



Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG

BACHELORTHESES

Temperatur-induzierte Veränderungen in Fluor-Phlogopit untersucht durch Raman- Spektroskopie

vorgelegt von
Christian Reinberg

Fakultät: MIN

Fachbereich Erdsystemwissenschaften

Studiengang: Bachelor of Science Geowissenschaften

Matrikelnummer: 7186863

Erstgutachterin: Prof. Dr. Boriana Mihailova

Zweitgutachter: Dr. Stylianos Aspiotis

Inhalt

Inhalt.....	3
Abbildungen.....	5
Tabellen.....	5
Zusammenfassung.....	6
1 Einleitung.....	7
1.1 Einführung.....	7
1.2 Zusammensetzung von Biotit.....	8
1.2.1 Chemismus.....	8
1.2.2 Struktur.....	9
1.3 Entstehung von Phlogopit	10
2 Material und Methoden	11
2.1 Proben.....	11
2.2 Elektronenstrahlmikroanalyse	11
2.3 Raman-Spektroskopie	12
2.3 Raman-Messungen	13
2.4 Experimentelle Ramanstreuungsgeometrie.....	15
2.5 Datenauswertung.....	16
2.6 Auswahl der Raman-Moden.....	17
3 Ergebnisse und Diskussion.....	19
3.1 Raman-Spektren	19
3.1.1 Raman-Spektren im Temperaturbereich von 300-1100 K	19
3.1.2 Raman-Spektren im Temperaturbereich von 300-1450 K	21
3.2 Entwicklung der Raman-Moden	23
3.2.1 Ramanstreuung bei 93 cm^{-1} (Peak 1)	23
3.2.2 Ramanstreuung bei 195 cm^{-1} (Peak 2)	24
3.2.3 Ramanstreuung bei 279 cm^{-1} (Peak 3)	25
3.2.4 Ramanstreuung bei 325 cm^{-1} (Peak 4)	26
3.2.5 Ramanstreuung bei 684 cm^{-1} (Peak 5)	27
3.2.6 Ramanstreuung bei 739 cm^{-1} (Peak 6)	28
3.3 Bewertung der Entwicklung der Raman-Moden.....	29

Inhalt	4
3.4 Temperatur-induzierte Veränderungen	33
3.4.1 Veränderung der Raman-Spektren.....	33
3.4.2 Veränderung der chemischen Komposition anhand der ESMA-Analyse.....	35
4 Fazit.....	37
Literatur.....	38
Anhang	40

Abbildungen

Abbildung 1: Skizze der Phlogopit-Annit Mischkristallreihe.....	8
Abbildung 2: Atomstruktur von einem beliebigen Phlogopit bei horizontaler Ausrichtung.	9
Abbildung 3: Prinzip des Stokes-Raman Effekts nach Gardiner und Graves (1989) ²³	12
Abbildung 4: Präparierte Probe von Phlogopit in der gemessenen Ausrichtung und Skizze der Wechselwirkung des Lichtes mit der Probe	15
Abbildung 5: Darstellung der 3 erfassten Parameter bei einem Peak	16
Abbildung 6: Raman-Spektrum bei Raumtemperatur für einen Spektralbereich von 15-1215 cm^{-1} (erster Durchgang)	17
Abbildung 7: Raman-Spektren beim Erhitzen von 300 bis 1100 K an der Luft.	19
Abbildung 8: Raman-Spektren beim Abkühlen von 1100 bis 300 K an der Luft.	20
Abbildung 9: Raman-Spektren beim Erhitzen von 300 K bis 1450 K an der Luft.	21
Abbildung 10: Raman-Spektren beim Abkühlen von 1450 bis 300 K an der Luft.	22
Abbildung 11: Temperaturabhängiges Verhalten von Peak 1 beim Erhitzen und Abkühlen. Veränderungen der Parameter in beiden Durchgängen	23
Abbildung 12: Temperaturabhängiges Verhalten von Peak 2 beim Erhitzen und Abkühlen. Veränderungen der Parameter in beiden Durchgängen	24
Abbildung 13: Temperaturabhängiges Verhalten von Peak 3 beim Erhitzen und Abkühlen. Veränderungen der Parameter in beiden Durchgängen	25
Abbildung 14: Temperaturabhängiges Verhalten von Peak 4 beim Erhitzen und Abkühlen. Veränderungen der Parameter in beiden Durchgängen	26
Abbildung 15: Temperaturabhängiges Verhalten von Peak 5 beim Erhitzen und Abkühlen. Veränderungen der Parameter in beiden Durchgängen	27
Abbildung 16: Temperaturabhängiges Verhalten von Peak 6 beim Erhitzen und Abkühlen. Veränderungen der Parameter in beiden Durchgängen	28
Abbildung 17: Raman-Spektren der Gerüst-und OH-Schwingungen bei Raumtemperatur vor (schwarz) und 15 Stunden nach der Erhitzung auf 1100 K (rot).	33
Abbildung 18: Raman-Spektren der Gerüst-und OH-Schwingungen bei Raumtemperatur vor (schwarz) und 15 Stunden nach der Erhitzung auf 1450 K (rot).	33
Abbildung 19: Ausschnitt des Raman-Spektrums der Gerüst-Schwingungen 15 Stunden nach der Erhitzung auf 1450 K (schwarz) im Vergleich mit dem stärksten Peak von Forsterit (grün).	34

Tabellen

Tabelle 1: Eigene Messungen und kalkulierte Raman-Moden Frequenzen sowie deren Schwingungen nach Mckeown et al. (1999) ³⁰ . Die Korrelation der Raman-Moden und chemischen Elemente ist nach Aspiotis et al. (2022) ¹² assoziiert. .	18
Tabelle 2: Atome pro Formeleinheit mit den Daten der ESMA-Analyse	35
Tabelle 3: Daten der ESMA-Analyse: Komposition der Oxide in 3 Messungen	41

Zusammenfassung

Das temperatur-induzierte Verhalten eines Fluor-Phlogopits wurde zwischen 300 und 1450 K mithilfe der Raman-Spektroskopie und der Elektronenstrahlmikroanalyse erforscht. Das Mineral ist ein Endglied der Biotit-Mischkristallreihe und zeichnet sich durch seine hohe thermische Stabilität aus. Phlogopit wird nachgesagt bei 600 K eine strukturelle Veränderung zu erfahren, jedoch sind die genauen Umstände immer noch relativ unbekannt.

In dieser Studie wurden beim Erhitzen und Abkühlen die Entwicklungen der Raman-Moden bei 93, 195, 279, 325, 684 und 739 cm^{-1} verfolgt. Die Ergebnisse zeigten, dass sich bei 600 K eine strukturelle Veränderung ereignete, die zu einer Instabilität des Kristalls führte. Dies konnte durch das anormale Verhalten der observierten Raman-Moden bei 93 und 739 cm^{-1} festgestellt werden. Das Verhalten des Raman-Modens bei 93 cm^{-1} wies auf eine Schwächung der Zwischenschicht-Bindungen hin. Eine Folge der Schwächung war die Ausbreitung von Kalium, die anhand des Verhaltens des Raman-Modens bei 739 cm^{-1} festgestellt werden konnte. Die Ausbreitung der Kationen zwischen 600 und 1050 K wird als Auslöser einer strukturellen Instabilität betrachtet. Es konnte außerdem die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} anhand der MO_6 -Schwingungen festgestellt werden, diese fand zwischen 900-1300 K statt. Die thermische Zersetzung trat bei 1250-1300 K ein, neue Peaks erschienen bei 824 und 857 cm^{-1} , die eine Entstehung von Forsterit belegen. Die Erhitzung des Kristalls bis 1450 K führte zu einer höheren Anzahl an Defekten in der Atomstruktur, jedoch nicht zur vollständigen thermischen Zersetzung des Minerals, da die Peaks größtenteils intakt blieben.

1 Einleitung

1.1 Einführung

Biotite sind Schichtsilikate, die als die „wichtigsten trioktaedrischen Glimmer“ gelten, was auch daran liegt, dass sie 4% der Erdkruste ausmachen.^{1,2} Zu der Biotit-Gruppe gehört das magnesiumreiche Mineral Phlogopit, welches im Jahr 1841 erstmals benannt wurde.² Der deutsche Mineraloge August Breithaupt gab ihm den Namen aufgrund seiner Erscheinung, abgeleitet von dem griechischen Wort für feuerartig: „Phlogopos“.^{2,3} Grundsätzlich ist Phlogopit sehr gut erforscht, es kommt in verschiedenen technischen Objekten des Alltags vor und spielt auch in geologischen Prozessen des oberen Erdmantels eine bedeutende Rolle.

Zum einen kann das Mineral aufgrund seiner wertvollen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden und ist deshalb in vielen Industriezweigen weit verbreitet. Besonders nützlich sind hierbei seine Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen und auch seine elektrische Isolierfähigkeit.^{4,5} Einige Anwendungen umfassen beispielsweise den Einsatz als elektrischer Isolator in Generatoren, als Asbest-Ersatz in Kunststoffen sowie in der Glas- und Keramikindustrie.⁴⁻⁶

Andererseits ist die Stabilität von Phlogopit bei hohem Druck und hoher Temperatur das Thema zahlreicher Studien gewesen, unter anderem Steenstra et al. (2024)⁷, Condamine und Médard (2014)⁸ und Williams et al. (2012)⁹ haben sich damit befasst. Vor allem die chemische Zusammensetzung von Phlogopit macht es besonders interessant für solche Studien. Das Mineral enthält Kalium als Hauptelement, OH-Gruppen als Hauptanion und Fluor als Nebenelement. Die Studien attestierten Phlogopit eine hohe thermale Stabilität, durch welche es bis zu tiefen Regionen des Erdmantels eine wichtige Senke dieser Stoffe sein kann. Besonders Fluor wurde in Bezug auf die thermische Stabilität eine entscheidende Rolle nachgewiesen. Mit steigendem Fluorgehalt erhöhe sich auch die thermische Stabilität von Phlogopit, sodass die Zersetzung erst bei höheren Temperaturen eintreten würde (Sun et al. 2022).¹⁰

Gerade weil die thermische Stabilität von Phlogopit von vielen Faktoren abhängt, sind weitere Studien notwendig, um das thermodynamische Verhalten besser zu verstehen. Es gibt bereits einige Arbeiten, welche mit spektroskopischen Methoden die temperaturbedingten Veränderungen von Phlogopit erforscht haben. Zhang et al. (2016)¹¹ und Tutti und Lazor (2008)⁴ konnten anhand der Entwicklung von Raman-Moden eine strukturelle Veränderung bei etwa 600 K feststellen, allerdings sind die genauen Umstände dieser Anomalie nur wenig bekannt. Sie verfolgten außerdem die Entwicklung der Raman-Moden nur bis zu Temperaturen, wo die thermische Zersetzung des Minerals noch nicht eintritt. In einer weiteren spektroskopisch durchgeführten Studie von Sun et al. (2022)¹⁰ konnte nachgewiesen werden, dass die thermische Zersetzung eines fluorreichen Phlogopits bei 1273 K beginnt und bei 1473 K abgeschlossen ist. Es wurden allerdings in dieser Studie keine Hinweise auf eine strukturelle Veränderung bei 600 K gefunden. Klar ist, dass viele Fragen zum temperaturbedingten Verhalten von Phlogopit immer noch offen sind. Wie reagieren zum Beispiel der niedrigerenergetische Raman-Moden unter 100 cm^{-1} , der mit den Zwischenschicht-Schwingungen assoziiert wird und der bei 739 cm^{-1}

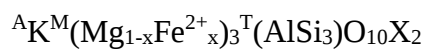
gemessene Raman-Moden, dessen Wellenzahl mit der Kalium-Menge zusammenhängt (Aspiotis et al. 2022)¹², auf steigende Temperaturen?

Das Ziel dieser Bachelorstudie ist, mithilfe der Raman-Spektroskopie und der Elektronenstrahlmikroanalyse die temperatur-induzierten Veränderungen der chemischen Zusammensetzung und der Struktur eines Fluor-Phlogopits zu erfassen. Für die Studie wurden 2 Proben aus demselben Phlogopitkristall sukzessiv erhitzt, davon eine bis zu 1100 K und eine weitere bis zu 1450 K und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurden dabei die Entwicklung der Raman-Moden bei 93, 195, 279, 325, 684 und 739 cm^{-1} betrachtet. Insbesondere die Entwicklungen bei Temperaturen um 600 K herum und ab 1000 K wurden genau verfolgt. Dadurch sollten mögliche Phasenübergänge sowie auch die eintretende thermische Zersetzung erfasst werden. Um die Ergebnisse zu bekräftigen, wurden ESMA-Analysen vor und nach dem Versuch durchgeführt.

1.2 Zusammensetzung von Biotit

1.2.1 Chemismus

Phlogopit ist ein Mineral, was der Biotit-Gruppe angehört. Allgemein sind Biotite Mischkristalle und werden als „dunkle, farbige Glimmer“ charakterisiert.¹ Die generelle Formel von Biotit ist:



wo A die Zwischenschicht-Kationen, M die Oktaeder-Stelle, T die Tetraeder-Stelle und X die Anionen-Stelle bezeichnet. Die Anionen-Stelle ist meistens mit OH^- besetzt.

Genauer gesagt handelt es sich bei Phlogopit um das magnesiumreiche Endglied der Biotit-Mischkristallreihe, das eine fast identische chemische Zusammensetzung hat, wie das eisenreiche Endglied Annit. Jedoch kommen in der Natur ausschließlich Mischungen der beiden Endglieder vor, wobei die Substitution zwischen Magnesium und Eisen bestimmt, welches Mineral entsteht.¹ Andere Endglieder der Mischkristallreihe ergeben sich aus der Substitution von Al für Fe oder Mg.¹

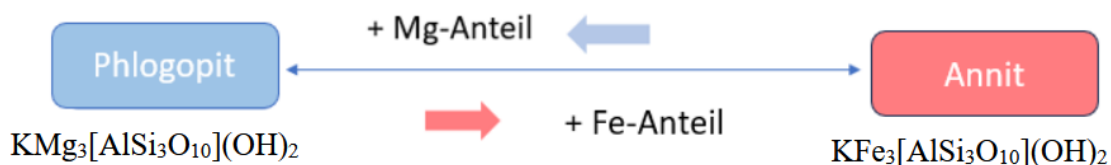


Abbildung 1: Skizze der Phlogopit-Annit Mischkristallreihe

Ein fluorhaltiger Phlogopit bezeichnet einen Phlogopit, in dem die OH-Gruppen zum Teil mit F-Ionen ausgetauscht wurden.¹⁰ Nach Rieder et al. (1998)¹³ kann die Bezeichnung Fluor-Phlogopit verwendet werden, wenn die Anionen-Stelle X von Fluor dominiert wird.

