

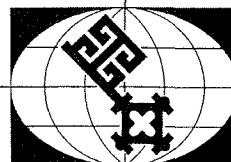
BERICHTE

aus dem Fachbereich Geowissenschaften
der Universität Bremen

Nr. 53

Kretzmann, U. B.

**⁵⁷FE-MÖSSBAUER-SPEKTROSKOPIE AN SEDIMENTEN
– MÖGLICHKEITEN UND GRENZEN**



Die "Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften" werden in unregelmäßigen Abständen vom Fachbereich 5, Universität Bremen, herausgegeben.

Sie dienen der Veröffentlichung von Forschungsarbeiten, Doktorarbeiten und wissenschaftlichen Beiträgen, die im Fachbereich angefertigt wurden.

Die Berichte können bei:

Frau Gisela Eggerichs

Sonderforschungsbereich 261

Universität Bremen

Postfach 330 440

D 28334 BREMEN

Telefon: (49) 421 218-4124

Fax: (49) 421 218-3116

angefordert werden.

Zitat:

Kretzmann, U.B.:

⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie an Sedimenten - Möglichkeiten und Grenzen.

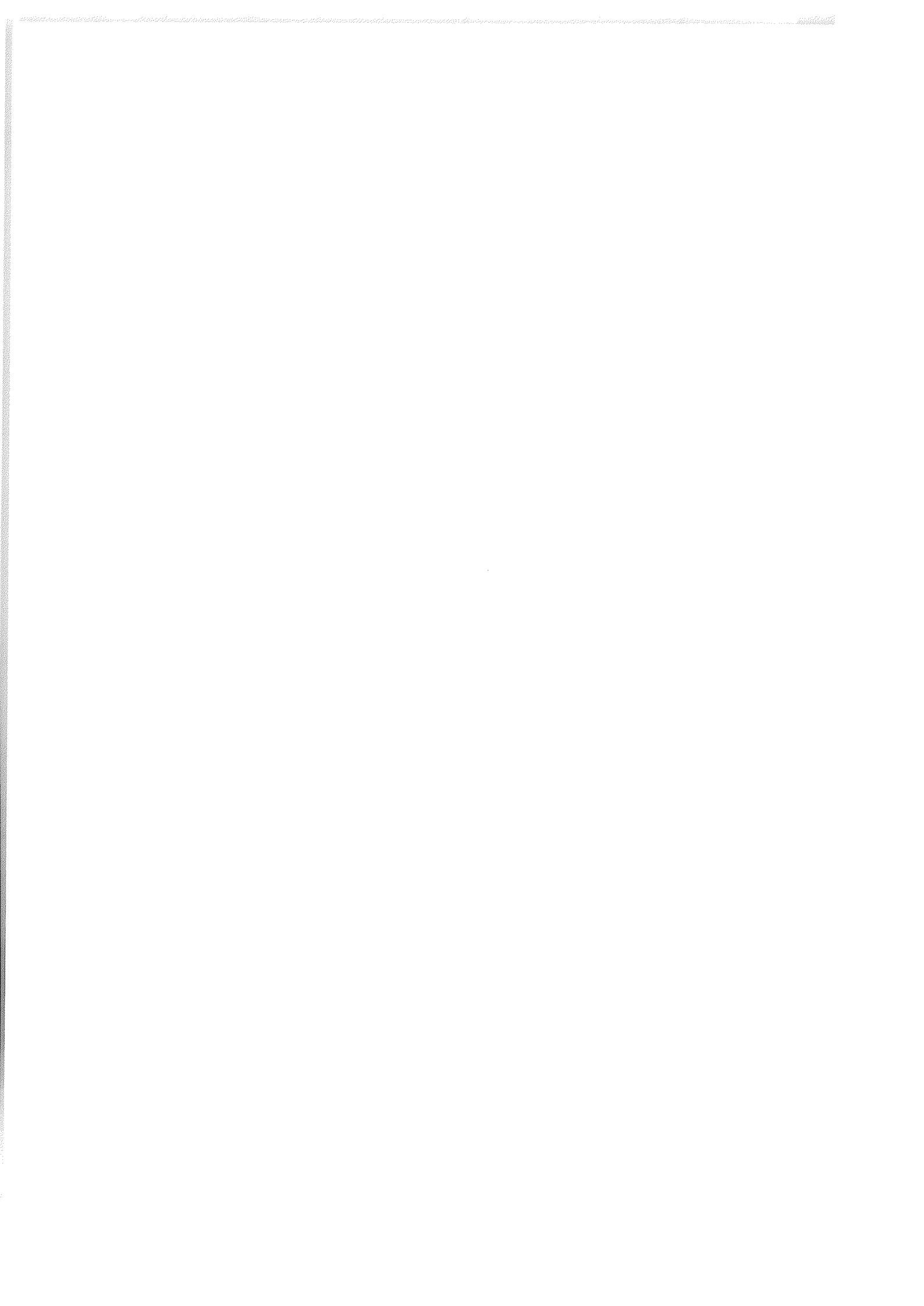
Berichte, Fachbereich Geowissenschaften, Universität Bremen, Nr. 53, 183 S., 61 Abb., 23 Tab., Bremen 1994.

**^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie an Sedimenten
- Möglichkeiten und Grenzen**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
am Fachbereich Geowissenschaften der
Universität Bremen

Vorgelegt von
Uwe Bodo Kretzmann
aus Stadtoldendorf

Bremen, im April 1994



Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Graduierten-Kollegs "Stoff-Flüsse in marinen Geosystemen" des Fachbereiches Geowissenschaften der Universität Bremen angefertigt. Das Graduierten-Kolleg wird vom Bundesministerium für Forschung und Technologie und dem Land Bremen finanziert. Die Ernst A. C. Lange-Stiftung stellte großzügigerweise wichtige wissenschaftliche Geräte zur Verfügung. Für diese Unterstützung meinen herzlichen Dank.

Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. M. Olesch angeregt und betreut, hierfür möchte ich ihm herzlich danken. Herrn Prof. Dr. H.-D. Schulz danke ich für die Überlassung der Sedimentproben des Schwerelotkernes GeoB 1401-4 sowie für die Übernahme des Korreferats. Herr Prof. Dr. O. Brockamp überließ mir freundlicherweise die Referenz-Chloritproben.

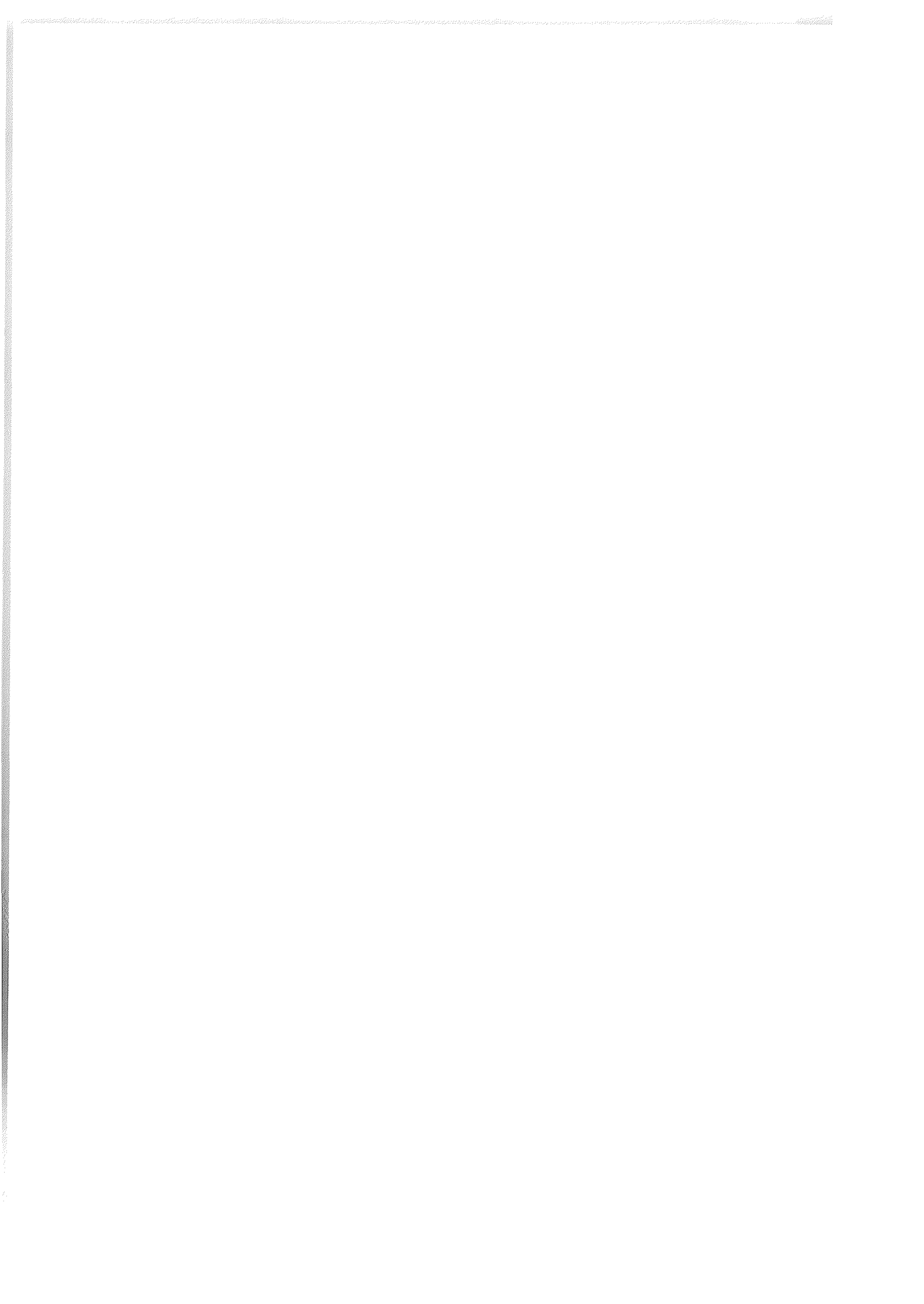
Für die praktische Hilfe bei der Inbetriebnahme der Mössbauer-Apparatur, und die geduldigen Antworten auf meine zahlreichen Fragen, gilt mein besonderer Dank Frau Dr. I. König, Frau Dipl.-Phys. A. Seibt, Herrn Dr. O. Leupold und dem Strahlenschutz-Beauftragten des Fachbereiches Physik Herrn K. Begemann.

Herr Dr. R. Hollatz stellte mir freundlicherweise das Mössbauer-"Fit"-Programm WOTAN zur Verfügung, und beantwortete mir darüberhinaus meine vielen Fragen - vielen Dank. Herrn Dr. F. Gingele danke ich für die Überlassung unveröffentl. Daten über die Zusammensetzung der Tonfraktion des Kernes GeoB 1401-4.

Für ihre stete Hilfe und Diskussionsbereitschaft danke ich meinen Kollegen Herrn Dipl.-Min. M. Zöllner, Herrn Dr. K. Wallmann, Herrn Dr. M. Meier-Salimi, Herrn Dipl.-Min. H.-J. Engelhardt, Herrn Dipl.-Geol. U. Hünken, Herrn Dr. U. Schnellbach, Herrn Dipl.-Geol. Th. Schäfer, Herrn Dipl.-Geol. J. Schramm, Herrn Dipl.-Geol. B. Jönsson und besonders Herrn Dr. R. Klemm.

Mein Dank gilt ferner der Strahlenschutz-Beauftragten des FB 5 Frau P. Witte sowie Frau B. Schröder, Frau A. Meyer, Frau S. Hinrichs und Frau R. Henning für ihre Hilfe bei der Durchführung der chemischen Analysen bzw. den anderen Arbeiten, die zur Fertigstellung dieser Arbeit beitrugen. Frau V. Kolb danke ich für die Durchführung der AAS-Analysen an den Referenz-Chloritproben.

Meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung.



Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VII
Verwendete Formelzeichen	IX
Zusammenfassung	XI
Summary	XIII
1 Einleitung und Fragestellung	1
2 Die Grundlagen der Mössbauer-Spektroskopie.....	4
2.1 Der Mössbauer-Effekt	4
2.1.1 Der Debye-Waller-Faktor (f -Faktor)	9
2.2 Die Mössbauer Parameter	11
2.2.1 Die Isomerieverschiebung (δ)	11
2.2.2 Die Quadrupolaufspaltung (Δ)	16
2.2.2.1 Die Asymmetrische Quadrupol-Aufspaltung	21
2.2.3 Die magnetische Hyperfein-Aufspaltung	23
2.3 Die Mössbauer-Apparatur	25
2.3.1 Das ^{57}Fe -Mössbauer-Isotop	28
2.3.2 Die Mössbauer-Quelle	30
2.3.3 Der Absorber	32
2.3.4 Die Linien Verbreiterungen	34
2.4 Die Berechnung der Mössbauer-Spektren	36
2.4.1 Die Mössbauer-"Fit"-Programme	36
2.4.1.1 Das Lorentz-"Fit"-Programm NORMOS SITE.EXE	37
2.4.1.2 Das Transmissions Integral-"Fit"-Programm WOTAN.....	40
2.4.2 Die Geschwindigkeits-Kalibrierung	42
2.4.5 Die Genauigkeit der Auswertung	44
3 ^{57}Fe Mössbauer-Spektroskopie an trioktaedrischen Chloriten der Mg-Fe-Mischkristallreihe.....	47
3.1 Einleitung und Fragestellung.....	47
3.2 Die Struktur der Chlorite	49
3.3 Die Chemie der Chlorite	53
3.4 Die Klassifikation der Chlorite	54
3.5 Material und Methoden	57
3.5.1 Probenmaterial	57
3.5.1.1 Probenaufbereitung	57

3.5.2	Untersuchungsmethoden	58
3.5.2.1	Röntgenstruktur-Analyse	58
3.5.2.2	Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS)	58
3.5.2.3	Polarographie	59
3.5.2.4	⁵⁷ Fe-Mössbauer-Spektroskopie.....	60
3.6	Ergebnisse.....	65
3.7	Diskussion	81
3.7.1	Oktaedrisch koordiniertes zweiwertiges- und dreiwertiges Eisen	82
3.7.2	Zuweisung der Mössbauer-Doublets zu den Gitterpositionen.....	87
3.7.3	Korrelation des Mössbauer-Parameter Isomerie-Verschiebung mit dem Mg/Fe-Gehalt der Chlorite	95
3.7.4	Korrelation des Mössbauer-Parameter Quadrupol-Aufspaltung mit dem Mg/Fe-Gehalt der Chlorite	96
4	⁵⁷Fe Mössbauer-Spektroskopie an mechanischen Mineralgemischen	98
4.1	Einleitung und Fragestellung	98
4.2	Material und Methoden	100
4.2.1	Probenmaterial	100
4.2.1.1	Chlorit (Mg,Fe,Al) ₆ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	100
4.2.1.2	Siderit FeCO ₃	101
4.2.1.3	Vivianit Fe ₃ (PO ₄) ₂ * 8 H ₂ O.....	103
4.2.1.4	Pyrit FeS ₂	106
4.2.2	Probenaufbereitung	107
4.2.3	Untersuchungsmethoden	109
4.2.3.1	Röntgendiffraktometrie	109
4.2.3.2	ICP-Analyse.....	109
4.2.3.3	Polarographie	109
4.2.3.4	⁵⁷ Fe Mössbauer-Spektroskopie.....	110
4.2.3.5	Bestimmung der relativen <i>f</i> -Faktoren der unterschiedlichen eisenhaltigen Mineralphasen	111
4.3	Ergebnisse.....	112
4.3.1	Die Bestimmung der relativen <i>f</i> -Faktoren der unterschiedlichen eisenhaltigen Mineralphasen in mechanischen zwei-Phasen-Gemischen	116
4.3.2	Fehlerabschätzung bei der Verwendung unterschiedlicher Werte für die Mössbauer-Parameter bei der Anpassung eines komplexen Spektrums	124
4.4	Diskussion	128

5	^{57}Fe Mössbauer-Spektroskopie an natürlichen Sedimenten	137
5.1	Einleitung und Fragestellung.....	137
5.2	Material und Methoden	139
5.2.1	Probenmaterial	139
5.2.1.1	Probenaufbereitung	140
5.2.2	Untersuchungsmethoden.....	141
5.2.2.1	^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie.....	141
5.2.2.2	EDAX (energy dispersive X-ray analysis).....	141
5.4	Ergebnisse	142
5.5	Diskussion	152
6	Literaturverzeichnis	163
7	Anhang.....	177

Abbildungsverzeichnis

2 Die Grundlagen der Mössbauer-Spektroskopie

Abb. 2-1: Rückstoßverlust des γ -Quants.	5
Abb. 2-2: Die Energieverschiebung der Emissions- bzw. Absorptionslinie.	6
Abb. 2-3: Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen aufgrund der Fixierung des Atomkernes im Kristallgitter.	7
Abb. 2-4: Die Lorentz-Form der Mössbauer-Linie.	8
Abb. 2-5: Einlinien-Mössbauer-Spektrum.	13
Abb. 2-6: Die Isomerie-Verschiebung (δ).	14
Abb. 2-7: Die Quadrupol-Aufspaltung (Δ).	17
Abb. 2-8: Ligandenfeld-Aufspaltung.	19
Abb. 2-9: Die magnetische Hyperfein-Aufspaltung.	23
Abb. 2-10: Schematische Darstellung der Mössbauer-Apparatur.	25
Abb. 2-11: Synchronisation der Geschwindigkeit.	26
Abb. 2-12: Das Zerfalls-Schema des ⁵⁷ Co.	31
Abb. 2-13: Plexiglas Probenbehälter.	32
Abb. 2-14: Das Eichspektrum einer 25 μ m dicken Folie aus natürlichem α -Eisen.	42
Abb. 2-15: Energie-Verschiebung unterschiedlicher Materialien.	43
Abb. 2-16: Die Schwankung der Antriebsgeschwindigkeit.	44

3 ⁵⁷Fe Mössbauer-Spektroskopie an trioktaedrischen Chloriten der Mg-Fe-Mischkristallreihe

Abb. 3-1: Strukturmodell eines trioktaedrischen Chlorites.	50
Abb. 3-2: a) Die oktaedrische M1- und M2-Position der Oktaederschicht des 2:1-Schichtpaketes und b) die schematische Darstellung der Oktaederschicht des 2:1-Schichtpaketes.	51
Abb. 3-3: Raster-Elektronen-Mikroskop Aufnahme des Referenz-Chlorits SM 05.	58
Abb. 3-4: REM-Aufnahme des gefriergetrockneten Chlorit/Zucker-Gemenges.	62
Abb. 3-5: ⁵⁷ Fe-Mössbauer-Spektren der Probe SM 37 mit und ohne Zucker, bzw. gefriergetrocknet.	63
Abb. 3-6: ⁵⁷ Fe-Mössbauer-Spektrum des Referenz-Chlorites SM 03.	69

Abb. 3-7: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum des Referenz-Chlorites SM 04.	70
Abb. 3-8: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum des Referenz-Chlorites SM 05.	71
Abb. 3-9: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum des Referenz-Chlorites SM 37.	72
Abb. 3-10: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum des Referenz-Chlorites SM 38.	73
Abb. 3-11: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum des Referenz-Chlorites SM 40.	74
Abb. 3-12: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum des Referenz-Chlorites SM 45.	75
Abb. 3-13: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum des Referenz-Chlorites SM 46.	76
Abb. 3-14: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum des Referenz-Chlorites SM 50.	77
Abb. 3-15: Werte der Isomerie-Verschiebung gegen die Werte der Quadrupol-Aufspaltung der neun untersuchten Referenz-Chlorite.	80
Abb. 3-16: Zuweisung des tetraedrisch koordinierten Fe^{3+} anhand der beiden Positionen des Quadrupol-Doublets.	86
Abb. 3-17: Isomerie-Verschiebung des Doublett C gegen den Gehalt an dreiwertigen Metall-Ionen der M4-Position der Hydroxidschicht aufgetragen.	90
Abb. 3-18: Korrelation des mit unterschiedlichen Methoden ermittelten Eisengehaltes des 2:1-Schichtpaketes.	92
Abb. 3-19: Korrelation des mit unterschiedlichen Methoden ermittelten Eisengehaltes der Hydroxidschicht.	93
Abb. 3-20: Isomerie-Verschiebung des Doublett A gegen das Mg/Fe-Verhältnis der Chlorite aufgetragen.	95
Abb. 3-21: Schlechte Korrelation der Quadrupol-Aufspaltung des oktaedrischen Doublets A des zweiwertigen Eisens mit dem Mg/Fe-Verhältnis.	97

4 ^{57}Fe Mössbauer-Spektroskopie an mechanischen Mineralgemischen

Abb. 4-1: Kristallstruktur des Siderits.	101
Abb. 4-2: Die Kristallstruktur von Vivianit.	103
Abb. 4-3: Klassifizierung des Sedimentmilieus nach BERNER (1981).	105
Abb. 4-4: Die Pyrit-Struktur.	106
Abb. 4-5: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum von Siderit.	113
Abb. 4-6: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum von Vivianit.	114
Abb. 4-7: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum von Pyrit.	115
Abb. 4-8: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum des Mineralphasengem. Vivianit/Pyrit.	118
Abb. 4-9: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum des Mineralphasengem. Vivianit/Chlorit.	119
Abb. 4-10: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum des Mineralphasengem. Vivianit/Siderit.	120

Abb. 4-11: ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum des Mineralphasengem. Chlorit/Siderit. 121
Abb. 4-12: ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum des Mineralphasengem. Chlorit/Pyrit. 122
Abb. 4-13: ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum des Mineralphasengem. Siderit/Pyrit. 123
Abb. 4-14: ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum des Mineralphasengem. Siderit/Pyrit/Vivianit/
Chlorit. 126

5 ⁵⁷Fe Mössbauer-Spektroskopie an natürlichen Sedimenten

Abb. 5-1: Position des Schwerelotkernes GeoB 1401-4. 139
Abb. 5-2: Anteile der Eisenbindungsformen der Sedimentprobe aus 1515 cm Kerntiefe des Schwerelotkernes GeoB 1401-4 am ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum; a) Senkrecht zur Richtung der γ -Strahlung, b) $54^{\circ}44' \pm 1^{\circ}$ zur Richtung der γ -Strahlung. 144
Abb. 5-3: ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum einer Sedimentprobe aus 2-4 cm Kerntiefe des Schwerelotkernes GeoB 1401-4. 145
Abb. 5-4: ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum einer Sedimentprobe aus 565 cm Kerntiefe des Schwerelotkernes GeoB 1401-4. 146
Abb. 5-5: ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum einer Sedimentprobe aus 950 cm Kerntiefe des Schwerelotkernes GeoB 1401-4. 147
Abb. 5-6: ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum einer Sedimentprobe aus 1120 cm Kerntiefe des Schwerelotkernes GeoB 1401-4. 148
Abb. 5-7: ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum einer Sedimentprobe aus 1515 cm Kerntiefe des Schwerelotkernes GeoB 1401-4. 149
Abb. 5-8: ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum einer Sedimentprobe aus 1515 cm Kerntiefe des Schwerelotkernes GeoB 1401-4; der Winkel zwischen Probe und Richtung der γ -Strahlung beträgt $54^{\circ}44' \pm 1^{\circ}$ 150
Abb. 5-9: a) Durchschnittliche Zusammensetzung der Tonfraktion in Sedimenten; b) Durchschnittlicher Anteil der Tonminerale am ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum der Tonfraktion in Sedimenten. 156
Abb. 5-10: Vergleich der $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ -Bestimmung an ausgewählten Sedimentproben des Kernes GeoB 1401-4 mit Hilfe der ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie und der Naßchemie. 157

Tabellenverzeichnis

2 Die Grundlagen der Mössbauer-Spektroskopie

Tab. 2-1: Die Isotopenzusammensetzung des Eisens.	28
Tab. 2-2: Die technischen Daten der verwendeten Mössbauer-Quelle.	30
Tab. 2-3: ^{57}Fe -Mössbauer-Parameter der Probe SM 37, die mit den selben Ausgangswerten für unterschiedliche Geschwindigkeiten berechnet wurden.	45
Tab. 2-4: Die Chloritprobe SM 05 wurde fünfmal gemessen um die Reproduzierbarkeit der ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie zu untersuchen.	46

3 ^{57}Fe Mössbauer-Spektroskopie an trioktaedrischen Chloriten der Mg-Fe-Mischkristallreihe

Tab. 3-1: Herkunft und Eigenfarbe der untersuchten Chlorite.	57
Tab. 3-2: ^{57}Fe -Mössbauer-Parameter der Probe SM 37 mit und ohne Zucker, bzw. gefriergetrocknet.	64
Tab. 3-3: Ergebnisse der chemischen Analyse mit Hilfe der Atom-Absorption-Spektroskopie.	65
Tab. 3-4: Strukturformeln und Nomenklatur der trioktaedrischen Referenz-Chlorite ...	66
Tab. 3-5: Die Ergebnisse der Bestimmung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses mit unterschiedlichen Methoden.	67
Tab. 3-6: Die ^{57}Fe -Mössbauer-Parameter der neun untersuchten Referenz-Chlorite. ...	79
Tab. 3-7: Der Anteil der einzelnen Mössbauer-Doublets am Gesamteisengehalt der Referenz-Chlorite.	88
Tab. 3-8: Die nach PETRUK (1964) aus dem Verhältnis der integralen Intensität der Röntgenreflexe I_{003}/I_{005} berechnete Besetzung des 2:1-Schichtpaketes und der Hydroxidschicht mit Fe.	91

4 ^{57}Fe Mössbauer-Spektroskopie an mechanischen Mineralgemischen

Tab. 4-1: Herkunft und Eigenfarbe der verwendeten Mineralphasen.	100
Tab. 4-2: ICP- und polarographische Analyse der untersuchten eisenhaltigen Mineralphasen.	112

Tab. 4-3: Mössbauer-Parameter der untersuchten Mineralphasen.	116
Tab. 4-4: Vergleich der <i>f</i> -Faktoren auf der Grundlage der chemischen Eisenbestimmung.	117
Tab. 4-5: Die maximalen Abweichungen der Ergebnisse der ⁵⁷ Fe-Mössbauer-Spektroskopie an mechanischen zwei-Phasen-Gemischen von den Ergebnissen der chemischen Analysen an den monomineralischen Phasen.	124
Tab. 4-6: Die von KÖNIG (1990) verwendeten Mössbauer-Parameter.	125
Tab. 4-7: Ergebnisse der Quantifizierung der eisenhaltigen Mineralphasen unter Verwendung der Daten von KÖNIG (1990) und der im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmten Mössbauer-Parameter.	127

5 ⁵⁷Fe Mössbauer-Spektroskopie an natürlichen Sedimenten

Tab. 5-1: Literaturdaten und hier experimentell bestimmte ⁵⁷ Fe-Mössbauer-Parameter von eisenhaltigen Mineralphasen mariner Sedimente.	143
Tab. 5-2: Die Anteile der unterschiedlichen Eisenbindungsformen der Sedimentproben des Schwerelotkernes GeoB 1401 aus dem Mündungsbereich des Kongos (Angola-Becken, Südatlantik) an den ⁵⁷ Fe-Mössbauer-Spektren und die Fe ²⁺ /Fe ³⁺ -Verhältnisse.	151
Tab. 5-3: Die Daten der Sequenziellen Extraktionen der Sedimentproben aus den untersuchten Kerntiefen.	153
Tab. 5-4: Röntgendiffraktometrisch bestimmte Zusammensetzung der Tonfraktion des Schwerelotkernes GeoB 1401-4.	160

Verwendete Formelzeichen

Indizes a, s := Absorber, Quelle (source)

Indizes e, g := angeregter Zustand (excited), Grundzustand

Γ := die Halbwertsbreite der Mössbauerlinie

γ_∞, R_0 := Sternheimer-Faktoren, die die induzierte Ladungspolarisation der Elektronen in abgeschlossenen Schalen beschreiben

Δ_0 := Ligandenfeld-Aufspaltungsenergie

Δ := Quadrupol-Aufspaltung

δ := Isomerie-Verschiebung

ϵ := linearer Schwächungskoeffizient

η := $(V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$:= Asymmetrie-Parameter

Θ := Winkel zwischen der Richtung der γ -Strahlung und der Hauptachse des elektrischen Feldgradienten

μ := magnetisches Moment

σ_0 := Mössbauer Resonanzquerschnitt pro ^{57}Fe Atom = $2,56 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$

τ := mittlere Lebensdauer

χ^2 -Wert := Güteparameter

$[\Psi(0)]^2$:= Aufenthaltswahrscheinlichkeit der s-Elektronen am Kernort

A := Flächenanteil am Gesamtspektrum

C := konst. Quelle

c := Lichtgeschwindigkeit

E_γ := Energie des emittierten γ -Quants

E_0 := Energie des angeregten Zustandes minus der Energie des Grundzustandes

E_r := Rückstoßenergie

$E - (vi/c)$:= Dopplerverstimmung der Übergangsenergie E_γ

ΔE := Energiedifferenz

e := Protonen Ladung

eQ := elektrisches Quadrupolmoment des Atomkernes

f := rückstoßfreier Anteil der γ -Emission bzw. Absorption

$(1-f)$:= nicht rückstoßfreier Anteil der γ -Emission bzw. Absorption

H := Magnetfeld

I := Kernspin

I_π, I_σ := Intensität der π - bzw. der σ -Linie des Quadrupol-Doublets

K := Kernkonstante

k^2 := Wellen-Vektor des γ -Strahles

$k^2 (\langle x_{\parallel}^2 \rangle - \langle x_{\perp}^2 \rangle)$:= Maß für die Anisotropie

M_k := Masse des Kristalls

m_I := magnetische Spin-Quantenzahl

n := Anzahl der ^{57}Fe Atome pro cm^3

q := V_{ZZ} := Z-Komponente des EFG

$\rho(x)$:= Verteilung der emittierten Atome senkrecht zur Fläche der Quelle, die Tiefenerstreckung der Quelle ist von $x = 0$ bis $x = \infty$ angenommen

R_e, R_g := Kernradien des angeregten- (exited) bzw. des Grundzustandes

δR := $R_e - R_g$

S := Dopplerverstimmung $(v/c)E_0$ zwischen Quelle und Absorber

T := Temperatur

TM := Transmission

t := effektive Dicke

v := Geschwindigkeit

V_1 := maximale Geschwindigkeit der Mössbauer-Quelle

$W(E_\gamma)$:= Wahrscheinlichkeit den angeregten 14,4 keV-Zustand anzutreffen

$\langle x^2 \rangle$:= mittlere quadratische Auslenkung eines Kernes aus seiner Gleichgewichtslage

$\langle x_{\perp}^2 \rangle$ bzw. $\langle x_{\parallel}^2 \rangle$:= mittlere quadratische Auslenkung des Kernes aus seiner Gleichgewichtslage senkrecht bzw. parallel zur Symmetrieachse

Z := Protonenzahl des Kernes

Z_v := Zählrate im Resonanzbereich

$Z_{v\infty}$:= Zählrate im Nichtresonanzbereich der Relativgeschwindigkeit

Zusammenfassung

Die ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie ermöglicht es über die Isomerie-Verschiebung (δ) und die Quadrupol-Aufspaltung (Δ) das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis sowohl in einzelnen mineralischen Phasen, als auch in komplexen Mineralgemischen (z.B. Sedimente) zu bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit sollte festgestellt werden, inwieweit sich die ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie zur quantitativen Analyse von Eisenbindungsformen in Sedimenten eignet.

Im ersten Teil der Arbeit wird die Abhängigkeit der beiden Mössbauer-Parameter Quadrupol-Aufspaltung und Isomerie-Verschiebung von der Zusammensetzung der Mineralphasen untersucht. Dazu wurden von neun chemisch unterschiedlich zusammengesetzten trioktaedrischen Referenz-Chloriten der Mg-Fe-Mischkristallreihe Mössbauer-Spektren aufgezeichnet und mit Hilfe des Computer-"Fit"-Programmes WOTAN ausgewertet. Es zeigte sich, daß die Werte der Quadrupol-Aufspaltung bzw. der Isomerie-Verschiebung der unterschiedlichen Gitterpositionen in Abhängigkeit vom Mg/Fe-Verhältnis mehr oder weniger stark variieren. Die Werte des gemeinsamen Fe^{2+} Quadrupol-Doublets der M1- und M2-Position des 2:1-Schichtpaketes schwanken in relativ engen Grenzen von $\Delta = 2,66$ bis $2,71 \pm 0,02$ mm/s bzw. $\delta = 1,13$ bis $1,14 \pm 0,02$ mm/s. Beim Fe^{2+} Quadrupol-Doublet der M3-Position der Hydroxidschicht schwanken die Werte von $\Delta = 2,42$ bis $2,54 \pm 0,02$ mm/s bzw. $\delta = 1,11$ bis $1,14 \pm 0,02$ mm/s und die Werte des Fe^{2+} Doublets der M3- bzw. M4-Position in der Nähe von Gitterfehlstellen schwanken von $\Delta = 2,09$ bis $2,16 \pm 0,02$ mm/s bzw. $\delta = 1,10$ bis $1,15 \pm 0,02$ mm/s.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen sind neue Erkenntnisse über die Zuweisung der Quadrupol-Doublets der Chloritproben zu den unterschiedlichen Gitterpositionen in der Chloritstruktur. Erstmals wird eine eindeutige Zuweisung von oktaedrisch koordiniertem Eisen zum 2:1-Schichtpaket bzw. zur Hydroxidschicht durch die Mössbauer-Spektroskopie vorgenommen und mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie bestätigt.

Im zweiten Teil der Arbeit werden auf der Grundlage von naßchemischen Gesamt-eisen-Bestimmungen an monomineralischen Proben und der Mössbauer-Spektroskopie an mechanischen zwei-Phasen-Gemischen die f -Faktoren der Mineralphasen Siderit, Vivianit, Pyrit und Chlorit zueinander in Beziehung gesetzt. Es konnte

festgestellt werden, daß die f -Faktoren der Mineralphasen Siderit, Vivianit und Chlorit annähernd identisch sind. Der f -Faktor des Pyrits ist dagegen um ca. 10 rel% größer als jener der genannten Mineralphasen. Bei der quantitativen Analyse von Mineralgemischen (z.B. Sedimente) muß das berücksichtigt werden. Zudem werden die Analyse-Ergebnisse der Mössbauer-Spektroskopie mit den Ergebnissen der naßchemischen Analysen verglichen, um die Fehler der Mössbauer-Spektroskopie abzuschätzen. Dabei wird deutlich, daß die Fehler der quantitativen Analyse zum größten Teil auf Überlagerungen von Absorptionsbanden zurückzuführen sind, die zu Abweichungen von den Ergebnissen der naßchemischen Analyse zwischen $\pm 0,2$ und 7 rel% führen. In Kombination mit Textur-Effekten treten Differenzen bis max. 30 rel% auf.

Im abschließenden Teil der Dissertation werden die mössbauer-spektroskopischen Untersuchungen an fünf ausgewählten Sedimentproben des Schwerelotkernes GeoB 1401-4 aus dem Angola-Becken (Südatlantik) dargestellt. Die Auswertung der Ergebnisse der Raumtemperatur-Mössbauer-Spektren zeigt, daß es in der Regel nicht möglich ist ohne die Zuhilfenahme anderer analytischer Methoden, wie der Röntgendiffraktometrie und naßchemischer Analyse-Methoden, eindeutige qualitative Aussagen über die Eisenbindungsformen in den Sedimentproben zu machen. Eine Verbesserung der Auflösung ist jedoch mit einer geeigneten Apparatur durch Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen zu erreichen (z.B. 77 und 295 K). Um Textur-Effekte zu vermeiden sollte der Winkel zwischen der Probe und der Richtung der γ -Strahlung $54^\circ 44'$ betragen.

Im Zusammenwirken mit den genannten Untersuchungs-Methoden ist die ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie eine äußerst wertvolle analytische Ergänzung für die Untersuchung von Eisenbindungsformen in marinen Sedimenten, da sie z.T. die Schwächen der anderen Methoden kompensiert:

- ◆ Das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis in Sedimentproben kann quasi unter "in situ" Bedingungen untersucht werden;
- ◆ sowohl kristalline-, als auch amorphe Mineralphasen können untersucht werden;
- ◆ die Nachweisempfindlichkeit der Mössbauer-Spektroskopie ist aufgrund ihrer Isotopenspezifität sehr hoch.

Summary

^{57}Fe Mössbauer spectroscopy allows the determination of the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -ratio in single mineral phases as well as in complex mineral mixtures (e.g. sediments). This is due to the variation of isomer shift (δ) and quadrupol splitting (Δ). The aim of the present study is to investigate the suitability of the ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy for quantitative analysis of different chemical forms of iron in sediments.

