c|a)



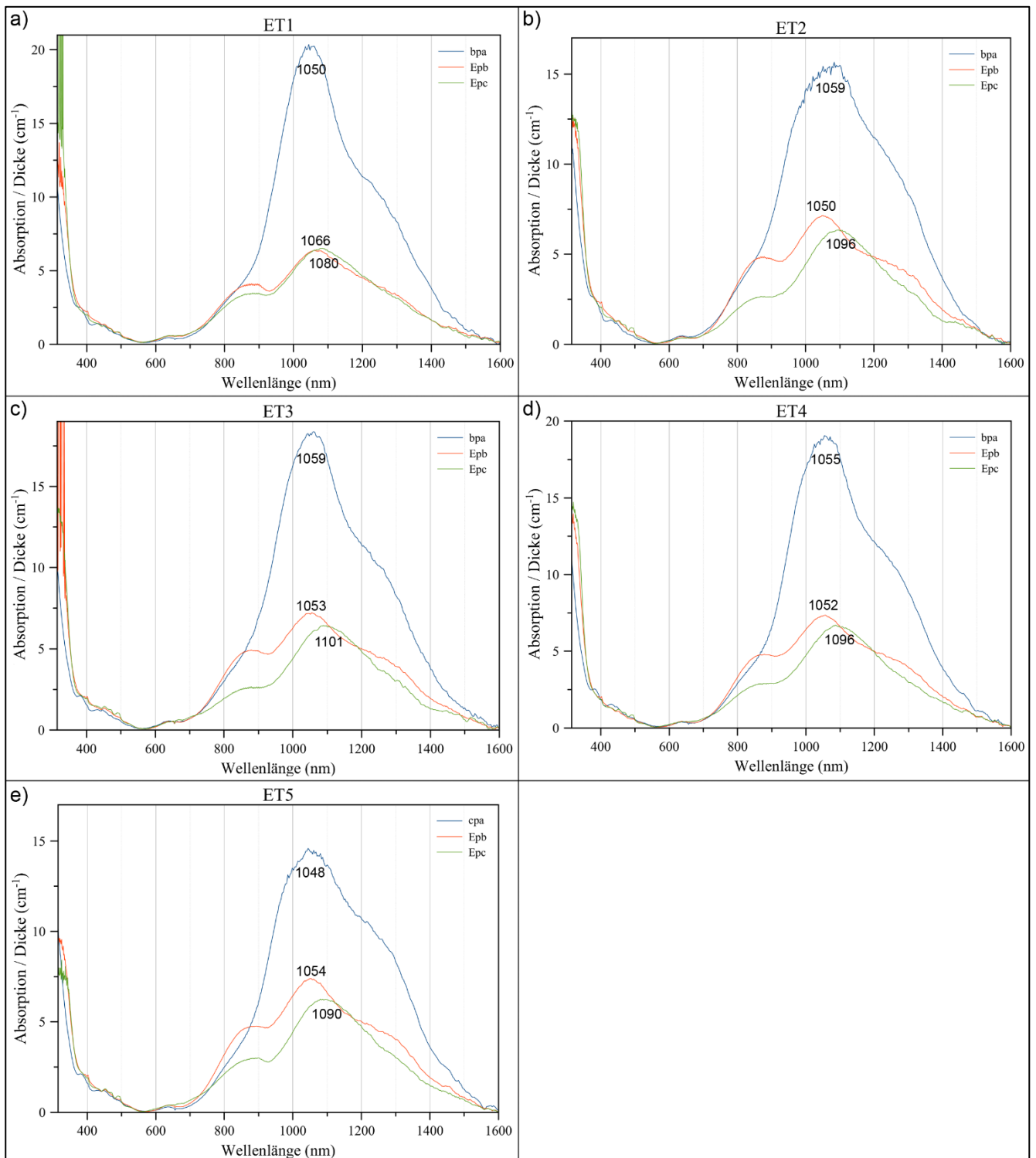
A 78: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Proben aus Norwegen aus Sunnmøre: a) NOoA1 (nur c|a) und aus Lom: b) NO1 (nur c|a), c) NO2(nur c|a), d) NO4 und e) NO6



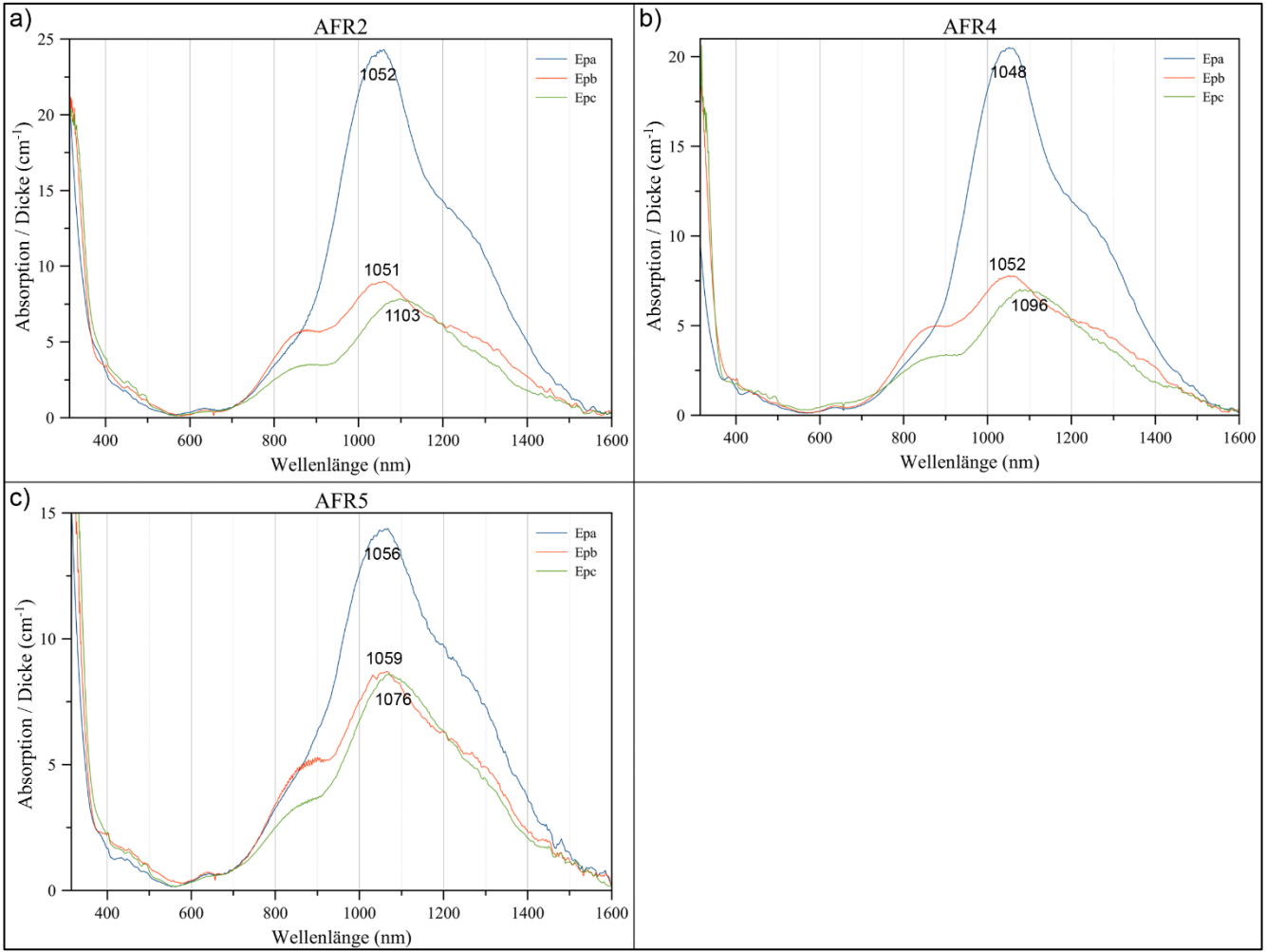
A 79: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Proben aus Deutschland a) DE2 (nur b||a), b) DE4 (nur c||a) und c) DE5



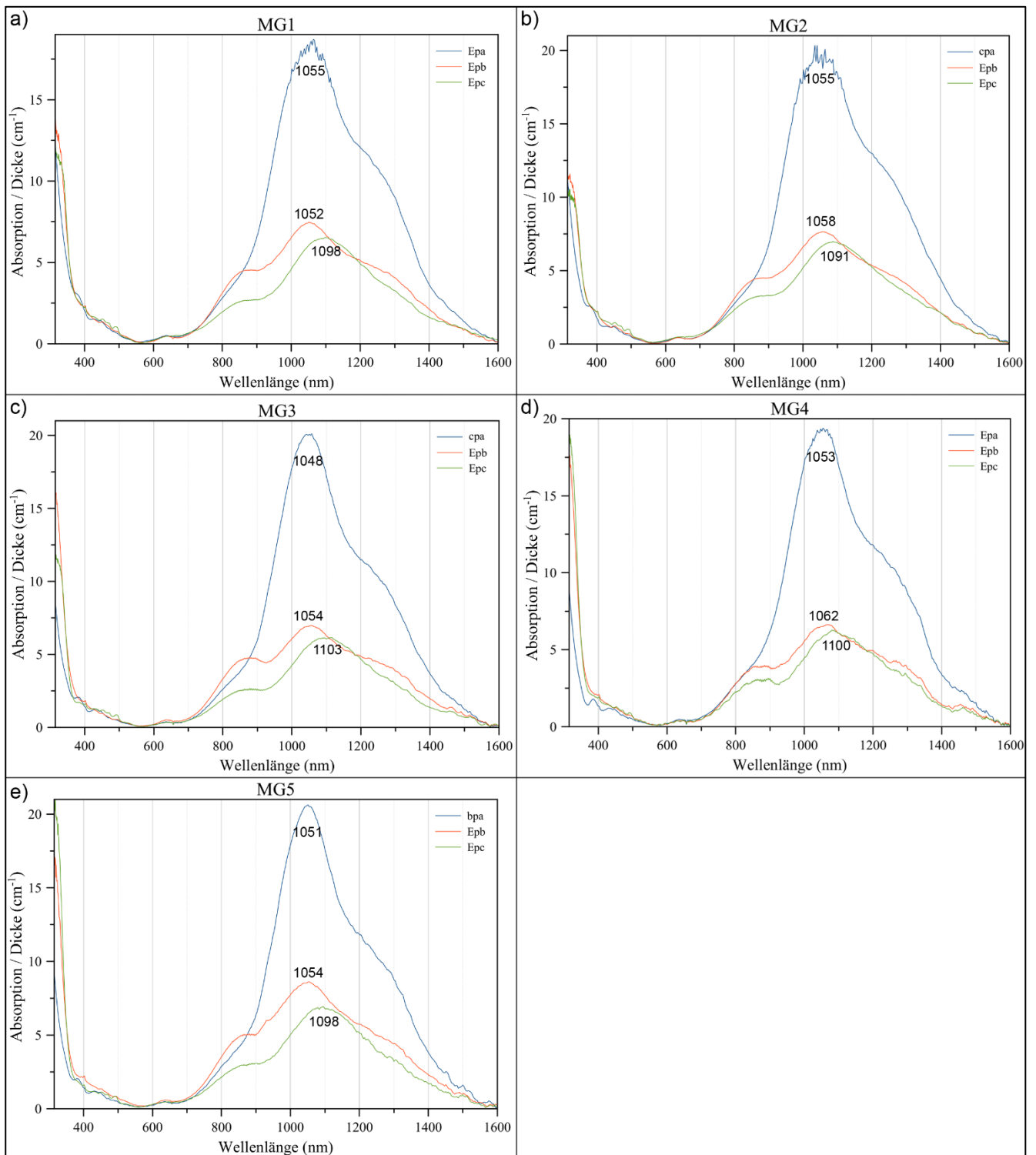
A 80: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Proben aus Ägypten a) EG1, b) EG2, c) EG3 (nur c||a), d) EG6 (nur b||a) und e) EG7 (nur b||a)



A 81: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Proben aus Ägypten a) ET1 (nur b|a), b) ET2 (nur b|a), c) ET3 (nur b|a), d) ET4 (nur b|a) und e) ET5 (nur c|a)



A 82: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der SüdProben aus Afrika a) AFR2, b) AFR4 und c) AFR5



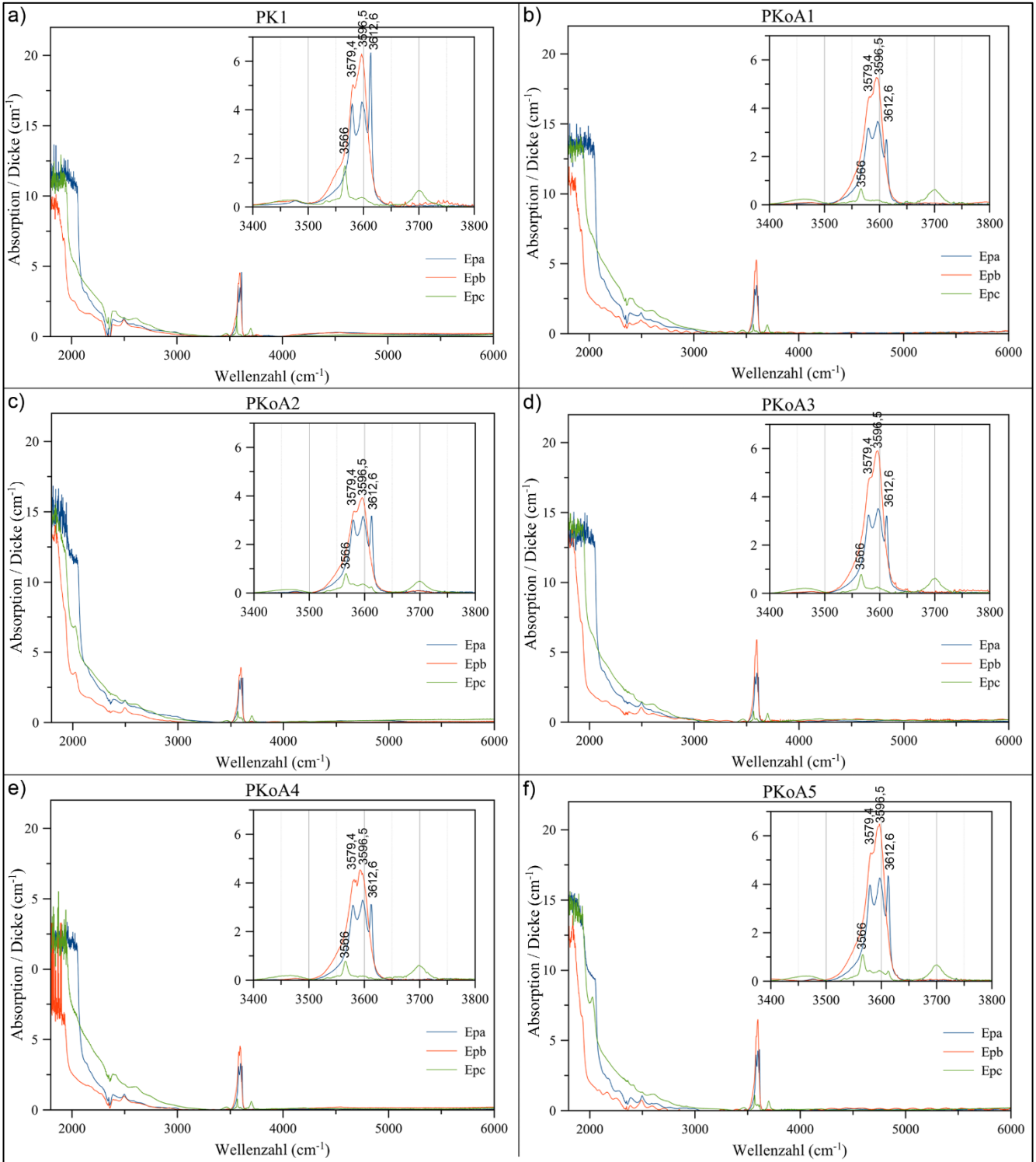
A 83: Gemittelte UV-Vis-NIR-Spektren der Proben aus Madagaskar a) MG1, b) MG2 (nur c||a), c) MG3 (nur c||a), d) MG4 und e) MG5 (nur b||a)

Probe	a-Achse (cm)	b-Achse (cm)	c-Achse (cm)	Probe	a-Achse (cm)	b-Achse (cm)	c-Achse (cm)	Probe	a-Achse (cm)	b-Achse (cm)	c-Achse (cm)
PK1	0,1868	0,1573	0,1820	MMR4	0,2520	0,1601	0,1408	NOoA1	0,1871	0,2859	0,1561
PKoA1	0,2460	0,2032	0,2289	MMR5	0,3979	0,2668	0,3302	DE2	0,2345	0,1230	0,2547
PKoA2	0,1703	0,1431	0,1956	CNB1	0,1193	0,1940	0,2729	DE4	0,3227	0,3020	0,1835
PKoA3	0,2307	0,1908	0,1667	CNB2	0,1839	0,1106	0,3400	DE5	0,1816	0,1414	0,1739
PKoA4	0,4206	0,2106	0,3807	CNB4	0,1642	0,1930	0,1839	EG1	0,3035	0,3655	0,3247
PKoA5	0,1912	0,1824	0,1734	CNB5	0,1169	0,1531	0,2299	EG2	0,3382	0,3232	0,3739
PKoA6	0,1292	0,0789	0,1800	CNB6	0,2497	0,3178	0,0941	EG3	0,3420	0,2783	0,1357
PKoA7	0,1751	0,2367	0,2986	CNJ1	0,2080	0,2300	0,1479	EG6	0,1906	0,1400	0,1847
PKoA8	0,2567	0,1128	0,1587	CNJ2	0,0809	0,1688	0,0985	EG7	0,1105	0,1340	0,1833
PKoA9	0,2521	0,1674	0,1380	CNZ1	0,2056	0,1023	0,1771	ET1	0,2144	0,1412	0,2634
PKoA10	0,0968	0,1686	0,1842	CNZ2	0,1994	0,2511	0,0768	ET2	0,1569	0,2104	0,2334
PKoA11	0,1955	0,2214	0,1057	CNZ3	0,1012	0,0884	0,1488	ET3	0,2473	0,1289	0,2577
PKoA12	0,2277	0,0647	0,0620	CNZ4	0,2632	0,2448	0,1132	ET4	0,1732	0,1597	0,1959
PKoA13	0,1832	0,1613	0,1024	VN1	0,2030	0,1692	0,2466	ET5	0,3436	0,3142	0,2026
PKoA14	0,1176	0,1579	0,0899	VN3	0,1590	0,1002	0,1733	AFR2	0,1716	0,0975	0,0917
PKoA15	0,3047	0,1116	0,1090	US2	0,1010	0,1314	0,1269	AFR4	0,1491	0,1342	0,1190
PKoA16	0,2761	0,2092	0,1984	USoA1	0,1581	0,1229	0,1520	AFR5	0,1779	0,0780	0,1067
PKS1	0,2726	0,2973	0,2783	USoA2	0,1292	0,1069	0,1070	MG1	0,2362	0,1927	0,1605
AF1	0,1974	0,2100	0,1395	USoA3	0,1886	0,2505	0,1157	MG2	0,2755	0,2170	0,1763
AF2	0,1552	0,1511	0,2140	USoA4	0,0927	0,1643	0,0988	MG3	0,1641	0,2656	0,1193
AF3	0,1840	0,0969	0,1504	USoA6	0,2882	0,1905	0,1438	MG4	0,1175	0,1153	0,1415
AF4	0,0639	0,1624	0,2720	USSC1	0,3919	0,3535	0,3307	MG5	0,1358	0,0948	0,1897
AF5	0,2331	0,1433	0,1740	NO1	0,1215	0,2407	0,1982	Fo2	0,1157 (unorientiert)		
MMR1	0,1520	0,2272	0,1654	NO2	0,2392	0,2534	0,1382	AF4	0,2174 (unorientiert)		
MMR2	0,2308	0,2842	0,2038	NO4	0,1412	0,1681	0,1611				
MMR3	0,3173	0,2622	0,0980	NO6	0,1697	0,1548	0,1610				

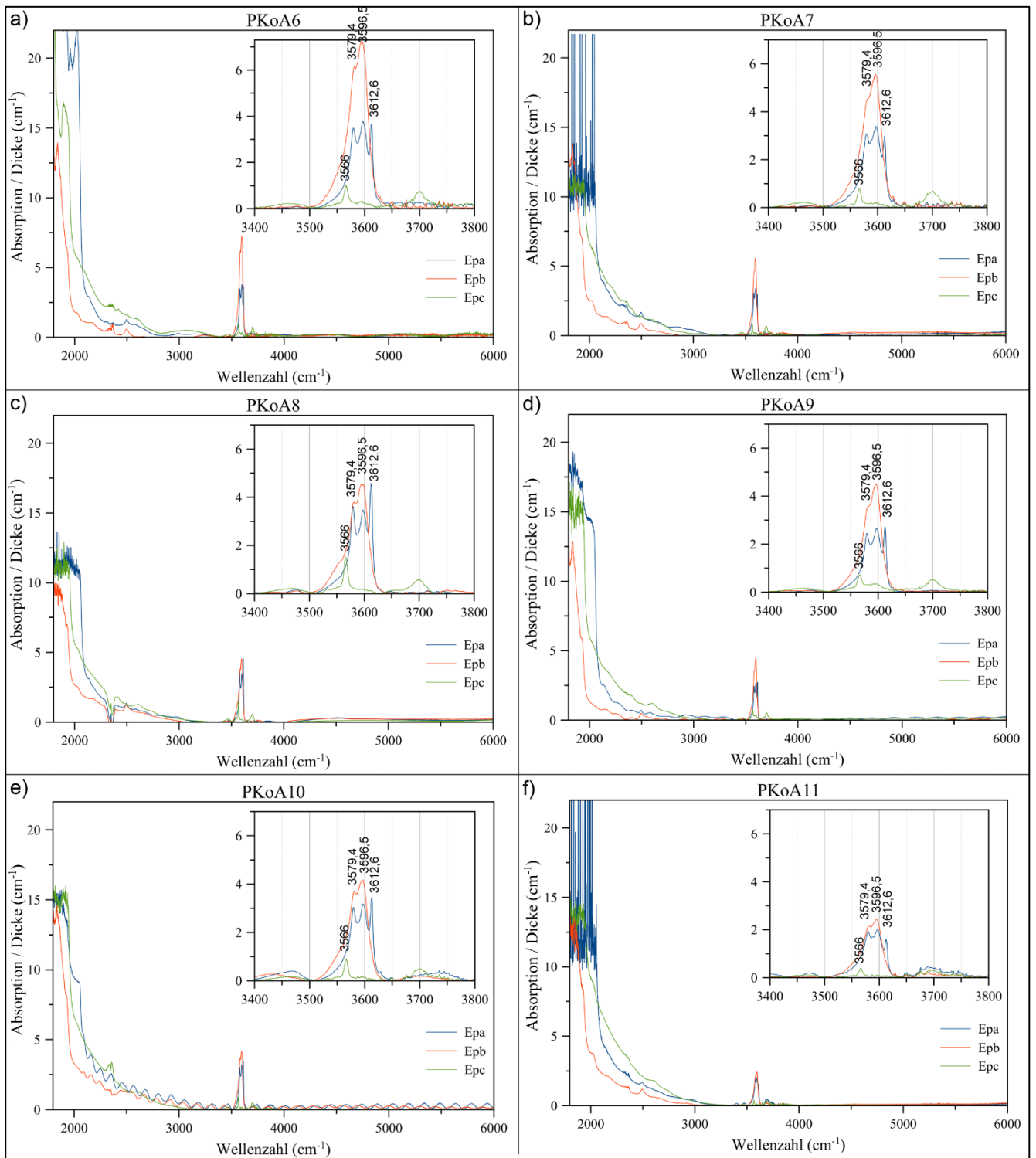
A 84: Probenmaße der FTIR-Messungen (die Bezeichnung a-, b- und c-Achse entsprechen den kristallographischen Richtungen [100], [010] und [001])

Vorkommen	Probe	Kristallstruktur- bestimmung	Messgeometrie (Scananzahl)	Vorkommen	Probe	Kristallstruktur- bestimmung	Messgeometrie (Scananzahl)	
Pakistan	PK1	optisch	b a (128), c b (128), b c (128)	USA, Arizona	US2	Precession	b a (128), a b (128), a c (128)	
	PKoA1	optisch	b a (128), c b (128), b c (128)		US3	n. o.	-	
	PKoA2	optisch	c a (128), a b (128), a c (128)	USA, Arizona, San Carlos	USoA1	Vierkreis	c a (128), c b (128), b c (128)	
	PKoA3	optisch	b a (128), c b (128), b c (128)		USoA2	Vierkreis	c a (512), c b (128), b c (128)	
	PKoA4	optisch	b a (128), a b (128), b c (128)		USoA3	Vierkreis	b a (128), c b (128), a c (128)	
	PKoA5	optisch	c a (128), c b (128), a c (128)		USoA4	Vierkreis	b a (128), a b (128), b c (512)	
	PKoA6	optisch	b a (128), a b (128), b c (128)		USoA6	Vierkreis	b a (512), c b (128), b c (128)	
	PKoA7	optisch	b a (128), a b (128), b c (128)		USSC1	optisch	b a (128), c b (128), b c (128)	
	PKoA8	optisch	b a (128), c b (128), b c (128)		Norwegen, Lom	NO1	Vierkreis	c a (128), a b (128), a c (128)
	PKoA9	optisch	c a (128), c b (128), b c (128)			NO2	Vierkreis	b a (128), a b (128), b c (128)
	PKoA10	optisch	c a (128), c b (128), b c (128)	NO4		Vierkreis	c a (128), a b (128), a c (128)	
	PKoA11	optisch	b a (128), a b (128), a c (128)	NO5		n. o.	-	
	PKoA12	optisch	c a (128), c b (128), b c (128)	Norwegen, Sunnmøre	NO6	Vierkreis	b a (128), a b (128), b c (128)	
	PKoA13	optisch	c a (128), c b (128), b c (128)		NOoA1	Precession	c a (128), a b (128), b c (512)	
	PKoA14	optisch	b a (128), a b (128), a c (128)		Deutschland, Eifel	DE1	n. o.	-
	PKoA15	optisch	b a (128), c b (128), b c (128)	DE2		Vierkreis	b a (128), a b (128), b c (128)	
PKoA16	optisch	c a (128), c b (128), b c (128)	DE3	n. o.		-		
Pakistan, Swat	PKS1	optisch	b a (128), a b (128), b c (128)	DE4		Precession	b a (512), a b (128), a c (128)	
Afghanistan	AF1	Vierkreis	c a (128), c b (128), a c (128)	Ägypten, St. John	DE5	Vierkreis	b a (128), a b (128), a c (512)	
	AF2	Precession	b a (128), a b (128), b c (128)		EG1	Vierkreis	c a (128), c b (512), a c (128)	
	AF3	Vierkreis	b a (128), c b (128), b c (128)		EG2	Precession	c a (512), c b (512), b c (128)	
	AF4	Vierkreis	c a (128), a b (128), a c (128)		EG3	Vierkreis	c a (128), c b (128), b c (128)	
	AF5	Precession	c a (128), c b (128), b c (128)		EG6	Vierkreis	b a (128), a b (512), b c (128)	
Myanmar	MMR1	Precession	b a (128), c b (512), a c (128)	EG7	Precession	b a (128), a b (128), a c (128)		
	MMR2	Vierkreis	c a (128), c b (128), b c (128)	Äthiopien	ET1	Vierkreis	c a (512), a b (128), a c (128)	
	MMR3	Vierkreis	c a (128), a b (512), b c (512)		ET2	Vierkreis	c a (128), c b (512), b c (128)	
	MMR4	Vierkreis	b a (128), c b (128), b c (128)		ET3	Vierkreis	b a (128), a b (128), b c (128)	
	MMR5	Vierkreis	b a (128), c b (128), b c (128)		ET4	Vierkreis	c a (512), c b (512), a c (512)	
China, Baishan, Jilin	CNB1	Vierkreis	c a (512), c b (128), b c (512)		Südafrika	ET5	Precession	b a (128), a b (128), a c (128)
	CNB2	Vierkreis	b a (128), a b (128), b c (128)	AFR1		n. o.	-	
	CNB4	Vierkreis	c a (128), c b (128), a c (128)	AFR2		Vierkreis	c a (128), c b (128), b c (128)	
	CNB5	Vierkreis	b a (128), a b (128), b c (128)	AFR3		n. o.	-	
	CNB6	Vierkreis	c a (128), c b (128), b c (128)	AFR4		Vierkreis	b a (512), a b (128), a c (128)	
	China Jiaohe, Jilin	CNJ1	Vierkreis	b a (128), a b (128), a c (128)	AFR5	Vierkreis	c a (512), a b (128), a c (128)	
China, Zhangjiakou, Hebei	CNJ2	Vierkreis	b a (128), c b (128), a c (128)	Madagaskar	MG1	Precession	c a (128), a b (128), a c (128)	
	CNZ1	Vierkreis	c a (128), c b (128), b c (128)		MG2	Vierkreis	c a (128), a b (128), a c (512)	
	CNZ2	Vierkreis	b a (128), c b (128), a c (128)		MG3	Vierkreis	b a (128), c b (128), a c (128)	
	CNZ3	Vierkreis	b a (128), a b (128), b c (128)		MG4	Vierkreis	b a (128), a b (128), a c (128)	
	CNZ4	Vierkreis	c a (128), c b (128), b c (128)		MG5	Vierkreis	b a (128), a b (128), b c (128)	
CNZ5	n. o.	-	Nordvietnam, Yên Bái	Fo2	unorientiert	-		
Südvietnam, Zentrales Hochland	VN1	Precession		c a (128), c b (512), a c (512)	-			
VN2	n. o.	-						
VN3	Precession	c a (512), a b (128), b c (128)						
VN4	n. o.	-						

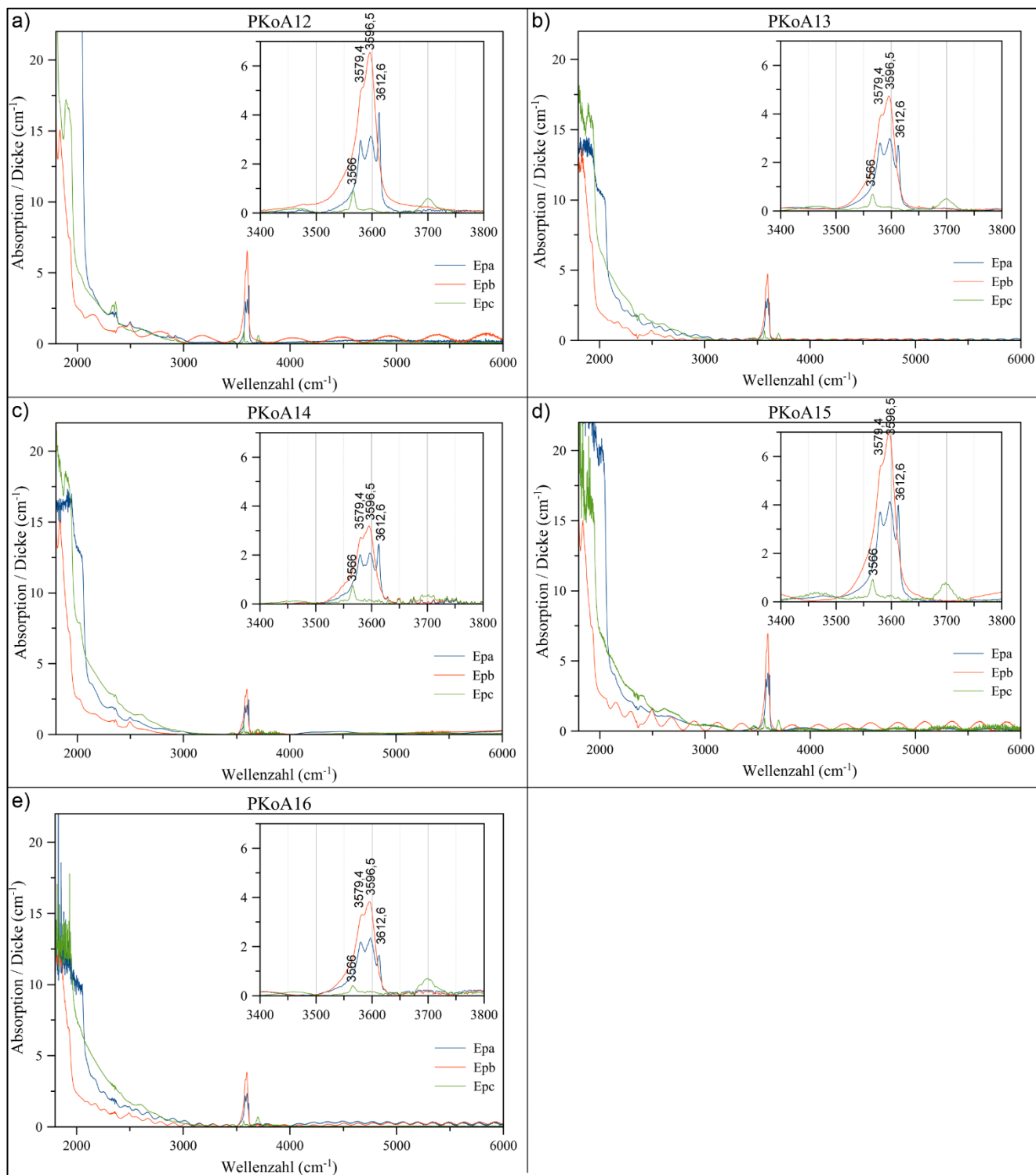
A 85: Zusammenstellung der Messgeometrien inkl. Scananzahl und Röntgenstrahlbeugungsmethoden. optisch = Ausrichtung der Kristallachsen bestimmt anhand Kristallmorphologie; Vierkreis = Vierkreis-Röntgenstrahldiffraktometer; Precession = Einkristallröntgenstrahl-Präzessionsgoniometer; n. o. = nicht orientierbar.



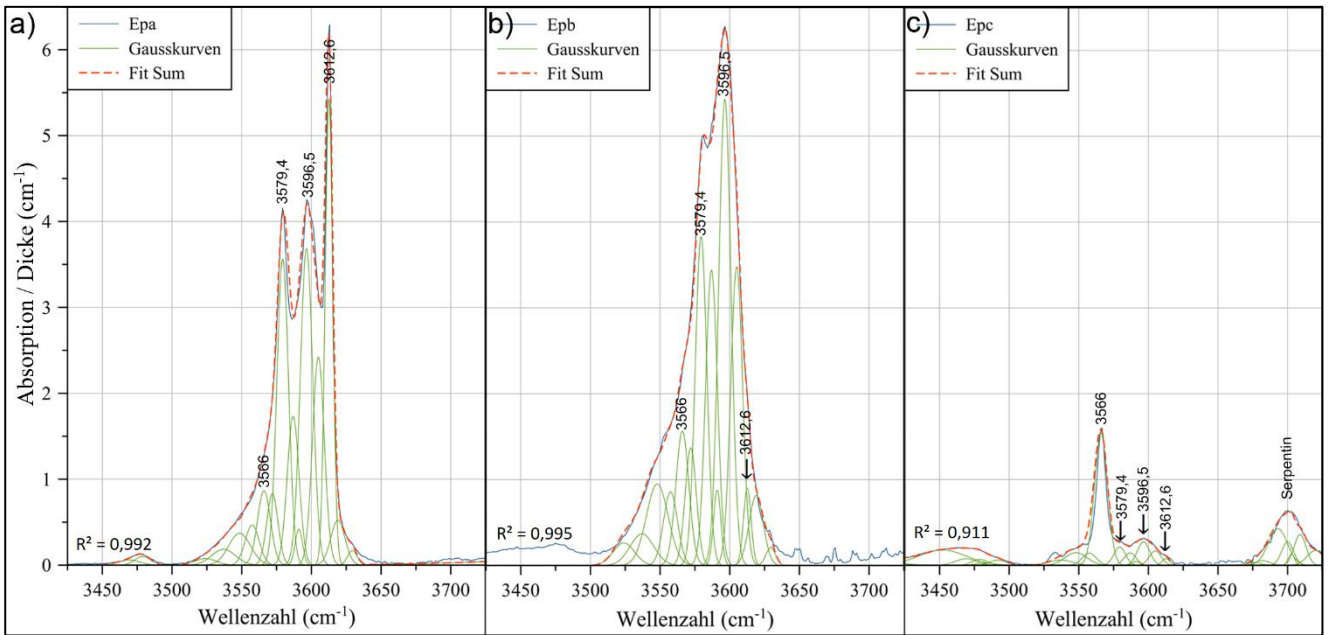
A 86: FTIR-Spektren der Proben a) PK1, b) PKoA1, c) PKoA2, d) PKoA3, e) PKoA4 und f) PKoA5



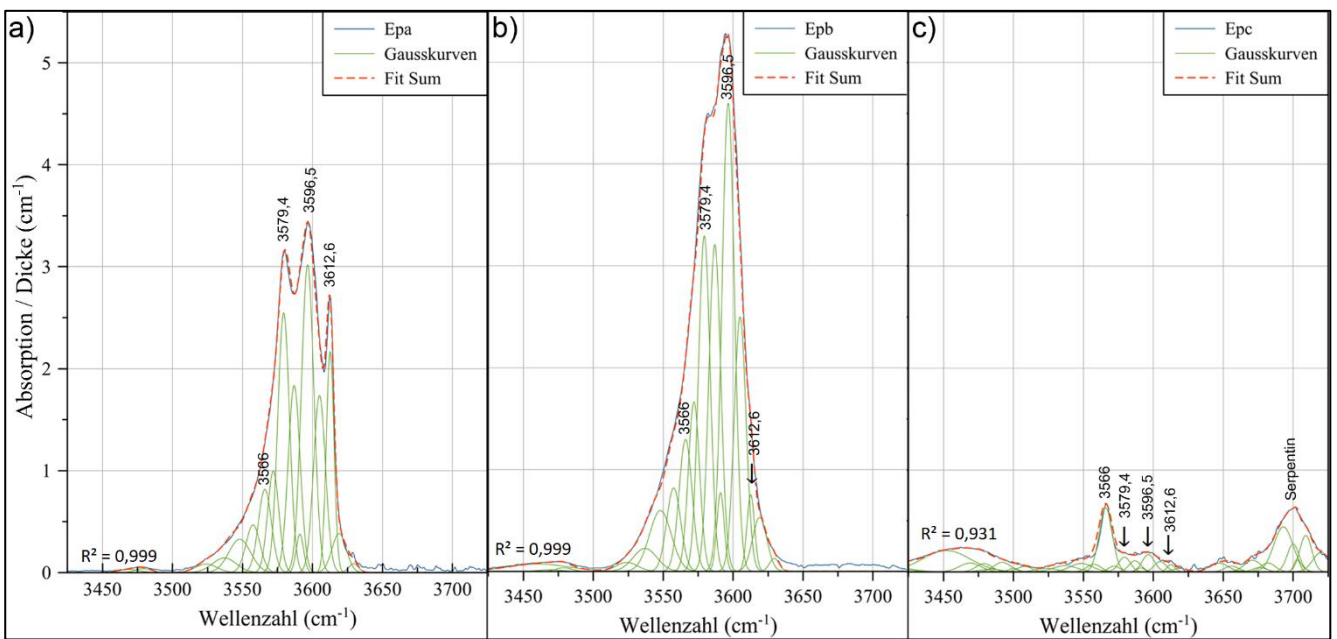
A 87: FTIR-Spektren der Proben a) PKoA6, b) PKoA7, c) PKoA8, d) PKoA9, e) PKoA10 und f) PKoA11



