

**STRUKTURELLE UND MÖSSBAUERSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN
SYNTHETISCHEN TRIOKTAEDRISCHEN GLIMMERN $\{K\}[ME_3] < T_4 > O_{10}(OH)_2$:
EINE ZUSAMMENFASSUNG**

von

G. J. Redhammer^{1,2}, G. Amthauer², W. Lottermoser² & G. Roth¹

¹Institut für Kristallographie, LFG Angewandte Kristallographie und Mineralogie
RWTH Aachen, Jägerstrasse 17/19, D-52056 Aachen

²Institut für Mineralogie
Universität Salzburg, Hellbrunnerstrasse 34, A-5020 Salzburg

Die Mineralgruppe der Glimmer ist bekannt für ihre Eigenschaft, eine Vielzahl von Kationen und Anionen in ihre Kristallstruktur einbauen zu können. Dies gilt sowohl für die Zwischenschicht {K, Na, Ca}, die Oktaeder- [Mg, Zn, Fe, Mn, Al, Ti] und die Tetraederplätze < Al, Si, Fe >, als auch für den Hydroxylplatz (OH-, F-, Cl-). Dementsprechend schwierig ist eine kristalchemische Charakterisierung dieser relevanten Mineralgruppe, vor allem dann, wenn man auf natürliche Glimmer zurückgreift. So sind bislang mehr als 100 Einkristall – Strukturanalysen von natürlichen "echten" Glimmern bekannt [1 und Zitate darin]. Diese wurden im Rahmen dieser vorliegenden Untersuchung im Hinblick auf systematische Änderungen struktureller Parameter (Bindungslängen, Verzerrungsparameter) mit der chemischen Zusammensetzung untersucht. Es zeigten sich allerdings nur diffuse Trends. Deshalb sollte man – will man systematische kristalchemische Untersuchungen an den Glimmern durchführen – auf synthetisches Probenmaterial zurückgreifen [cf. 2 – 6].

Für eine systematische strukturelle und mößbauerspektroskopische Untersuchung wurde deshalb – ausgehend vom Mineral Annit $\{K\}[Fe_3] < AlSi_3 > O_{10}(OH)_2$ – oktaedrisch koordiniertes Fe systematisch und kontinuierlich durch Ni^{2+} , Mg^{2+} und Co^{2+} substituiert, sowie nach einer Tschermak's Substitution teilweise durch Al^{3+} ersetzt [cf. 2], auch Mischkristalle zwischen dem Ni^{2+} und dem Co^{2+} Endglied wurden hergestellt. Tetraedrisch koordiniertes Al^{3+} im Annit wurde kontinuierlich durch Fe^{3+} ersetzt und in diesem sogenannten Tetraferriannit $\{K\}[Fe_3] < Fe^{3+}Si_3 > O_{10}(OH)_2$ wurde wiederum [Fe] durch Mg^{2+} und Ni^{2+} substituiert. Alle diese Proben wurden auf hydrothermale Wege zwischen 600°C und 700°C, 0.2 - 0.4 GPa Druck und kontrollierten Sauerstoff – Fugazitäten hergestellt. Die Synthesen lieferten fast immer einphasige Glimmer Mischkristalle, die Korngrößen lagen bei maximal 5 mm. Eine nähere Charakterisierung dieser Proben erfolgte mittels Mößbauerspektroskopie und Röntgenbeugung am Pulver (Rietveld – Verfeinerung). Da die Aussagekraft der strukturellen Untersuchungen an den pulverförmigen synthetischen Glimmer gering ist, wurde in weiterer Folge versucht, bei Temperaturen zwischen 1300°C und 1350°C und Drucken von 3 GPa Einkristalle herzustellen.

Nach über einem Jahr Arbeit liegen bislang 14 qualitativ hochwertige Proben unterschiedlicher Zusammensetzung $\{K\}[Me^{2+}]AlSi_3O_{10}(OH)_2$ mit $Me = Ni, Mg, Co$ und Fe vor. Zusätzlich zu diesen synthetischen Proben wurden auch noch ein natürlicher Annit und ein natürlicher Siderophyllit, beide nahe der idealen Zusammensetzung, mit Einkristall – Röntgenbeugung untersucht.