1.2.2 Struktur

Die Strunz-Klassifikation ordnet Phlogopit als „Schichtsilikat mit Glimmer-Ebenen, zusammengesetzt aus tetraedrischen und oktaedrischen Netzen“ ein.¹⁴ Es kristallisiert im monoklinen Kristallsystem und hat die Raumgruppe $C2/m$.¹ Zudem hat es eine trioktaedrische Struktur, die sich dadurch auszeichnet, dass 3 Stellen der Oktaeder pro Einheit von zweiwertigen Kationen besetzt sind.¹⁵

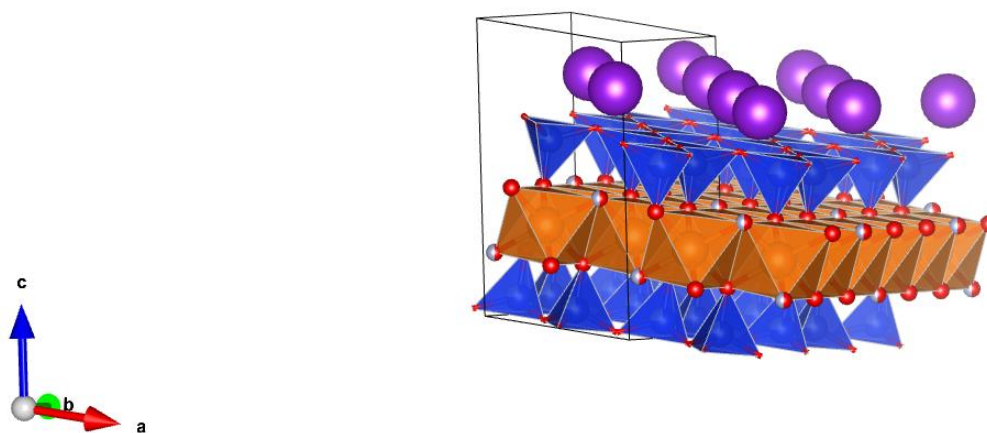


Abbildung 2: Atomstruktur von einem beliebigen Phlogopit bei horizontaler Ausrichtung.

Das Modell wurde mit dem Programm VESTA erstellt.

Die Struktur dieses Schichtsilikates setzt sich zusammen aus einer Oktaederschicht, die sich zwischen 2 Tetraederschichten befindet. Eine Schichtabfolge bei Glimmern bildet sich aus 2 solcher 2:1 Formationen, die von Kationen in den Zwischenräumen voneinander getrennt sind.¹²

Bausteine der Struktur der untersuchten Phlogopit-Probe:

Oktaeder-Ebene: besteht aus MO_6 -Oktaedern, wobei die **M**-Stelle von Mg und Fe^{2+} besetzt ist. Zudem konnten geringe Mengen an Mn und Ti festgestellt werden.

Tetraeder-Ebene: besteht aus TO_4 -Tetraedern, wobei die **T**-Stelle von Si, Al und geringen Mengen Ti besetzt ist.

Zwischenraum-Kationen: werden auch als **A**-Stelle bezeichnet und hauptsächlich von K und Na besetzt. Zudem konnten geringe Mengen an Ba festgestellt werden

Anionen: werden auch als X-Stelle bezeichnet und von OH sowie F besetzt.

Glimmer verhalten sich aufgrund der geschichteten Struktur stark anisotrop in ihren optischen und physikalischen Eigenschaften.¹ Ein Beispiel ist die elektrische Leitfähigkeit, welche sich anisotrop verhält, weshalb Phlogopit als elektrischer Isolator eingesetzt wird. Ebenfalls anisotrop verhält sich die Spaltbarkeit, die entlang der {001} Ebene perfekt ausgebildet ist.¹

1.3 Entstehung von Phlogopit

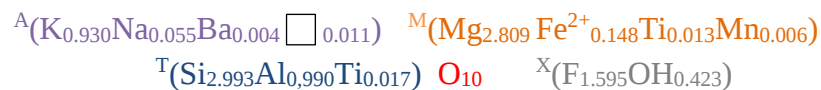
Das Mineral ist gesteinsbildend und kann vor allem in kaliumreichen Metamorphiten und mafischen Vulkaniten der kontinentalen Erdkruste gefunden werden. Häufig kommt es in Dolomiten und Kalksteinen vor, die metamorph überprägt wurden.¹⁶ Außerdem erscheint es als Begleitmineral in ultramafischen Gesteinskörpern, bei denen es sich hauptsächlich um Kimberlite handelt, welche von Magmen des oberen Erdmantels stammen.¹⁷ Darüber hinaus erscheint Phlogopit ebenfalls in Xenolithen, die mit solchen Magmen an die Erdoberfläche befördert wurden.¹⁷

Die Transformation von Gesteinen des oberen Erdmantels, die zur Entstehung von Phlogopit führen kann, wird als „Mantel Metasomatismus“ bezeichnet.¹⁸ Ausgangspunkt für diesen Prozess sind fremde Fluide und auch Schmelzen, welche mit den Gesteinen des oberen Erdmantels interagieren.¹⁸ Solch ein Prozess kann unter anderem in Subduktionszonen beobachtet werden.⁸

2 Material und Methoden

2.1 Proben

Ein natürliches Exemplar des Minerals Phlogopit, das in Cardiff bei Ontario in Kanada gefunden wurde, wird in dieser Arbeit untersucht. Zur Ermittlung seiner Zusammensetzung wurde eine Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) durchgeführt. Insgesamt gab es 2 ESMA-Messungen von derselben Probe vor und nach dem Erhitzen auf 1450 K. Folgende chemische Formel wurde für die unerhitzte Probe berechnet:



Grundsätzlich erfordert die Raman-Spektroskopie keine spezifische Vorbereitung der zu untersuchenden Probe. Dennoch wurden für diese Studie die Proben vorher präpariert, sodass sie mit einer geringen Breite (ca. 0,5 cm) und einer glatten Oberfläche vorlagen. Auf diese Weise konnten die Proben schneller auf die angestrebte Temperatur erhitzt werden. Die Proben sollten hohen Temperaturen ausgesetzt werden, wodurch eine Beschädigung nicht zu vermeiden war.

2.2 Elektronenstrahlmikroanalyse

Die Elektronenstrahlmikroanalyse basiert auf der Emission von Röntgenstrahlen, wenn ein Elektronenstrahl die Atome eines Materials anregt und es zu Energieübergängen der inneren Elektronen der Atome kommt. In diesem Experiment wurde ein wellenlängendispersiver Detektor verwendet, dadurch konnten mit hoher Präzision die chemischen Elemente in Phlogopit bestimmt werden. Die Menge der verschiedenen Elemente musste quantifiziert werden. Dafür wurden die Intensitäten der Emissions-Peaks der Röntgenstrahlen mit Referenzproben verglichen. Zur Berechnung der Menge der Elemente wurde die gleichen Standards wie bei Aspiotis et al (2022)¹² verwendet:

„LiF für F; Albit für Na; MgO für Mg; Korund für Al; Andradit für Si, Ca, und Fe; Vanadinit für Cl; Orthoklas für K; MnTiO₃ für Ti und Mn; NiO für Ni; Olivenit für Cu; Pb-enthaltendes Glass für Zn; SrTiO₃ für Sr; und Ba-enthaltendes Glass für Ba und Cr₂O₃ für Cr. Die Messdauer betrug 20 s für Mg, Al, Si, K, Ca, und Fe; 30 s für Na, Cl, und Ti; 60 s für Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, und Cr; und 120 s für F.“

Die Messungen wurden mit einem Cameca SX100 Elektronen-Mikroskop an 20 unterschiedlichen Stellen des Kristalls aufgenommen. An jeder Messstelle wurden die Gewichtsanteile (in %) der vorhandenen Oxide gemessen, die Mittelwerte und Standardabweichungen der Daten konnten daraus ermittelt und in einer Tabelle aufgelistet werden. Zusätzlich wurden die Anteile an Fe₂O₃, FeO und H₂O mit der maschinellen Lernmethode von Li et al. (2020)¹⁹ ermittelt. Nach der Anleitung von White (2013)²⁰ wurde anschließend mit den Daten der Analyse die chemische Formel des Phlogopits berechnet.

2.3 Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Spektroskopie handelt es sich um eine Methode der Vibrationsspektroskopie, mit der die atomare Struktur eines Materials bestimmt werden kann.²¹ Die Methode basiert auf der unelastischen Streuung des Lichtes, die Photonen erfahren, wenn sie auf die kollektivierten Schwingungen eines Materials treffen.²¹ Im Zuge der sogenannten Raman-Streuung kommt es zwischen den Systemen zu einem Austausch der Energien, bei dem der gestreute Teil des Lichts eine Veränderung seiner Frequenz erfährt. Der Stokes Raman-Effekt tritt ein, wenn die gestreuten Photonen bei diesem Austausch an Energie verlieren und die Phononen des Materials an Energie gewinnen.²²

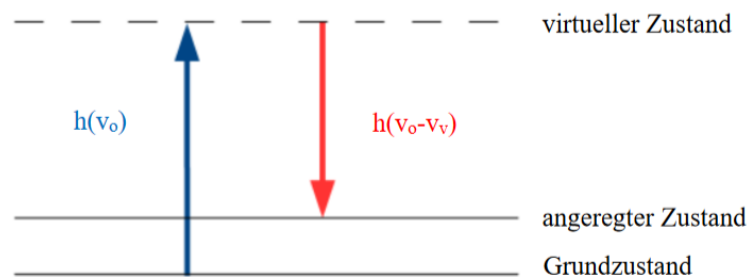


Abbildung 3: Prinzip des Stokes-Raman Effekts nach Gardiner und Graves (1989)²³

Die Energie von Photonen wird mit der Formel $E = h \nu_0$ beschrieben, wobei h die Planck-Konstante ist und ν_0 die Schwingungsfrequenz der Lichtwellen.²³ Wenn Festkörper im Grundzustand von Lichtwellen angeregt werden, erreichen sie einen virtuellen Zustand. Falls sie dann nicht in den Grundzustand zurückfallen, sondern in einen angeregten Zustand, dann haben die kollektivierten Schwingungen an Energie dazugewonnen. Gleichzeitig haben die gestreuten Photonen diese Energie verloren, was sich in einer Verschiebung der Schwingungsfrequenzen äußert und als Raman Verschiebung (ν_v) bezeichnet wird.²³ Da sich die Phononen bei Raumtemperatur zumeist im Grundzustand befinden, wurde in dieser Studie ausschließlich die Stokes-Raman Streuung gemessen.²³

In diesem Versuch wird ein monochromatischer Laser im sichtbaren Wellenbereich auf eine Probe gestrahlt. Das gestreute Licht wird anschließend in verschiedene Wellenlängen aufgeteilt, wobei ein Detektor die Intensitäten der Photonen erfasst, indem er alle farblich unterschiedlichen Photonen gleichzeitig zählt.²⁴ Aus den Messungen geht ein Raman-Spektrum hervor, das die Intensität des gestreuten Lichts im Zusammenhang mit der Raman Verschiebung darstellt. Die Intensität wird in Zählungen pro Sekunde (counts per second: cps) angegeben und die Raman Verschiebung in cm^{-1} .

Das Raman-Spektrum ermöglicht es, die Struktur und chemische Zusammensetzung eines Materials zu erfassen. Es ist für jedes Material einzigartig und kann deswegen dazu verwendet werden, Minerale zu identifizieren.²² Ein Grund für diese Einzigartigkeit sind die verschiedenen Intensitäten des gestreuten Lichts, die aus den „Wechselwirkungen zwischen den Atomvibrationen und dem einfallenden Licht resultieren“. Atomvibrationen wiederum unterscheiden sich voneinander, weil jede eine „charakteristische Position und Intensität“ aufweist, die beeinflusst wird durch Faktoren wie Größe, Masse, Anordnung von Atomen und chemische Bindungen der

Atome zueinander.^{22,25} Die Korrelation der Schwingungsfrequenz ω mit der chemischen Zusammensetzung wird durch folgende Formel deutlich:¹²

$$\omega = \sqrt{\frac{K(r)}{\mu}}$$

Hierbei ist K die Kraft-Konstante der Bindung, die von den Atomabständen (r) abhängt und μ die reduzierte Masse der beteiligten Atome. Aufgrund dieses Zusammenhanges ist die Raman-Verschiebung des gestreuten Lichts „abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Materials“, wodurch sich jeder Peak im Raman-Spektrum einer bestimmten molekularen Schwingung zuordnen lässt.^{21,22} Allerdings sind Schwingungen nicht immer Raman-aktiv, solche werden nicht im Spektrum abgebildet. Raman-aktive Schwingungen werden im Folgenden als Raman-Moden bezeichnet. Ein weiterer Faktor, der die Intensitäten der Raman-Peaks beeinflusst, ist die Streuungsgeometrie. Zu dieser gehören die Kristallorientierung sowie die gegenseitige Orientierung der Polarisierungen von einfallendem und gestreutem Licht.¹²

Bereits im Jahr 1928 beobachteten C.V. Raman und K. S. Krishnan experimentell den Raman-Effekt.²¹ Es dauerte allerdings Jahrzehnte, bis die Raman-Spektroskopie an Bedeutung gewann. Einige Vorteile der Raman-Spektroskopie gegenüber anderen Methoden sind, dass bei dieser die Probe beim Versuch nicht beschädigt wird und keine Vorbereitung benötigt.¹² Dazu ist die Anwendung für viele verschiedene Materialien in jedem der klassischen Aggregatzustände möglich, sowie auch zur Unterscheidung der Struktur und chemischen Zusammensetzung von verschiedenen Phasen innerhalb eines Materials.^{12,27}

Heutzutage ist sie durch effiziente und kostengünstige Spektrometer eine weit verbreitete Methode in der Wissenschaft und der Industrie.²² Insbesondere tragbare und kleine Spektrometer ermöglichen einen vielfältigen Einsatz der Methode. Beispielsweise werden Spektrometer in Mars-Rover integriert, um den Planeten zu erforschen.²⁶ Die Raman-Spektroskopie wird ebenfalls zum Aufspüren von Drogen und anderen Substanzen verwendet.²¹

2.3 Raman-Messungen

In zwei unabhängigen Durchgängen fand die Aufnahme der Raman-Spektren der präparierten Proben unter atmosphärischen Bedingungen statt. Hierbei wurden ein Horiba Jobin Yvon T64000 Triple-Monochromator und ein Symphony CCD Detektor verwendet. Das System war mit einem Olympus BH41 Mikroskop verbunden, welches mit einem 50x LWD Objektiv ausgestattet war. Ein grüner Argon-Ionen Laser mit einer Wellenlänge von 514,532 nm wurde durch das Objektiv auf die jeweilige Probe konzentriert, um den Raman-Effekt auszulösen. In-situ konnte die Temperatur der Proben an der Luft durch eine Linkam TS-1200 Stage mit einer Genauigkeit von ± 1 K reguliert werden, wobei die verwendete Rate beim Erhitzen der Probe 20 K/min und beim Abkühlen 50 K/min betrug.

Der gemessene Spektralbereich umfasste in beiden Durchgängen 15-1215 cm^{-1} und 3470-3820 cm^{-1} . Die Aufnahme eines einzelnen Raman-Spektrums beanspruchte eine Dauer von 15 min. Der Spektralbereich wurde in drei Bereiche unterteilt, für diese erfolgten Messungen bei einer Expositionszeit von je 60 Sekunden in 5 Wiederholungen. Für das Erfassen der Originaldaten wurde das Programm LabSpec verwendet.

Messungen im Temperaturbereich 300-1100 K (erster Durchgang)

Die Raman-Spektren wurden sukzessiv aufgenommen, beginnend mit dem Spektrum bei Raumtemperatur (300 K). Nach jeder Messung wurde die Temperatur um 50 K erhöht, bis eine Temperatur von 1100 K erreicht wurde. Zwischen 550-675 K erfolgten zusätzliche Messungen, um die Entwicklung in diesem Temperaturbereich genauer zu verfolgen.

Im Anschluss wurden weitere Spektren beim Abkühlen aufgenommen. Eine letzte Messung fand 15 Stunden später bei Raumtemperatur statt.