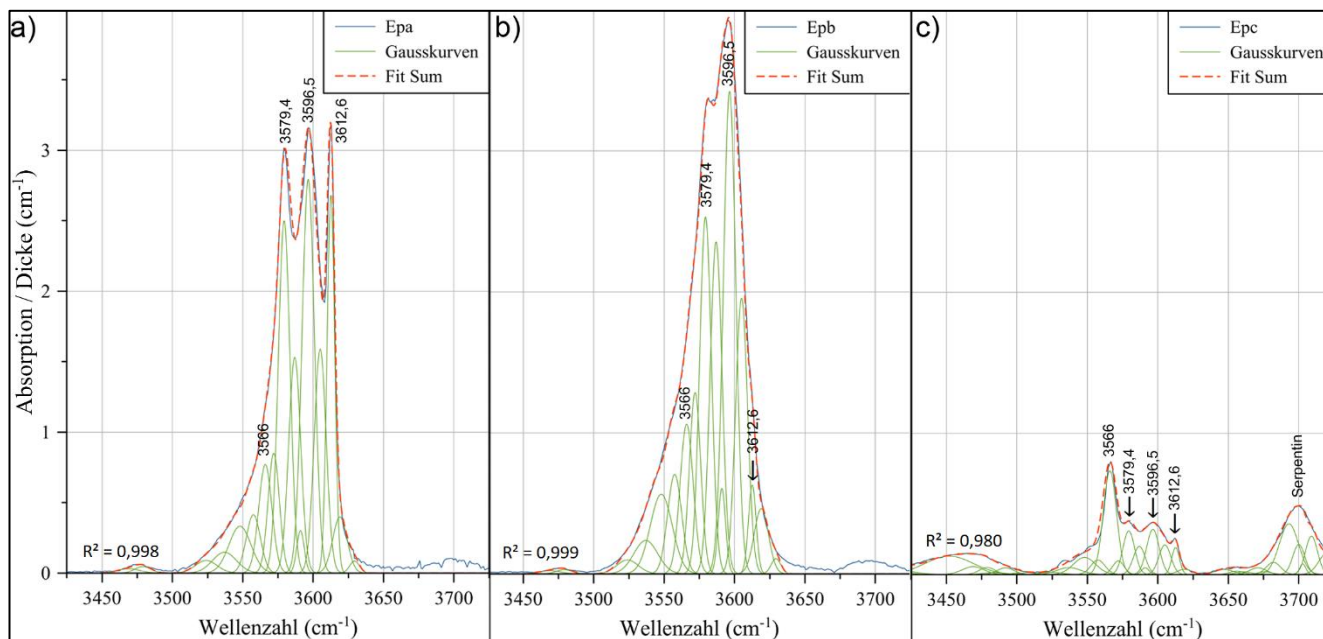
A 88: FTIR-Spektren der Proben a) PKoA12, b) PKoA13, c) PKoA14, d) PKoA15 und e) PKoA16



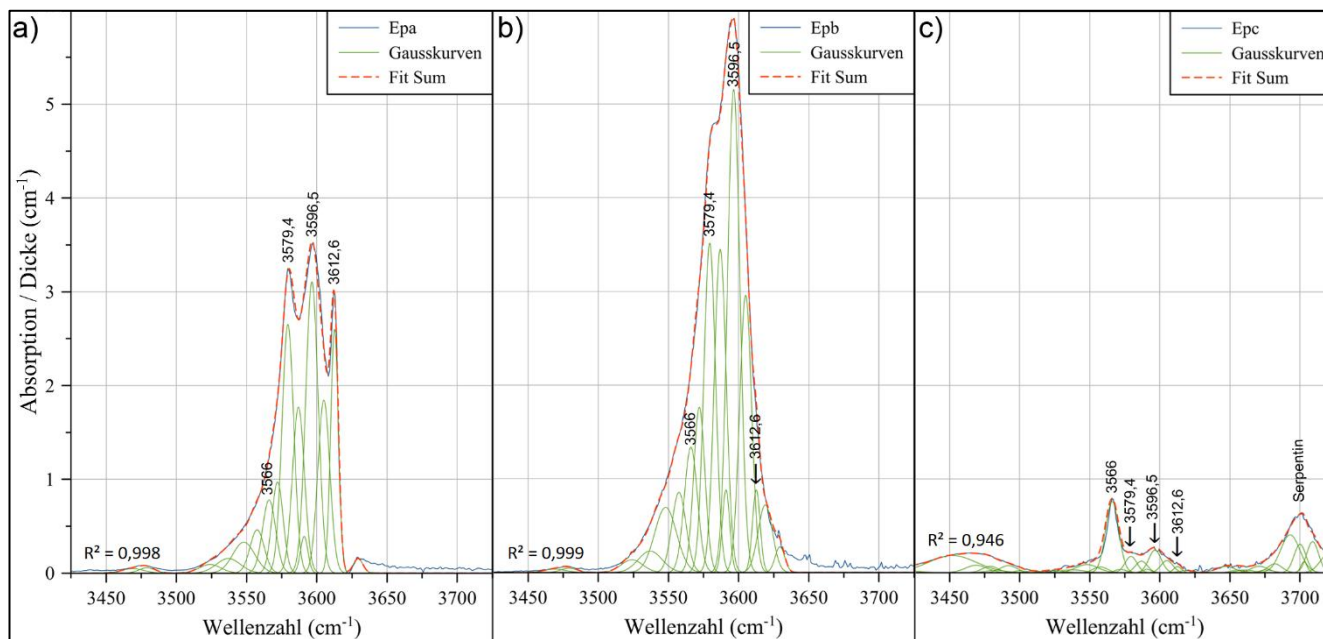
A 89: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PK1. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



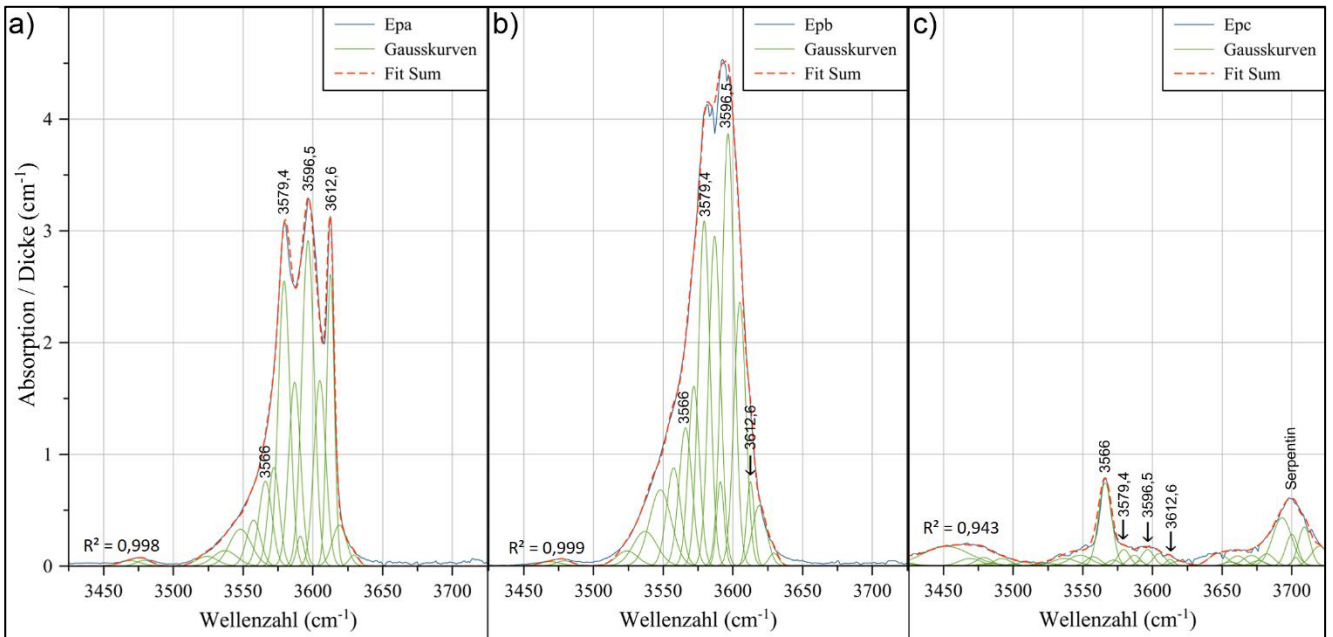
A 90: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA1. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



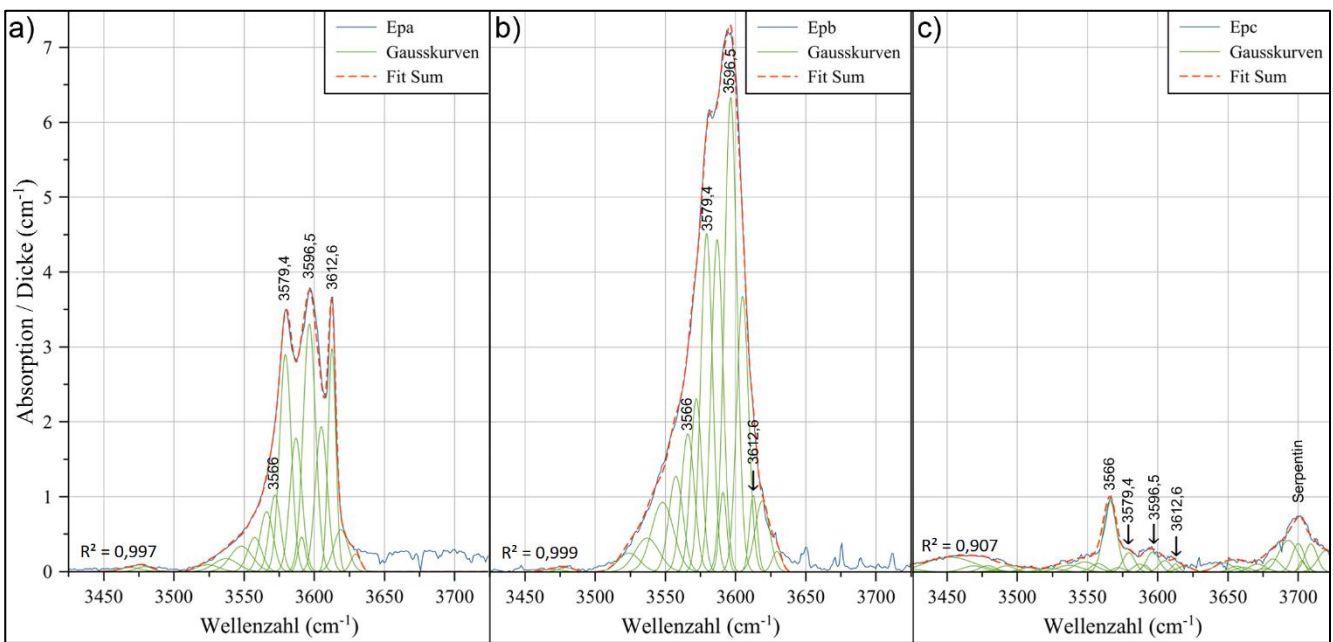
A 91: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA2. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



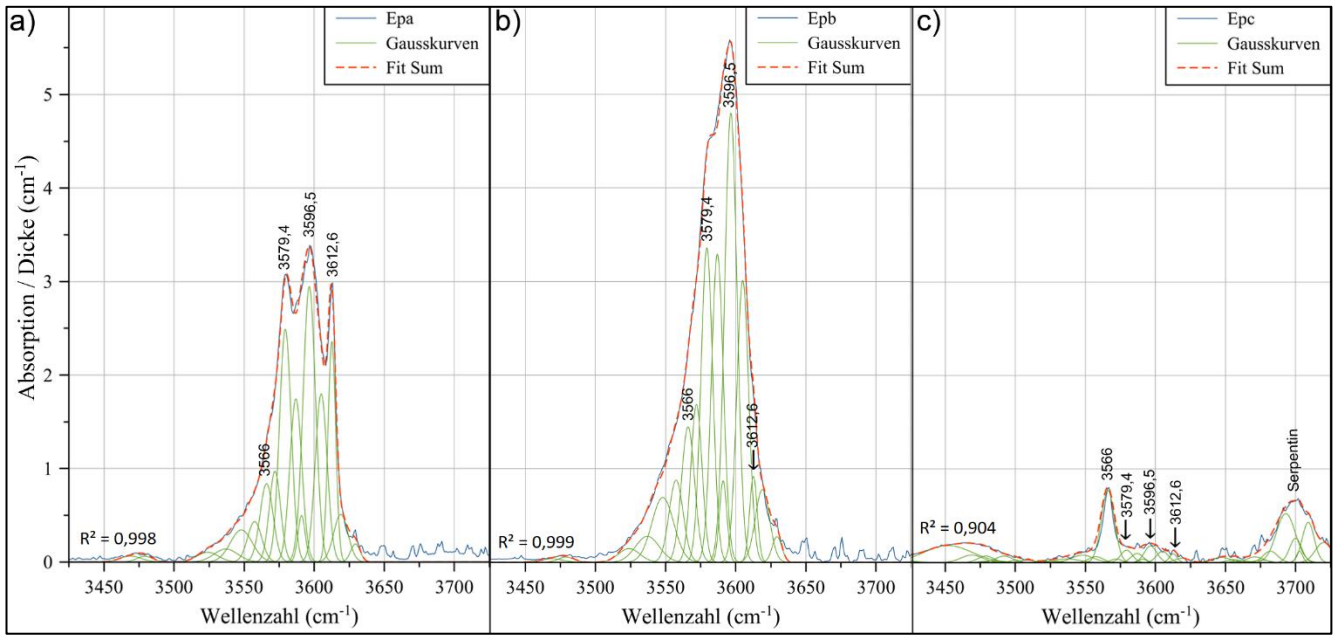
A 92: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA3. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



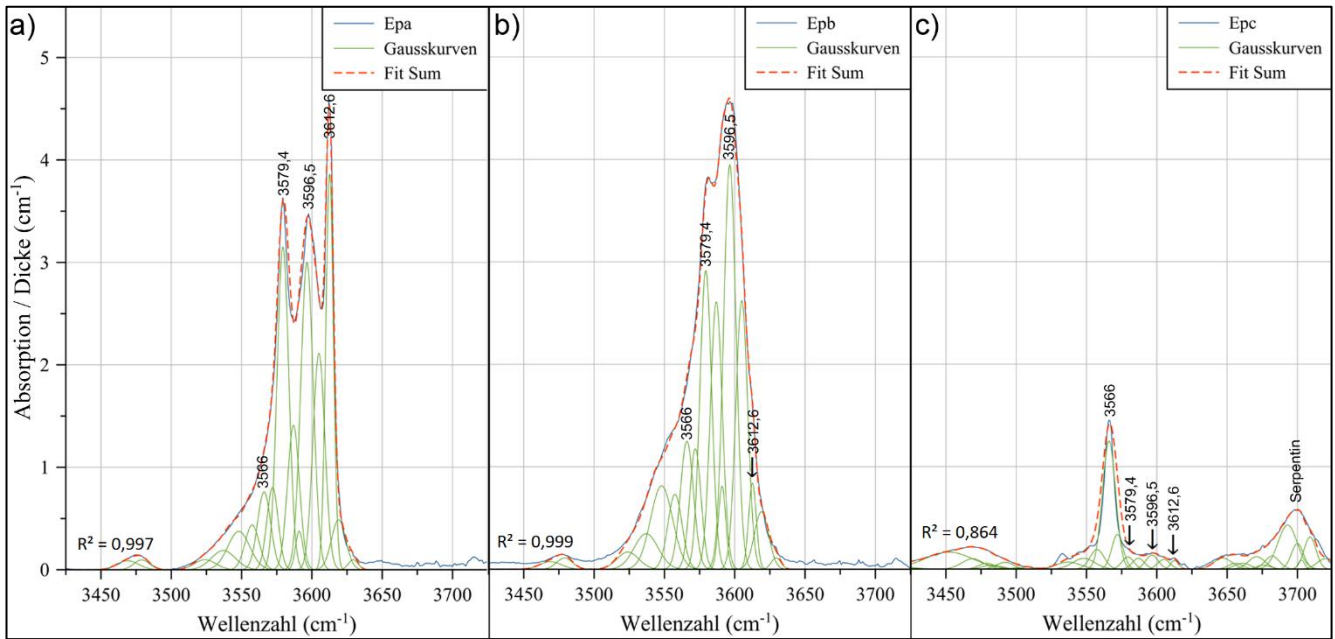
A 93: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA4. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



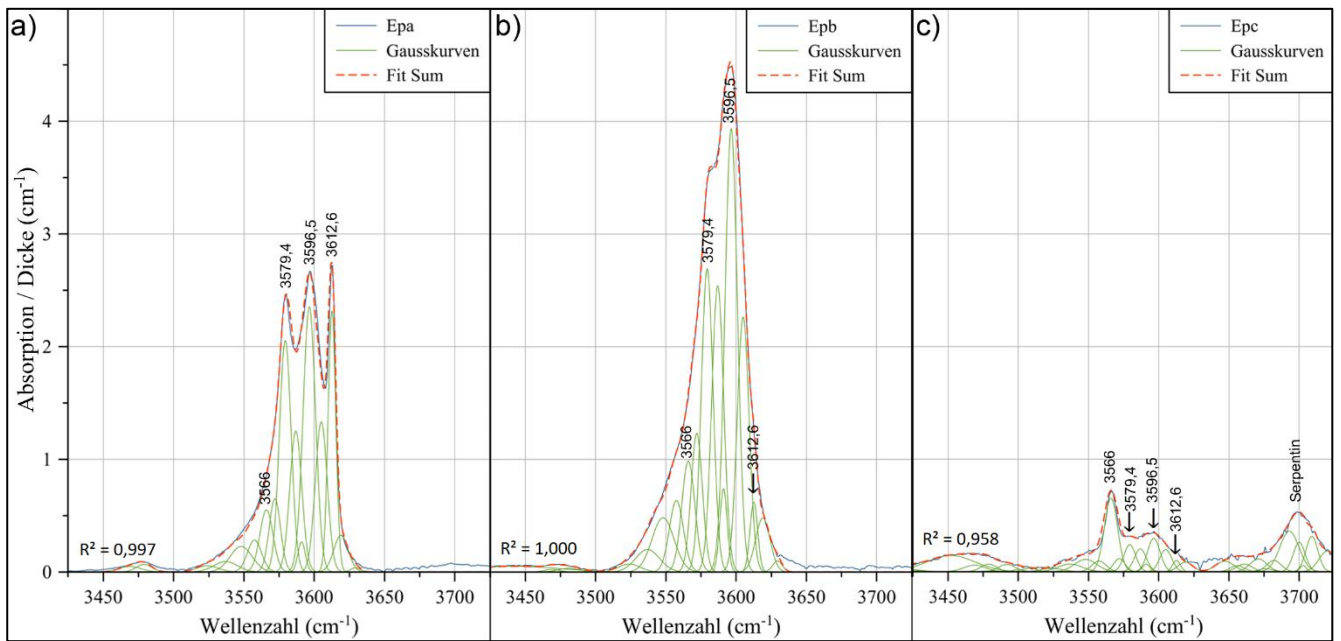
A 94: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA6. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



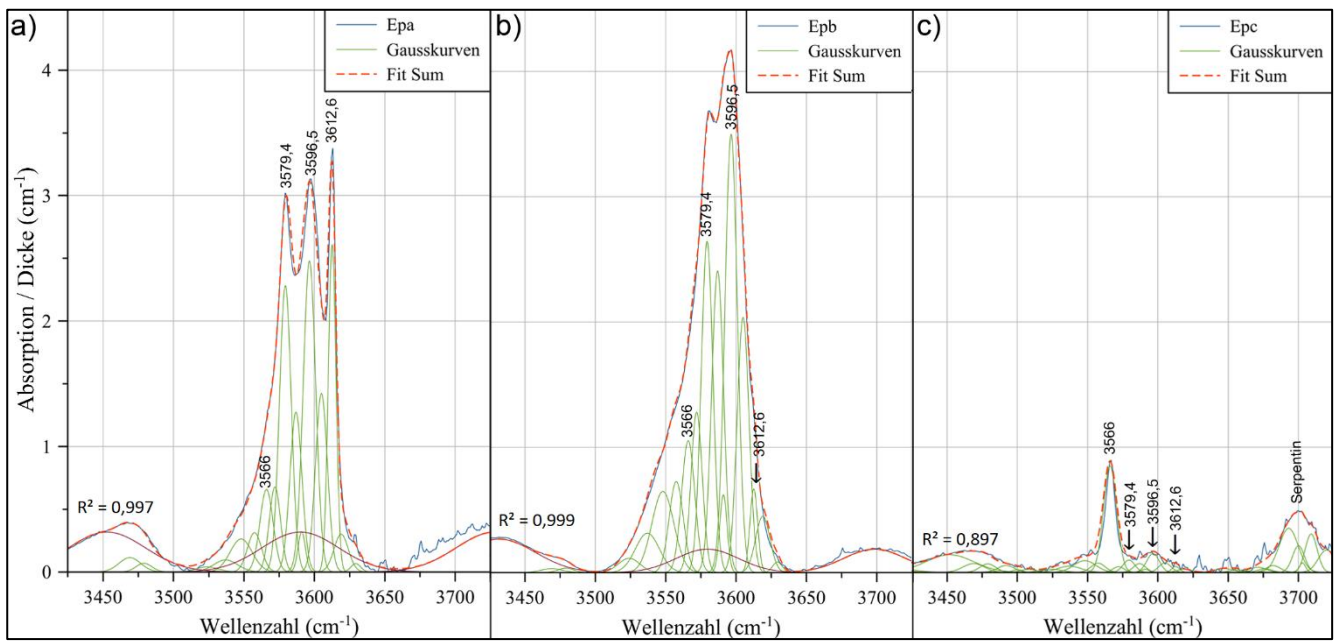
A 95: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA7. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



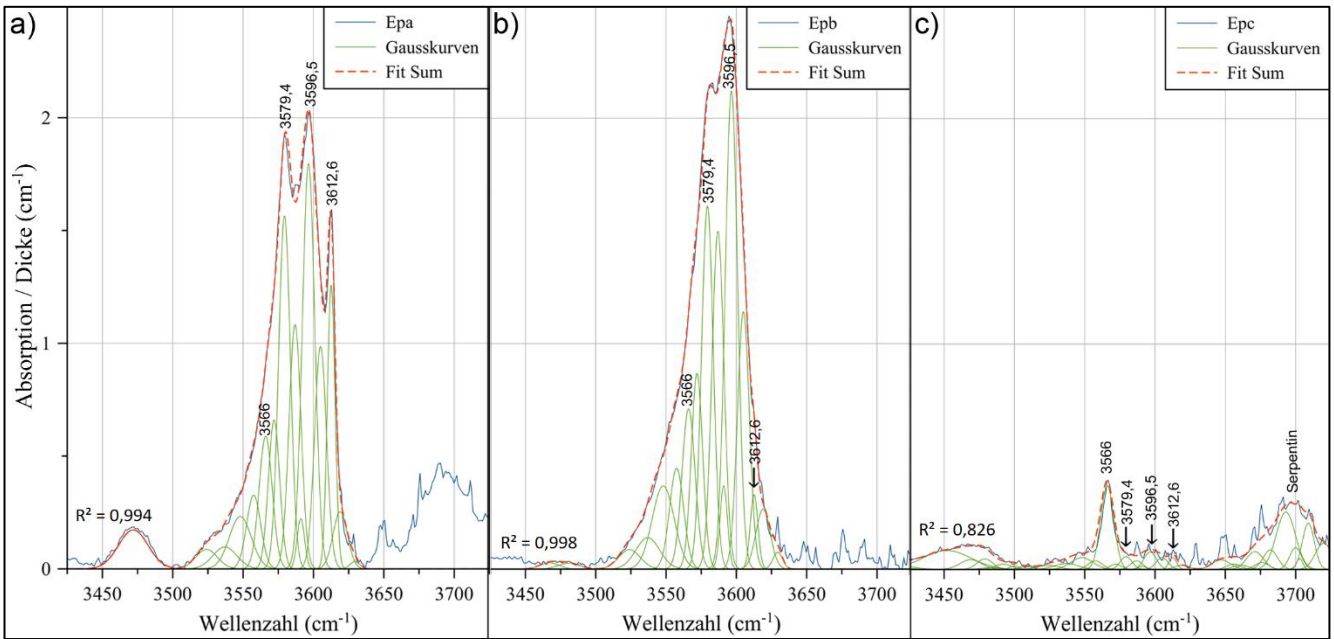
A 96: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA8. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



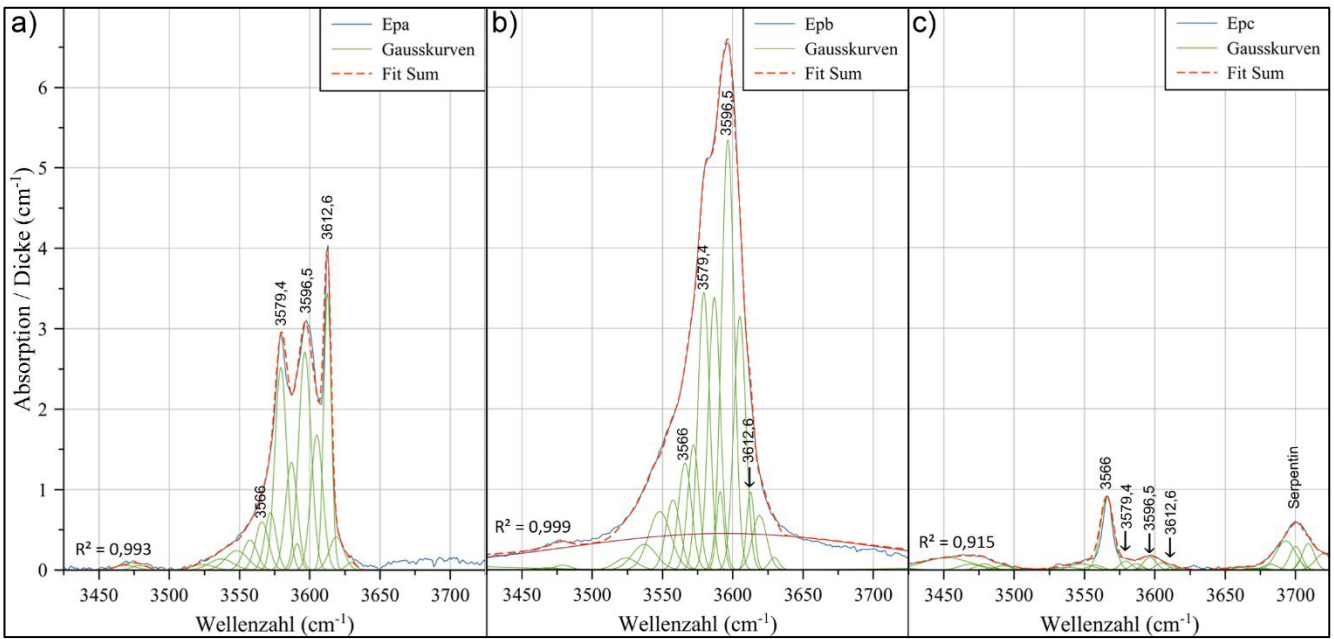
A 97: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA9. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



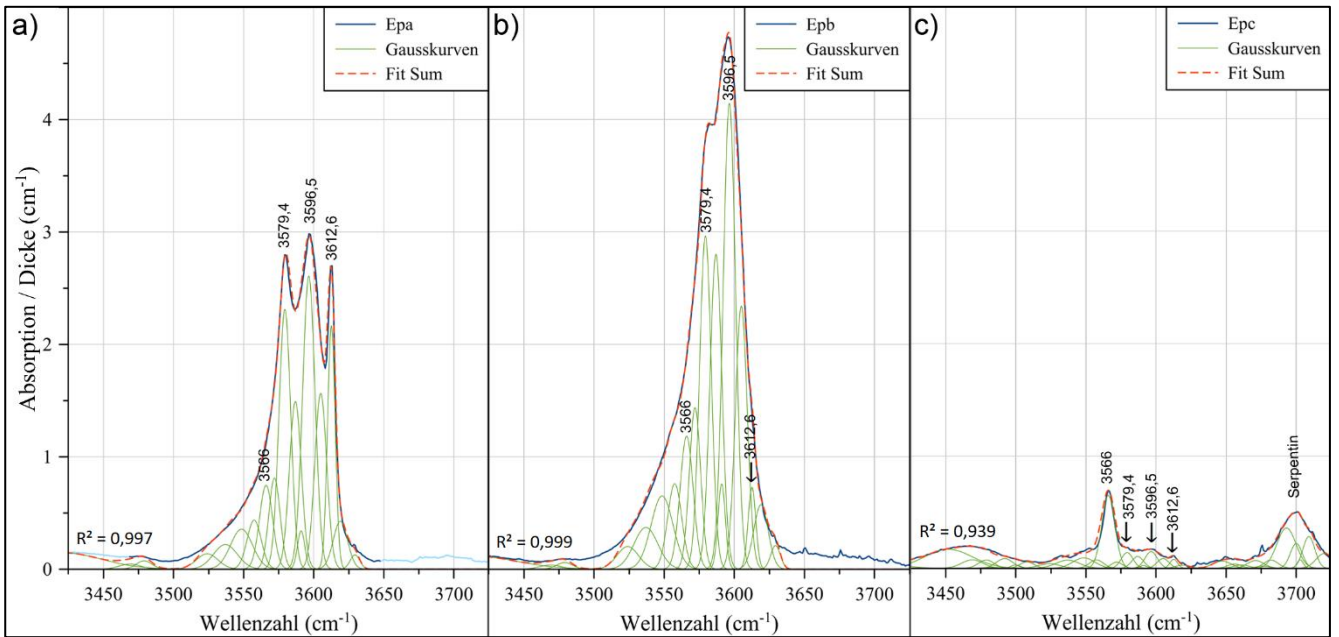
A 98: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA10. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



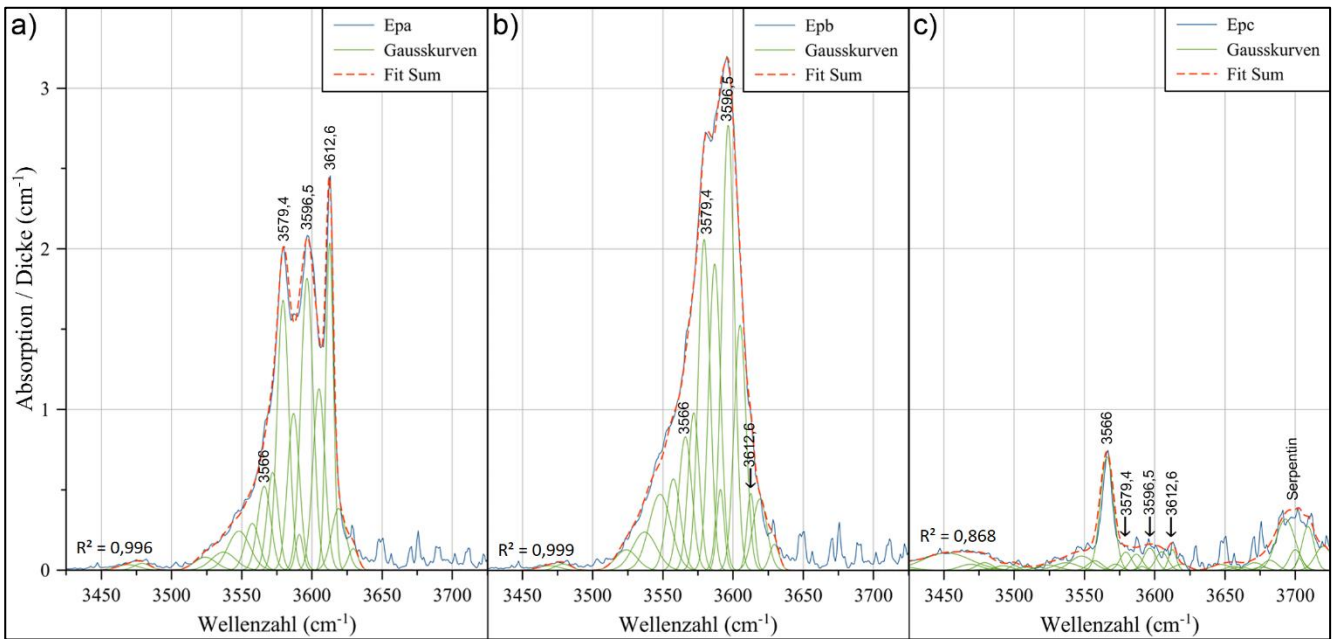
A 99: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA11. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



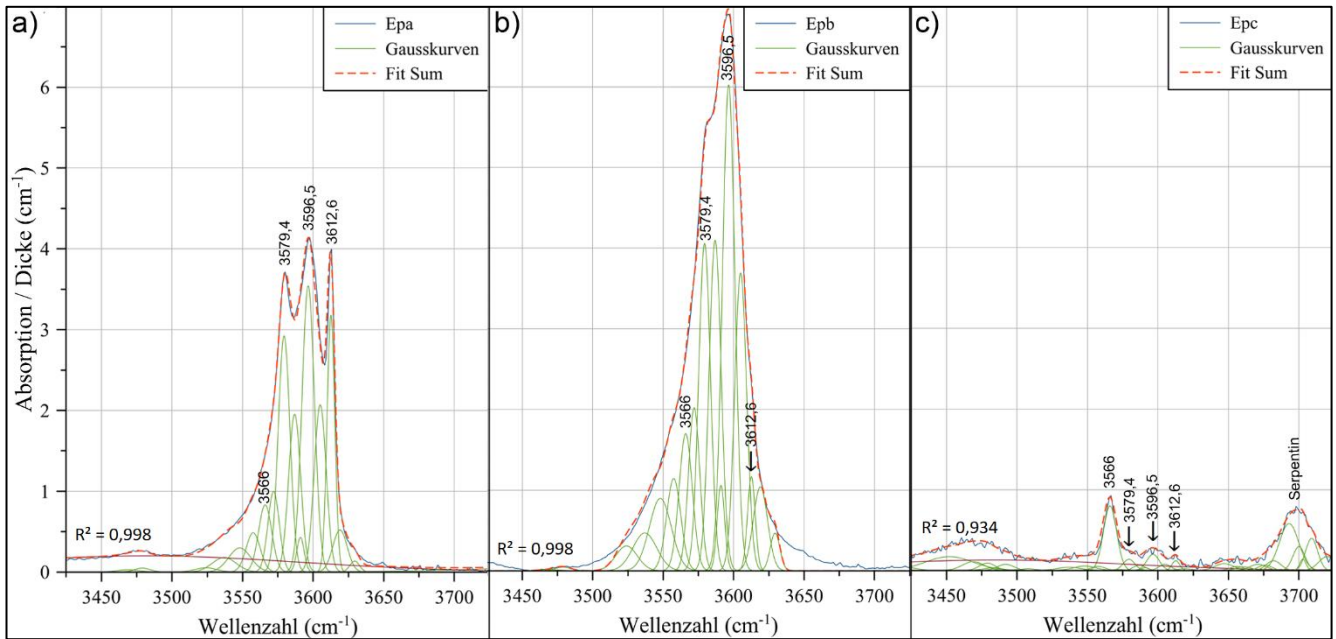
A 100: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA12. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



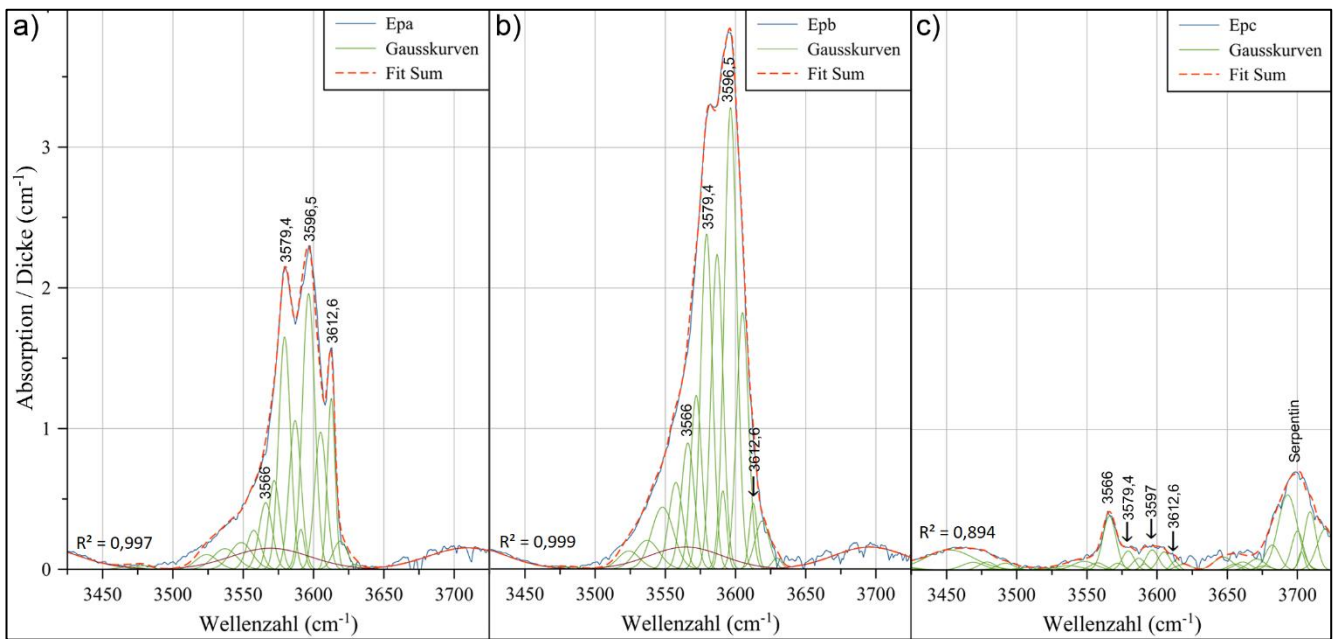
A 101: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA13. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



A 102: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA14. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



A 103: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA15. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



A 104: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKoA16. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse

Position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	PK1	PKoA1	PKoA2	PKoA3	PKoA4	PKoA5	PKoA6	PKoA7	PKoA8
3469	9	c > a	c > a > b	c > a > b	c > a > b	c > a > b	c > a > b	c > a > b	c > a > b	c > a > b
3479	6,6	c > a	c > a > b	c > a >> b	c > a >> b	c > a > b	a > c > b	c = a > b	c > a >> b	a > c > b
3524	9	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a
3537	10	b > a > c	b > a > c	b > a > c	b > a > c	b > a > c	b > a > c	b > a > c	b > a > c	b > a > c
3548,5	9,2	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c
3557,5	5,9	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c
3566	5,5	b > c >> a	b > a > c	b >> a > c	b >> a > c	b >> a > c	b > c > a	b >> c > a	b >> c > a	b = c > a
3572	4,73	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c
3579,4	4,9	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c
3586,9	5	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c
3591	3,1	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c
3596,5	5,2	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c
3605	5	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c
3612,6	3,2	a > b > c	a > b > c	a >> b > c	a > b > c	a >> b > c	a > b > c	a > b > c	a > b > c	a > b > c
3619	6	b > a	b > a	b > a > c	b > a	b > a	b > a > c	b > a	b > a	b > a
3629,4	4	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a
Position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	PKoA9	PKoA10	PKoA11	PKoA12	PKoA13	PKoA14	PKoA15	PKoA16	PKS1
3469	9	c > a >> b	a > c > b	c	c > a >> b	c >> a > b	c > a > b	c >> a > b	c	c > a
3479	6,6	a > c > b	a > c > b	c	c > a = b	a > b > c	a > b > c	c >> a = b	c	c > a
3524	9	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a
3537	10	b > a > c	b > a > c	b > a > c	b > a > c	b > a > c	b > a > c	b > a > c	b > a > c	b > a > c
3548,5	9,2	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c
3557,5	5,9	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c
3566	5,5	b > c > a	b >> c > a	b > a > c	b >> c > a	b >> a > c	b > a > c	b >> a > c	b > a > c	b >> c > a
3572	4,73	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c
3579,4	4,9	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c
3586,9	5	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c
3591	3,1	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c
3596,5	5,2	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c
3605	5	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c	b > a >> c
3612,6	3,2	a > b > c	a > b > c	a > b > c	a > b > c	a > b > c	a >> b > c	a > b > c	a > b > c	a > b > c
3619	6	b > a > c	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a
3629,4	4	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a	b > a