In the first part of this work the dependence of both Mössbauer parameters isomer shift and quadrupol splitting of the composition of the mineral phases is investigated. Therefore, Mössbauer spectra from nine reference chlorites, which belong to the Mg-Fe solid solution series, were monitored and evaluated with the aid of the computer fitting program WOTAN. It is shown, that the values of quadrupol splitting respectively isomer shift of different lattice sites vary to more or less extent in dependence of the Mg to Fe ratio. The values for the common ferrous quadrupol doublets of the M1- and M2-position from the 2:1-layer display for Δ a relatively narrow variation from 2,66 to $2,71 \pm 0,02$ mm/s and for δ from 1,13 to $1,14 \pm 0,02$ mm/s. The value of the ferrous quadrupol doublet of the M3-position from the hydroxid sheet vary for Δ from 2,42 to $2,54 \pm 0,02$ mm/s and for δ from 1,11 to $1,14 \pm 0,02$ mm/s. The values of ferrous doublets of the M3- and M4-position near lattice imperfections vary for Δ from 2,09 to $2,16 \pm 0,02$ mm/s and for δ from 1,10 to $1,15 \pm 0,02$ mm/s.

Furthermore, new perceptions on the assignment of the quadrupol doublets of the chlorites to the different sites in the chlorite structure were highlighted by these investigations. For the first time an unambiguous assignment of octahedral iron to the 2:1-layer and to the hydroxid sheet is realized and confirmed by X-ray diffraction.

In the second part of this work the f -factors of the mineral phases of siderite, vivianite, pyrite and chlorite are correlated on the basis of wet chemical analysis of total iron content on single mineral phases and Mössbauer spectroscopy on mechanical two phases mixtures of minerals. A major achievement of this study is that pyrite display an f -factor which is about 10 % higher compared to the other minerals. This result must be taken into consideration when determining quantitative analysis of mineral mixtures (e.g. sediments). Moreover, the result of the Mössbauer spectroscopy is compared with the result of the wet chemical analysis in order to

estimate the errors of the Mössbauer spectroscopy. Thus the error of quantitative analysis can be attributed predominantly to superpositions of absorptionlines which lead to differences between 0,2 and 7 % of the results of wet chemical analysis. However, in combination with texture effects the relative error can be up to 30 % .

The last part of this thesis describes the investigation of five selected sediment samples of the gravity core GeoB 1401-4 from Angola-Basin (South Atlantic) by Mössbauer spectroscopy at room temperature. The results of these experiments shows that it is often impossible to make unambiguous qualitative statements about the different chemical forms of iron in these sediment samples without the support of X-ray diffraction and wet chemical analysis. However, an enhancement of the resolution factor can be achieved using a suitable apparatus by measurements at different temperatures (e.g. 77 and 295 K). To avoid texture effects the angle between the sample and the direction of γ -ray should be $54^{\circ}44'$.

Combined with the above described methods the ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy is an extreme valuable analytical supplement for the investigation of iron species in marine sediments, since the Mössbauer spectroscopy compensates at least partly the shortcomings of the other methods:

- ◆ Fe²⁺/Fe³⁺-ratio in sedimentary samples can be investigated quasi under "in situ" conditions;
- ◆ crystalline- as well as amorphous mineral phases can be investigated;
- ◆ detection sensitivity of the Mössbauer spectroscopy is extremely high since this method is isotope-specific.

1 Einleitung und Fragestellung

In den ersten Jahren nach der Entdeckung des Mössbauer-Effektes (MÖSSBAUER, 1958), und damit der Geburtsstunde der Mössbauer-Spektroskopie, wurde diese Methode ausschließlich in der Physik und Chemie angewandt. Im Laufe der Zeit erkannte man jedoch besonders durch das ^{57}Fe -Mössbauer-Isotop die Bedeutung der Mössbauer-Spektroskopie für die Mineralogie und die Geochemie (POLLAK et al., 1962; LERMAN et al., 1967; HERZENBERG, 1970).

Eisen ist mit durchschnittlich 5,1 Gewichtsprozenten an der chemischen Zusammensetzung der kontinentalen Erdkruste beteiligt (MASON, 1966) und daher für den Aufbau sehr vieler Mineralphasen mitverantwortlich. Das besondere Interesse der Geowissenschaftler für das Eisen gründet sich jedoch auch auf dessen Eigenschaft, in Abhängigkeit vom geochemischen Milieu, in den relativ stabilen Oxidationsstufen +2 und/oder +3 vorzuliegen und somit als Indikator für physiko-chemische Bedingungen zu dienen, welche während der Genese von Mineralphasen herrschen.

Das ^{57}Fe -Isotop ist aufgrund seiner kernphysikalischen Eigenschaften ideal für die Mössbauer-Spektroskopie geeignet und ermöglicht dadurch die Untersuchung von eisenhaltigen Mineralphasen. Der Energiezustand eines Eisenkernes ist von dessen Wechselwirkung mit der Kernumgebung abhängig. Die ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie ermöglicht es, diesen diskreten Energiezustand mit Hilfe der Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen unter Ausnutzung des Doppler-Effektes zu bestimmen. Die ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie besitzt zahlreiche analytische Vorzüge. Diese Vorzüge liegen vor allem in der sehr hohen Nachweisempfindlichkeit dieser Methode aufgrund ihrer Isotopenspezifität und der Tatsache, daß es dank dieser Eigenschaft nicht zu Interferenzen mit anderen Atomen kommt. Außerdem ist es mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie im Gegensatz zur Röntgendiffraktometrie möglich, neben kristallinen- auch amorphe Substanzen zu untersuchen.

Aus geochemischer Sicht ist ein sehr wichtiger Aspekt der ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie die Fähigkeit, die Eisenbindungsformen und den Oxidationszustand von Sedimentproben quasi unter "in situ"-Bedingungen zu untersuchen, und auf diese Weise Aussagen über die geochemischen Bedingungen während der Frühdiagenese machen zu können.

KÖNIG (1990) entwickelte eine Anwendungsmethode zur quantitativen Bestimmung individueller Eisenbindungsformen in jungen Sedimenten. Sie stellte aus Literaturdaten ein "Fingerprint"-Schema zusammen, anhand dessen die Eisenbindungsformen aufgrund von "Feinstrukturen" im Spektrum (z.B. optisch zu erkennende Schultern an den Absorptionslinien) identifiziert- und mit Hilfe eines Computerprogrammes quantifiziert werden.

Die ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie ist aufgrund dieser vielfältigen analytischen Vorzüge "scheinbar" eine geeignete Methode, um die quantitative Zusammensetzung der Eisenbindungsformen in Sedimenten zu untersuchen.

Da bisher keine methodischen Untersuchungen über die Genauigkeit der Auswertung von ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektren komplexer Sedimente durchgeführt wurden, ist es das Ziel dieser Arbeit dazu beizutragen diesen Mangel zu beseitigen, und die Anwendbarkeit der ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie auf die quantitative Untersuchung von Tiefseesedimenten zu überprüfen.

◆ Zu diesem Zweck werden im ersten Teil dieser Arbeit neun chemisch unterschiedlich zusammengesetzte trioktaedrische Chlorite der Fe-Mg-Mischkristallreihe untersucht, um eine etwaige Abhängigkeit der Mössbauer-Parameter Quadrupol-Aufspaltung und/oder Isomerie-Verschiebung vom Fe/Mg-Verhältnis festzustellen.

◆ Im zweiten Teil werden zunächst ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektren monomineralischer Proben von Pyrit, Siderit und Vivianit aufgezeichnet, deren Eisengehalt vorher mit unterschiedlichen analytischen Methoden genau bestimmt wurde. Anhand von mechanischen Gemengen jeder möglichen Kombination zweier Mineralphasen von Chlorit, Pyrit, Siderit und Vivianit sollen dann die Debye-Waller-Faktoren (*f*-Faktoren) dieser Mineralphasen miteinander verglichen werden.

◆ Zudem soll die analytische Genauigkeit der mathematischen Anpassung eines theoretischen Spektrums an ein gemessenes Spektrum, bei der Verwendung der experimentell bestimmten Mössbauer-Parameter- und des "Fingerprint"-Schemas von KÖNIG (1990), untersucht werden.

◆ Im abschließenden Teil der Dissertation soll die ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie auf die Untersuchung ausgewählter natürlicher Sedimentproben des Schwerelotkernes GeoB 1401 aus dem Angola-Becken (Südatlantik) angewandt werden und mit vorangegangenen geochemischen Untersuchungen (HAESE, 1993; SCHULZ et al., im Druck; WALLMANN, 1992; WALLMANN et al., im Druck) verglichen werden, um die Stärken und Schwächen der mössbauer-spektroskopischen Analytik aufzuzeigen.

2 Die Grundlagen der Mössbauer-Spektroskopie

Im Rahmen dieses Kapitels werden die physikalischen Grundlagen der Mössbauer-Spektroskopie am Beispiel des ⁵⁷Fe-Isotops dargestellt. Nur wer mit dem theoretischen Hintergrund dieser Meßmethode vertraut ist, ist in der Lage die Qualität von Mössbauer-Spektren - egal ob selbst gemessenen oder der Literatur entnommenen - kritisch zu hinterfragen.

Zum Thema Mössbauer-Spektroskopie wurden einige grundlegende Bücher und Aufsätze publiziert, auf denen der theoretische Hintergrund dieser Arbeit basiert (WEGENER, 1966; BANCROFT, 1973; GÜTLICH et al., 1978 sowie DICKSON & BERRY, 1986).

2.1 Der Mössbauer-Effekt

Bei der Emission eines γ -Quants erfährt ein Atomkern, welcher sich in einem frei beweglichen Atom oder Molekül befindet (z.B. in der Gasphase oder in der flüssigen Phase), aus Gründen der Impulserhaltung²⁻¹ einen Rückstoß. Infolgedessen besitzt das emittierte γ -Quant nicht die volle Energiedifferenz zwischen dem angeregten- und dem Grundzustand des Atomkernes, sondern nur die Energiedifferenz minus der Rückstoßenergie.

²⁻¹ In einem abgeschlossenen System ist die Summe aller Bewegungsgrößen, d.h. das Produkt aus der Masse eines Körpers und seiner Geschwindigkeit, unveränderlich.

$$E_\gamma = E_0 - E_r \quad (2-1)$$

(E_γ := Energie des emittierten γ -Quants; E_0 := Energie des angeregten Zustandes minus der Energie des Grundzustandes; E_r := Rückstoßenergie)

Da ein entsprechender Rückstoßverlust auch bei der Absorption eines γ -Quants durch einen Atomkern auftritt, folgt daraus:

$$E_\gamma = E_0 - 2E_r \quad (2-2)$$

Die Energiedifferenz ($E_0 - E_\gamma$) beträgt also die doppelte Rückstoßenergie E_r (siehe Abb. 2-1).

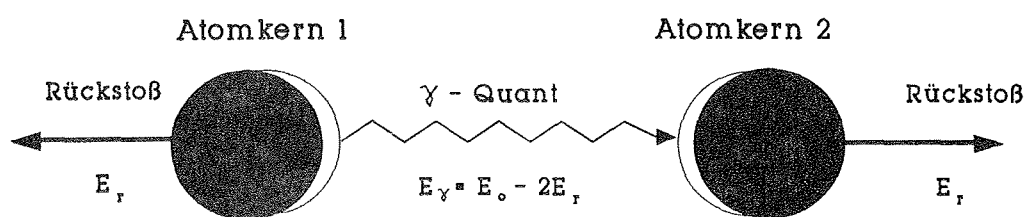


Abb. 2-1: Das γ -Quant erleidet bei der Emission- bzw. Absorption einen Rückstoßverlust von $2E_r$ (verändert nach GÜTLICH, 1970).

Da der Verlust der Rückstoßenergie von $2E_r$ mit ca. $4 \cdot 10^{-3}$ eV wesentlich größer als die natürliche Energieunschärfe der Mössbauerlinie ist, kann keine Kernresonanzabsorption stattfinden (siehe Abb. 2-2).

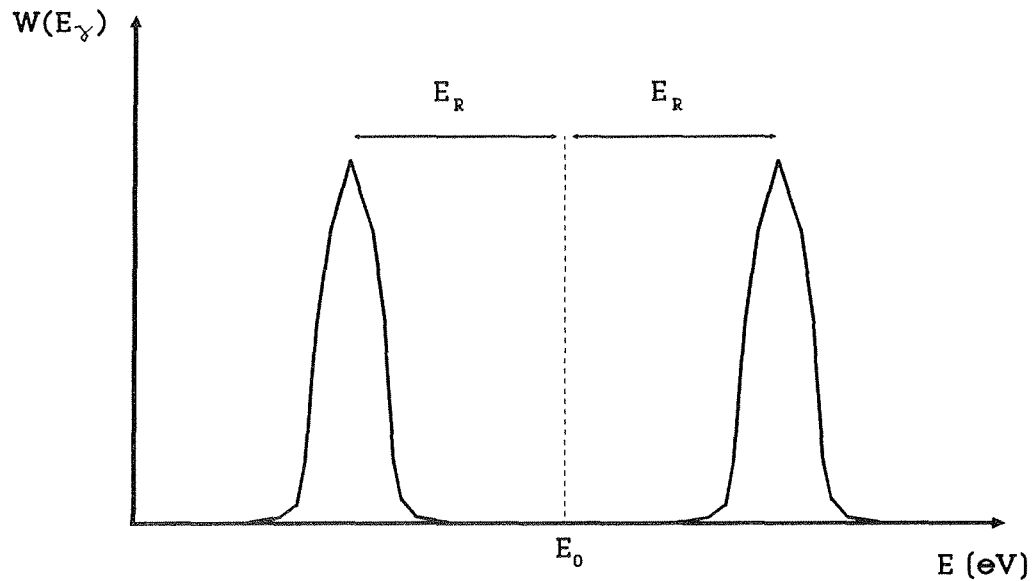


Abb. 2-2: Die Energien der Emissions- bzw. Absorptionslinie sind um $2E_r$ gegeneinander verschoben. Dem γ -Quant fehlt daher diese Energie um den ^{57}Fe -Mössbauer-Kern vom Grundzustand auf das 14,4 keV-Niveau des angeregten Zustandes zu heben, so daß keine Kernresonanzabsorption stattfinden kann. Die Funktion $W(E_\gamma)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an den angeregten 14,4 keV-Zustand anzutreffen.

Rudolf L. Mössbauer wies erstmals 1957, für den 129 keV-Übergang des ^{197}Ir bei 88 K nach, daß Kernresonanzabsorption erreicht werden kann, wenn das Atom des betreffenden Kernes in einem Kristallgitter eingebaut ist (MÖSSBAUER, 1958). In diesem Fall wird, besonders bei tiefen Temperaturen (siehe Abschnitt 2.1.1), der Impuls p des emittierten- bzw. absorbierten γ -Quants anstatt auf einen einzelnen Atomkern, auf das gesamte Kristallgitter übertragen, ohne dabei Gitterschwingungen anzuregen. Dieses Phänomen wird nach seinem Entdecker als Mössbauer-Effekt bezeichnet.

$$E_r = \frac{E_0^2}{2M_k c^2} \quad (2-3)$$

(M_k := Masse des Kristalls; c := Lichtgeschwindigkeit)

Aus Formel (2-3) geht hervor, daß die Rückstoßenergie umso kleiner wird, je größer die Masse des Kristalls ist. Aufgrund des sehr großen Verhältnisses der Kristallmasse zu einem einzelnen Atomkern oder Molekül, ist die γ -Emission- bzw. Absorption praktisch rückstoßfrei, so daß Kernresonanzabsorption eintritt (siehe Abb. 2-3).

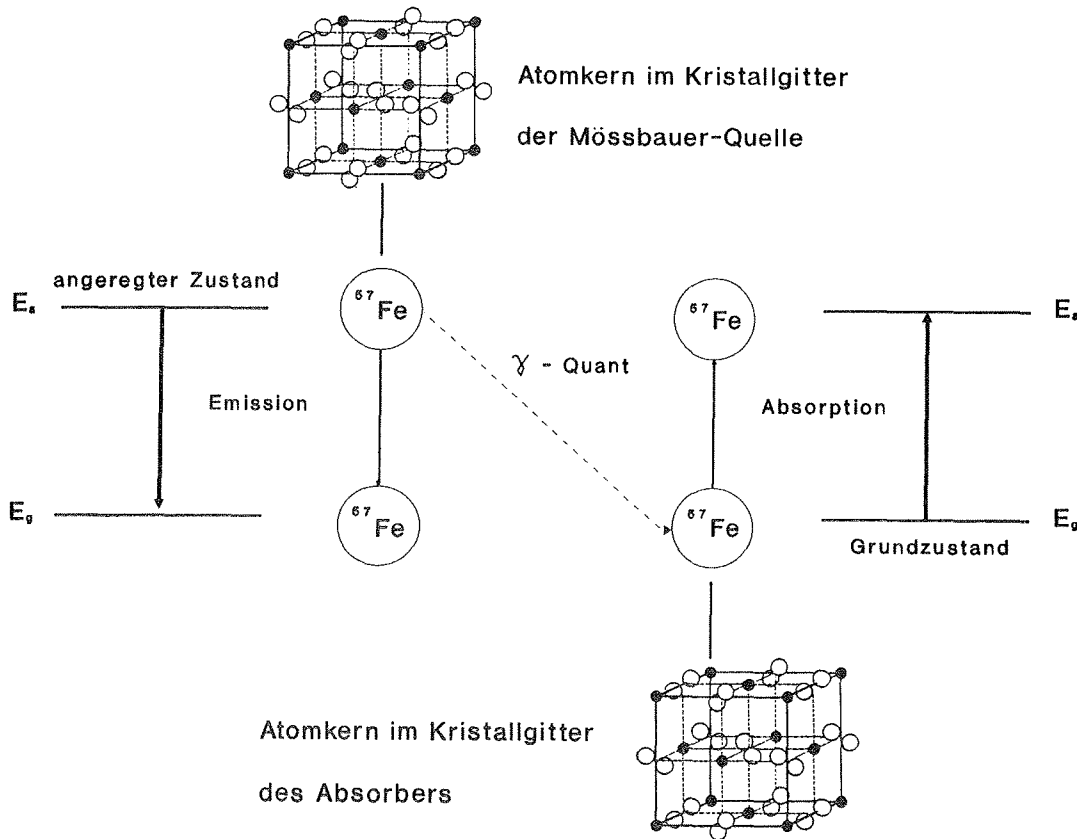


Abb. 2-3: Aufgrund der Fixierung des Atomkernes im Kristallgitter tritt Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen ein, da der Energieverlust durch Rückstoß vernachlässigbar gering wird.

Die mittlere Lebensdauer τ , das ist die Wahrscheinlichkeit den angeregten 14,4 keV-Zustand des ^{57}Fe -Isotop anzutreffen, beträgt ca. 10^{-7} Sekunden. Nach den Regeln der Quantenmechanik besitzt die Energie eines nicht unendlich andauernden Zustandes gemäß der Heisenbergschen Unschärferelation²⁻² eine natürliche Energieunschärfe.

²⁻² Nach dem Physiker Heisenberg benanntes Naturgesetz für die Quantenmechanik. Es besagt, daß sich Impuls p und Ort s eines Teilchens nicht gleichzeitig beliebig genau bestimmen lassen.

Die Wahrscheinlichkeit den angeregten 14,4 keV-Zustand anzutreffen, wird durch die Funktion $W(E_\gamma)$ angegeben, und ist symmetrisch um das Maximum E_0 verteilt (siehe Abb. 2-4).

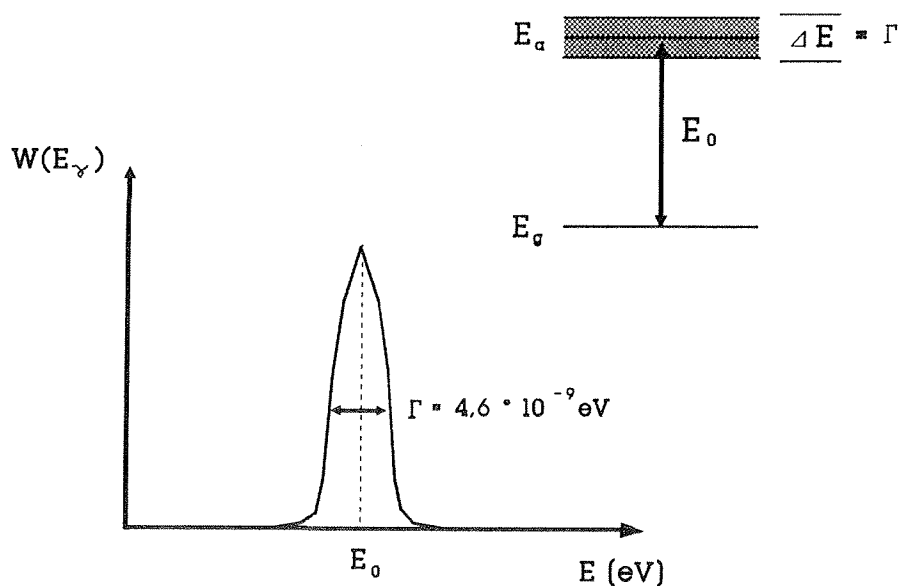


Abb. 2-4: Die Lorentz-Form der Mössbauer-Linie, mit der natürlichen Energieschärfe $\Delta E = \Gamma$.

Die Verteilungskurve um E_0 (Mössbauerlinie) wird durch die Formel (2-4), die sogenannte Breit-Wigner-Formel oder Lorentz-Form beschrieben. Das Frequenzspektrum besitzt die natürliche Halbwertsbreite $\Gamma = 4,6 * 10^{-9}$ eV.

$$W(E_\gamma) = \frac{\Gamma/2\pi}{(E_\gamma - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2-4)$$

(Γ := die Halbwertsbreite der Mössbauerlinie).

2.1.1 Der Debye-Waller-Faktor (f -Faktor)

Als Debye-Waller-Faktor, oder kurz f -Faktor, wird der rückstoßfreie Anteil der γ -Strahlung bezeichnet. Während des Emissions- bzw. Absorptionsvorganges wird der Rückstoßimpuls auf den gesamten Kristall übertragen, ohne dabei den Zustand des Kristallgitters zu verändern. Aufgrund der Eigenschwingung der Atome ist der f -Faktor sehr stark von der Temperatur abhängig. Für ein im Kristallgitter eingebautes Atom besitzt der f -Faktor einen Wert zwischen 0 und 1. Je niedriger die Temperatur des Kristalls ist, desto stärker nähert sich der f -Faktor dem Wert 1. Der Wert 1 kann für den f -Faktor nur annäherungsweise erreicht werden, da selbst am absoluten Nullpunkt Nullpunktschwingungen auftreten (SEIBT, 1992).

Der Debye-Waller-Faktor kann nach BAUMINGER & NOWIK (1986) durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$f = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle) \quad (2-5)$$

(k^2 := Wellen-Vektor des γ -Strahles; $\langle x^2 \rangle$:= mittlere quadratische Auslenkung eines Kernes aus seiner Gleichgewichtslage)

Der Debye-Waller-Faktor ist von folgenden Faktoren abhängig ist:

- ◆ Temperatur des Kristalls
- ◆ Größe der Übergangsenergie E_0
- ◆ Masse des Kristalls
- ◆ Stärke der Gitterbindung
- ◆ Druck

Für dünne Absorber (effektive Absorberdicke $t_a < 1$, siehe Abschnitt 2.3.3) ist die integrale Fläche einer Absorptionsbande im Mössbauer-Spektrum proportional dem f -Faktor, und damit proportional zum Eisengehalt der untersuchten Probe (BAUMINGER

& NOWIK 1986). Der f -Faktor ist also von entscheidender Bedeutung für die quantitative Auswertung von Mössbauer-Spektren.

Bei Untersuchungen von Sedimenten, in denen eine Vielzahl von verschiedenen Eisenbindungsformen und noch mehr unterschiedliche Gitterpositionen des Eisens vorliegen, wird allgemein die vereinfachende Annahme gemacht, daß die f -Faktoren der unterschiedlichen Gitterpositionen \pm den gleichen Wert besitzen (z.B. KÖNIG, 1990). Aufgrund dieser Generalisierung der f -Faktoren ist die quantitative Bewertung von Eisenbindungsformen in Sedimenten oder Mineralgemengen mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie mit einer großen Unsicherheit behaftet. In der vorliegenden Arbeit soll diese Unsicherheit, durch den Vergleich der f -Faktoren unterschiedlicher Eisenbindungsformen mit bekanntem Eisengehalt, für die untersuchten Eisenbindungsformen beseitigt oder zumindest stark eingengt werden.

2.2 Die Mössbauer-Parameter

Der Energiezustand eines Atomkernes ist von dessen Wechselwirkung mit der Kernumgebung abhängig. Die Mössbauer-Spektroskopie ermöglicht es, diese diskreten Energiezustände mit Hilfe der Kernresonanzabsorption, unter Ausnutzung des Doppler-Effektes²⁻³, sehr genau zu untersuchen. Im Mössbauer-Spektrum können eine oder mehrere Resonanzlinien auftreten, deren Anzahl und Positionen in bezug auf die Relativgeschwindigkeit zwischen Quelle und Absorber von den sogenannten Hyperfein-Wechselwirkungen zwischen der Kernladungsverteilung und den elektrischen bzw. magnetischen Feldern außerhalb des Kernes abhängig sind. Folgende Hyperfein-Wechselwirkungen können auftreten:

- ◆ Isomerie-Verschiebung (δ)
- ◆ Quadrupol-Aufspaltung (Δ)
- ◆ magnetische Hyperfeinaufspaltung

2.2.1 Die Isomerie-Verschiebung (δ)

Bei Kernübergängen zwischen dem angeregten- und dem Grundzustand tritt die Übergangsenergie E_0 auf. Diese Übergangsenergie wird aufgrund der Tatsache, daß im allgemeinen keine unbeeinflussten Atomkerne existieren, durch die sogenannten elektrischen Monopolwechselwirkungen der negativ geladenen s-Elektronen mit dem positiv geladenen Atomkern modifiziert.

Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der s-Elektronen am Kernort gleich $[\Psi(0)]^2$ ist,

²⁻³ Nach dem Mathematiker Doppler benannte Erscheinung, daß bei jeder Art von Welle eine Änderung der Frequenz bzw. der Wellenlänge - und somit der Energie - eintritt, sobald Beobachter und Wellenerreger sich relativ zueinander bewegen.

und die Kernradien R für jedes Energieniveau unterschiedlich sind, kann die Energiedifferenz für den 14,4 keV-Übergang des ⁵⁷Fe-Mössbauer-Isotops durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$\Delta E = 2/5 \pi Z e^2 [\Psi(0)]^2 (R_e^2 - R_g^2) \quad (2-6)$$

(ΔE := Energiedifferenz; Z := Protonenzahl des Kernes; e := Protonen Ladung; $[\Psi(0)]^2$:= Aufenthaltswahrscheinlichkeit der s-Elektronen am Kernort; R_e , R_g := Kernradien des angeregten- (exited) bzw. des Grundzustandes)

Im Mössbauer-Experiment wird die Energiedifferenz zwischen den Kernumgebungen in der Mössbauer-Quelle und dem Mössbauer-Absorber gemessen. Die Differenz, der im allgemeinen unterschiedlichen Energieniveaus in Quelle und Absorber, wird als Isomerie-Verschiebung bezeichnet. Die Isomerie-Verschiebung bestimmt man mit Hilfe des Doppler-Effektes, indem die Energie der γ -Quanten durch die Relativgeschwindigkeit der Quelle zum Absorber moduliert wird (siehe Abschnitt 2.3).

Die Isomerie-Verschiebung wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$\delta = K(R_e^2 - R_g^2) \{[\Psi(0)]_a^2 - [\Psi(0)]_s^2\} \quad (2-7)$$

(K := Kernkonstante; Indizes a , s := Absorber bzw. Quelle (source))

Ist in einem Mössbauer-Experiment die spezifische Kernumgebung in Quelle und Absorber identisch, so ist die Isomerie-Verschiebung $\delta = 0$ und man erhält ein Einlinien-Mössbauer-Spektrum mit der Absorptionsbande bei $E_0 = 0$ (vgl. Abb. 2-5).

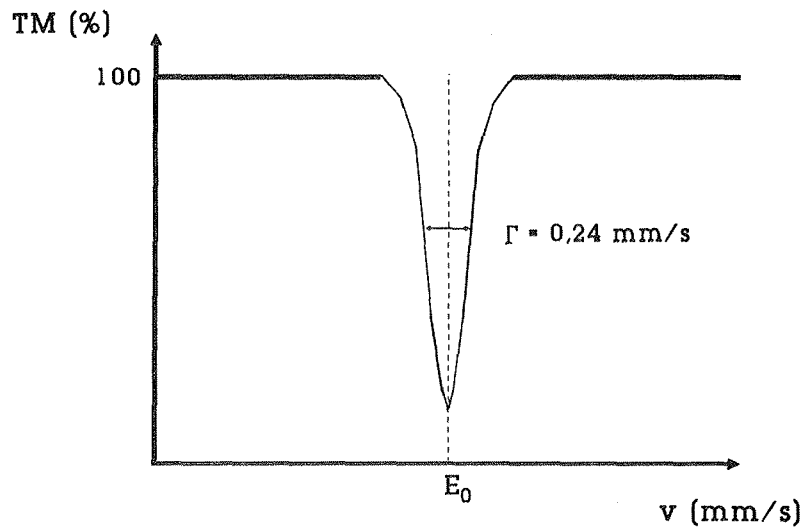


Abb. 2-5: Einlinien-Mössbauer-Spektrum, mit der Resonanzlinie des 14,4 keV-Übergangs des ^{57}Fe -Mössbauer-Isotops, bei E_0 . Angegeben ist die Transmission in Prozent gegen die Energie. Da ein Mössbauer-Spektrum mit Hilfe des Doppler-Effektes über die Relativgeschwindigkeit zwischen Quelle und Absorber aufgezeichnet wird, gibt man die Energie als Geschwindigkeit v in mm/s an.

Da im allgemeinen eine Quelle aus Standardmaterial verwendet wird und die Differenz der Kernradien im angeregten und Grundzustand sehr klein ist, kann man die Formel (2-7) auch folgendermaßen schreiben:

$$\delta = 2KR^2\delta R/R \{[\Psi(0)]_a^2 - C\} \quad (2-8)$$

($C := \text{konst. Quelle}$, $\delta R := R_e - R_g$)

Aus der Formel (2-8) geht hervor, daß die Isomerie-Verschiebung vom Kernfaktor δR und vom äußeren Faktor $[\Psi(0)]^2$ abhängt. Für einen gegebenen Kern ist δR konstant, so daß die Isomerie-Verschiebung direkt proportional zu $[\Psi(0)]_a^2$ ist (s-Elektronendichte am Absorberkern).

Für den 14,4 keV-Übergang des ⁵⁷Fe-Mössbauer-Isotops ist der Kernradius des angeregten Zustandes kleiner als der des Grundzustandes ($R_a < R_g$). Wenn nun die s-Elektronendichte des Absorbers am Kernort kleiner ist als die der Quelle, ist δ positiv. Der Schwerpunkt des Mössbauer-Spektrums wird in negative Richtung von E_0 verschoben (siehe Abb. 2-6).

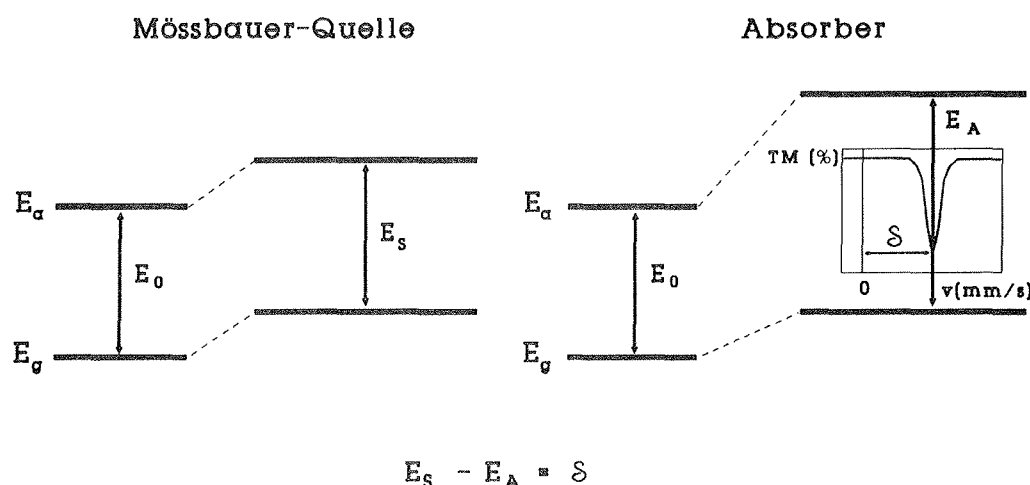


Abb. 2-6: Die Isomerie-Verschiebung δ beruht auf der Differenz der Energieniveaus der Mössbauer-Kerne in Quelle und Absorber, und ist direkt proportional zur s-Elektronendichte am Kernort.

Da die Differenzen in der Isomerie-Verschiebung von den Variationen der s-Elektronendichte am Kernort herrühren, und nach KERLER (1962) die 3d- und die 4s-Zustände die s-Elektronen vom Kern abschirmen, werden auch Differenzen in der Isomerie-Verschiebung bei einer unterschiedlichen Anzahl von p- oder d-Elektronen beobachtet. Die Isomerie-Verschiebung ist daher sehr stark von der Anzahl der 3d-Elektronen, und damit von der Oxidationsstufe des Eisens, abhängig. "High-spin" Fe^{2+} mit 3d⁶-Elektronen besitzt im Vergleich zu "high-spin" Fe^{3+} mit 3d⁵-Elektronen eine deutlich größere Isomerie-Verschiebung. Diese Eigenschaft führt zu einer sehr guten Unterscheidbarkeit von "high-spin" Fe^{2+} und "high-spin" Fe^{3+} in Mössbauer-Spektren.

Auch der Spinzustand hat einen großen Einfluß auf die s-Elektronendichte am Kernort. Im "low-spin" Zustand zeigt das Fe^{2+} eine wesentlich geringere Isomerie-Verschiebung als im "high-spin" Zustand, wodurch es im Mössbauer-Spektrum zu Überlagerungen mit dem "high-spin" Fe^{3+} kommt, wenn beide Spin Zustände im Absorber vorliegen. Zusätzlich kommen äußere Einwirkungen auf die Valenzelektronen z.B. durch kovalente Bindungsanteile, unterschiedliche Liganden und die Art der Koordination in der Isomerie-Verschiebung zum Ausdruck. Tetraedrisch koordiniertes Fe^{3+} in Silikaten besitzt z.B. eine deutlich geringere Isomerie-Verschiebung als oktaedrisch koordiniertes Fe^{3+} im gleichen Mineral (z.B. ANNERSTEN & OLESCH, 1978; GOODMAN & BAIN, 1979; DYAR, 1987).

Die Isomerie-Verschiebung ist nach Untersuchungen von KERLER (1962) temperaturabhängig. Die Abnahme der Isomerie-Verschiebung mit steigender Temperatur läßt sich durch die Temperaturverschiebung aufgrund des "quadratischen Doppler-Effektes" erklären, wenn die s-Elektronendichte als temperaturabhängig angenommen wird (KERLER, 1962).

Nach FRANK & DRICKAMER (1974) zeigt die Isomerie-Verschiebung auch eine deutliche Druckabhängigkeit. Mit zunehmendem Druck nimmt die Isomerie-Verschiebung ab, was auf eine Zunahme der Elektronendichte am Absorberkern zurückzuführen ist. Zudem treten beim Fe^{2+} , bei hohen Drucken, Übergänge vom "high-spin" Zustand zum "low-spin" Zustand auf (BURNS, 1970).

Da die Werte für die Isomerie-Verschiebung auf einen Standard-Absorber bezogen werden, muß der verwendete Standard bei jeder Messung angegeben werden. In der vorliegenden Arbeit wurde eine ^{57}Co -Quelle in einer Rh-Matrix, und eine 25 μm Folie natürliches α -Eisen als Eich-Absorber verwendet. Für die Kombination einer ^{57}Co -Quelle in einer Rh-Matrix mit einem Eich-Absorber aus natürlichem α -Eisen beträgt die Isomerie-Verschiebung + 0,106 mm/s (STEVENS & STEVENS, 1976; DYAR, 1984).