Messungen im Temperaturbereich 300-1450 K (zweiter Durchgang)

Die Raman-Spektren wurden sukzessiv aufgenommen, beginnend mit einer Messung bei Raumtemperatur (300 K). Nach jeder Messung wurde die Temperatur um 200 K erhöht, bis eine Temperatur von 900 K erreicht wurde. Die nächste Messung fand bei 1000 K statt, danach erfolgten weitere Messungen in Abständen von 50 K bis zu einer Temperatur von 1450 K. Im Anschluss wurden die Spektren beim Abkühlen der Probe bei 1300 K, 1000 K, 700 K, 500 K und 300 K aufgenommen. Eine letzte Messung fand 15 Stunden später bei Raumtemperatur statt.

Im zweiten Durchgang wurden ab einer Temperatur von 1150 K, zusätzlich zu den normalen Messungen, die Spektren der Schwarzkörperstrahlung bei ausgeschaltetem Laser aufgezeichnet. Diese Spektren erfassen die Störsignale und konnten in der Nachbereitung der Daten berücksichtigt werden.

2.4 Experimentelle Ramanstreuungsgeometrie

Für alle Messungen wurden die Proben so ausgerichtet, dass die Spaltfläche senkrecht zu der Propagationsrichtung des Lasers lag. Dabei war die Polarisation des einfallenden Lichtes ($\vec{E}_i$) parallel zu der Direktion der Polarisation des gestreuten Lichtes ($\vec{E}_s$).

Die OH-Schwingungen lassen sich besser erfassen, wenn die Spaltfläche des Kristalls parallel zum propagierten Licht ausgerichtet ist. Eine für solche Versuche geeignete Probe war technisch schwierig herzustellen.

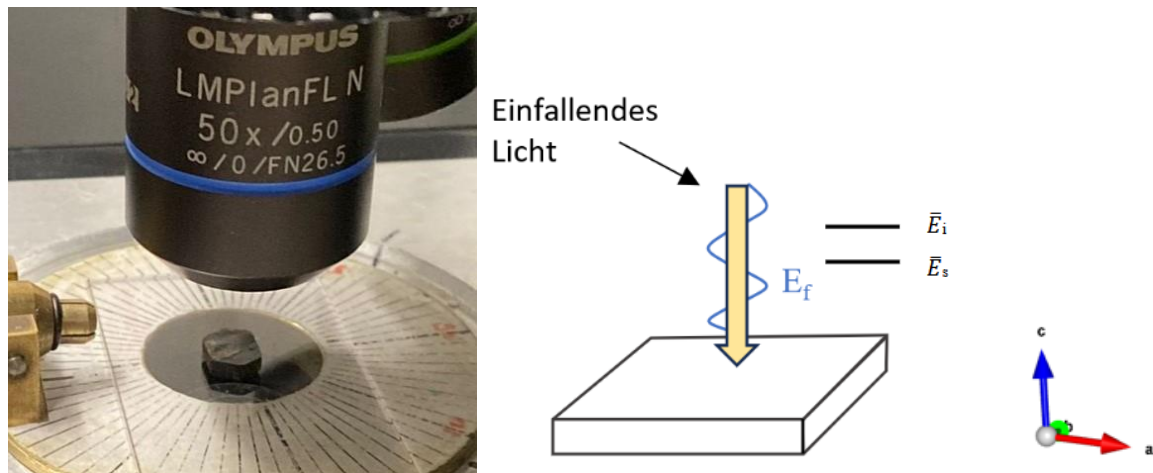


Abbildung 4: Präparierte Probe von Phlogopit in der gemessenen Ausrichtung und Skizze der Wechselwirkung des Lichtes mit der Probe

Um zu verstehen, welche Bedeutung die Kristallorientierung in der Vibrationspektroskopie hat, bedarf es Kenntnisse zu elektromagnetischen Wellen. Diese entstehen aus den Oszillationen von elektrischen und magnetischen Feldern.²⁸ Der Raman-Effekt wird dann ausgelöst, wenn das elektrische Feld (E_f) von einfallendem Licht mit einem Material interagiert, wobei die Polarisierbarkeit der Moleküle verändert wird.²⁹

Die Kristallorientierung hat einen erheblichen Einfluss darauf, wie stark die Intensität eines Peaks in einem Raman-Spektrum ausfällt.²² Die Ausrichtung wirkt sich auf „die relativen Intensitäten, aber nicht auf die Positionen der Peaks“ aus, was an der Anordnung der Atome in der Raumgruppe $C2/m$ liegt.¹²

Besonders die OH-Peaks sind bei Phlogopit von der Kristallorientierung abhängig. Die Hydroxylgruppen befinden sich an den X-Stellen, welche mit den Oktaedern verbunden und senkrecht zu der $\{001\}$ Ebene angeordnet sind.²² Bei einer vertikalen Ausrichtung der Probe, wo sich die c-Achse des Kristalls senkrecht zum einfallenden Licht befindet, bewegen sich die OH-Schwingungen parallel zum elektrischen Feld.²² In diesem Fall kann das einfallende Licht mit den OH-Gruppen interagieren, weshalb die Vibrationen bei maximaler Intensität erfasst werden.²²

Jedoch erfolgten die Messungen in dieser Arbeit bei einer horizontalen Ausrichtung der Proben, sodass die Peaks der OH-Schwingungen nur gering ausfallen.²² Die Studie von Aspiotis et al. (2022)¹² hat gezeigt, dass im Raman-Spektrum bei einer solchen Ausrichtung andere Vibrationen intensiver erfasst werden, wie beispielsweise die Peaks bei 730 und 780 cm^{-1} .

Letztlich hat die Kristallorientierung eines Phlogopits aufgrund seiner anisotropen Struktur einen starken Effekt auf das Raman-Spektrum.¹²

2.5 Datenauswertung

Die Ramanstreuungsdaten wurden mit dem Programm OriginPro 2023 nachträglich bearbeitet, um sie besser untersuchen zu können. Bei der Nachbereitung wurden die Spektren mit einer Basislinie korrigiert: eine eigenständig modellierte Basislinie wurde von dem Spektrum subtrahiert, um Störsignale, die vom umgebenden Licht ausgehen, zu entfernen. Das bereinigte Spektrum wurde anschließend durch eine Pseudo-Voigt Funktion angenähert, welche eine lineare Kombination einer Gauß -und einer Lorentz-Funktion ist. Das sogenannte Peak-Fitting ermöglicht, die Position und Form der Peaks zu ermitteln. Hintergrundgeräusche wurden ab einer Temperatur von 1150 K erfasst und wurden von den Spektren subtrahiert, bevor das Peak-Fitting erfolgte. Dies ist erforderlich, da eine starke Schwarzkörperstrahlung bei hohen Temperaturen zu ungenauen Raman-Spektren führt.

Für 6 ausgewählte Raman-Moden wurden die Graphen zu den Parametern Positionen der Peaks, FWHM und relativen Intensitäten erstellt.

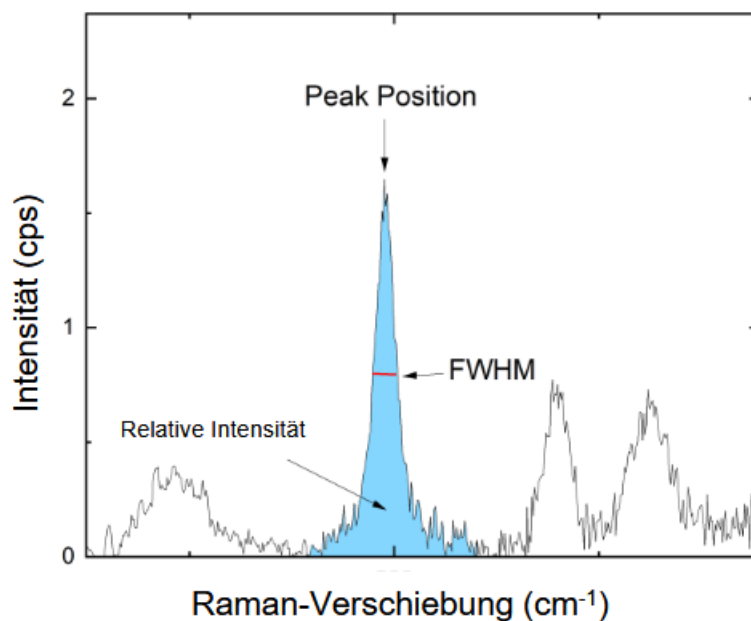


Abbildung 5: Darstellung der 3 erfassten Parameter bei einem Peak

Die Position eines Peaks wird von der Stelle bestimmt, an welcher der Peak die höchste Intensität aufweist. Die Abkürzung FWHM (full width at half maximum) bezeichnet die Breite eines Peaks bei halber maximaler Höhe. Die integrierte Intensität wird aus der Fläche, die ein Peak einnimmt, berechnet. Um daraus die relative Intensität für einen Peak zu erhalten, wird die integrierte Intensität dieses Peaks durch die integrierten Intensitäten der Gesamtheit der Peaks dividiert.

2.6 Auswahl der Raman-Moden

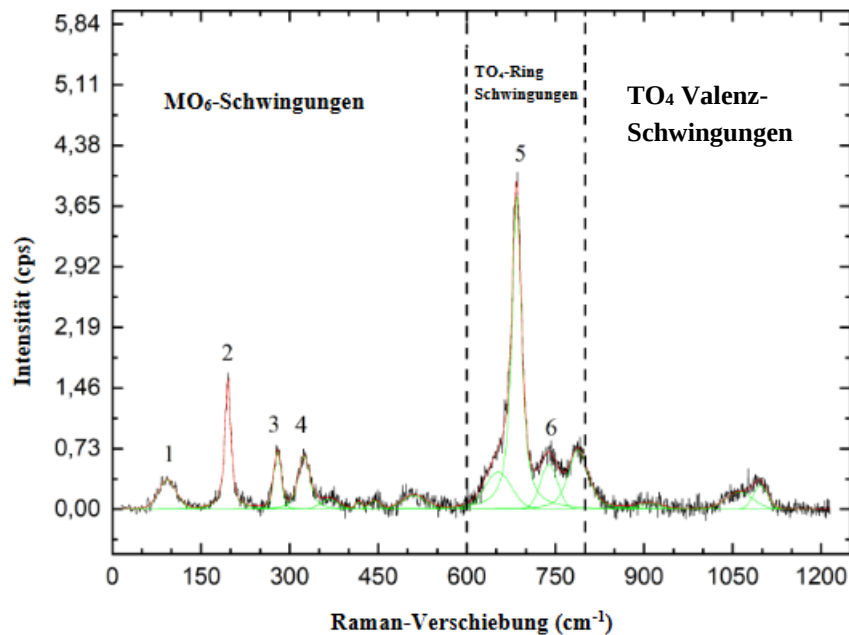


Abbildung 6: Raman-Spektrum bei Raumtemperatur für einen Spektralbereich von 15-1215 cm^{-1} (erster Durchgang)

Zu der weiteren Untersuchung fiel die Auswahl auf die 6 gekennzeichneten Peaks, weil diese zu den ausgeprägtesten Peaks des Raman-Spektrums gehören. Dadurch ist es auch bei hohen Temperaturen, wenn die Störsignale im Spektrum zunehmen, möglich sie zu identifizieren. Ein weiterer Grund für die Auswahl dieser Peaks ist, dass ihre spektralen Parameter teilweise empfindlich gegenüber den Hauptelementen des Phlogopits sind. Deshalb sind sie am geeignetsten, um die Entwicklung der chemischen Zusammensetzung und der Struktur des Minerals zu verfolgen.

Die Peaks 1 bis 4 treten im Spektralbereich von 15-600 cm^{-1} auf, der von den MO_6 -Schwingungen geprägt ist.¹² Zwischen 600-800 cm^{-1} treten die Peaks 5 und 6 auf, in diesem Bereich überwiegen die TO_4 Ring-Schwingungen.¹²

Die Tabelle 1 zeigt die Art der Atomvibration, die von den 6 ausgewählten Peaks generiert wird. Die Assoziation erfolgte nach den von McKeown et al. (1999)³⁰ ausgerechneten Gitterdynamiken.

Tabelle 1: Eigene Messungen und kalkulierte Raman-Moden Frequenzen sowie deren Schwingungen nach Mckeown et al. (1999)³⁰. Die Korrelation der Raman-Moden und chemischen Elemente ist nach Aspiotis et al. (2022)¹² assoziiert.

Peak-Nummer	Position des Peaks (cm ⁻¹)	Kalkulierte Raman-Moden (cm ⁻¹)	Art der Atomvibration	Empfindlich gegenüber der Menge an
1	93	38	Zwischenschicht-Schwingungen: Es finden Translationsbewegungen der M ₂ -Oktaeder Stelle in Richtung der b-Achse statt, sowie weitere Bewegungen der X-Stellen Anionen und der Tetraederschichten in Richtung der c-Achse.	-
2	195	182	Innerschicht-Schwingungen: In Richtung der x und z-Achse findet eine Verschiebung der Tetraederschichten statt, sowie weitere Translationen der X-Stellen Anionen zu der c-Achse.	Mg, Fe ²⁺ , Fe ³⁺
3	279	271	Innerschicht-Schwingungen: Die Schwingungen äußern sich in Translationen der M2-Oktaeder Stelle zur b-Achse und weitere Bewegungen der X-Stellen Anionen zu der a-Achse. Außerdem kommt es zur Deformation der Tetraederschichten in c-Richtung.	-
4	325	322	Innerschicht-Schwingungen: Es kommt zu Verschiebungen von O ₂ -Atomen entlang der a-Achse und Verschiebungen der M ₂ -Oktaeder Stellen in Richtung der b-Achse	-
5	684	687	Innerschicht-Deformationsschwingungen der O ₃ -T-O ₁ Atombrücke	Ti
6	739	707	Innerschicht-Deformationsschwingungen der T-O ₂ -T Atombrücke	K

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Raman-Spektren

Es werden im Folgenden die Ergebnisse der Messungen dargestellt. Zur Veranschaulichung wurden die Spektren vereinheitlicht, sodass die Peaks bei 684 cm^{-1} übereinstimmen, und vertikal zueinander versetzt. Die OH-Schwingungen im Spektralbereich zwischen 3470 und 3820 cm^{-1} wurden ab einer Temperatur von 1250 K mit dem Faktor $0,4$ multipliziert, um sie in den Abbildungen besser darstellen zu können.