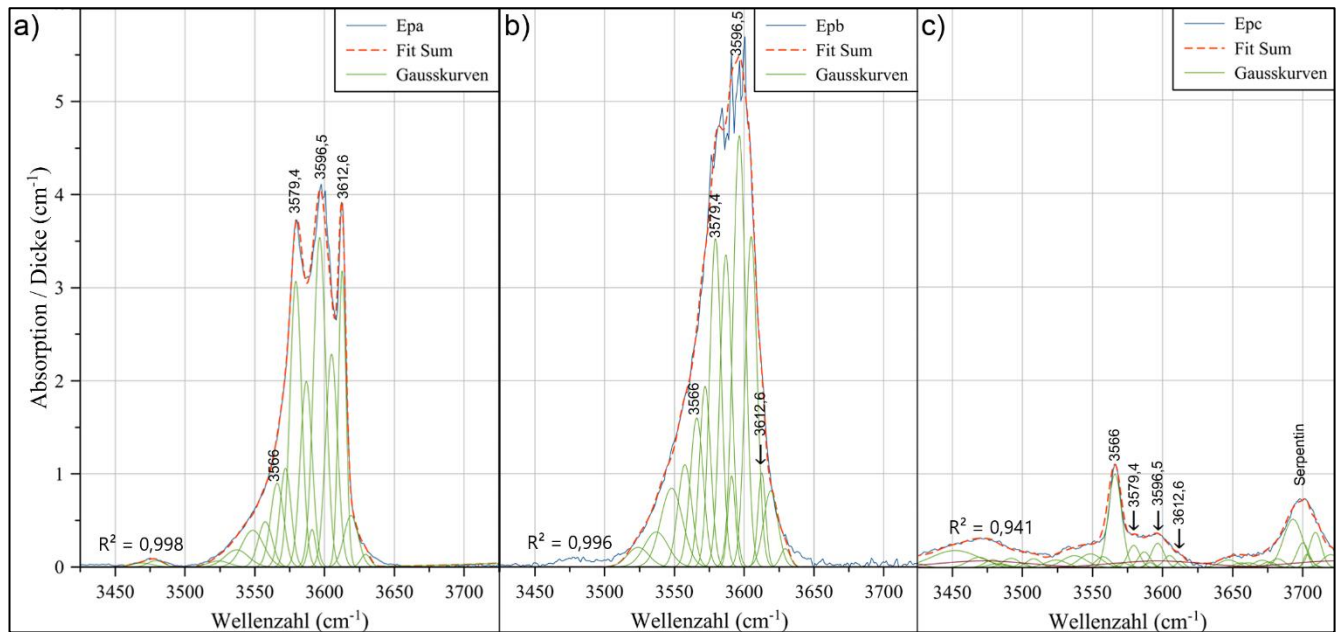
A 105: Peak-Pleochroismus der einzelnen Proben aus Pakistan (die Hauptpeaks sind in fetter Strichstärke hervorgehoben)

Messung	Peak-position	PK1	PKoA1	PKoA2	PKoA3	PKoA4	PKoA5	PKoA6	PKoA7	PKoA8	PKoA9	PKoA10	PKoA11	PKoA12	PKoA13	PKoA14	PKoA15	PKoA16	PKS1
E a	3566,0	0,16	0,27	0,28	0,25	0,26	0,25	0,24	0,28	0,20	0,23	0,25	0,33	0,17	0,29	0,26	0,23	0,24	0,25
	3579,4	0,66	0,84	0,89	0,85	0,88	0,88	0,88	0,84	0,82	0,87	0,87	0,87	0,73	0,89	0,82	0,83	0,84	0,87
	3596,5	0,68	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,78	1,00	0,95	1,00	0,79	1,00	0,89	1,00	1,00	1,00
	3612,6	1,00	0,72	0,96	0,84	0,90	0,96	0,90	0,80	1,00	0,98	1,00	0,70	1,00	0,83	1,00	0,90	0,62	0,90
E b	3566,0	0,29	0,28	0,31	0,26	0,32	0,27	0,29	0,30	0,32	0,25	0,32	0,33	0,25	0,29	0,30	0,28	0,27	0,35
	3579,4	0,71	0,72	0,74	0,68	0,80	0,71	0,71	0,70	0,74	0,68	0,77	0,76	0,64	0,72	0,74	0,67	0,73	0,76
	3596,5	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	3612,6	0,17	0,16	0,18	0,03	0,19	0,20	0,16	0,19	0,21	0,16	0,18	0,16	0,03	0,18	0,17	0,19	0,14	0,22
E c	3566,0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	3579,4	0,14	0,23	0,42	0,23	0,19	0,35	0,27	0,17	0,10	0,37	0,12	0,15	0,12	0,22	0,16	0,17	0,35	0,24
	3596,5	0,18	0,27	0,44	0,32	0,19	0,37	0,28	0,23	0,11	0,45	0,18	0,21	0,18	0,23	0,20	0,25	0,37	0,26
	3612,6	0,05	0,13	0,26	0,09	0,09	0,33	0,13	0,12	0,06	0,15	0,06	0,14	0,05	0,14	0,18	0,15	0,16	0,07

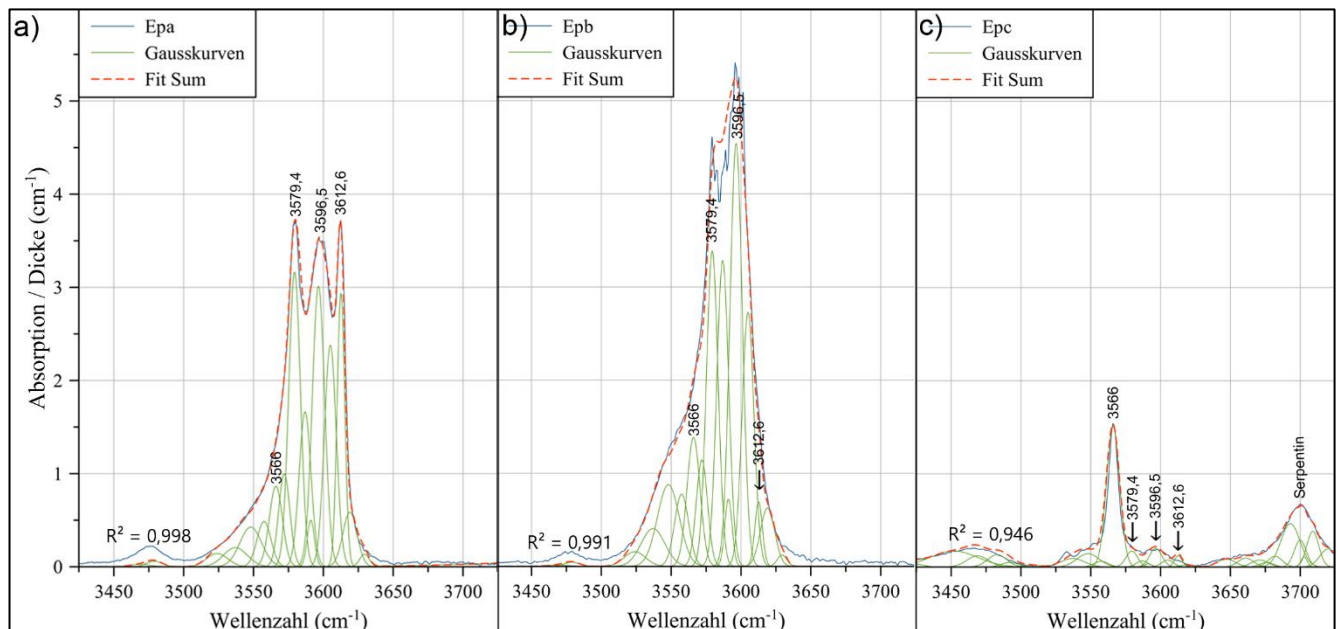
A 106: Hauptpeak-Verhältnisse aller Proben aus Pakistan in cm⁻¹ (messrichtungsabhängig ist der höchste Peak auf 1 normiert)

Peak-Position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	E a $\bar{x}_{\text{Verh.}}$ (cm ⁻¹)	s (cm ⁻¹)	E b $\bar{x}_{\text{Verh.}}$ (cm ⁻¹)	s (cm ⁻¹)	E c $\bar{x}_{\text{Verh.}}$ (cm ⁻¹)	s (cm ⁻¹)
3.566,0	11,0	8,03	1,22	13,32	0,65	63,21	8,94
3.579,4	9,8	27,92	2,79	33,14	0,83	13,14	3,71
3.596,5	11,2	32,35	2,53	46,26	2,18	15,69	3,48
3.612,6	6,4	30,50	4,40	7,29	2,26	7,95	3,23

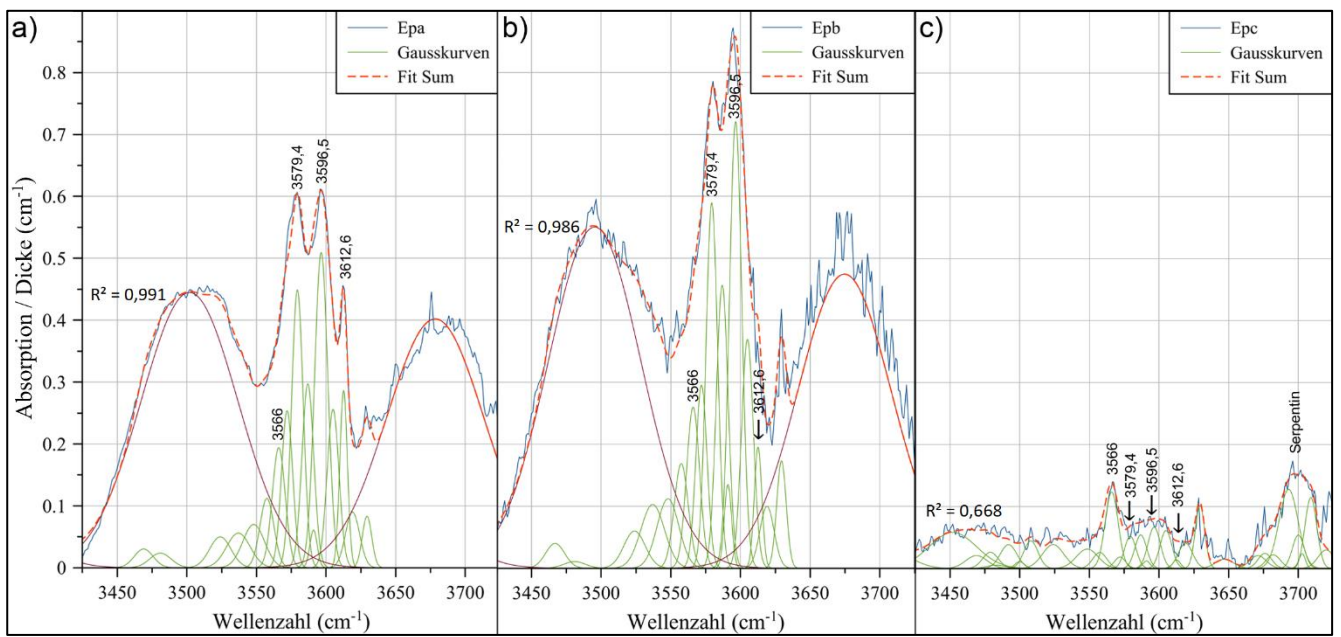
A 107: Gemittelte Hauptpeak-Verhältnisse der Proben aus Pakistan ($\bar{x}_{\text{Verh.}}$). $\bar{x}_{\text{Verh.}}$ ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben (s = Standardabweichung (n))



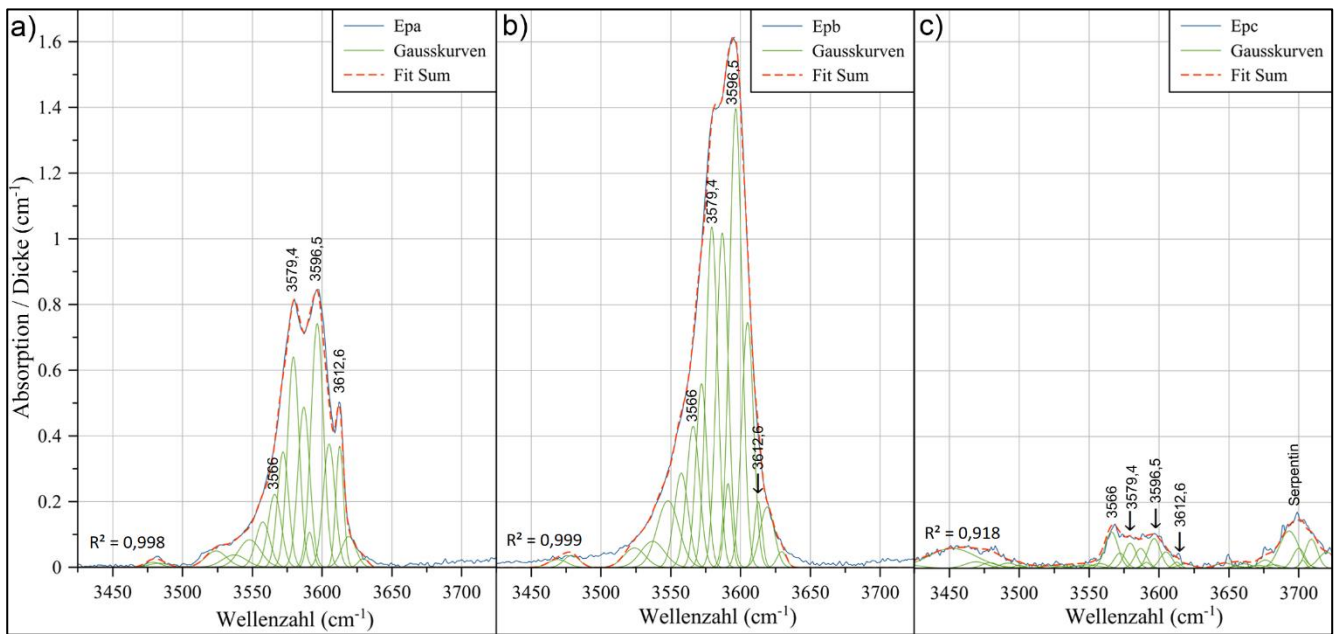
A 108: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe PKS1. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



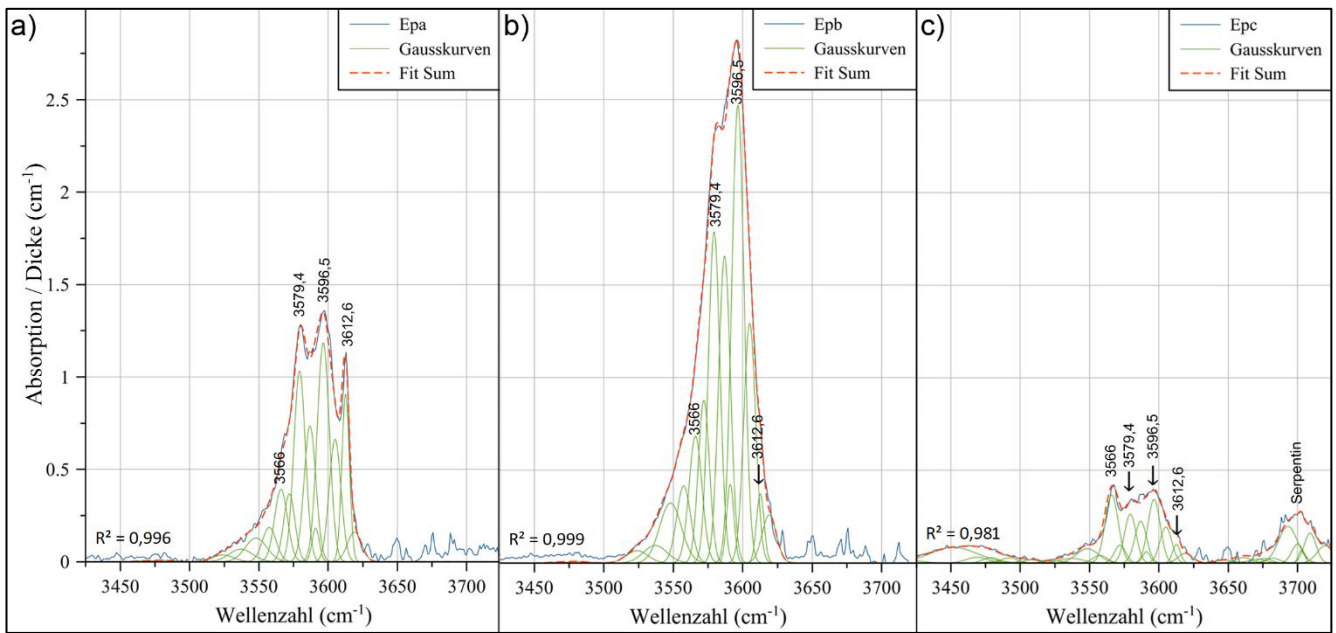
A 109: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe USSC1. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



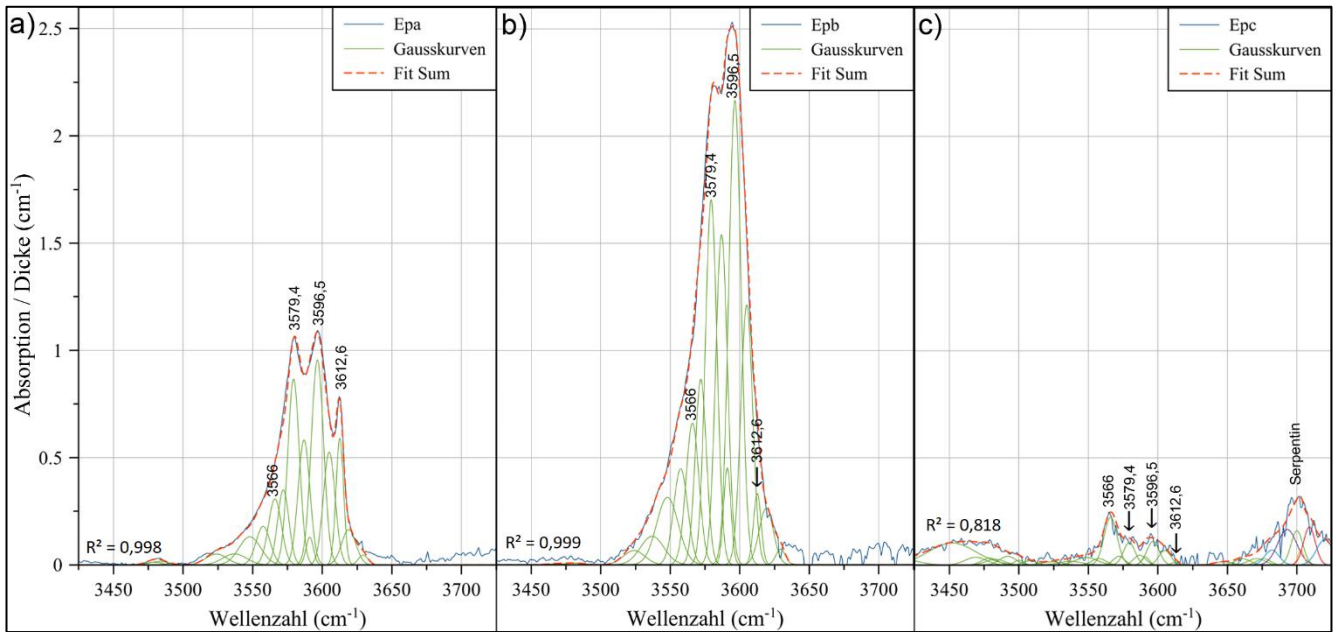
A 110: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe AF1. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



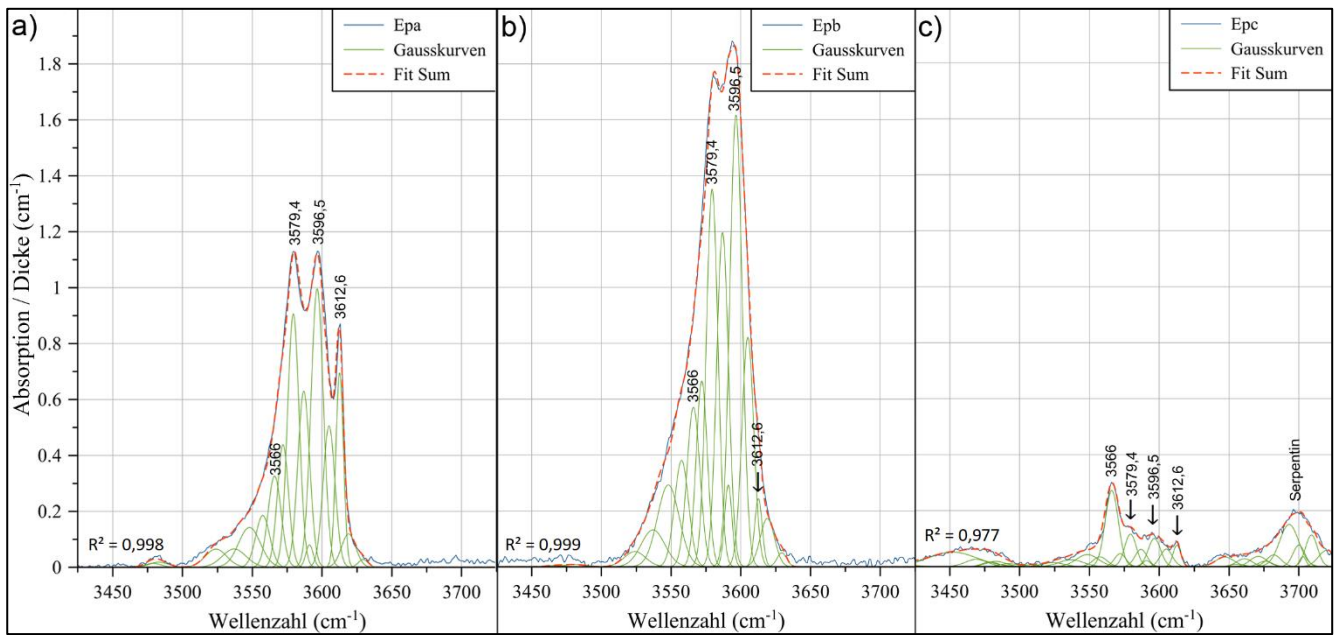
A 111: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe AF2. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



A 112: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe AF3. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



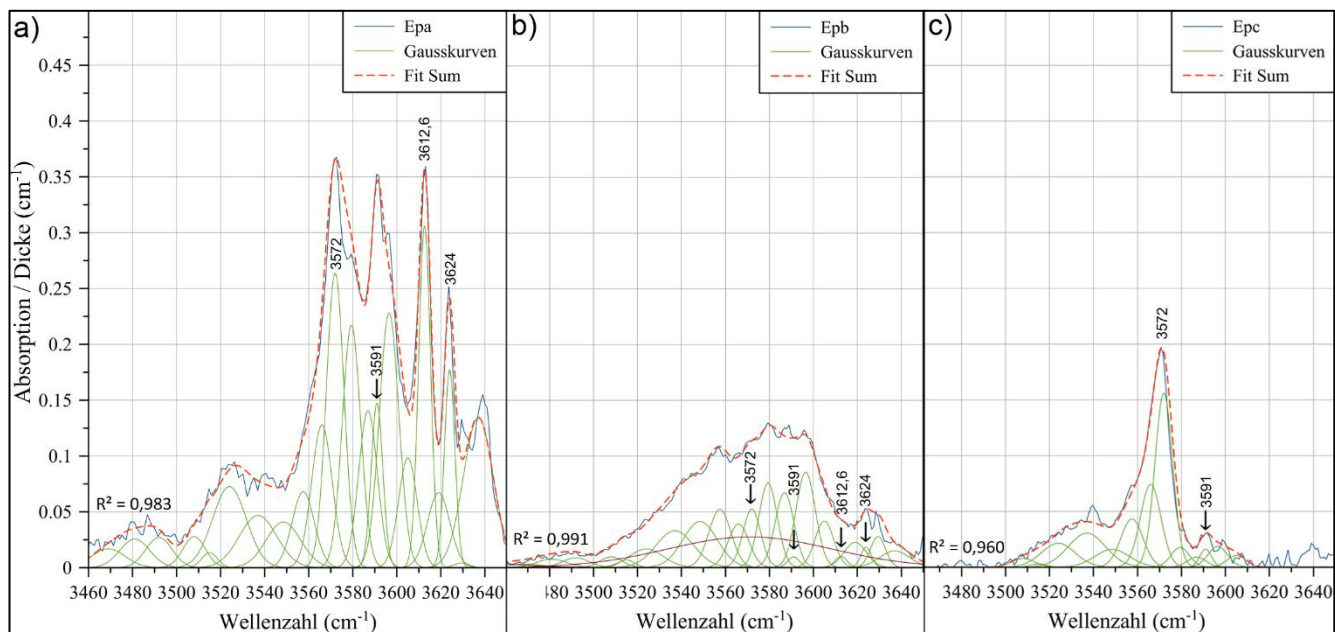
A 113: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe AF4. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



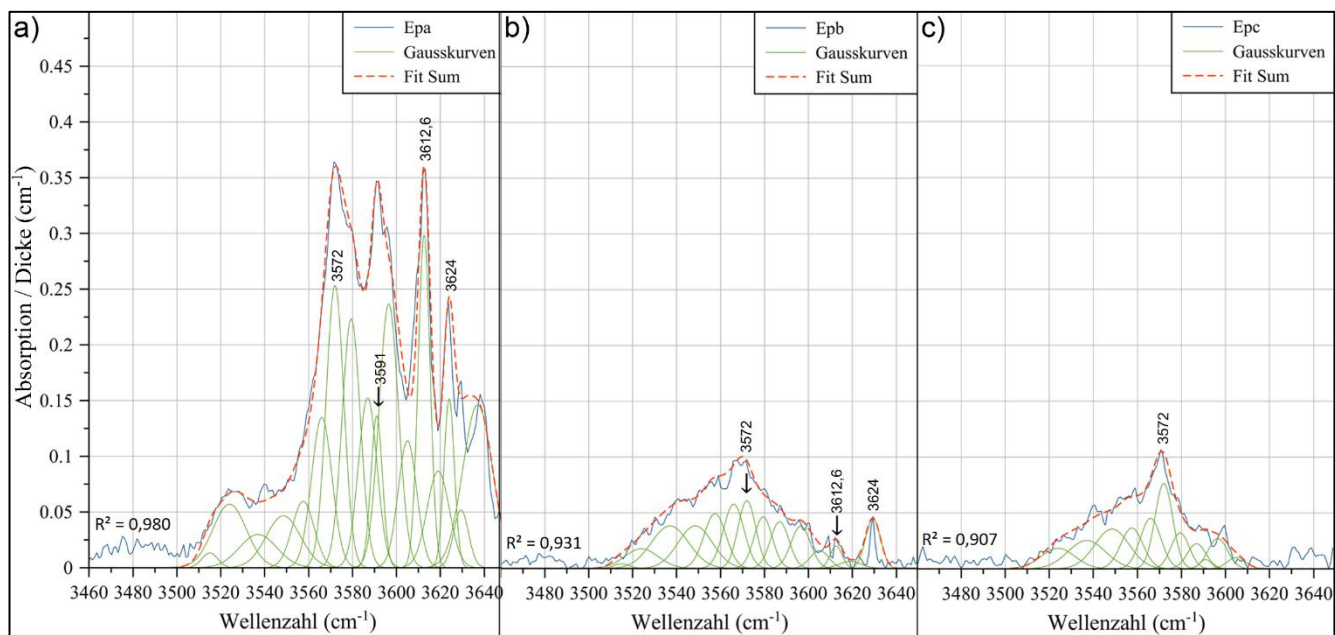
A 114: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe AF5. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse

Mess- ausrichtung	Position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	A/d-Werte (cm ⁻¹)					$\bar{x}_{\text{Verh.}}$ (cm ⁻¹)	s (cm ⁻¹)
			AF1	AF2	AF3	AF4	AF5		
E a	3566,0	11,0	0,38	0,30	0,33	0,32	0,33	11,68	0,91
	3579,4	9,8	0,88	0,86	0,87	0,91	0,91	31,17	1,04
	3596,5	11,2	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	35,18	1,37
	3612,6	6,4	0,56	0,50	0,76	0,62	0,70	21,97	2,56
E b	3566,0	11,0	0,36	0,31	0,28	0,31	0,35	14,06	0,78
	3579,4	9,8	0,82	0,74	0,72	0,79	0,84	34,32	0,91
	3596,5	11,2	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	44,03	2,04
	3612,6	6,4	0,27	0,14	0,15	0,15	0,15	7,59	1,76
E c	3566,0	11,0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	43,40	6,38
	3579,4	9,8	0,42	0,70	0,72	0,47	0,43	22,92	2,20
	3596,5	11,2	0,54	0,83	0,93	0,49	0,37	26,18	5,07
	3612,6	6,4	0,11	0,17	0,27	0,06	0,28	7,50	3,59

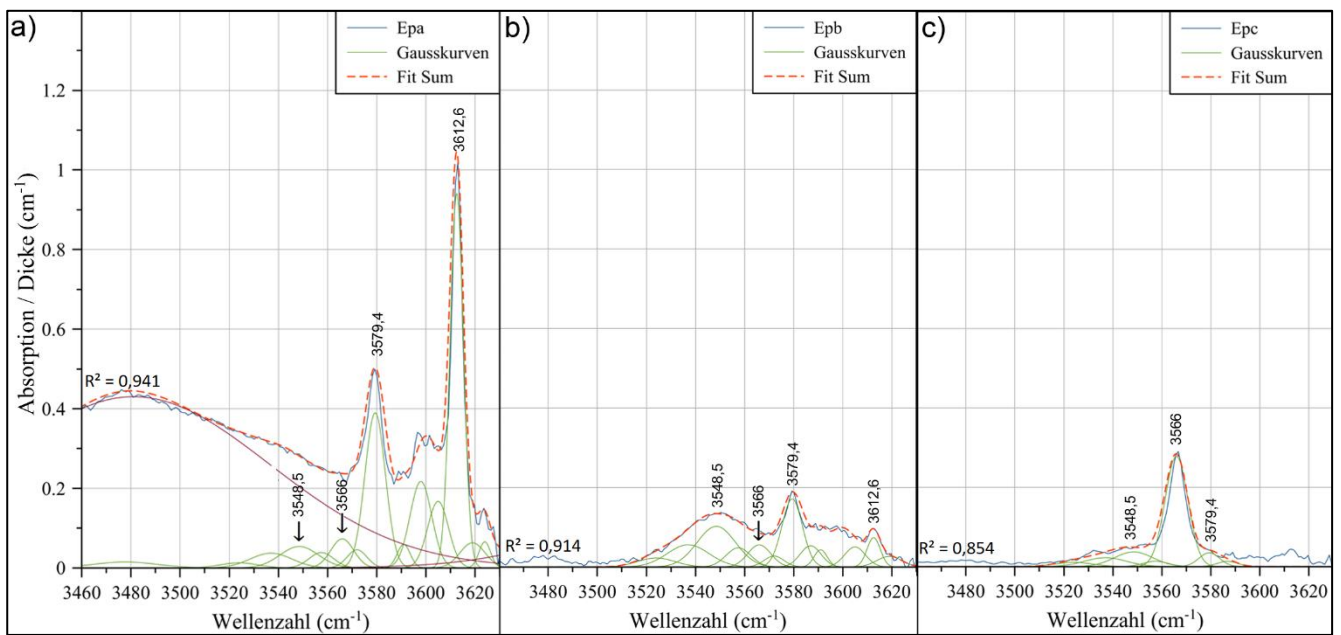
A 115: Hauptpeak-Verhältnisse aller Proben aus Afghanistan in cm⁻¹ (messrichtungsabhängig ist der höchste Peak auf 1 normiert). $\bar{x}_{\text{Verh.}}$ ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben (s = Standardabweichung (n))



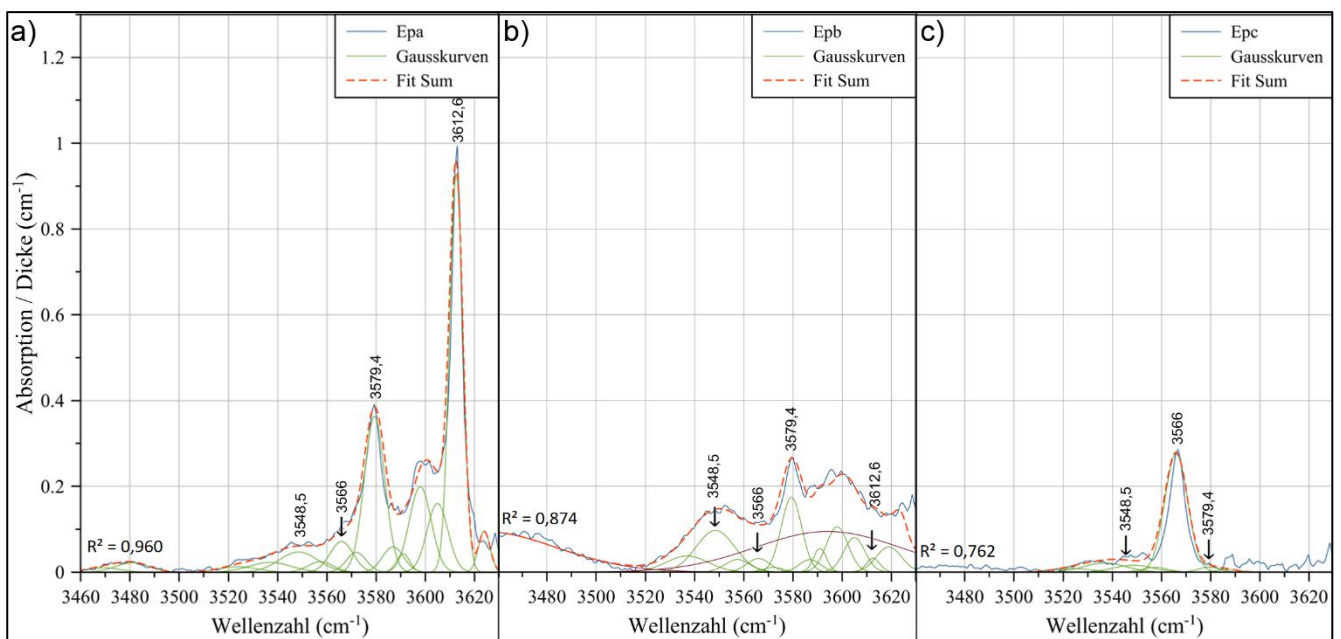
A 116: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe MMR1. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



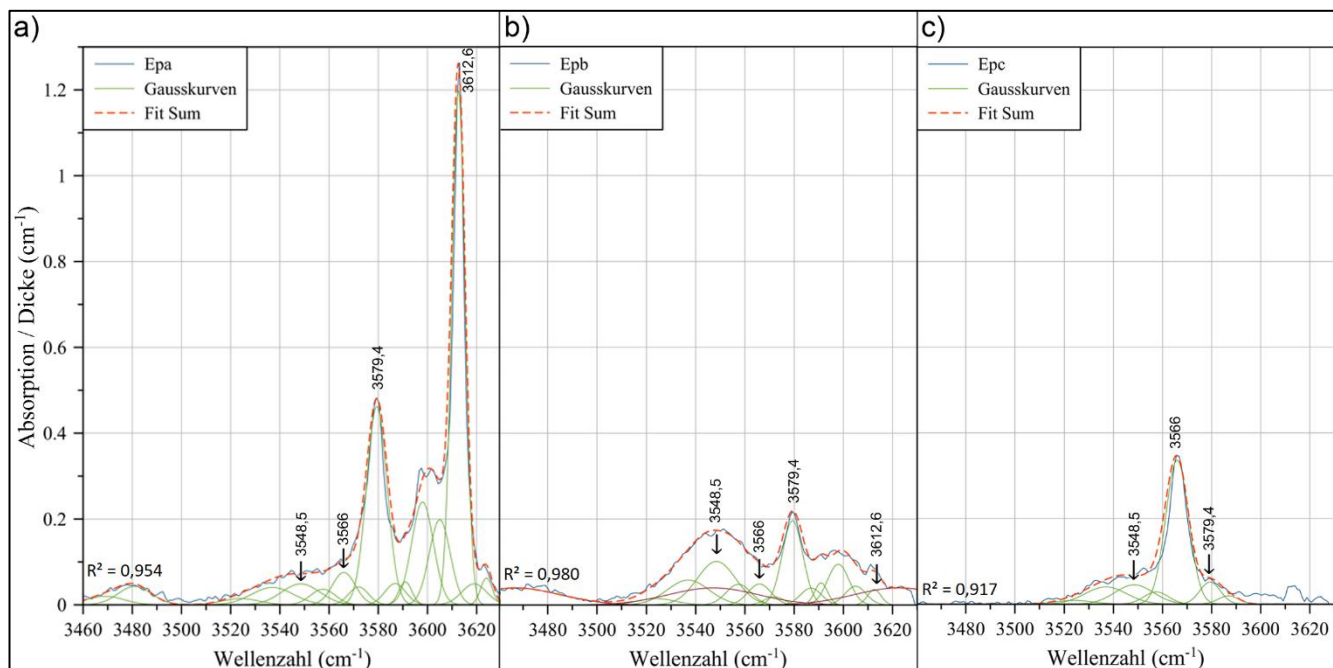
A 117: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe MMR2. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



A 118: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe MMR3. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



A 119: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe MMR4. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



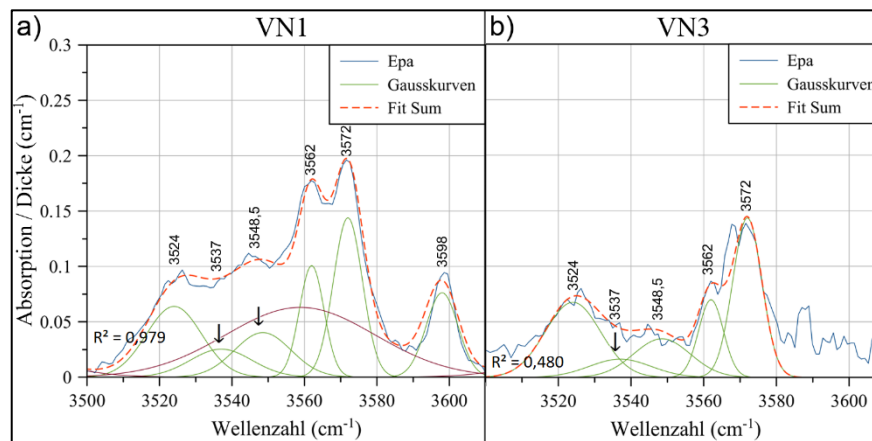
A 120: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe MMR5. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse

Messausrichtung	Position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	A/d-Werte (cm ⁻¹)		$\bar{x}_{\text{Verh.}}$ (cm ⁻¹)	s (cm ⁻¹)
			MMR1	MMR2		
E a	3572,0	9,4	0,86	0,85	29,88	0,31
	3591,4	6,2	0,48	0,46	16,29	0,06
	3612,6	6,4	1,00	1,00	34,91	0,65
	3624,0	5,6	0,58	0,50	18,92	0,90
E b	3572,0	9,4	1,00	1,00	66,87	8,44
	3591,4	6,2	0,17	-	10,11	-
	3612,6	6,4	0,19	0,33	17,96	6,73
	3624,0	5,6	0,34	-	20,22	-
E c	3572,0	9,4	1,00	1,00	90,59	0,11
	3591,4	6,2	0,10	0,11	9,41	0,11
	3612,6	6,4	-	-	-	-
	3624,0	5,6	-	-	-	-

A 121: Hauptpeak-Verhältnisse der Proben aus Myanmar MMR1 und MMR2 in cm⁻¹ (messrichtungsabhängig ist der größte Peak wurde auf 1 normiert). $\bar{x}_{\text{Verh.}}$ ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben (s = Standardabweichung (n))

Mess- ausrichtung	Position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	A/d-Werte (cm ⁻¹)			$\bar{x}_{\text{Verh.}}$ (cm ⁻¹)	s (cm ⁻¹)
			MMR3	MMR4	MMR5		
E a	3548,5	18,4	0,06	0,05	0,04	3,26	0,39
	3566,0	11,0	0,08	0,08	0,06	4,75	0,39
	3579,4	9,8	0,41	0,69	0,39	26,14	0,43
	3612,6	6,4	1,00	1,00	1,00	65,84	1,07
E b	3548,5	18,4	0,60	0,56	0,52	26,93	1,56
	3566,0	11,0	0,33	0,18	0,25	12,00	1,97
	3579,4	9,8	1,00	1,00	1,00	48,61	4,38
	3612,6	6,4	0,43	0,18	0,18	12,46	4,18
E c	3548,5	18,4	0,13	0,06	0,13	8,72	2,49
	3566,0	11,0	1,00	1,00	1,00	82,65	5,89
	3579,4	9,8	0,13	0,04	0,15	8,64	3,45
	3612,6	6,4	-	-	-	-	-

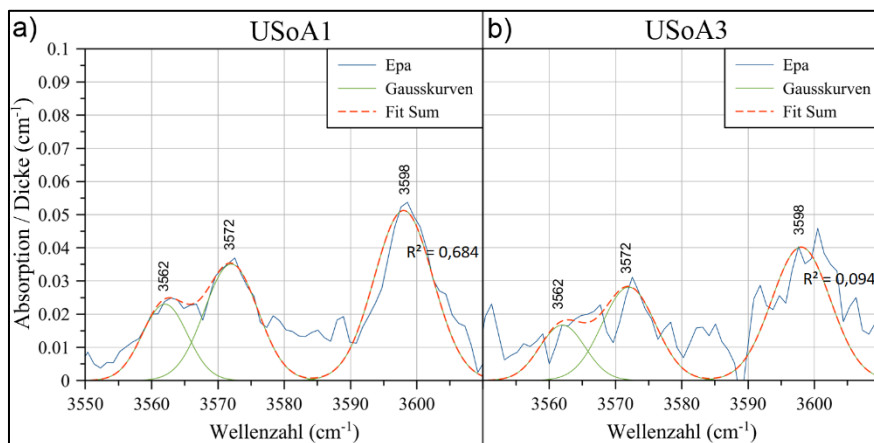
A 122: Hauptpeak-Verhältnisse der Proben aus Myanmar MMR3 – MMR5 in cm⁻¹ (messrichtungsabhängig ist der größte Peak auf 1 normiert). $\bar{x}_{\text{Verh.}}$ ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben (s = Standardabweichung (n))