2.2.2 Die Quadrupol-Aufspaltung (Δ)

Der elektrische Beitrag zur Hyperfeinstruktur ist auf das elektrische Quadrupolmoment des Atomkernes zurückzuführen, welches durch die folgende Formel ausgedrückt wird:

$$eQ = Z \eta \quad (2-9)$$

(eQ := elektrisches Quadrupolmoment des Atomkernes, Z := Protonenzahl des Kernes, $\eta := (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$:= Asymmetrie Parameter)

Für eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung ist $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$, so daß das Quadrupolmoment verschwindet. Zu einer elektrischen Quadrupolwechselwirkung mit dem Quadrupolmoment des Kernes kommt es, wenn die Ladungsverteilung des elektrischen Feldes am Kernort inhomogen ist. Die Folge dieser nicht kugelsymmetrischen Ladungsverteilung ist ein Aufspalten der Kernenergieniveaus, welches aufgrund quantenmechanisch fundierter Auswahlregeln auf Energieniveaus mit $I > 1/2$ beschränkt ist. Die hiervon betroffenen Niveaus spalten in $I + 1/2$ Subniveaus auf, wobei bei Übergängen zwischen dem angeregten und dem Grundzustand alle Subniveaus Ausgangs- bzw. Endniveaus von Kernübergängen sein können. Für den ⁵⁷Fe-Kern folgt daraus ein Aufspalten des angeregten Zustandes mit dem Spin $I = 3/2$ in zwei Subniveaus, die sich energetisch um den Betrag Δ unterscheiden. Dieses Aufspalten wird als Quadrupol-Aufspaltung bezeichnet, das bei Eisenverbindungen zwischen ca. 10^{-8} und $2 \cdot 10^{-7}$ eV beträgt und einer Dopplergeschwindigkeit von ca. 0,3 bis 4,0 mm/s entspricht. Die zum $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ - Übergang gehörende Linie wird oft auch als π - Linie, die zum $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ - Übergang gehörende Linie als σ - Linie bezeichnet (GOLDANSKII et al. 1968; SEIBT, 1992).

Der Schwerpunkt des sogenannten Quadrupol-Doublets ist in der Regel zusätzlich um den Betrag der Isomerie-Verschiebung gegen den Nullpunkt der Geschwindigkeitskala verschoben (Abb. 2-7).

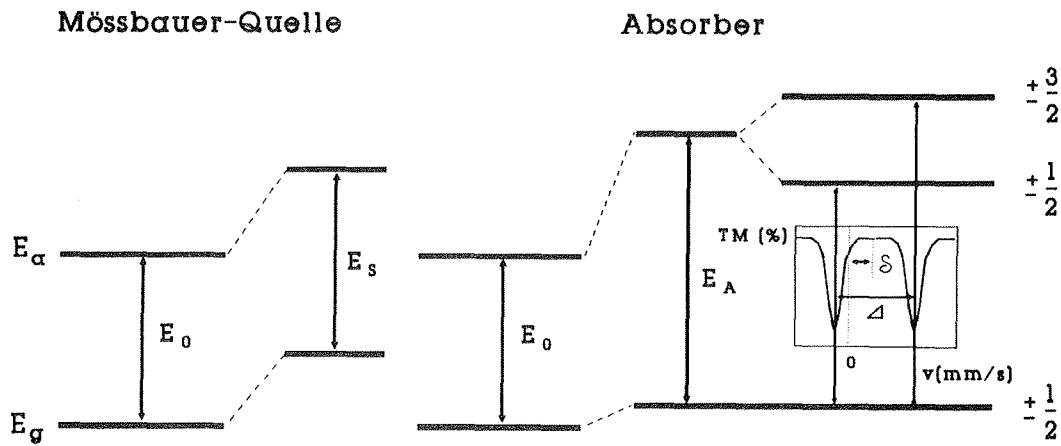


Abb. 2-7: Als Folge einer nicht kugelsymmetrischen Ladungsverteilung wird der angeregte Zustand des ^{57}Fe -Kernes mit dem Spin $I = 3/2$ in zwei Subniveaus aufgespalten. Die Subniveaus unterscheiden sich energetisch um den Betrag der Quadrupol-Aufspaltung Δ .

Der Betrag der Quadrupol-Aufspaltung ist proportional zum elektrischen Quadrupolmoment eQ , und der Z-Komponente des elektrischen Feldgradienten (EFG). Für ^{57}Fe kann das durch die folgende Formel beschrieben werden:

$$\Delta = 1/2 e V_{ZZ} eQ (1 + \eta^2/3)^{1/2} \tag{2-10}$$

(e := Protonen Ladung; V_{ZZ} := Z-Komponente des EFG, eQ := elektrisches Kern-Quadrupolmoment)

Abweichungen des EFG von einer Kugelsymmetrie werden hauptsächlich durch zwei Beiträge verursacht:

- ◆ Anteil der Valenzelektronen des Mössbauer-Kernes: q_{Valenz}
- ◆ Anteil der von den benachbarten Gitterionen herrührt: q_{Gitter}

In einer Formel ausgedrückt heißt das:

$$q = (1-\gamma_{\infty})q_{\text{Gitter}} + (1-R_0)q_{\text{Valenz}} \quad (2-11)$$

($q := V_{ZZ} := Z$ -Komponente des EFG; γ_{∞} , $R_0 :=$ Sternheimer-Faktoren, die die induzierte Ladungspolarisation der Elektronen in abgeschlossenen Schalen beschreiben)

Im allgemeinen ist der Gitteranteil q_{Gitter} kleiner als der Beitrag der Valenzelektronen q_{Valenz} . Da die Quadrupol-Aufspaltung von "high-spin" Fe^{2+} im wesentlichen durch den Anteil q_{Valenz} bestimmt wird, ist dessen Quadrupol-Aufspaltung deutlich größer als die von "high-spin" Fe^{3+} , die im wesentlichen durch den Anteil q_{Gitter} bestimmt wird.

Spin Zustände des Eisens:

Der Spinzustand eines Übergangselementes ist abhängig von der Größe der Ligandenfeld-Aufspaltungsenergie und der Spin-Paarungsenergie, und damit von der Art der Liganden, vom Druck und von der Temperatur. Temperatur und Druck haben einen entgegengesetzten Einfluß auf die interatomaren Abstände, die Ligandenfeld-Aufspaltungsenergie ist dem fünffachen der interatomaren Abstände umgekehrt proportional. Der Grundzustand eines bestimmten Übergangselementes kann in Abhängigkeit von der Ligandenfeld-Aufspaltungsenergie relativ zur Spin-Paarungsenergie entweder im "high-spin" Zustand (Ligandenfeld-Aufspaltungsenergie $<$ Spin-Paarungsenergie), oder im "low-spin" Zustand (Ligandenfeld-Aufspaltungsenergie $>$ Spin-Paarungsenergie) vorliegen (siehe Abb. 2-8). Ist die Energiedifferenz zwischen der Ligandenfeld-Aufspaltungsenergie und der Spin-Paarungsenergie gleich der thermischen Energie, so können "high-spin" Zustand und "low-spin" Zustand im thermischen Gleichgewicht coexistieren (GÜTLICH, 1984).

"High-spin" Fe^{3+} Quadrupol-Aufspaltung:

Im Fall von "high-spin" Fe^{3+} besetzen die fünf 3d-Elektronen alle fünf 3d-Niveaus mit gleicher Spinrichtung (BURNS, 1970), wodurch eine kugelsymmetrische Ladungs-

verteilung um den Kern entsteht (siehe Abb. 2-8). Nur der relativ kleine Gitteranteil q_{Gitter} liefert einen Beitrag zur Quadrupol-Aufspaltung; aus diesem Grunde ist die Quadrupol-Aufspaltung des dreiwertigen Eisens unabhängig von der Temperatur (HUGGINS, 1974).

Die Quadrupol-Aufspaltung ist aufgrund der Verzerrung der Gitterpositionen druckabhängig, und steigt bis zu Drucken < 50 Kb stark an (HUGGINS, 1974). Bei Drucken zwischen 50 bis 100 Kb verläuft der Anstieg geringer als erwartet und deutet darauf hin, daß der elektrische Feldgradient (EFG) durch eine noch stärkere Verzerrung der Gitterpositionen wieder reduziert wird (HUGGINS, 1974).

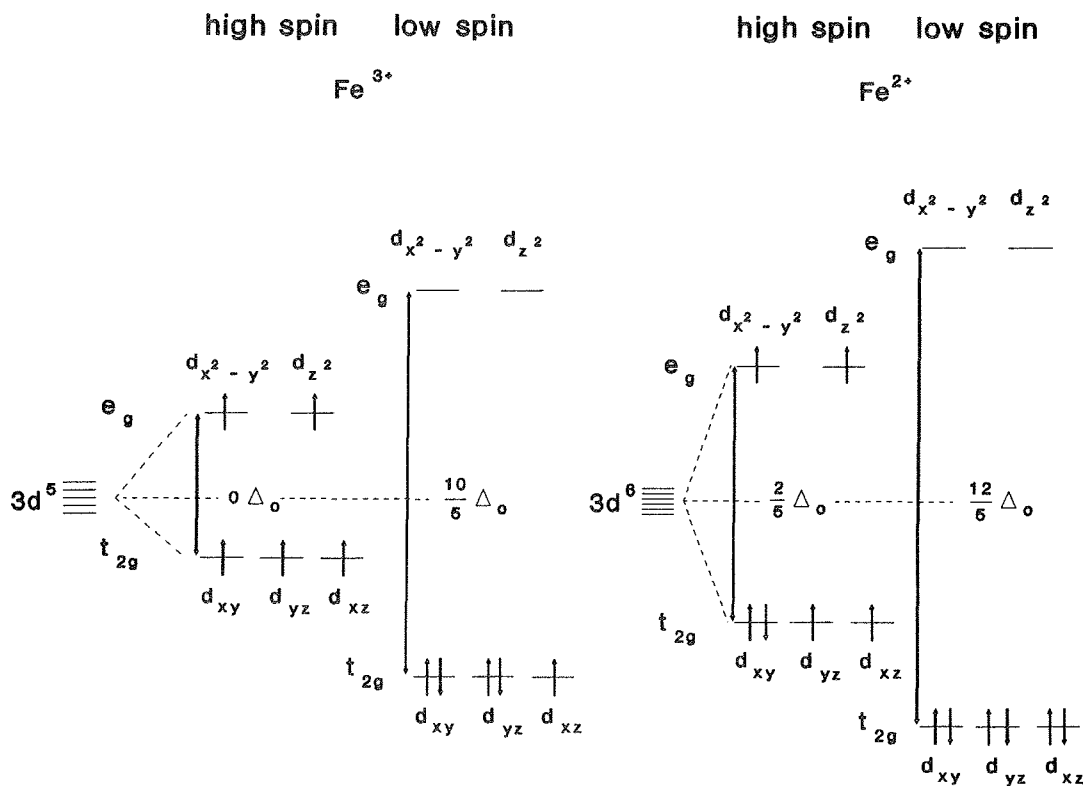


Abb. 2-8: Verteilung der 3d-Elektronen des Fe^{2+} und des Fe^{3+} in einem Ligandenfeld mit niedriger- und hoher Ligandenfeld-Aufspaltungsenergie Δ_o ("high-spin" bzw. "low-spin" Zustand) in oktaedrischer Koordination (nach BURNS, 1970).

"Low-spin" Fe³⁺ Quadrupol-Aufspaltung:

Im Falle von "low-spin" Fe³⁺ ist die Ligandenfeld-Aufspaltungsenergie größer als die Elektronen-Paarungsenergie (siehe Abb. 2-8). Als Folge davon werden die d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale voll mit antiparallelem Spin besetzt, die d_{xy}-Orbitale dagegen nur einfach (BURNS, 1970). Es entsteht eine asymmetrische Ladungsverteilung, so daß der Valenzbeitrag zum elektrischen Feldgradienten ungleich Null ist. Die Situation wird zusätzlich durch einen hohen kovalenten Bindungsanteil in den Molekül-Orbitalen kompliziert. Da dreiwertiges Eisen in Mineralen nur extrem selten im "low-spin" Zustand vorliegt (GOODMAN, 1982), ist es für die Mössbauer-Spektroskopie nicht von Bedeutung.

"High-spin" Fe²⁺ Quadrupol-Aufspaltung:

Im Falle von "high-spin" Fe²⁺ stellt das zusätzliche sechste 3d-Elektron seinen Spin antiparallel zu den anderen ein (BURNS, 1970), wodurch eine stark asymmetrische Ladungsverteilung entsteht, die einen großen Beitrag der Valenzelektronen q_{Valenz} zum elektrischen Feldgradienten liefert (siehe Abb. 2-8).

Nach INGALLS (1964) ist der Beitrag der Valenzelektronen zum EFG beim "high-spin" Fe²⁺ stark von der Temperatur abhängig. Aufgrund der Tatsache, daß die Quadrupol-Aufspaltung des "high-spin" Fe³⁺ temperaturunabhängig ist, ist zu vermuten, daß die Veränderung des Betrages der Quadrupol-Aufspaltung des "high-spin" Fe²⁺ mit der Temperatur ausschließlich auf den Beitrag des q_{Valenz} zum EFG zurückzuführen ist.

"Low-spin" Fe²⁺ Quadrupol-Aufspaltung:

Im Falle von "low-spin" Fe²⁺ ist die Ligandenfeld-Aufspaltungsenergie größer als die Elektronen-Paarungsenergie. Als Folge davon werden die d_{xz}-, d_{yz}- und d_{xy}-Orbitale voll mit antiparallelem Spin besetzt (BURNS, 1970), so daß wie beim "high-spin" Fe³⁺ eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung um den Kern entsteht (siehe Abb. 2-8). Ist in einem Absorber sowohl "high-spin" Fe³⁺ als auch "low-spin" Fe²⁺ vorhanden, kommt es - da die Werte der Quadrupol-Aufspaltung und auch der Isomerie-Verschiebung größenordnungsmäßig sehr ähnlich sind - zu Überlagerungen der Absorptionsbanden im Mössbauer-Spektrum.

2.2.2.1 Die Asymmetrische Quadrupol-Aufspaltung

Theoretisch sollte man davon ausgehen können, daß die beiden Absorptionsbanden eines Quadrupol-Doublets in polykristallinen Proben symmetrisch sind. Experimentelle Ergebnisse zeigen jedoch, daß auch asymmetrische Quadrupol-Doublets existieren. Nach PFANNES & GONSER (1973) gibt es zwei unterschiedliche Ursachen für die asymmetrische Linienintensität eines Quadrupol-Doublets in polykristallinen Proben:

- ◆ Vorzugsrichtung der Mineralkörner in der Probe (Textur-Effekt)
- ◆ Anisotropie der Gitterschwingungen (Goldanskii-Karyagin-Effekt = GKE)

Textur-Effekt:

Bei Untersuchungen von GOLDANSKII et al. (1968) zeigte sich, daß bei orientierten Proben die Intensitäten der π - bzw. der σ -Linien des Quadrupol-Doublets Richtungsabhängig sind. Diese Richtungsabhängigkeit basiert auf Polarisations-Effekte, die von dem Winkel Θ , den die einfallende γ -Strahlung und die Hauptachse des elektischen Feldgradienten einschließt, abhängen (HOUSLEY et al., 1969). Für dünne Absorber (effektive Dicke $t_a < 1$, siehe Abschnitt 2.3.3) kann das Intensitätsverhältnis nach PFANNES & GONSER (1973) folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\frac{I_\pi}{I_\sigma} = \frac{1 + \cos^2 \Theta}{3/2 + \sin^2 \Theta} \quad (2-12)$$

(I_π, I_σ := Intensität der π - bzw. der σ -Linie des Quadrupol-Doublets; Θ := Winkel zwischen der Richtung der γ -Strahlung und der Hauptachse des EFG's)

Das Intensitätsverhältnis variiert von 3 (3:1) für $\Theta = 0^\circ$ bis 0,6 (3:5) für $\Theta = 90^\circ$ zwischen der γ -Strahlung und der Absorberfläche. Den Wert 1 erhält man für orientierte Proben bei $\Theta = 54^\circ 44'$, oder für Pulverproben bei einer statistischen

Richtungsverteilung der Mineralkörner (siehe Abschnitt 3.5).

Der Goldanskii-Karyagin-Effekt (GKE):

Die Anisotropie in der rückstoßfreien Fraktion kann jedoch auch in polykristallinen Absorbieren beobachtet werden (GOLDANSKII et al., 1968). Bei einer statistischen Richtungsverteilung der Mineralkörner in einer Pulverprobe sollte das Intensitätsverhältnis der beiden Linien des Quadrupol-Doublets eins betragen. Ist ein Mössbauer-Kern jedoch in einer nichtkubischen Gitterposition lokalisiert, dann ist die mittlere quadratische Auslenkung des Kernes aus seiner Gleichgewichtslage anisotrop. Der rückstoßfreie Anteil der γ -Strahlung ist daher von der Orientierung der γ -Strahlung relativ zu der Hauptachse des Mössbauer-Kernes abhängig. Bei einer axialen Symmetrie der Gitterposition gilt für den f -Faktor nach BAUMINGER & NOWIK (1986):

$$f(\Theta) = \exp [-k^2 \langle x_{\perp}^2 \rangle - k^2 (\langle x_{\parallel}^2 \rangle - \langle x_{\perp}^2 \rangle) \cos^2 \Theta] \quad (2-13)$$

(Θ := Winkel zwischen der Richtung der γ -Strahlung und der Hauptachse des EFG's;
 k^2 := Wellen-Vektor des γ -Quants; $\langle x_{\perp}^2 \rangle$ bzw. $\langle x_{\parallel}^2 \rangle$:= mittlere quadratische Auslenkung des Kernes aus seiner Gleichgewichtslage senkrecht bzw. parallel zur Symmetrieachse; $k^2 (\langle x_{\parallel}^2 \rangle - \langle x_{\perp}^2 \rangle)$:= Maß für die Anisotropie)

Die Anisotropie des f -Faktors führt zur Asymmetrie der beiden Linien des Quadrupol-Doublets im Mössbauer-Spektrum. Diese Abhängigkeit der Linienintensität von der Anisotropie der Gitterschwingungen wird als Goldanskii-Karyagin-Effekt bezeichnet. In der Literatur wird der Goldanskii-Karyagin-Effekt kontrovers diskutiert.

Nach BLUME (1965) können als Ursache für die Asymmetrie der beiden Linien des Quadrupol-Doublets ebenso fluktuierende elektrische- und magnetische Felder in Frage kommen, welche durch die Relaxation von paramagnetischen Ionen, oder durch die Fluktuation der Kernumgebung zustande kommen. SHENOY & FRIEDT (1973) zeigen, daß für die unterschiedlichen Linienintensitäten auch Effekte der Absorberdicke verantwortlich sein können.

2.2.3 Die magnetische Hyperfein-Aufspaltung

Zu einer magnetischen Aufspaltung der Kernenergieniveaus kommt es, wenn der Kern ein magnetisches Dipolmoment μ besitzt und am Kernort ein magnetisches Feld H herrscht. Das magnetische Dipolmoment μ entsteht durch die umlaufenden Protonen im Kern und durch die magnetischen Momente der Nukleonen. Das Magnetfeld kann von den zum Kern gehörenden Elektronen, von den Elektronen des Leitungsbandes, von den magnetischen Momenten der Nachbaratome oder von makroskopischen Magneten herrühren. Da alle Energieniveaus mit einem Spin $I \neq 0$ ein magnetisches Dipolmoment μ besitzen, spalten sich die Energieniveaus mit einem Spin $I > 0$ in $(2I+1)$ Subniveaus auf. Der γ -Übergang vom angeregten- in den Grundzustand erweist sich als magnetische Dipolstrahlung, bei der sich die magnetische Quantenzahl m um 1 ändern darf, d.h. $|m_e - m_g| \leq 1$. Diese Auswahlregel läßt für das ^{57}Fe sechs verschiedene Übergänge zu, welche im Mössbauer-Spektrum als ein Linien-Sextett zu beobachten sind. Der Schwerpunkt des Sextetts ist zusätzlich um den Betrag der Isomerie-Verschiebung gegen den Nullpunkt verschoben (siehe Abb. 2-9).

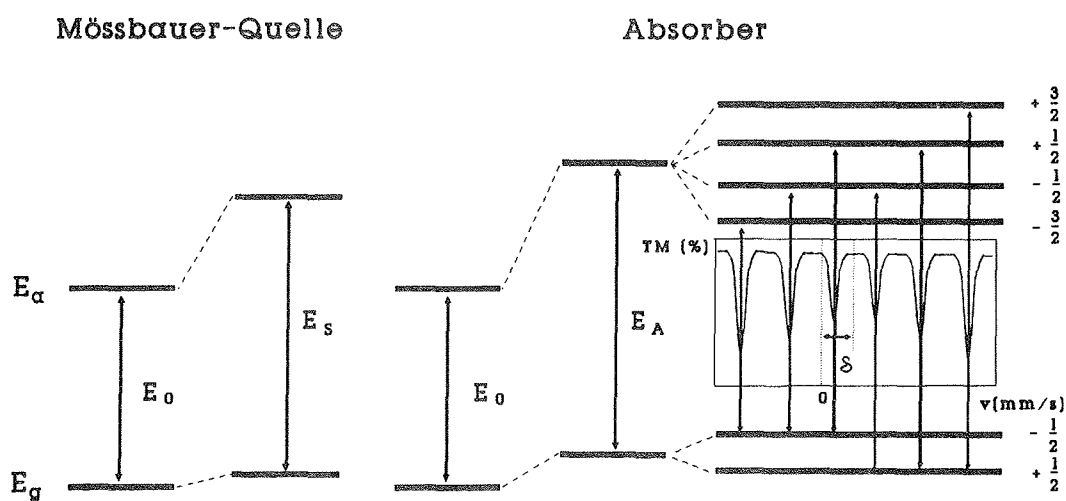


Abb. 2-9: Der angeregte Zustand des ^{57}Fe Kernes mit dem Spin $I = 3/2$ wird in sechs Subniveaus aufgespalten. Die sechs möglichen Energieübergänge der magnetischen Hyperfein-Aufspaltung werden im Mössbauer-Spektrum als Linien-Sextett wiedergegeben.

Die Energie der einzelnen Subniveaus wird durch die folgende Formel bestimmt:

$$E = -\mu H m_I/I \quad (2-14)$$

(μ := magnetisches Moment; H := Magnetfeld; m_I := magnetische Spin-Quantenzahl; I := Kernspin)

Bei Abwesenheit eines Magnetfeldes H ist E_0 von den magnetischen Quantenzahlen unabhängig, so daß nur eine Mössbauer-Linie auftritt.

Da die Positionen der sechs Linien der magnetischen Hyperfein-Aufspaltung sehr genau bekannt sind (VIOLET & PIPKORN, 1971), werden sie zur Geschwindigkeits-Kalibrierung der Mössbauer-Spektren verwendet (siehe Abschnitt 2.4.4).

2.3 Die Mössbauer-Apparatur

Zum experimentellen Nachweis der Kernresonanzabsorption von γ -Strahlung wird in der Regel eine Meßanordnung in der Transmissionsgeometrie verwendet (DYAR, 1984). Sie ist in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt:

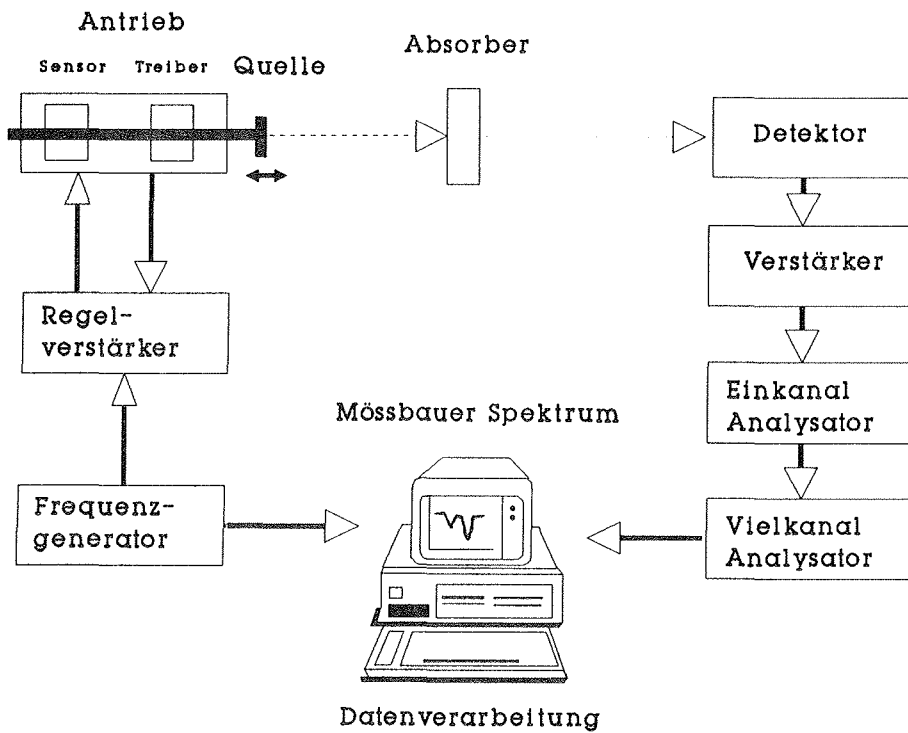


Abb. 2-10: Schematische Darstellung der Mössbauer-Apparatur in der Transmissionsgeometrie.

In der Transmissionsgeometrie sind die radioaktive Mössbauer-Quelle (siehe Abschnitt 2.3.2), der Absorber (siehe Abschnitt 2.3.3) und ein Proportionalitätszählrohr auf einer "optischen Bank" linear angeordnet. Da sich der Absorber in dieser Anordnung zwischen Quelle und Zählrohr befindet, wird er vom gesamten emittierten Energiespektrum der Mössbauer-Quelle durchstrahlt. Der Anteil der nicht resonant absorbierten γ -Strahlung wird vom Zählrohr hinter dem Absorber registriert, und in elektrische Impulse umgewandelt. Bei dem verwendeten Zählrohr handelt es sich um ein Xe-CO₂ Proportionalitätszählrohr, an dem eine Spannung von 1950 V anliegt. Die elektrischen Impulse werden über einen Vorverstärker an einen Einkanal-Analysator

weitergeleitet, der die Funktion hat das Signal des Zählrohres nochmals zu verstärken und die 14,4 keV-Mössbauer-Strahlung zu separieren. Dieses separierte Signal wird einem Vielkanal-Analysator mit 1024 Kanälen zugeführt, in welchem es gespeichert wird.

Die Mössbauer-Quelle ist fest mit einem elektromagnetischen Antrieb verbunden, welcher nach dem Prinzip der Lautsprechermembran funktioniert. Bewegt man nun die Quelle mit einer Dreiecksgeschwindigkeit mit konstanter Beschleunigung in Richtung des Absorbers, oder in die entgegengesetzte Richtung, ändert sich durch den sogenannten Dopplereffekt die Frequenz - und damit die Energie - der emittierten γ -Quanten (MÖSSBAUER, 1958). Eine Geschwindigkeit von 1 mm/s entspricht bei der 14,4 keV- γ -Strahlung einer Dopplerverschiebung von $4,8 \cdot 10^{-8}$ eV.

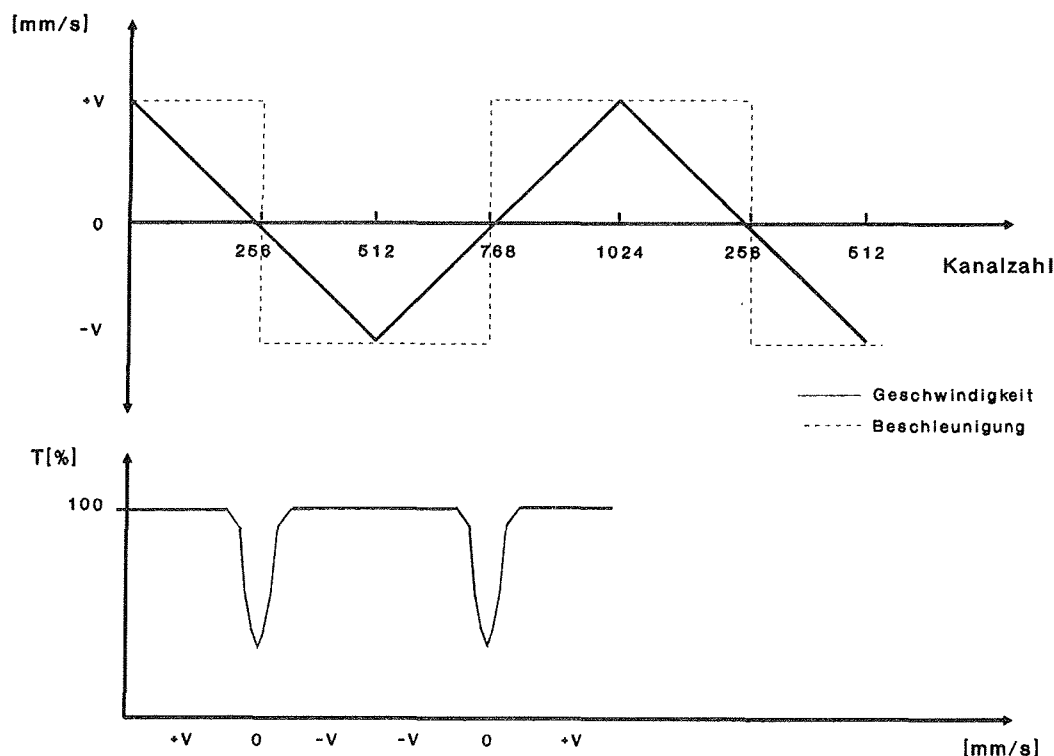


Abb. 2-11: Synchronisation der Geschwindigkeit der Mössbauer-Quelle mit jedem einzelnen Kanal des Vielkanal-Analysators.

Jeder der 1024 Kanäle des Vielkanal-Analysators ist mit einer bestimmten Relativgeschwindigkeit der Quelle über einen Regelverstärker synchronisiert (siehe Abb. 2-11),

so daß in den einzelnen Kanälen die Zählrate über eine große Anzahl von Bewegungszyklen akkumuliert werden kann. Um die Meßstatistik des Mössbauer-Spektrums zu verbessern, d.h. um eine größere Anzahl von Impulsen pro Kanal zu erreichen, werden im Vielkanalanalysator zwei Spektren simultan aufgezeichnet (je 512 Kanäle) und nach Beendigung der Messung addiert. Das Geschwindigkeits-Inkrement pro Kanal beträgt ca. 0,024 mm/s.

Erst durch die Ausnutzung des Doppler-Effektes ist es möglich ein Mössbauer-Spektrum zu erzeugen, und damit energetisch unterschiedliche Mössbauer-Kerne zu untersuchen. Im Mössbauer-Spektrum wird auf der Abszisse in der Regel die absolute Energie als Geschwindigkeit in mm/s aufgetragen; auf der Ordinate wird die Transmission in Prozent dargestellt (siehe Abb. 2-5).

$$TM = \frac{Z_v}{Z_{v\infty}} * 100 \quad (2-15)$$

(TM := Transmission, Z_v := Zählrate im Resonanzbereich, $Z_{v\infty}$:= Zählrate im Nichtresonanzbereich der Relativgeschwindigkeit)

Subtrahiert man von der Zählrate im Nichtresonanzbereich die Zählrate im Resonanzbereich, so erhält man analog zu anderen spektroskopischen Methoden den Betrag der Absorption.

2.3.1 Das ⁵⁷Fe-Mössbauer-Isotop

Für die Anwendung in der Mössbauer-Spektroskopie eignet sich das Isotop ⁵⁷Fe nach BANCROFT (1973) sehr gut, da es die folgenden Eigenschaften besitzt:

- ◆ Es emittiert γ -Strahlen mit weniger als 150 keV.
- ◆ Der Debye-Waller-Faktor (f -Faktor) ist im Vergleich zu andern Mössbauer-Isotopen groß.
- ◆ Der Resonanzquerschnitt σ_0 ist im Vergleich zu andern Mössbauer-Isotopen ausreichend groß.
- ◆ Die Halbwertszeit des Ausgangs-Isotops ist mit 271,8 d ausreichend lang.
- ◆ Die Halbwertsbreite der Lorentz-Linie ist nahezu ideal.
- ◆ Die natürliche Häufigkeit des Mössbauer-Isotopes ist mit 2,17 % des Gesamteisens für Messungen in Mineralen ausreichend.

Tab. 2-1: Die Isotopenzusammensetzung des Eisens (nach HOLLEMAN-WIBERG, 1985).

Isotope des Eisens	Anteile in Prozent
⁵⁴ Fe	5,8
⁵⁶ Fe	91,7
⁵⁷ Fe	2,2 (genauer 2,17)
⁵⁸ Fe	0,3

Die Mössbauer-Spektroskopie ist eine isotopenspezifische Methode, d.h. im Falle des ^{57}Fe -Mössbauer-Isotopes werden die Absorptionslinien im Spektrum ausschließlich durch dieses Isotop hervorgerufen. Das Element Eisen setzt sich aus den in der Tab. 2-1 angeführten natürlichen stabilen Isotopen zusammen. Alle anderen Eisen-Isotope, bzw. anderen Elemente im Absorber, tragen lediglich zum Untergrund des Spektrums bei. Aufgrund der Isotopeneigenschaften besitzt die Mössbauer-Spektroskopie eine sehr hohe Meßempfindlichkeit und ist daher anderen analytischen Verfahren, wie z.B. der Röntgenbeugung, überlegen (KÖNIG, 1990).

Unterschiede in den chemischen und physikalischen Eigenschaften, die durch die Differenz in der Atommasse eines Elements hervorgerufen werden, bezeichnet man als Isotopen-Effekte (HOEFS, 1987). Isotopen-Effekte beim Eisen, wie sie z.B. durch physikalische oder biochemische Fraktionierungsvorgänge verursacht werden können, würden aufgrund der Isotopenspezifität der Mössbauer-Spektroskopie zu bisher nicht quantifizierbaren Fehlern führen. Diese Fehler könnten sowohl bei der Angabe von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnissen, als auch bei der Verteilung des Eisens auf die verschiedenen Gitterpositionen auftreten. Da bisher keine geeignete Meßmethode zur Verfügung steht, um mögliche Fraktionierungsvorgänge beim Eisen zu untersuchen, sind die Ergebnisse der Mössbauer-Spektroskopie mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. In jüngster Zeit werden Versuche unternommen, geeignete Methoden zur Untersuchung von Isotopenfraktionierung beim Eisen zu entwickeln (WALLMANN, pers. Mitteilung). Sollten diese Versuche erfolgreich verlaufen, können endgültige Aussagen über die Auswirkungen auf die Genauigkeit der Mössbauer-Spektroskopie gemacht werden.

Da Eisen jedoch eine relativ große Atommasse besitzt, und die dazu im Verhältnis stehenden Massenabweichungen der einzelnen Isotope nur relativ unbedeutend sind, ist die Wahrscheinlichkeit von Isotopen-Effekten gering.

2.3.2 Die Mössbauer-Quelle

Für die Mössbauer-Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurde eine ⁵⁷Co-Quelle in Rh-Matrix verwendet. Die technischen Daten sind in der Tab. 2-2 aufgelistet.

Tab. 2-2: Die technischen Daten der verwendeten Mössbauer-Quelle.

Ausgangs-Isotop	⁵⁷ Co
Matrix	Rhodium
Dicke	6 µm
Durchmesser	8 mm
Aktivität	50 mCi
Emittierte γ-Strahlung	137 keV, 123 keV und 14,4 keV
Emittierte Röntgen-Strahlung	6,8 keV
Linienbreite	0,097 mm/s
f-Faktor	0,74
Halbwertszeit	271,8 d
Test-Datum	03.12.1991

In der Mössbauer-Quelle entsteht ⁵⁷Fe durch die Umwandlung des langlebigen Zyklotron-Präparates ⁵⁷Co. Das ⁵⁷Co-Isotop wandelt sich mit einer Halbwertszeit von 271,8 Tagen durch K-Einfang in den angeregten 137 keV-Zustand des ⁵⁷Fe um. Unter Emission einer 137 keV-γ-Strahlung gehen 9 % des angeregten Zustandes nach ca. 10⁻⁸ s in den Grundzustand über. Die restlichen 91 % gehen durch Emission einer 123 keV-γ-Strahlung in das 14,4 keV-Mössbauer-Niveau über (siehe Abb. 2-12).

Der Übergang in den Grundzustand erfolgt in 9 von 10 Fällen durch innere Umwandlung, und nur in einem Fall durch die Emission der 14,4 keV-γ-Strahlung (innerer Umwandlungskoeffizient α=9). Bei der inneren Umwandlung wird die Kernanregungsenergie auf ein Hüllenelektron übertragen, das bei hinreichender Energiemenge den Atomverband verläßt. Dadurch wird zusätzlich zur γ-Strahlung 6,8 keV-Röntgenstrahlung emittiert.