3.1.1 Raman-Spektren im Temperaturbereich von 300-1100 K

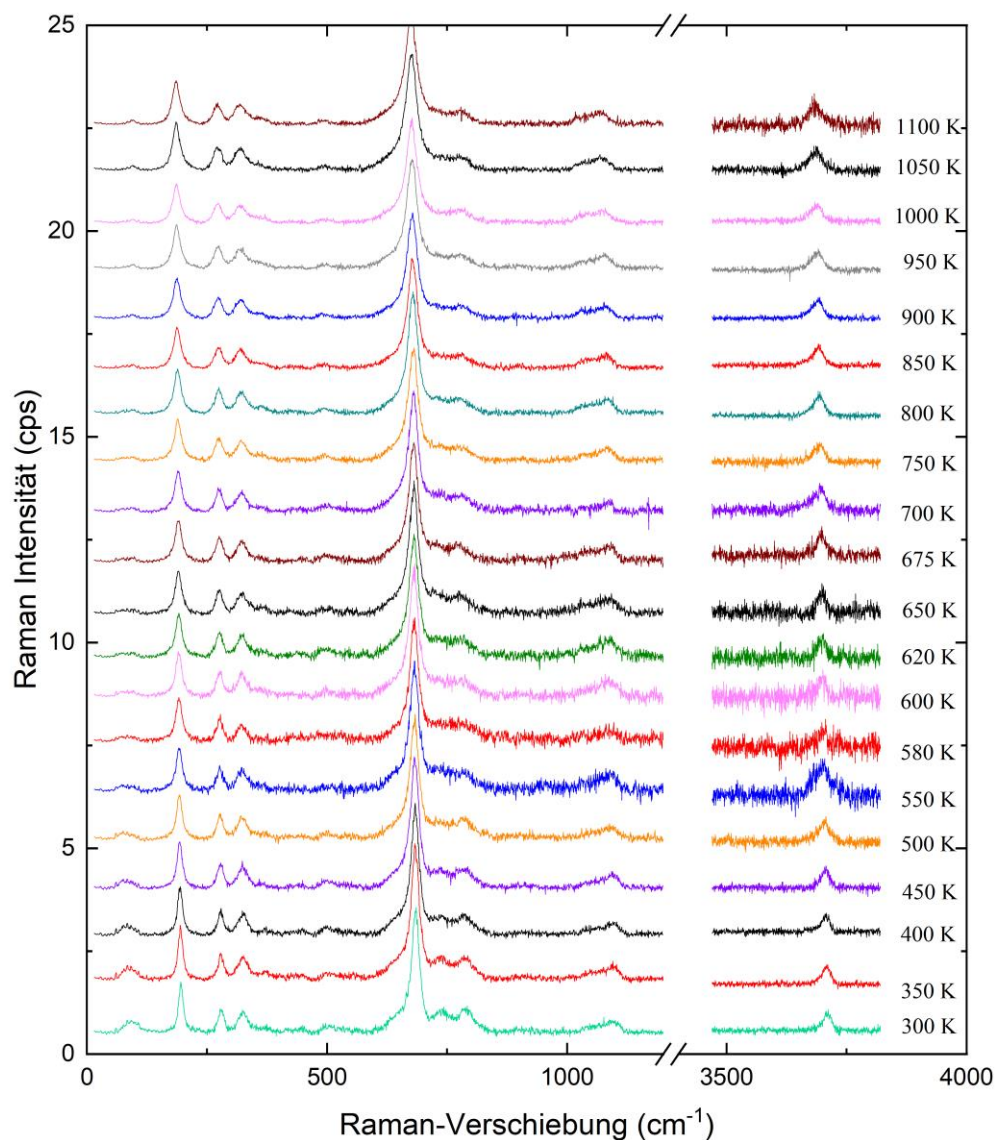


Abbildung 7: Raman-Spektren beim Erhitzen von 300 bis 1100 K an der Luft.

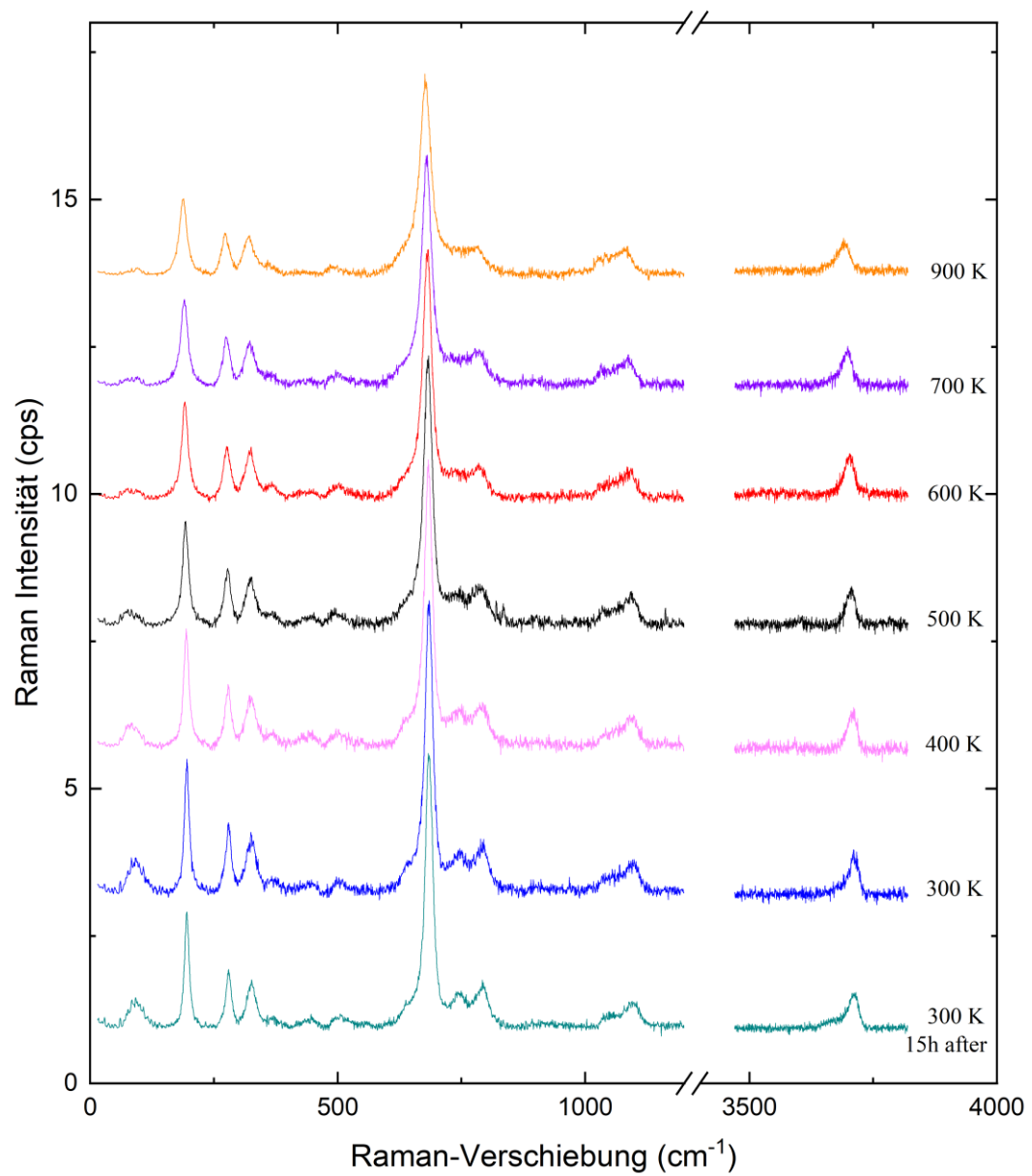


Abbildung 8: Raman-Spektren beim Abkühlen von 1100 bis 300 K an der Luft.

3.1.2 Raman-Spektren im Temperaturbereich von 300-1450 K

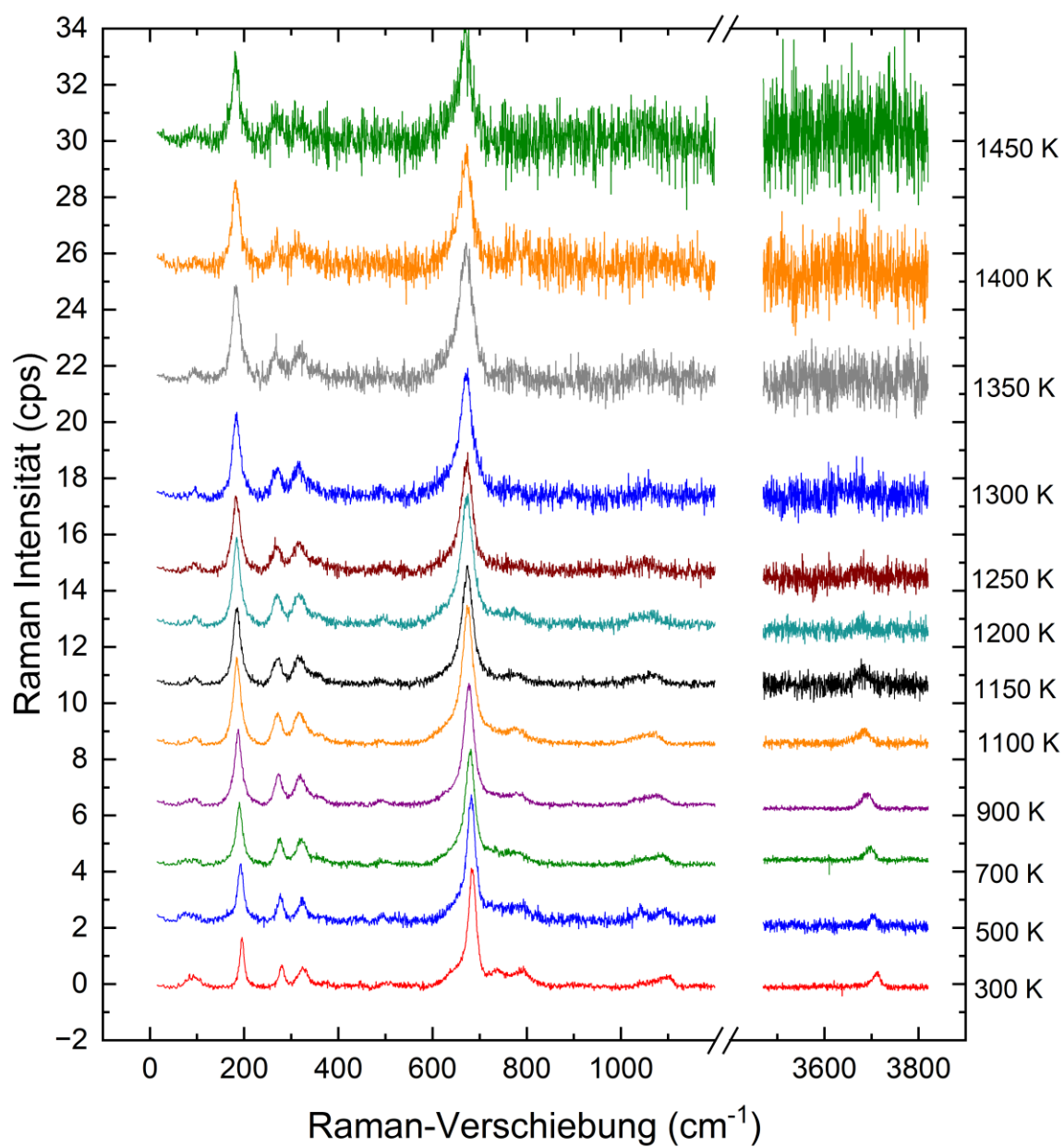


Abbildung 9: Raman-Spektren beim Erhitzen von 300 K bis 1450 K an der Luft.

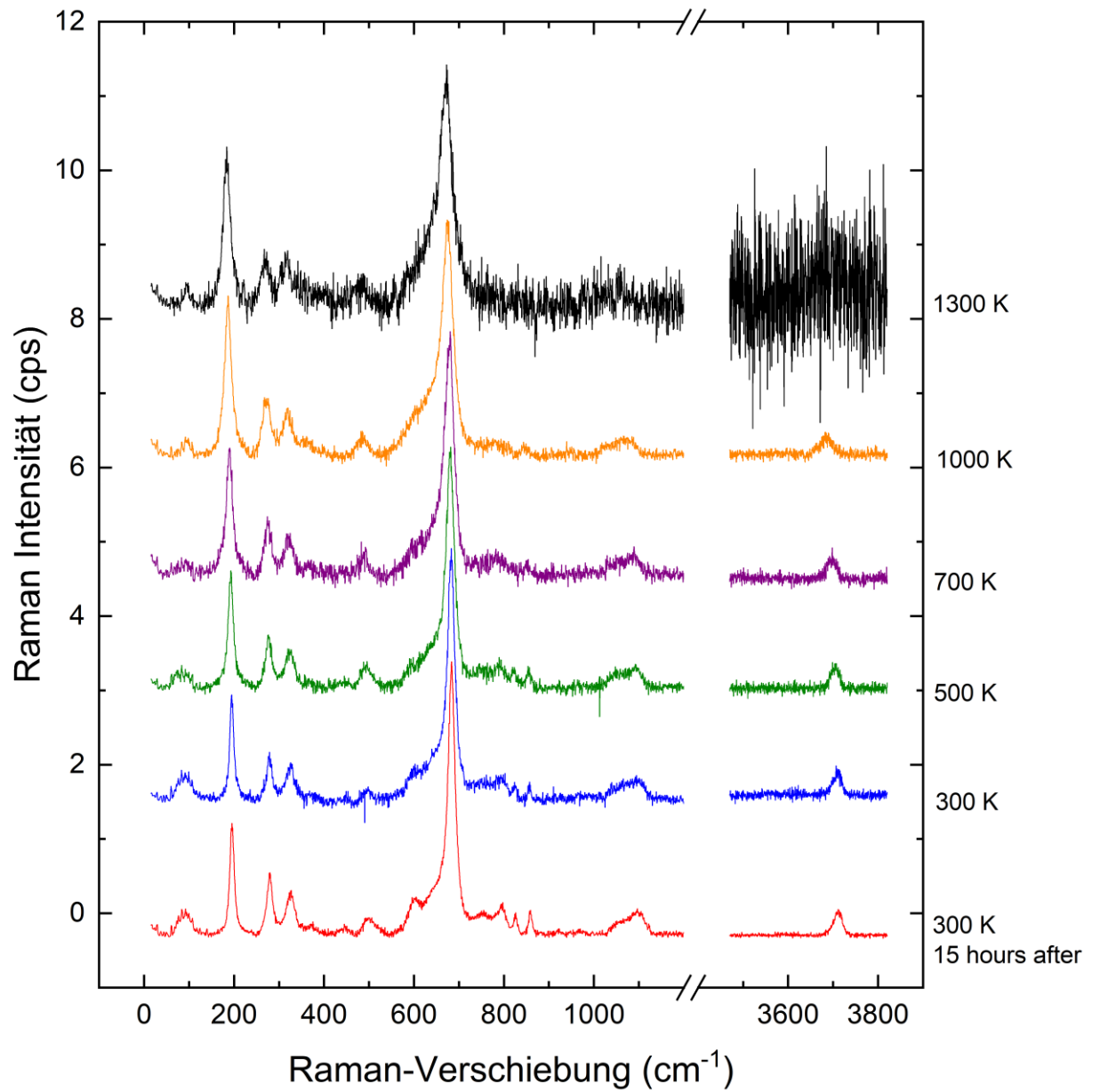


Abbildung 10: Raman-Spektren beim Abkühlen von 1450 bis 300 K an der Luft.

3.2 Entwicklung der Raman-Moden

Der folgende Abschnitt zeigt die temperaturbedingten Veränderungen der erfassten Parameter bei den 6 untersuchten Raman-Moden. Einige Graphen zu den relativen Intensitäten befinden sich im Anhang, da sie aufgrund stark streuender Werte nur wenig aussagekräftig sind.

