

G. Amthauer (Inst. Min. der Philipps-Universität, Marburg), G. R. Rossman (California Institute of Technology, Pasadena). **Mössbauer- und Ligandenfeldspektroskopie von Eisen in Klinopyroxenen.**

Eisen ist in vielen natürlichen Klinopyroxenen das wichtigste Übergangselement. Die Mössbauerspektroskopie ist eine geeignete zur Untersuchung der Gitterposition, des Oxidationsgrades und des Bindungszustandes von Eisen in Klinopyroxenen. Zusätzliche und ergänzende Informationen erhält man mit der Ligandenfeldspektroskopie. In der vorliegenden Arbeit wurden einige chemisch gut analysierte Klinopyroxene mit beiden Methoden untersucht und die Resultate verglichen.

Bei den Proben handelt es sich um Akmit-Ägirin-(Na^+ , Ca^{2+}) (Fe^{2+} , Fe^{3+}) Si_2O_6) und Diopsid-Hedenbergit-(Ca (Fe^{2+} , Mg) Si_2O_6) Mischkristalle sowie um Augit ($(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Al})_2 (\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$). Eisen kann in zweiwertiger Form die sechs- bis achtfach koordinierten M2-Plätze, wie z.B. im Augit, und die sechsfach koordinierten M1-Plätze, wie z.B. in den Diopsid-Hedenbergit-Mischkristallen, besetzen. In dreiwertiger Form besetzt Eisen die M1-Plätze, wie z.B. im Akmit, kann aber auch an Stelle des Siliziums treten, wie im Ferridiopsid. Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltungen sowohl des Fe^{2+} als auch des Fe^{3+} auf den unterschiedlichen Gitterplätzen sind deutlich verschieden, was zur einer guten Trennung der entsprechenden Quadrupoldubletten in den Mössbauerspektren und somit zu günstigen Voraussetzungen für eine quantitative Auswertung führt. In den optischen Absorptionsspektren sind die den Spin-erlaubten *d-d*-Übergängen des Fe^{2+} auf den M1 bzw. M2-Plätzen zuzuordnenden Absorptionsbanden im nahen Infrarot zwischen ca. 12000 und 4000 cm^{-1} besonders bei niedrigen Energien relative gut aufgelöst, und die Methode ist sehr empfindlich gegenüber kleinsten Konzentrationen von Fe^{2+} auf M1 beziehungsweise M2. Die durch Fe^{3+} hervorgerufenen Absorptionen sind besonders gut im Absorptionsspektrum des Akmits aufgelöst, in dem die M1-Position fast vollständig mit Fe^{3+} besetzt ist. Auffallend ist die schmale Absorption bei ca. 23000 cm^{-1} , die einem Elektronenübergang zu dem Ligandenfeldstärke-unabhängigen Energieniveau ${}^4\text{A}_{1g}$, ${}^4\text{E}_g$ des Fe^{3+} zuzuordnen ist. Das Ligandenfeldspektrum des tetraedrischen Fe^{3+} in Klinopyroxenen ist noch nicht eindeutig geklärt.

In optischen Absorptionsspektren von Ägirinen wird bei 13300 cm^{-1} eine intensive, in Richtung der c-Achse polarisierte Bande beobachtet, die einem optisch angeregten Intervallenzübergang zwischen benachbarten Fe^{2+} und Fe^{3+} -Ionen auf den M1-Plätzen zuzuordnen ist. Diese starke Bande ist hauptsächlich für Grünfärbung und Pleochroismus des Ägirins verantwortlich. In den Mössbauerspektren des gleichen Ägirins beobachtet man neben dem Quadrupoldublett des Fe^{2+} in M1 zusätzliche Absorptionen, die ebenfalls dem Eisen in den M1-Plätzen zuzuordnen sind, da, in Übereinstimmung mit der chemischen Analyse, die M2-Plätze vollständig mit Ca^{2+} bzw. Na^+ besetzt sind. Das zusätzliche dublett konnte auf unterschiedliche nächste Kationennachbarn auf den M2-Plätzen zurückgeführt werden, d. h. Ca^{2+} an Stelle von Na^+ (Annersten und Nyambok, 1978). Das ungewöhnliche Temperaturverhalten der Isomerieverschiebung, sowie die Intensitätszunahme dieses Dubletts deuten jedoch alternative auf eine Zuordnung zu Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen auf den M1-Plätzen hin, zwischen denen thermisch aktivierter Elektronenaustausch stattfindet.

Literatur

Annersten, H., Nyambok, I. O.: UUDMP Research report No. 11, Uppsala (1978) 22.