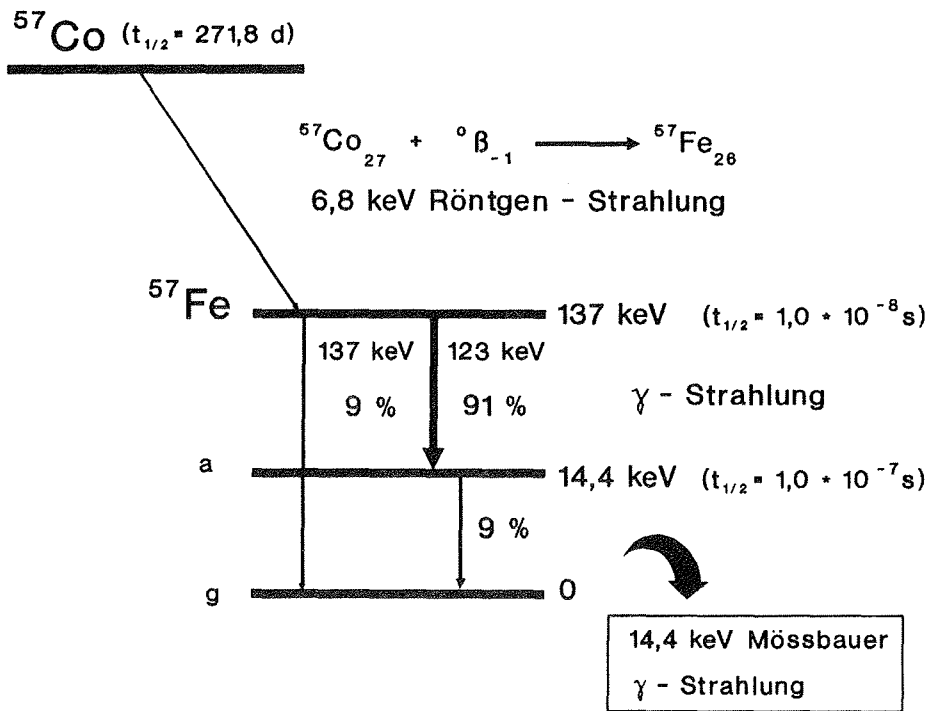


Abb. 2-12: Das Zerfalls-Schema des künstlich hergestellten Zyklotronen-Präparates ^{57}Co .

2.3.3 Der Absorber

Die Anwendung der Mössbauer-Spektroskopie ist auf die Untersuchung von Feststoffen - sowohl kristalline als auch amorphe Substanzen - und gefrorenen Flüssigkeiten beschränkt, da nur in diesen festen Aggregatzuständen rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen auftritt (LONG, 1984). Damit überhaupt Kernresonanzabsorption stattfinden kann, muß der Absorber das gleiche Mössbauer-Isotop wie die Quelle enthalten. In der vorliegenden Arbeit wurden als Absorber unterschiedliche monomineralische- und polymineralische Proben verwendet. Der Absorber befindet sich in einem gasdichten Plexiglas Behälter (siehe Abb. 2-13), so daß quasi auch "in situ"-Messungen an anoxischen Sedimenten durchgeführt werden können, ohne daß sich der Oxidationszustand des Absorbers während der Messung ändert (siehe Kapitel 5).

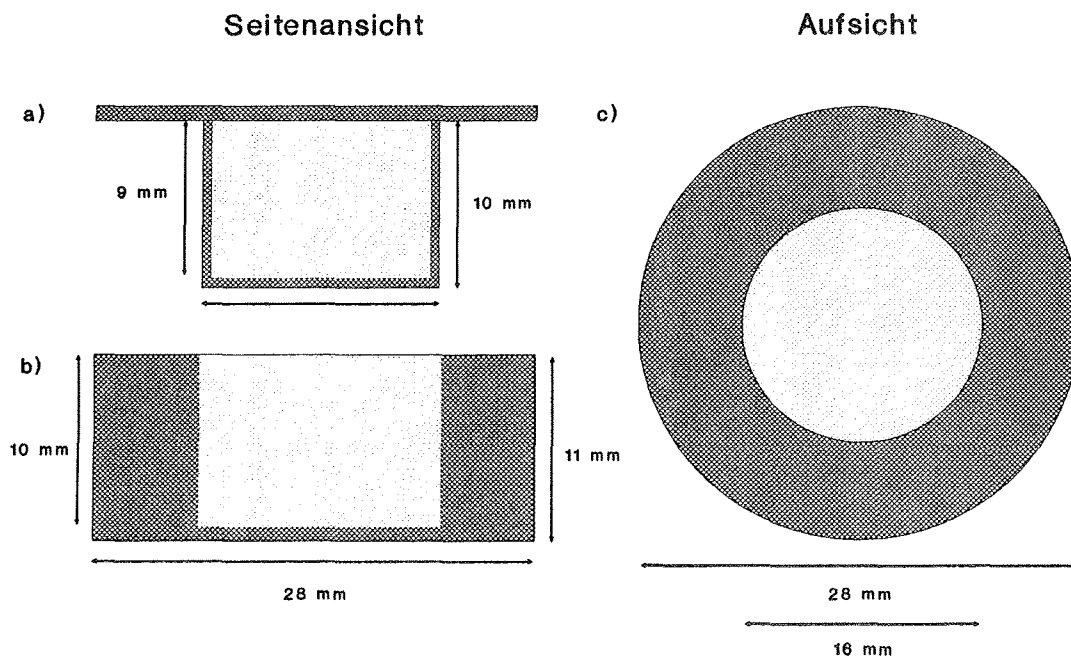


Abb. 2-13: Plexiglas Probenbehälter; a) Seitenansicht des Verschlusses, b) Seitenansicht des Behälters und c) Aufsicht.

Effektive Absorberdicke:

Für die quantitative Analyse der Mössbauer-Spektren spielt die effektive Absorberdicke eine wichtige Rolle. Die effektive Absorberdicke t_a (dimensionslos) ist nach RANCOURT et al. (1993) durch die folgende Gleichung gegeben:

$$t_a = f_a n_a \sigma_0 \quad (2-16)$$

(f_a := f -Faktor des Absorbers; n_a := Anzahl der ^{57}Fe Atome im Absorber; σ_0 := Mössbauer Resonanzquerschnitt pro ^{57}Fe Atom = $2,56 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$).

Da für die Berechnung des theoretischen Spektrums die Absorberdicke als unendlich dünn angenommen wird, diese Annahme in der Praxis jedoch nicht zu verwirklichen ist, muß man zwischen dünnen Absorbern $n_{a,\text{dünn}}$ und idealen Absorbern $n_{a,\text{ideal}}$ differenzieren.

◆ Unter dünnen Absorbern $n_{a,\text{dünn}}$ versteht man Absorber, die so dünn sind ($t_a < 1$), daß Absorber Effekte, wie z.B. Linienverbreiterungen vernachlässigt werden können (RANCOURT et al., 1993).

◆ Die ideale Dicke $n_{a,\text{ideal}}$ ist dadurch definiert, daß bei ihr das bestmögliche "signal-to-noise" Verhältnis in einer gegebenen Zeit erreicht wird (BANCROFT, 1973; RANCOURT et al., 1993), jedoch Absorber Effekte berücksichtigt werden müssen.

Systematische Untersuchungen von DYAR (1984) an einem Almandin/Andradit Gemisch mit ca. 24 Gew.% Eisen und einem Grunerit mit ca. 35 Gew.% Eisen zeigten (umgerechnet von FeO), daß bei Eisengehalten des Absorbers von 5-7 mg/cm^2 die Güte-Parameter χ^2 und Misfit ihre optimalsten Werte erreichten. HAWTHORNE (1988) empfiehlt als Kompromiß zwischen den Absorberdicken $n_{a,\text{dünn}}$ und $n_{a,\text{ideal}}$ für eisenhaltige Oxidminerale einen Absorber mit 5 mg/cm^2 Eisen zu verwenden.

Diese beiden Absorberdicken sind aufgrund der unterschiedlichen Gehalte an Eisen bzw. anderen schweren Kationen sehr stark probenabhängig und in der Regel für die gleiche Probe deutlich voneinander verschieden (RANCOURT et al., 1993). Nach LONG (1984) ist es für jede Mössbauer-Effekt Messung wünschenswert mit einer möglichst idealen Absorberdicke zu arbeiten, da sie einen Kompromiß zwischen einem großen Gehalt des Mössbauer-Elements im Absorber und einem Minimum an Absorber-Effekten darstellt. Die ideale Absorberdicke hängt jedoch nicht nur von dem Eisengehalt des Absorbers ab, sondern auch von dem Gehalt an anderen schweren Atomkernen. LONG et al. (1983) entwickelte eine Formel zur Berechnung effektiver Absorberdicken in unterschiedlichen Materialien, welche von RANCOURT et al. (1993) an unterschiedlichen Mg-Fe-Mischkristallreihen bestätigt wurde. Die in dieser Arbeit untersuchten Chlorit-Absorber enthalten jeweils den absoluten Gehalt von 4 mg/cm^2 Eisen (umgerechnet von Fe_2O_3), so daß bei Chloriten mit extrem hohem Eisengehalt (SM 05: 34,7 Gew.% Fe) $11,25 \text{ mg/cm}^2$ Probensubstanz, bzw. bei Chloriten mit extrem niedrigem Eisengehalt (SM 03: 2,1 Gew.% Fe) 188 mg/cm^2 Probensubstanz verwendet wurde. Da in den Chloriten mit niedrigem Eisengehalt jedoch ein hoher Magnesium-Gehalt vorliegt, und dies nach LONG (1983) und RANCOURT et al. (1993) zu Absorber Effekten - wie z.B. Linien-Verbreiterungen - in den Mössbauer-Spektren führt, müssen diese Aspekte bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt werden.

2.3.4 Die Linien-Verbreiterungen

Die theoretisch berechnete Linienbreite bei halber Höhe (Γ) ist die Summe der Linienbreiten von Quelle und Absorber, und beträgt nach DYAR (1984) $0,1940 \pm 0,0003 \text{ mm/s}$. Das untere Limit für die Linienbreite von α -Eisen, die mit einer Quelle von ^{57}Co in Rh-Matrix gemessen werden kann, liegt bei ca. $0,24 \text{ mm/s}$.

Wie bereits erwähnt können Effekte endlicher Absorberdicken unter anderem zu Verbreiterungen der Absorptionsbanden im Mössbauer-Spektrum führen (BANCROFT, 1973; MØRUP & BOTH, 1975; LONG et al., 1983; SEIFERT, 1990; RANCOURT, 1989 und RANCOURT et al., 1993). Da durch diese Effekte die Fläche der Absorptionsbande beeinflusst wird, diese wiederum direkt proportional zum Anteil einer Eisenbindungsform im Absorber ist, stellen Linienverbreiterungen einen Unsicherheitsfaktor dar und man muß diesen Aspekt bei einer quantitativen Anwendung der Mössbauer-Spektroskopie, besonders bei der Interpretation der Ergebnisse, berücksichtigen. Aufgrund

der unterschiedlichen Umgebung durch die nächsten Nachbarn kommt es zu leichten Energiedifferenzen der zweiwertigen- oder dreiwertigen Gitterpositionen in oktaedrischer bzw. tetraedrischer Koordination, die Folge sind nicht zu beeinflussende Linienverbreiterungen (RANCOURT, 1989). Zudem entstehen Linienverbreiterungen z.B. durch mechanische Vibrationen (DYAR, 1984), Valenzfluktuationen (BLUME & TJON, 1968) und durch den sogenannten "cosine smearing effect" (SPIJKERMAN et al., 1965).

In kristallinen Silikaten werden Linienbreiten nahe des unteren Limits gemessen. Für Fe^{2+} liegen diese Werte bei 0,27 bis 0,28 mm/s, während die Werte für Fe^{3+} mit 0,28 bis 0,35 mm/s etwas breiter sind (BANCROFT, 1973).

2.4 Die Berechnung der Mössbauer-Spektren

Wie bei vielen anderen spektroskopischen Methoden ist es auch für die Mössbauer-Spektroskopie notwendig, die Positionen, Breiten und Flächeninhalte der Absorptionsbanden möglichst genau zu bestimmen. Dazu werden den experimentellen Mössbauer-Spektren, mit Hilfe sogenannter "Fit"-Programme, theoretisch berechnete Spektren angepaßt.

In vielen, sowohl älteren als auch neueren Arbeiten, werden trotz der verbesserten Computerleistung hauptsächlich Rechenprogramme verwendet, welche die theoretischen Spektren durch eine einzelne- oder mehrere Lorentz-Linien (vgl. Abschnitt 2.1) an die experimentellen Spektren anpassen. Bei dieser einfachsten Form der Anpassung geht man von unendlich dünnen Quellen und Absorbern aus, so daß mögliche Absorberdicken-Effekte vernachlässigt werden können (BANCROFT, 1973; SHENOY et al., 1974; DYAR, 1984).

Aufgrund der seit Anfang der 80er Jahre enorm gesteigerten Leistungsfähigkeit der Personal Computer, werden in neueren Arbeiten z.T. verbesserte Programme verwendet, die auf dem sogenannten Transmissions Integral von MARGULIES & EHRMAN (1961) beruhen, welches Absorberdicken-Effekte etc. bei der Anpassung der Mössbauer-Spektren berücksichtigt (z.B KÖNIG et al., 1988).

2.4.1 Die Mössbauer "Fit"-Programme

In der vorliegenden Arbeit werden zwei "Fit"-Programme verwendet, welche auf den bereits erwähnten unterschiedlichen mathematischen Ansätzen beruhen.

Bei den beiden Programmen handelt es sich zum einen um das kommerziell vertriebene Programm NORMOS SITE.EXE (BRAND, 1991) von der Universität Duisburg, und zum anderen um das nicht kommerziell vertriebene Programm WOTAN (HOLLATZ, 1993) vom II. Institut für Experimental-Physik der Universität Hamburg. In den folgenden Abschnitten werden diese beiden Programme näher beschrieben, und eine Einführung in die theoretischen Hintergründe gegeben.

Gemeinsam haben die Programme, daß sie auf Personal Computern arbeiten und beide die Mössbauer-Spektren nach der Methode der kleinsten quadratischen Abweichung anpassen, d.h. daß die quadratische Abweichung der theoretischen Datenpunkte von den korrespondierenden experimentellen Datenpunkten auf iterativem Wege minimiert wird. Nach GÜTLICH et al. (1978) läßt sich das durch die folgende Formel ausdrücken:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} (Y_i^{\text{theo}} - Y_i^{\text{exp}})^2 = \text{Minimum!} \quad (2-17)$$

(σ_i^2 := das Quadrat der statistischen Variation der Zählrate im *i*ten Kanal dem die Geschwindigkeit v_i zugeordnet ist; Y_i^{exp} := experimentelle Datenpunkte im *i*ten Kanal; Y_i^{theo} := theoretische Datenpunkte im *i*ten Kanal)

2.4.1.1 Das Lorentz-Fit-Programm NORMOS SITE.EXE

Bei diesem Programm kann sowohl mit dem üblichen "Lorentz-Fit", als auch mit dem Transmission Integral gearbeitet werden. In der vorliegenden Arbeit wurde von diesem Programm jedoch ausschließlich die erste Variante verwendet, um die Halbwertsbreiten der zu untersuchenden eisenhaltigen Mineralphasen festzustellen, und auf diese Weise die Linienbreiten für das WOTAN Programm zu kalibrieren. Zudem wurden mit Hilfe dieses wesentlich schneller arbeitenden Programmes die Mössbauer-Parameter der Proben vorweg bestimmt, um möglichst genaue Eingabeparameter für das Programm WOTAN zu bekommen.

Im einfachsten Fall besitzen sowohl Quellen- als auch Absorberlinien die Lorentz-Form, so daß unter der Annahme, daß es sich um einen dünnen Absorber handelt (effektive Absorberdicke $t_a < 1$, siehe Abschnitt 2.3.3), die resultierende Mössbauer Linie ebenfalls Lorentz-Form aufweist (BANCROFT, 1973). Spaltet sich die Absorber Linie durch Hyperfein-Wechselwirkungen in eine Reihe von Linien auf, kann das Spektrum durch die Überlagerung mehrerer Lorentz-Linien deren Position, Breite und

Intensität durch die Hyperfein-Parameter (vgl. Abschnitt 2.2) bestimmt sind, angepaßt werden.

Das theoretische Mössbauer-Spektrum für diesen Fall kann folgendermaßen mathematisch formuliert werden:

$$Y_i^{\text{theo}} = Y^{\text{base}} \cdot \sum_{i=1}^k \frac{\Gamma_i/2\pi}{(E - (v_i/c) E_0)^2 + (\Gamma_i/2)^2} \quad (2-18)$$

(Y^{base} := Zählrate bei Nichtresonanz (baseline); $E - (v_i/c) E_0$:= Dopplerverstimmung der Übergangsenergie E_γ)

Mit Hilfe der bereits erwähnten "Fit"-Programme, die auf der Methode der kleinsten quadratischen Abweichung basieren, wird ein theoretisches Spektrum an das experimentell gemessene Spektrum angepaßt. Um dieses theoretische Spektrum zu modellieren, muß man im Falle monomineralischer Proben (z.B. Chlorit) die Mössbauer-Parameter aller in Frage kommender Gitterpositionen des Eisens in das Programm eingeben. Es wird zunächst so vorgegangen, daß die Flächenanteile und Linienbreiten (Halbwertsbreiten) der beiden Äste der Quadrupol-Doublets im Programm gleichgesetzt werden, da in den speziell aufbereiteten Proben keine Textur-Effekte vorliegen (siehe Abschnitt 3.5.2.2.3). Absorptionsbanden annähernd gleicher Größe, deren Energie nicht mindestens um 0,6 Halbwertsbreiten von einander separiert ist, können nach DOLLASE (1975) nicht als einzelne "Peaks" aufgelöst werden. Ist die Energiedifferenz der Absorptionsbanden nicht wesentlich größer als 0,6 Halbwertsbreiten können einzelne "Peaks" auch nur dann aufgelöst werden, wenn man eine bestimmte Halbwertsbreite voraussetzt und fixiert. Bei zweiwertigem Eisen in Silikaten beträgt diese Halbwertsbreite ca. $0,27 \pm 0,02$ mm/s und bei dreiwertigem Eisen in Silikaten ca. $0,33 \pm 0,02$ mm/s (BANCROFT, 1973; DYAR, 1984).

In einem zweiten Schritt werden die Mössbauer-Parameter Quadrupol-Aufspaltung, Isomerie-Verschiebung und die Flächenanteile der einzelnen Quadrupol-Doublets am Gesamtspektrum möglichst genau empirisch angepaßt. Erst wenn eine relativ genaue

Anpassung vorliegt, läßt man diese Werte frei variieren bis der χ^2 -Wert minimiert ist und das Ergebnis auch vom mineralogischen und kristallographischen Standpunkt aus sinnvoll erscheint. Daraus folgt, daß nicht immer der kleinste χ^2 -Wert eine Garantie für ein gut angepaßtes Spektrum ist, sondern daß ein optimaler Wert gefunden werden muß. Dieser Punkt ist äußerst wichtig, da der χ^2 -Wert kein Maß für die faktische Richtigkeit der Anpassung ist, sondern nur die mathematische Differenz zwischen dem experimentellen Spektrum und dem berechneten Spektrum darstellt (LAW, 1973). So wird bei der Verwendung von statistisch minderwertigen Daten (z.B. geringe Zählraten) der χ^2 -Wert zwar kleiner, die Qualität des Mössbauer-Spektrums wird aber nur scheinbar verbessert (RUBY, 1973).

Im Falle von polymineralischen Proben (z.B. Mineralgemenge oder Sedimente), werden die Mössbauer-Parameter der vorher bestimmten monomineralischen Proben - oder der Literatur entnommene Daten - in das Programm eingegeben, so daß nur die relativen Flächenanteile der einzelnen Doubletts variieren können. Die Mössbauer-Parameter Quadrupol-Aufspaltung, Isomerie-Verschiebung und Linienbreite werden fixiert.

2.4.1.2 Das Transmissions Integral-Fit-Programm WOTAN

In Mössbauer-Spektren kommt es bereits durch Selbstabsorption der γ -Quanten in der Quelle, Absorberdicken-Effekte, und - besonders in komplexen Spektren mit einer Vielzahl von sich teilweise stark überlagernden Resonanzlinien - zu Linienverbreiterungen und zu Abweichungen von der angenommenen Lorentz-Form. Aus diesem Grunde ist es notwendig eine genauere mathematische Anpassung der Mössbauer-Spektren zu erreichen, als es durch eine Summe von einfachen Lorentz-Linien möglich ist. Diese genauere mathematische Beschreibung der Mössbauer-Spektren liefert das Transmissions Integral von MARGULIES & EHRMAN (1961), welches zunächst für die Berechnung einer unaufgespaltenen Emissions- bzw. Absorptionslinie der gleichen Breite entwickelt wurde. Dieser Ausdruck wurde von MARGULIES et al. (1963) für aufgespaltene Emissions- bzw. Absorptionslinien weiterentwickelt und von R. HOLLATZ als Basis für das Transmissions Integral-Fit-Programm WOTAN verwendet. Die folgende Gleichung (2-19) gilt für unaufgespaltene Emissions- und aufgespaltene Absorptionslinien.

$$\begin{aligned}
 p(s) = & e^{-\epsilon_a t_a} \left\{ (1-f) \int_0^{\infty} dx \cdot p(x) \cdot e^{-\epsilon_s x} + \right. \\
 & + f \frac{\Gamma}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE \cdot \exp \left[- \sum_{j=1}^{Na} W_j^{(a)} t_a \frac{\Gamma^2 / 4}{(E - E_j^{(a)})^2 + \Gamma^2 / 4} \right] \times \\
 & \times \int_0^{\infty} \frac{dx \cdot p(x)}{(E - E_0 + s)^2 + \Gamma^2 / 4} \times \\
 & \left. \times \exp \left[- \left(t_s \frac{\Gamma^2 / 4}{(E - E_0 + s)^2 + \Gamma^2 / 4} + \epsilon_s \right) x \right] \right\} \quad (2-19)
 \end{aligned}$$

(S := Dopplerverstimmung $(v/c)E_0$ zwischen Quelle und Absorber; ϵ := linearer Schwächungskoeffizient; t_a = effektive Dicke des Resonanzabsorbers; t_s = effektive Dicke der Quelle; f := rückstoßfreier Anteil der γ -Emission bzw. Absorption; $(1-f)$:= nicht rückstoßfreier Anteil der γ -Emission bzw. Absorption; $\rho(x)$:= Verteilung der emittierten Atome senkrecht zur Fläche der Quelle entlang der x-Achse; Γ := Halbwertsbreite).

Die Indizes in der Gleichung (2-19) ordnen die Größen dem Absorber (a) bzw. der Quelle (s) zu. N_a bezeichnet die Anzahl der Absorberlinien, hierbei kommt der Linie j die Energie $E_j^{(a)}$ und die Intensität $W_j^{(a)}$ zu.

Die Dicke der Quelle wird von $x = 0$ bis $x = \infty$ angenommen, wobei der Flächeninhalt beliebig ist. Für das zugrundeliegende anfängliche Emissions- bzw. Absorptions-Spektrum bei Resonanz wird Lorentz-Form angenommen. Geht sowohl die Quellen- als auch die Absorberdicke gegen Null, besitzt die resultierende Linie ebenfalls Lorentz-Form, wobei sie allerdings $\geq 2 \Gamma$ ist.

Der erste Term in Gleichung (2-19) beschreibt den nichtresonanten Anteil der γ -Strahlung, welcher unabhängig von S ist und lediglich durch die gewöhnliche Massenabsorption beeinflusst wird. Der zweite Term entspricht dem resonanten Beitrag, wobei sowohl die Emission und Selbstabsorption in der Quelle, als auch die Resonanzabsorption im Absorber berücksichtigt wird. Die Halbwertsbreiten der Emission- bzw. Absorption-Linien werden als gleich angenommen.

2.4.2 Die Geschwindigkeits-Kalibrierung

Wie bereits beschrieben wurde, wird die Energie der γ -Quanten durch die Geschwindigkeitsänderung der Mössbauer-Quelle moduliert (vgl. Abschnitt 2.3). Aus diesem Grunde ist es sehr wichtig eine exakte Bestimmung der Geschwindigkeit sowohl vor-, als auch nach jeder Messung durchzuführen, um die Geschwindigkeitsskala des Mössbauer-Spektrums zu kalibrieren und die Reproduzierbarkeit der Mössbauer-Spektren zu gewährleisten. Die Geschwindigkeit des Antriebs wird mit Hilfe des bei Raumtemperatur aufzuzeichnenden Spektrums einer 25 μm dicken Folie aus natürlichem α -Eisen bestimmt. Das Raumtemperatur-Mössbauer-Spektrum dieser α -Eisen-Folie besteht aus einem magnetisch aufgespaltenen Linien-Sextett, dessen sechs Linien-Positionen sehr genau bekannt sind (VIOLET & PIPKORN, 1971; STEVENS & STEVENS, 1976).

Transmission [%]

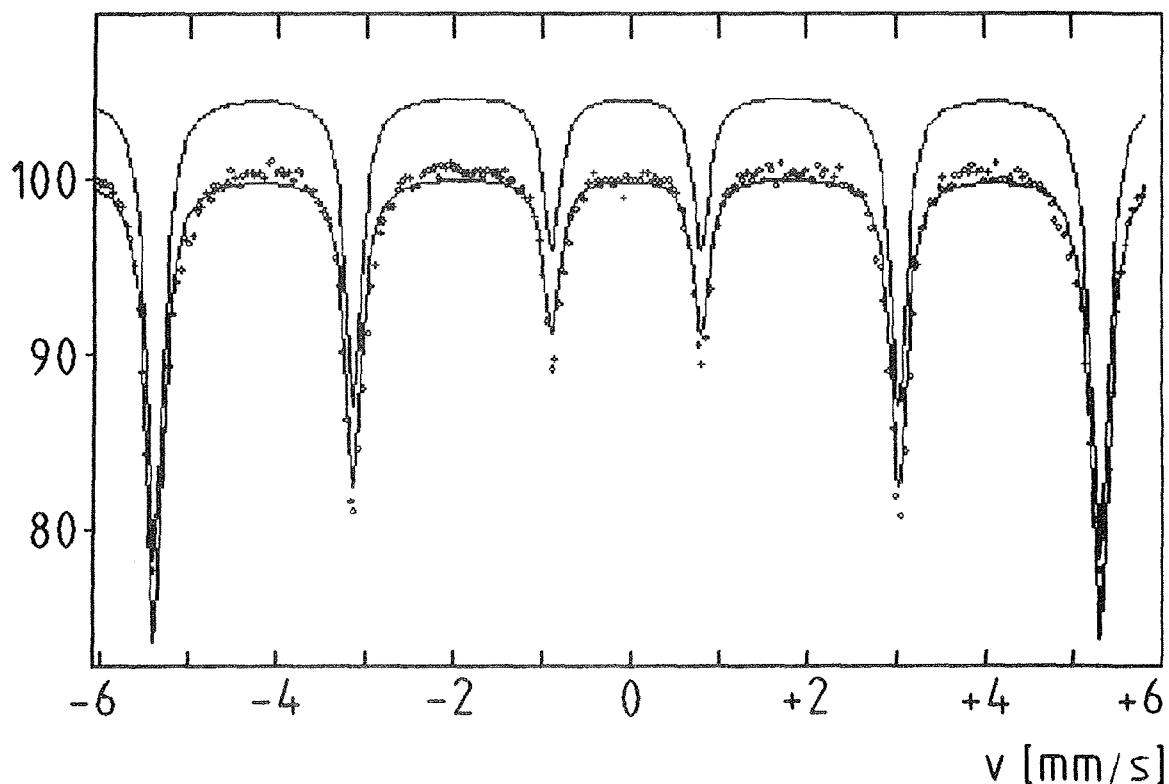
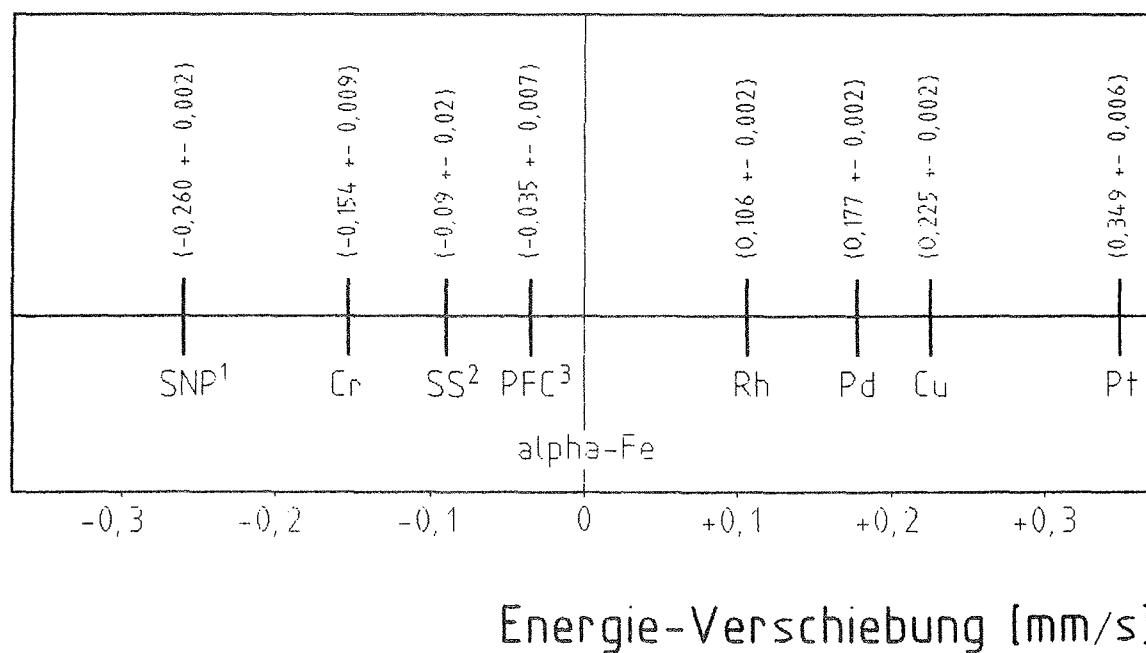


Abb. 2-14: Das magnetisch aufgespaltene Eichspektrum einer 25 μm dicken Folie aus natürlichem α -Eisen. Als γ -Strahler wurde eine ^{57}Co Quelle in Rh-Matrix verwendet ($\delta = 0,106 \text{ mm/s}$).

Mit Hilfe eines Unterprogrammes zur Geschwindigkeits-Kalibrierung des Mössbauer-Fit-Programmes WOTAN wird anhand dieser Linien die Geschwindigkeits-Skala des Mössbauer-Spektrums kalibriert (siehe Abb. 2-14).

Bei dieser Methode der Kalibrierung muß stets das Matrix-Material des verwendeten Eich-Absorbers angegeben werden, um die Vergleichbarkeit von Mössbauer-Spektren gewährleisten zu können, bei denen die Geschwindigkeits-Skala gegen andere Standard-Absorber kalibriert wurde. In der folgenden Abbildung wird die Isomerie-Verschiebung unterschiedlicher Materialien gegen das in dieser Arbeit als Eich-Absorber verwendete natürliche α -Eisen dargestellt.



¹ Natrium Nitroprusside [$\text{Na}_2(\text{CN})_5\text{NO} \times 2\text{H}_2\text{O}$]

² Stainless Steel

³ Potassium Ferrocyanide [$\text{K}_4(\text{CN})_6 \times 3\text{H}_2\text{O}$]

Abb. 2-15: Energie-Verschiebung (=Isomerie-Verschiebung) unterschiedlicher Materialien bezogen auf natürliches α -Eisen bei Raumtemperatur (nach STEVENS & STEVENS, 1976).

2.4.3 Die Genauigkeit der Auswertung

Die statistische Güte eines Mössbauer-Spektrums ist um so besser, je mehr Impulse pro Kanal akkumuliert werden (BANCROFT, 1973). Nach DYAR (1984) steigt jedoch die Fehlerwahrscheinlichkeit mit der Dauer der Messung an, so daß ein Kompromiß zwischen statistischer Güte des Spektrums und Messdauer gefunden werden muß. Als eine mögliche Fehlerquelle müssen die Geschwindigkeitsschwankungen des Antriebes angesehen werden. Aufgrund von Erfahrungen aus eigenen Messungen ist der Anstieg der Fehlerwahrscheinlichkeit jedoch nur zu einem sehr geringen Teil auf die Ungenauigkeit der Antriebsgeschwindigkeit zurückzuführen, da diese lediglich in relativ engen Grenzen schwankt und nicht in eine Richtung abweicht (siehe Abb. 2-16).

V1 (mm/s)

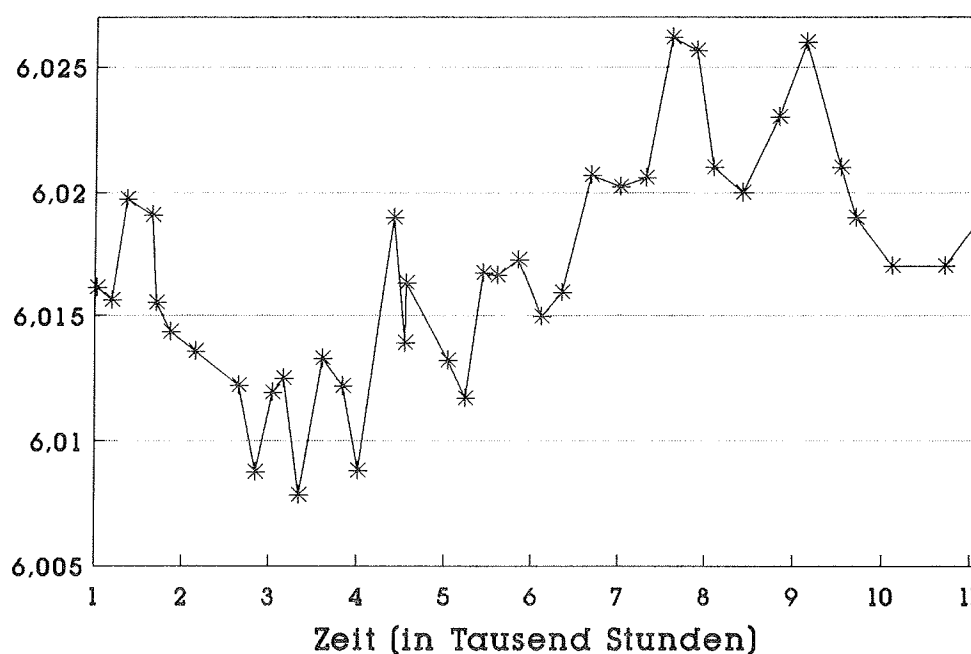


Abb. 2-16: Die Abbildung zeigt die geringe Schwankung der Antriebsgeschwindigkeit V1 der Mössbauer-Quelle, die gegen die Zeit aufgetragen ist. V1 ist die maximale Geschwindigkeit der Mössbauer-Quelle während der Geschwindigkeits-Kalibrierung (Quelle ⁵⁷Co in Rh-Matrix gegen α -Fe).

Um die Auswirkung von Geschwindigkeitsabweichungen auf die Ergebnisse der Mössbauer-Spektroskopie zu überprüfen, wurden für die Chloritprobe SM 37 Mössbauer-Spektren mit den selben Ausgangswerten für unterschiedliche Geschwindigkeiten berechnet (siehe Tab. 2-3). Bei diesen unterschiedlichen Geschwindigkeiten

handelt es sich zum Einen um die gemittelte Geschwindigkeit aus der Kalibrierung vor und nach der Aufzeichnung des Spektrums der Probe SM 37, und zum Anderen um die Geschwindigkeiten die in Abb. 2-16 die größten Abweichungen zeigen.

Tab. 2-3: ^{57}Fe -Mössbauer-Parameter der Probe SM 37, die mit den selben Ausgangswerten für unterschiedliche Geschwindigkeiten berechnet wurden. V1 ist die maximale Geschwindigkeit der Mössbauer-Quelle, die als Parameter in das WOTAN-Programm eingegeben wird (Quelle ^{57}Co in Rh-Matrix gegen $\alpha\text{-Fe}$ bei Raumtemperatur).

