

Beiträge zur Kristallchemie der Zementklinker-Phase C4AF ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$, Brownmillerit) und der $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ Mischreihe

G.J. Redhammer¹, G.Roth¹, G.Tippelt², G. Amthauer², W. Lottermoser²

¹ Institut für Kristallographie, RWTH Aachen, Jägerstr. 17/19, D-52056 Aachen

² Institut für Mineralogie, Universität Salzburg, Hellbrunnerstr. 34, A-5020 Salzburg

Brownmillerit $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, in der Zementnomenklatur auch als C4AF bezeichnet, ist eine der vier Hauptkomponenten des Portland-Zementklinkers. Bei Normaldruck existiert im ternären System $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ für die Ferrite der Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ eine lückenlose Mischbarkeit bis zu $x \approx 1.4$. Ziel unserer vorliegenden Untersuchungen ist es, zum einen das Ausmaß der möglichen Substitution von Fe^{3+} durch Al^{3+} , die dabei einhergehende Änderung der Raumgruppe und strukturelle Änderungen (Bindungslängen, -winkel) bei 25°C und die Verteilung von Fe^{3+} über die Oktaeder- und Tetraederposition der Struktur genau zu bestimmen, zum anderen auch das Hochtemperaturverhalten der einzelnen Mischkristalle (thermische Ausdehnung, Auftreten eines $Pnma \rightarrow Ibm2$ Phasenübergangs, Néel-Temperatur) eingehend zu untersuchen.

Insgesamt wurden 20 pulverförmige Proben mit $0 \leq x \leq 1.4$ bei 1200°C, sowie zu Vergleichszwecken drei Proben bei 1300°C durch keramische Sinterung hergestellt (Versuchsdauer = 3 Wochen), Einkristalle bis zu 1 mm Größe konnten durch langsames Abkühlen (0.5 °C pro Stunde) von 1500°C auf 1350°C gezüchtet werden.

Reines $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ kristallisiert bei 25°C in der Raumgruppe $Pnma$, $a=5.4259(1)$ Å, $b=14.7632(2)$ Å, $c=5.5969(1)$ Å, $V=448.34(1)$ Å³. Der Phasenübergang von $Pnma$ nach $Ibm2$ zeigt sich in unseren Messungen für $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ bei 735°C. Zunehmender Al^{3+} -Gehalt bewirkt ein Absinken der Temperatur des $Pnma \rightarrow Ibm2$ Phasenüberganges. Für Zusammensetzungen mit $x = 0.40$ liegt dieser bei 630°C, für $x = 0.55$ bei 450°C. Ein genaues T - x Phasendiagramm für diese Änderung der Raumgruppe als Funktion von Temperatur und

Zusammensetzung wird vorgestellt. Die Änderung der Raumgruppe vom $Pnma$ nach $Ibm2$ erfolgt bei 25°C bei Al^{3+} Gehalten zwischen $x = 0.55$ und $x = 0.60$. Eine detaillierte Diskussion der Änderungen von strukturellen Parametern (Gittermetrik, Bindungslängen und -winkel, Polyederverzerrungen) als Funktion des Al^{3+} Gehaltes wird vorgestellt.

Das Mößbauerspektrum von $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ besteht aus zwei magnetisch aufgespaltenen Unterspektren, die auf Grund der ⁵⁷Fe Mößbauerparameter eindeutig dem Fe^{3+} auf der Oktaeder- (O) und auf der Tetraederposition (T) zugeordnet werden können. Mit zunehmendem Einbau von Al^{3+} werden die Spektren komplexer. Neben einem Unterspektrum für Fe^{3+} (O) können zwei Unterspektren für Fe^{3+} (T) beobachtet werden, die sich allerdings nur in der Größe des internen magnetischen Feldes H am Kernort unterscheiden. Bis zu einem Al^{3+} Gehalt von $x = 1.1$ zeigen die Mößbauerspektren magnetisch aufgespaltene Unterspektren. Erst für Zusammensetzungen $x \geq 1.2$ liegt die Néel-Temperatur unterhalb von Raumtemperatur. Der Einbau von Al^{3+} erfolgt bei kleinen x vornehmlich auf der Tetraederposition. Auch bei Al^{3+} Gehalten über $x = 1$ sind beide kristallographischen Plätze mit Fe^{3+} und Al^{3+} besetzt, wobei Al^{3+} den Tetraeder bevorzugt. Innerhalb der Mischkristallreihe zeigen sich keine Änderungen in der Größe der Quadrupolaufspaltung. Dies kann als ein Indiz für ein annäherndes Gleichbleiben der lokalen geometrischen/elektronischen Verzerrungszustände um die Eisenkerne gesehen werden.