3.2.1 Ramanstreuung bei 93 cm^{-1} (Peak 1)

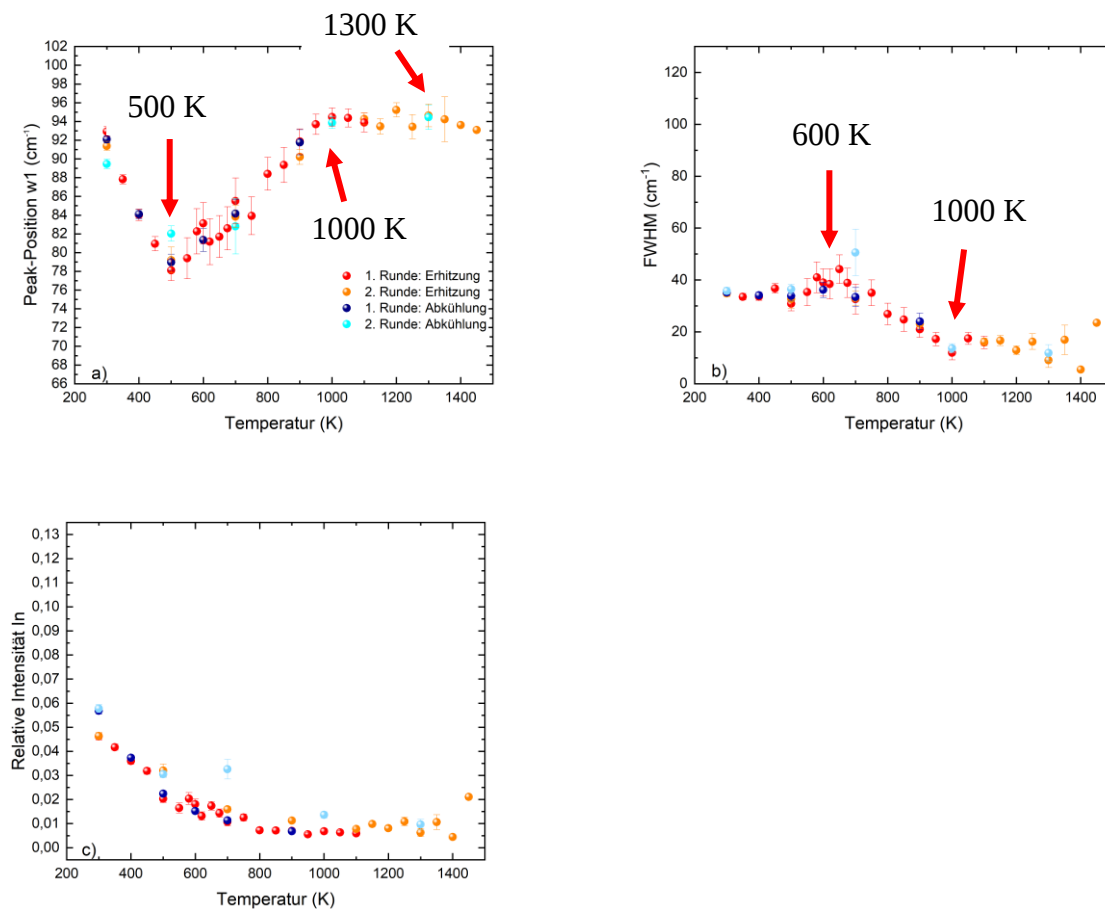


Abbildung 11: Temperaturabhängiges Verhalten von Peak 1 beim Erhitzen und Abkühlen. Veränderungen der Parameter in beiden Durchgängen

Der im Experiment bei 93 cm^{-1} observierte Peak korrespondiert zu dem in der Literatur bei 38 cm^{-1} kalkulierten Raman-Moden.³⁰

In der Abbildung a) ist zu erkennen, dass sich der Peak erheblich in Richtung niedriger Wellenzahlen verschiebt, bis bei einer Temperatur von 500 K ein Minimum von 78 cm^{-1} erreicht ist. Anschließend erfährt der Peak bei weiterer Erhitzung einen überwiegend kontinuierlichen Anstieg seiner relativen Wellenzahl bis 1000 K und stabilisiert sich dann bei 94 cm^{-1} .

In der Abbildung b) ist zu erkennen, dass der Wert von FWHM mit steigenden Temperaturen zunimmt bis bei 580 K ein Maximum von 41 cm^{-1} erreicht wird. Anschließend nimmt der Wert bei weiterer Erhitzung langsam ab.

In der Abbildung c) ist ein gradueller Rückgang der relativen Intensität bei steigender Temperatur in jedem Durchgang zu beobachten. Die relativen Intensitäten fallen in beiden Durchgängen beim Abkühlen auf Raumtemperatur höher aus, als zuvor.

Im ersten Durchgang ist die temperaturbedingte Veränderung des Raman-Modens reversibel, da die Peak-Position beim Abkühlen den Ausgangswert erreicht. Im zweiten Durchgang ist die Veränderung irreversibel, die Peak-Position weicht von der ursprünglichen Position ab.

3.2.2 Ramanstreuung bei 195 cm^{-1} (Peak 2)

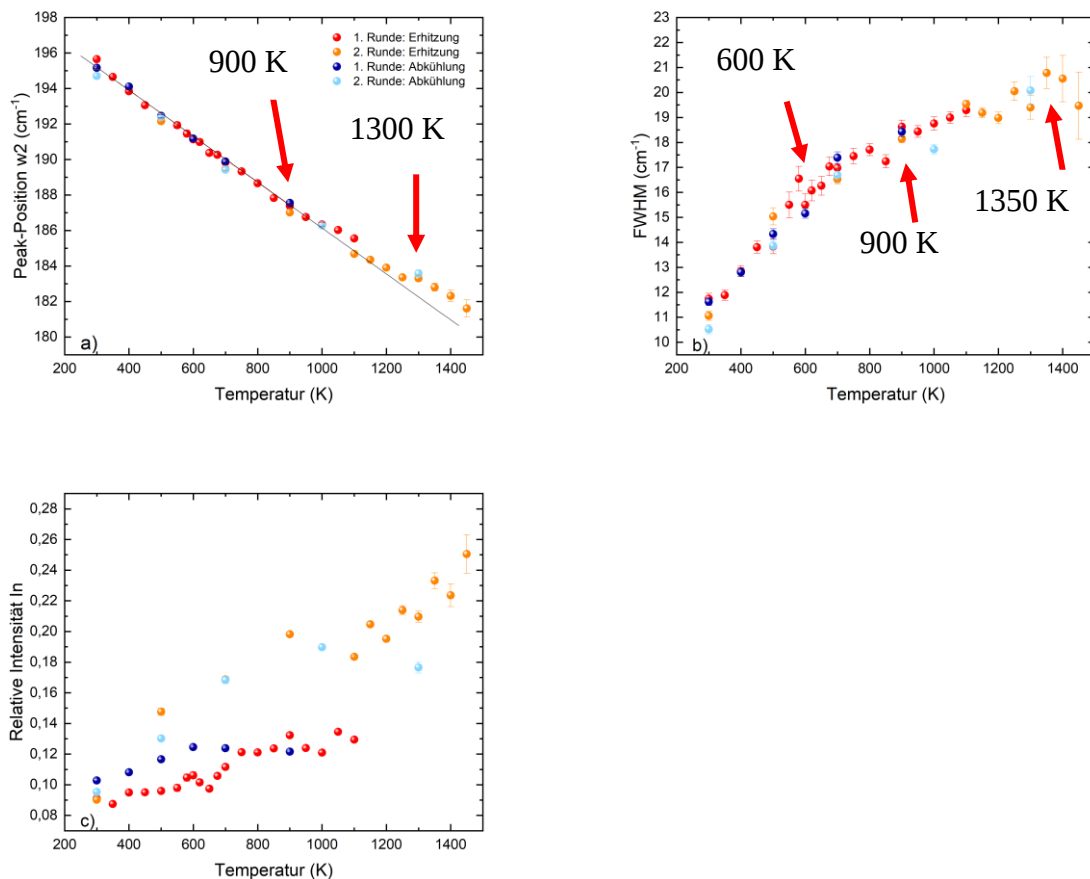


Abbildung 12: Temperaturabhängiges Verhalten von Peak 2 beim Erhitzen und Abkühlen. Veränderungen der Parameter in beiden Durchgängen

Der im Experiment bei 195 cm^{-1} observierte Peak korrespondiert zu dem in der Literatur bei 182 cm^{-1} kalkulierten Raman-Moden.³⁰

Es kann ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen ω und der Temperatur beobachtet werden, wobei sich die relative Wellenzahl monoton fallend bei steigender Temperatur verhält.

Ab einer Temperatur von 900 K ändert sich die Steigung dieses Zusammenhanges im Sinne einer Abflachung. Bei 1300 K ist eine leichte Verschiebung in Richtung höherer Werte zu erkennen.

Der Wert von FWHM nimmt mit steigender Temperatur schrittweise zu. Um 600 K herum zeigt sich ein Abknicken der Messpunkte. Auch dieser Parameter zeigt eine Reaktion, mit einer Diskontinuität bei 1300 K.

Die relative Intensität zeigt trotz starker Schwankungen der Werte ein positiven Trend mit steigenden Temperaturen.

Im ersten Durchgang zeigen die Parameter eine reversible Veränderung für diesen Raman-Moden. Im zweiten Durchgang weichen die Peak-Position und das FWHM minimal von den ursprünglichen Werten ab, weshalb eine irreversible Veränderung stattgefunden hat.

3.2.3 Ramanstreuung bei 279 cm^{-1} (Peak 3)

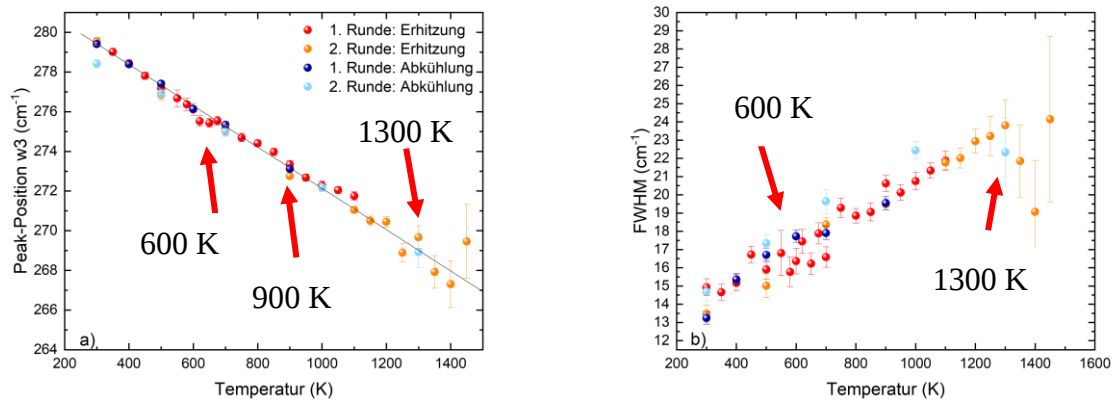


Abbildung 13: Temperaturabhängiges Verhalten von Peak 3 beim Erhitzen und Abkühlen. Veränderungen der Parameter in beiden Durchgängen

Der im Experiment bei 279 cm^{-1} observierte Peak korrespondiert zu dem in der Literatur bei 271 cm^{-1} kalkultierten Raman-Moden.³⁰

Es ist eine Verschiebung des Peaks zu niedrigeren relativen Wellenzahlen bei steigender Temperatur zu beobachten. Der Zusammenhang verläuft nahezu linear und kann deswegen durch eine Gerade gut beschrieben werden. Jedoch zeigt sich ein anormales Verhalten zwischen Temperaturen von 600 bis 675 K, bei 620 K kann ein lokales Minimum beobachtet werden. Ab einer Temperatur von 900 K ändert sich die Steigung dieses Zusammenhanges. Eine Diskontinuität liegt bei 1250 K vor und geht mit einem Anstieg der Fehler einher.

Das FWHM nimmt bei steigenden Temperaturen bis 1300 K deutlich zu und fällt im Anschluss stark ab. Es kann eine Unordnung der Werte im Bereich von 580 bis 700 K beobachtet werden.

Im ersten Durchgang verläuft die temperaturbedingte Veränderung noch reversibel, da die Peak-Position nach Abkühlung ihren Ausgangswert erreicht, jedoch nicht im zweiten Durchgang, wo der Wert geringer ausfällt.

3.2.4 Ramanstreuung bei 325 cm^{-1} (Peak 4)

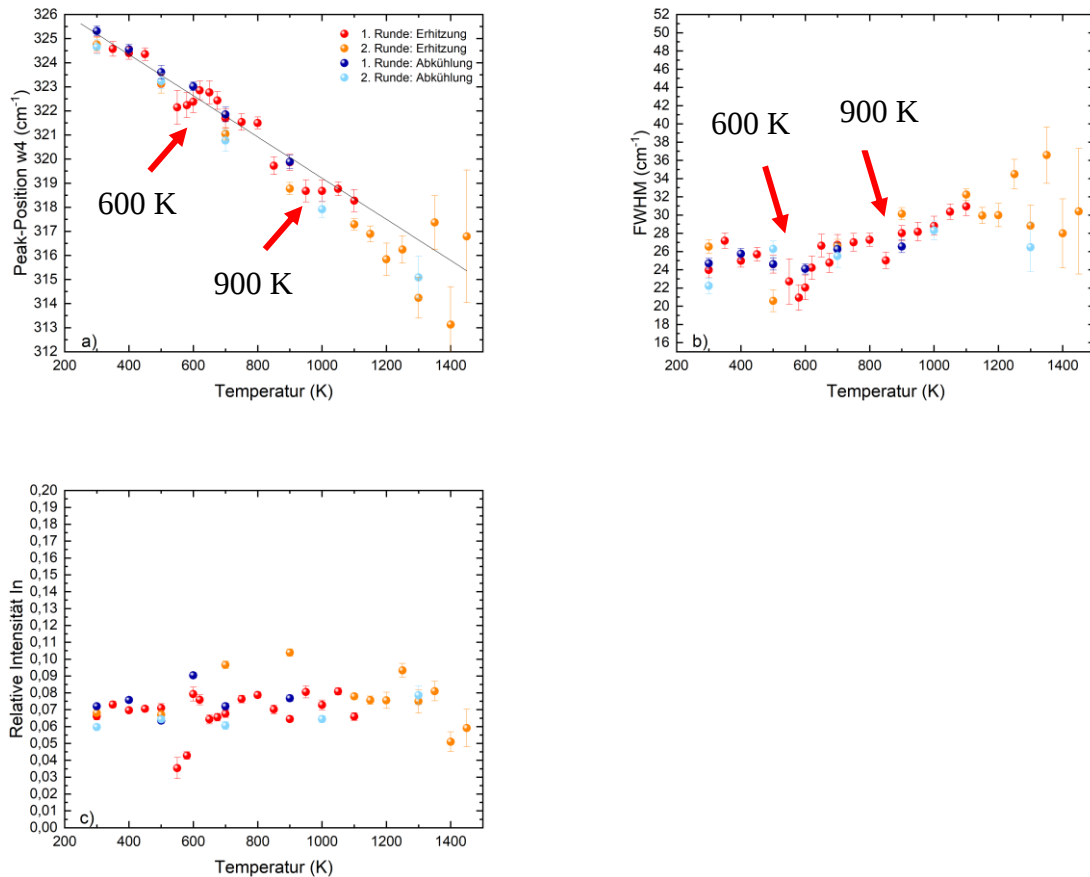


Abbildung 14: Temperaturabhängiges Verhalten von Peak 4 beim Erhitzen und Abkühlen. Veränderungen der Parameter in beiden Durchgängen

Der im Experiment bei 325 cm^{-1} observierte Peak korrespondiert zu dem in der Literatur bei 322 cm^{-1} kalkulierten Raman-Moden.³⁰

Zu beobachten ist eine sukzessive Verschiebung der Peak-Position zu niedrigeren Wellenzahlen. Ein lokales Maximum tritt möglicherweise bei einer Temperatur von 620 K auf, was aber anhand der Fehler nicht eindeutig belegt werden kann. Die Messwerte weisen ab 1200 K eine starke Streuung und große Fehler auf.

Der Wert von FWHM verhält sich anders als bei den vorherigen Peaks. Das FWHM steigt für diesen Peak mit steigender Temperatur nur moderat an. Außerdem tritt ein lokales Minimum bei einer Temperatur von 580 K auf.