Probe SM 37	Fe^{2+}				Fe^{3+}				χ^2	Imp./Kan. (Mio.)	$\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}}$		
		Δ^*	δ^*	Γ^*	A(%)		Δ^*	δ^*				Γ^*	A(%)
V1 = 6,005	A	2,71	1,13	0,27	56,2	T	0,52	0,20	0,33	2,7	1,17	1,062	0,972
	B	2,53	1,13		34,7								
	C	2,15	1,16		6,3								
V1 = 6,010	A	2,71	1,13	0,27	56,3	T	0,51	0,20	0,33	2,8	1,17	1,062	0,972
	B	2,53	1,14		34,6								
	C	2,15	1,16		6,3								
V1 = 6,015	A	2,71	1,13	0,27	56,3	T	0,51	0,20	0,33	2,9	1,18	1,062	0,972
	B	2,54	1,14		34,6								
	C	2,15	1,15		6,2								
V1 = 6,020	A	2,72	1,13	0,27	56,4	T	0,51	0,20	0,33	2,8	1,17	1,062	0,972
	B	2,54	1,14		34,6								
	C	2,14	1,15		6,2								
V1 = 6,025	A	2,72	1,13	0,27	56,5	T	0,51	0,20	0,33	2,8	1,17	1,062	0,972
	B	2,54	1,14		34,6								
	C	2,14	1,15		6,1								
Mittelw.	A	2,71	1,13		56,3	T	0,51	0,20		2,8			0,972
	B	2,54	1,14		34,6								
	C	2,15	1,15		6,2								
Stdabw. \pm	A	0,005	-		0,1	T	0,004	-		0,07			-
	B	0,005	0,004		0,04								
	C	0,005	0,005		0,08								

* $\pm 0,02$ mm/s

Aus den Daten in Tab. 2-3 geht hervor, daß die Abweichungen, die auf die unterschiedlichen Geschwindigkeiten zurückzuführen sind vernachlässigt werden können, da sie innerhalb der mathematischen Fehlergrenzen von $\pm 0,02$ mm/s liegen. Um etwaige Fehler bei der Aufzeichnung eines Spektrums zu erkennen, und die Reproduzierbarkeit der Mössbauer-Spektren zu gewährleisten, ist es aber dennoch notwendig vor und nach jeder Messung eine Geschwindigkeits-Kalibrierung durchzuführen.

Um die Reproduzierbarkeit der Mössbauer-Spektren zu untersuchen, wurde die Chloritprobe SM 05 fünfmal gemessen und die Mittelwerte sowie die Standardabweichungen

chung berechnet. Wie aus Tab. 2-4 hervorgeht, liegt die Standardabweichung für die Werte der Mössbauer-Parameter innerhalb der Grenzen des Fehlers von $\pm 0,02$ mm/s.

Tab. 2-4: Die Chloritprobe SM 05 wurde fünfmal gemessen um die Reproduzierbarkeit der ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektren zu untersuchen (Quelle ⁵⁷Co in Rh-Matrix gegen α -Fe bei Raumtemperatur).

Probe	Fe^{2+}					Fe^{3+}					χ^2	Imp./Kan. (Mio.)	$\frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Fe^{3+}}$
		Δ^*	δ^*	Γ^*	A(%)		Δ^*	δ^*	Γ^*	A(%)			
X 05	A	2,70	1,13	0,27	58,9	D	0,51	0,58	0,33	2,5	1,93	0,995	0,94
	B	2,54	1,13		26,0	E	-	-		-			
	C	2,20	1,10		9,1	T	0,35	0,34		3,5			
Y 05	A	2,70	1,14	0,27	58,9	D	0,53	0,62	0,33	2,5	1,71	0,700	0,94
	B	2,54	1,13		26,2	E	-	-		-			
	C	2,20	1,10		9,2	T	0,36	0,37		3,1			
Z 05	A	2,69	1,13	0,27	62,1	D	0,51	0,57	0,33	2,2	1,73	0,955	0,94
	B	2,51	1,13		24,0	E	-	-		-			
	C	2,18	1,09		7,5	T	0,33	0,34		4,2			
A 05	A	2,69	1,14	0,27	61,1	D	0,49	0,59	0,33	2,4	1,38	0,73	0,93
	B	2,51	1,13		24,1	E	-	-		-			
	C	2,17	1,09		8,1	T	0,33	0,33		4,3			
B 05	A	2,69	1,14	0,27	60,7	D	0,51	0,59	0,33	2,5	1,90	1,015	0,93
	B	2,52	1,13		24,3	E	-	-		-			
	C	2,16	1,10		8,0	T	0,32	0,33		4,2			
Mittelw.	A	2,69	1,14		60,3	D	0,51	0,59		2,4			0,94
	B	2,52	1,13		24,9	E	-	-		-			
	C	2,18	1,10		8,4	T	0,34	0,34		3,9			
Stdabw.±	A	0,005	0,005		1,4	D	0,01	0,02		0,13			0,005
	B	0,02			1,1	E	-	-		-			
	C	0,02	0,005		0,7	T	0,02	0,02		0,53			

* $\pm 0,02$ mm/s

Die Standardabweichung der Flächenanteile der einzelnen Doubletts am Gesamtspektrum liegt zwischen $\pm 0,13$ % und $\pm 1,4$ %. Es ist zu beachten, daß eine Standardabweichung von $\pm 0,53$ % bei einem Doublett mit einem Flächenanteil von 3,9 % (Mittelwert) am Gesamtspektrum, einen relativen Fehler von $\pm 13,6$ % ausmacht. Beim Doublett mit einem Flächenanteil von 60,3 % (Mittelwert), macht dagegen eine Standardabweichung von $\pm 1,4$ % nur einen relativen Fehler von $\pm 2,3$ % aus. Bei der Bestimmung des Fe^{2+}/Fe^{3+} -Verhältnisses beträgt der relative Fehler nur $\pm 0,6$ %.

3 ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie an trioktaedrischen Chloriten der Mg-Fe-Mischkristallreihe

3.1 Einleitung und Fragestellung

Chlorite sind Alumosilikate, die zur Gruppe der Phyllosilikate gehören. Der Name Chlorit leitet sich vom griechischen chloros (grün) ab, da die meisten Chloritvarietäten grün gefärbt sind.

Chlorite treten sowohl in metamorphen- und magmatischen Gesteinen, als auch in Böden und Sedimenten weitverbreitet auf. In vielen niedrig- bis mittelgradig regionalmetamorphen Gesteinen sind Chlorite accessorisch vertreten, in den metamorphen Gesteinen der Grünschieferfazies ist dieses Schichtsilikat dominierend und sogar namengebend (BAILEY, 1988). In magmatischen Gesteinen kommen Chlorite in den meisten Fällen als sekundäre spätmagmatische oder hydrothermale Alterationsprodukte von Eisen-Magnesium Mineralen wie z.B. Glimmer, Pyroxene, Amphibole, Granate und Olivine vor. Chlorite findet man aber auch in Pegmatiten, in veränderten basischen Gesteinen, in hydrothermalen Alterationszonen im Umfeld von Erzkörpern und als klassische Kluftmineralisation (DEER et al., 1966; VELDE, 1985; SHIROZU, 1978).

In Böden und Sedimenten sind Chlorite als Nebenbestandteil allgemein weit verbreitet, und bilden gelegentlich den Hauptanteil an der Tonfraktion von Sedimenten (BAILEY, 1975). Die Herkunft der Chlorite in Sedimenten ist weitgehend detritisch (BERRY & JOHNS, 1966; GIBBS, 1967; GRIFFIN et al., 1968; HAYES, 1970), es gibt jedoch auch Belege für die diagenetische Neubildung in marinen Sedimenten (ECKEHARDT, 1958; HAYES, 1970; HARDER, 1965, 1973, 1977, 1978; BAILEY, 1988).

Der Chloritchemismus ist durch Substitutionsprozesse unter den Kationen sehr variabel (BISH & GIESE, 1981), und hängt unmittelbar von den physiko-chemischen Bedingungen während der Genese ab (HAYES, 1970; WALSH, 1986). Die Zusammensetzung authigen gebildeter Chlorite eignet sich daher vorzüglich, um auf die Bedingungen während der Diagenese zu schließen.

Während von metamorphen- und magmatischen Chloriten eine Reihe von chemischen Analysen vorliegen sind adäquate Angaben über Chlorite in Sedimenten, aufgrund der geringen Korngröße und der schlechten Fraktionierbarkeit innerhalb der Tonfraktion, nur selten zu finden. Eine geeignete Methode, um Tonminerale anhand ihrer Eisenbindungsformen in unveränderten Sedimenten zu untersuchen, ist die Mössbauer-Spektroskopie (COEY, 1980; KÖNIG et al., 1988). Durch die teilweise oder vollständige Überlagerung der Absorptionsbanden unterschiedlicher Eisenminerale kommt es jedoch häufig zu Schwierigkeiten bei der Auswertung der Spektren.

In diesem Kapitel sollen zunächst, anhand von metamorphen bzw. magmatischen Referenz-Chloriten, folgende Fragen geklärt werden:

- ◆ Wie, und in welchem Oxidationszustand ist das Eisen auf die unterschiedlichen Schichten, bzw. die verschiedenen Gitterpositionen der Chlorite verteilt ?
- ◆ Besteht eine Korrelation zwischen der chemischen Zusammensetzung der trioktaedrischen Chlorite der Mg-Fe-Mischkristallreihe und den Mössbauer-Parametern Quadrupol-Aufspaltung und/oder Isomerie-Verschiebung ?
- ◆ Kann man über die Mössbauer-Parameter auf das Mg-Fe-Verhältnis von Chloriten in Sedimenten schließen ?

3.2 Die Struktur der Chlorite

Da in der Literatur über Tonminerale immer wieder fehlerhafte oder zumindest nicht mehr verwendete Fachbegriffe in bezug auf die Struktur der Chlorite verwendet werden, möchte ich an dieser Stelle die offiziellen Bezeichnungen vorstellen.

Entsprechend der Empfehlungen des AIPEA³⁻¹ Nomenklaturkomitees (BRINDLEY & PEDRO, 1972), wird anstatt der häufig benutzten ungenauen Bezeichnung Talkschichtpaket die Bezeichnung **2:1-Schichtpaket** verwendet. Anstelle von Brucitschicht wird der Terminus **Hydroxidschicht** vorgeschlagen. Ebenso hat sich die AIPEA Kommission nach BRINDLEY & PEDRO (1970) auf die Bezeichnungen **Ebene** für eine einzelne Atomlage, **Schicht** für mehrere zusammengehörenden Ebenen (z.B. Tetraederschicht oder Oktaederschicht) und **Schichtpaket** für mehrere zusammengehörende Schichten (z.B. 1:1- oder 2:1-Schichtpaket) geeinigt. Eine **Schicht** ist also eine Kombination von **Ebenen**, und ein **Schichtpaket** ist eine Kombination von **Schichten**. **Schichtpakete** können durch verschieden zusammengesetzte **Zwischenschichten**, welche Kationen, hydratisierte Kationen, organische Moleküle, hydroxidische Oktaedergruppen oder Schichten enthalten, voneinander getrennt werden (BAILEY, 1980).

Die Zellparameter einiger Chloritvarietäten wurden zuerst von MAUGIN (1928, 1930) bestimmt; die Kristallstruktur der Chlorite beschrieb als erster PAULING (1930). Detailliertere Untersuchungen mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen an Pulverpräparaten (z.B. ENGELHARDT, 1942) zeigten, daß die Chloritstruktur aus einem regelmäßig alternierenden 2:1-Schichtpaket und einer Hydroxidschicht aufgebaut wird. Die Parameter der monoklinen Elementarzelle sind $a = 5,3 \text{ \AA}$, $b = 9,2 \text{ \AA}$ und $c = 14,3 \text{ \AA}$; der Winkel β beträgt 97° (DEER et al., 1967). Das 2:1-Schichtpaket wird aus einer Tetraederschicht und zwei Oktaederschichten aufgebaut (siehe Abb. 3-1). Die Zentren der Oktaeder werden von Kationen gebildet, welche von vier O^{2-} und zwei OH^- Liganden umgeben sind. Es gibt zwei Gruppen unterschiedlicher Oktaeder (siehe Abb. 3-2a), wobei in der M1-Position die Hydroxid-Ionen an den beiden Spitzen des Oktaeders gegenüberliegend angeordnet sind (trans-Konfiguration), in der M2-Position befinden sich die Hydroxid-Ionen nebeneinander (cis-Konfiguration).

³⁻¹ Association International Pour l'Étude des Argiles.

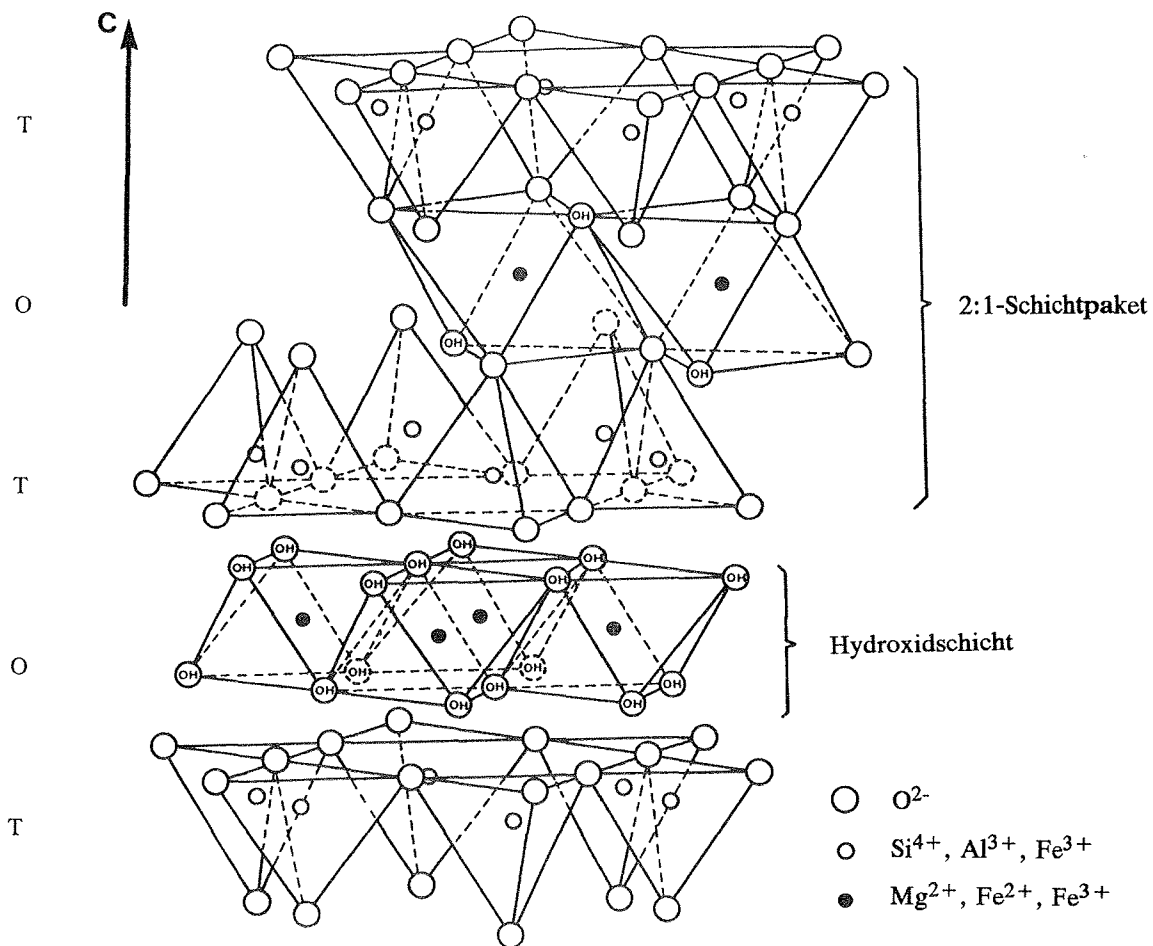
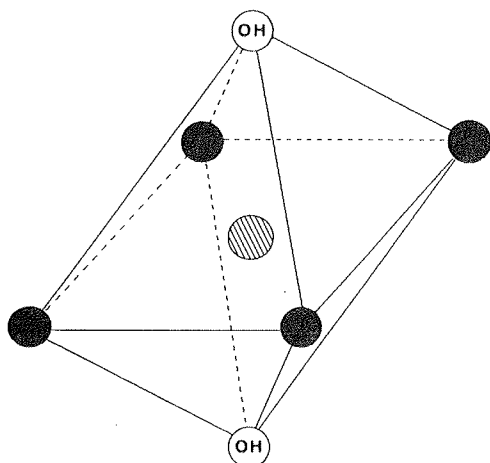


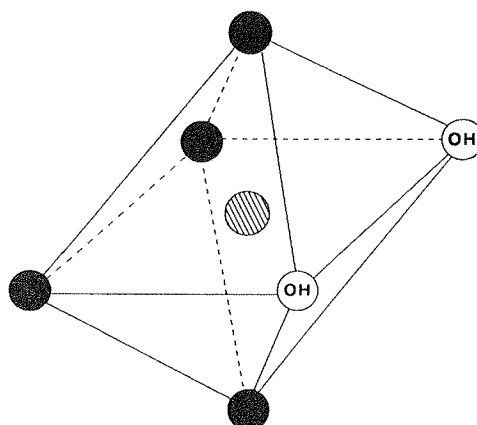
Abb. 3-1: Strukturmodell eines trioktaedrischen Chlorites. Die Chloritstruktur wird von einem 2:1-Schichtpaket und einer Hydroxidschicht aufgebaut, deren gemeinsame Dicke ca. 14,3 Å beträgt (T = Tetraederschicht, O = Oktaederschicht).


Die M1- und M2-Oktaeder besitzen eine ähnliche Größe und einen ähnlichen Grad der Verzerrung (RULE & BAILEY, 1987); das zahlenmäßige Verhältnis der M2- zu den M1-Positionen beträgt 2:1 (siehe Abb. 3-2 b). Werden alle Oktaederzentren durch zweiwertige Kationen besetzt, so wird die Besetzung als trioktaedrisch bezeichnet. Werden nur 2/3 der vorhandenen oktaedrischen Gitterpositionen durch dreiwertige Kationen besetzt, so spricht man von einer dioktaedrischen Besetzung. In der Natur sind diese Bedingungen jedoch nur annähernd erfüllt.

a) M1-Position in trans-Konfiguration



M2-Position in cis-Konfiguration

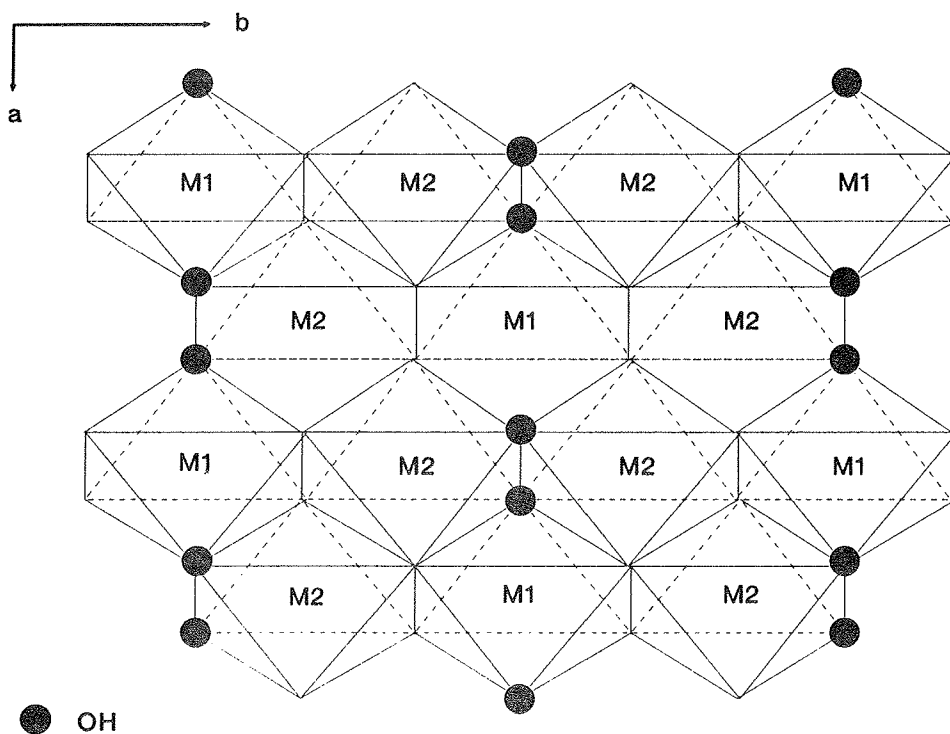


 $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}^{2+}$

 O^{2-}

 OH^-

b)



 OH

Abb. 3-2: a) Die oktaedrische M1- und M2-Position der Oktaederschicht des 2:1-Schichtpaketes in trans- bzw. cis-Konfiguration und b) die schematische Darstellung der Oktaederschicht des 2:1-Schichtpaketes parallel zur ab-Ebene (nach ANNERSTEN, 1974).

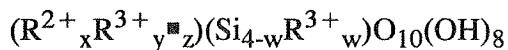
Die Hydroxidschicht wird aus Oktaedern gebildet, die ausschließlich OH⁻-Ionen als Liganden besitzen; aufgrund von Ergebnissen aus Strukturverfeinerungen müssen ebenfalls zwei Gitterposition unterschieden werden. Hierbei handelt es sich um die M3- und um die M4-Position, die im Verhältnis 2:1 auftreten. Das kleinere M4-Oktaeder liegt in einem Symmetriezentrum, und aufgrund des Größenunterschiedes ist das M3-Oktaeder stark verzerrt (RULE & BAILEY, 1987).

Nach Polytypieuntersuchungen von BROWN & BAILEY (1962) sind vier unterschiedliche Anordnungen der Hydroxidschicht relativ zum 2:1-Schichtpaket möglich. Diese vier Strukturtypen werden als Ia, Ib, IIa und IIb Typen bezeichnet, wobei der IIa Typ der instabilste ist und in der Natur bisher nicht nachgewiesen werden konnte (HAYES, 1970). Annähernd 80 Prozent der in der Natur verwirklichten Chlorite kristallisieren im kristallchemisch stabilsten IIb Typ (BROWN & BAILEY, 1962), welche in den meisten Fällen aufgrund der oktaedrischen Kationenordnung eine triklin Symmetrie besitzen (RULE & BAILEY, 1987).

BROWN & BAILEY (1962) stellten fest, daß in der regionalmetamorphen Chloritzone und in mittel- bis hochtemperatur Erzlagerstätten ausschließlich Chlorite des IIb Typ vorkommen. Die Chlorite des I Typ kommen fast ausschließlich bei niedrigeren Temperaturen vor (HAYES, 1970), aber auch bis zum Übergang Diagenese/niedriggradige Metamorphose (BROWN & BAILEY, 1962; WEAVER et al., 1984). Bei den I Typ Chloriten in Sedimenten handelt es sich nach HAYES (1970) ausschließlich um authigene Neubildungen, welche mit zunehmender Sedimentbedeckung vom instabilsten Ia Typ über den stabileren Ib ($\beta = 97^\circ$) Typ, schließlich bei noch mächtigerer Sedimentbedeckung in den Ib ($\beta = 90^\circ$) Typ übergehen. Bei Bedingungen der niedriggradigen Metamorphose wird der Ib ($\beta = 90^\circ$) Typ letztendlich in den IIb Typ umgewandelt (BROWN & BAILEY, 1962; HAYES, 1970).

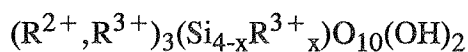
3.3 Die Chemie der Chlorite

Eine allgemeine Chloritzusammensetzung kann durch die Formel:

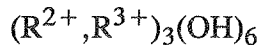


dargestellt werden, wobei $x+y+z = 6$ und $z = (y-w)/2$ und das Symbol \blacksquare für die Gitterleerstellen steht. Definitionsgemäß dürfen bei trioktaedrischen Chloriten maximal 0,5 Gitterleerstellen in der Strukturformel auftreten (WIEWIORA & WEISS, 1990).

Das 2:1-Schichtpaket ist durch die allgemeine Formel



zu charakterisieren; die Hydroxidschicht entspricht der allgemeinen Formel:



Die Platzhalter R^{2+} und R^{3+} stehen für die oktaedrisch- bzw. tetraedrisch koordinierten Kationen Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} sowie Fe^{3+} . In einigen Chloritvarietäten kommen Substitutionen durch Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , V^{2+} , Cu^{2+} , Li^+ oder Zn^{2+} vor.

Die Tetraederschichten des 2:1-Schichtpaketes haben infolge der Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} , oder gelegentlich durch Fe^{3+} , B^{3+} , Zn^{2+} oder Be^{2+} , einen Überschuss an negativer Ladung. Aufgrund von Strukturverfeinerungen und infrarotspektroskopischen Untersuchungen ist bekannt, daß die Ladung der Oktaederschicht innerhalb des 2:1-Schichtpaketes nahezu ausgeglichen ist (BAILEY, 1988). Die daraus resultierende negative Gesamtladung des 2:1-Schichtpaketes wird durch einen positiven Ladungsüberschuss der Hydroxidschicht neutralisiert (BRINDLEY, 1951; RULE & BAILEY, 1987). Die positive Ladung der Hydroxidschicht kommt durch die Substitution von R^{2+} durch R^{3+} zustande, wobei aus Strukturverfeinerungen monokliner Iib-2 und trikliner Iib-4 Typ Chlorite hervorgeht, daß die dreiwertigen Kationen der Hydroxidschicht - im wesentlichen Al^{3+} - bevorzugt die M4-Position besetzen (PHILLIPS et al., 1980; RULE & BAILEY, 1987; JOSWIG & FUESS, 1990; WALKER & BISH, 1992). Nach BISH & GIESE (1981) nimmt die Stabilität der Iib

Struktur dadurch deutlich zu. Die Anzahl der dreiwertigen oktaedrischen Kationen ist mit der Anzahl der tetraedrischen Al^{3+} Kationen korreliert. Wenn die totale Anzahl der dreiwertigen oktaedrischen Kationen ungefähr der Anzahl der tetraedrisch koordinierten Al^{3+} Kationen entspricht, dann ist die Summe der zweiwertigen- und der dreiwertigen oktaedrischen Kationen - bezogen auf die halbe Elementarzelle - annähernd sechs (FOSTER, 1962). Ist die totale Anzahl der dreiwertigen oktaedrisch koordinierten Kationen größer als die Anzahl der tetraedrisch koordinierten Al^{3+} Kationen, so werden nach FOSTER (1962) die überschüssigen dreiwertigen oktaedrischen Kationen durch zweiwertige Kationen im Verhältnis 2:3 ersetzt.

Die Fähigkeit der Chlorite in größerem Umfang sowohl Kationen der Tetraederschicht, als auch der beiden Oktaederschichten zu substituieren und dabei sogar von der oben beschriebenen Neutralität der Gesamtladung abzuweichen, ist zum Teil auf die relativ starken Sauerstoffbrückenbindungen zwischen der Hydroxidschicht und der Tetraederschicht des 2:1-Schichtpaketes zurückzuführen (BISH & GIESE, 1981). Die Chloritstruktur ist durch die Sauerstoffbrückenbindungen selbst dann noch stabil, wenn die Hydroxidschicht durch extreme Kationen-Substitutionen elektrostatisch neutral ist. Diese extremen Situationen sind in der Natur wahrscheinlich nicht verwirklicht, da nach FOSTER (1962) anhand von über 150 Analysen die Si^{4+} - Al^{3+} Substitutionen innerhalb der Tetraederschicht, bezogen auf 18 Sauerstoffatome, nur in den Grenzen von 2,34 bis 3,45 Si^{4+} bzw. 1,66 bis 0,55 Al^{3+} Atomen schwanken, wobei der Mittelwert bei ca. 2,70 Si^{4+} bzw. 1,30 Al^{3+} Atomen liegt. BROWN & BAILEY (1962) stellten mit röntgenographischen Methoden nach SHIROZU (1958) Variationen von 2,30 bis 3,39 Si^{4+} bzw. 1,70 bis 0,61 Al^{3+} Atomen fest, wobei der Mittelwert bei 2,69 Si^{4+} bzw. 1,31 Al^{3+} Atomen liegt.

3.4 Die Klassifikation der Chlorite

Aufgrund der bereits im Abschnitt 3.2 dargestellten sehr variablen chemischen Zusammensetzung der Chlorite ist es sehr schwierig eine umfassende Klassifikation zu erreichen. Das AIPEA Komitee empfiehlt, die Chloritgruppe in die drei Untergruppen der dioktaedrischen Chlorite, der di-, trioktaedrischen Chlorite sowie der trioktaedrischen Chlorite zu gliedern (BRINDLEY & PEDRO, 1970). Nach BAILEY (1988) kommt zusätzlich noch die Gruppe der tri-, dioktaedrischen Chlorite hinzu.

Da die meisten Chlorite trioktaedrisch sind, erstellte TSCHERMAK (1890) das erste Klassifizierungs-Schema ausschließlich für die trioktaedrischen Chlorite. Im Laufe der Zeit wurde dieses Klassifizierungs-Schema durch Fortschritte im Wissen über die Zusammensetzung und die Struktur der Chlorite modifiziert. Die wichtigsten modernen Klassifikations-Schematas sind die von HEY (1954), FOSTER (1962) und BAYLISS (1975). Das Klassifikations-Schema von HEY (1954) ist jedoch das bekannteste, und noch immer am gebräuchlichsten.

Im Gegensatz zu den genannten Klassifizierungen, welche nur die vorwiegend vorkommenden trioktaedrischen Chlorite berücksichtigen, schlugen WIEWIORA & WEISS (1990) ein allgemeines Klassifikations-Schema vor, welches jedoch aufgrund der großen Variabilität der Chlorite sehr umfangreich und unübersichtlich ist.

Da es sich bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Chloriten ausschließlich um trioktaedrische Chlorite handelt (vgl. Abschnitt 3.6), werden die vereinfachenden Nomenklaturvorschläge für trioktaedrische Chlorite von BAYLISS (1975) verwendet, zumal diese vom AIPEA Nomenklaturkomitee offiziell angenommen wurden (BAILEY, 1980).

Nach BAYLISS (1975) werden die folgenden Endglieder der Mischkristallreihen innerhalb der trioktaedrischen Chlorit-Untergruppe vorgeschlagen:

- ◆ Klinochlor für das Mg^{2+} -dominante Endglied: $(\text{Mg}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
- ◆ Chamosit für das Fe^{2+} -dominante Endglied: $(\text{Fe}^{2+}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
- ◆ Nimit für das Ni^{2+} -dominante Endglied: $(\text{Ni}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
- ◆ Pennantit für das Mn^{2+} -dominante Endglied: $(\text{Mn}^{2+}_5\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

Die Nomenklatur wurde von BAILEY (1988) durch

◆ Baileychlor für das Zn^{2+} -dominante Endglied: $(\text{Zn}_5 \text{Al})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

ergänzt (RULE & RADKE, 1988). Die Namen der Chloritvarietäten zwischen den Endgliedern der Mischkristallreihen werden durch ein wichtiges oktaedrisches Kation - welches nicht das dominante Kation ist - und/oder bei abweichender Tetraederbesetzung durch das von der normalen Endgliedzusammensetzung abweichende Kation bestimmt (vgl. SCHALLER, 1930). Die Bezeichnung Fe-Si-Klinochlor wird für eine Chloritzusammensetzung verwendet, die der Formel $(\text{Mg}_4\text{FeAl})(\text{Si}_{3,2}\text{Al}_{0,8})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ entspricht. Für die unterschiedlichen Polytypen sollen zusätzlich die Symbole nach BROWN & BAILEY (1962) benutzt werden.

3.5 Material und Methoden

3.5.1 Probenmaterial

Die untersuchten Chlorite wurden vom Fachgebiet Mineralogie (Prof. Dr. O. Brockamp) des Fachbereiches Geowissenschaften der Universität Bremen zur Verfügung gestellt (siehe Tab. 3-1). Bei den Proben handelt es sich ausschließlich um Referenz-Chlorite, die sich durch einen hohen Reinheitsgrad auszeichnen.

Tab. 3-1: Herkunft und Eigenfarbe der untersuchten Chlorite.

Probe *	Herkunftsland	Region	Eigenfarbe **
SM 03	CSFR	Gobitschau	gelbliches grau 5 Y 8/1
SM 04	Deutschland	Schmiedfeld/Thüringen	gräuliches oliv 10 Y 4/2
SM 05	Österreich	Jassing/Stelermark	gräuliches oliv 10 Y 4/2
SM 37	USA	Dona Ana Co./New Mexico	gelbliches grau 5 Y 7/2
SM 38	Österreich	Jassing/Stelermark	gräuliches oliv 10 Y 4/2
SM 40	GUS	Achmatowsk	gelbliches grau 5 Y 8/1
SM 45	USA	Chester Co./Pennsylvania	helles bläuliches grau 5 B 7/1
SM 46	Österreich	Leoben/Hänselberg	helles oliv-grau 5 Y 6/1
SM 50	Schweiz	Locarno/Valle Maggia	blasses grün 10 G 8/2

* Standardminerale der Tonmineralsammlung des Fachgebietes Mineralogie des Fachbereiches Geowissenschaften der Universität Bremen

** G.S.A. Rock Color Chart

3.5.1.1 Probenaufbereitung

Die Referenz-Chlorite wurden im Achatmörser grob zerkleinert, anschließend in der Kugelmühle ca. 10 Minuten lang gemahlen und die Fraktion < 125 µm abgetrennt. Eine Korngrößen-Untersuchung mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) an der Probe SM 05 zeigt, daß die Korngröße des Hauptanteils der Probe < 20 µm ist (siehe Abb. 3-3).

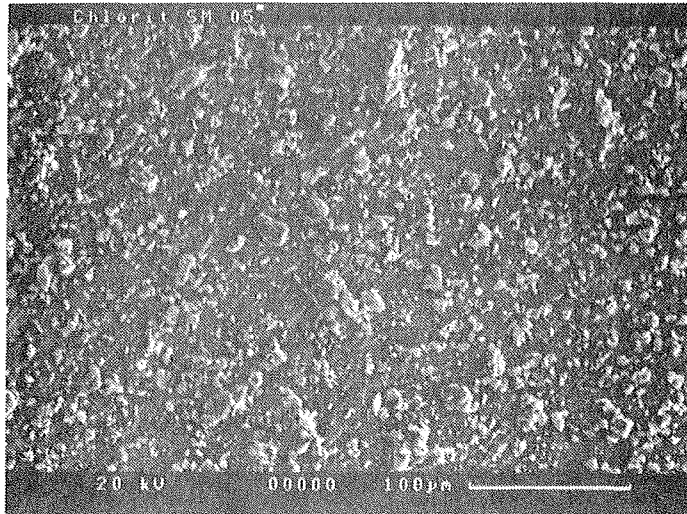


Abb. 3-3: Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) Aufnahme des Referenz-Chlorites SM 05. Die Korngröße des Hauptanteils der Probe ist $< 20 \mu\text{m}$.

3.5.2 Untersuchungsmethoden

3.5.2.1 Röntgenstruktur-Analyse

Die Struktur-Untersuchungen der Referenz-Chlorite zur Identifizierung der Polytypen wurden an Pulverpräparaten durchgeführt. Es wurde ein Diffraktometer D 500 der Fa. Siemens mit einer Cu-Röhre (Wellenlänge = $1,54086 \text{ \AA}$) und einem Graphitsekundärmonochromator verwendet. Die Röhrenleistung betrug 40 KV und 30 mA. Die Meßzeit betrug $1/4^\circ$ pro Minute; die Größe des Auffangschlitzes lag bei $0,15^\circ$ und die des Divergenzschlitzes bei 1° (PETERSEN, 1989).

3.5.2.2 Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS)

Die Pulverproben wurden mit einem Flußsäure-Perchlorsäure-Aufschluß nach HERRMANN (1975) aufgeschlossen, und im Anschluß wurden die Elementgehalte von

Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na und K der Referenz-Chlorite mit Hilfe der Atom-Absorption-Spektroskopie bestimmt. Der Gesamteisengehalt wurde als Fe_2O_3 bestimmt. Die Meßfehler liegen im Bereich von < 3 rel%. Als Meßgerät diente das Flammen-Atom-Absorptions-Spektrometer 2380 der Firma Perkin-Elmer; der Glühverlust wurde gravimetrisch durch Tempern bei 1050°C erfaßt.

Die Fe^{2+} -Bestimmung wurde, je nach Gesamteisengehalt der Chlorite, mit Probenmengen zwischen 30 und 200 mg durchgeführt. Zu der gemahlene Chloritprobe wurden 25 ml Vanadat-Gebrauchslösung sowie 10 ml Flußsäure (1:3) hinzugegeben. Der Aufschluß wurde unter ständigem Rühren mit dem Magnetrührer für 3 bis 5 Stunden auf 72°C erhitzt. Im Anschluß daran wurde die Probe mit wenig dest. H_2O in einen Erlenmeyerkolben, mit 25 ml H_3PO_4 (1:3) und 40 ml ges. H_3BO_3 -Lösung, überspült. Zum Schluß wird mit Fe^{2+} -Lösung potentiometrisch zurücktitriert und über den Verbrauch an Fe^{2+} -Lösung der FeO-Gehalt der Probe bestimmt.