Thermisches Verhalten von reinem und Ga^{3+} substituiertem Yttrium-Eisen-Granat: Röntgenbeugung und ⁵⁷Fe Mössbauer Spektroskopie

G.J. Redhammer¹, G. Tippelt², G. Amthauer², W. Lottermoser², G. Roth¹

¹ Institut für Kristallographie, RWTH Aachen, Jägerstr. 17/19, D-52056 Aachen

² Institut für Mineralogie, Universität Salzburg, Hellbrunnerstr. 34, A-5020 Salzburg

Yttrium-Eisen-Granat $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ist einer der prominenten Vertreter der Selten-Erd-Element Granate, die eine breite Palette von technischen Anwendungsmöglichkeiten besitzen (z.B. in der Mikrowellentechnik, in der Magneto-Optik oder als Laser-Kristalle). Obwohl $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ in den späten sechziger Jahren oft untersucht

wurde, existieren keine genauen Untersuchungen zum Hochtemperatur-Verhalten von $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ und Ga^{3+} substituierten Mischkristallen. Die strukturellen Eigenschaften dieser Mischreihe wurden von [1] bei 25 °C genauer untersucht, eine neue Untersuchung von [2]

beschäftigt sich mit der Temperaturabhängigkeit der ^{57}Fe Mößbauerspektren von $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Polykristalline Pulverproben von $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ und Ga^{3+} substituierten Mischkristallen $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ wurden bei Temperaturen von 1300 °C aus stöchiometrischen Mischungen der Oxide Fe_2O_3 , Y_2O_3 und Ga_2O_3 hergestellt. Insgesamt wurden auf diesem Wege 25 Proben mit verschiedenen Ga^{3+} -Gehalten synthetisiert.

Neben der Bestimmung der Veränderungen der Gittermetrik als Funktion des Ga^{3+} -Gehaltes bei 25°C wurden für die Zusammensetzungen mit $x = 0, 1, 2, 3, 4$ und 5 die Gitterparameter auch als Funktion der Temperatur zwischen 25 - 600 °C bestimmt. $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ zeigt zwischen 250 °C und 300 °C eine deutliche Diskontinuität in der thermischen Expansion, die mit dem magnetischen Phasenübergang korreliert. Der thermische Expansionskoeffizient α beträgt in $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ in der ferrimagnetischen Phase $9.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, in der paramagnetischen Phase $9.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Mit steigendem Ga^{3+} sinkt α und beträgt $8.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

Reines $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ist bei Raumtemperatur (298 K) ferrimagnetisch und zeigt drei magnetisch aufgespaltene ^{57}Fe -Hyperfeinsextetten im Mößbauerspektrum. Zwei dieser Sextetten werden dem Oktaederplatz zugeordnet. Sie unterscheiden sich nur im Winkel θ , der die Orientierung des internen Magnetfelds am Kernort relativ zur Hauptachse des elektrischen Feldgradienten V_{zz} angibt.