Die relative Intensität verläuft konstant zwischen 0,06 und 0,09, außer bei Temperaturen von 580 und 600 K, sowie bei 1400 und 1450 K, wo sie sprunghaft abnimmt.

Die Parameter zeigen eine reversible Veränderung des Raman-Modens im ersten Durchgang. Im zweiten Durchgang zeigt vor allem das geringer als zu Beginn ausfallende FWHM eine irreversible Veränderung an.

3.2.5 Ramanstreuung bei 684 cm^{-1} (Peak 5)

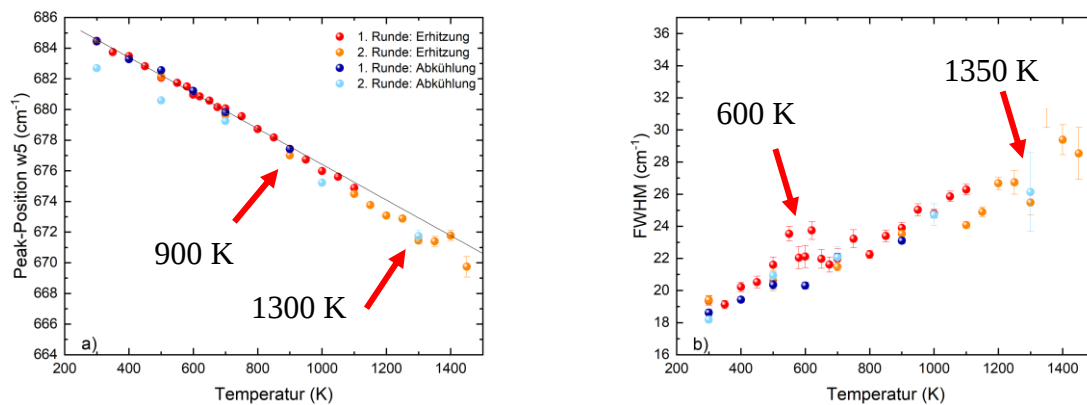


Abbildung 15: Temperaturabhängiges Verhalten von Peak 5 beim Erhitzen und Abkühlen. Veränderungen der Parameter in beiden Durchgängen

Der im Experiment bei 684 cm^{-1} observierte Peak korrespondiert zu dem in der Literatur bei 687 cm^{-1} kalkulierten Raman-Moden.³⁰

Zu sehen ist eine lineare Verschiebung des Peaks zu niedrigeren relativen Wellenzahlen. Eine zunehmende Abweichung von der modellierten linearen Funktion kann ab 900 K beobachtet werden. Es liegen Diskontinuitäten bei 1250 und 1400 K vor, die sich in einer sprunghaften Abnahme von ω äußern. Bei 1350 K kann ein lokales Minimum beobachtet werden.

Das FWHM nimmt bei steigender Temperatur bis 1300 K schrittweise zu. Hierauf folgt eine Diskontinuität mit einer sprunghaften Zunahme der Werte. Es können bei einigen Werten des FWHM, Abweichungen vom Verlauf beobachtet werden. Grund dafür sind die angrenzenden Peaks bei 653 und 739 cm^{-1} , die sich mit dem Peak überschneiden. Dadurch ist die Erfassung des FWHM erschwert und es kommt zu Ungenauigkeiten in den Messungen.

Im ersten Durchgang lässt sich aufgrund der Verschiebung der relativen Wellenzahl beim Abkühlen eine reversible Veränderung feststellen. Allerdings ist die Veränderung des Raman-Modens im zweiten Durchgang irreversibel. In diesem Fall weicht die Peak-Position beim Abkühlen stark von der ursprünglichen Position ab.

3.2.6 Ramanstreuung bei 739 cm^{-1} (Peak 6)

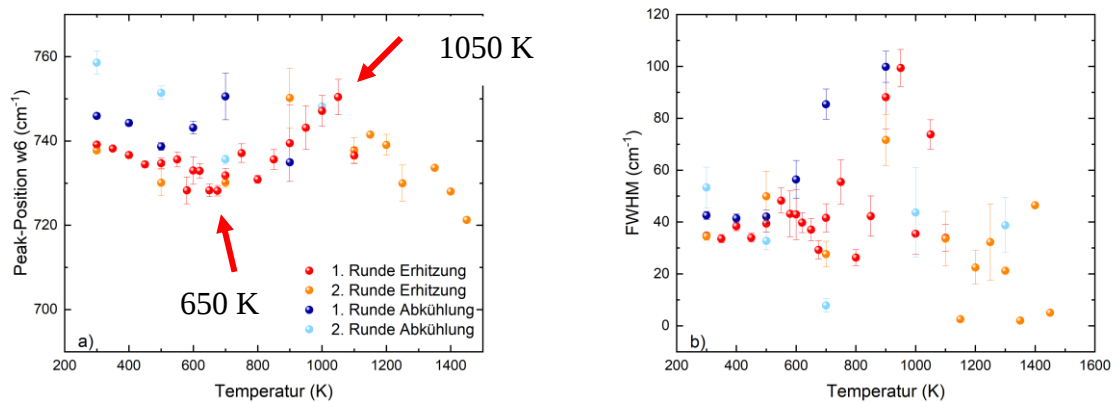


Abbildung 16: Temperaturabhängiges Verhalten von Peak 6 beim Erhitzen und Abkühlen. Veränderungen der Parameter in beiden Durchgängen

Der im Experiment bei 739 cm^{-1} observierte Peak korrespondiert zu dem in der Literatur bei 707 cm^{-1} kalkulierten Raman-Moden.³⁰

Die Peak-Position nimmt beim Erhitzen zuerst moderat ab und erreicht ein Minimum bei 650 K. Anschließend steigt die relative Wellenzahl bis zu einem Maximum bei 1050 K an und nimmt im weiteren Verlauf ab.

Das FWHM wird von den angrenzenden Peaks bei 684 und 739 cm^{-1} beeinflusst, da es zu einer Überschneidung der Peaks kommt. Die FWHM-Werte zeigen erhebliche Schwankungen, insbesondere bei höheren Temperaturen, wo die thermische Unordnung zunimmt.

In beiden Durchgängen hat sich der Peak irreversibel verändert. Allerdings ist die Veränderung im zweiten Durchgang größer, mit einer Verschiebung der relativen Wellenzahl von 739 zu 758 cm^{-1} .

3.3 Bewertung der Entwicklung der Raman-Moden

In der Theorie sollte für jeden Raman-Moden bei steigenden Temperaturen eine Verschiebung der Schwingungsfrequenzen zu niedrigeren Wellenzahlen stattfinden. Die Schwingungsfrequenz wird mit der Formel $\omega = \sqrt{\frac{K(r)}{\mu}}$ definiert.¹² Mit steigender Temperatur werden die Abstände (r) zwischen den Atomen größer und somit deren Bindungen schwächer. Dadurch verringert sich die Kraft-Konstante K und proportional dazu ebenfalls ω . Weiterhin sollte in der Theorie eine Zunahme von FWHM bei steigenden Temperaturen stattfinden, da die thermische Unordnung durch die erhöhte Bewegung der Atome größer wird.

Der bei 93 cm^{-1} observierte Peak (1) zeigt nicht das Verhalten, das man in der Theorie erwarten würde. Das FWHM erreicht ein Maximum bei 600 K und verringert sich danach stetig. Die Peak-Position erfährt eine Verschiebung in Richtung niedrigerer Wellenzahlen, erreicht ein Minimum bei 500 K und steigt im Anschluss wieder an. Dieser Anstieg der relativen Wellenzahl würde wie zuvor beschrieben eine Stärkung der Bindungen zwischen den Atomen bedeuten, obwohl die Distanzen zwischen ihnen mit steigender Temperatur größer werden. Ein Anstieg von ω lässt sich also nur mit einer strukturellen Veränderung bei 600 K erklären, wo sich die Distanzen zwischen den Atomen ändern.

Es wurde in der Literatur bereits von einer solchen Veränderung von Phlogopit bei Temperaturen um 600 K berichtet. Jedoch ist das genaue Ausmaß der strukturellen Veränderung noch umstritten. Während Tutti und Lazor (2008)⁴ von einem Phasenübergang bei diesen Temperaturen ausgingen, konnten Zhang et al. (2016)¹¹ dies nicht bestätigen und bezeichneten das Phänomen als „lokale strukturelle Veränderungen“. Zurückzuführen soll das Phänomen auf eine „Deformation der Mg-Oktaeder“ und einer „Rotation der Tetraeder“ sein⁴. Zhang et al. (2016)¹¹ stellten ergänzend dazu eine Veränderung des Dipolmoments der OH-Gruppen fest. Über das Verhalten der Atome im Zusammenhang mit der Anomalie bei 600 K ist allerdings nicht viel bekannt.

Der niederenergetische Raman-Moden (Peak 1) wird mit den Zwischenschicht-Schwingungen assoziiert und äußert sich nach Mckeown et al (1999)³⁰ in Translationen der Oktaeder, der X-Stellen Anionen und der Tetraeder. Der Anstieg der relativen Wellenzahlen ab 600 K zeigt, dass eine strukturelle Instabilität vorliegt, die bis 1000 K anhält, wo sich die Werte stabilisieren. Da der Raman-Moden mit den Zwischenschicht-Schwingungen in Verbindung steht, resultiert die Instabilität möglicherweise aus einer Schwächung der dazugehörigen Bindungen. Einerseits ist die hohe Temperatur ein Faktor, da sie dazu führt, dass die Distanzen zwischen den Atomen größer werden. Andererseits könnte der berichtete Wechsel der Dipol-Orientierung der OH-Gruppen ebenfalls einen Einfluss haben.¹¹ Es ist bekannt, dass die Orientierung der OH-Gruppen sich auf die Stärke der Zwischenschicht-Bindungen auswirkt.³¹ Ob der Wechsel bei 600 K für eine Schwächung dieser Bindungen sorgt, bedarf weiterer Untersuchungen.

Von allen weiteren Peaks, die in dieser Studie untersucht wurden, zeigt der bei 739 cm^{-1} observierte Peak (6) als einziger ein vergleichbares Verhalten, wie der zuvor erwähnte Peak (1). Hier kann ebenfalls ein anomales Verhalten der Parameter beobachtet werden. Auf den ersten

Blick ist der Zusammenhang nicht sofort ersichtlich, da der Peak (6) mit den Ring-Schwingungen der Tetraeder assoziiert wird. Aufschlussreich ist die Studie von Aspiotis et al. (2022)¹², die gezeigt hat, dass die Menge an Kalium in der A-Stelle der Formeleinheit eng verknüpft mit der Position dieses Peaks ist. Eine höhere relative Wellenzahl würde demzufolge auf eine geringere Menge an Kalium hinweisen¹².

In dem untersuchten Phlogopit liegen wiederum hauptsächlich die ionischen Bindungen K-O in den Zwischenräumen vor. Diese sind schwächer als die kovalenten Bindungen innerhalb der Tetraeder und Oktaeder-Schichten, weshalb auch die Spaltbarkeit entlang der {001} Ebene perfekt ausgebildet ist.³² Darum liegt es nahe, dass die ionischen Bindungen bei der Erhitzung am ehesten reagieren. Die infrarotspektroskopische Studie von Zhang et al. (2016)¹¹ konnte für den Infrarot-Moden, der mit den K-O Schwingungen assoziiert wird, eine im Verhältnis starke Verschiebung der Schwingungsfrequenzen in Richtung niedriger Wellenzahlen feststellen. Dies unterstützt die Annahme einer Schwächung der Zwischenschicht-Bindungen.

Wie für den Peak (1) zeigt die relative Wellenzahl dieses Peaks ein Minimum bei etwa 600 K und steigt dann bis 1050 K an. Ein Anstieg der relativen Wellenzahl ab 600 K lässt darauf schließen, dass weniger Kalium in der Formeleinheit vorhanden ist und es sich aufgrund der geschwächten Bindungen gelöst hat. Dieser Prozess scheint bei 1050 K abgeschlossen zu sein, da die relative Wellenzahl abrupt abnimmt.

Die Ausbreitung der Kationen zwischen 600 und 1050 K ist also ein kontinuierlicher Prozess und kann als Auslöser der strukturellen Instabilität betrachtet werden. Diese Kationen-Bewegung erfolgt innerhalb der Kristallstruktur, wo es zu einer Delokalisierung der Kationen kommt. Erst bei 1050 K sollten die Kationen den Kristall endgültig verlassen haben, da sich dann die Struktur wieder stabilisiert. Es kommt außerdem durch den Verlust von Kalium zu einer Erhöhung der Anzahl der Leerstellen bei den A-Stellen zwischen den Schichten. Dadurch sind weniger Positionen des Kristallgitters besetzt und es liegen mehr Defekte in der Struktur vor. Auch die Tetraeder sind davon betroffen, da ihre Sauerstoff-Atome zum Teil Bindungen mit den Kationen eingehen. Deshalb liegen auch mehr Defekte in der Konnektivität der Tetraederschichten vor.

Ein weiterer Raman-Moden, der mit den Ring-Schwingungen der Tetraeder in Verbindung steht, ist der bei 684 cm^{-1} im Experiment observierte Peak (5). Dessen Schwingungsfrequenz verschiebt sich bei steigenden Temperaturen stetig zu niedrigeren Wellenzahlen, während der Wert von FWHM gleichzeitig zunimmt. Es liegt in diesem Fall ein Verhalten der Parameter vor, das mit der Theorie übereinstimmt. In der Studie von Aspiotis et al. (2022)¹² wird berichtet, dass die Schwingungsfrequenz dieses Peaks mit der Ti-Menge zusammenhängt. Die Menge an Ti kann mit der Formel $\omega = (684,7 \pm 0,4) - 43^{\text{M}}\text{Ti}$ berechnet werden.¹²

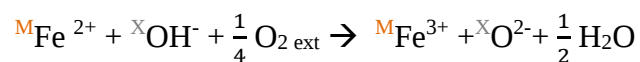
Im zweiten Durchgang wird beim Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur deutlich, dass sich die relative Wellenzahl irreversibel verringert hat. Nach der Formel müsste einer Verringerung der relativen Wellenzahlen ein Anstieg der Ti-Menge vorausgehen. Allerdings kann ein Anstieg der Ti-Menge ausgeschlossen werden, da beim Versuch keine weitere mögliche Quelle von Titan präsent war. Eine mögliche Erklärung wäre, dass es zur Substitution von Fe^{3+} für Ti^{4+} kommt. Es konnte die Oxidation von Eisen in diesem Experiment nachgewiesen werden. Aufgrund der geringeren Ladung kann Fe^{3+} leichter in die Tetraeder-Stelle eingebaut werden. Das

führt dazu, dass Ti^{4+} stattdessen in die Oktaeder-Stelle eingebaut wird. Der Austausch sollte einen starken Einfluss auf die Peak-Position haben.

Für die bei 195, 279 und 325 cm^{-1} observierten Peaks fand mit steigender Temperatur eine Abnahme der relativen Wellenzahlen und eine Zunahme von FWHM statt. Diese Peaks werden mit den MO_6 -Schwingungen innerhalb der Schichten assoziiert, weshalb das observierte Verhalten eine Schwächung der Bindungen der Oktaeder zeigt, die auch in der Theorie zu erwarten ist.