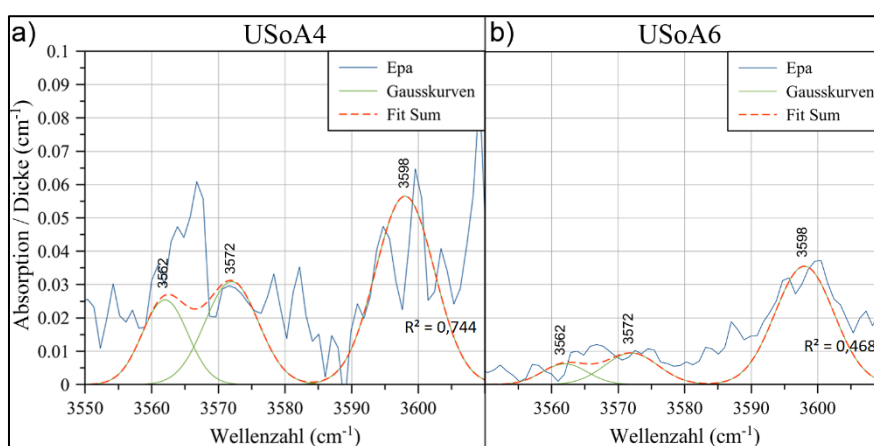
A 123: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Proben a) VN1 und b) VN3. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a-Achse

Mess- ausrichtung	Position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	A/d-Werte (cm ⁻¹)		$\bar{x}_{\text{Verh.}}$ (cm ⁻¹)	s (cm ⁻¹)
			VN1	VN3		
E a	3524,0	18,0	0,45	0,47	22,41	1,70
	3562,0	8,0	0,70	0,49	28,75	3,93
	3572,0	9,4	1,00	1,00	48,83	2,23

A 124: Hauptpeak-Verhältnisse der VN-Proben in cm⁻¹ (messrichtungsabhängig ist der größte Peak auf 1 normiert). $\bar{x}_{\text{Verh.}}$ ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben (s = Standardabweichung (n))



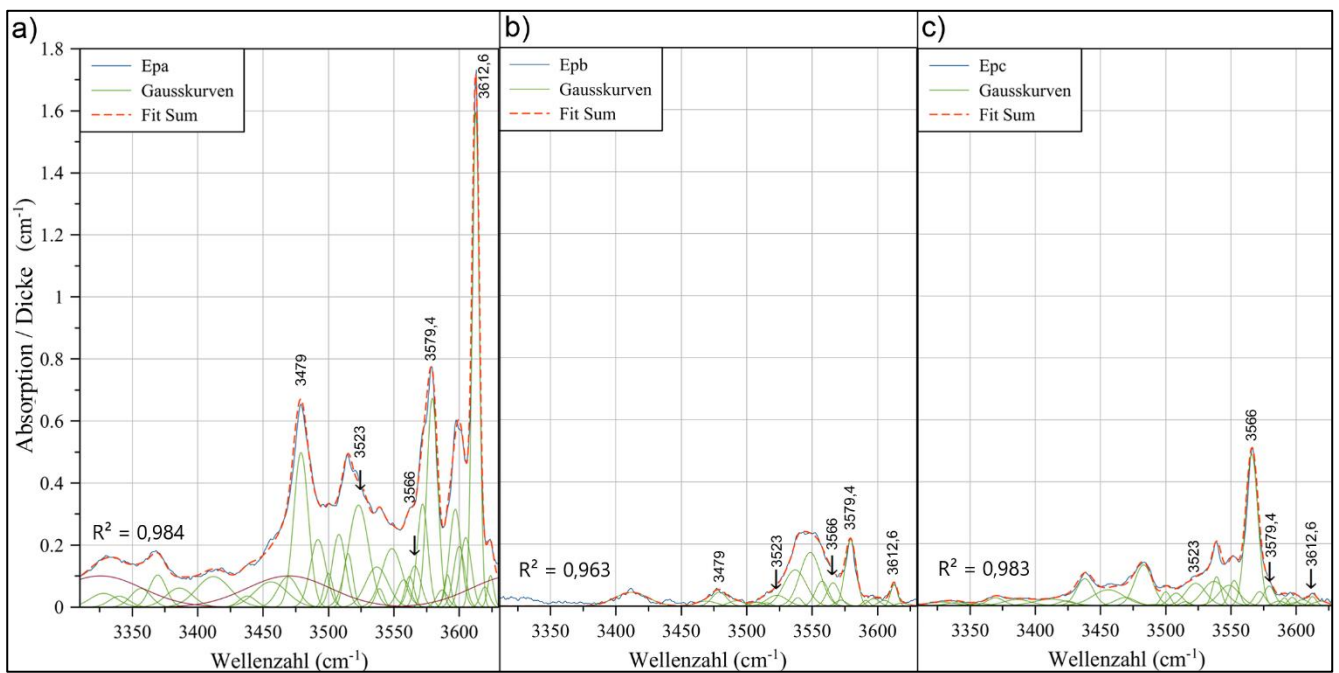
A 125: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Proben a) USoA1 und b) USoA3. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a-Achse



A 126: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Proben a) USoA4 und b) USoA6. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a-Achse

Mess- ausrichtung	Position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	A/d-Werte (cm ⁻¹)				$\bar{x}_{\text{Verh.}}$ (cm ⁻¹)	s (cm ⁻¹)
			USoA1	USoA3	USoA4	USoA6		
E a	3562,0	8,0	0,45	0,43	0,44	0,17	18,75	4,10
	3572,0	9,4	0,69	0,70	0,54	0,25	27,53	6,08
	3598,0	10,4	1,00	1,00	1,00	1,00	53,72	49,84

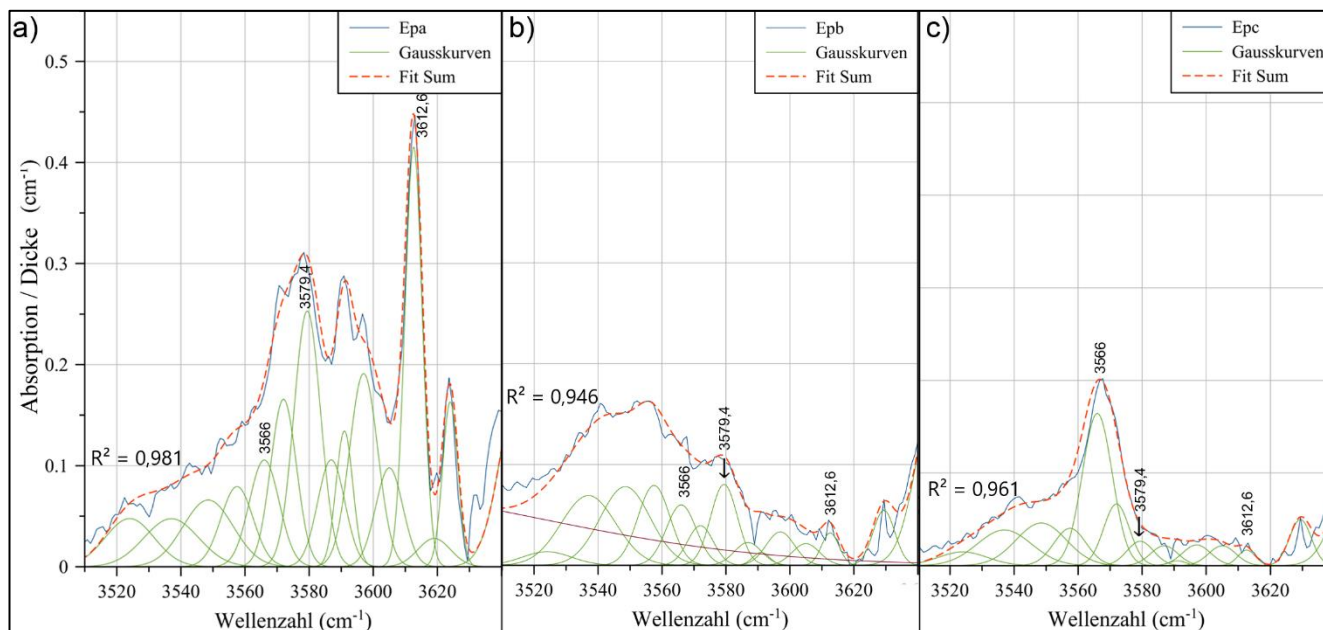
A 127: Hauptpeak-Verhältnisse der USoA-Proben in cm⁻¹ (messrichtungsabhängig ist der größte Peak auf 1 normiert). $\bar{x}_{\text{Verh.}}$ ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben (s = Standardabweichung (n))



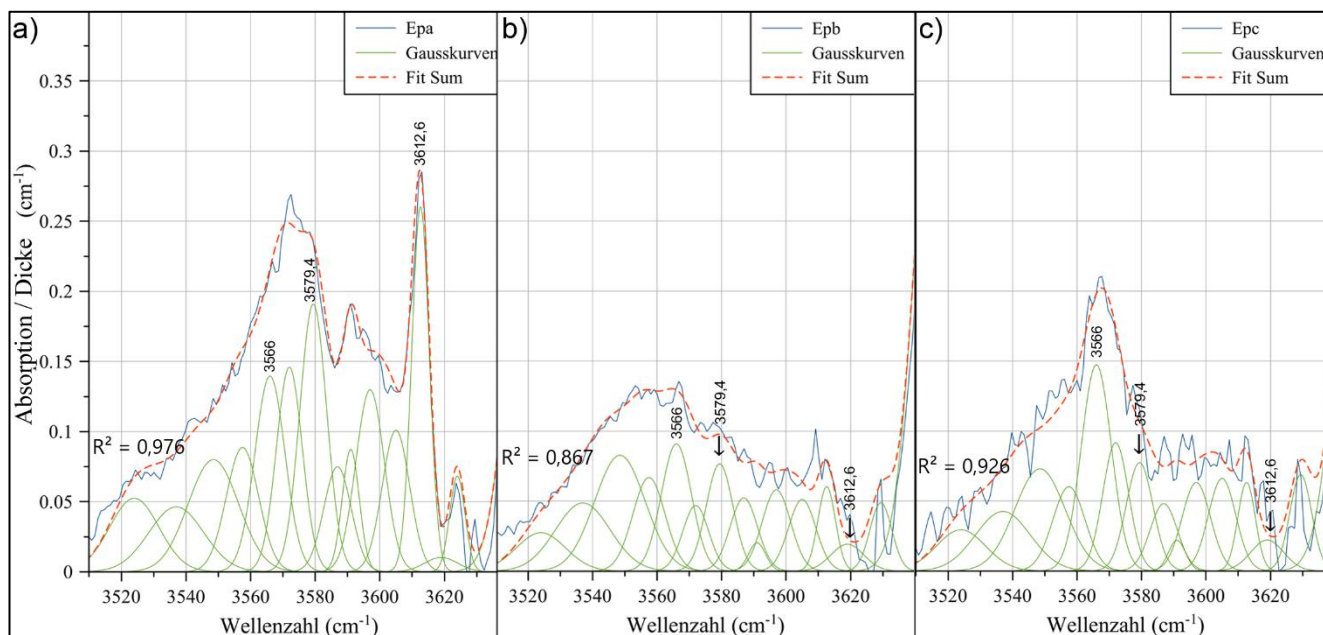
A 128: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe NOoA1. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse

Messausrichtung	Position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	NOoA1
E a	3479,0	13,2	0,31
	3523,0	18,0	0,21
	3566,0	11,0	0,08
	3579,4	9,8	0,42
	3612,6	6,4	1,00
E b	3479,0	13,2	0,21
	3523,0	18,0	0,16
	3566,0	11,0	0,33
	3579,4	9,8	1,00
	3612,6	6,4	0,32
E c	3479,0	13,2	-
	3523,0	18,0	0,15
	3566,0	11,0	1,00
	3579,4	9,8	0,13
	3612,6	6,4	0,06

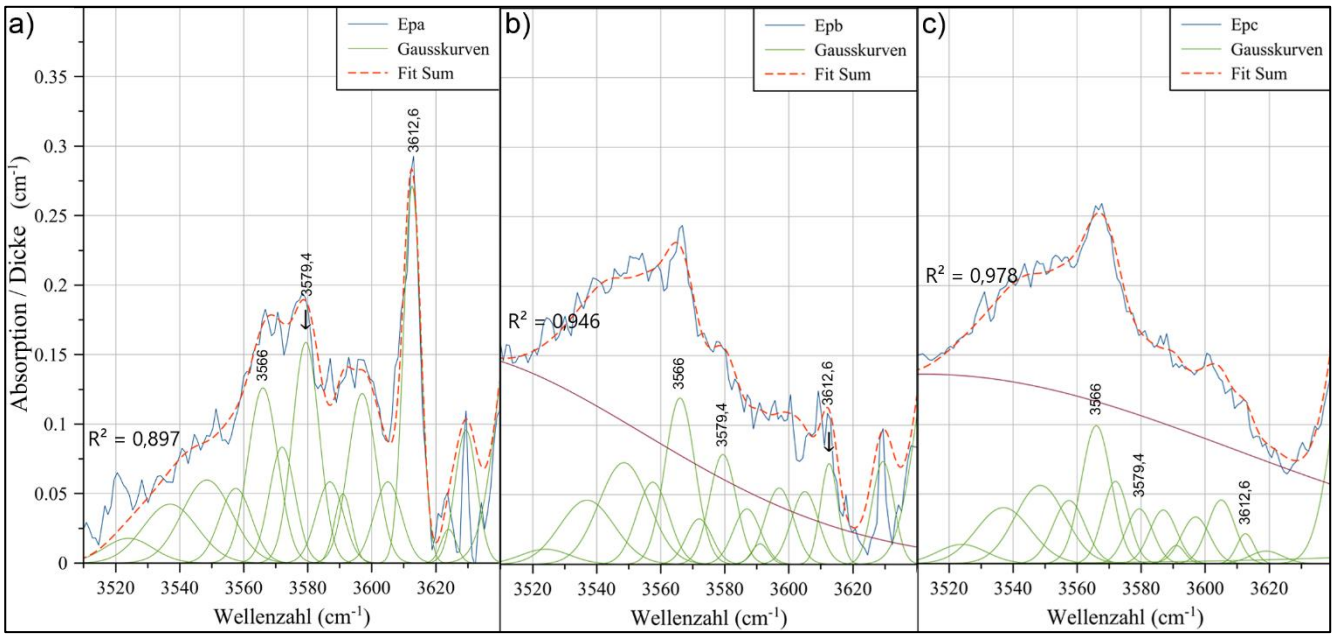
A 129: Hauptpeak-Verhältnisse der NOoA1-Probe in cm⁻¹ (messrichtungsabhängig ist der größte Peak auf 1 normiert).



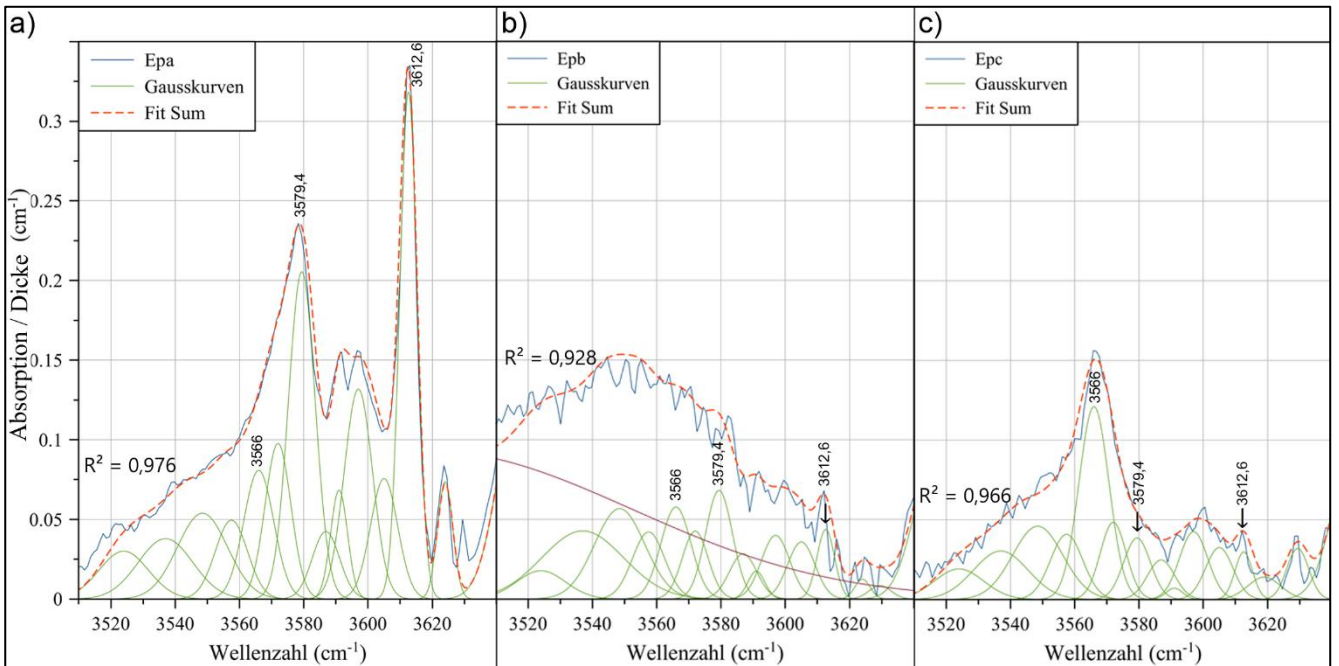
A 130: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe NO1. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



A 131: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe NO2. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



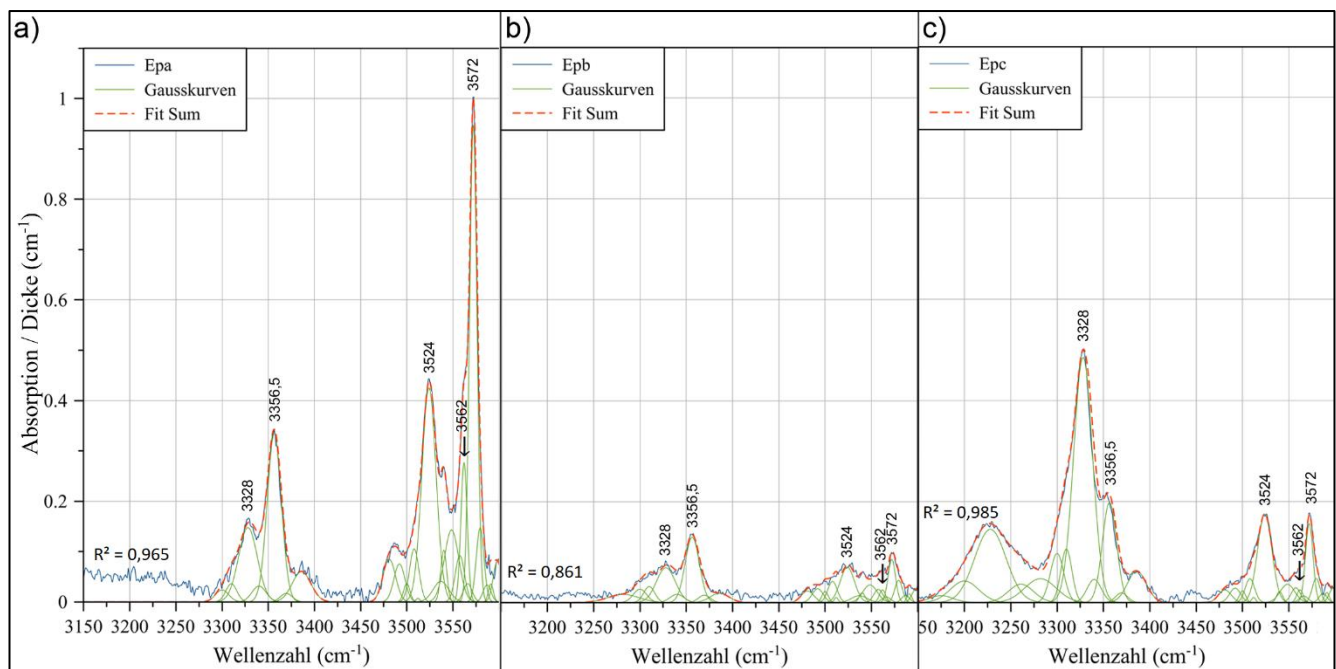
A 132: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe NO4. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



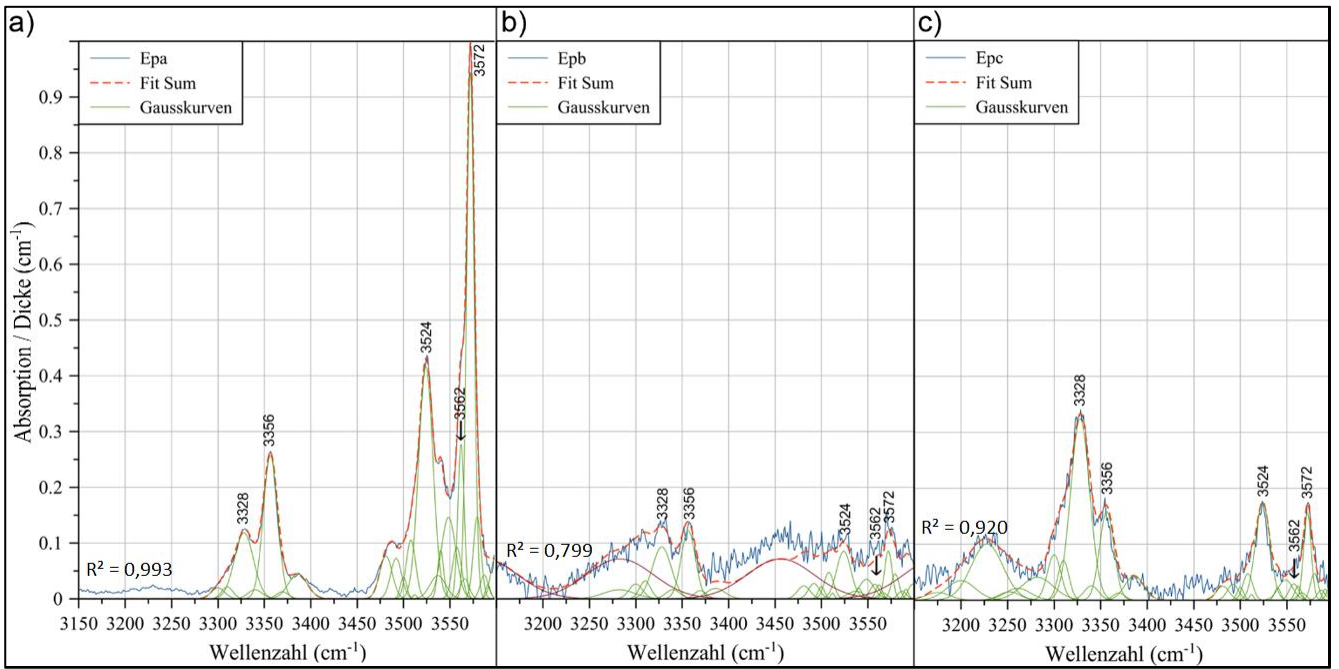
A 133: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe NO6. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse

Mess- ausrichtung	Position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	A/d-Werte (cm ⁻¹)				$\bar{x}_{\text{Verh.}}$ (cm ⁻¹)	s (cm ⁻¹)
			NO1	NO2	NO4	NO6		
E a	3566,0	11,0	0,28	0,54	0,45	0,35	18,43	4,46
	3579,4	9,8	0,61	0,73	0,59	0,65	31,88	1,89
	3612,6	6,4	1,00	1,00	1,00	1,00	49,68	3,60
E b	3566,0	11,0	0,71	1,00	1,00	0,85	38,10	4,28
	3579,4	9,8	1,00	0,85	0,66	1,00	37,66	6,97
	3612,6	6,4	0,38	0,66	0,60	0,65	24,24	3,50
E c	3566,0	11,0	1,00	1,00	1,00	1,00	65,89	9,82
	3579,4	9,8	0,16	0,52	0,31	0,32	20,39	5,25
	3612,6	6,4	0,09	0,38	0,17	0,25	13,72	4,70

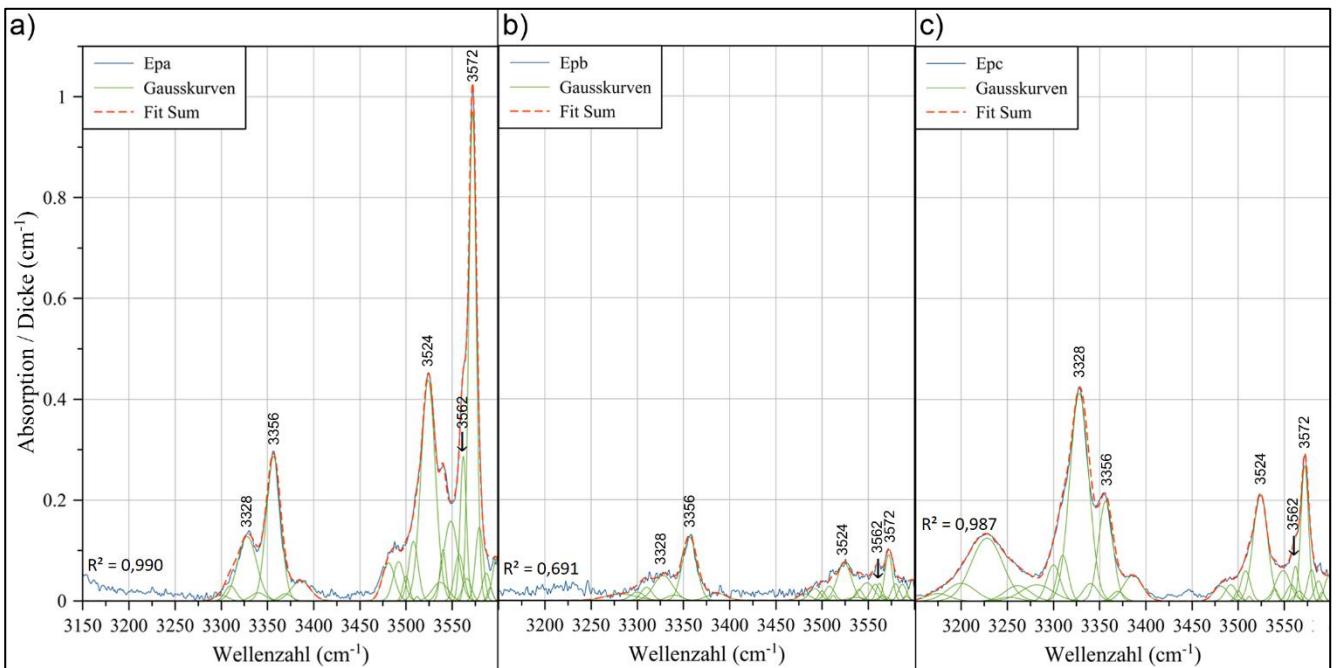
A 134: Hauptpeak-Verhältnisse der NO-Proben in cm⁻¹ (messrichtungsabhängig ist der größte Peak auf 1 normiert). $\bar{x}_{\text{Verh.}}$ ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben (s = Standardabweichung (n))



A 135: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe DE2. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



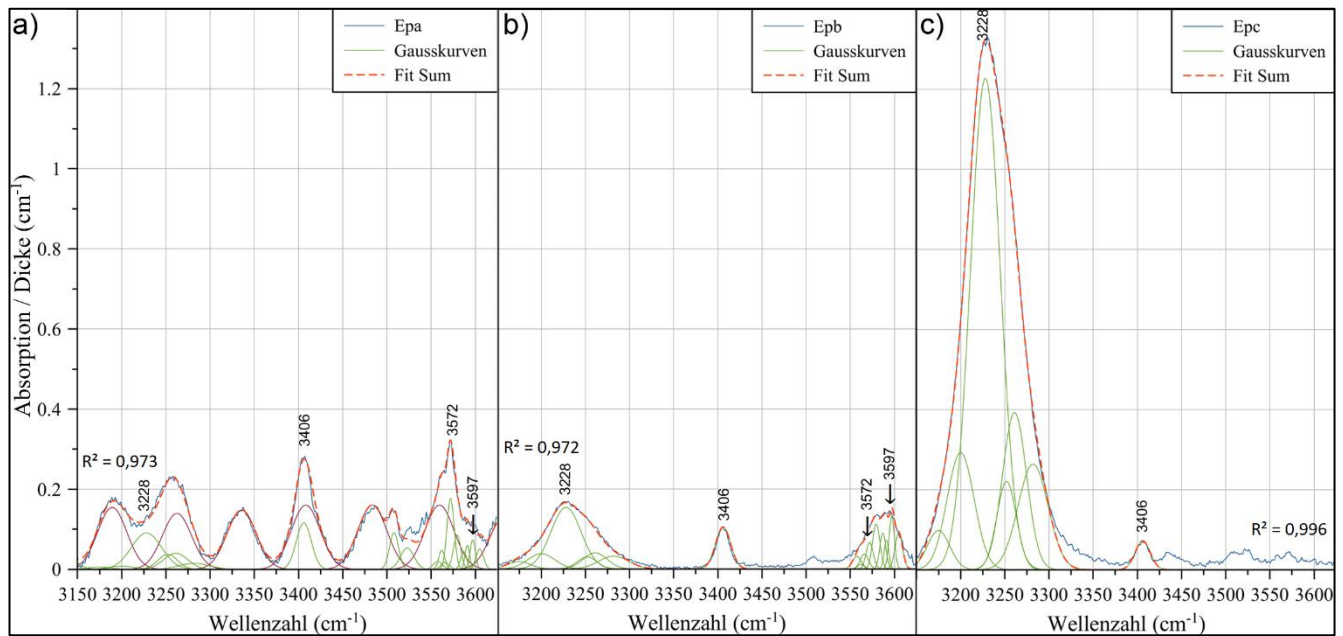
A 136: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe DE4. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



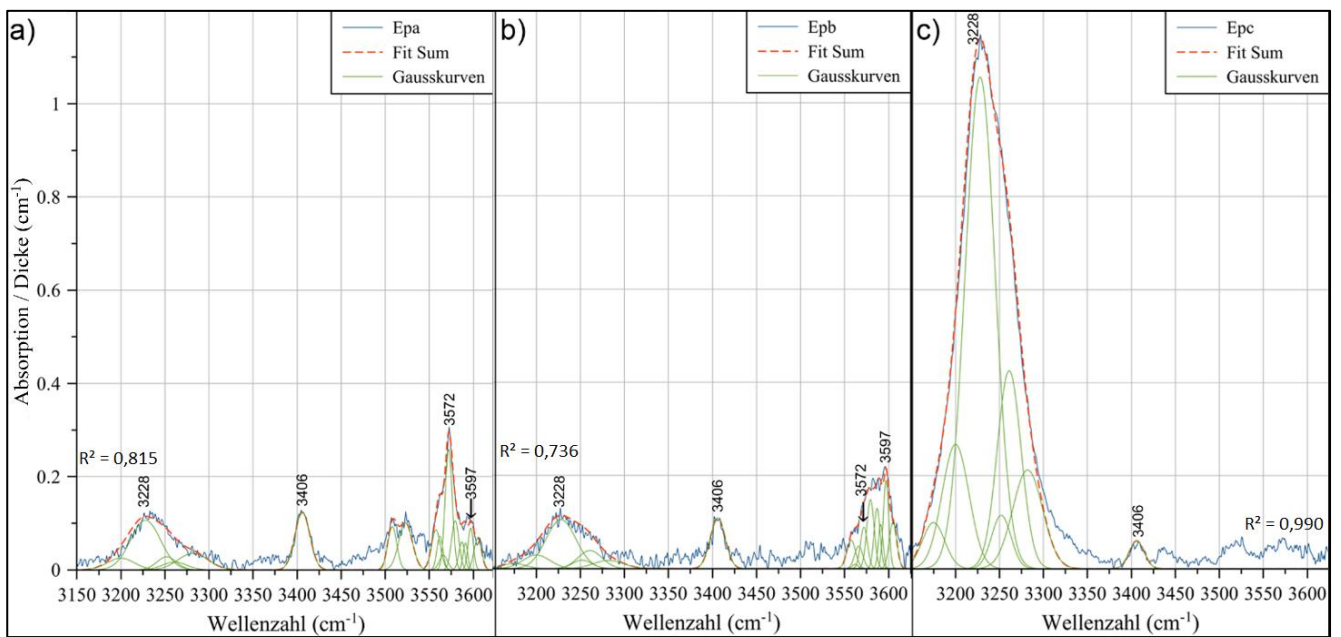
A 137: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe DE5. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse

Mess- ausrichtung	Position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	A/d-Werte (cm ⁻¹)			\bar{x} Verh. (cm ⁻¹)	s (cm ⁻¹)
			DE2	DE4	DE5		
E a	3328,0	24,0	0,16	0,13	0,13	7,26	0,51
	3356,5	18,0	0,35	0,27	0,30	16,18	1,35
	3524,0	18,0	0,45	0,44	0,45	23,66	0,53
	3572,0	9,4	1,00	1,00	1,00	52,90	1,35
E b	3328,0	24,0	0,53	0,76	0,39	19,31	3,95
	3356,5	18,0	1,00	1,00	1,00	35,09	2,47
	3524,0	18,0	0,54	0,70	0,59	21,17	1,03
	3572,0	9,4	0,66	0,70	0,72	24,42	1,84
E c	3328,0	24,0	1,00	1,00	1,00	41,80	4,35
	3356,5	18,0	0,41	0,49	0,48	19,03	0,64
	3524,0	18,0	0,36	0,54	0,52	19,43	1,74
	3572,0	9,4	0,32	0,48	0,65	19,74	3,80

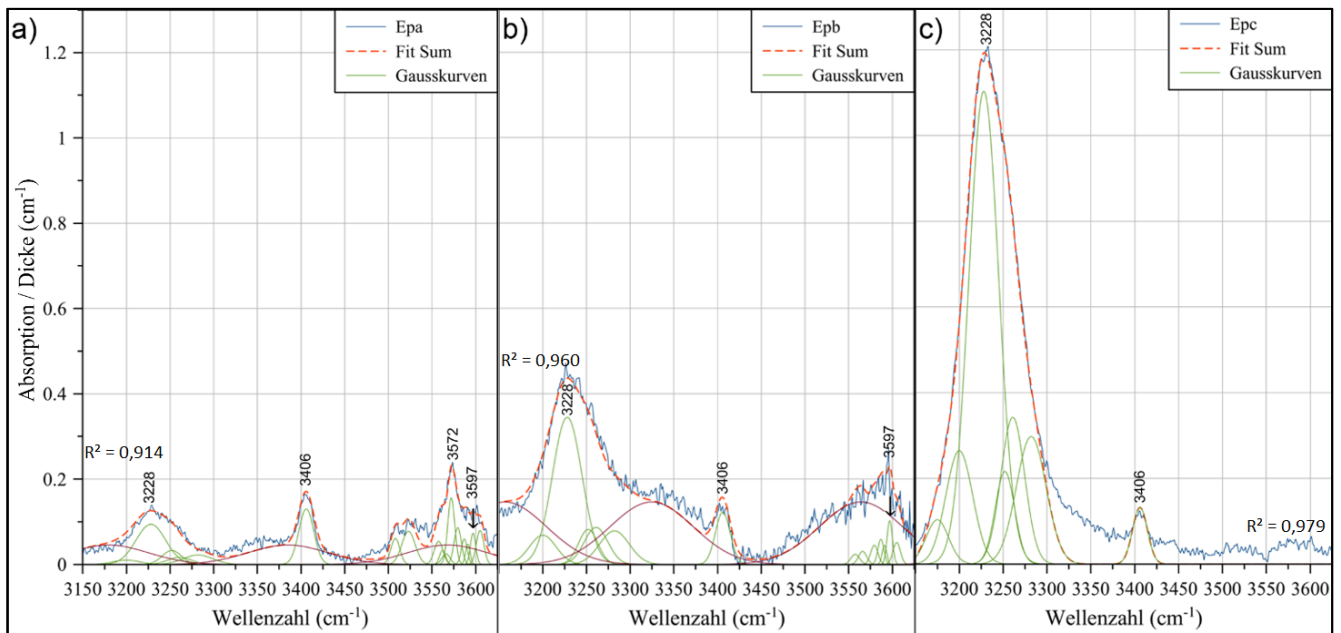
A 138: Hauptpeak-Verhältnisse der DE-Proben in cm⁻¹ (messrichtungsabhängig ist der größte Peak auf 1 normiert). \bar{x} Verh. ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben (s = Standardabweichung (n))



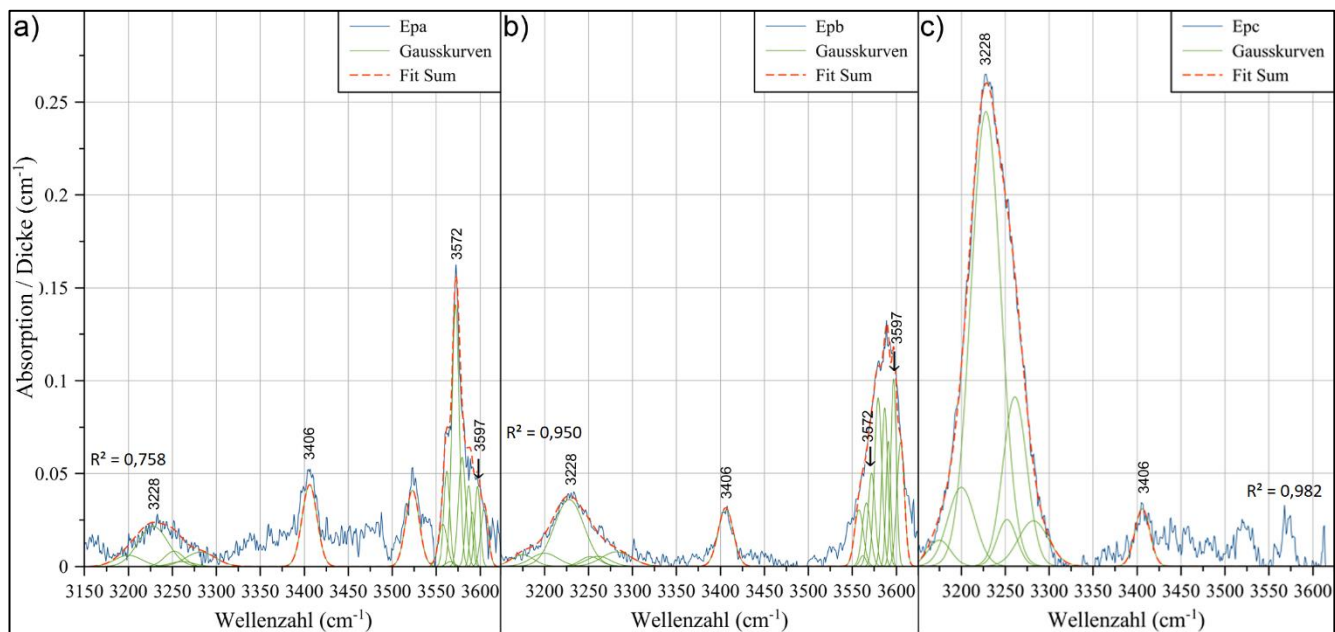
A 139: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe EG1. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