3.5.2.3 Polarographie

Die polarographischen Messungen wurden von mir mit dem Polarecord E 506 der Firma Metrohm Herisan durchgeführt. Es wurde sowohl das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis, als auch der Gesamteisengehalt einiger ausgewählter Referenz-Chlorite bestimmt.

Zuerst wurde das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis der Referenz-Chlorite mit Hilfe der Gleichstrom-Polarographie an einer statischen Quecksilber-Tropfelektrode (SMDE) im Tast-Modus (DC_T) bestimmt, anschließend wurde der Gesamteisengehalt mit Hilfe der Wechselstrom-Polarographie an einer statischen Quecksilber-Tropfelektrode (SMDE) im Tast-Modus (AC_T) gemessen. Gemessen wurde in einem Spannungsbereich von 0 bis 0,5 V bei einer Tropfzeit von jeweils 1 s; es wurde eine Spannungs-Amplitude von 25 mV eingestellt.

Als Grundelektrolyt diente eine Lösung von 0,5 mol/l H_3BO_3 , 0,5 mol/l KOH und 0,5 mol/l K_2Ox , die mit 10 ml konz. H_3PO_4 (84%) pro Liter versetzt wurde. Das vom Grundelektrolyt aufgenommene DC_T -Polarogramm zeigt über den gesamten Spannungsbereich von 0 bis 0,5 V einen konstanten Strom an, der durch die Zugabe

von 1 ml eisenfreier Aufschlußlösung nicht verändert wurde. Durch die Zugabe von 1 ml der Aufschlußlösung wurde der pH-Wert in der Meßlösung auf 3,0 eingestellt, wobei die Borsäure im Grundelektrolyt die Aufgabe hatte überschüssiges Fluorid abzubinden, und beim Aufschluß möglicherweise gebildete unlösliche Fe-Fluorid-Salze wieder aufzulösen (BEGHEIJN, 1979).

Im Meßgefäß wurden 19 ml des Grundelektrolyten 20 Minuten mit Argon entgast und im Anschluß daran die Grundlinie aufgenommen. In der Zwischenzeit wurden, abhängig vom Eisengehalt der Probe, zwischen 30 und 200 mg Probenmenge in ein 25 ml fassendes Polypropylen-Fläschchen gefüllt und 5 Minuten mit Argon gespült. Anschließend wurden 1 ml konzentrierter Schwefelsäure (95-97%) und 1 ml H₂O-dest. zugegeben. Das Chlorit-Pulver wurde mit einem Magnetrührer suspendiert und das Gefäß weiterhin mit Argon gespült. Nach 2 Minuten wurden 2 ml Flußsäure (40%ig) zugegeben, und die Extraktion eine weitere Minute unter Rühren und Argonzufuhr fortgesetzt. Die Aufschlußlösung wurde aufgrund der exothermen Reaktion von konz. Schwefelsäure und Wasser, sowie durch die Reaktion der Flußsäure mit dem Chlorit zu Beginn der Reaktion auf ca. 50 bis 60° C erwärmt. Die Temperatur lag stets unter dem Flußsäure-Siedepunkt, so daß keine HF-Gasphase gebildet wurde. Für die Messung wurde 1 ml der Suspension mit einer Eppendorf-Pipette abgenommen und in das mit 19 ml sauerstofffreiem Grundelektrolyt gefüllte polarographische Meßgefäß gegeben. Dann wurde zweimal das Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnis (DC_T/SMDE) bestimmt, und anschließend der Gesamteisengehalt (AC_T/SMDE) jeweils nach Zugabe von zweimal 1 ml einer Standard-Fe³⁺-Salzlösung gemessen und der Eisengehalt der Probe mit Hilfe des Standardadditions-Verfahren berechnet. Die Meßfehler für beide Verfahren liegen im Bereich von < 3 rel%.

3.5.2.4 ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie

Die ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektren wurden mit einer Apparatur der Fa. Wissel Elektronik aufgenommen, wie sie in Abschnitt 2.3 beschrieben wird. Um Störungen durch Vibrationen etc. zu minimieren (GOODMAN, 1980; RAN COURT, 1989), wurde die Apparatur auf einer ca. 150 kg schweren Granitplatte aufgebaut, die zusätzlich durch das Gewicht der Bleiabschirmung beschwert wurde.

In den im Rahmen dieser Arbeit aufgezeichneten Mössbauer-Spektren ist ein zusätzliches Mössbauer-Doublett vorhanden, welches nicht auf die untersuchten Proben zurückzuführen ist. Dieses Doublett wird durch einen geringen Eisengehalt einer Aluminium-Folie verursacht, die zur Eliminierung der 6,8 keV Röntgenstrahlung in den Strahlengang zwischen Quelle und Zählrohr installiert wurde. Die Mössbauer-Parameter dieses Doubletts haben die Werte $\Delta = 0,32 \pm 0,02$ mm/s und $\delta = 0,115 \pm 0,02$ mm/s, der Flächenanteil dieses Doubletts an den Spektren ist abhängig von der Gesamtintensität des Spektrums (siehe Anhang). Bei der Berechnung der Flächenanteile der Gitterpositionen bzw. der unterschiedlichen Mineralphasen wurde der Flächenanteil dieses Doubletts vom Gesamtspektrum abgezogen, und die restlichen Doubletts auf hundert Prozent normiert. Aus den graphischen Darstellungen der Mössbauer-Spektren konnte dieses Doublett nicht entfernt werden, so daß im Bereich des dreiwertigen Eisens die Mössbauer-Spektren der Proben den Flächenanteil dieses Doubletts zusätzlich enthalten.

Zur Optimierung der Meßstatistik wurden Spektren mit ca. einer Million Impulse pro Kanal aufgezeichnet (DYAR, 1984), für die eine Meßzeit von einigen Tagen bis zu drei Wochen notwendig war. Die Messzeit für eine bestimmte Anzahl von Impulsen pro Kanal ist primär abhängig von der Aktivität der verwendeten Quelle (BANCROFT, 1973), von der Menge und dem Material der verwendeten Probensubstanz (SARMA et al., 1980; LONG et al., 1983; RANCOURT et al., 1993), von Art und Material des Probenhalters sowie von der Entfernung zwischen Quelle und Zählrohr. Die Entfernung muß optimiert werden, um auf der einen Seite eine möglichst kurze Meßzeit zu erreichen und auf der anderen Seite negative Einflüsse auf das Spektrum durch den sogenannten "cosine smearing effect" zu vermeiden, welcher zu einer Verbreiterung der Absorptionsbanden führt (SPIJKERMAN et al., 1965). Für die ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie wurde mit Hilfe der AAS-Gesamteisenbestimmung (als Fe₂O₃) jeweils soviel Probensubstanz eingewogen, daß der absolute Eisengehalt jeder Probe ca. 4 mg Eisen pro cm² im Plexiglasabsorberhalter beträgt. Nach Untersuchungen von DYAR (1984) und HAWTHORNE (1988) liefern Eisenmengen in dieser Größenordnung die besten Meßergebnisse (vgl. Abschnitt 2.3.3). Aufgrund der unterschiedlichen Eisengehalte der Proben variiert die Gesamtprobenmenge zwischen 11,25 und 188 mg. Um gleiche absolute Probenmengen im Absorberhalter zu bekommen und Textur-Effekte zu verhindern (BOWEN et al., 1969; GOODMAN & BAIN, 1979), wurden die Proben mit Puderzucker auf 500 mg aufgefüllt. Als Zusätzliche Maßnahme um Textur-Effekte der Chlorite im Mössbauer-Spektrum auszuschließen, wurden die Proben/Puderzucker-Gemenge mit ca. zwei bis drei Tropfen H₂O-dest.

verrührt und anschließend gefriergetrocknet. Durch die Gefrierd Trocknung quellen die Chlorite und das Chlorit/Zucker-Gemisch sintert, so daß eine weitgehend statistische Richtungsverteilung der Chloritplättchen erreicht wird (siehe Abb. 3-4).

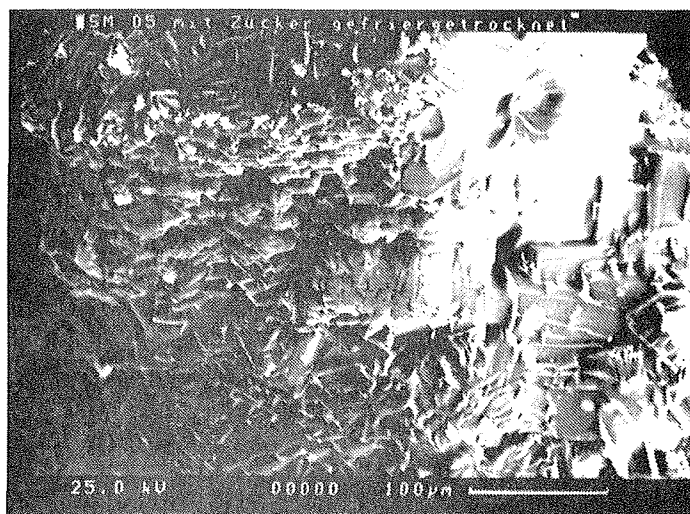


Abb. 3-4: Raster-Elektronen-Mikroskop Aufnahme des gefriergetrockneten Chlorit/Zucker-Gemenges.

Um die Auswirkungen der Probenaufbereitung auf Textur-Effekte zu untersuchen, wurden drei Mössbauer Spektren des unterschiedlich aufbereiteten Referenz-Chlorites SM 37 aufgezeichnet. Im ersten Fall wurde die reine Probe SM 37 gemessen, im zweiten Fall wurde die gleiche Probenmenge SM 37 mit 200 mg Puderzucker vermischt und schließlich im dritten Fall mit Puderzucker auf 500 mg aufgefüllt, mit zwei bis drei Tropfen dest. H₂O verrührt und anschließend gefriergetrocknet. Hierbei zeigte sich, daß das Spektrum der reinen Probe eine deutliche Asymmetrie der Quadrupol-Doublets aufweist (siehe Abb. 3-5).

Transmission [%]

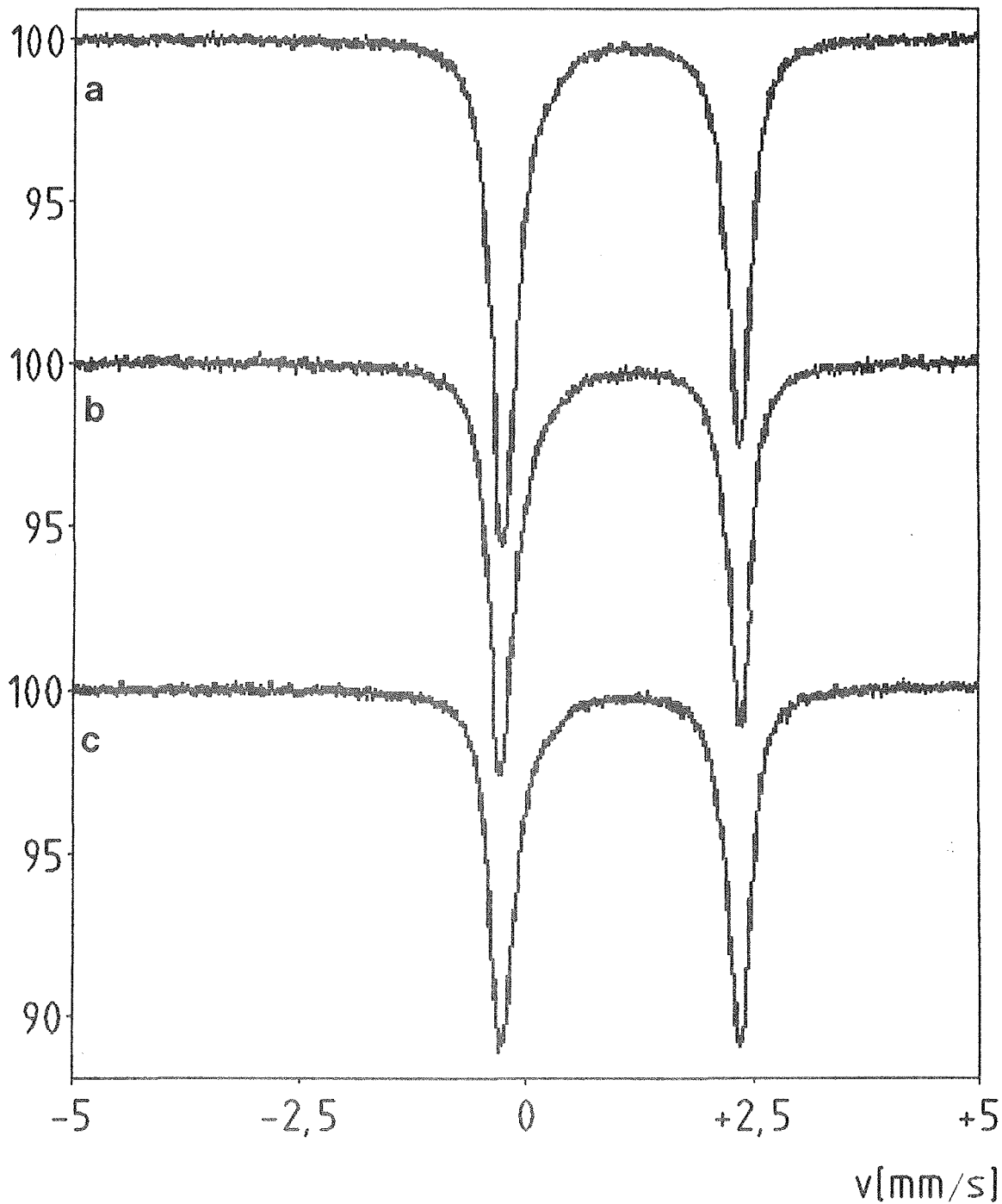


Abb. 3-5: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren der Probe SM 37. a) SM 37 ohne Zucker; b) SM 37 mit 200 mg Zucker; c) SM 37 mit Zucker auf 500 mg aufgefüllt, mit 2-3 Tropfen H_2O -dest. verrührt und gefriergetrocknet (Quelle ^{57}Co in Rh-Matrix gegen α -Fe bei Raumtemperatur).

Die mit 200 mg Zucker vermengte Probe zeigt bereits eine deutlich geringere Asymmetrie der beiden Absorptionsbanden; die Quadrupol-Aufspaltung der gefriergetrockneten Probe ist praktisch symmetrisch.

Ein Einfluß der Gefriertrocknung auf das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis auf Kosten des zweiwertigen Eisens der Probe SM 37, wie es z.B. bei der Gefriertrocknung junger Sedimente der Fall ist (KÖNIG, 1990), ist nicht festzustellen. Die gefriergetrocknete Chloritprobe zeigt außerdem keinerlei Textur-Effekte, so daß diese Art der Probenaufbereitung für Chlorite als ideal bezeichnet werden kann.

Aus der Tab. 3-2 ist zu entnehmen das bei der Probe SM 37oZ der Textur-Effekt dominiert, wodurch der Anteil des dreiwertigen Eisens scheinbar stark erhöht ist. Das $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ -Verhältnis (rechte Spalte Tab. 3-2) zeigt dementsprechend niedrige Werte. Bei der Probe SM 37mZ ist dieser Effekt zwar noch deutlich erkennbar, jedoch weniger stark ausgeprägt.

Tab. 3-2: ⁵⁷Fe-Mössbauer-Parameter der Probe SM 37. a) SM 37 ohne Zucker; b) SM 37 mit 200 mg Zucker; c) SM 37 mit Zucker auf 500 mg aufgefüllt, mit 2-3 Tropfen H₂O-dest. verrührt und gefriergetrocknet (Quelle ⁵⁷Co in Rh-Matrix gegen α -Fe bei Raumtemperatur).

Probe	Fe^{2+}					Fe^{3+}					χ^2	Imp./Kan. (Mio.)	$\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}}$
		Δ^a	S^a	Γ^a	A (%)		Δ^a	S^a	Γ^a	A (%)			
37 OZ	A	2,69	1,13	0,27	47,7	T	0,23	-0,14	0,33	11,6	1,33	0,97	0,86
	B	2,55	1,13		30,8	T	0,49	0,18		2,3			
	C	2,41	1,04		11,6								
37 MZ	A	2,70	1,13	0,27	53,1	T	0,35	-0,12	0,33	5,3	2,31	0,91	0,92
	B	2,54	1,12		33,6	T	0,43	0,28		3,2			
	C	2,35	1,03		4,8								
SM 37	A	2,71	1,13	0,27	56,3	T	0,51	0,20	0,33	2,8	1,18	1,062	0,97
	B	2,54	1,14		34,6								
	C	2,15	1,15		6,2								

^a $\pm 0,02 \text{ mm/s}$

Aufgrund einer falschen Beurteilung von Textur-Effekten kann es bei der Auswertung von Mössbauer-Spektren zur Überbewertung des dreiwertigen Eisens kommen, speziell des tetraedrisch koordinierten dreiwertigen Eisens (vgl. Abschnitt 3.6).

3.6 Ergebnisse

Nach PETERSEN (1989) handelt es sich bei den untersuchten Referenz-Chloriten aufgrund von Röntgenstrukturanalysen ausschließlich um Iib-2 Strukturtypen, die in der Raumgruppe C2/m kristallisieren und demnach monoklin sind. Aufgrund der ungeordneten oktaedrischen Kationenbesetzung ist jedoch eher davon auszugehen, daß es sich bei den untersuchten Chloriten ausschließlich um triklin Chlorite des Iib-4 Strukturtypes handelt, zumal die Bestimmung anhand von Pulveraufnahmen sehr ungenau ist. Zudem wurde auch über Strukturverfeinerungen an trioktaedrischen Chloriten in den überwiegenden Fällen eine triklin Symmetrie bestimmt (JOSWIG et al., 1980; PHILLIPS et al., 1980; JOSWIG & FUESS, 1990; WALKER & BISH, 1992).

Tab. 3-3: Ergebnisse der chemischen Analyse mit Hilfe der Atom-Absorption-Spektroskopie in Gewichtsprozenten der Oxide. Der Fehler ist $< \pm 3$ rel %.

Probe	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% FeO**	% Fe ₂ O ₃ *	% CaO	% MgO	% Na ₂ O	% K ₂ O	% G.V.	Summe
SM 03	40,04	17,31	1,89	0,28	0,09	25,95	0,00	0,00	10,62	98,18
SM 04	22,53	19,87	40,38	4,42	0,03	2,05	0,02	0,01	10,01	99,32
SM 05	22,96	18,87	40,40	3,81	0,44	2,14	0,00	0,00	9,90	98,52
SM 37	28,79	21,36	8,90	0,22	0,04	26,74	0,00	0,00	12,65	98,70
SM 38	25,09	20,31	31,75	4,12	0,42	6,15	0,01	0,01	10,29	98,15
SM 40	29,14	21,10	8,22	0,21	0,01	27,31	0,00	0,00	12,34	98,39
SM 45	29,46	20,33	2,57	0,82	0,33	31,35	0,00	0,00	12,91	97,77
SM 46	30,98	15,76	1,46	2,03	0,01	32,89	0,00	0,00	13,31	96,24
SM 50	29,29	20,19	16,40	2,07	1,03	15,33	0,06	1,25	9,97	95,59

* Gesamtteilen (bestimmt als Fe₂O₃) minus FeO.

** Bestimmt durch Titration (siehe Abschnitt 3.6.2.2).

Da die Referenz-Chloritproben SM 03 und SM 50 anhand der Röntgendiffraktogramme leichte Verunreinigungen mit Calcit bzw. Glimmer zeigten, wurden deren Anteile infrarotspektroskopisch mit dem Zweistrahl-Infrarot-Spektrometer 883 der Firma Perkin-Elmer nach der Methode von FLEHMIG & KURZE (1973) quantitativ bestimmt (PETERSEN, 1989). Von dem mit Hilfe der AAS-Analyse festgestellten Gesamtchemismus wurden von der Probe SM 03 10 Gew.-% SiO₂, bzw. von der Probe SM 50 die Elementgehalte von 12,7 Gew.-% Glimmer abgezogen, wobei für die

Elementgehalte des Glimmers der Mittelwert von 15 Illit-Analysen aus DEER et al. (1966) berechnet wurde. Mit Hilfe der Ergebnisse der AAS-Analysen und der Mössbauer-Spektroskopie wurden die Strukturformeln der Referenz-Chlorite nach FOSTER (1962) auf der Basis von 18 Sauerstoffatomen berechnet. Dabei zeigte sich, daß Fe^{3+} in Präferenz zum Al^{3+} in die Tetraederschicht des 2:1-Schichtpaketes eingebaut wird (siehe Tab. 3-4). Aus den Strukturformeln ergibt sich, daß die Referenz-Chlorite zur Mg-Fe-Mischkristallreihe gehören, und daß es sich definitionsgemäß ausschließlich um trioktaedrische Chlorite handelt, da weniger als 0,5 Gitterleerstellen in der Strukturformel auftreten (WIEWIORA & WEISS, 1990).

Tab. 3-4: Strukturformeln und Nomenklatur der trioktaedrischen Referenz-Chlorite.

Probe	Strukturformel für die halbe Elementarzelle berechnet nach FOSTER (1962)	Nomenklatur nach BAYLISS (1975)
SM 03	$[(\text{Al}_{1,23}\text{Fe}_{0,01}^{3+}\text{Fe}_{0,19}^{2+}\text{Mg}_{4,54}\text{X}_{0,03}) (\text{Si}_{2,83}\text{Al}_{1,16}\text{Fe}_{0,01}^{3+})\text{O}_{10} (\text{OH})_{8,3}]$	Fe-Klinochlor
SM 04	$[(\text{Al}_{1,46}\text{Fe}_{0,14}^{3+}\text{Fe}_{3,91}^{2+}\text{Mg}_{0,36}\text{X}_{0,14}) (\text{Si}_{2,88}\text{Al}_{1,22}\text{Fe}_{0,20}^{3+})\text{O}_{10} (\text{OH})_{7,66}]$	Mg-Chamosit
SM 05	$[(\text{Al}_{1,43}\text{Fe}_{0,10}^{3+}\text{Fe}_{3,96}^{2+}\text{Mg}_{0,37}\text{X}_{0,14}) (\text{Si}_{2,87}\text{Al}_{1,16}\text{Fe}_{0,18}^{3+})\text{O}_{10} (\text{OH})_{7,68}]$	Mg-Chamosit
SM 37	$[(\text{Al}_{1,30}\text{Fe}_{0,0}^{3+}\text{Fe}_{0,72}^{2+}\text{Mg}_{3,90}\text{X}_{0,06}) (\text{Si}_{2,82}\text{Al}_{1,16}\text{Fe}_{0,02}^{3+})\text{O}_{10} (\text{OH})_{8,26}]$	Fe-Klinochlor
SM 38	$[(\text{Al}_{1,60}\text{Fe}_{0,13}^{3+}\text{Fe}_{2,98}^{2+}\text{Mg}_{1,01}\text{X}_{0,28}) (\text{Si}_{2,78}\text{Al}_{1,06}\text{Fe}_{0,17}^{3+})\text{O}_{10} (\text{OH})_{7,60}]$	Mg-Chamosit
SM 40	$[(\text{Al}_{1,31}\text{Fe}_{0,0}^{3+}\text{Fe}_{0,65}^{2+}\text{Mg}_{3,97}\text{X}_{0,07}) (\text{Si}_{2,84}\text{Al}_{1,12}\text{Fe}_{0,04}^{3+})\text{O}_{10} (\text{OH})_{8,04}]$	Fe-Klinochlor
SM 45	$[(\text{Al}_{1,21}\text{Fe}_{0,01}^{3+}\text{Fe}_{0,21}^{2+}\text{Mg}_{4,52}\text{X}_{0,06}) (\text{Si}_{2,85}\text{Al}_{1,11}\text{Fe}_{0,04}^{3+})\text{O}_{10} (\text{OH})_{8,33}]$	Fe-Klinochlor
SM 46	$[(\text{Al}_{0,92}\text{Fe}_{0,07}^{3+}\text{Fe}_{0,16}^{2+}\text{Mg}_{4,80}\text{X}_{0,06}) (\text{Si}_{3,06}\text{Al}_{0,91}\text{Fe}_{0,04}^{3+})\text{O}_{10} (\text{OH})_{8,76}]$	Fe-Si-Klinochlor
SM 50	$[(\text{Al}_{1,36}\text{Fe}_{0,11}^{3+}\text{Fe}_{1,62}^{2+}\text{Mg}_{2,86}\text{X}_{0,07}) (\text{Si}_{2,85}\text{Al}_{0,98}\text{Fe}_{0,17}^{3+})\text{O}_{10} (\text{OH})_{7,83}]$	Fe-Klinochlor

Um die Daten der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisse, die mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie und Potentiometrie gemessen wurden zu verifizieren, wurde bei einigen ausgewählten Referenz-Chloriten das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis zusätzlich polarographisch bestimmt (siehe Tab. 3-5).

Tab. 3-5: Die Ergebnisse der Bestimmung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses mit unterschiedlichen Methoden sind in dieser Tabelle zusammengefaßt.

Probe	Mössbauer-Spektroskopie* $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$	Polarographie** $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$	Titration** $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$
SM 03	0,944	-	0,88
SM 04	0,921	-	0,91
SM 05	0,933	0,93	0,92
SM 37	0,971	0,88	0,98
SM 38	0,907	0,92	0,90
SM 40	0,945	0,92	0,98
SM 45	0,823	0,82	0,78
SM 46	0,587	0,46	0,44
SM 50	0,858	-	0,90

* $\pm 0,01$ ** $\pm 0,03$

Die Ergebnisse in der Tab. 3-5 zeigen, daß die Messungen mit unterschiedlichen Methoden, bis auf die Probe SM 46, sehr gut übereinstimmen. Generell ist zu beobachten, daß der mössbauer-spektroskopisch bestimmte Fe^{3+} -Anteil in den meisten Fällen etwas niedriger ist als der mit den beiden anderen Methoden bestimmte Fe^{3+} -Anteil. Diese Differenz ist auf die beim Aufschließen der Probe für die naßchemische Analyse nicht vollständig zu vermeidende Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} zurückzuführen. Die Fehlergrenzen bei der Bestimmung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie liegen im Bereich von ± 1 abs%, die der beiden anderen Methoden liegen um $< \pm 3$ abs%.

Es ist zu bemerken, daß mit dem verwendeten Aufschlußverfahren für die Polarographie nur die eisenreichen Chloritproben SM 05 und SM 38 vollständig aufgeschlossen wurden, die restlichen Chloritproben wurden nur zum Teil aufgeschlossen. Eine Fraktionierung von zweiwertigem- und dreiwertigem Eisen durch das Aufschlußverfahren ist aufgrund der guten Übereinstimmung der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisse auszuschließen. Dieses Ergebnis zeigt jedoch, daß die Struktur eisenreicher Chlorite offensichtlich instabiler ist, als die eisenarmer Chlorite. Man kann dar-

aus möglicherweise schließen, daß sich Chlorit unter Verwitterungsbedingungen ähnlich verhält wie Biotit, bei dem das Vorhandensein von zweiwertigem Eisen in der Oktaederschicht das 2:1-Schichtpaket destabilisiert und der wichtigste Faktor ist, welcher die Biotitverwitterung begünstigt (RICE & WILLIAMS, 1969).

Ergebnisse der ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie:

Wie aus den abgebildeten Mössbauer-Spektren hervorgeht, wurden in jeder der neun untersuchten Referenz-Chloritproben mehrere unterschiedliche Quadrupol-Doubletts angepaßt. Drei der mit Hilfe des Mössbauer-Fit-Programmes WOTAN angepaßten Quadrupol-Doubletts, mit einer relativ großen Quadrupol-Aufspaltung, wurden als zweiwertiges "high-spin" Eisen in oktaedrischer Koordination charakterisiert. Dem dreiwertigen Eisen im "high-spin" Zustand konnten die Quadrupol-Doubletts mit kleineren Werten für die Quadrupol-Aufspaltung zugewiesen werden (siehe BANCROFT et al., 1967), wobei die Anzahl der unterschiedlichen Quadrupol-Doubletts in Abhängigkeit vom Gehalt an dreiwertigem Eisen von eins bis vier variiert. In jeder Probe muß aufgrund des Vergleichs mit Literaturdaten (z.B. ANNERSTEN & OLESCH, 1978; DYAR, 1987) je ein Doublett dem dreiwertigen Eisen in tetraedrischer Koordination zugewiesen werden. Artefakte durch Textur-Effekte sind in den gefriergetrockneten Pulverproben nahezu auszuschließen. Obwohl in den Spektren bei ca. + 0,4 mm/s keine Absorptionsbande des dreiwertigen Eisens in tetraedrischer Koordination optisch deutlich zu erkennen ist muß davon ausgegangen werden, daß sie vorhanden ist, jedoch von den anderen Absorptionsbanden überlagert wird (vgl. RANCOURT et al., 1992). Die restlichen Doubletts sind charakteristisch für oktaedrisch koordiniertes Fe^{3+} , wobei auffällig ist, daß mit zunehmendem Anteil an Fe^{3+} die Anzahl der Quadrupol-Doubletts ansteigt, und daß bei geringen Gehalten an Fe^{3+} eine tetraedrische Koordination einer oktaedrischen Koordination vorgezogen wird. Besonders deutlich wird das in den Fällen in denen zwar tetraedrisch koordiniertes-, jedoch kein oktaedrisch koordiniertes dreiwertiges Eisen existiert (Proben SM 37 und SM 40). In den folgenden Abb. 3-6 bis 3-14 sind die Mössbauer-Spektren der neun Referenz-Chloritproben dargestellt.

Transmission [%]

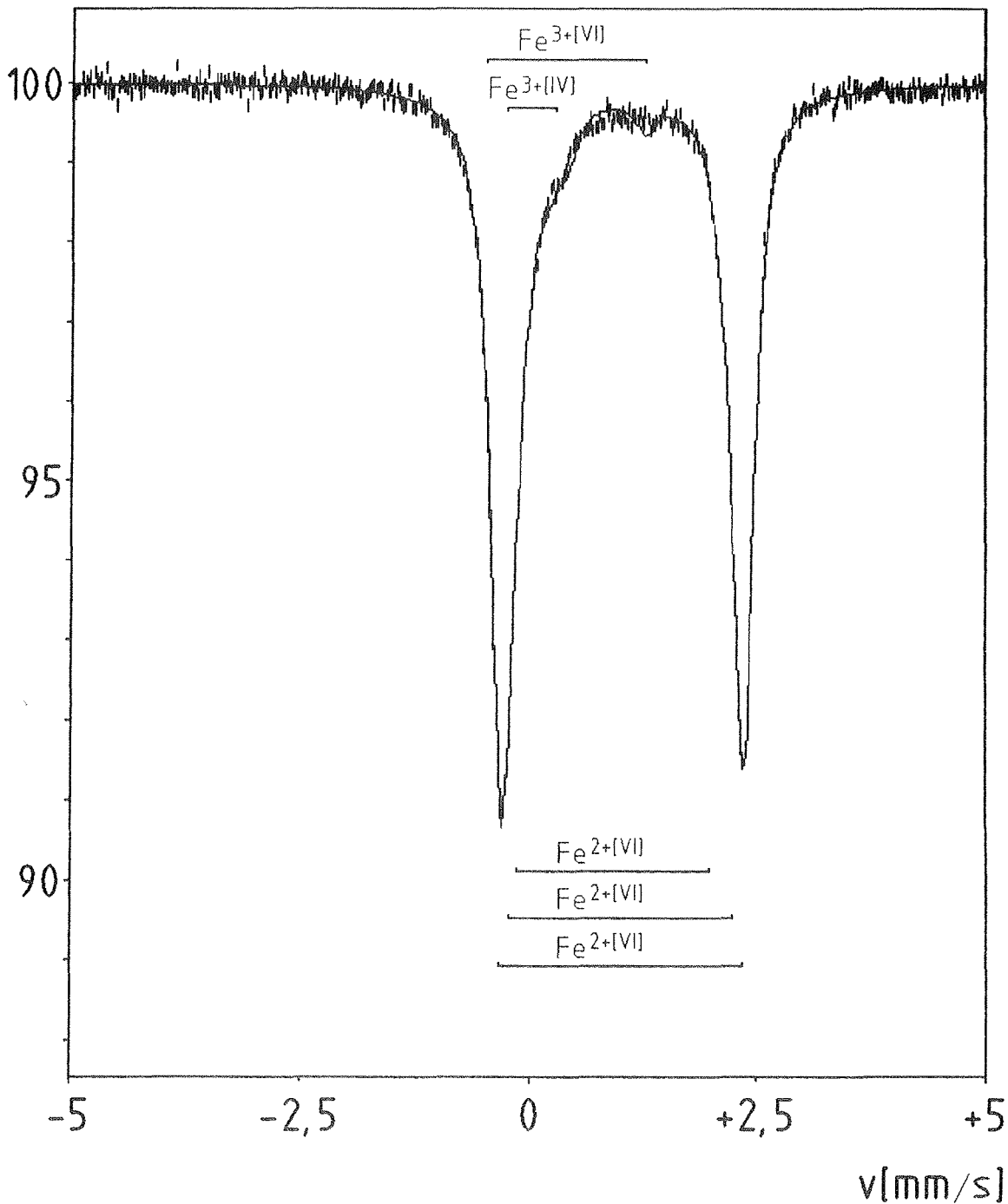


Abb. 3-6: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum des Referenz-Chlorites SM 03 (Quelle ^{57}Co in Rh-Matrix gegen $\alpha\text{-Fe}$ bei Raumtemperatur). Die Markierungen geben die Lage der einzelnen Quadrupol-Doublets an, die dem Spektrum angepaßt wurden.

Transmission [%]

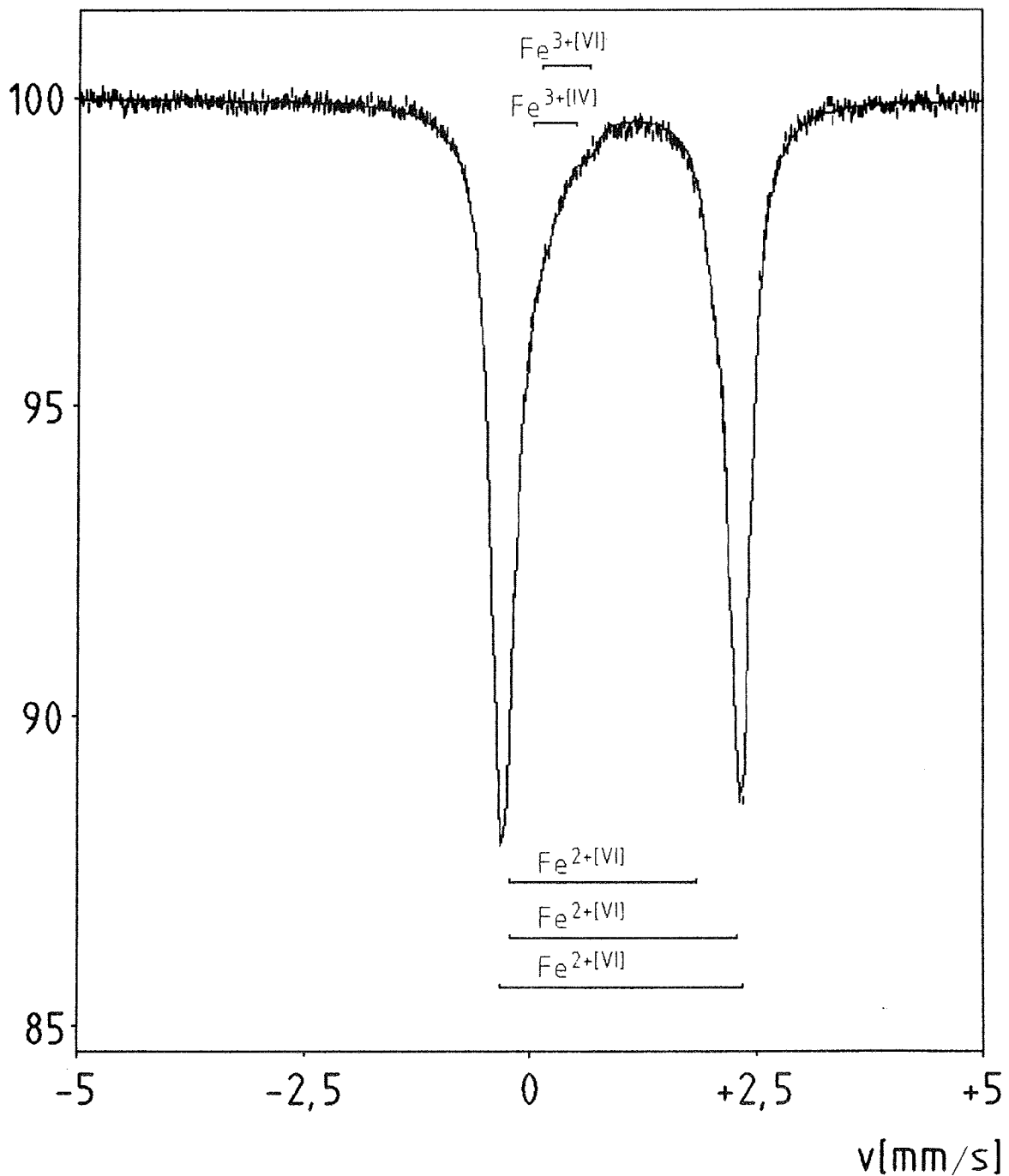


Abb. 3-7: ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum des Referenz-Chlorites SM 04 (Quelle ⁵⁷Co in Rh-Matrix gegen α -Fe bei Raumtemperatur). Die Markierungen geben die Lage der einzelnen Quadrupol-Doublets an, die dem Spektrum angepaßt wurden.