In den Abbildungen (12b, 13a, 14b) dieser Peaks kann eine Reaktion auf die strukturelle Veränderung um 600 K festgestellt werden. Die stellen sich dar als lokal auftretende Krümmungen. Das zeigt, dass auch die Schwingungen der Oktaeder eine Veränderung bei 600 K erfahren, was mit den Ergebnissen von Tutti und Lazor (2008)⁴ übereinstimmt. Möglicherweise liegt hierbei ein Zusammenhang mit der Modifikation der Hydroxylgruppen vor. Eine Veränderung des Dipolmoments der OH-Gruppen sollte sich auch auf die Oktaeder auswirken, da sie miteinander Bindungen eingehen.

Das Verhalten von ω ändert sich bei den Peaks (2,3 und 4) im Verlauf des Experimentes, was in den Abbildungen (12a, 13a, 14a) jeweils an einem Abknicken der Messpunkte bei 900 K festgestellt werden kann. Ab dieser Temperatur fallen die Werte weniger stark ein und weichen zunehmend von der modellierten linearen Funktion ab. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre eine Veränderung der Geometrie der Oktaeder, wenn es bei hohen Temperaturen zur Oxidation von Eisen kommt. Tutti et al. (2000)³³ und Tutti und Lazor (2008)⁴ berichteten bereits von der Oxidation von Eisen bei einem Fluor-Phlogopit für Temperaturen zwischen 773 und 873 K. Die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} soll mit einem Verlust von Wasserstoff und einer Anbindung von externem Sauerstoff einhergehen.³³ Für Biotit erfolgt die Reaktion nach der Gleichung aus Rancourt et al. (1993)³⁴:



Durch den Austausch von Fe^{2+} mit Fe^{3+} an den M-Stellen kommt es zu einer Anpassung der Geometrie der Oktaeder, da Fe^{3+} kleiner als Fe^{2+} ist. Dadurch wird die Größe der Oktaeder geringer und die Distanzen zwischen den Atomen kürzer. Stärkere Bindungen erhöhen die Kraft-Konstante K, was erklärt, warum die Schwingungsfrequenz nicht mehr so stark auf die steigende Temperatur reagiert. Da jedoch kein Anstieg der relativen Wellenzahlen vorliegt, ist nicht von einer umfassenden strukturellen Veränderung im Zusammenhang mit der Oxidation auszugehen. Eine solche könnte bei eisenreichen Schichtsilikaten auftreten. Anhand der Beobachtungen sollte die Oxidation von Eisen zwischen 850-900 K beginnen und bei 1300 K abgeschlossen sein.

Auch der bei 684 cm^{-1} observierte Peak (5) zeigt eine Reaktion auf die Oxidation, was in der Abbildung 15a an einer Abweichung der Werte ab 900 K zu sehen ist. Ursache sollte die veränderte Größe der Oktaeder sein, worauf die angrenzenden Tetraeder sich anpassen müssen.

Für alle untersuchten Peaks sind bei 1300 oder 1350 K abrupte Veränderungen bei den relativen Wellenzahlen zu beobachten. Auch das FWHM dieser Peaks zeigt ab 1300 K ein auffälliges Verhalten: bei den Peaks (2) und (5) nehmen die Werte beispielweise sprunghaft zu

(Abbildungen 12b, 15b), während bei anderen Peaks vor allem starke Schwankungen der Werte vorliegen (Abbildungen 13b, 14b). Ein Anstieg des FWHM weist auf eine Zunahme der thermischen Unordnung hin. Zu berücksichtigen sind allerdings die Fehler der Messwerte, welche bei diesen Temperaturen aufgrund der erhöhten Störsignale größer ausfallen. Das beobachtete Verhalten der Peaks sollte auf die thermische Zersetzung zurückzuführen sein, ab 1300 K beginnen die Peaks sich aufzulösen. Allerdings ist die genaue Temperatur, bei der die thermische Zersetzung beginnt, mit den erfassten Parametern nicht zu bestimmen. Möglicherweise beginnt der Vorgang bereits zwischen 1250-1300 K. Die Ergebnisse sind im Einklang mit der Studie von Sun et al. (2022)¹⁰, wo für einen fluorreichen Phlogopit von einem Eintreten der thermischen Zersetzung bei 1000°C (etwa 1273 K) berichtet wurde.

Die wichtigsten Vorgänge beim Erhitzen auf 1100 K waren:

- Die Schwächung der Zwischenschicht-Bindungen: führt zu einer Ausbreitung von Kalium von 600-1000 K, was der Auslöser einer strukturellen Instabilität ist. Eine irreversible Veränderung konnte beim Peak bei 739 cm⁻¹ (6) festgestellt werden.
- Die Oxidation von Fe²⁺ zu Fe³⁺ von 850-900 bis 1100 K. Diese soll mit einem Verlust von Wasserstoff und einer Anbindung von externem Sauerstoff einhergehen.³³ Erst bei 1300 K ist die Oxidation abgeschlossen.

Insgesamt betrachtet ist die Veränderung im ersten Durchgang reversibel, nur bei dem observierten Peak bei 739 cm⁻¹(6) fand eine irreversible Veränderung statt. Beim Abkühlen im ersten Durchgang sind die minimalen Veränderungen der Parameter der meisten Peaks darauf zurückzuführen, dass die Kristallstruktur sich verzögert von den hohen Temperaturen erholt.

Die Erhitzung auf 1450 K führte zu einer irreversiblen Veränderung, von der alle untersuchten Peaks mehr oder weniger betroffen waren. Daraus kann geschlossen werden, dass die wesentlichen irreversiblen Veränderungen zwischen 1100-1450 erfolgten.

Ein entscheidender Faktor bei der irreversiblen Veränderung der Peaks war der Beginn der thermischen Zersetzung bei 1300 K. Diese war allerdings nicht abgeschlossen, da die Peaks noch größtenteils intakt waren. Im zweiten Durchgang zeigten die Peaks (5) und erneut (6) die stärksten irreversiblen Veränderungen.

3.4 Temperatur-induzierte Veränderungen

3.4.1 Veränderung der Raman-Spektren

Um einen Überblick über alle temperatur-induzierten Veränderungen zu bekommen, wurden die Raman-Spektren am Anfang und am Ende der beiden Durchgänge jeweils miteinander verglichen.

Experimente im Temperaturbereich von 300 bis 1100 K (erster Durchgang)

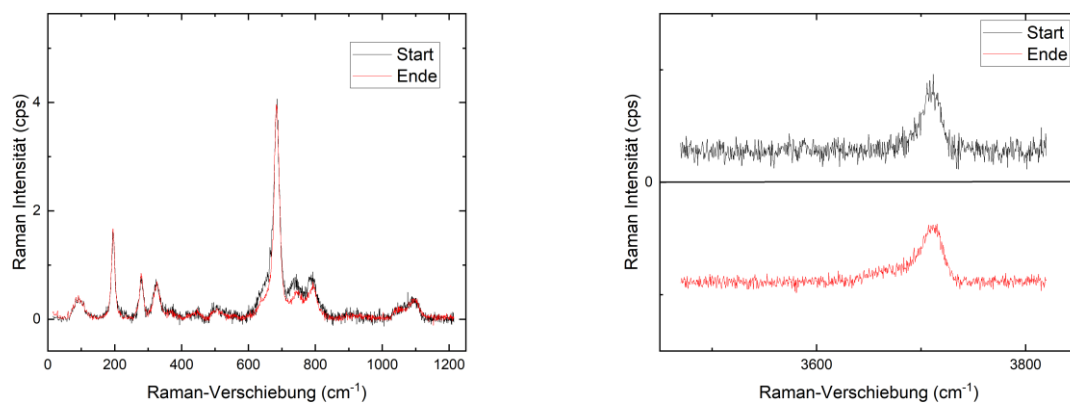


Abbildung 17: Raman-Spektren der Gerüst- und OH-Schwingungen bei Raumtemperatur vor (schwarz) und 15 Stunden nach der Erhitzung auf 1100 K (rot).

Experimente im Temperaturbereich von 300 bis 1450 K (zweiter Durchgang)

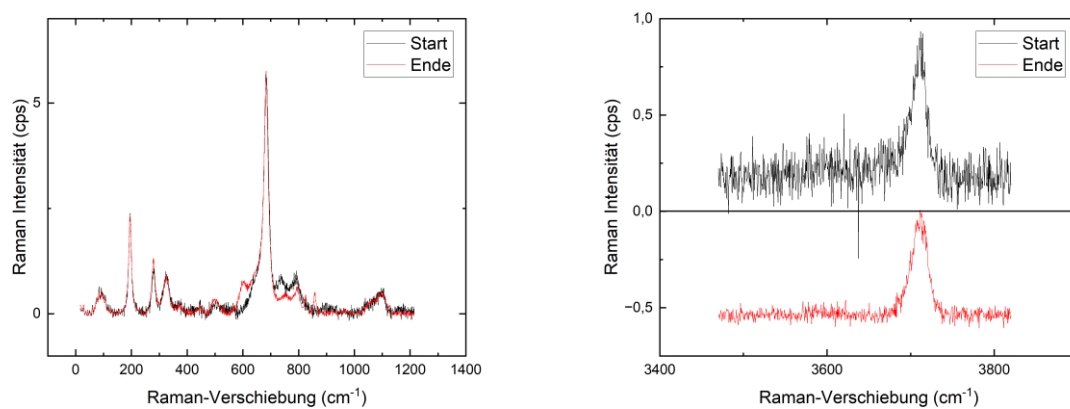


Abbildung 18: Raman-Spektren der Gerüst- und OH-Schwingungen bei Raumtemperatur vor (schwarz) und 15 Stunden nach der Erhitzung auf 1450 K (rot).

Die Raman-Spektren, die 15 Stunden im Anschluss an die Experimente gemessen wurden, beweisen, dass es sich bei den Proben immer noch um Biotit handelt, da die Haupt-Peaks in beiden Durchgängen noch erhalten sind. Anhand der Raman-Spektren der OH-Schwingungen kann nicht festgestellt werden, ob eine Dehydroxilierung stattgefunden hat. Diese sollte allerdings beim Erhitzen stattgefunden haben, da es bei der Oxidation von Eisen zu einem Verlust von Wasser kommt.

Im ersten Durchgang ist noch keine thermische Zersetzung eingetreten, weshalb keine neuen Peaks erscheinen. Dafür kann für die TO4-Ring Peaks zwischen $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ eine Veränderung beobachtet werden. Zusätzlich erscheint ein neuer Peak der OH-Schwingungen bei 3670 cm^{-1} . Die Beobachtungen suggerieren eine Veränderung der Zwischenschicht-Interaktionen und eine mögliche Umverteilung der OH-Gruppen nach der Delokalisation und der anschließenden Relokalisation von H^+ .

Im zweiten Durchgang fällt die Veränderung an den Peaks zwischen $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ noch deutlicher aus. Ein neuer Peak erscheint bei 600 cm^{-1} erstmals beim Erhitzen auf 1350 K . Dieser Peak konnte mit keinem Mineral assoziiert werden, da kein Mineral mit den Komponenten Mg, Si, Al, O, K gefunden wurde, das seinen stärksten Peak bei 600 cm^{-1} hat. Es ist deswegen davon auszugehen, dass der Peak das Resultat der defekten Atomstruktur ist, die im zweiten Durchgang verstärkt auftritt und besonders die Tetraeder-Ringe betrifft. Weitere neue Peaks erscheinen bei 824 und 857 cm^{-1} und wurden als Forsterit identifiziert.

Forsterit

Zur Veranschaulichung wurden die Spektren vereinheitlicht, sodass der observierte Peak bei 824 cm^{-1} mit dem stärksten Peak von Forsterit übereinstimmt.

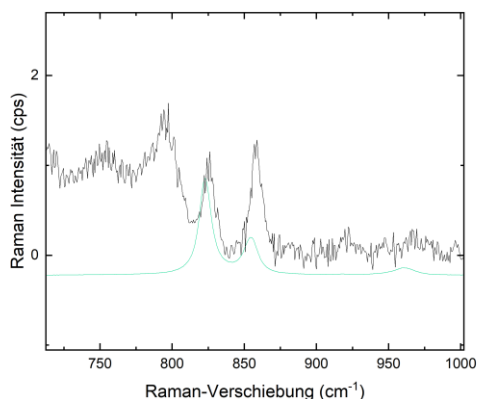


Abbildung 19: Ausschnitt des Raman-Spektrums der Gerüst-Schwingungen 15 Stunden nach der Erhitzung auf 1450 K (schwarz) im Vergleich mit dem stärksten Peak von Forsterit (grün).

Die Peaks von Forsterit erscheinen bei 824 und 857 cm^{-1} und konnten beim Abkühlen auf 1300 K zum ersten Mal beobachtet werden. Das Erscheinen der Peaks zeigt, dass die thermische Zersetzung eingetreten ist. Wahrscheinlich war es aufgrund der Störsignale im Hintergrund und

der geringen Menge an gebildetem Forsterit nicht möglich, die Peaks bereits früher zu identifizieren. Es konnte am Ende des Experimentes kein Forsterit unter dem optischen Mikroskop gesehen werden, weshalb es im Nanometerbereich vorkommen muss.

3.4.2 Veränderung der chemischen Komposition anhand der ESMA-Analyse

Es wurden insgesamt 2 Analysen derselben Probe vor und nach dem Experiment durchgeführt. Die Probe entspricht der im Temperaturbereich von 300-1450 K verwendeten Probe (zweiter Durchgang).

Tabelle 2: Atome pro Formeleinheit mit den Daten der ESMA-Analyse

Probe	A-Stelle (A_1)	M-Stelle (M_3)	T-Stelle (T_4)	X-Stelle (X_2)
(unerhitzt)	$K_{0.930}Na_{0.055}Ba_{0.004}$ ☐ 0.011	$Mg_{2.809}Fe^{2+}_{0.148}$ $Ti_{0.013}Mn_{0.006}$	$Si_{2.993}Al_{0.990}$ $Ti_{0.017}$	$F_{1.595}OH_{0.405}$
(erhitzt)	$K_{0.907}Na_{0.053}Ba_{0.005}$ ☐ 0.035	$Mg_{2.863}Fe^{3+}_{0.074}$ $Fe^{2+}_{0.044}Ti_{0.026}Mn_{0.007}$	$Si_{2.993}Al_{0.980}$ $Fe^{3+}_{0.027}$	$F_{1.042}OH_{0.842}O_{0.116}$

Die Erhitzung der Probe auf 1450 K hat sich signifikant auf die chemische Zusammensetzung ausgewirkt:

Es kam zu einem Verlust von Kalium von 0,023 Atomen pro Formeleinheit, der gleichzeitig einen Anstieg der Leerstellen in der A-Position zur Folge hatte. Diese Erkenntnis deckt sich mit der Theorie einer Verbreitung von Kalium aufgrund einer Schwächung der Zwischenschicht-Bindungen. Nach Aspiotis et al. (2022)¹² kann der Zusammenhang zwischen der Menge an Kalium und der Schwingungsfrequenz des Raman-Modens, der mit dem Peak (6) assoziiert wird, durch die Formel $\omega = (1529 \pm 37) - (918 \pm 45)^{A_K}$ berechnet werden.

Ein Anstieg der relativen Wellenzahl von 739 auf 758 cm^{-1} würde demnach einer Differenz in der Kaliummenge von $A_K = \frac{19}{(918 \pm 45)} = 0,021$ entsprechen. Der Wert ist fast identisch mit dem Ergebnis der ESMA-Analyse (0,023) und belegt, dass der Anstieg der relativen Wellenzahl des Peaks (6) wegen des Verlusts an Kalium in der A-Stelle erfolgt.

Die Oxidationsprozesse lassen sich gut nachvollziehen, da es beim Erhitzen zu einem Verlust von Fe^{2+} und einem Gewinn von Fe^{3+} kommt. Außerdem wurde Sauerstoff in die X-Stelle eingebunden.