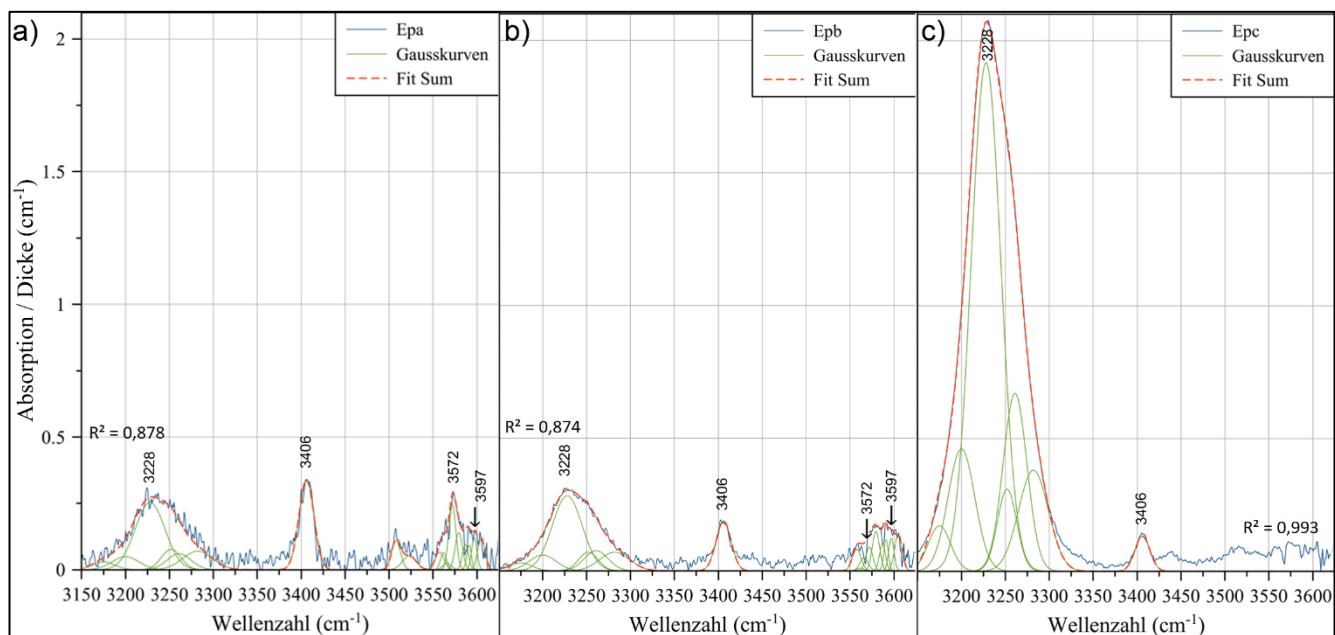
A 140: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe EG2. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



A 141: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe EG3. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



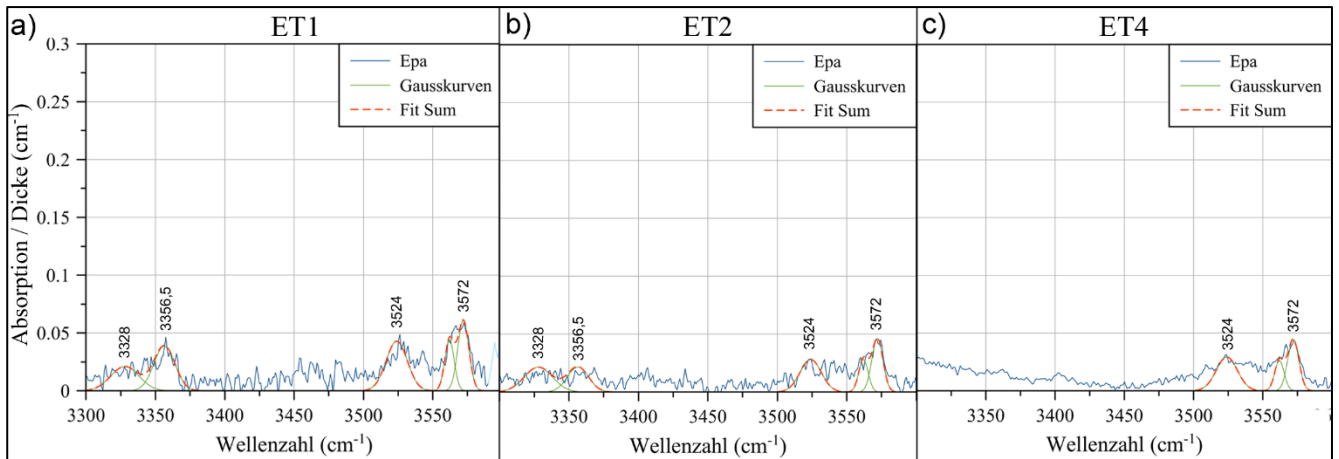
A 142: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe EG6. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



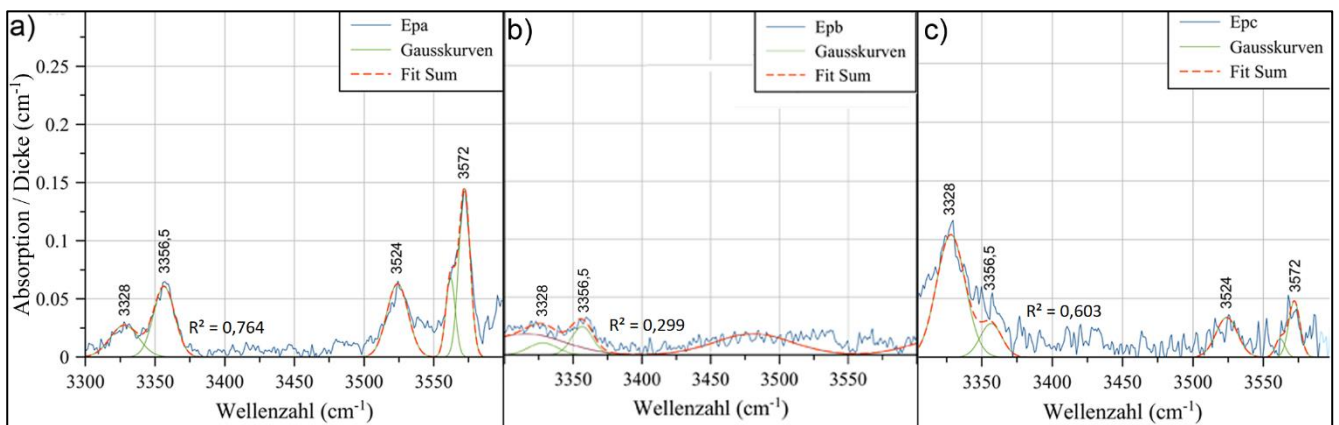
A 143: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe EG7. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse

Mess- ausrichtung	Position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	A/d-Werte (cm ⁻¹)					\bar{x} Verh. (cm ⁻¹)	s (cm ⁻¹)
			EG1	EG2	EG3	EG6	EG7		
E a	3228,0	40,0	0,51	0,39	0,57	0,18	0,85	18,90	5,73
	3406,4	20,0	0,66	0,48	0,80	0,38	1,00	25,60	4,41
	3572,0	9,4	1,00	1,00	1,00	1,00	0,85	40,17	8,87
	3597,0	7,2	0,41	0,35	0,44	0,30	0,40	15,33	1,28
E b	3228,0	40,0	1,00	0,58	1,00	0,36	1,00	34,43	14,40
	3406,4	20,0	0,68	0,57	0,34	0,31	0,66	17,41	9,58
	3572,0	9,4	0,43	0,47	-	0,50	0,31	13,75	7,71
	3597,0	7,2	0,85	1,00	0,40	1,00	0,43	23,37	9,88
E c	3228,0	40,0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	94,01	2,39
	3406,4	20,0	0,06	0,06	0,11	0,13	0,07	7,68	2,39
	3572,0	9,4	-	-	-	-	-	-	-
	3597,0	7,2	-	-	-	-	-	-	-

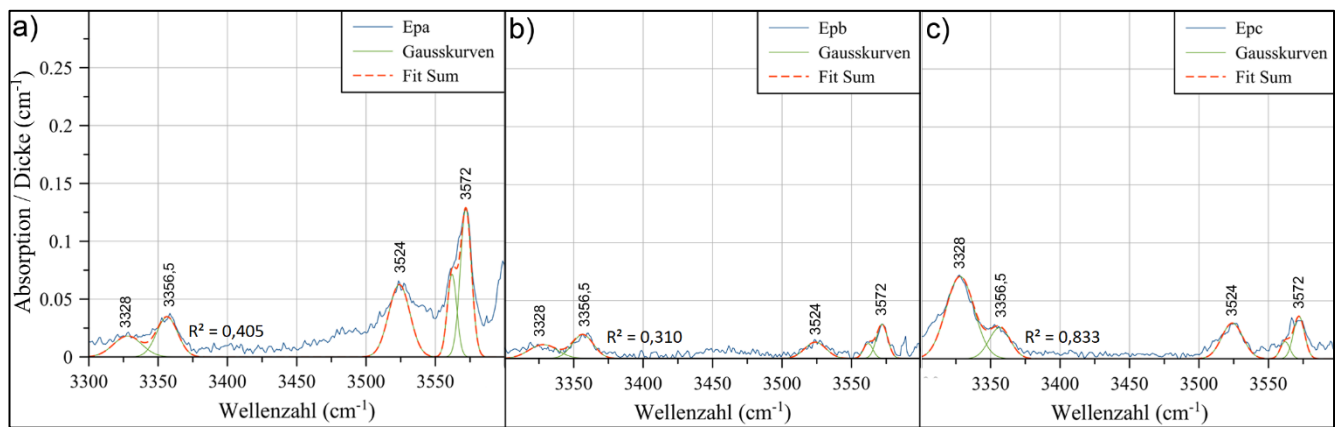
A 144: Hauptpeak-Verhältnisse der EG-Proben in cm⁻¹ (messrichtungsabhängig ist der größte Peak auf 1 normiert). \bar{x} Verh. ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben (s = Standardabweichung (n))



A 145: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Proben a) ET1, b) ET2 und c) ET4. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a-Achse



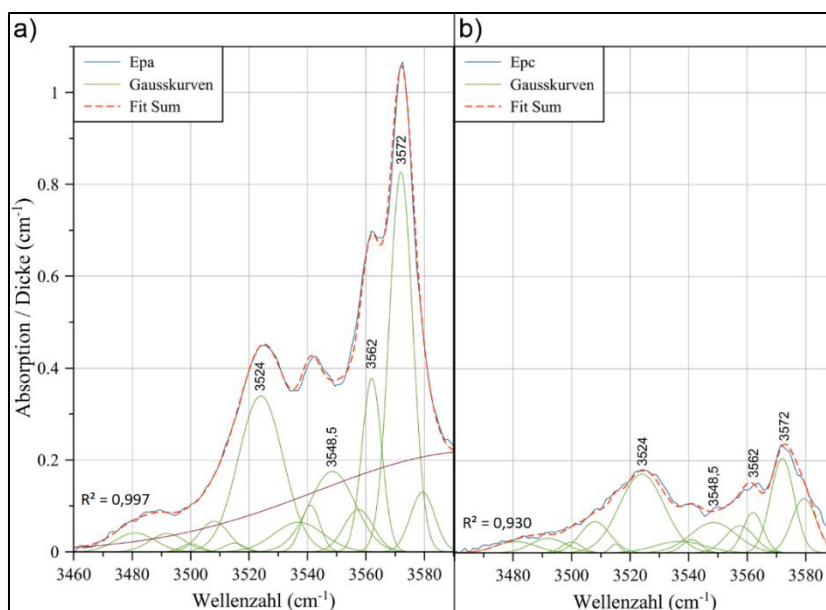
A 146: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe ET3. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse und b) c-Achse



A 147: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe ET5. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse

Mess- ausrichtung	Position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	A/d-Werte (cm ⁻¹)					$\bar{x}_{\text{Verh.}}$ (cm ⁻¹)	s (cm ⁻¹)
			ET1	ET2	ET3	ET4	ET5		
E a	3328,0	24,0	0,34	-	0,19	-	0,14	0,017	0,004
	3356,5	18,0	0,64	-	0,41	-	0,27	0,034	0,011
	3524,0	18,0	0,70	0,61	0,43	0,66	0,49	0,038	0,015
	3572,0	9,4	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,071	0,043
E b	3328,0	24,0	-	-	0,42	-	0,40	0,011	0,001
	3356,5	18,0	-	-	1,00	-	0,70	0,023	0,002
	3524,0	18,0	-	-	-	-	0,47	0,014	-
	3572,0	9,4	-	-	-	-	1,00	0,030	-
E c	3328,0	24,0	-	-	1,00	-	1,00	0,088	0,017
	3356,5	18,0	-	-	0,28	-	0,38	0,028	0,001
	3524,0	18,0	-	-	0,33	-	0,44	0,033	0,002
	3572,0	9,4	-	-	0,46	-	0,52	0,043	0,006

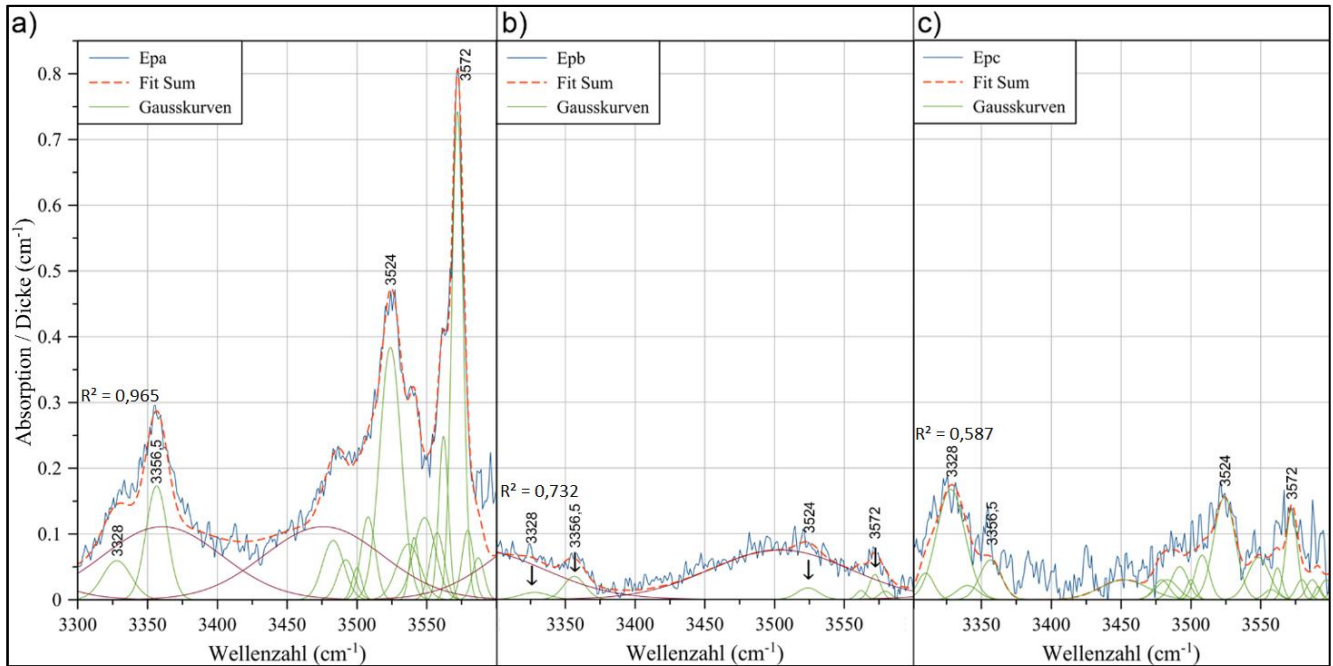
A 148: Hauptpeak-Verhältnisse der ET-Proben in cm⁻¹ (messrichtungsabhängig ist der größte Peak auf 1 normiert). $\bar{x}_{\text{Verh.}}$ ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben (s = Standardabweichung (n))



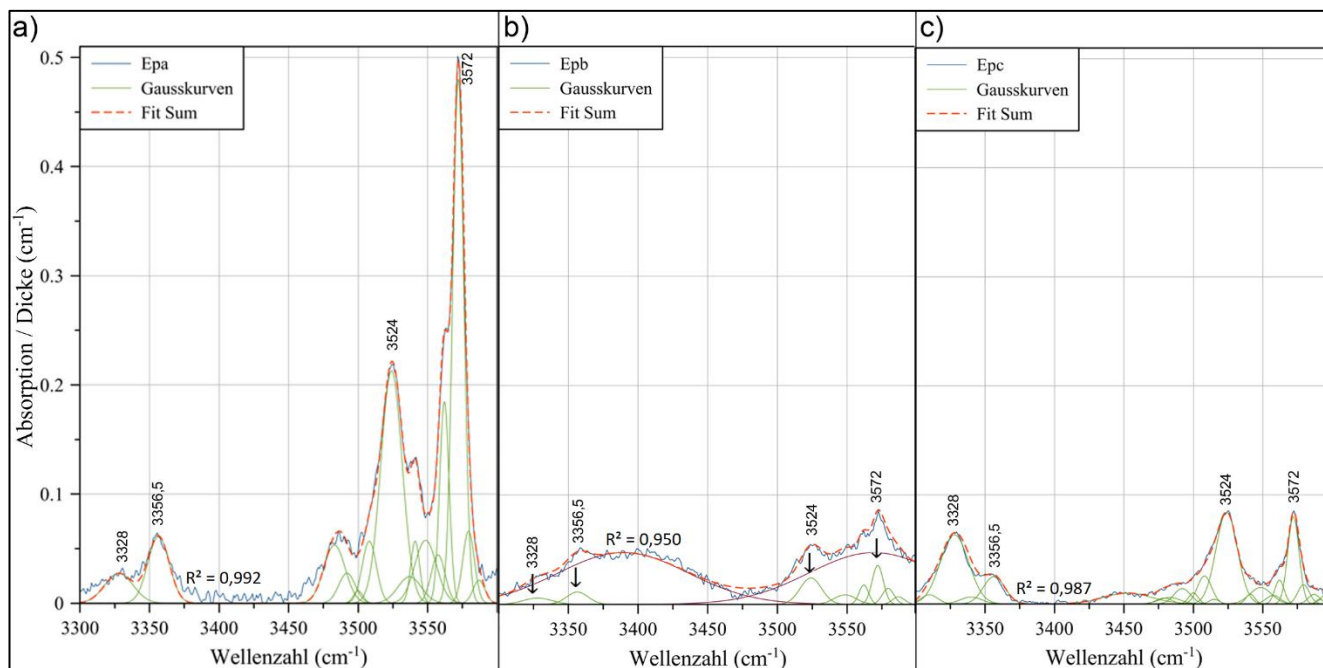
A 149: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe AFR2. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse und b) c-Achse

Messausrichtung	Position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	AFR2
E a	3524,0	18,0	0,41
	3548,5	18,4	0,21
	3562,0	8,0	0,46
	3572,0	9,4	1,00
E c	3524,0	18,0	0,08
	3548,5	18,4	0,32
	3562,0	8,0	0,43
	3572,0	9,4	1,00

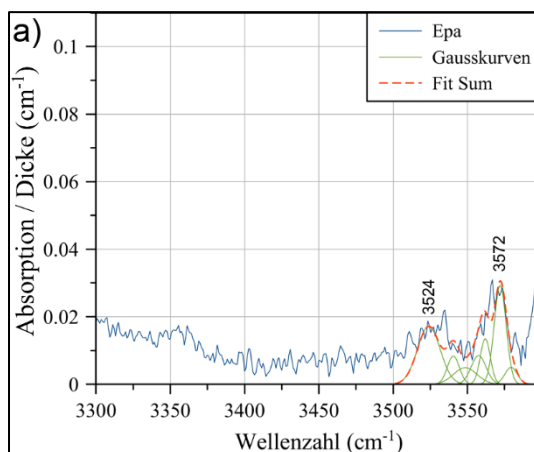
A 150: Hauptpeak-Verhältnisse der AFR2-Probe in cm⁻¹ (messrichtungsabhängig ist der größte Peak auf 1 normiert)



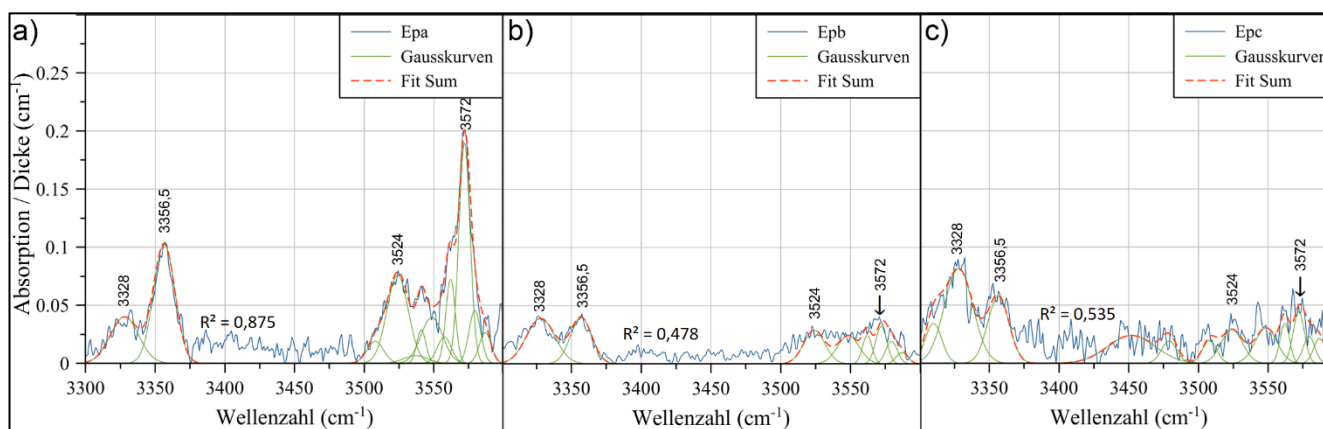
A 151: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe MG1. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



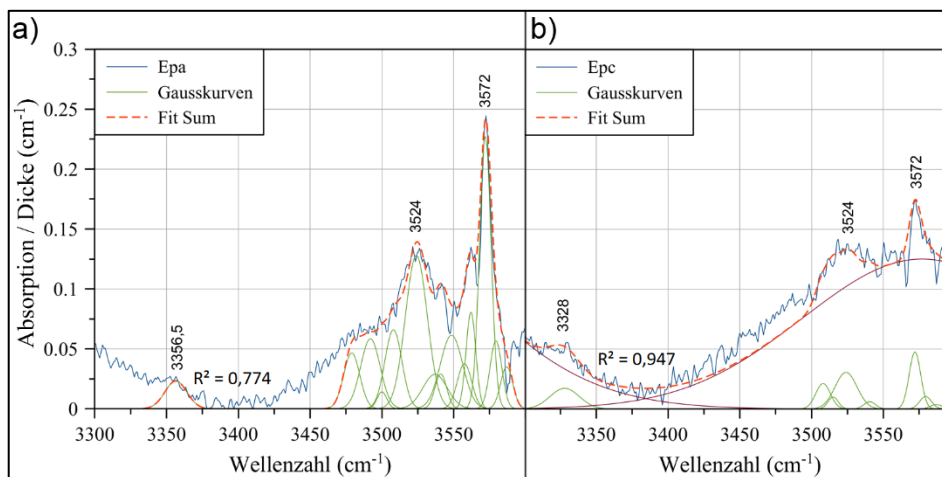
A 152: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe MG2. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



A 153: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe MG3. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a-Achse



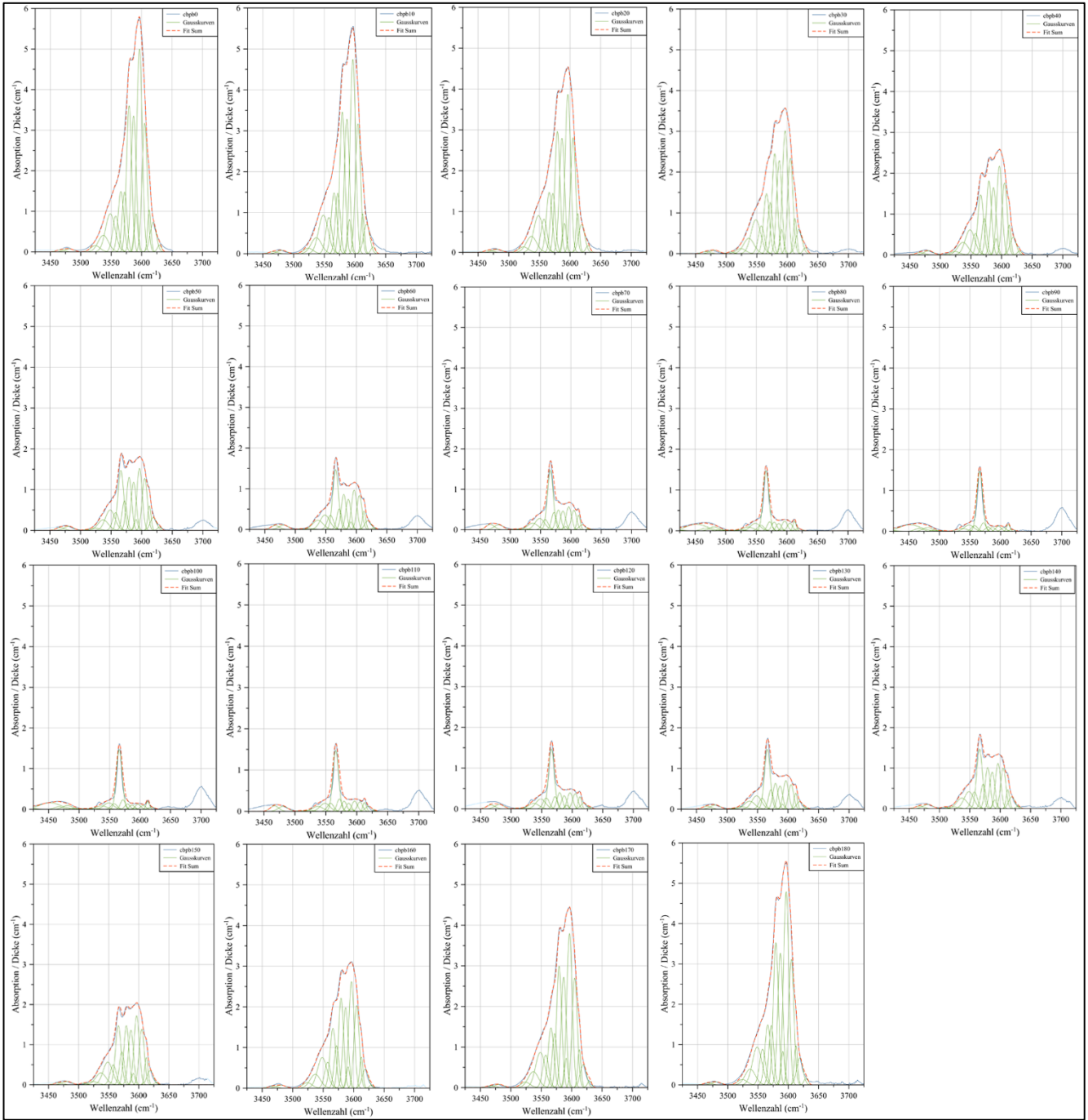
A 154: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe MG4. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse, b) b-Achse und c) c-Achse



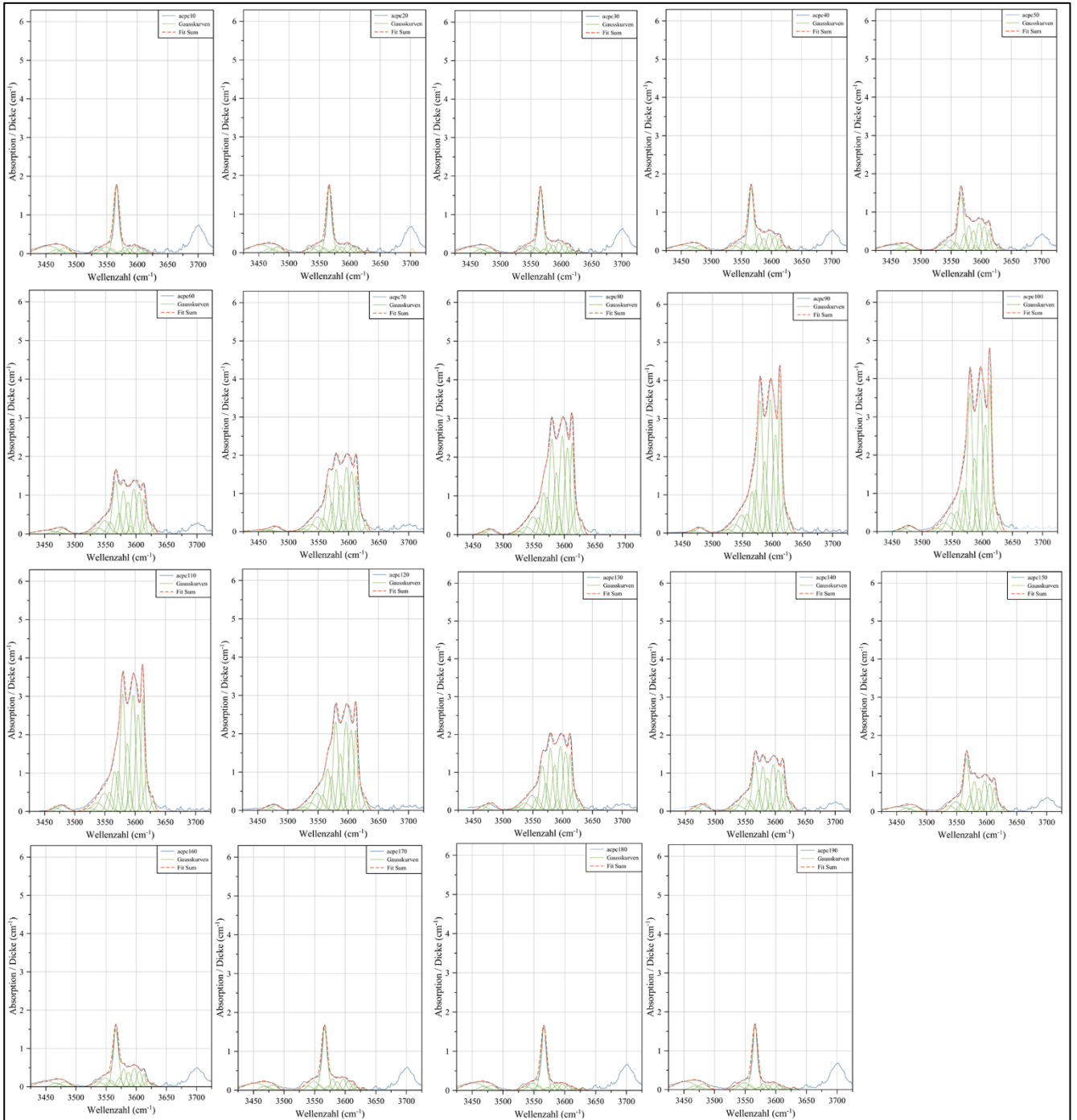
A 155: Peak-Fitting des FTIR-Spektrums der Probe MG5. E-Vektor des polarisierten Lichts schwingt entlang der a) a-Achse und b) c-Achse

Mess- ausrichtung	Position (cm ⁻¹)	HWB (cm ⁻¹)	A/d-Werte (cm ⁻¹)					\bar{x} verh. (cm ⁻¹)	s (cm ⁻¹)
			MG1	MG2	MG3	MG4	MG5		
E a	3328,0	24,0	0,08	0,06	-	0,21	-	3,56	3,56
	3356,5	18,0	0,23	0,13	-	0,54	-	9,23	9,21
	3524,0	18,0	0,52	0,44	0,59	0,40	0,58	29,80	12,71
	3572,0	9,4	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	58,32	22,48
E b	3328,0	24,0	0,26	0,17	-	0,98	-	7,58	9,84
	3356,5	18,0	0,79	0,31	-	1,00	-	12,11	13,10
	3524,0	18,0	0,45	0,67	-	0,75	-	11,57	12,31
	3572,0	9,4	1,00	1,00	-	0,80	-	17,91	19,24
E c	3328,0	24,0	0,94	0,75	-	1,00	0,35	18,19	14,23
	3356,5	18,0	0,39	0,30	-	0,70	-	8,04	9,66
	3524,0	18,0	1,00	1,00	-	0,35	0,65	18,18	14,42
	3572,0	9,4	0,88	0,95	-	0,55	1,00	21,55	17,63

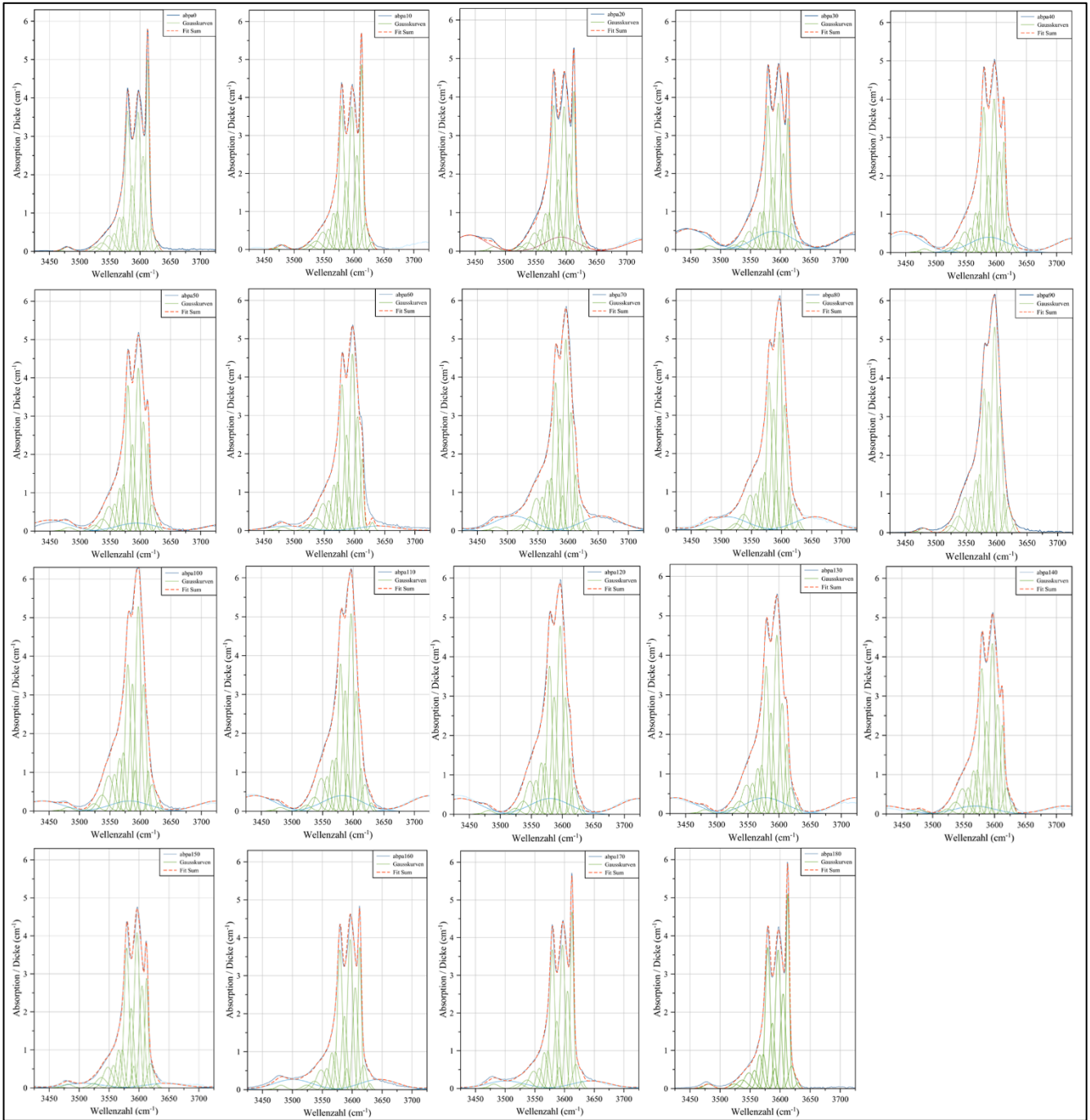
A 156: Hauptpeak-Verhältnisse der MG-Proben in cm⁻¹ (messrichtungsabhängig ist der größte Peak auf 1 normiert). \bar{x} verh. ist der Mittelwert aus den prozentualen Anteilen eines Peaks zur Gesamtmenge von allen Proben (s = Standardabweichung (n))



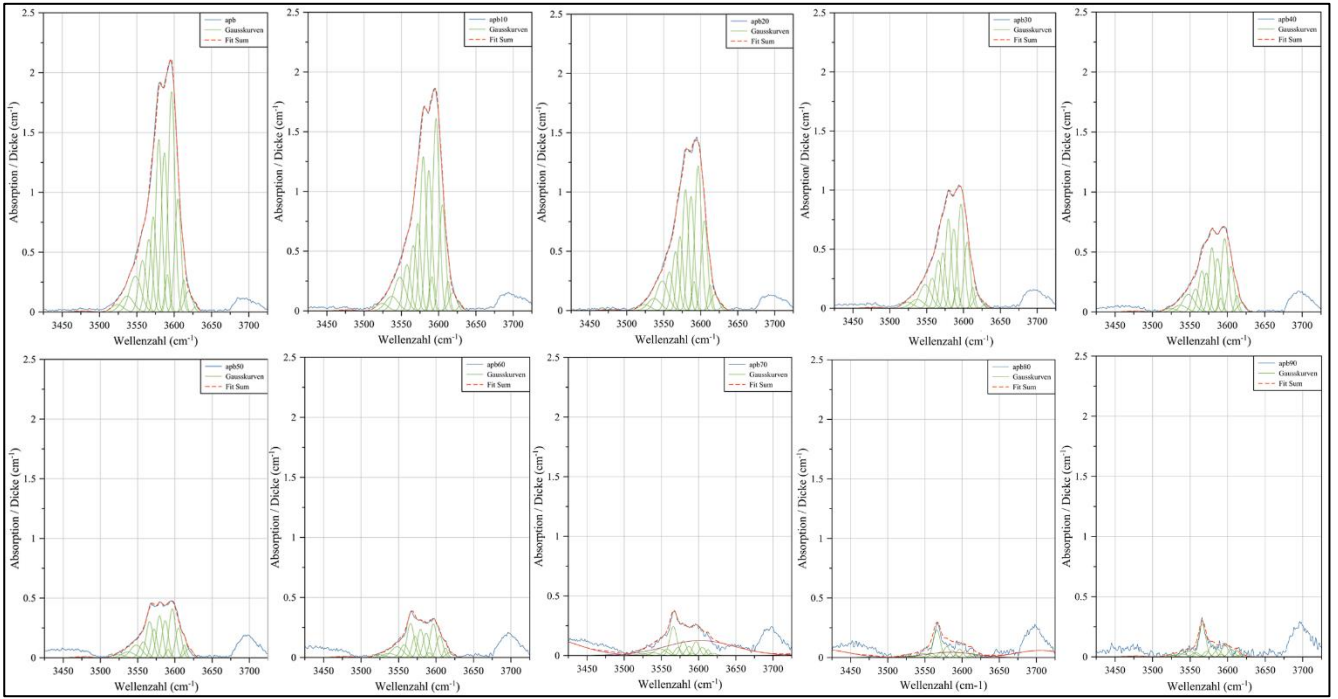
A 157: Spektren für Polardiagramm der Probe PK1 apb



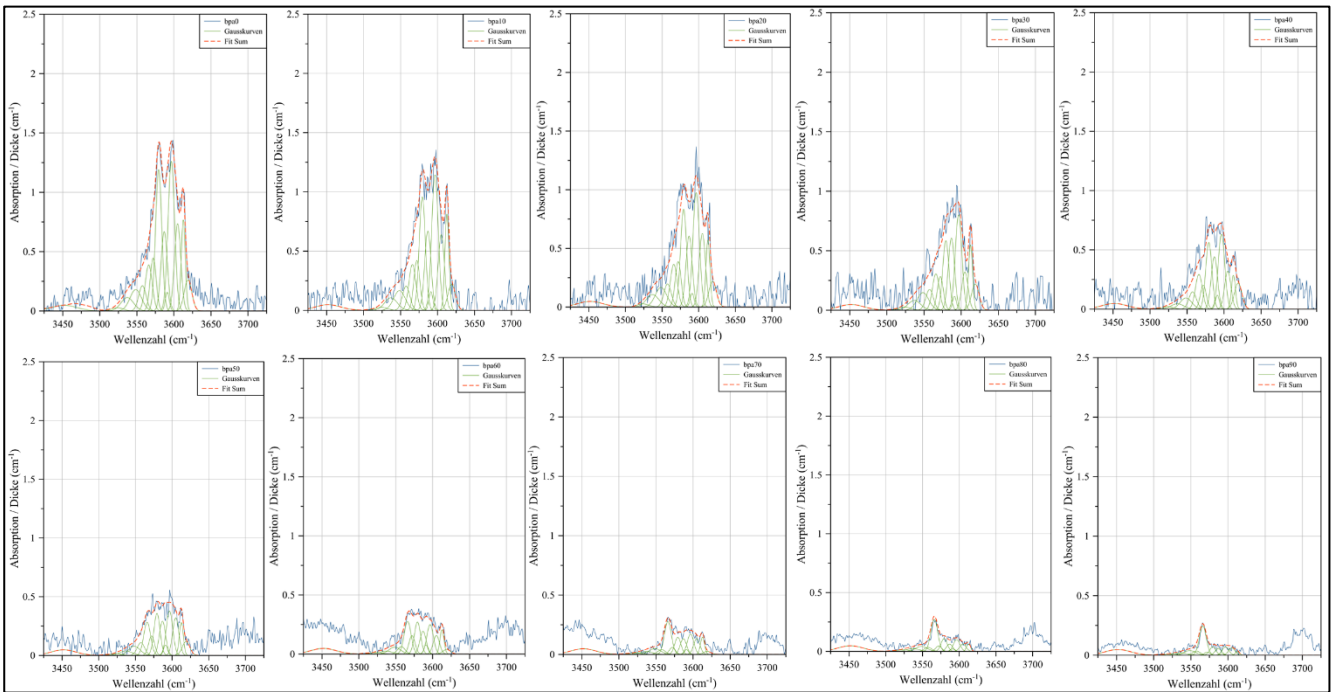
A 158: Spektren für Polardiagramm der Probe PK1 bpc