Transmission [%]

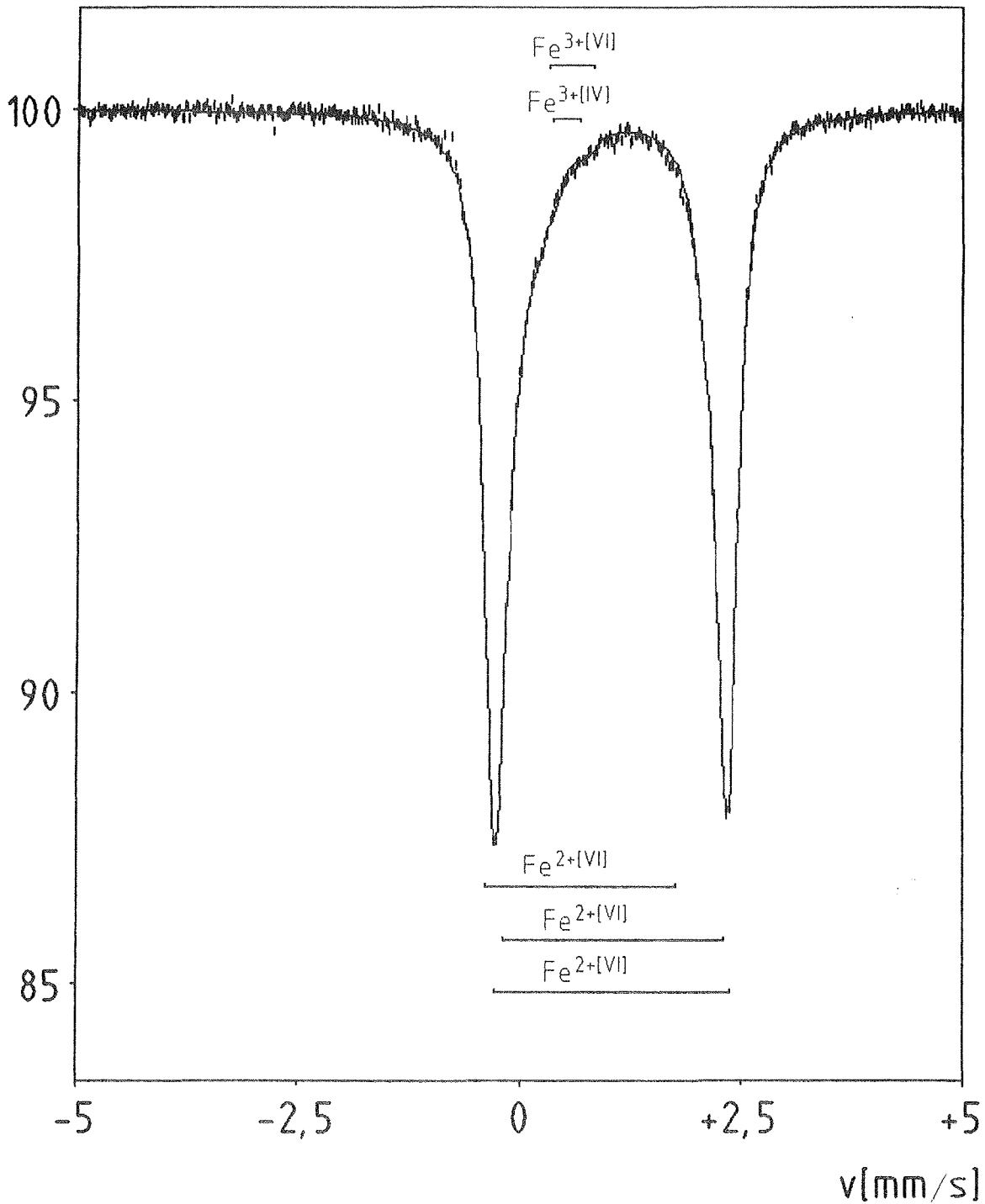


Abb. 3-8: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum des Referenz-Chlorites SM 05 (Quelle ^{57}Co in Rh-Matrix gegen $\alpha\text{-Fe}$ bei Raumtemperatur). Die Markierungen geben die Lage der einzelnen Quadrupol-Doublets an, die dem Spektrum angepaßt wurden.

Transmission [%]

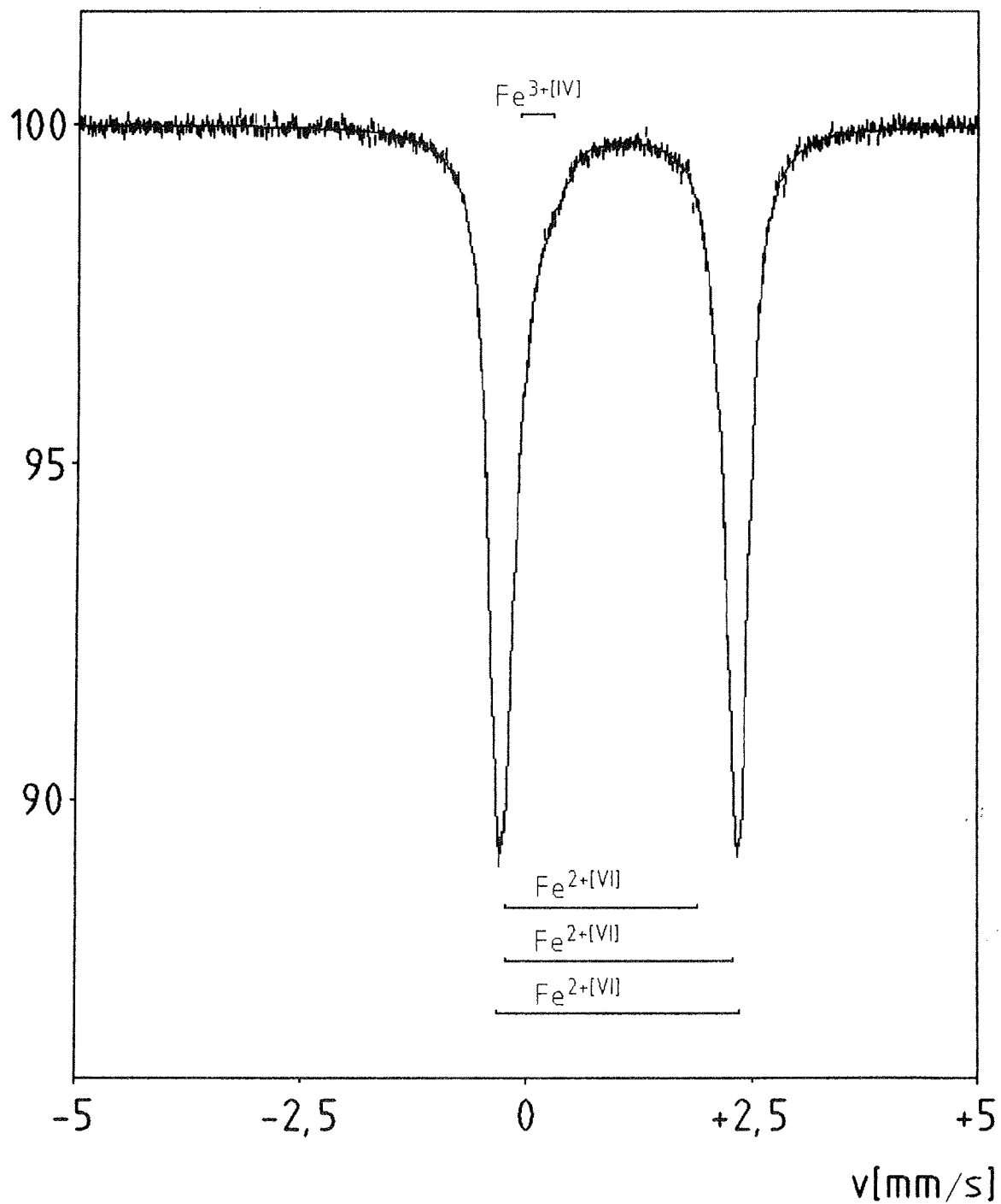


Abb. 3-9: ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum des Referenz-Chlorites SM 37 (Quelle ⁵⁷Co in Rh-Matrix gegen α -Fe bei Raumtemperatur). Die Markierungen geben die Lage der einzelnen Quadrupol-Doublets an, die dem Spektrum angepaßt wurden.

Transmission [%]

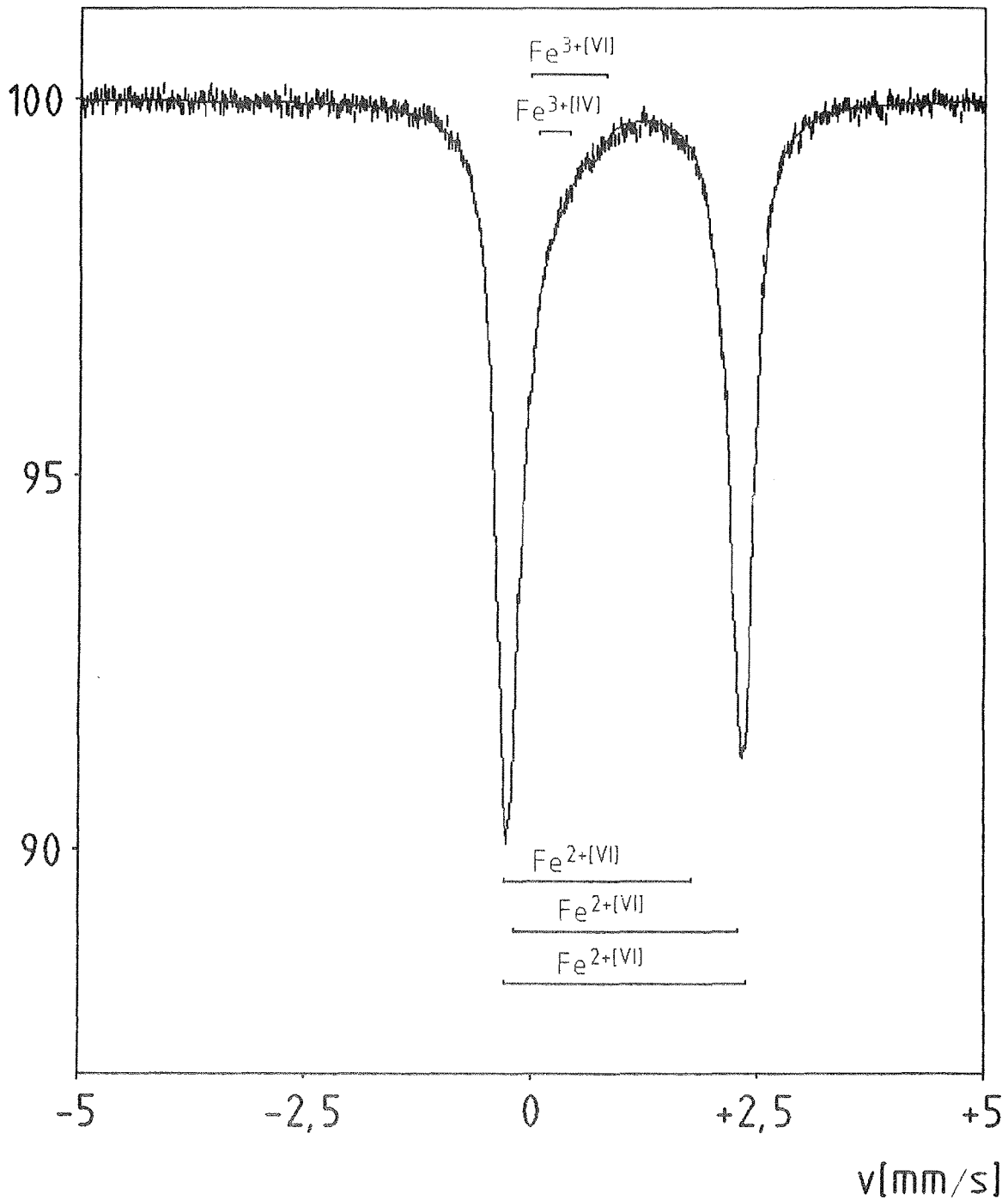


Abb. 3-10: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum des Referenz-Chlorites SM 38 (Quelle ^{57}Co in Rh-Matrix gegen $\alpha\text{-Fe}$ bei Raumtemperatur). Die Markierungen geben die Lage der einzelnen Quadrupol-Doublets an, die dem Spektrum angepaßt wurden.

Transmission [%]

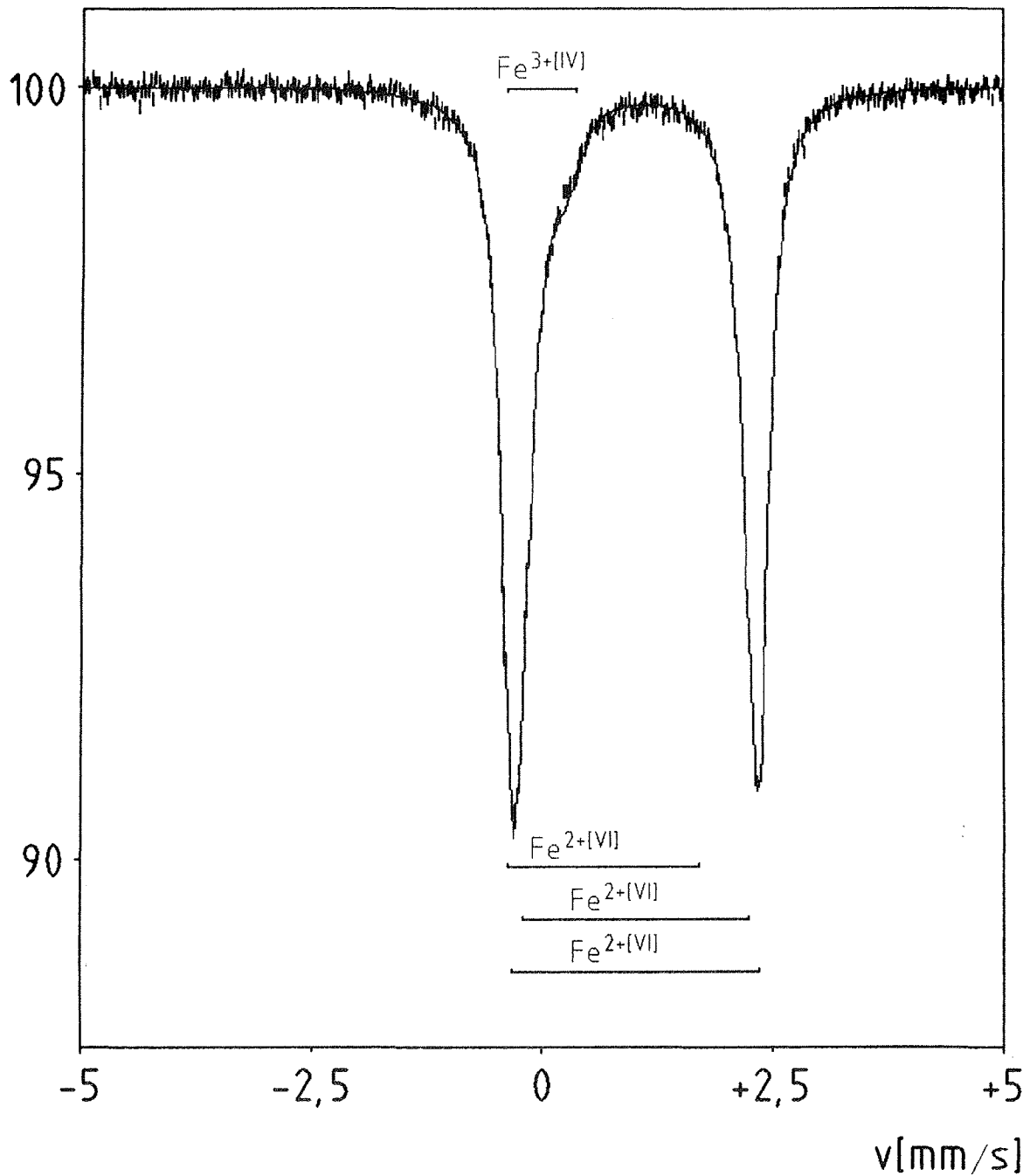


Abb. 3-11: ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum des Referenz-Chlorites SM 40 (Quelle ⁵⁷Co in Rh-Matrix gegen α -Fe bei Raumtemperatur). Die Markierungen geben die Lage der einzelnen Quadrupol-Doublets an, die dem Spektrum angepaßt wurden.

Transmission [%]

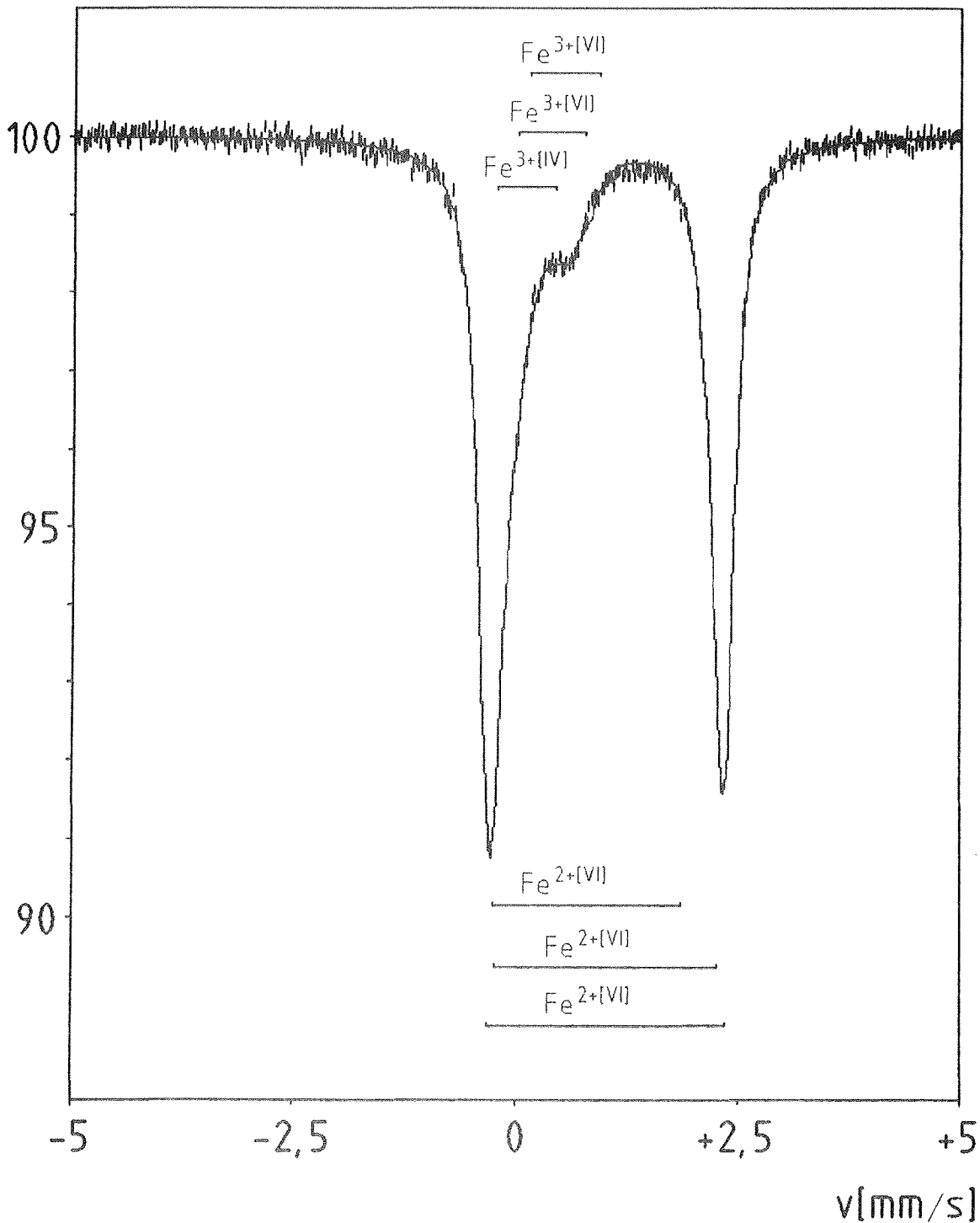


Abb. 3-12: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum des Referenz-Chlorites SM 45 (Quelle ^{57}Co in Rh-Matrix gegen $\alpha\text{-Fe}$ bei Raumtemperatur). Die Markierungen geben die Lage der einzelnen Quadrupol-Doublets an, die dem Spektrum angepaßt wurden.

Transmission [%]

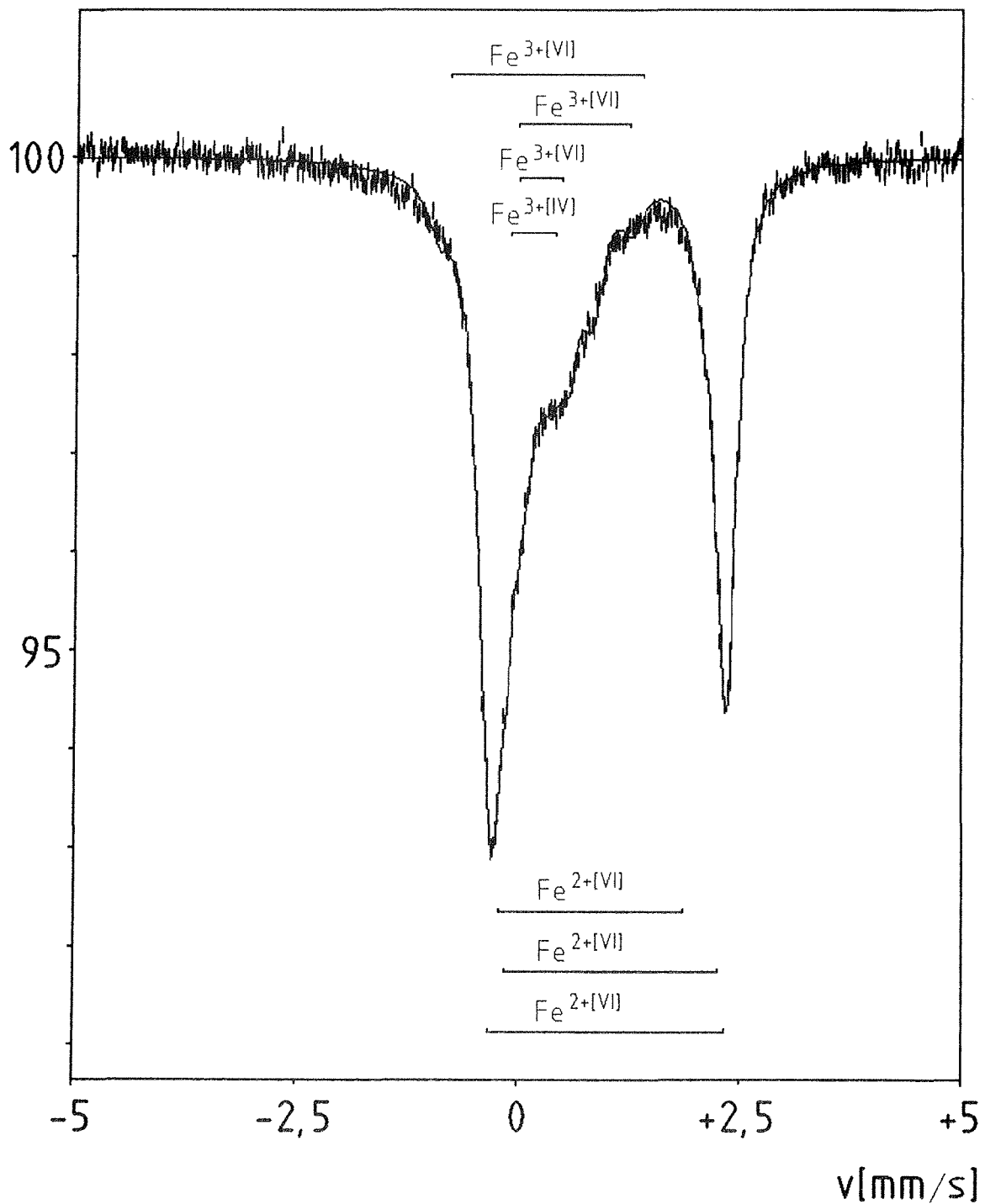


Abb. 3-13: ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum des Referenz-Chlorites SM 46 (Quelle ⁵⁷Co in Rh-Matrix gegen α -Fe Raumtemperatur). Die Markierungen geben die Lage der einzelnen Quadrupol-Doublets an, die dem Spektrum angepaßt wurden.

Transmission [%]

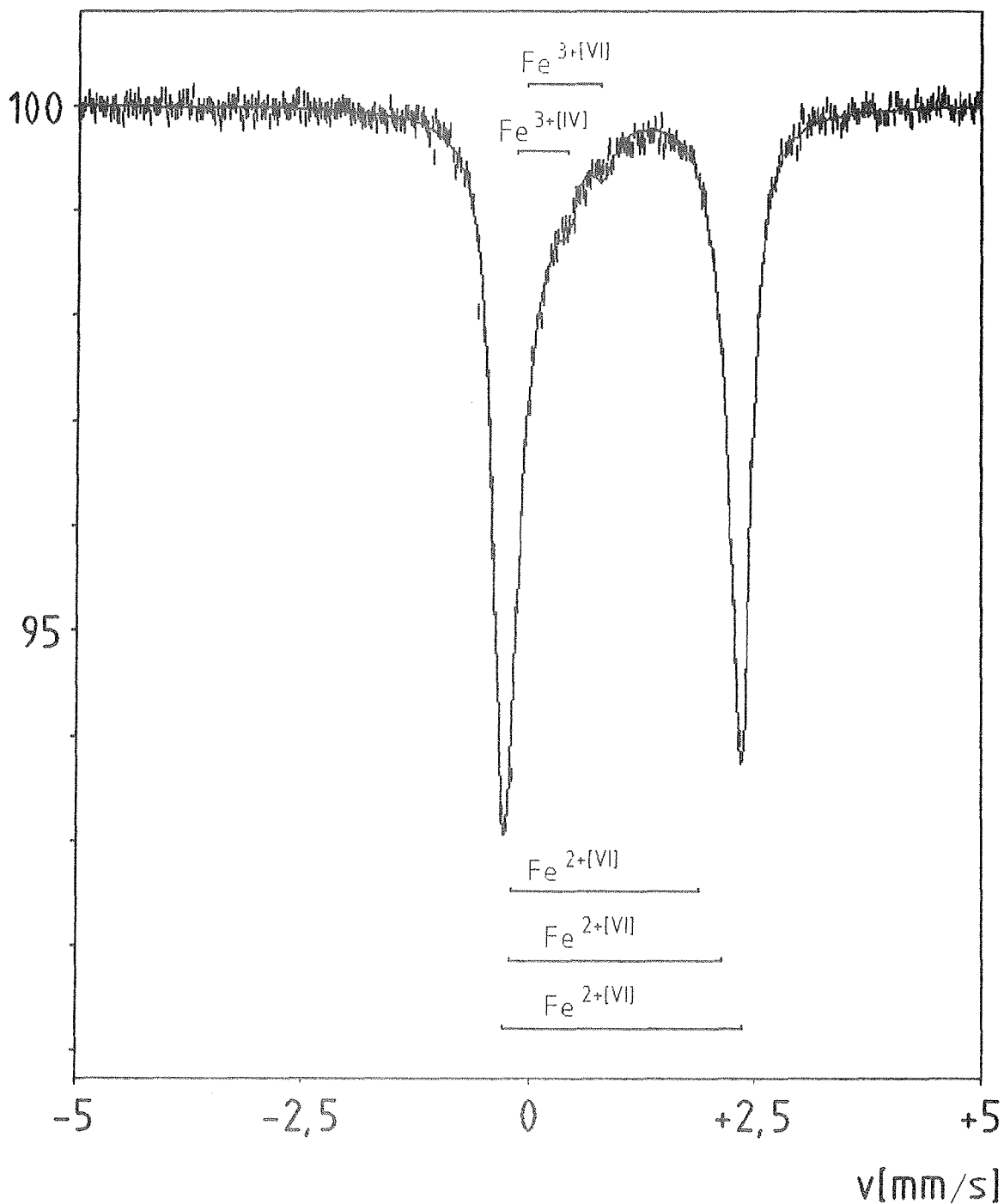


Abb. 3-14: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum des Referenz-Chlorites SM 50 (Quelle ^{57}Co in Rh-Matrix gegen $\alpha\text{-Fe}$ bei Raumtemperatur). Die Markierungen geben die Lage der einzelnen Quadrupol-Doublets an, die dem Spektrum angepaßt wurden.

Bei den neun untersuchten unterschiedlich zusammengesetzten Chloritproben variieren die Werte für Fe^{2+} in der oktaedrischen Position mit der größten Quadrupol-Aufspaltung - im Folgenden als **Doublett A** bezeichnet - in den Grenzen von $\Delta = 2,66$ bis $2,71$ mm/s für die Quadrupol-Aufspaltung und $\delta = 1,13$ bis $1,14$ mm/s für die Isomerie-Verschiebung, wobei der Fehler für beide Mössbauer-Parameter im Bereich von $\pm 0,02$ mm/s liegt (siehe Tab. 3-6). Die Daten stimmen sehr gut mit den Ergebnissen der Untersuchungen von GOODMAN & BAIN (1979) und KODAMA et al. (1982) an unterschiedlich zusammengesetzten Chloriten überein. Die geringe Streuung der Daten spricht für eine relativ einheitliche Umgebung dieser Gitterposition (DYAR, 1987; DYAR, 1990).

Die Werte für Fe^{2+} in der oktaedrischen Position mit der nächst kleineren Quadrupol-Aufspaltung - im Folgenden als **Doublett B** bezeichnet - schwanken im Bereich von $\Delta = 2,42 \pm 0,02$ bis $2,54 \pm 0,02$ mm/s für die Quadrupol-Aufspaltung und $\delta = 1,11 \pm 0,02$ bis $1,14 \pm 0,02$ mm/s für die Isomerie-Verschiebung (siehe Tab. 3-6). Die Daten der Isomerie-Verschiebung stimmen ebenfalls sehr gut mit den Ergebnissen der Untersuchungen von GOODMAN & BAIN (1979) und KODAMA et al. (1982) überein, die der Quadrupol-Aufspaltung liegen jedoch um ca. $0,05$ bis $0,10$ mm/s über den Ergebnissen der genannten Autoren. Der relativ große Schwankungsbereich deutet auf eine variable Umgebung dieser Gitterposition hin (DYAR, 1987; DYAR, 1990).

Die Werte für Fe^{2+} in der dritten Position - im Folgenden als **Doublett C** bezeichnet - schwanken im Bereich von $\Delta = 2,09 \pm 0,02$ bis $2,16 \pm 0,02$ mm/s für die Quadrupol-Aufspaltung und $\delta = 1,10 \pm 0,02$ bis $1,15 \pm 0,02$ mm/s für die Isomerie-Verschiebung (siehe Tab. 3-6), was auch auf eine variable Umgebung dieser Gitterposition hindeutet (DYAR, 1987; DYAR, 1990). Die variable Umgebung beruht möglicherweise auf der Clusterbildung von vakanten Gitterpositionen um Ionen höchster Valenz, gemäß dem lokalen Neutralitätsprinzip von Pauli (ANNERSTEN, 1974). Dieses Quadrupol-Doublett wurde in der Literatur über Chlorite noch nicht beschrieben (siehe z.B. GOODMAN & BAIN, 1979; KODAMA et al.; 1982, DE GRAVE et al., 1987). Bei einer zusätzlichen Anpassung dieses Doubletts tritt eine deutliche Verbesserung der χ^2 -Werte ein.

Tab. 3-6: Die ^{57}Fe -Mössbauer-Parameter Quadrupol-Aufspaltung (Δ), Isomerie-Verschiebung (δ) und Halbwertsbreite (Γ) der neun untersuchten Referenz-Chlorite, sowie die prozentualen Flächenanteile der verschiedenen Mössbauer-Doublets am Gesamtspektrum. Die Spektren wurden mit einer ^{57}Co Quelle in Rh-Matrix bei Raumtemperatur aufgenommen und gegen natürliches $\alpha\text{-Fe}$ geeicht. A gibt den prozentualen Flächenanteil am Gesamtspektrum an. Der Fehler für Δ , δ und Γ beträgt $\pm 0,02$ mm/s.

Probe	Fe^{2+}				Fe^{3+}				χ^2	I./Kan. (Mio.)	$\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}+\text{Mg}}$	$\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}_{\text{ges.}}}$			
		Δ^*	δ^*	Γ^*	A(%)		Δ^*	δ^*					Γ^*	A(%)	
SM 03	A	2,69	1,13	0,27	69,8	D	-	-	0,33	-	1,55	0,991	0,04	0,904	
	B	2,47	1,12			E	1,76	0,5							4,1
	C	2,13	1,12			T	0,54	0,21							5,5
SM 04	A	2,70	1,14	0,27	53,1	D	0,48	0,51	0,33	3,3	1,48	0,936	0,92	0,921	
	B	2,53	1,13			E	-	-							-
	C	2,07	1,12			T	0,54	0,19							4,6
SM 05	A	2,69	1,14	0,27	60,7	D	0,51	0,59	0,33	2,5	1,90	1,015	0,92	0,933	
	B	2,52	1,13			E	-	-							-
	C	2,16	1,10			T	0,32	0,33							4,2
SM 37	A	2,71	1,13	0,27	56,3	D	-	-	0,33	-	1,18	1,062	0,16	0,971	
	B	2,54	1,14			E	-	-							-
	C	2,15	1,15			T	0,51	0,20							2,9
SM 38	A	2,70	1,14	0,27	54,9	D	-	-	0,33	-	1,24	0,979	0,76	0,907	
	B	2,51	1,12			E	0,85	0,36							3,9
	C	2,10	1,10			T	0,35	0,28							5,3
SM 40	A	2,69	1,13	0,27	65,9	D	-	-	0,33	-	1,19	0,864	0,15	0,945	
	B	2,47	1,13			E	-	-							-
	C	2,08	1,11			T	0,74	0,06							5,5
SM 45	A	2,71	1,13	0,27	47,8	D	0,67	0,36	0,33	7,8	1,25	0,989	0,05	0,823	
	B	2,53	1,13			E	0,76	0,53							4,2
	C	2,14	1,14			T	0,79	0,10							5,7
SM 46	A	2,68	1,13	0,27	45,0	D	0,50	0,42	0,33	13,2	1,97	0,950	0,05	0,587	
	B	2,42	1,14			E	1,28	0,31							10,9
	C	2,10	1,13			E	2,20	0,30							4,4
SM 50	A	2,66	1,13	0,27	64,4	D	-	-	0,33	-	1,67	1,091	0,40	0,858	
	B	2,42	1,11			E	0,79	0,51							5,8
	C	2,09 _s	1,12			T	0,58	0,21							9,6
		2,84	1,13		4,7										

* $\pm 0,02$ mm/s

Die Werte der Quadrupol-Aufspaltung, die dem dreiwertigen Eisen in oktaedrischer Koordination zugewiesen werden schwanken von $\Delta = 0,49 \pm 0,02$ bis $0,85 \pm 0,02$ mm/s, die Werte der Isomerie-Verschiebung liegen im Bereich von $\delta = 0,31 \pm 0,02$ bis $0,59 \pm 0,02$ mm/s (siehe Tab. 3-6). Die Werte der Quadrupol-Aufspaltung häufen sich bei ca. 0,5 mm/s und im Bereich von ca. 0,8 mm/s, so daß diesen Positionen die Doublets D bzw. E zugeordnet werden. Die Werte der Quadrupol-Aufspaltung für dreiwertiges Eisen von GOODMAN & BAIN (1979) und KODAMA et al. (1982) liegen in der Regel über den hier angepaßten Werten. Die Werte von $1,76 \pm 0,02$; $1,28 \pm 0,02$ und $2,20 \pm 0,02$ mm/s für die Quadrupol-Aufspaltung bilden eine

Fälle der beiden letzten Werte auf eine stark verzerrte Gitterposition mit geringerer als oktaedrischer Koordination, zurückzuführen (GOODMAN & BAIN, 1979). Die Werte der Isomerie-Verschiebung häufen sich im Bereich von 0,5 mm/s.