Der Zuwachs an Hydroxylgruppen sollte nach dem Experiment durch externe Einflüsse erfolgt sein. Ein Anstieg der Menge ist während des Erhitzens nicht zu erwarten.

Die Werte von Ba, Mg und Mn sind Messfehler, die im Intervall möglicher Schwankungen, das von der Standardabweichung definiert wird, liegen (siehe Tabelle 3). Ein Anstieg der Menge ist für diese Elemente nicht zu erwarten.

Es kam zu einem Verlust von 0,553 Atomen Fluor pro Formeleinheit während des Experimentes. Die Studie von Sun et al. (2022)¹⁰ hat gezeigt, dass Fluor die thermale Stabilität von Phlogopit erhöht. Ein Verlust von Fluor verringert diese Stabilität und sollte mit dem Eintreten der thermischen Zersetzung bei 1300 K zusammenhängen.

Im Gegensatz zu der Studie von Sun et al. (2022)¹⁰, wo die thermische Zersetzung bei 1200°C (1473 K) für Phlogopit abgeschlossen war, konnte in dieser Studie eine vollständige thermische Zersetzung bei einer Temperatur von 1450 K nicht erreicht werden. Dies war auch bei den höheren Gewichtsanteilen an Fluor mit 7,13 % (siehe Tabelle 3), als in dem Phlogopit, der in der Studie von Sun et al. (2022)¹⁰ verwendet wurde, zu erwarten. Die vollständige Zersetzung sollte erst bei Temperaturen eintreten, die 1473 K überschreiten.

.

4 Fazit

In dieser Studie wurde das temperatur-induzierte Verhalten eines Fluor-Phlogopits zwischen 300 und 1450 K erforscht. Aus den Ergebnissen ging hervor, dass das Mineral bedeutende Veränderungen der Struktur und chemischen Zusammensetzung erfahren hat.

Zum einen konnte eine Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} anhand der MO_6 -Schwingungen festgestellt werden. Bei Temperaturen von 900-1300 K konnte in den Abbildungen der Schwingungsfrequenzen eine Veränderung des Einfallens beobachtet werden. Das Verhalten der Raman-Moden war darauf zurückzuführen, dass die Geometrie von Oktaedern sich ändert, wenn Eisen oxidiert. Dadurch kam es zu einer Stärkung der Bindungen innerhalb der Oktaeder.

Des Weiteren sollte ab 1300 K die thermische Zersetzung des Kristalls eintreten, was aufgrund abrupter Veränderungen der erfassten Parameter bei allen untersuchten Raman-Moden vermutet wurde. Die thermische Zersetzung war nicht abgeschlossen, da die Peaks überwiegend intakt blieben. Das Erscheinen der Peaks bei 824 und 857 cm^{-1} zeigte, dass sich Forsterit gebildet hatte.

Die Ergebnisse zeigten außerdem, dass sich bei 600 K eine strukturelle Veränderung ereignete, die zu einer Instabilität des Kristalls führte. Dies konnte durch das anormale Verhalten der Raman-Moden bei 93 und 739 cm^{-1} festgestellt werden. Die relative Wellenzahlen der Peaks verringerten sich mit steigender Temperatur bis zu einem Minimum bei etwa 600 K, weshalb eine strukturelle Veränderung vorliegen musste. Diese fand nicht lokal statt, sondern betraf den gesamten Kristall. Hierfür konnten Hinweise in den Parametern der Peaks, die mit den Zwischenschicht, den MO_6 und den TO_4 -Schwingungen assoziiert sind, gefunden werden.

Im Anschluss kam es bis 1000 K zu einem Anstieg der relativen Wellenzahlen. Der Anstieg ab 600 K zeigte, dass eine strukturelle Instabilität vorlag, die bis etwa 1000 K anhielt, wo sich die Werte stabilisierten. Das Verhalten des Raman-Modens bei 93 cm^{-1} wies auf eine Schwächung der Zwischenschicht-Bindungen hin. Eine Folge der Schwächung war die Ausbreitung von Kalium, die anhand des Verhaltens des Raman-Modens bei 739 cm^{-1} festgestellt werden konnte. Die Ausbreitung der Kationen zwischen 600 und 1050 K wird als Auslöser der strukturellen Instabilität betrachtet. Bei 1050 K sollten die Kationen den Kristall endgültig verlassen haben, wodurch sich die Struktur wieder stabilisierte.

Um die strukturelle Veränderung bei 600 K und die daraus resultierende strukturelle Instabilität besser zu verstehen, bedarf es weiterer Studien, die sich mit dem Verhalten der Zwischenschicht-Bindungen auseinandersetzen. Es bleibt unklar, ob eine Schwächung der Bindungen mit einem Wechsel des Dipolmoments der OH-Gruppen zusammenhängt.

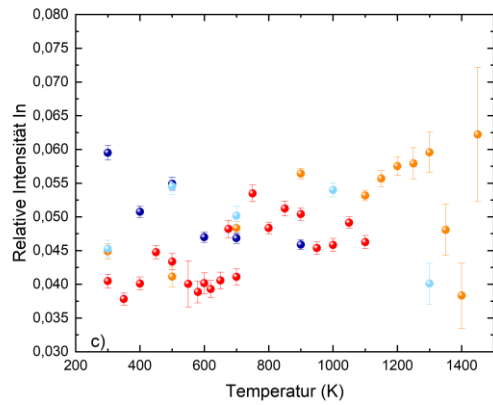
Literatur

- ¹ Deer et al., An Introduction to the Rock-Forming Minerals, P.189-194, The Mineralogical Society London (1962).
- ² Mottana et al., Micas Crystal Chemistry & Metamorphic Petrology, Chapter 12: Micas: Historical perspective, De Gruyter (2002)
- ³ Mamarasulovich, Aluminosilicates, Western European Journal of Modern Experiments and Scientific Methods. (2024)
- ⁴ Tutti und Lazor., Temperature-induced phase transition in phlogopite revealed by Raman spectroscopy, Journal of Physics and Chemistry of Solids 69 (2008).
- ⁵ Fedorova, The Feasibility of Using Small-Sized Mica, Earth Environ. Sci. (2021).
- ⁶ Ciullo, Industrials Minerals and their uses A Handbook & Formulary, Noyes Publications (1996).
- ⁷ Steenstra et al., Thermal Stability of F-Rich Phlogopite and K-Richterite During Partial Melting of Metasomatized Mantle Peridotite With Implications for Deep Earth Volatile Cycles, Journal of Geophysical Research: Solid Earth (2024).
- ⁸ Condamine und Médard, Experimental melting of phlogopite-bearing mantle at 1 GPa: Implications for potassic magmatism, Earth and Planetary Science Letters 397 (2014).
- ⁹ Williams et al., The high-pressure behavior of micas: Vibrational spectra of muscovite, biotite, and phlogopite to 30 GPa, American Mineralogist, Volume 97, P. 241–252 (2012).
- ¹⁰ Sun et al., Impact of fluorine on the thermal stability of phlogopite. The American Mineralogist (2022).
- ¹¹ Zhang et al., Optical phonons, OH vibrations, and structural modifications of phlogopite at high temperatures: An in-situ infrared spectroscopic study, American Mineralogist, Volume 101, P.1873–1883, (2016).
- ¹² Aspiotis et al., Non-destructive determination of the biotite crystal chemistry using Raman spectroscopy: how far we can go?, European Journal of Mineralogy. (2022)
- ¹³ Rieder et al., Nomenclature of Micas, Clays and Clay Minerals, Vol. 46, No. 5, P.586-595 (1998).
- ¹⁴ <https://www.mindat.org/strunz.php>, Stand (25/10/24)
- ¹⁵ Durovic, Classification of Phyllosilicates according to the symmetry of their octahedral sheets, Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences (1994).
- ¹⁶ Yoder und Eugster, Phlogopite synthesis and stability range, Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington (1954).
- ¹⁷ Li et al., Unusually high electrical conductivity of phlogopite: the possible role of fluorine and geophysical implications, Springer Verlag (2016).
- ¹⁸ Safonov et al., Phlogopite-Forming Reactions as Indicators of Metasomatism in the Lithospheric Mantle, MDPI Journal, (2019).
- ¹⁹ Li et al., Calculating biotite formula from electron microprobe analysis data using a machine learning method based on principal components regression, Elsevier B.V (2020).

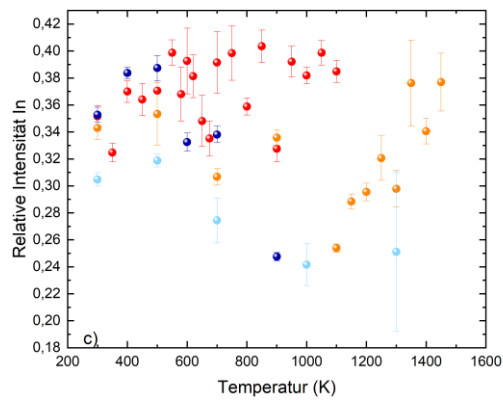
- ²⁰ White, Geochemistry, P.485-487, Wiley-Blackwell (2013).
- ²¹ Rostron et al., Raman Spectroscopy, Review, International Journal of Engineering and Technical Research, Volume-6. (2016)
- ²² Beran und Libowitzky, Spectroscopic methods in mineralogy, P.281-291, Eötvös University Press Budapest (2004).
- ²³ Gardiner und Graves Practical Raman Spectroscopy, P.4, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1989).
- ²⁴ McCreery, Photometric Standards for Raman Spectroscopy, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (2002).
- ²⁵ Do Nascimento, Raman-Spectroscopy, Chapter 1, P.4, IntechOpen (2018)
- ²⁶ Hutchinson et al., Raman spectroscopy on Mars: identification of geological and bio-geological signatures in Martian analogues using miniaturized Raman spectrometers, Philosophical transactions of the royal society A (2014).
- ²⁷ Wachs und Bañares, Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization 2. Chapter Raman Spectroscopy, P. 77 (2023).
- ²⁸ Harten, Physik: Eine Einführung für Ingenieure und Naturwissenschaftler, 9. Auflage, P. 146, Springer Vieweg (2024)
- ²⁹ Keresztury et al., Raman Spectroscopy: Theory, Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary Handbook of Vibrational Spectroscopy, John Wiley & Sons, Ltd (2006)
- ³⁰ Mckeown et al., Raman spectra and vibrational analysis of the trioctahedral mica phlogopite, American Mineralogist (1999).
- ³¹ Giese Jr., The influence of hydroxyl orientation, stacking sequence and ionic substitutions on the interlayer bonding of Micas, Clays and Clay Minerals, Vol. 25, P. 102-104. Pergamon Press (1977).
- ³² Parker et al., Plasma Modification of Mica: Forces between Fluorocarbon Surfaces in Water and a Nonpolar Liquid, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 93 (1989).
- ³³ Tutti et al., High-temperature study and thermal expansion of phlogopite, Phys Chem Minerals (2000).
- ³⁴ Rancourt et al., Kinetics of the $(\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^-)_{\text{mica}} \rightarrow (\text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-})_{\text{mica}} + \text{H}$ Oxidation Reaction in Bulk Single-Crystal Biotite Studied by Mössbauer Spectroscopy, Phys Chem Minerals (1993).

Anhang

Ramanstreuung bei 279 cm^{-1} (Peak 3)



Ramanstreuung bei 684 cm^{-1} (Peak 5)



Ramanstreuung bei 739 cm^{-1} (Peak 6)

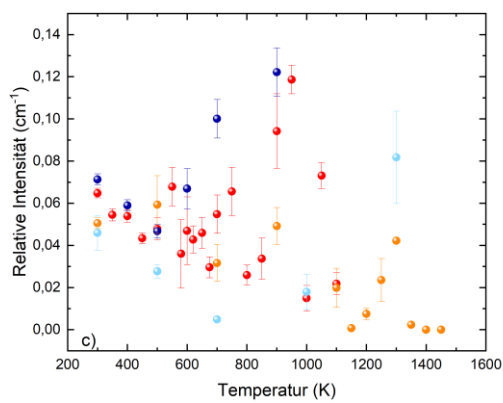


Tabelle 3: Daten der ESMA-Analyse: Komposition der Oxide in 3 Messungen

Die Tabelle zeigt die Mittelwerte und Standardabweichungen der Komposition der Oxide an jeweils 20 unterschiedlichen Messstellen, bereinigt von Ausreißern. Zudem zeigt sie die berechneten Anteile an Fe_2O_3 , FeO und H_2O . Die Probe B27 (unheated) und B27 (heated) entspricht der im Temperaturbereich von 300-1450 K verwendeten Probe (zweiter Durchgang).

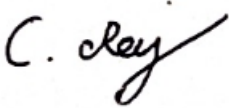
	B27		B27 (unheated)		B27 (heated)	
C (Ox.%)	Average	σ	Average	σ	Average	σ
SiO_2	43,0554	0,3713	40,3359	0,4032	41,1869	0,9179
TiO_2	0,3075	0,0238	0,5392	0,0312	0,4745	0,0303
Al_2O_3	11,4848	0,1637	11,3178	0,3267	11,4467	0,1365
FeO_T	2,1398	0,0743	2,3807	0,0743	2,3875	0,0889
MnO	0,0981	0,0151	0,0927	0,0438	0,1095	0,0206
MgO	26,4934	0,3090	25,3956	0,3673	26,4242	0,7870
CaO	0,0006	0,0037	0,0334	0,0628	0,0261	0,0372
Na_2O	0,3762	0,0128	0,3819	0,0164	0,3765	0,0812
K_2O	10,2189	0,1147	9,8259	0,1078	9,7841	0,1645
Cl	0,0040	0,0095	0,0028	0,0085	0,0000	0,0000
F	4,5070	0,6411	6,7996	0,7861	4,5345	3,8213
Cr_2O_3	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NiO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CuO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0038	0,0162
ZnO	0,0139	0,0279	0,0191	0,0341	0,0304	0,0353
SrO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
BaO	0,1602	0,0223	0,1497	0,0242	0,1872	0,0286
$-\text{O}=\text{F}+\text{Cl}$	1,8988	0,2700	2,8639	0,3311	1,9094	1,6091
Sum _{init.}	96,9608	1,0513	94,4107	0,8427	95,0625	2,0419
Fe_2O_3	2,3780	0,0826	2,6458	0,0826	2,6533	0,0988
Fe_2O_3 calc.	1,8859		0,0000		1,8413	
FeO calc.	0,4430		2,3807		0,7307	
H_2O calc.	1,7737		0,8556		1,7374	
Sum _{calc.}	98,9236		95,2663		96,9843	

Versicherung an Eides statt

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit im Studiengang Bachelor of Science Geowissenschaften selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel – insbesondere keine im Quellenverzeichnis nicht benannten Internet-Quellen – benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Ich versichere weiterhin, dass ich die Arbeit vorher nicht in einem anderen Prüfungsverfahren eingereicht habe.

Sofern im Zuge der Erstellung der vorliegenden Abschlussarbeit auf generativer künstlicher Intelligenz (gKI) basierte elektronische Hilfsmittel verwendet wurden, versichere ich, dass meine eigene Leistung im Vordergrund stand und dass eine vollständige Dokumentation aller verwendeten Hilfsmittel gemäß der Guten Wissenschaftlichen Praxis vorliegt. Ich trage die Verantwortung für eventuell durch die gKI generierte fehlerhafte oder verzerrte Inhalte, fehlerhafte Referenzen, Verstöße gegen das Datenschutz- und Urheberrecht oder Plagiate.

Hamburg, den 10.12.2024



C. Leij