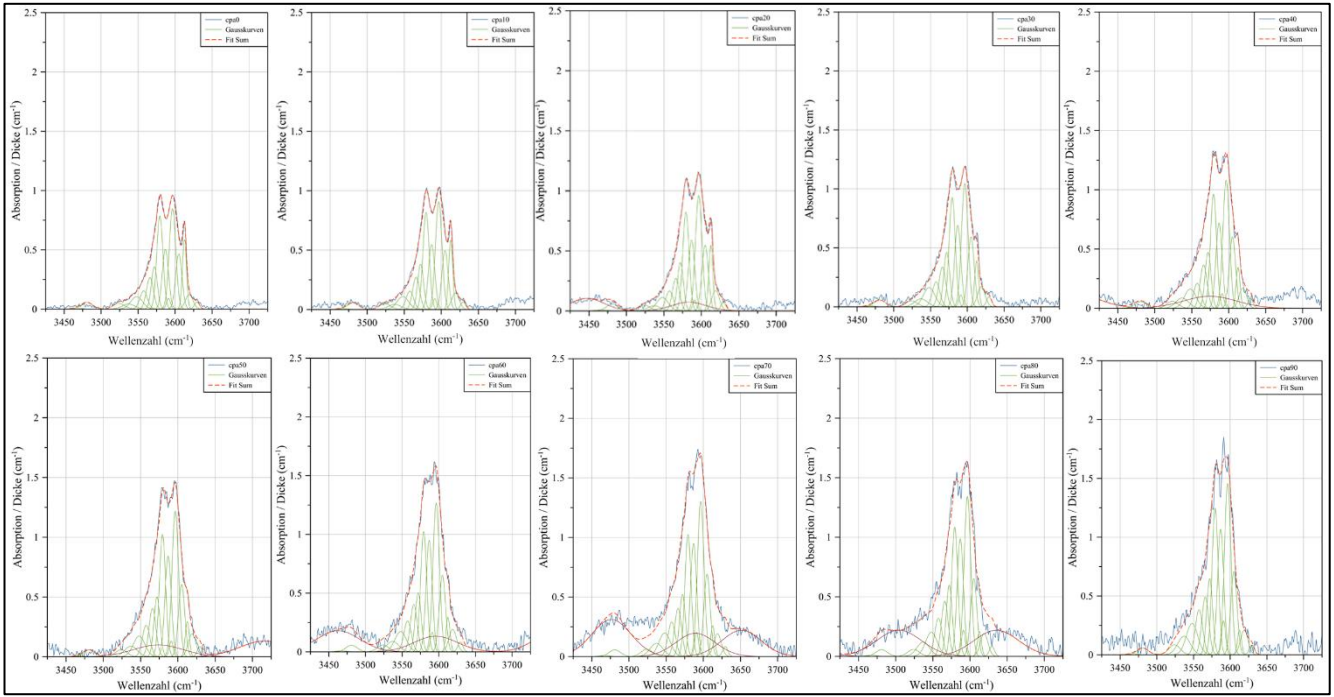
A 159: Spektren für Polardiagramm der Probe PK1 cpa



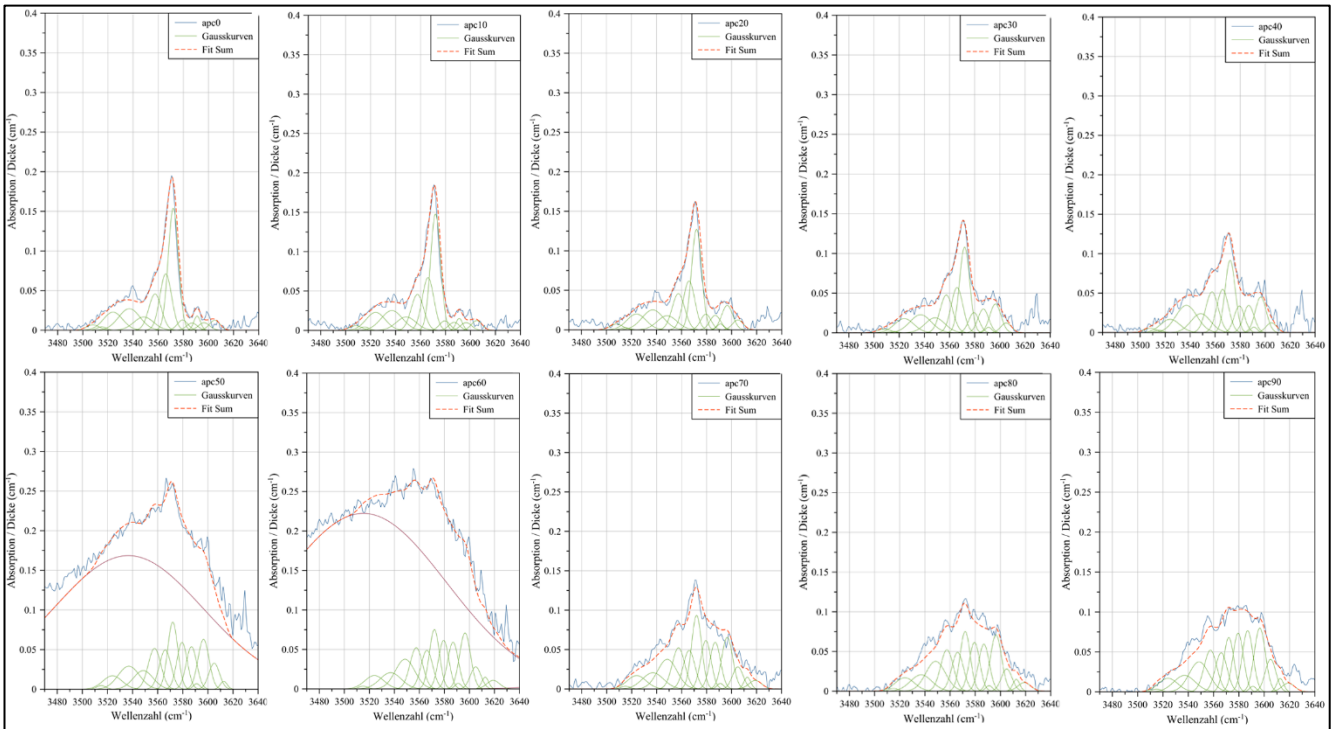
A 160: Spektren für Polardiagramm der Probe AF5 apb



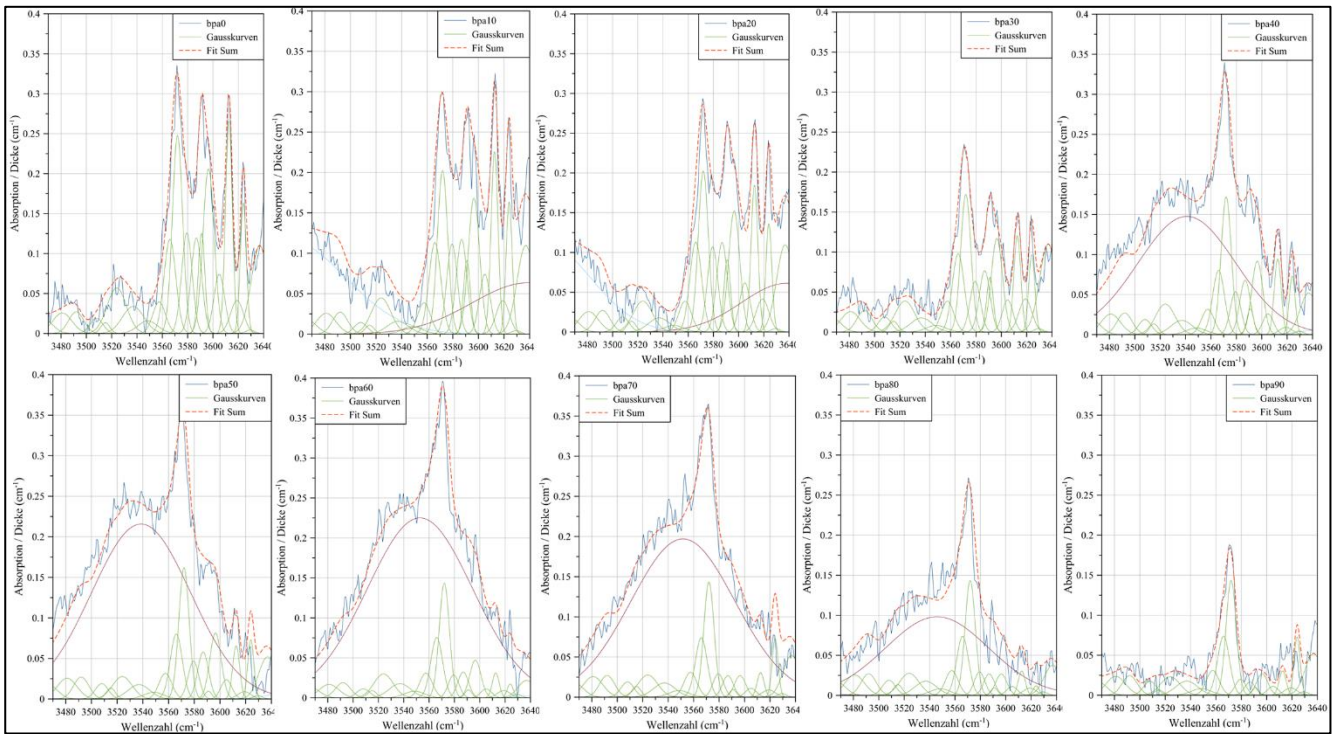
A 161: Spektren für Polardiagramm der Probe AF5 bpa



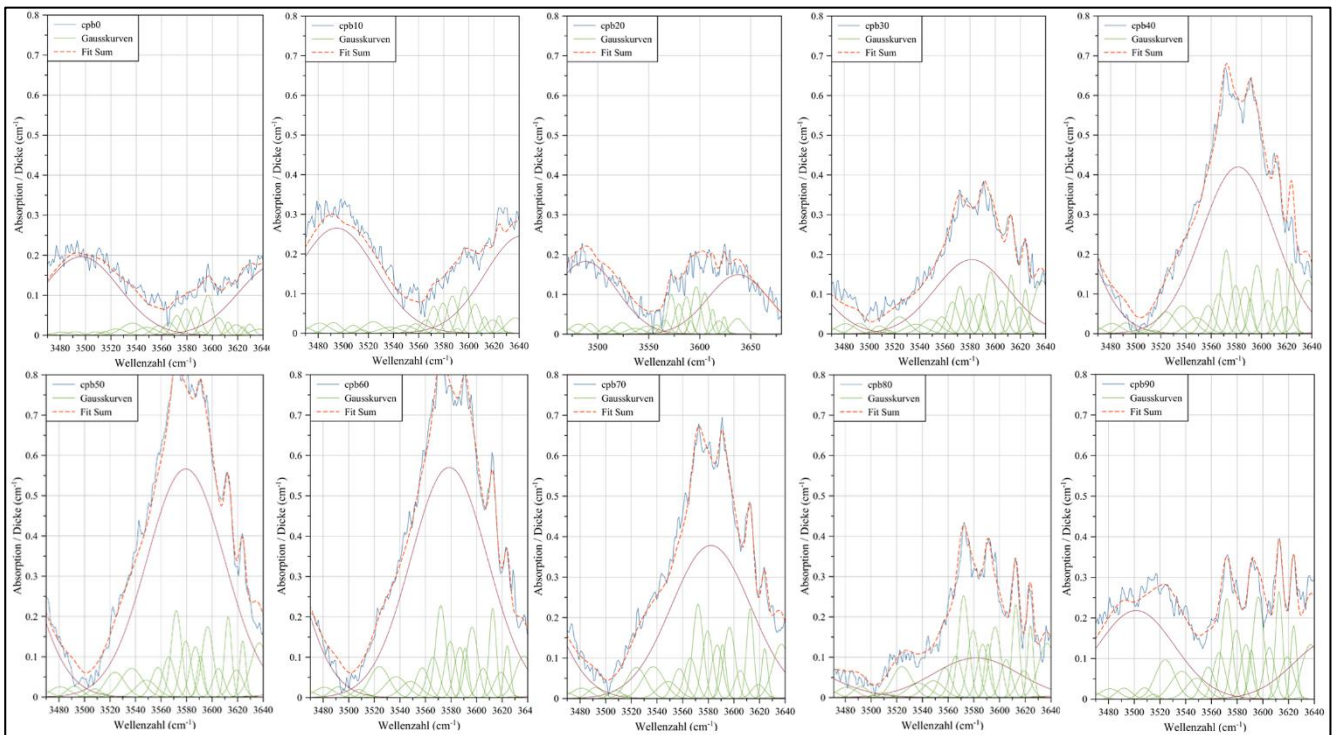
A 162: Spektren für Polardiagramm der Probe AF5 cpa



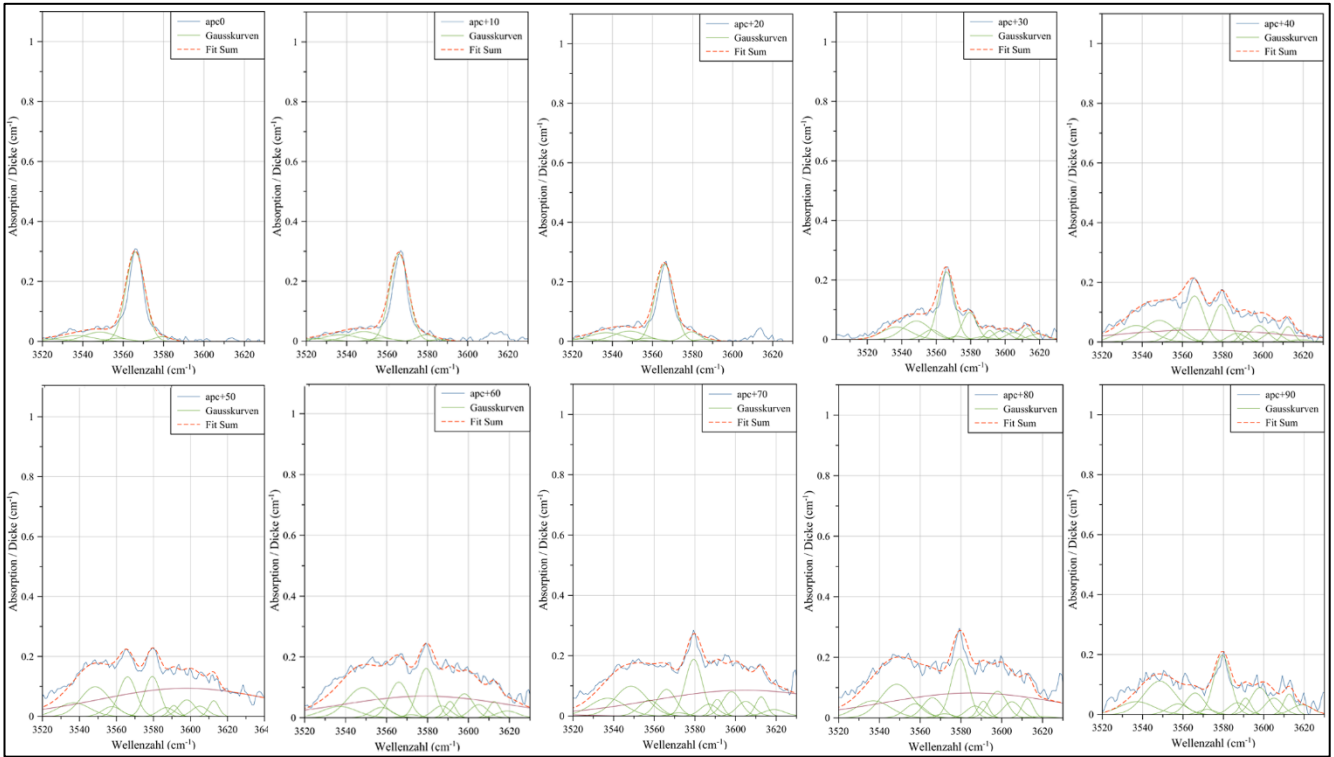
A 163: Spektren für Polardiagramm der Probe MMR1 apc



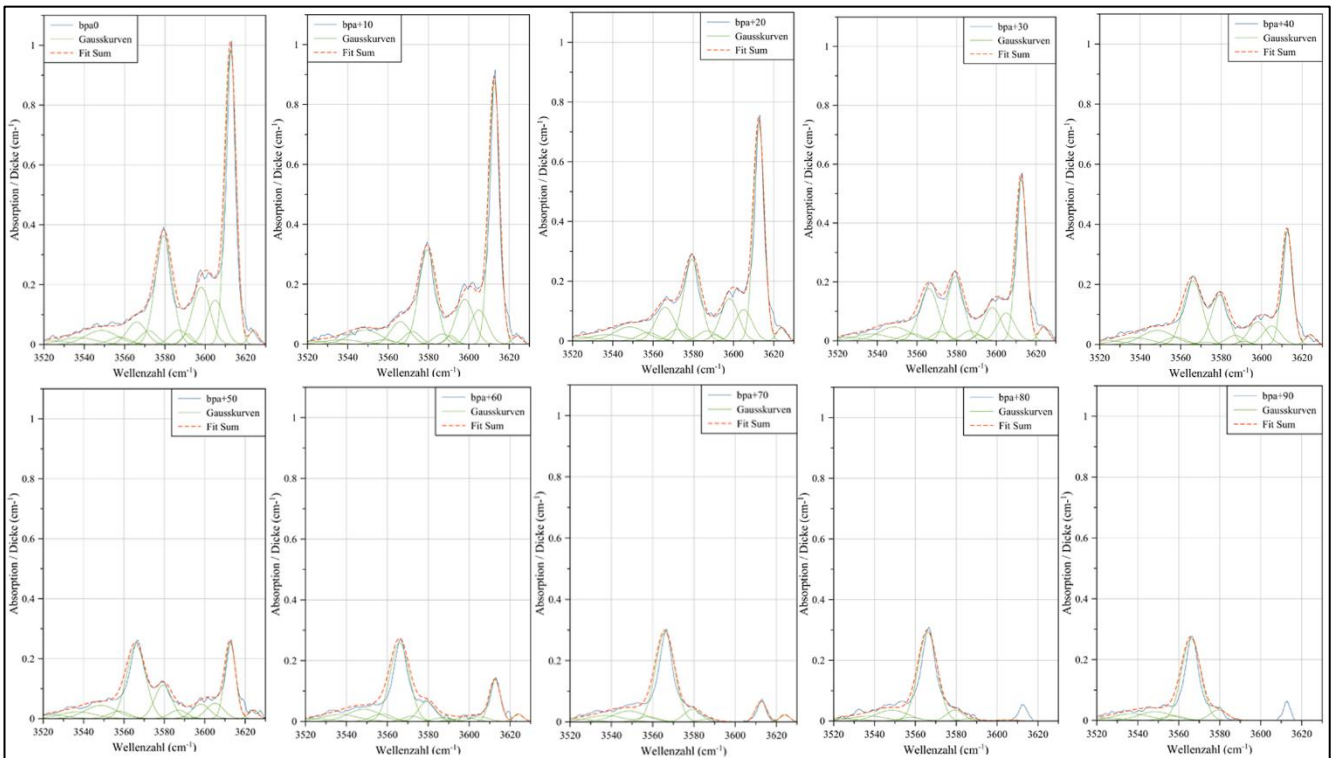
A 164: Spektren für Polardiagramm der Probe MMR1 bpa



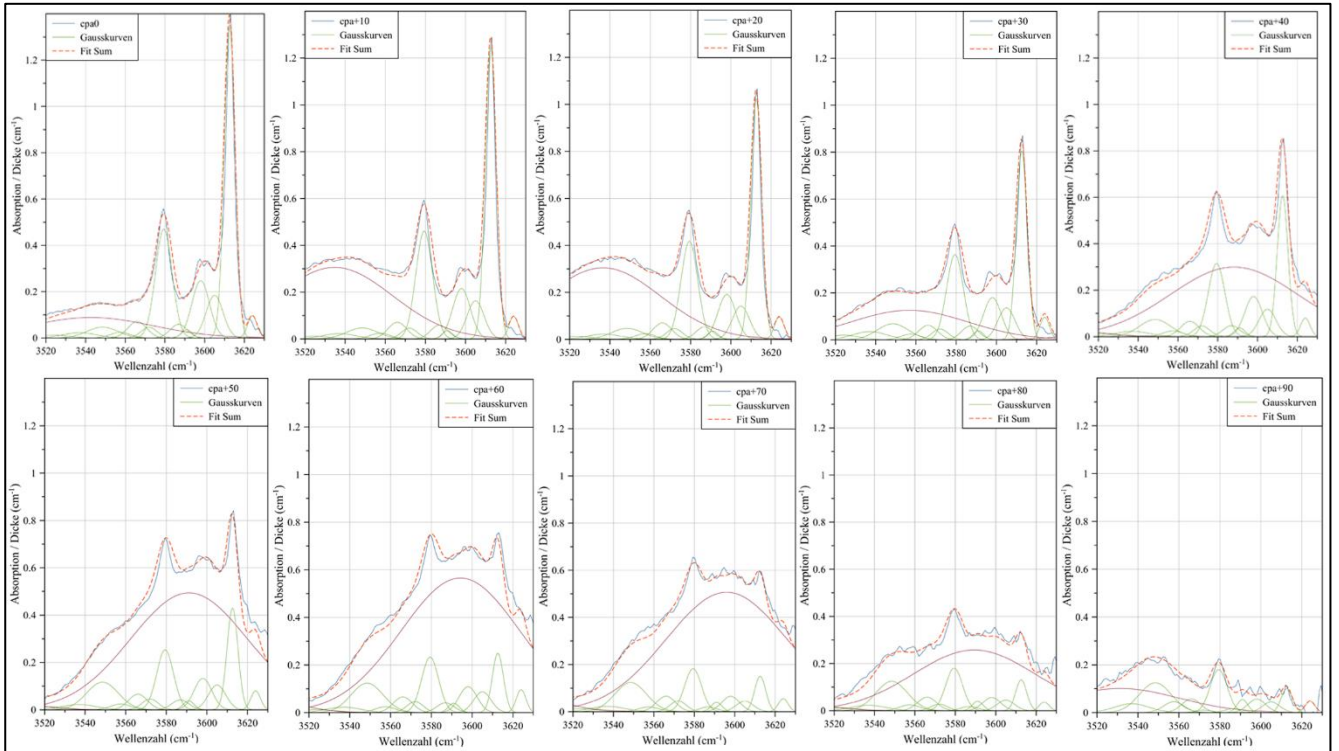
A 165: Spektren für Polardiagramm der Probe MMR1 cpb



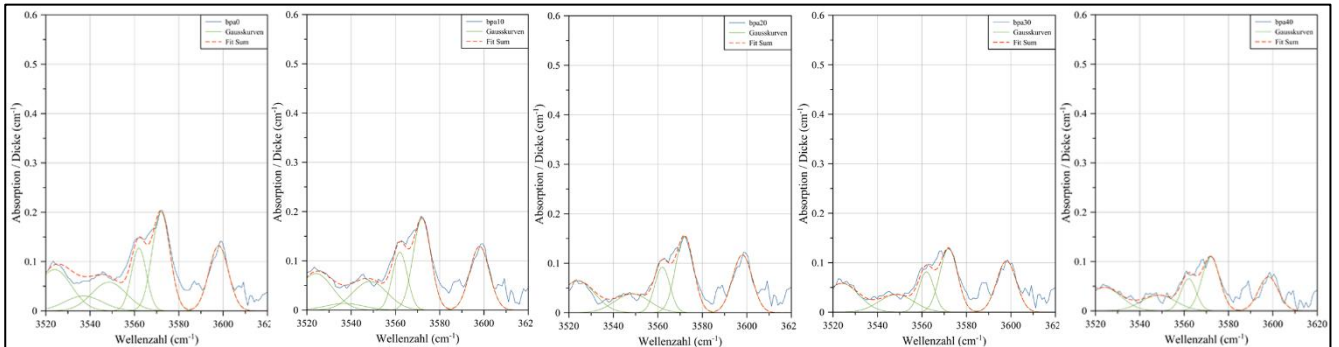
A 166: Spektren für Polardiagramm der Probe MMR4 apc



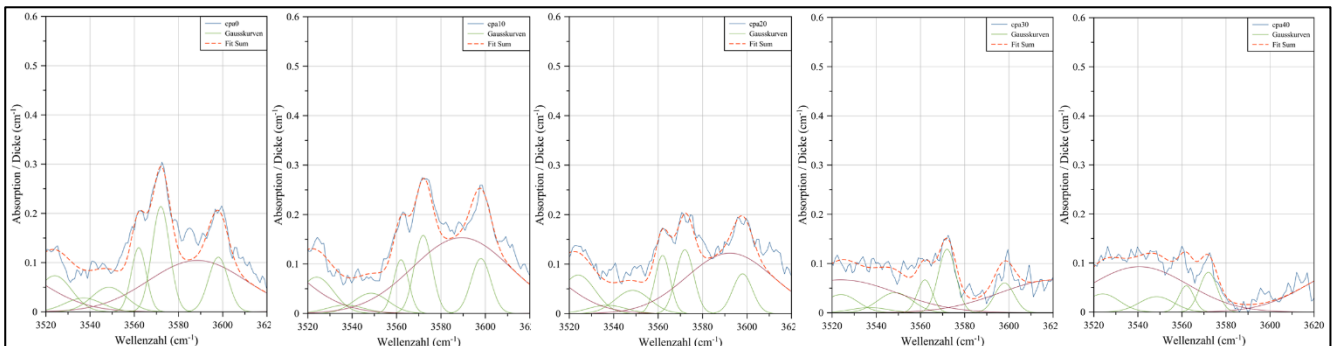
A 167: Spektren für Polardiagramm der Probe MMR4 bpa



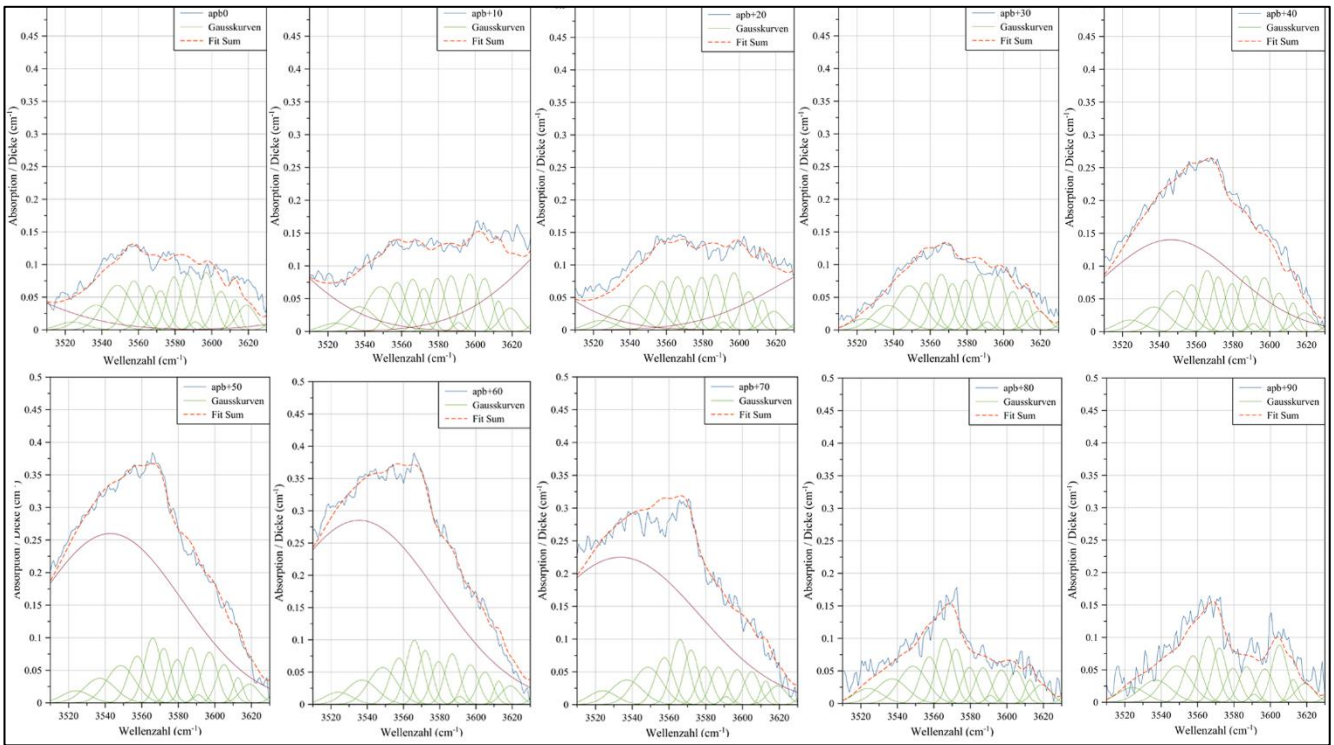
A 168: Spektren für Polardiagramm der Probe MMR4 cpa



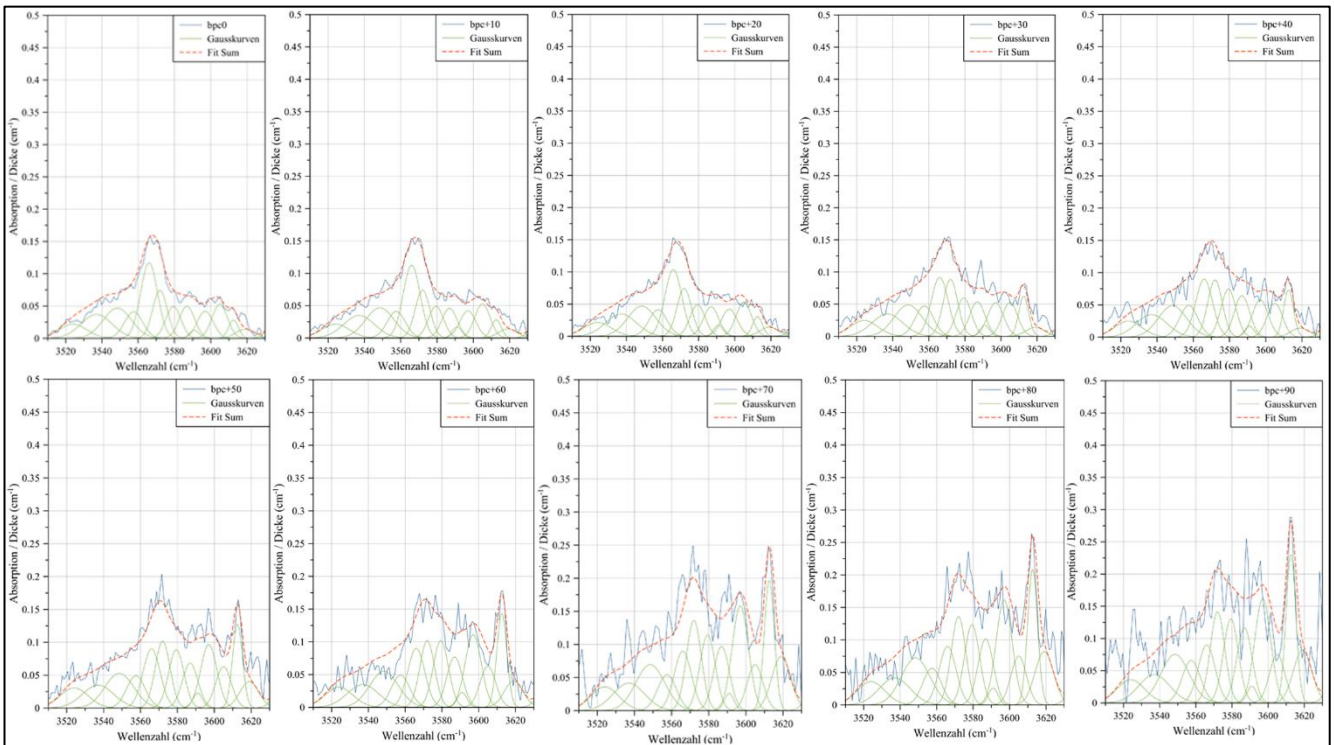
A 169: Spektren für Polardiagramm der Probe VN1 bpa



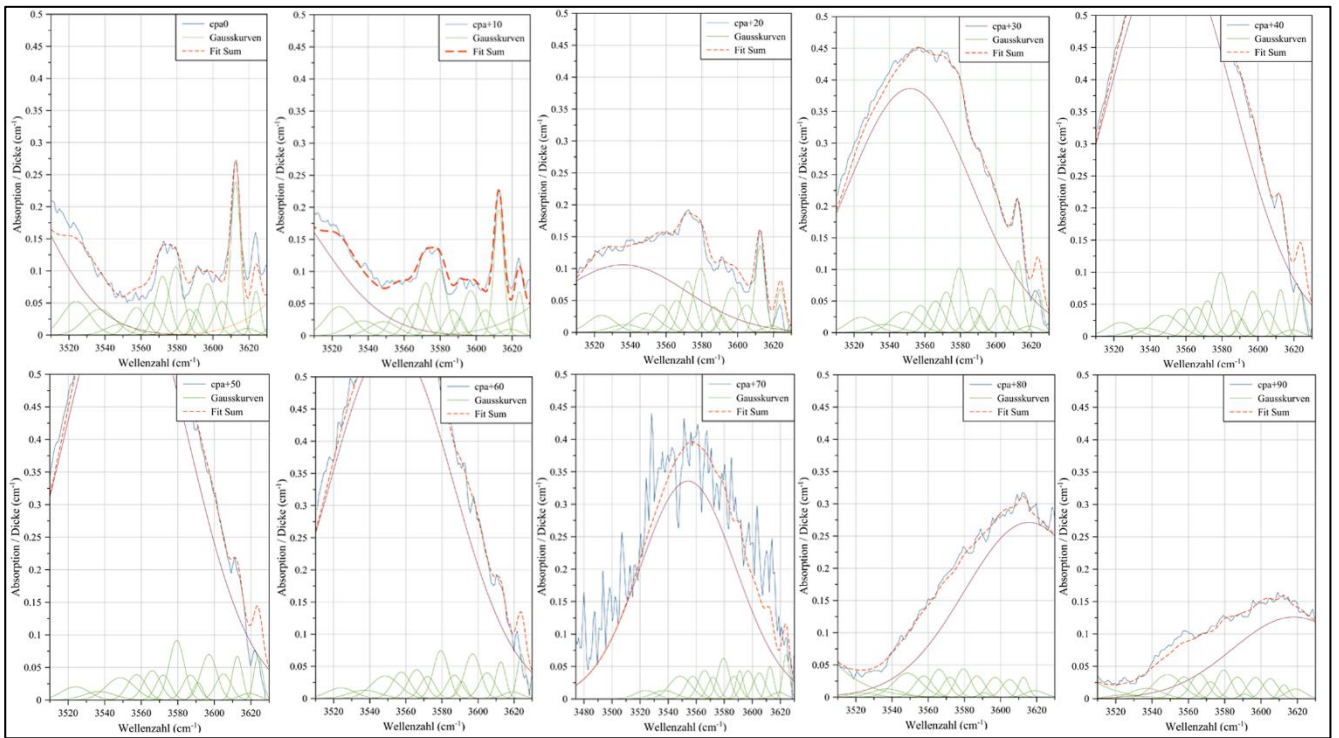
A 170: Spektren für Polardiagramm der Probe VN1 cpa



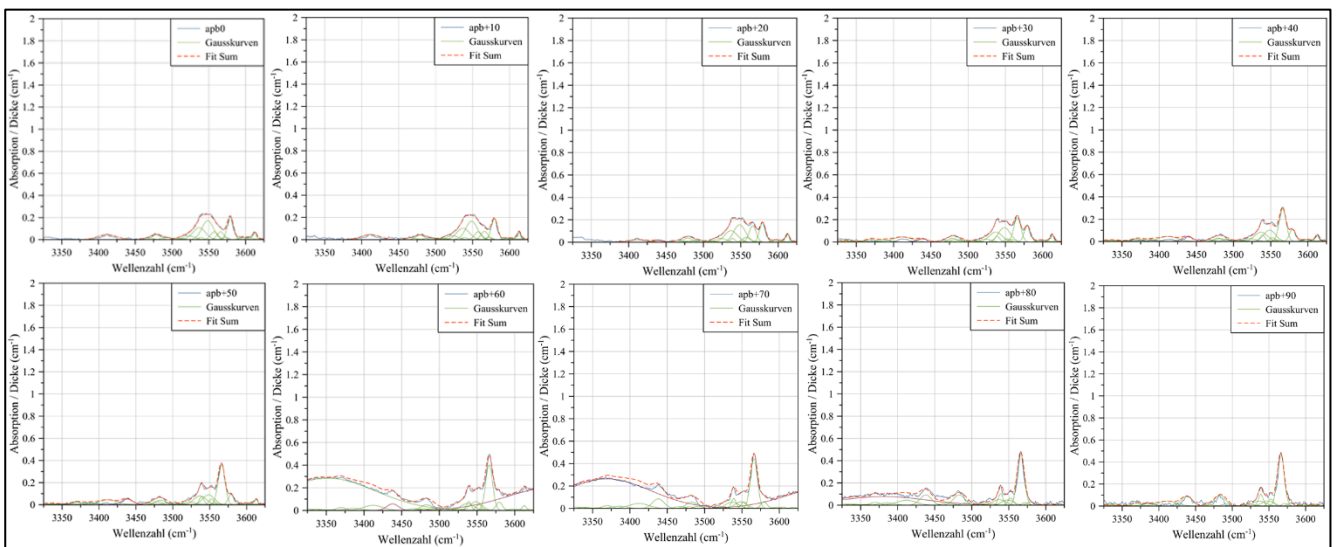
A 171: Spektren für Polardiagramm der Probe NO2 apb



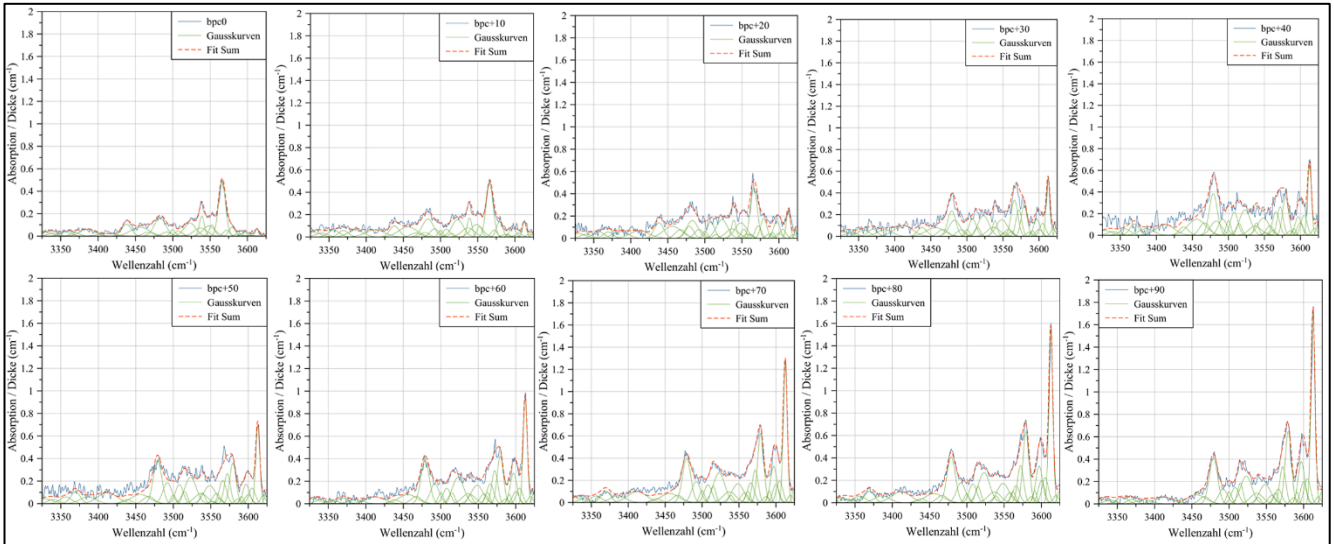
A 172: Spektren für Polardiagramm der Probe NO2 bpc