Bei tiefen Temperaturen ($T < -200 \text{ °C}$) ist das interne Magnetfeld am Kernort in Richtung der Raumdiagonalen [111] orientiert, mit steigender Temperatur zeigen sich für Fe^{3+} am Oktaederplatz Abweichungen von dieser "leichten" Richtung der Magnetisierung. Bei $T_C=277 \text{ °C}$ geht $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ in den paramagnetischen Zustand über. Auch die Verbindung $\text{Y}_3\text{GaFe}_4\text{O}_{12}$ ist bei Raumtemperatur noch ferrimagnetisch geordnet, geht aber bereits bei $T_C=162 \text{ °C}$ in die paramagnetische Phase über. Für die Verbindung $\text{Y}_3\text{GaFe}_4\text{O}_{12}$ finden sich deutliche Hinweise dafür, dass als Funktion der Temperatur kurz vor dem magnetischen Phasenübergang eine Umorientierung der Spinrichtung von [111] nach [100] stattfindet. Messungen bei tiefen Temperaturen (-267 °C) und oberhalb der Curietemperatur zeigen eine Bevorzugung des Ga^{3+} für die Tetraederposition.

Nakatsuka, A., Yoshiasa, A., Takeno, S., 1995: Site Preference of Cations and structural variation in $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ solid solution with garnet structure. Acta Cryst. B51, 737–745.

Pollmann, H., Rüttler, H.D., Gerdau, E., 1999: The temperature dependence of the hyperfine parameters of YIG below the Curie point. Hyperfine Interactions 122, 353–364.

Das Miozän des Aflenz Beckens

D. Reischenbacher, R.F. Sachsenhofer

Institut für Geowissenschaften, Montanuniversität Leoben, Österreich

Das Aflenz Becken am Fuße des Hochschwabs gelegen, gehört zu den Sedimentbecken, die im Miozän entlang des sinistralen Mur-Mürz-Störungssystems entstanden sind. Den Beckenuntergrund bilden Mittelostalpin, die Grauwackenzone und die Basis der Nördlichen Kalkalpen. Um die Entstehung des Beckens besser zu verstehen, wurde das Becken kartiert, seismische Linien neu interpretiert und strukturgeologische Aufnahmen durchgeführt. Cuttings der Bohrung Aflenz Thermal II wurden sedimentpetrographisch untersucht.

Aufgrund der Kartierung wurden neue Formationsnamen eingeführt. Die Beckenfüllung kann vom Liegenden ins Hangende folgendermaßen gegliedert werden (Abb. 1): Feistring Formation: *Brekzien und Konglomerate als Basisbildungen*,

Göriach Formation:

Groisenbach Subformation: Tone und Mergel mit Braunkohlen, Diatomitlagen.

Sulzgraben Subformation: Sande und Konglomerate.

In den seismischen Profilen lassen sich die ca. 300 m mächtige Feistring Fm. und die bis 200 m mächtige

Groisenbach SbFm. anhand der Reflexionscharakteristik klar voneinander trennen. Die Feistring Fm. besteht aus zwei Schüttungskörpern, die südlich der Bohrung Aflenz Thermal II verzahnen. Die Groisenbach SbFm. wird durch parallele, kontinuierliche Reflektoren hoher Amplitude gekennzeichnet.

Am Beckennordrand dominieren mehrere kleinere Abschiebungen. Die miozänen Sedimente südlich der Bohrung Groisenbach I wurden entlang kom(trans)-pressiver Störungen hochgehoben. Das Beckenzentrum ist dagegen frei von Störungen. Der Beckensüdrand wird von sinistralen Seitenverschiebungen gebildet (Abb. 1).

Gesamtgesteinsanalysen mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie sollen Aufschlüsse über die Zusammensetzung und das Ablagerungsmilieu des feinklastischen Bereiches geben. In allen Proben konnten quellfähige Tonminerale festgestellt werden. Das Vorhandensein von Opal lässt auf Diatomeen-führende Lagen schließen. Pyrit in tieferen Lagen und Siderit in höheren Lagen sind ein Hinweis auf Milieuänderungen während der Ablagerung der Groisenbach Sbfm.