Annit zeigt von den 16 unterschiedlichen Glimmern, die bisher mit Röntgenbeugung am Einkristall untersucht wurden, die am wenigsten verzerrte mittlere Kristallstruktur. Wird Fe^{2+} durch kleinere zweiwertige Kationen ersetzt, so nimmt die Verzerrung der mittleren Struktur, vor allem die der Oktaederschicht, deutlich zu. Im synthetischen Nickelannit $\{K\}[Ni_3]AlSi_3O_{10}(OH)_2$ zeigen die Oktaeder die größte Verzerrung (Abweichung von der idealen Geometrie eines Oktaeders). In allen untersuchten Glimmern mit Ausnahme des natürlichen Siderophyllits, idealerweise $\{K\}[Fe_2Al]Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$ - sind sich der M1- und der M2-Oktaeder in ihrer Größe und Verzerrung sehr ähnlich und unterscheiden sich nur in der Anordnung der (OH) Gruppen. Dies ist für die Mößbauerspektroskopie besonders wichtig. Annit weist von allen untersuchten Glimmern die geringste Abflachung j der Oktaederschicht auf, Nickelannit die größte. Auch die ditrigonale Verzerrung der Tetraederschicht a ist im Annit wesentlich geringer als im Nickelannit. In Siderophyllit ist der M1-Platz deutlich kleiner als der M2-Platz. Die Ursache dafür liegt im bevorzugten Einbau des kleinen Al^{3+} auf der M2- Position. Die teilweise deutlichen Größenunterschiede der M1- und M2-Oktaeder, die für natürliche Glimmer in der Literatur gefunden wurden, haben ihre Ursache in dieser Platzbevorzugung von oktaedrisch koordiniertem Al^{3+} . Für die Mischkristalle der Reihen $[Ni-Co]$ und $[Mg-Fe]$ zeigten sich keinerlei Anzeichen für Platzbevorzugungen.

Die mößbauerspektroskopischen Untersuchungen an den Glimmern ergaben drei wichtige Ergebnisse. (i) Synthetischer Annit zeigt, selbst wenn er bei sehr reduzierenden Bedingungen hergestellt wird, immer einen geringen Gehalt an oktaedrisch koordiniertem Fe^{3+} . Dieser ist notwendig, um einen lateralen Größenunterschied der Oktaeder- und der Tetraederschicht in der a - b Ebene auszugleichen. (ii) In den Mößbauerspektren von Annit kann zwischen Fe^{2+} auf den beiden M-Plätzen (M1 und M2) nicht unterschieden werden, deshalb ist es nicht möglich, M2/M1-Verhältnisse zu bestimmen, wie sie in der Literatur häufig angegeben wurden/werden. Zwar kann die Resonanzabsorption, die von oktaedrisch koordiniertem Fe^{2+} herrührt, nur zufriedenstellend ausgewertet werden, wenn zumindest zwei Fe^{2+} Komponenten verwendet werden, diese beiden Komponenten korrelieren allerdings nicht unmittelbar mit den beiden kristallographischen M-Plätzen sondern vielmehr mit lokalen geometrischen und/oder elektronischen Verzerrungszuständen. Dies gilt auch für alle weiteren mößbauerspektroskopisch untersuchten Glimmer. Die Auswertung der Mößbauerspektren der Glimmer erfolgt am besten mit einem Ansatz, bei dem die Verteilung der Quadrupolaufspaltung von Fe^{2+} auf den beiden M Plätzen bestimmt wird (QSD-Kurve). (iii) Die Fe^{2+} Quadrupolaufspaltungen der einzelnen Komponenten einer QSD-Kurve nehmen mit steigendem Ersatz von Fe^{2+} durch kleinere zweiwertige Kationen sukzessive zu. Dieses Verhalten zeigt, daß – lokal gesehen – die Verzerrung der (verbleibenden) Fe^{2+} -Oktaeder mit zunehmendem Gehalt an kleineren zweiwertigen Kationen in der Oktaederschicht abnimmt. Die lokale Baueinheit der Fe^{2+} -Oktaeder spiegelt also ein anderes Verhalten wider als die gemittelte Struktur, die aus Einkristall-Röntgenbeugungsdaten bestimmt wurde. Eine ausführliche Darstellung der Kristallchemie der Glimmer findet sich in [6].

References

- [1] BRIGATTI, M. F. et al. (2000): Crystal chemistry of Al-rich biotites coexisting with muscovite in peraluminous granites. - *American Mineralogist*, 85, 436-448.
- [2] REDHAMMER, G. J. et al. (2000): Spectroscopic and structural properties of synthetic micas on the annite - siderophyllite binary $\{K\}[Fe^{2+}_3] < AlSi_3 > O_{10}(OH)_2$ - $\{K\}[Fe^{2+}_2Al] < Al_2Si_2 > O_{10}(OH)_2$. - *American Mineralogist*, 85(3-4), 449-465.
- [3] REDHAMMER, G. J. (1998): Characterization of synthetic trioctahedral micas by Mössbauer spectroscopy. - *Hyperfine Interactions*, 117: 85-115.
- [4] REDHAMMER, G. J. et al. (1995): Mössbauer spectroscopic and X-ray powder diffraction studies of synthetic micas on the join annite $KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ - phlogopite $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$. - *Physics and Chemistry of Minerals*, 22, 282-294.
- [5] REDHAMMER, G. J. et al. (1993): A Mössbauer and X-ray diffraction study of annites synthesized at different oxygen fugacities and crystal chemical implications. - *Physics and Chemistry of Minerals*, 20, 382-394.
- [6] REDHAMMER, G. J. (2001): Kontrollierte chemische Substitutionen in ausgewählten Ketten und Schichtsilikaten: Beiträge von Mößbauerspektroskopie, und Einkristall – Röntgenbeugung zur Kristallstruktur, Kristallchemie und Magnetismus von Glimmern und Klinopyroxenen. - *Habilitationsschrift, RWTH – Aachen*, 333 Seiten.