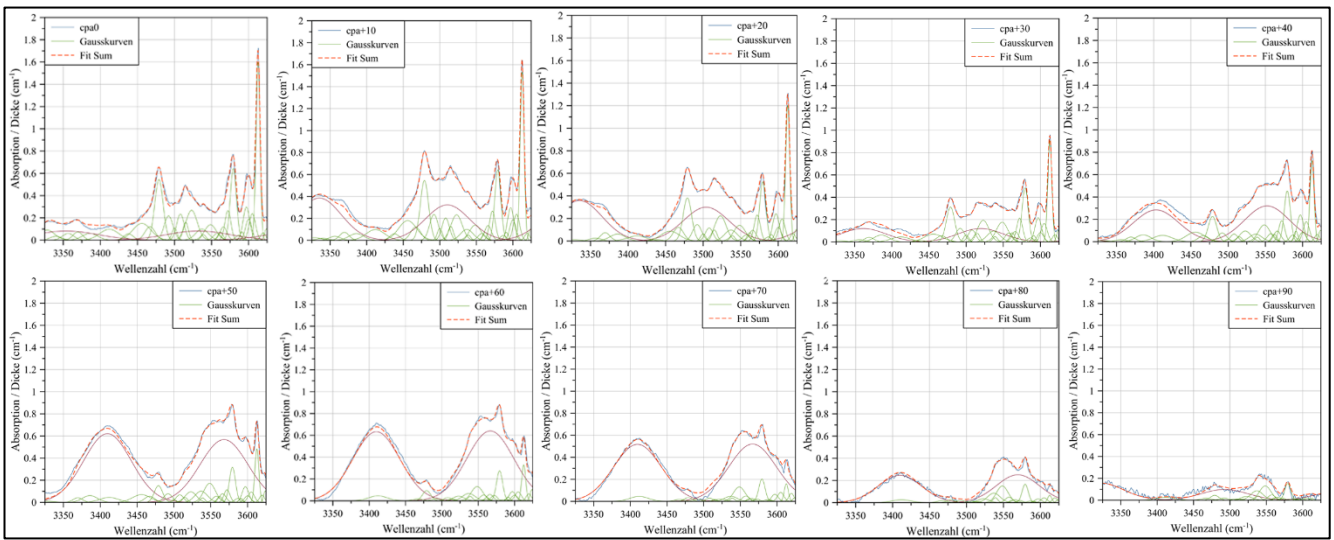
A 173: Spektren für Polardiagramm der Probe NO2 cpa



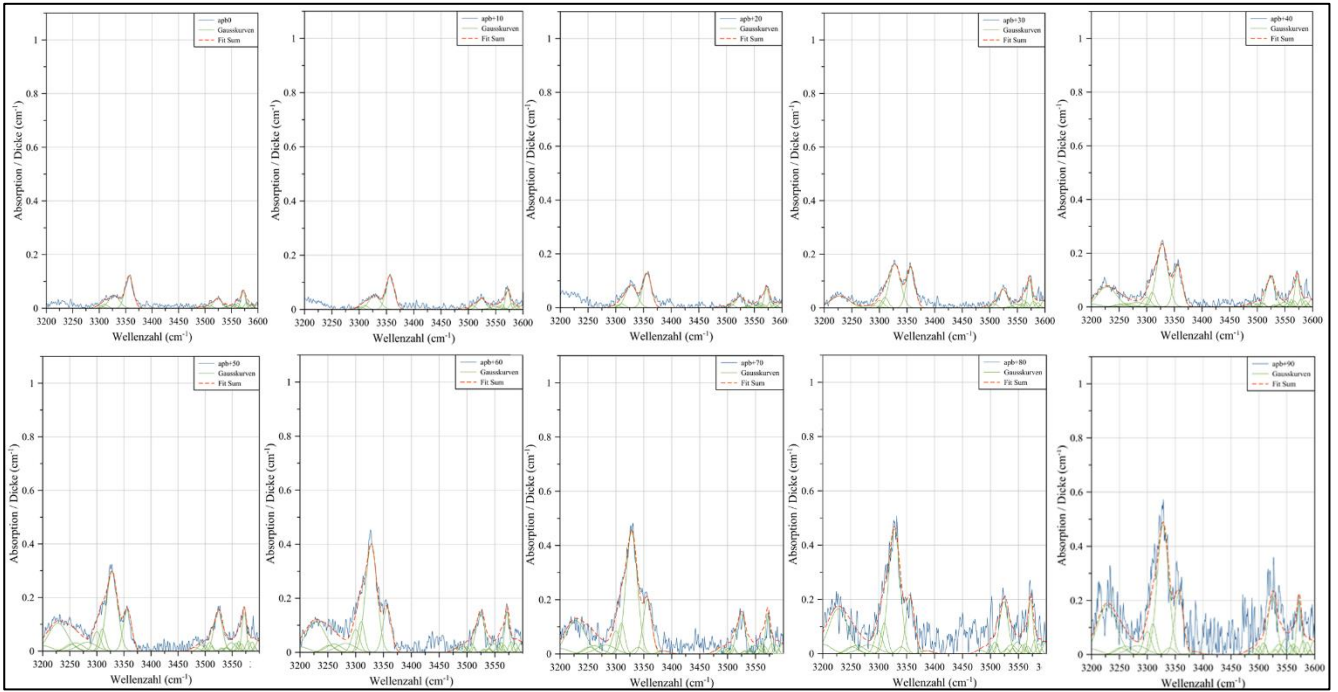
A 174: Spektren für Polardiagramm der Probe NOa1 apb



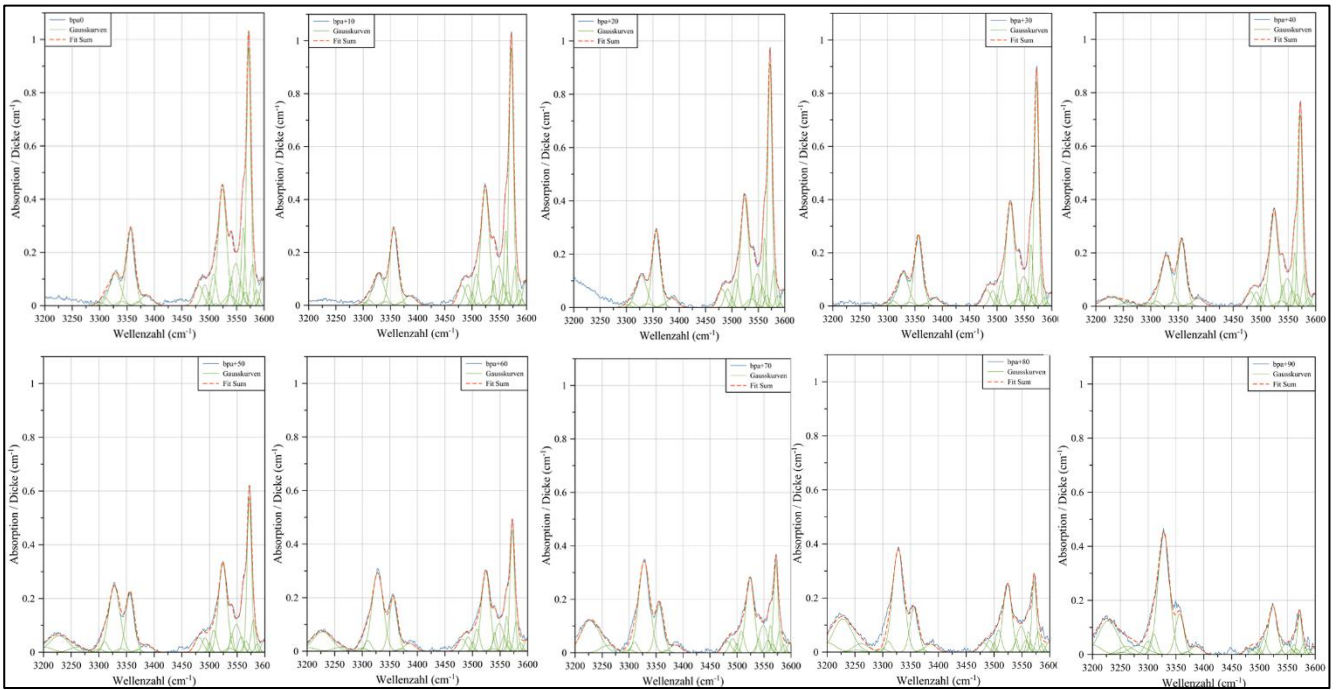
A 175: Spektren für Polardiagramm der Probe NOoA1 bpc



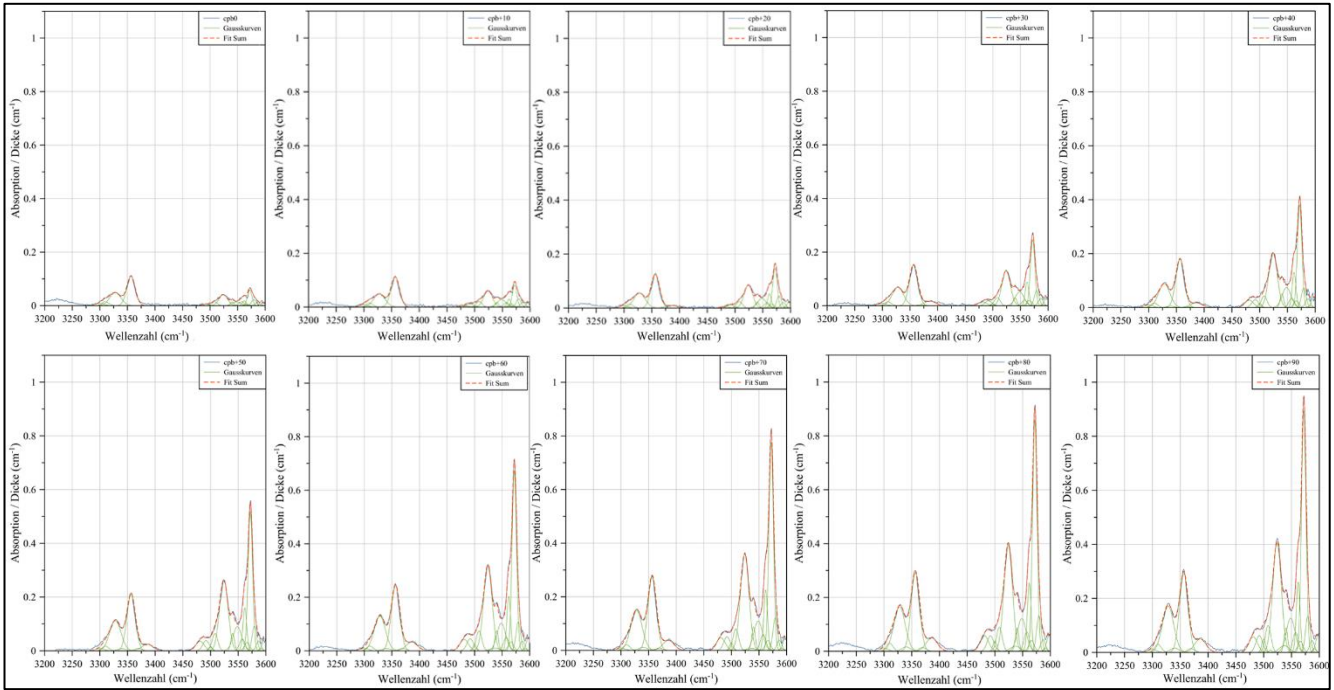
A 176: Spektren für Polardiagramm der Probe NOoA1 cpa



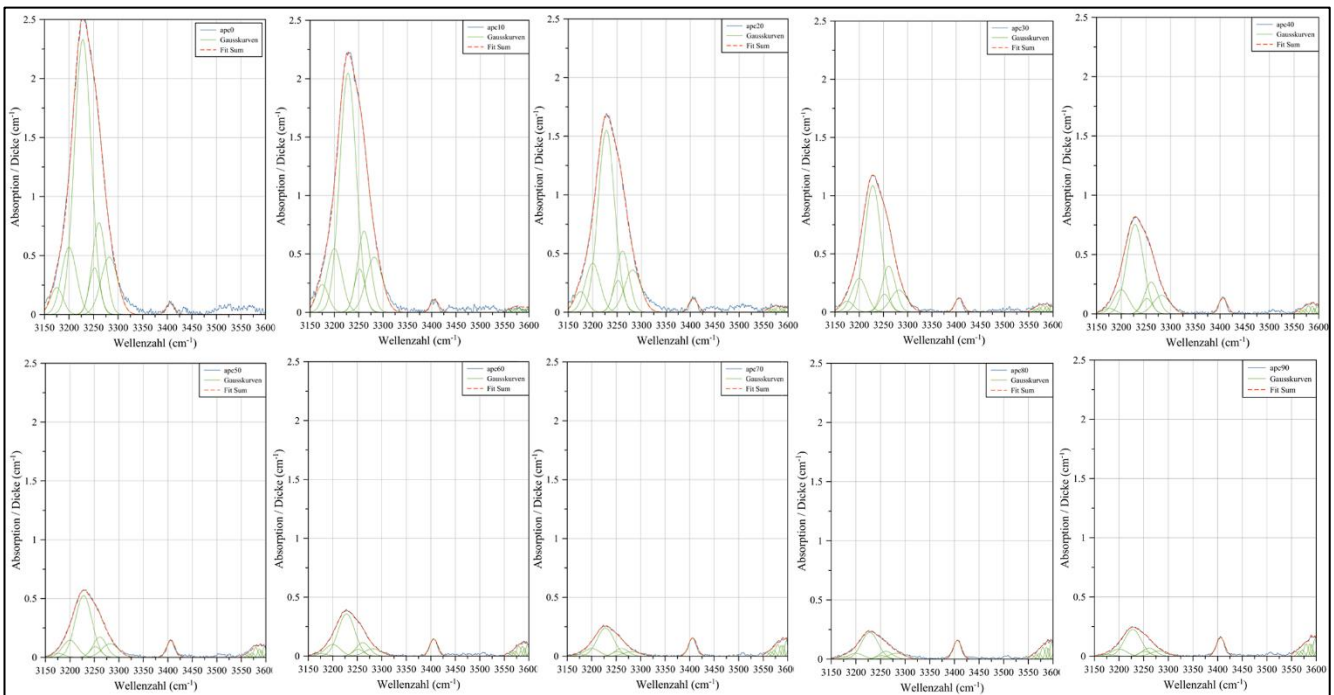
A 177: Spektren für Polardiagramm der Probe DE5 apb



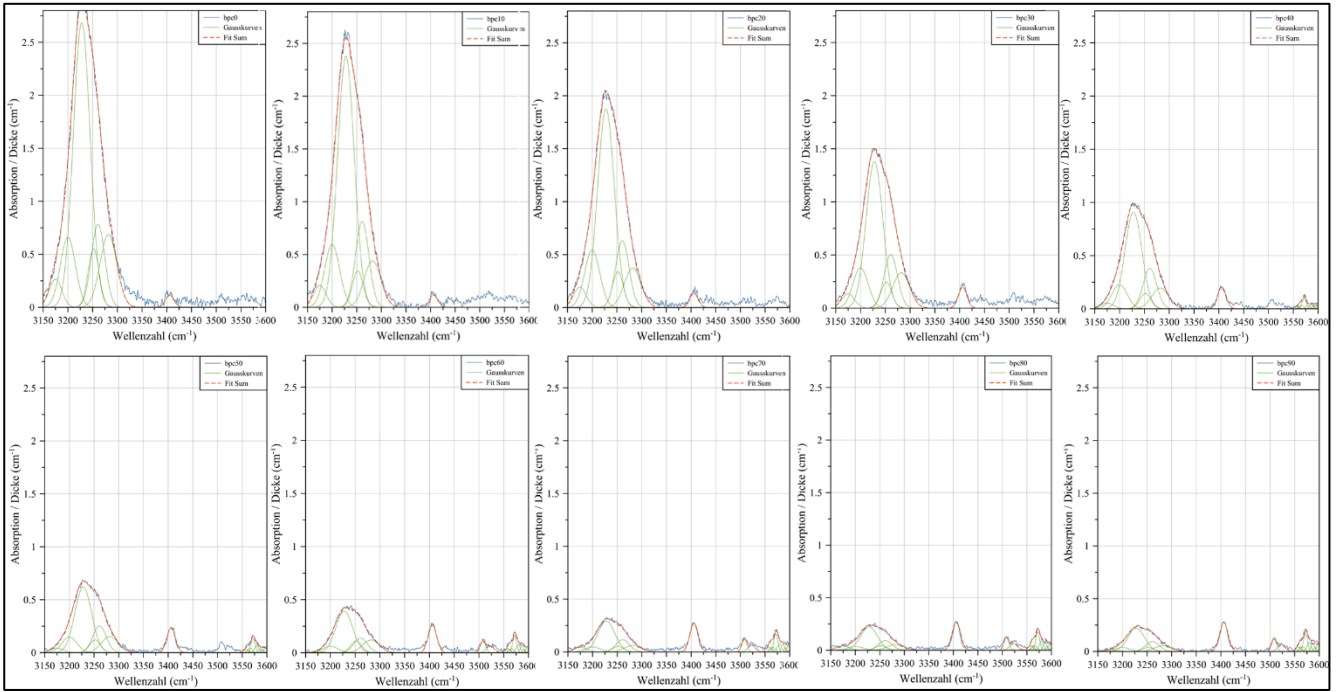
A 178: Spektren für Polardiagramm der Probe DE5 bpa



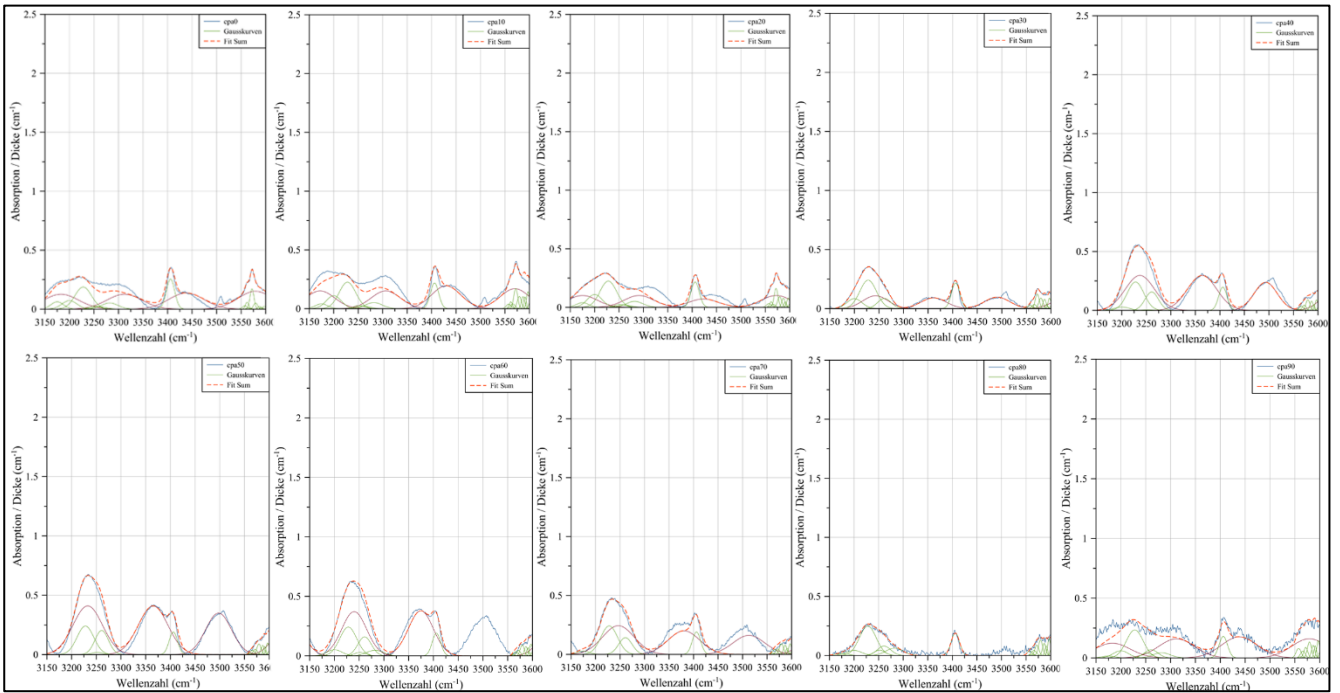
A 179: Spektren für Polardiagramm der Probe DE5 cpb



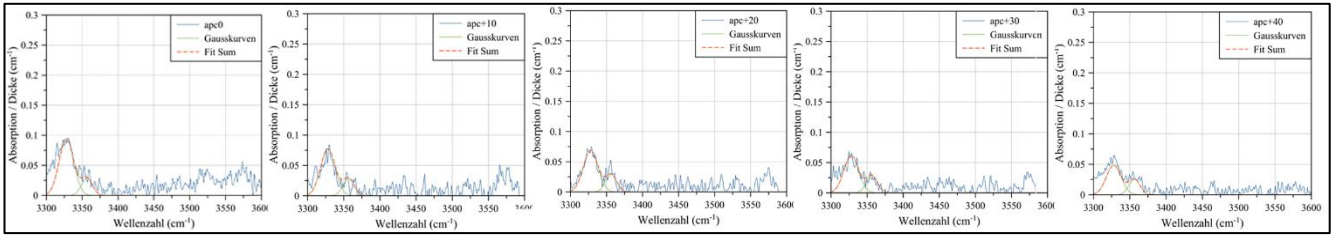
A 180: Spektren für Polardiagramm der Probe EG7 apc



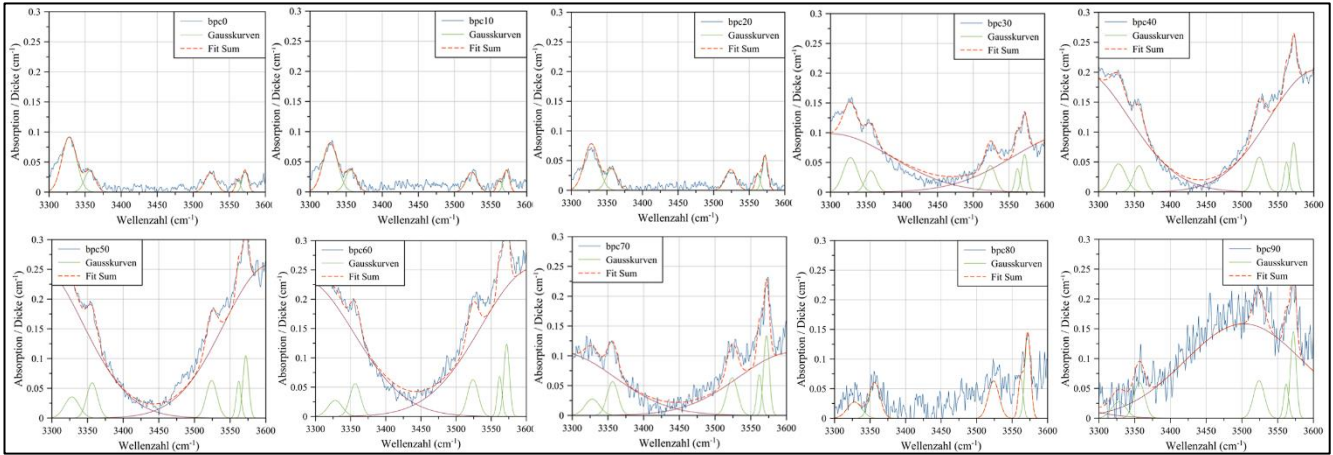
A 181: Spektren für Polardiagramm der Probe EG7 bpc



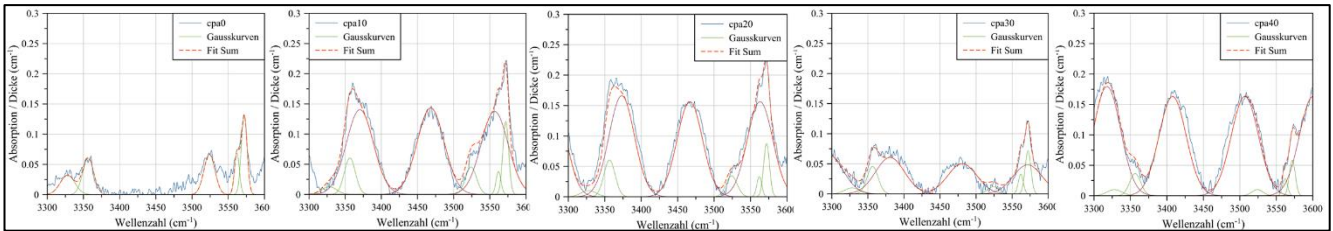
A 182: Spektren für Polardiagramm der Probe EG7cpa



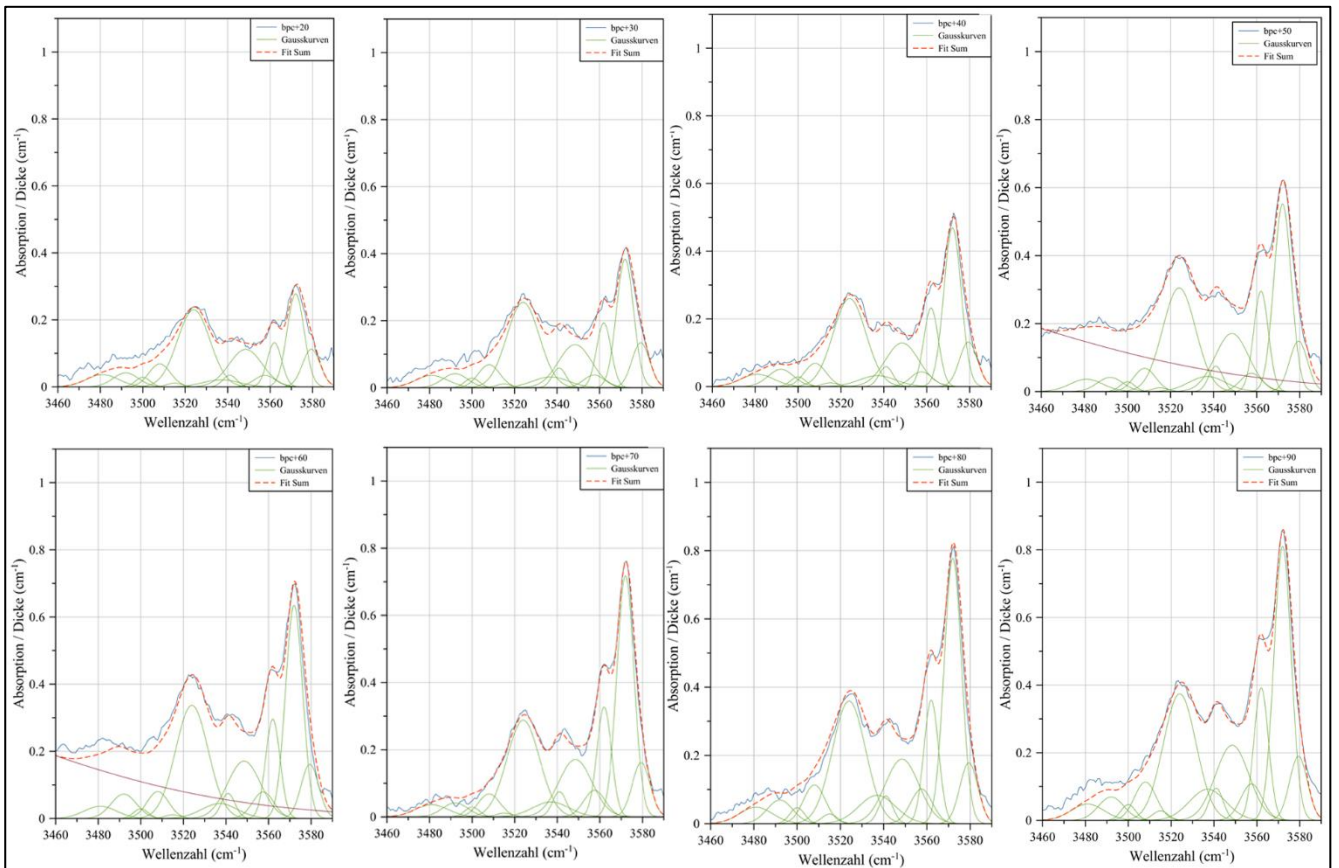
A 183: Spektren für Polardiagramm der Probe ET3 apc



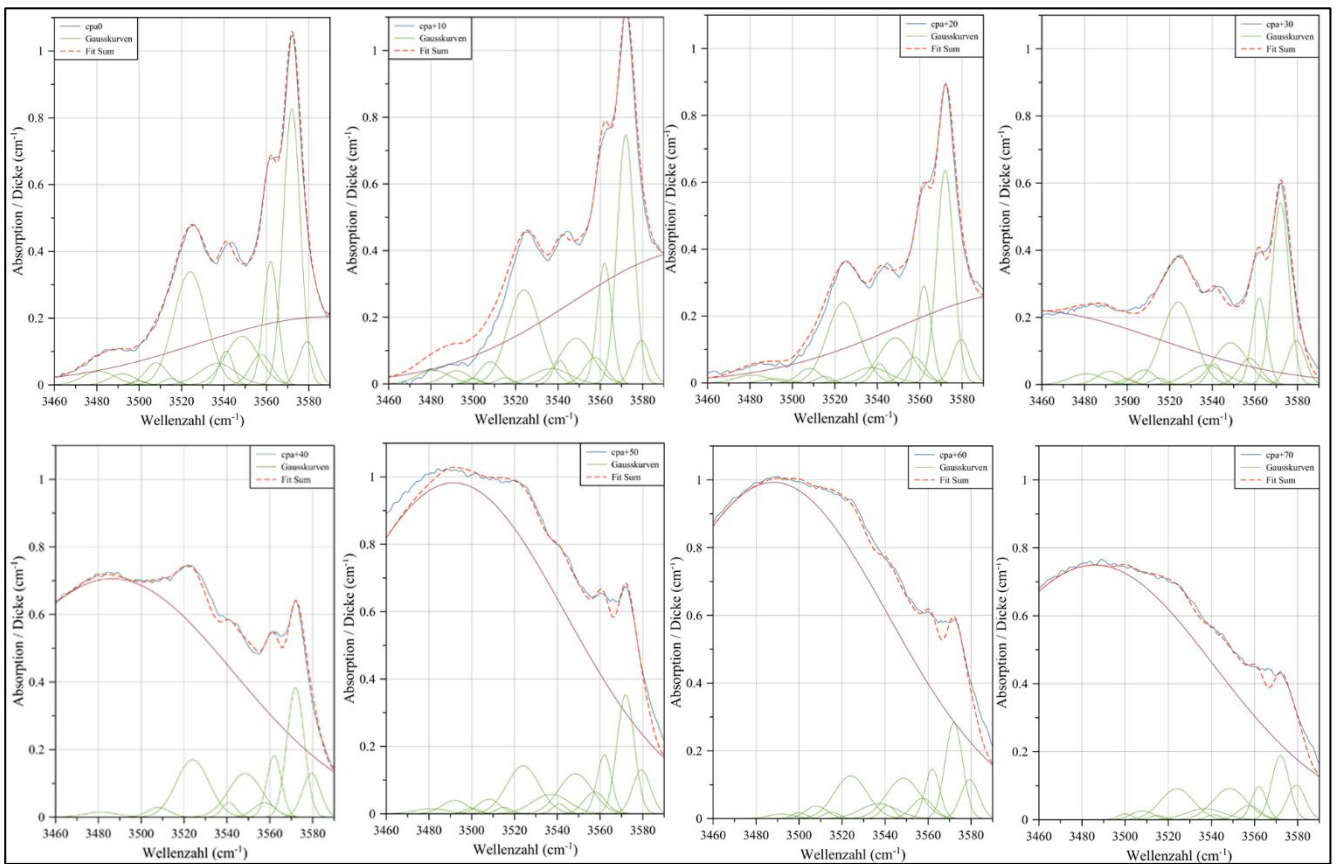
A 184: Spektren für Polardiagramm der Probe ET3 bpc



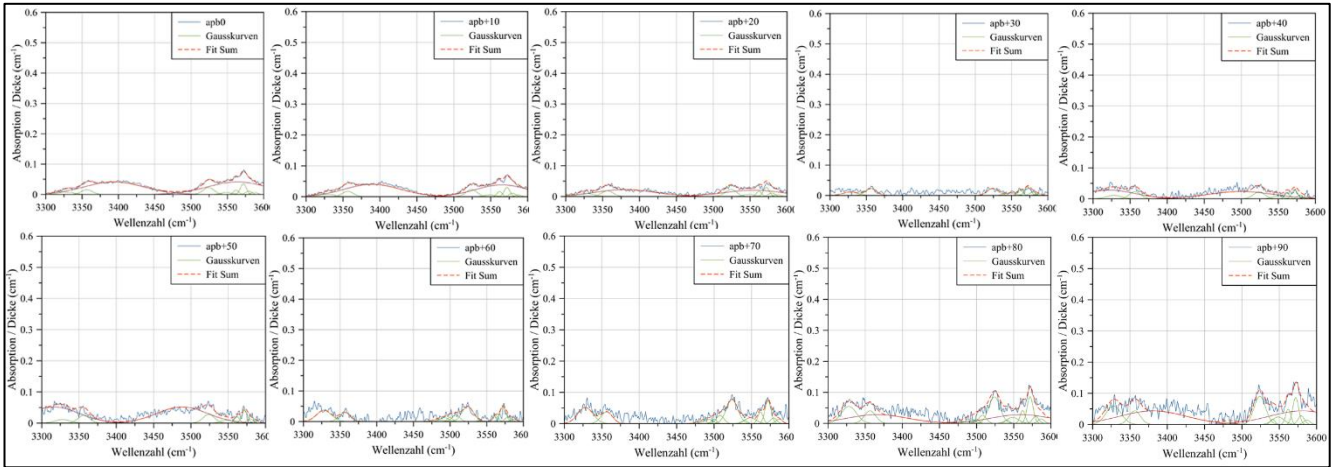
A 185: Spektren für Polardiagramm der Probe ET3 cpa



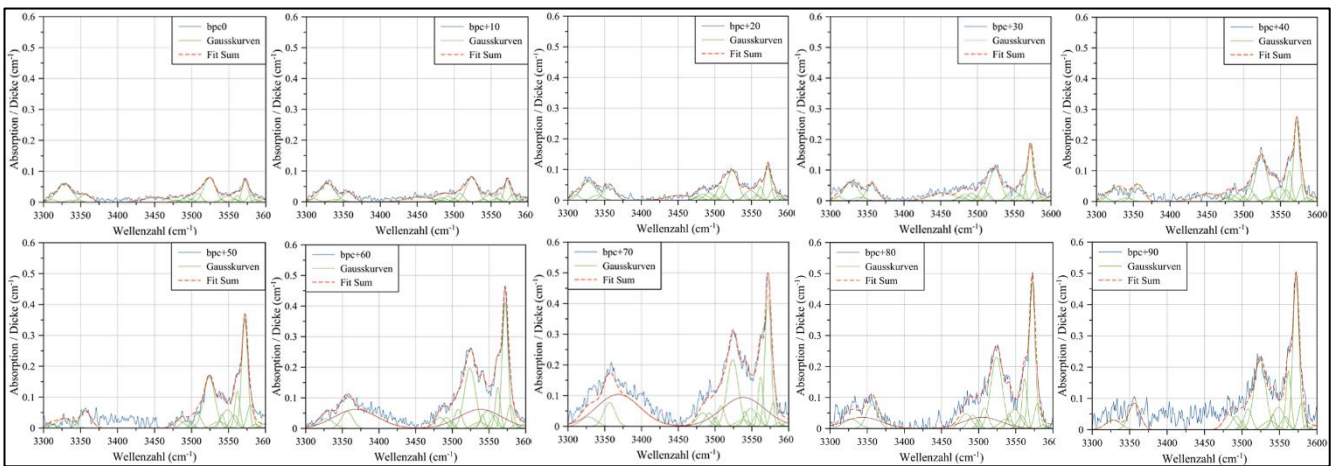
A 186: Spektren für Polardiagramm der Probe AFR2 bpc



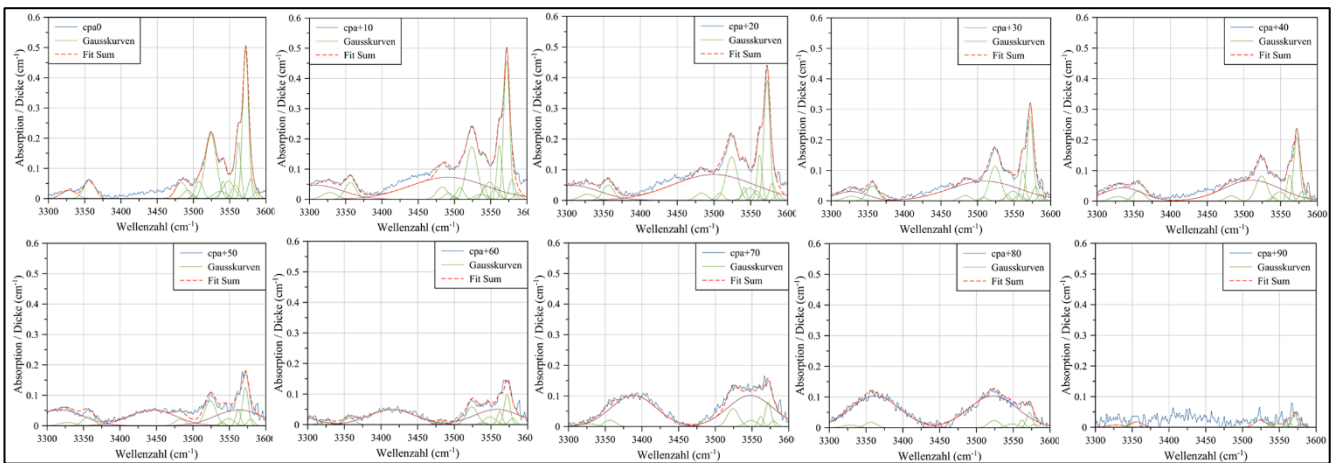
A 187: Spektren für Polardiagramm der Probe AFR2 cpa



