

Experimental Fe²⁺-oxidation in Triphylite, LiFePO₄: possible formation of Ferrisicklerite and Heterosite

Schmid-Beurmann, Peter¹; Hatert, Frédéric²
¹Institut für Geowissenschaften, Uni Kiel ²Laboratoire de Minéralogie, Université de Liège, B-4000, Belgium

Solid solutions of the system Li(Fe,Mn)PO₄ with the end members triphylite (Fe²⁺) and lithiophilite (Mn²⁺) belong to the primary phosphate minerals which crystallise during the late stage of pegmatite formation [1]

In the course of hydrothermal alteration of at lower temperatures triphylite is transformed to Li-depleted minerals e.g. Li_(1-x)Fe²⁺_(1-x)Fe³⁺_xPO₄ (Ferrisicklerite) and FePO₄ (Heterosite), the so-called Mason-Quensel-sequence [2].

Such phase agglomeration principally corresponds to recent findings of Delacourt et al. (2005) [3] who reported two miscibility gaps in the system LiFePO₄ – FePO₄ well below 400°C in N₂.

Our study aimed in determination of temperature conditions and oxygen fugacities under which such reactions occur under geologically relevant conditions. Hydrothermal synthesis runs in the system LiFePO₄ – FePO₄ and between 400 – 600°C and 0.1 – 0.2 GPa resulted in lazulite-type Fe₄(PO₄)₃(OH)₃, Fe₇(PO₄)₆, lipscombite, Fe²⁺Fe³⁺₂(PO₄)₂(OH)₂ and triphylite.

These results suggest a metastable character of the Li-depleted compounds as was recently argued [2]. Our time depending heating experiments in air between 300 and 450°C using LiFePO₄ as starting material showed the presence of phosphates with unit-cell parameters comparable to those of ferrisicklerite and heterosite after 5 days of run duration.

A structural characterization of these phases is still in progress, in order to confirm their Li-depletion. Hydrothermal experiments between 200 to 600°C under the control of the f_{O₂}-buffering assemblage MnO₂-Mn₂O₃ resulted in complete oxidation of triphylite to tavorite, LiFe³⁺PO₄OH. The latter mineral is known from the hydrothermal alteration sequences of triphylite from the Tsaobismund pegmatite [2].

[1] Moore, P. (1973): Pegmatite phosphates: descriptive mineralogy and crystal chemistry. *Mineralogical Record*, 4, 103–130. [2] Franolet, A.M., Keller, P., Fontan, F. (1986): The phosphate mineral associations the Tsaobismund pegmatite. *Contrib. Min. Pet.*, 92, 502 – 517. [3] Delacourt, C., Poizot, P., Tarascon, J.-M., Masquelier, Ch. (2005) The existence of a temperature-driven solid solution in Li_xFePO₄ for 0 < x < 1. *Nature Materials*, 4, 254 – 260.

In situ pH-Wert-Messung an Mischungen aus Calciumaluminatzement mit Calciumsulfat

Schmid, Markus¹; Götz-Neunhoeffler, Friedlinde¹; Neubauer, Jürgen¹; Göbbels, Matthias¹; Brandes, Marc²; Johannes, Hans-Hermann²; Kowalsky, Wolfgang²

¹Uni Erlangen, Lehrstuhl für Mineralogie, Schlossgarten 5a, 91054 Erlangen ²TU Braunschweig, Institut für Hochfrequenztechnik, Schleinitzstrasse 22, 38106 Braunschweig

Es konnte gezeigt werden, dass das Abbindeverhalten von Zementen durch die Kombination der Wärmeleitungs-kalorimetrie mit der quantitativen Phasenanalyse charakterisiert werden kann [1].

Mit Hilfe der Wärmeleitungs-kalorimetrie können exotherm ablaufende Vorgänge bei der Hydratation von hydraulischen Bindemitteln bestimmt werden. Durch in situ Röntgenbeugungsuntersuchungen des Hydratationsverlaufs können die quantitative Auflösung der Zementphasen ermittelt werden. Über die Veränderung der Lösungszusammensetzung und der damit einhergehenden Veränderung des pH-Werts während des Abbindevorgangs sind jedoch keine hinreichenden Untersuchungen bekannt. Mit neu entwickelten pH-Wert Sensoren sollten deshalb weitere Erkenntnisse über den Ablauf der Hydratation erhalten werden.

Die in situ Messung des pH-Wertes erfolgte an zwei α-Halbhydrat-Calciumaluminatzement-Mischungen gleicher Zusammensetzung bei einem W/Z-Verhältnis von 0,5. Im Anmachwasser der ersten Zementmischung wurde 0,2 Ma% Li₂CO₃ zugesetzt, wohingegen die zweite Anmachwasserlösung 0,2 Ma% Li₂CO₃ und 0,05 Ma% Weinsäure enthielt.

Die in situ Messung des pH-Wertes wurde mit pH-selektiven faseroptischen Sensoren [2] durchgeführt. Die Kombination der drei Methoden, Wärmeflusskalorimetrie, quantitative Phasenanalyse der Pasten und in-situ Messung des pH-Werts soll neue Rückschlüsse auf das Hydratationsverhalten der untersuchten Zementmischungen erlauben.

[1] Götz-Neunhoeffler, F.: *Kinetik der Hydratation von Calciumaluminatzement mit Zusatzstoffen.*, ZKG, 58, 4, 2-9, 2005.

[2] P. Makedonski, M. Brandes, W. Grahn, W. Kowalsky, J. Wichern, S. Wiese, H.-H. Johannes: *Synthesis of new kinds of reactive azo dyes and their application for fibre-optical pH-measurements.* *Dyes and Pigments*, 61, 109-119, 2004.

Evide in the

Schmi
¹Unive
 zu Köf

The hig

Earth's
 derstar
 med. /

formece
 dence

around
 lar imp

roidal
 of HSI

Earth's
 averag

of the g
 compo

HSE c
 tal cru

afecte
 chemis

of all F
 and Pe

depth
 by Ir r

interce
 Eleme

pean m
 the Ri

Earth's
 ly indi

Ru, Pt
 imprir

fractio
 tible e
 and m

our pr
 that th
 growin

pallasi
 [1] Carl

te 6002:
 (2002):

G. (200
 ved in h