A 188: Spektren für Polardiagramm der Probe MG2 apb



A 189: Spektren für Polardiagramm der Probe MG2 bpc



A 190: Spektren für Polardiagramm der Probe MG2 cpa

	Position	HWB	PK1 A/d	PKoA1 A/d	PKoA2 A/d	PKoA3 A/d	PKoA4 A/d	PKoA5 A/d	PKoA6 A/d	PKoA7 A/d	PKoA8 A/d	PKoA9 A/d
E a	3469	18	0,06	0,03	0,031	0,048	0,048	0,044	0,055	0,064	0,088	0,049
	3479	13,2	0,1	0,039	0,046	0,057	0,051	0,07	0,067	0,062	0,096	0,066
	3524	18	0,076	0,084	0,089	0,092	0,087	0,11	0,092	0,105	0,098	0,055
	3537	20	0,184	0,144	0,148	0,156	0,138	0,184	0,173	0,139	0,188	0,092
	3548,5	18,4	0,3712	0,327	0,332	0,33	0,329	0,399	0,339	0,344	0,374	0,227
	3557,5	11,8	0,467	0,467	0,414	0,462	0,411	0,499	0,455	0,433	0,437	0,282
	3566	11	0,866	0,816	0,77	0,781	0,758	0,916	0,8	0,839	0,759	0,55
	3572	9,46	0,833	0,996	0,85	0,973	0,883	1,023	1,021	0,971	0,802	0,649
	3579,4	9,8	3,564	2,549	2,5	2,652	2,55	3,3	2,9	2,49	3,15	2,053
	3586,9	10	1,732	1,835	1,53	1,771	1,644	2,028	1,782	1,745	1,409	1,25
	3591	6,2	0,419	0,376	0,301	0,392	0,267	0,381	0,46	0,498	0,376	0,266
	3596,5	10,4	3,684	3,019	2,794	3,108	2,913	3,73	3,307	2,947	3,0	2,352
	3605	10	2,523	1,738	1,589	1,846	1,659	2,23	1,935	1,799	2,112	1,332
	3612,6	6,4	5,431	2,169	2,68	2,6	2,611	3,595	2,977	2,358	3,862	2,316
	3619	12	0,521	0,384	0,398	0,489	0,367	0,442	0,56	0,509	0,488	0,325
3629,4	8	0,17	0,088	0,086	0,155	0,097	0,069	0,233	0,193	0,098	0,037	
E b	3469	18	0,054	0,016	0,022	0,036	0,036	0,029	0,033	0,038	0,074	0,021
	3479	13,2	0,089	0,035	0,03	0,047	0,044	0,059	0,055	0,055	0,11	0,031
	3524	18	0,172	0,088	0,099	0,136	0,132	0,205	0,251	0,147	0,168	0,07
	3537	20	0,392	0,226	0,237	0,229	0,308	0,38	0,451	0,278	0,347	0,199
	3548,5	18,4	0,887	0,598	0,565	0,696	0,679	0,84	0,926	0,693	0,814	0,482
	3557,5	11,8	0,959	0,819	0,705	0,856	0,876	1,024	1,277	0,879	0,731	0,634
	3566	11	1,348	1,296	1,062	1,339	1,235	1,519	1,842	1,448	1,25	0,985
	3572	9,46	1,665	1,665	1,286	1,765	1,608	1,821	2,31	1,686	1,176	1,23
	3579,4	9,8	3,496	3,295	2,532	3,515	3,088	4	4,518	3,361	2,915	2,692
	3586,9	10	3,406	3,21	2,355	3,452	2,95	3,7	4,434	3,294	2,609	2,542
	3591	6,2	0,772	0,772	0,606	0,882	0,751	1,064	1,061	0,872	0,81	0,74
	3596,5	10,4	4,976	4,598	3,422	5,155	3,87	5,668	6,333	4,8	3,947	3,936
	3605	10	3,17	2,5	1,954	2,96	2,359	3,252	3,677	3,013	2,621	2,263
	3612,6	6,4	1,034	0,753	0,63	0,14	0,752	1,118	1,02	0,919	0,839	0,619
	3619	12	0,686	0,53	0,463	0,722	0,54	0,622	0,945	0,778	0,561	0,48
3629,4	8	0,166	0,128	0,108	0,275	0,114	0,116	0,271	0,275	0,111	0,097	
E c	3412	30	0,079	0,052	0,035	0,024	0,027	0,036	0,06	0,024	0,026	0,034
	3424	14	0,031	0,017	0,011	0,016	0,023	0,013	0,01	0,016	0,012	0,01
	3452	40	0,283	0,209	0,13	0,183	0,171	0,185	0,199	0,181	0,166	0,143
	3469	18	0,116	0,086	0,056	0,082	0,073	0,086	0,084	0,079	0,101	0,059
	3479	13,2	0,139	0,08	0,047	0,059	0,064	0,061	0,067	0,065	0,057	0,049
	3483	16	0,025	0,026	0,016	0,031	0,013	0,02	0,024	0,02	0,038	0,022
	3492	14	0,165	0,092	0,047	0,073	0,074	0,063	0,095	0,073	0,066	0,059
	3500	8	0,047	0,034	0	0,014	0,01	0	0	0,01	0,012	0,015
	3508	12	0,106	0,053	0,017	0,023	0,031	0	0,062	0,031	0,019	0,03
	3537	20	0,14	0,065	0,061	0,03	0,064	0,044	0,092	0,038	0,068	0,067
	3548,5	18,4	0,259	0,082	0,11	0,086	0,094	0,13	0,133	0,078	0,105	0,109
	3557,5	11,8	0,17	0,074	0,103	0,061	0,08	0,112	0,112	0,063	0,191	0,094
	3566	11	1,791	0,627	0,735	0,76	0,743	1,035	0,951	0,772	1,25	0,653
	3572	9,46	0,081	0,055	0,096	0,035	0,05	0,061	0,057	0,037	0,338	0,115
	3579,4	9,8	0,237	0,145	0,309	0,174	0,144	0,362	0,255	0,132	0,119	0,239
	3586,9	10	0,2	0,108	0,2	0,122	0,093	0,22	0,104	0,097	0,105	0,202
	3591	6,2	0,052	0,039	0,048	0,036	0,042	0,061	0,09	0,037	0	0,066
	3596,5	10,4	0,255	0,168	0,32	0,241	0,144	0,381	0,266	0,177	0,136	0,296
	3605	10	0,184	0,1	0,21	0,129	0,108	0,246	0,151	0,118	0,094	0,196
3612,6	6,4	0,109	0,080	0,191	0,065	0,056	0,342	0,124	0,092	0,083	0,099	
3619	12	0,109	0	0,038	0	0	0,068	0	0	0	0,084	

A 191: Peakparameter der Proben aus Pakistan PK1, PKoA1 – PKoA9

	Position	HWB	PKoA10 A/d	PKoA11 A/d	PKoA12 A/d	PKoA13 A/d	PKoA14 A/d	PKoA15 A/d	PKoA16 A/d	PKS1 A/d
E Ia	3469	18	0,114	0	0,058	0,045	0,034	0,029	0	0,042
	3479	13,2	0,069	0	0,057	0,073	0,042	0,049	0	0,069
	3524	18	0,041	0,086	0,064	0,137	0,08	0,053	0,105	0,065
	3537	20	0,096	0,097	0,139	0,219	0,112	0,181	0,146	0,184
	3548,5	18,4	0,263	0,232	0,241	0,355	0,243	0,299	0,19	0,394
	3557,5	11,8	0,314	0,327	0,373	0,437	0,291	0,487	0,277	0,487
	3566	11	0,658	0,588	0,6	0,746	0,522	0,832	0,474	0,9
	3572	9,46	0,678	0,66	0,715	0,811	0,608	1	0,632	1,061
	3579,4	9,8	2,282	1,564	2,52	2,311	1,68	2,924	1,651	3,07
	3586,9	10	1,274	1,084	1,34	1,492	0,976	1,955	1,058	1,994
	3591	6,2	0,32	0,222	0,327	0,34	0,222	0,429	0,289	0,403
	3596,5	10,4	2,479	1,797	2,71	2,607	1,817	3,542	1,96	3,541
	3605	10	1,423	0,987	1,681	1,563	1,129	2,071	0,974	2,287
	3612,6	6,4	2,609	1,258	3,44	2,167	2,038	3,182	1,214	3,182
	3619	12	0,301	0,254	0,413	0,426	0,383	0,521	0,2	0,553
3629,4	8	0,067	0,033	0,094	0,126	0,134	0,137	0,035	0,137	
E Ib	3469	18	0,032	0	0,025	0,037	0,029	0,015	0	0
	3479	13,2	0,036	0	0,057	0,059	0,039	0,046	0	0
	3524	18	0,114	0,086	0,146	0,201	0,128	0,309	0,128	0,21
	3537	20	0,315	0,139	0,314	0,371	0,238	0,469	0,204	0,376
	3548,5	18,4	0,689	0,369	0,722	0,651	0,473	0,898	0,44	0,845
	3557,5	11,8	0,789	0,447	0,867	0,76	0,569	1,144	0,616	1,099
	3566	11	1,165	0,71	1,324	1,184	0,832	1,7	0,896	1,6
	3572	9,46	1,281	0,868	1,552	1,436	0,981	2,021	1,235	1,94
	3579,4	9,8	2,81	1,61	3,443	2,963	2,06	4,061	2,385	3,526
	3586,9	10	2,508	1,498	3,385	2,802	1,908	4,101	2,239	3,351
	3591	6,2	0,621	0,37	0,968	0,757	0,504	1,085	0,556	0,98
	3596,5	10,4	3,645	2,12	5,342	4,143	2,771	6,024	3,284	4,632
	3605	10	2,037	0,142	3,146	2,339	1,526	3,695	1,825	3,548
	3612,6	6,4	0,668	0,33	0,152	0,728	0,478	1,17	0,468	1,011
	3619	12	0,45	0,266	0,66	0,573	0,443	1,041	0,342	0,817
3629,4	8	0,085	0,074	0,152	0,21	0,161	0,468	0,078	0,196	
E Ic	3412	30	0,032	0,024	0,033	0,027	0,029	0	0,026	0
	3424	14	0,012	0,01	0,014	0,016	0,012	0,033	0,01	0,042
	3452	40	0,147	0,084	0,152	0,169	0,108	0,171	0,142	0,181
	3469	18	0,073	0,051	0,074	0,08	0,044	0,121	0,05	0,11
	3479	13,2	0,051	0,032	0,062	0,055	0,038	0,097	0,045	0,095
	3483	16	0,02	0,015	0,007	0,03	0,011	0	0,011	0,019
	3492	14	0,056	0,032	0,061	0,082	0,037	0,094	0,058	0,117
	3500	8	0,01	0	0	0,024	0,01	0	0	0,039
	3508	12	0,025	0	0	0,058	0	0	0	0,103
	3537	20	0,05	0,027	0,031	0,073	0,047	0,04	0,029	0,139
	3548,5	18,4	0,094	0,053	0,075	0,093	0,089	0,055	0,06	0,145
	3557,5	11,8	0,074	0,038	0,06	0,075	0,059	0,05	0,05	0,115
	3566	11	0,85	0,372	0,89	0,65	0,705	0,8	0,381	1
	3572	9,46	0,045	0,023	0,012	0,055	0,038	0,012	0,047	0,047
	3579,4	9,8	0,099	0,057	0,108	0,14	0,113	0,139	0,134	0,237
	3586,9	10	0,071	0,039	0,077	0,105	0,1	0,066	0,082	0,166
	3591	6,2	0,026	0,014	0,025	0,025	0,024	0,034	0,041	0,053
	3596,5	10,4	0,15	0,077	0,158	0,149	0,138	0,2	0,141	0,259
	3605	10	0,076	0,054	0,087	0,087	0,115	0,076	0,127	0,127
3612,6	6,4	0,048	0,052	0,042	0,089	0,129	0,121	0,06	0,067	
3619	12	0	0	0	0	0	0	0	0	

A 192: Peakparameter der Proben aus Pakistan PKoA10 – PKoA16 und PKS1

	Position	HWB	AF1 A/d	AF2 A/d	AF3 A/d	AF4 A/d	AF5 A/d		AF1 A/d	AF2 A/d	AF3 A/d	AF4 A/d	AF5 A/d	
E a	3479	13,2	0	0,015	0	0,012	0,014	E b	0	0	0	0	0	
	3483	16	0	0,012	0	0,016	0,018		0	0	0	0	0	0
	3524	18	0,05	0,049	0,037	0,051	0,065		0,06	0,06	0,066	0,067	0,054	0,054
	3537	30	0,056	0,038	0,068	0,052	0,065		0,103	0,08	0,094	0,133	0,132	0,132
	3548,5	18,4	0,07	0,084	0,128	0,131	0,142		0,112	0,203	0,324	0,315	0,293	0,293
	3557,5	11,8	0,112	0,138	0,186	0,18	0,185		0,169	0,287	0,416	0,449	0,381	0,381
	3566	11	0,194	0,222	0,392	0,308	0,326		0,26	0,43	0,685	0,661	0,571	0,571
	3572	9,46	0,254	0,351	0,368	0,35	0,438		0,296	0,56	0,88	0,866	0,665	0,665
	3579,4	9,8	0,449	0,64	1,032	0,866	0,906		0,59	1,037	1,786	1,704	1,352	1,352
	3586,9	8	0,297	0,487	0,735	0,583	0,63		0,457	1,018	1,655	1,541	1,197	1,197
	3591	6,2	0,061	0,106	0,182	0,129	0,08		0,135	0,255	0,424	0,452	0,293	0,293
	3596,5	11,2	0,509	0,742	1,185	0,955	0,996		0,721	1,397	2,47	2,166	1,617	1,617
	3605	10	0,256	0,375	0,663	0,525	0,505		0,369	0,746	1,293	1,213	0,821	0,821
	3612,6	6,4	0,286	0,369	0,906	0,59	0,695		0,196	0,201	0,373	0,332	0,244	0,244
	3619	12	0,09	0,094	0,162	0,164	0,119		0,1	0,184	0,259	0,264	0,173	0,173
	3629,4	8	0,083	0,026	0	0,046	0,028		0,173	0,048	0	0,073	0,05	0,05
E c	3412	30	0,02	0	0,018	0,031	0,006							
	3424	14	0	0	0,008	0	0,003							
	3452	40	0,058	0,06	0,084	0,103	0,051							
	3469	18	0,021	0,017	0,032	0,027	0,028							
	3479	13,2	0,027	0,023	0,031	0,043	0,0118							
	3483	16	0,008	0,01	0,007	0,01	0,008							
	3492	14	0,05	0,015	0,027	0,047	0,018							
	3500	8	0	0	0,008	0,018	0							
	3508	12	0,045	0	0,015	0	0							
	3524	18	0,039	0	0	0	0							
	3537	30	0,024	0	0,027	0,017	0,022							
	3548,5	18,4	0,031	0,008	0,077	0,035	0,043							
	3557,5	11,8	0,026	0,014	0,041	0,03	0,034							
	3566	11	0,123	0,109	0,367	0,223	0,272							
	3572	9,46	0,018	0,045	0,096	0,041	0,046							
	3579,4	9,8	0,052	0,076	0,264	0,105	0,116							
	3586,9	8	0,054	0,06	0,226	0,046	0,061							
	3591	6,2	0,012	0,018	0,06	0,038	0,022							
	3596,5	10,4	0,067	0,09	0,343	0,11	0,1							
	3605	10	0,061	0,049	0,193	0,068	0,062							
3612,6	6,4	0,014	0,018	0,1	0,014	0,076								
3619	12	0,041	0,013	0,051	0	0								
3629,4	4	0,101	0	0	0	0								

A 193: Peakparameter der Probe aus Afghanistan AF1 – AF5

	Position	HWB	MMR1 A/d	MMR2 A/d	MMR3 A/d	MMR4 A/d	MMR5 A/d		MMR1 A/d	MMR2 A/d	MMR3 A/d	MMR4 A/d	MMR5 A/d
E Ia	3469	18	0,017	0	0	0,01	0,02	E Ib	0,003	0	0	0	0
	3481	16	0,026	0	0	0,022	0,043		0,007	0	0	0	0
	3492	14	0,027	0	0	0,021	0,037		0,009	0	0	0	0
	3508	12	0,028	0	0	0	0		0,1	0	0	0	0
	3515	8,4	0,013	0,013	0	0	0		0,007	0,004	0	0	0
	3524	18	0,073	0,057	0	0	0		0,017	0,018	0	0	0
	3537	20	0,047	0,03	0,037	0,027	0,043		0,033	0,038	0,059	0,037	0,060
	3548,5	18,4	0,041	0,047	0,054	0,047	0,049		0,041	0,038	0,102	0,097	0,101
	3557,5	11,8	0,068	0,06	0,039	0,025	0,037		0,052	0,049	0,048	0,029	0,048
	3566	11	0,128	0,135	0,073	0,071	0,075		0,039	0,058	0,056	0,031	0,049
	3572	9,46	0,264	0,253	0,046	0,046	0,044		0,052	0,061	0,028	0,011	0,019
	3579,4	9,8	0,217	0,223	0,39	0,363	0,462		0,076	0,046	0,171	0,174	0,196
	3586,9	10	0,141	0,152	0,061	0,059	0,053		0,067	0,042	0,053	0,029	0,042
	3591	6,2	0,146	0,136	0,048	0,043	0,050		0,009	0	0,048	0,054	0,047
	3596,5	10,4	0,24	0,237	0,217	0,199	0,246		0,085	0,038	0,081	0,105	0,095
	3605	10	0,106	0,114	0,167	0,16	0,198		0,042	0,016	0,051	0,08	0,044
	3612,6	6,4	0,306	0,298	0,941	0,927	1,198		0,01	0,02	0,074	0,032	0,036
	3619	12	0,067	0,087	0,063	0,062	0,049		0,023	0,006	0,027	0,058	0
	3624	5,6	0,177	0,151	0,066	0,063	0,062		0,018	0	0	0,048	0
	3629,4	8	0,034	0,052	0	0	0		0,028	0,044	0	0	0
3637	16	0,134	0,146	0	0	0	0,015	0	0	0	0		
E Ic	3508	12	0,008	0	0	0	0						
	3515	8,4	0,003	0	0	0	0						
	3524	18	0,021	0,018	0	0	0						
	3537	20	0,03	0,025	0,022	0,021	0,04						
	3548,5	18,4	0,016	0,036	0,037	0,016	0,045						
	3557,5	11,8	0,043	0,036	0,013	0,011	0,029						
	3566	11	0,073	0,065	0,278	0,28	0,336						
	3572	9,46	0,156	0,076	0	0	0						
	3579,4	9,8	0,018	0,032	0,035	0,012	0,052						
	3586,9	10	0,009	0,022	0,013	0,006	0,019						
	3591	6,2	0,016	0,008	0	0	0						
	3596,5	10,4	0,019	0,027	0	0	0						
3605	10	0,01	0,01	0	0	0							

A 194: Peakparameter der Proben aus Myanmar MMR1 – MMR5

	Position	HWB	VN1 A/d	VN3 A/d
E Ia	3524	18	0,064	0,068
	3537	20	0,025	0,016
	3548,5	18,4	0,04	0,035
	3562	8	0,101	0,07
	3572	9,4	0,144	0,144
	3598	10,4	0,083	0

A 195: Peakparameter der Proben aus Vietnam VN1 und VN3

	Position	HWB	USoA1 A/d	USoA3 A/d	USoA4 A/d	USoA6 A/d
E Ia	3562	8	0,023	0,017	0,025	0,006
	3572	9,46	0,035	0,028	0,031	0,009
	3598	10,4	0,051	0,04	0,057	0,036

A 196: Peakparameter der USA-Proben (San Carlos) USoA1, USoA3, USoA4 und USoA6

	Position	HWB	NO1 A/d	NO2 A/d	NO4 A/d	NO6 A/d		NO1 A/d	NO2 A/d	NO4 A/d	NO6 A/d
E a	3524	18	0,048	0,053	0,018	0,03	E b	0,014	0,028	0,011	0,018
	3537	20	0,048	0,046	0,042	0,038		0,069	0,049	0,046	0,043
	3548,5	18,4	0,066	0,08	0,06	0,054		0,078	0,083	0,073	0,057
	3557,5	11,8	0,079	0,089	0,054	0,05		0,079	0,067	0,059	0,042
	3566	11	0,115	0,14	0,121	0,081		0,06	0,091	0,12	0,058
	3572	9,46	0,166	0,146	0,083	0,098		0,039	0,047	0,033	0,043
	3579,4	9,8	0,253	0,191	0,159	0,206		0,084	0,077	0,079	0,068
	3586,9	10	0,106	0,075	0,058	0,042		0,023	0,052	0,04	0,028
	3591	6,2	0,134	0,087	0,05	0,068		0,013	0,02	0,015	0,018
	3597	10,4	0,191	0,13	0,122	0,132		0,033	0,058	0,055	0,04
	3605	10	0,098	0,101	0,058	0,076		0,022	0,051	0,052	0,036
	3612,6	6,4	0,415	0,26	0,271	0,318		0,032	0,06	0,072	0,044
	3619	12	0,028	0,01	0	0		0	0,019	0	0
	3624	5,6	0,163	0,068	0,024	0,074		0,008	0	0	0,012
E c	3524	18	0,015	0,029	0,014	0,019					
	3537	20	0,039	0,043	0,04	0,03					
	3548,5	18,4	0,046	0,073	0,056	0,046					
	3557,5	11,8	0,04	0,06	0,045	0,041					
	3566	11	0,164	0,147	0,126	0,121					
	3572	9,46	0,067	0,092	0,059	0,048					
	3579,4	9,8	0,026	0,077	0,039	0,039					
	3586,9	10	0,022	0,049	0,039	0,025					
	3591	6,2	0,005	0,017	0,013	0,007					
	3597	10,4	0,022	0,063	0,034	0,043					
	3605	10	0,021	0,063	0,046	0,033					
	3612,6	6,4	0,015	0,056	0,022	0,03					
	3619	12	0	0,022	0,021	0,014					
	3624	5,6	0	0	0	0					

A 197: Peakparameter der Proben aus Norwegen (Lom) NO1, NO2, NO4 und NO6

NOoA1	Position	HWB	E a A/d	E b A/d	E c A/d
	3328	24	0,044	0	0,011
	3340	18	0,035	0	0,0099
	3356,5	18	0,06	0	0,006
	3369,5	15	0,103	0	0,025
	3386	24	0,061	0	0,019
	3412	30	0,098	0,045	0,021
	3424	14	0	0	0,015
	3438	15	0,035	0	0,087
	3456	29	0,082	0	0,051
	3469	18	0,098	0,016	0,026
	3479	13,2	0,502	0,045	0
	3483	16	0	0	0,131
	3492	14	0,218	0,017	0,004
	3500	8	0,109	0	0,042
	3508	12	0,235	0,013	0,04
	3515	8,4	0,172	0,011	0,012
	3523	18	0,329	0,035	0,072
	3537	20	0,13	0,117	0,078
	3539	7,6	0,06	0,027	0,093
	3548,5	18,4	0,189	0,173	0,065
	3552,5	8,6	0	0	0,081
	3557,5	11,8	0,088	0,08	0
	3562	8	0,099	0	0
	3566	11	0,132	0,071	0,489
	3572	9,46	0,332	0,019	0,045
	3579,4	9,8	0,674	0,214	0,063
	3586,9	10	0,055	0	0,015
	3591	6,2	0,104	0,019	0,024
	3597	10,4	0,316	0,029	0,026
	3600	10	0,196	0	0,01
	3605	10	0,224	0,019	0,019
	3612,6	6,4	1,596	0,069	0,029
	3619	12	0,065	0,009	0,014
	3624	5,6	0,102	0	0

A 198: Peakparameter der Norwegen-Probe (Sunnmøre) NOoA1

	Position	HWB	DE2 A/d	DE4 A/d	DE5 A/d		DE2 A/d	DE4 A/d	DE5 A/d
E a	3282	40	0	0	0	E b	0,016	0,016	0,013
	3300	17	0,024	0,018	0,011		0,027	0,027	0,016
	3310	14	0,036	0,023	0,03		0,032	0,022	0,026
	3328	24	0,148	0,118	0,128		0,069	0,093	0,049
	3340	18	0,031	0,016	0,016		0,016	0,016	0,011
	3356,5	18	0,334	0,257	0,287		0,13	0,122	0,126
	3369,5	15	0,017	0,014	0,014		0,015	0,012	0,011
	3386	24	0,06	0,042	0,04		0,019	0,019	0,015
	3481	16	0,085	0,077	0,076		0,023	0,023	0,013
	3492	14	0,076	0,073	0,078		0,027	0,027	0,024
	3500	8	0,037	0,047	0,05		0,022	0,019	0,019
	3508	12	0,105	0,093	0,118		0,026	0,047	0,028
	3512	5	0,007	0,008	0,009		0,012	0,009	0,01
	3524	18	0,425	0,417	0,439		0,07	0,085	0,074
	3537	20	0,041	0,042	0,037		0,014	0,014	0,006
	3540	7,6	0,103	0,087	0,102		0,019	0,019	0,022
	3548,5	18,4	0,143	0,146	0,158		0,035	0,035	0,035
	3557,5	11,8	0,092	0,092	0,092		0,026	0,026	0,032
	3562	8	0,277	0,277	0,287		0,025	0,025	0,034
	3566	11	0,036	0,036	0,045		0,011	0,011	0,009
	3572	9,46	0,948	0,944	0,971		0,086	0,086	0,091
	3579,4	9,8	0,147	0,147	0,146		0,044	0,044	0,033
	3586,9	10	0,034	0,043	0,055		0,014	0,014	0,032
	3591	6,2	0,036	0,026	0,026		0,017	0,017	0,009
3598	10,4	0,081	0,07	0,084	0,026	0,026	0,04		
E c	3175	30	0,014	0,014	0,015				
	3200	36	0,043	0,035	0,035				
	3228	40	0,145	0,101	0,125				
	3252	26	0,015	0,015	0,008				
	3261	32	0,036	0,021	0,031				
	3282	40	0,047	0,041	0,032				
	3300	17	0,097	0,081	0,072				
	3310	14	0,106	0,071	0,091				
	3328	24	0,485	0,324	0,412				
	3340	18	0,046	0,025	0,035				
	3356,5	18	0,198	0,158	0,198				
	3369,5	15	0,019	0,016	0,019				
	3386	24	0,062	0,045	0,051				
	3481	16	0,025	0,036	0,03				
	3492	14	0,028	0,038	0,032				
	3500	8	0,023	0,02	0,021				
	3508	12	0,047	0,07	0,06				
	3512	5	0,012	0,009	0,01				
	3524	18	0,175	0,175	0,213				
	3540	7,6	0,022	0,022	0,024				
	3548,5	18,4	0,036	0,036	0,06				
	3557,5	11,8	0,029	0,029	0,032				
	3562	8	0,025	0,025	0,069				
	3566	11	0,013	0,013	0,02				
3572	9,46	0,156	0,156	0,269					
3579,4	9,8	0,048	0,048	0,062					
3586,9	10	0,018	0,018	0,04					
3591	6,2	0,02	0,02	0,018					
3598	10,4	0,028	0,028	0,049					

A 199: Peakparameter der Proben aus Deutschland (Eifel) DE2, DE4 und DE5

	Position	HWB	EG1 A/d	EG2 A/d	EG3 A/d	EG6 A/d	EG7 A/d		EG1 A/d	EG2 A/d	EG3 A/d	EG6 A/d	EG7 A/d
E Ia	3175	30	0,006	0	0	0	0,03	E Ib	0,019	0,011	0	0,006	0,03
	3200	36	0,008	0,025	0,01	0,003	0,049		0,038	0,029	0,07	0,007	0,06
	3228	40	0,091	0,1	0,094	0,025	0,254		0,154	0,11	0,366	0,037	0,283
	3252	26	0,037	0,028	0,036	0,008	0,077		0,03	0,018	0,033	0,005	0,07
	3261	32	0,036	0,024	0,017	0,003	0,061		0,04	0,039	0,134	0,005	0,076
	3282	40	0,015	0,026	0,027	0,008	0,07		0,032	0,029	0,079	0,008	0,07
	3406	20	0,116	0,124	0,132	0,053	0,3		0,105	0,109	0,123	0,031	0,188
	3508	12	0,091	0,093	0,061	0	0,109		0,025	0	0	0	0
	3523	18	0,053	0,101	0,078	0,041	0,053		0	0	0	0	0
	3557,5	11,8	0,02	0,074	0,031	0,023	0,066		0,031	0,074	0,031	0,03	0,081
	3562	8	0,048	0,07	0,05	0,051	0,064		0,012	0,002	0	0,006	0,011
	3566	11	0,017	0,031	0,025	0,003	0,025		0,037	0,044	0,031	0,034	0,05
	3572	9,46	0,177	0,258	0,166	0,141	0,255		0,066	0,089	0	0,05	0,089
	3579,4	9,8	0,085	0,106	0,067	0,059	0,14		0,112	0,148	0,067	0,091	0,148
	3586,9	8	0,044	0,06	0,06	0,044	0,095		0,09	0,129	0,063	0,085	0,1
3591	6,2	0,06	0,058	0,047	0,029	0,093	0,072	0,095	0,048	0,067	0,116		
3597	7,2	0,073	0,09	0,073	0,043	0,119	0,131	0,19	0,146	0,097	0,123		
3605	10	0,051	0,068	0,07	0,032	0,117	0,089	0,1	0,074	0,067	0,136		
E Ic	3175	30	0,098	0,099	0,104	0,014	0,172						
	3200	36	0,293	0,268	0,265	0,042	0,162						
	3228	40	1,227	1,057	1,103	0,245	1,92						
	3252	26	0,221	0,115	0,216	0,025	0,309						
	3261	32	0,393	0,426	0,342	0,091	0,67						
	3282	40	0,264	0,212	0,298	0,024	0,381						
	3406	20	0,072	0,06	0,12	0,031	0,132						

A 200: Peakparameter der Proben aus Ägypten (St. John) EG1, EG2, EG3, EG6 und EG7

	Position	HWB	ET1 A/d	ET2 A/d	ET3 A/d	ET4 A/d	ET5 A/d		ET1 A/d	ET2 A/d	ET3 A/d	ET4 A/d	ET5 A/d
E Ia	3328	24	0,021	0	0,0274	0	0,018	E Ib	0	0	0,01	0	0,012
	3356,5	18	0,039	0	0,06	0	0,035		0	0	0,024	0	0,021
	3524	18	0,043	0,028	0,063	0,029	0,063		0	0	0	0	0,014
	3562	8	0,044	0,028	0,068	0,026	0,072		0	0	0	0	0,013
	3572	9,46	0,061	0,046	0,145	0,044	0,128		0	0	0	0	0,03
E Ic	3328	24	0	0	0,104	0	0,071						
	3356,5	18	0	0	0,029	0	0,027						
	3524	18	0	0	0,034	0	0,031						
	3562	8	0	0	0,016	0	0,015						
	3572	9,46	0	0	0,048	0	0,037						

A 201: Peakparameter der Proben aus Ägypten ET1 – ET5

AFR2	Position	HWB	E a A/d	E c A/d
	3481	16	0,041	0,025
	3492	14	0,04	0,031
	3500	8	0,018	0,023
	3508	12	0,067	0,067
	3515	8,4	0,019	0,019
	3524	18	0,339	0,017
	3537	20	0,064	0,025
	3541	7,6	0,102	0,029
	3548,5	18,4	0,175	0,066
	3557,5	11,8	0,092	0,0582
	3562	8	0,377	0,088
	3572	9,46	0,827	0,205
	3579,4	9,8	0,13	0,118

A 202: Peakparameter der Südafrika-Probe AFR2

	Position	HWB	MG1 A/d	MG2 A/d	MG3 A/d	MG4 A/d	MG5 A/d		MG1 A/d	MG2 A/d	MG3 A/d	MG4 A/d	MG5 A/d	
E a	3328	24	0,059	0,027	0	0,04	0	E b	0,01	0,006	0	0,039	0	
	3356,5	18	0,173	0,061	0	0,102	0		0,03	0,011	0	0,04	0	
	3479	13,2	0	0	0	0	0,047		0	0	0	0	0	0
	3483	16	0,09	0,053	0	0	0		0	0	0	0	0	0
	3492	14	0,061	0,028	0	0	0,059		0	0	0	0	0	0
	3500	8	0,048	0,011	0	0	0,014		0	0	0	0	0	0
	3508	12	0,126	0,057	0	0,022	0,066		0	0	0	0	0	0
	3524	18	0,384	0,213	0,017	0,076	0,131		0,017	0,024	0	0,03	0	0
	3537	20	0,085	0,024	0	0,007	0,029		0	0	0	0	0	0
	3541	9,6	0,095	0,057	0,008	0,029	0,029		0	0	0	0	0	0
	3548,5	18,4	0,125	0,058	0,005	0,039	0,061		0	0,009	0	0,024	0	0
	3557,5	11,8	0,102	0,044	0,009	0,023	0,038		0	0	0	0	0	0
	3562	8	0,249	0,185	0,014	0,072	0,081		0,013	0,018	0	0,024	0	0
	3572	9,46	0,742	0,48	0,029	0,19	0,227		0,038	0,036	0	0,032	0	0
	3579,4	9,8	0,106	0,066	0,005	0,046	0,058		0,012	0,015	0	0,02	0	0
3586,9	10	0,064	0,021	0	0,027	0,035	0	0,007	0	0,01	0	0		
E c	3310	14	0,04	0,008	0	0,034	0							
	3328	24	0,145	0,063	0	0,082	0,017							
	3340	18	0,021	0,006	0	0	0							
	3356,5	18	0,06	0,025	0	0,057	0							
	3452	40	0,03	0,01	0	0,024	0							
	3479	13,2	0,03	0,005	0	0,019	0							
	3483	16	0,03	0,006	0	0	0							
	3492	14	0,05	0,014	0	0	0							
	3500	8	0,03	0,01	0	0	0							
	3508	12	0,068	0,026	0	0,02	0,021							
	3515	8,4	0	0,004	0	0	0,01							
	3524	18	0,155	0,084	0	0,029	0,031							
	3541	7,6	0	0,009	0	0	0,006							
	3548,5	18,4	0,064	0,015	0	0,03	0							
	3557,5	11,8	0,015	0,008	0	0	0							
	3562	8	0,048	0,022	0	0,034	0							
	3572	9,46	0,137	0,08	0	0,045	0,048							
	3579,4	9,8	0,03	0,018	0	0,023	0,01							
	3586,9	10	0,03	0,009	0	0,022	0,004							
	3591	6,2	0,02	0,004	0	0	0							
3597	10,4	0,03	0,01	0	0	0								
3605	10	0,03	0,006	0	0	0								

A 203: Peakparameter der Proben aus Madagaskar MG1 – MG5

Probe	Intervall (cm ⁻¹)	Probe	Intervall (cm ⁻¹)	Intervall 1 (cm ⁻¹)	Intervall 2 (cm ⁻¹)	Probe	Intervall (cm ⁻¹)	Intervall 1 (cm ⁻¹)	Intervall 2 (cm ⁻¹)	Intervall 3 (cm ⁻¹)
PK	3400 – 3640	CNZ	3500 – 3610	-	-	DE	-	3150 – 3300	3300 – 3400	3450 – 3600
AF	3400 – 3640	VN	3500 – 3610	-	-	EG	3150 – 3620	-	-	-
MMR	3450 – 3650	USoA	3550 – 3610	-	-	ET	-	3300 – 3375	3500 – 3585	-
CNB	3580 – 3610	NO	3500 – 3630	-	-	AFR	3450 – 3600	-	-	-
CNJ	-	NOoA1	-	3300 – 3400	3400 – 3630	MG	-	3300 – 3400	3450 – 3600	-

A 204: OH-Intervalle in cm⁻¹ für die Wassergehaltsberechnung (NOoA1, DE, ET und MG verfügen über mehrere Intervalle)

Probe	OH-Fläche (cm ²)	Proben	OH-Fläche (cm ²)	Probe	OH-Fläche (cm ²)	Probe	OH-Fläche (cm ²)
PK1	539,81	PKoA16	315,50	VN3	4,47	EG3	163,95
PKoA1	428,66	PKS1	512,75	USoA1	1,29	EG6	37,70
PKoA2	369,65	AF1	95,36	USoA3	1,10	EG7	243,65
PKoA3	449,67	AF2	132,35	USoA4	1,74	ET1	I1: 1,32; I2: 2,43
PKoA4	403,64	AF3	214,94	USoA6	0,80	ET2	I1: 0,97; I2: 1,75
PKoA5	527,58	AF4	186,70	USSC1	473,11	ET3	I1: 7,29; I2: 4,55
PKoA6	556,20	AF5	161,62	NO1	33,17	ET4	I1: 0,00; I2: 1,91
PKoA7	449,94	MMR1	39,51	NO2	34,36	ET5	I1: 4,94; I2: 6,78
PKoA8	471,82	MMR2	33,73	NO4	31,45	AFR2	54,11
PKoA9	352,86	MMR3	43,33	NO6	24,40	MG1	I1: 23,72; I2: 62,42
PKoA10	405,45	MMR4	30,20	NOoA1	I1: 8,07; I2: 106,82	MG2	I1: 4,65; I2: 22,50
PKoA11	236,65	MMR5	41,17	DE2	I1: 12,57; I2: 38,70; I3: 48,98	MG3	I1: 0,00; I2: 1,34
PKoA12	397,51	CNB2	1,17	DE4	I1: 9,58; I2: 29,96; I3: 51,20	MG4	I1: 9,60; I2: 14,34
PKoA13	413,67	CNB4	0,66	DE5	I1: 10,33; I2: 32,36; I3: 53,76	MG5	I1: 7,44; I2: 17,62
PKoA14	282,34	CNZ4	2,15	EG1	143,16		
PKoA15	486,37	VN1	5,57	EG2	147,73		

A 205: Totale integrale Absorbanzen im OH-Bereich (NOoA1, DE, ET und MG haben mehrere Intervalle (I1, I2 und I3))

Proben	m _{normal}	m _{Wasser}	T _{Wasser}	Proben	m _{normal}	m _{Wasser}	T _{Wasser}	Proben	m _{normal}	m _{Wasser}	T _{H2O}	Proben	m _{normal}	m _{Wasser}	T _{Wasser}
PK1	0,7419	0,5164	22°	AF2	0,1781	0,1247	24,8°	CNZ4	0,0225	0,0157	20,5°	EG2	0,1253	0,0882	24°
PKoA1	0,2593	0,1813	22°	AF3	0,0082	0,0058	17°	VN1	0,0336	0,0236	24,8°	EG3	0,0376	0,0263	24°
PKoA2	0,7801	0,5428	22°	AF4	0,1141	0,0799	17°	VN3	0,2405	0,1671	24,8°	EG6	0,0155	0,0108	20,5°
PKoA3	0,1733	0,1212	22°	AF5	0,0328	0,0229	24,8°	USoA1	0,0094	0,0067	17°	EG7	0,2638	0,1848	24,8°
PKoA4	2,2864	1,5971	22°	MMR1	0,0328	0,0229	24,8°	USoA2	0,0049	0,0035	17°	ET1	0,0255	0,0177	24,8°
PKoA5	0,5664	0,3957	22°	MMR2	0,0437	0,0304	24,8°	USoA3	0,0738	0,0514	17°	ET2	0,0251	0,0177	20,5°
PKoA6	1,8346	1,2793	22°	MMR3	0,0252	0,0177	20,5°	USoA4	0,0050	0,0035	17°	ET3	0,0254	0,0177	24,8°
PKoA7	1,2004	0,8382	22°	MMR4	0,0176	0,0122	20,5°	USoA6	0,0431	0,0300	17°	ET4	0,0162	0,0113	17°
PKoA8	2,0553	1,4310	22°	MMR5	0,1096	0,0760	17°	US2	0,0535	0,0373	17°	ET5	0,0685	0,0478	20,5°
PKoA9	2,3186	1,6156	22°	CNB1	0,1607	0,1115	17°	USSC1	0,1385	0,0965	24,8°	AFR2	0,0428	0,0301	17°
PKoA10	0,3532	0,2467	22°	CNB2	0,1718	0,1210	17°	NO1	0,0175	0,0122	20,5°	AFR4	0,0567	0,0398	17°
PKoA11	2,0163	1,4078	22°	CNB4	0,2802	0,1965	17°	NO2	0,0268	0,0185	17°	AFR5	0,4182	0,2921	17°
PKoA12	0,2156	0,1498	22°	CNB5	0,0466	0,0327	17°	NO4	0,012	0,0084	20,5°	MG1	0,0225	0,0160	24°
PKoA13	0,3953	0,2759	22°	CNB6	0,0668	0,0465	17°	NO6	0,0115	0,0082	17°	MG2	0,0340	0,0238	17°
PKoA14	0,1650	0,1152	22°	CNJ1	0,0226	0,0157	20,5°	NOoA1	0,0264	0,0185	20,5°	MG3	0,0167	0,0117	17°
PKoA15	0,2224	0,1552	22°	CNJ2	0,0269	0,0188	17°	DE2	0,0236	0,0167	20,5°	MG4	0,0061	0,0043	24,8°
PKoA16	0,0835	0,0578	22°	CNZ1	0,0114	0,0080	17°	DE4	0,0507	0,0357	24°	MG5	0,0144	0,0100	17°
PKS1	0,0719	0,0503	24°	CNZ2	0,0122	0,0086	17°	DE5	0,0142	0,0100	20,5°	Fo2	0,0944	0,0650	24°
AF1	0,0176	0,0125	17°	CNZ3	0,0041	0,0029	17°	EG1	0,1133	0,0795	20,5°				

A 206: Dichteberechnung (m_{normal}: Gewicht Probe (g); m_{Wasser}: Gewicht Probe in Wasser (g); T_{Wasser}: Wassertemperatur (°C) mit Dichte bei 17 °C = 0,999 g/cm³; 20,5 °C = 0,998 g/cm³; 22 °C = 0,998 g/cm³; 24 °C = 0,997 g/cm³; 24,8 °C = 0,997 g/cm³)

Probe	OH-Fläche (cm ²) [Ti]-Peaks	Wassergehalt (wt ppm)	Probe	OH-Fläche (cm ²) [Ti]-Peaks	Wassergehalt (wt ppm)
DE2	24,8184	4,6001	MG4	5,2432	0,9817
DE4	27,9118	5,2388	MG5	5,8022	1,1231
DE5	15,8876	2,9791	VN1	2,6721	0,5046
ET3	2,6669	0,5130	VN3	1,1469	0,2221
ET5	4,0151	0,7691	AFR2	20,1587	3,7892
MG1	19,8887	3,6450	MMR1	6,8707	1,3159
MG2	12,1453	2,3081	MMR2	5,6629	1,0925

A207: Totale integrale Absorbanzen der [Ti]-Banden inkl. daraus hervorgegangene Wassergehalte