Die Werte für Fe^{3+} in tetraedrischer Koordination - **Doublett T** - liegen in einem Bereich von $\Delta = 0,32 \pm 0,02$ bis $0,79 \pm 0,02$ mm/s für die Quadrupol-Aufspaltung und $\delta = 0,06 \pm 0,02$ bis $0,33 \pm 0,02$ mm/s für die Isomerie-Verschiebung, wobei die Werte der Proben SM 40 mit $\delta = 0,06 \pm 0,02$ mm/s und SM 37 mit $\delta = 0,33 \pm 0,02$ mm/s, relativ stark von dem Mittelwert $\delta = 0,21 \pm 0,08$ mm/s abweichen (siehe Tab. 3-6). GOODMAN & BAIN (1979) stellten nur in sechs von neun untersuchten Chloritproben dreiwertiges Eisen in tetraedrischer Koordination fest, wobei die Werte der Isomerie-Verschiebung nur gering über den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen liegen. KODAMA et al. (1982) konnten in drei untersuchten Chloritproben kein dreiwertiges Eisen in tetraedrischer Koordination feststellen.

Isomerieverschiebung (mm/s)

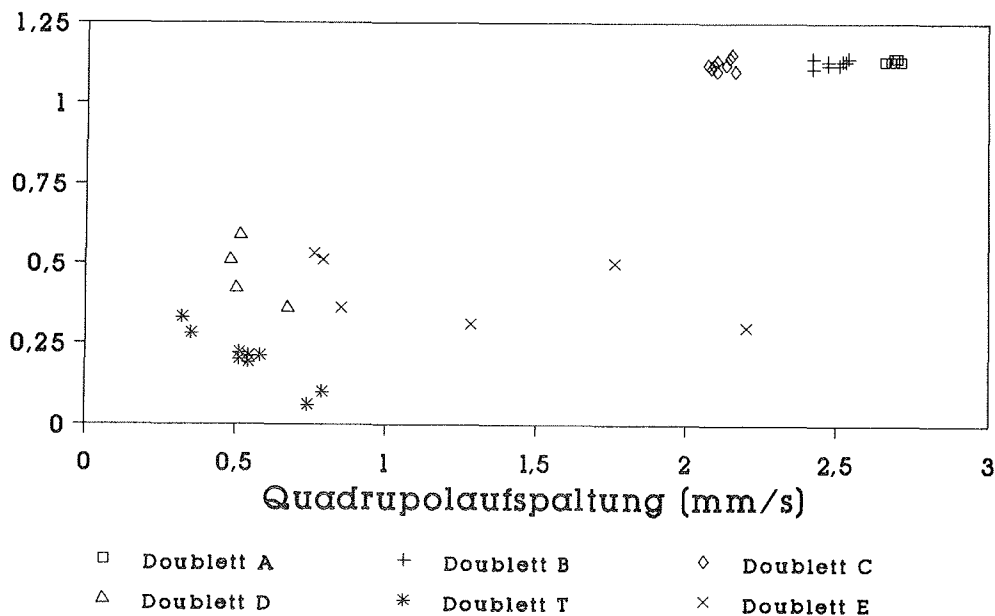


Abb. 3-15: Für alle neun untersuchten Chlorite sind die Werte der Isomerie-Verschiebung gegen die Werte der Quadrupol-Aufspaltung aufgetragen und den jeweiligen Quadrupol-Doubletts zugewiesen (Quelle ^{57}Co in Rh-Matrix gegen $\alpha\text{-Fe}$ bei Raumtemperatur).

3.7 Diskussion

Aufgrund von Erkenntnissen früher Bearbeiter (z.B. BANCROFT et al., 1967), können die Werte für die Quadrupol-Aufspaltung bzw. die Isomerie-Verschiebung in der Regel dem jeweiligen Oxidationszustand und der jeweiligen Koordination des Eisens zugewiesen werden. Die Zuweisung der Mössbauer-Parameter zu bestimmten Gitterpositionen in Mineralen ist dagegen kein triviales Problem, da die meisten natürlich vorkommenden Silikate intermediäre Glieder von Mischkristallreihen sind, und neben Eisen auch andere metallische Kationen enthalten, die mehr oder weniger statistisch auf äquivalente Gitterpositionen verteilt sind (COBY, 1984). Die elektrischen Feldgradienten (EFG's) aller Eisen-Gitterpositionen, und als Folge davon auch deren Mössbauer-Spektren, differieren daher leicht sowohl in Abhängigkeit von der Art der Liganden (z.B. O^{2-} , OH^-), als auch von der Ladung und dem Radius der benachbarten Kationen (GOODMAN, 1976; MINEEVA, 1978; HELLER-KALLAI & ROZENSON, 1981; COBY, 1984).

GOODMAN (1976) zeigt aufgrund von theoretischen Berechnungen der Quadrupol-Aufspaltung von dreiwertigem Eisen auf der Basis von Strukturdaten von Ferriannit (DONNAY et al., 1964), daß die Kationen im Umkreis von $20 \mu\text{m}$ vom Eisenkern einen Einfluß auf die Quadrupol-Aufspaltung der M2-Position haben, und kann dieses Ergebnis mit experimentellen Daten belegen. Ferner zeigten seine Berechnungen, daß das dreiwertige Eisen in der M1-Position eine größere Quadrupol-Aufspaltung als das dreiwertige Eisen in der M2-Position aufweist, und daß jede der Gitterpositionen im Idealfall mit zwei Doubletts angepaßt werden muß, um den besten χ^2 -Wert zu erreichen. Aufgrund der großen Variabilität der Zusammensetzung von natürlichen Proben ist es seiner Meinung nach in den meisten Fällen jedoch sehr schwierig eine eindeutige Zuweisung der Doubletts auf unterschiedliche Gitterpositionen vorzunehmen. Für seine Berechnungen wurde ein vollständiges Ionenbindungsmodell ohne Kovalenzanteil zugrundegelegt.

MINEEVA (1978) ist aufgrund ihrer theoretischen Berechnungen, basierend auf einem Ionenbindungsmodell mit Kovalenzanteil, der Meinung, daß die Doubletts der ideal ausgebildeten oktaedrischen M1- und M2-Positionen im Mössbauer Spektrum nicht zu unterscheiden sind. Da in den Mössbauer-Spektren von Biotit jedoch zwei Quadrupol-Doubletts des zweiwertigen Eisens auftreten, muß das äußere Doublett diesen beiden Gitterpositionen gemeinsam zugeordnet werden. Das innere Doublett wird durch

zweiwertiges Eisen in oktaedrischer M1- bzw. M2-Position hervorgerufen, die in der Nähe von Gitterdefekten liegen.

3.7.1 Oktaedrisch koordiniertes zweiwertiges- und dreiwertiges Eisen

Die Zuordnung der unterschiedlichen Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Quadrupol-Doubletts in Schichtsilikaten zu den M1- und M2-Positionen der Oktaederschichten des 2:1-Schichtpaketes, wie sie z.B. im Chlorit und im Biotit vorhanden sind, wird in der Literatur kontrovers diskutiert:

Das 2:1-Schichtpaket des Biotit

Die Mehrheit der Autoren stellen beim Biotit zwei Quadrupol-Doubletts des zweiwertigen- und zwischen ein und zwei Doubletts des dreiwertigen Eisens fest. In der Regel wird das Doublett mit der größeren Quadrupol-Aufspaltung des zweiwertigen Eisens der M2-Position-, und das mit der kleineren Quadrupol-Aufspaltung der M1-Position zugeordnet (POLLAK et al., 1962; RICE & WILLIAMS, 1969; HÄGGSTRÖM et al. (1969b); GOODMAN & WILSON, 1973 ; ANNERSTEN, 1974; BANCROFT & BROWN, 1975; DYAR, 1987); die Begründungen für diese Zuweisung sind zum Teil unterschiedlich. POLLAK et al. (1962) ordnen den Wert mit der größeren Quadrupol-Aufspaltung des zweiwertigen Eisens aufgrund des geringeren Abstandes des Eisen-Ions von den Hydroxylgruppen der M2-Position zu, und den Wert mit der etwas geringeren Quadrupol-Aufspaltung weisen sie entsprechend des großen Abstandes der M1-Position zu. Das einzelne Mössbauer-Doublett der Fe^{3+} Position begründen sie mit der Dehydroxylierung der M1- und M2-Position, wodurch eine reine oktaedrische O^{2-} Umgebungen entsteht. RICE & WILLIAMS (1969), HÄGGSTRÖM et al. (1969b), GOODMAN & WILSON (1973), ANNERSTEN (1974), BANCROFT & BROWN (1975) und DYAR (1986, 1987, 1990) begründen die Zuweisung der Mössbauer-Doubletts des zweiwertigen Eisens mit dem zahlenmäßigen Verhältnis der oktaedrischen M2- zur M1-Position, welches gleich 2:1 ist, und in etwa das gleiche zahlenmäßige Verhältnis aufweist wie die Flächenanteile der beiden betreffenden Doubletts am Mössbauer-Spektrum. Die Zuordnung des oktaedrisch koordinierten dreiwertigen Eisens wird in der Regel so vorgenommen, daß beim Vorhandensein zweier Doubletts das Doublett

mit der größeren Quadrupol-Aufspaltung der M1-Position zugewiesen wird (ANNERSTEN, 1974; GOODMAN & WILSON, 1973).

Im Gegensatz dazu weisen HOGG & MEADS (1970) das Doublett des zweiwertigen Eisens mit der größeren Quadrupol-Aufspaltung der M1-Position zu, mit der kristallographischen Begründung, daß diese Oktaederposition symmetrischer sei als die M2-Position. Das eine Doublett des dreiwertigen Eisens wird als mögliche Überlagerung der beiden oktaedrischen Gitterpositionen interpretiert.

BOWEN et al. (1969) weisen der oktaedrischen M1- bzw. M2-Position des 2:1-Schichtpaketes nur ein einziges verbreitertes Quadrupol-Doublett des zweiwertigen Eisens zu, und begründen dies mit der Ähnlichkeit der beiden Gitterpositionen. Auch für das dreiwertige Eisen in oktaedrischer Koordination stellten sie nur ein Doublett fest.

Nach INGALLS (1964) setzt sich die Quadrupol-Aufspaltung aus der Summe des dominanten Valenzanteils und des weniger bedeutenden Gitteranteils zusammen, welche entgegengesetzte Vorzeichen besitzen. Bei einer verzerrten oktaedrischen Koordination besitzt die Quadrupol-Wechselwirkung von Fe^{2+} einen größeren Gitteranteil, folglich sollte der absolute Betrag der Quadrupol-Wechselwirkung kleiner sein als im Fall eines nicht verzerrten Oktaeders (vgl. Abschnitt 2.2.2). Von der Größe der Quadrupol-Aufspaltung ist daher auf die Symmetrie der oktaedrischen Gitterposition des zweiwertigen Eisens zu schließen (INGALLS, 1964). Beim dreiwertigen Eisen ist es genau umgekehrt, d. h. die Quadrupol-Aufspaltung wird mit zunehmender Verzerrung monoton größer, da der Einfluß der Valenzelektronen fehlt (SEIFERT, 1990). Es wird davon ausgegangen, daß das Quadrupol-Doublett des dreiwertigen Eisens mit der größeren Quadrupol-Aufspaltung der M1-Position zuzurechnen ist, und das Doublett mit der kleineren Quadrupol-Aufspaltung folglich der M2-Position entspricht (z.B. DYAR, 1987).

Das 2:1-Schichtpaket und die Hydroxidschicht des Chlorit

WEAVER et al. (1967) untersuchten eine Chloritprobe, die ihrer Meinung nach zweiwertiges Eisen sowohl in der Oktaederschicht des 2:1-Schichtpaketes, als auch in der Hydroxidschicht enthält. Sie schließen aus der relativ schmalen Absorptionsbande des Doubletts des oktaedrisch koordinierten zweiwertigen Eisen, daß sich die verschiedenen Gitterpositionen nicht ausreichend genug voneinander unterscheiden, um deutliche Differenzen in den Mössbauer-Parametern hervorzurufen. Eine angedeutete Schulter auf der linken Seite des Doubletts des zweiwertigen Eisens bei niedrigen Geschwindigkeiten und der rechten Seite des Doubletts bei hohen Geschwindigkeiten weisen sie der Hydroxidschicht zu, können diese Annahme jedoch nicht belegen. Auf die mögliche Anwesenheit von oktaedrisch koordiniertem dreiwertigen Eisen gehen die Autoren nicht ein.

TAYLOR et al. (1968) stellen fest, daß die Spektren der zwei von ihnen untersuchten Chloritproben denen von Biotit ähneln. Dem zweiwertigen Eisen in oktaedrischer Koordination ordnen sie ein einziges Quadrupol-Doublett zu, ohne jedoch auf eine Zuweisung zum 2:1-Schichtpaket oder zur Hydroxidschicht einzugehen. Dem dreiwertigen Eisen in oktaedrischer Koordination weisen sie ein- bzw. zwei Doubletts zu, und in einer der beiden Proben glauben sie tetraedrisch koordiniertes Fe^{3+} nachweisen zu können. ERICSSON et al. (1977) stellen beim Chlorit ebenfalls nur ein Quadrupol-Doublett des zweiwertigen Eisens fest, welches mit 0,30 bis 0,32 mm/s eine relativ geringe Linienbreite bei halber Höhe zeigt, weisen es jedoch ohne nähere Begründung der oktaedrischen M2-Position zu. Ihrer Meinung nach müssen sich die Mössbauer-Parameter der Oktaederposition in der Hydroxidschicht deutlich von denen des 2:1-Schichtpaketes unterscheiden, für eine Besetzung der Hydroxidschicht mit zweiwertigem Eisen finden sie jedoch keinerlei Beweise. Dreiwertiges Eisen in oktaedrischer Koordination scheint ihrer Meinung nach unterschiedliche Gitterpositionen zu besetzen, tetraedrisch koordiniertes Eisen ist für sie aufgrund der Werte der Isomerieverschiebung weniger wahrscheinlich. BLAAUW et al. (1980) stellen beim Chlorit ein leicht verbreitertes Quadrupol-Doublett fest und halten es für möglich, daß es zum Einen durch die Summe der beiden Doubletts der M1- und M2-Positionen in der Oktaederschicht des 2:1-Schichtpaketes hervorgerufen wird, und zum Anderen, daß es sowohl Fe^{2+} im 2:1-Schichtpaket als auch in der Hydroxidschicht repräsentiert. Die zweite Möglichkeit halten sie jedoch für relativ unwahrscheinlich, da die Werte der Quadrupol-Aufspaltung des zweiwertigen Eisens im Chlorit eher denen von Talk mit

$\Delta = 2,60 \pm 0,02$ mm/s (HOGG & MEADS, 1970), als denen von Brucit mit $\Delta = 2,93 \pm 0,02$ mm/s (BLAAUW et al., 1980) ähneln. GOODMAN & BAIN (1979) und KODAMA et al. (1982) stellen zwei unterschiedliche Doublets des zweiwertigen Eisens fest, gehen bei ihren Überlegungen aber davon aus, daß die Mössbauer-Parameter der Gitterpositionen in den beiden unterschiedlichen Oktaederschichten des Chlorits sehr ähnlich sind, und daß aus diesem Grunde keine Zuordnung der Quadrupol-Doublets zu den verschiedenen oktaedrischen Gitterpositionen möglich ist. Für das dreiwertige Eisen stellen GOODMAN & BAIN (1979) ein bzw. zwei oktaedrisch koordinierte Doublets fest, wobei sie in sechs der neun Chloritproben aufgrund der geringen Isomerie-Verschiebung auch tetraedrisch koordiniertes Fe^{3+} postulieren. KODAMA et al. (1982) stellen jeweils nur ein oktaedrisch koordiniertes Fe^{3+} Doublett fest, welches jedoch keiner Gitterposition eindeutig zugeordnet werden kann. TOWNSEND et al. (1986) führten Messungen an den gleichen Proben wie KODAMA et al. (1982) bei sehr tiefen Temperaturen (1,3 K) durch. Sie können jedoch selbst bei den magnetisch aufgespaltenen Mössbauer-Spektren die Quadrupol-Doublets des zweiwertigen Eisens, und die des dreiwertigen Eisens, nicht den unterschiedlichen Gitterpositionen zuordnen. DE GRAVE et al. (1987) passen den gemessenen Mössbauer-Spektren drei Doublets für zweiwertiges Eisen und ein Doublett für dreiwertiges Eisen an. Die Doublets des zweiwertigen Eisens weisen sie der M1- und der M2-Position der Oktaederschicht im 2:1-Schichtpaket bzw. der oktaedrischen Hydroxidschicht zu, wobei jedoch eine plausible Begründung für diese Zuweisung fehlt. Das für dreiwertiges Eisen charakteristische Doublett, kann keiner der oktaedrischen Gitterpositionen eindeutig zugewiesen werden.

Tetraedrisch koordiniertes dreiwertiges Eisen

In Silikaten kann, mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie, dreiwertiges Eisen in tetraedrischer Koordination von Eisen in oktaedrischer Koordination aufgrund seiner geringeren Isomerie-Verschiebung unterschieden werden. Diese geringere Isomerie-Verschiebung basiert auf einer höheren s-Elektronendichte am Eisenkern, die wiederum auf einen größeren kovalenten Bindungsanteil zurückzuführen ist (ANNERSTEN et al., 1971; ANNERSTEN & OLESCH, 1978; HELLER-KALLAI & ROZENSON, 1981). Ein Überblick über die Literaturdaten zeigt, daß eine Isomerie-Verschiebung $< 0,30$ mm/s (bezogen auf natürliches α -Eisen bei 295 K) charakteristisch für tetraedrisch koordiniertes "high-spin" Eisen ist (ANNERSTEN & OLESCH, 1978; BLAAUW et al., 1979; DYAR, 1987; RANCOURT et al., 1992).

Über die Plausibilität der Zuweisung von Mössbauer-Quadrupol-Doublets mit Isomerie-Verschiebungen $< 0,30$ mm/s zu Gitterpositionen mit tetraedrisch koordiniertem dreiwertigem Eisen herrschen in der Literatur unterschiedliche Meinungen. DYAR (1990, 1993) ist der Auffassung, daß eine Verbesserung der mathematischen Anpassung des berechneten Mössbauer-Spektrum an die gemessenen Daten (χ^2 -Wert), als Folge der zusätzlichen Anpassung eines für tetraedrisch koordiniertes Eisen typisches Doublets, eine ausreichende Begründung für dessen Existenz in der untersuchten Probe ist.

Low Energy Line (mm/s)

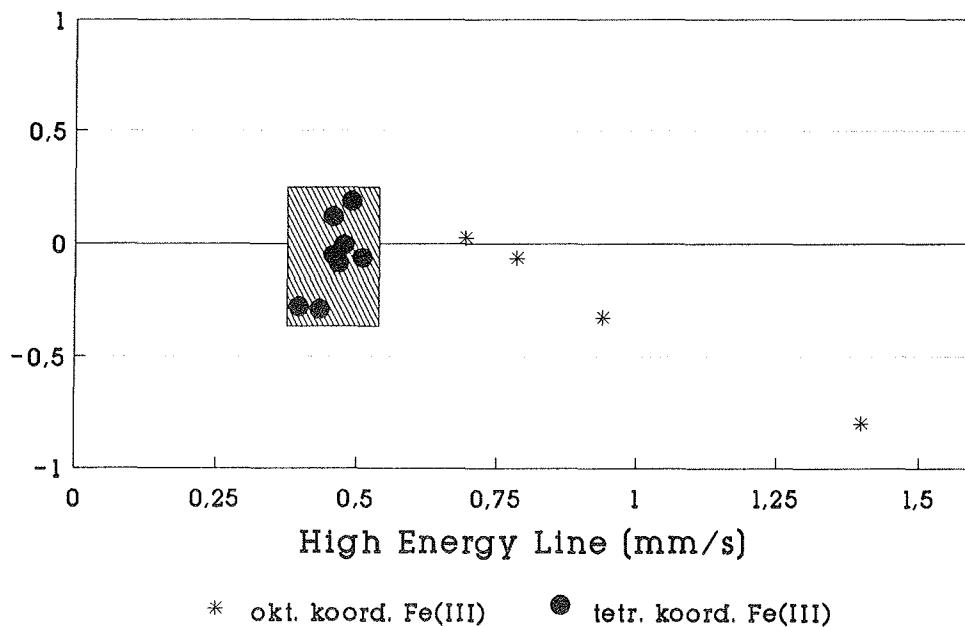


Abb. 3-16: Zuweisung des tetraedrisch koordinierten Fe^{3+} anhand der beiden Positionen des Quadrupol-Doublets. Die Position der Absorptionsbande bei niedriger Geschwindigkeit wird gegen die Absorptionsbande bei hoher Geschwindigkeit aufgetragen (nach RANCOURT et al., 1992).

RANCOURT et al. (1992, 1993) sind dagegen der Meinung, daß ein Quadrupol-Doublet nur dann tetraedrisch koordiniertem Fe^{3+} zugewiesen werden darf, wenn eine deutlich ausgeprägte Absorptionsbande bzw. Schulter bei einer Geschwindigkeit von ca. $+ 0,4$ mm/s (in bezug auf natürliches α -Eisen) im Mössbauer-Spektrum ausgebildet ist (siehe Abb. 3-16). Sollte diese Absorptionbande von einer- oder mehreren Absorptionbanden des dreiwertigen Eisens in oktaedrischer Koordination überdeckt

sein, so ist der Beweis ihrer Existenz nicht eindeutig möglich (RANCOURT et al., 1992; RANCOURT, 1993). Eine Verbesserung der kleinsten quadratischen Abweichung des berechneten Mössbauer-Spektrums von den gemessenen Daten (χ^2 -Wert) durch das zusätzliche Anpassen eines für tetraedrisch koordiniertes dreiwertiges Eisen typischen Mössbauer-Doubletts reicht ihrer Meinung nach nicht als Beweis für dessen Existenz aus, da in der Pulverprobe möglicherweise nicht vollständig vermiedene Textur-Effekte das Vorhandensein von tetraedrisch koordiniertem dreiwertigem Eisen vortäuschen können (vgl. Abb. 3-5).

3.7.2 Zuweisung der Mössbauer-Doubletts zu den Gitterpositionen

Die in der vorliegenden Arbeit mit **A** und **B** bezeichneten **Quadrupol-Doubletts** können in der Literatur weder der Oktaederschicht im 2:1-Schichtpaket, noch der Hydroxidschicht zugeordnet werden (WEAVER et al., 1967; TAYLOR et al., 1968; ERICSSON et al., 1977; GOODMAN & BAIN, 1979; KODAMA et al. 1982; BORGGAARD et al., 1982, TOWNSEND et al., 1986). Die Zuweisung durch DE GRAVE et al. (1987) wird von Vermutungen geprägt, die meiner Meinung nach nicht ausreichend begründet sind.

Im Unterschied zum 2:1-Schichtpaket, dessen oktaedrische M1- und M2-Positionen pro halbe Elementarzelle maximal drei Eisen-Atome aufnehmen können, kann die Hydroxidschicht nur zwei Eisen-Atome in der M3-Position unterbringen, da anhand von Strukturverfeinerungen bekannt ist, daß die M4-Position vollständig mit dreiwertigen Kationen (überwiegend Al^{3+}) besetzt ist (PHILLIPS et al., 1980; RULE & BAILEY, 1987; JOSWIG & FUESS, 1990; WALKER & BISH, 1992). Berücksichtigt man, daß das **Doublett A** einen sehr großen Anteil an den jeweiligen Gesamtspektren der untersuchten Chlorite besitzt, und in den eisenreichen Chloriten SM 04 und SM 05 die vorhandenen M3-Positionen nicht ausreichen würden, um das gesamte zweiwertige Eisen ($2,27 \pm 0,1$ bzw. $2,57 \pm 0,12$ Atome pro halbe Elementarzelle) dieses Doubletts aufzunehmen, kann das **Doublett A** nur der Oktaederschicht des 2:1-Schichtpaketes zugeordnet werden (siehe Tab. 3-7).

Tab. 3-7: Der Anteil der einzelnen Mössbauer-Doubletts am Gesamteisengehalt der Referenz-Chlorite.

Probe	Fe ²⁺ *	Fe ²⁺ *	Fe ²⁺ *	Fe ³⁺ *	Fe ³⁺ *	Fe ³⁺ *
	Doublett A	Doublett B	Doublett C	Doublett D	Doublett E	Doublett T
SM 03	0,15	0,035	0,008	-	0,009	0,012
SM 04	2,27	1,34	0,32	0,14	-	0,19
SM 05	2,57	1,03	0,34	0,11	-	0,18
SM 37	0,42	0,26	0,05	-	-	0,021
SM 38	1,80	1,01	0,16	-	0,13	0,17
SM 40	0,45	0,18	0,021	-	-	0,04
SM 45	0,12	0,08	0,013	0,031	-	0,015
SM 46	0,12	0,024	0,013	0,036	0,043	0,035
SM 50	1,28	0,23	0,08	-	0,12	0,19**

* Σ Fe gemessen als Fe₂O₃, berechnet nach Foster (1962) pro halbe Elementarzelle.

** Möglicherweise durch die Verunreinigung der Probe mit Glimmer überbewertet.

Daraus ergibt sich die Frage, ob es möglich ist, die beiden **Doubletts A und B**, wie im Falle des Biotits, der M2- bzw. der M1-Position des 2:1-Schichtpaketes zuzuschreiben (POLLAK et al., 1962; RICE & WILLIAMS, 1969; GOODMAN & WILSON, 1973; ANNERSTEN, 1974; BANCROFT & BROWN, 1975; DYAR, 1986, 1987, 1990), oder ob **Doublett A** durch die beiden Gitterpositionen gemeinsam hervorgerufen wird. Die erste Möglichkeit kommt für die Chlorite nicht in Betracht, da die **Doubletts A und B** in den eisenreichen Chamositen SM 04 und SM 05 mit $3,61 \pm 0,27$ bzw. $3,60 \pm 0,27$ Atomen pro halber Elementarzelle nicht im 2:1-Schichtpaket gemeinsam untergebracht werden können. Berücksichtigt man, daß die beiden oktaedrischen M1- und M2-Positionen in Größe und Symmetrie annähernd identisch sind (z.B. RULE & BAILEY, 1987), so ist es sehr wahrscheinlich, daß das **Doublett A** diesen beiden Gitterpositionen gemeinsam zuzuschreiben ist. Diese Meinung vertritt auch MINEEVA (1978), die aufgrund von theoretischen Berechnungen am Beispiel von Biotit feststellte, daß die beiden oktaedrischen Gitterpositionen des 2:1-Schichtpaketes durch ein gemeinsames Doublett charakterisiert werden. Geht man davon aus, daß die beiden oktaedrischen Gitterpositionen des 2:1-Schichtpaketes bereits durch das **Doublett A**

charakterisiert werden, kann das **Doublett B** der oktaedrischen Gitterposition des zweiwertigen Eisens mit Werten für die Quadrupol-Aufspaltung von $2,42 \pm 0,02$ bis $2,54 \pm 0,02$ mm/s, und einem Eisengehalt von maximal $1,34 \pm 0,1$ Eisenatomen pro halbe Elementarzelle, nur noch der M3-Position der Hydroxidschicht zugeschrieben werden. Vergleicht man die Werte der Quadrupol-Aufspaltung des **Doubletts B** mit den Werten der Quadrupol-Aufspaltung in dem aus Hydroxidschichten aufgebauten Schichtsilikat Brucit, so ist eine relativ große Diskrepanz zu erkennen. Die Werte, die in der Literatur über Brucit veröffentlicht sind, liegen im Bereich von $\Delta = 2,93 \pm 0,04$ mm/s für $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}^{2+}_x(\text{OH})_2$ mit $x = 0,002$ und $\Delta = 3,00 \pm 0,03$ mm/s für $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (BLAAUW et al., 1979). Würden die oktaedrischen Gitterpositionen der Hydroxidschicht im Chlorit kristallographisch ähnliche Verhältnisse aufweisen wie im Brucit, dann müßte zumindest in den eisenreichen Chamositen deutlich ein Quadrupol-Doublett mit einer Quadrupol-Aufspaltung in dieser Größenordnung zu erkennen sein. Da dies aufgrund der Ergebnisse jedoch nicht der Fall ist, ist die einzige Erklärung hierfür eine stärkere Verzerrung der Oktaeder in der Hydroxidschicht, woraus nach INGALLS (1964) eine deutlich geringere Quadrupol-Aufspaltung resultieren müßte. Die M3-Position in der Hydroxidschicht zeigt eine starke Verzerrung, die nach RULE & BAILEY (1987) auf die unterschiedliche Größe der M3- und der M4-Position zurückzuführen ist, da das M3-Oktaeder sich seine diagonal gegenüberliegenden Ecken zum einen mit einem kleinen M4-Oktaeder, und zum anderen mit einem großen M3-Oktaeder teilen muß. Die Quadrupol-Aufspaltung dieser Oktaederposition kann daher sehr wohl Werte aufweisen, die im Bereich der Quadrupol-Aufspaltung von **Doublett B** liegen, und macht, unter Berücksichtigung des bereits "vergebenen" 2:1-Schichtpaketes, eine Zuweisung des **Doublett B** zur M3-Position sehr wahrscheinlich.

Bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit ist, wie bereits erwähnt wurde, zusätzlich zu den in der Literatur angeführten **Doubletts A** und **B** noch ein als **Doublett C** bezeichnetes Quadrupol-Doublett angepaßt worden, daß aufgrund der Werte seiner Mössbauer-Parameter zweiwertigem Eisen in einer Oktaederposition zugewiesen werden muß. Durch die Anpassung des **Doubletts C** konnte der χ^2 -Wert aller Chlorit-Spektren deutlich herabgesetzt werden. Da die Quadrupol-Aufspaltung dieses **Doubletts** im Bereich von $\Delta = 2,09 \pm 0,02$ mm/s bis $\Delta = 2,16 \pm 0,02$ mm/s liegt, was in etwa den Werten der Quadrupol-Aufspaltung der M1-Position des zweiwertigen Eisens in trioktaedrischen Glimmern und Biotiten entspricht (z.B. ANNERSTEN, 1974; DYAR, 1987; DYAR, 1990), erscheint es naheliegend das **Doublett C** der M1-Position zuzuordnen. Gegen diese Zuweisung spricht jedoch die Tatsache, daß

Doublett A bereits der M1- und M2-Position gemeinsam zugeordnet wurde, so daß für das **Doublett C** nur noch die Möglichkeit einer Zuweisung zur M1- bzw. M2-Position in der Nähe von Gitterfehlstellen (vgl. MINEEVA, 1978) oder in der Hydroxidschicht in Frage kommt.

Me(III) pro halbe Elementarzelle

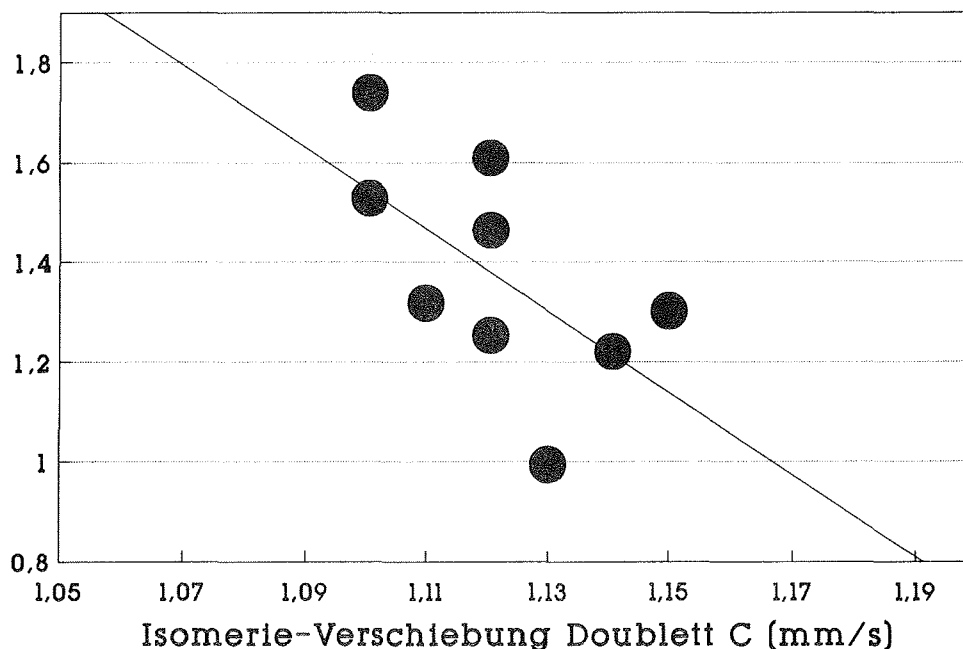


Abb. 3-17: Isomerie-Verschiebung des **Doublett C** gegen den Gehalt an dreiwertigen Metall-Ionen der M4-Position der Hydroxidschicht aufgetragen. Der Korrelations-Koeffizient ist 0,38.

Für die Zuweisung zur M3- bzw. M4-Position der Hydroxidschicht spricht die relativ gute Korrelation der Werte der Isomerie-Verschiebung mit dem Gehalt an dreiwertigen Metall-Ionen, die der M4-Position der Hydroxidschicht zugeschrieben werden (z.B. RULE & BAILEY, 1987), und offensichtlich die Quadrupol-Aufspaltung des **Doublett C** beeinflussen (siehe Abb. 3-17).

Zieht man als Hilfsmittel für die Aufteilung der Eisen-Atome auf das 2:1-Schichtpaket und die Hydroxidschicht die Röntgendiffraktometrie heran (siehe Tab. 3-8), so kann man auf Grund der Verhältnisse der integralen Intensitäten der I_{003}/I_{005} Reflexe die Anzahl der schweren Atome (Fe, Mn und Cr) dieser beiden Struktureinheiten unterscheiden (PETRUK, 1964). Bei einem Vergleich von mehreren Methoden zur Bestimmung der Gehalte schwerer Elemente des 2:1-Schichtpaketes und der

Hydroxidschicht (BAILEY, 1972), schließt die Methode von PETRUK (1964) als genaueste ab. Da bei der chemischen Analyse der Chlorite kein Mn bzw. Cr bestimmt wurde, wird der Eisengehalt dem Gehalt an schweren Atomen gleichgesetzt.

Tab 3-8: Die nach PETRUK (1964) aus dem Verhältnis der integralen Intensität der Röntgenreflexe I_{003}/I_{005} berechnete Besetzung des 2:1-Schichtpaketes und der Hydroxidschicht mit schweren Elementen (hier nur Fe).

Probe	Asymmetrie-Grad [*]	ΣFe^{**}	ΣFe^{\S} 2:1-Schichtpaket	ΣFe^{\S} Hydroxidschicht
SM 03	- 0,2	0,21	0,005	0,205
SM 04	+ 0,9	4,25	2,575	1,675
SM 05	+ 1,0	4,24	2,62	1,62
SM 37	- 0,25	0,74	0,295	0,445
SM 38	+ 0,85	3,28	2,065	1,215
SM 40	- 0,35	0,69	0,17	0,52
SM 45	+ 0,15	0,26	0,205	0,055
SM 46	0	0,27	0,135	0,135
SM 50	+ 0,55	1,90	1,225	0,675

* Anzahl der schweren Atome im 2:1-Schichtpaket minus der Anzahl der schweren Atome in der Hydroxidschicht (hier ausschließlich Eisen) nach Petruk (1964).

** Berechnet nach Foster (1962) pro halbe Elementarzelle.

§ Berechnet nach Petruk (1964).

Trägt man den Eisengehalt des **Doubletts A** plus den Eisengehalt des **Doubletts T** in tetraedrischer Koordination (da beide dem 2:1-Schichtpaket zuzuschreiben sind) aller neun Chloritproben gegen den nach PETRUK (1964) bestimmten Eisengehalt des 2:1-Schichtpaketes in einem Diagramm gegeneinander auf, so ist eine sehr gute positive Korrelation mit einem Korrelations-Koeffizienten von 0,98 festzustellen (siehe Abb. 3-18).

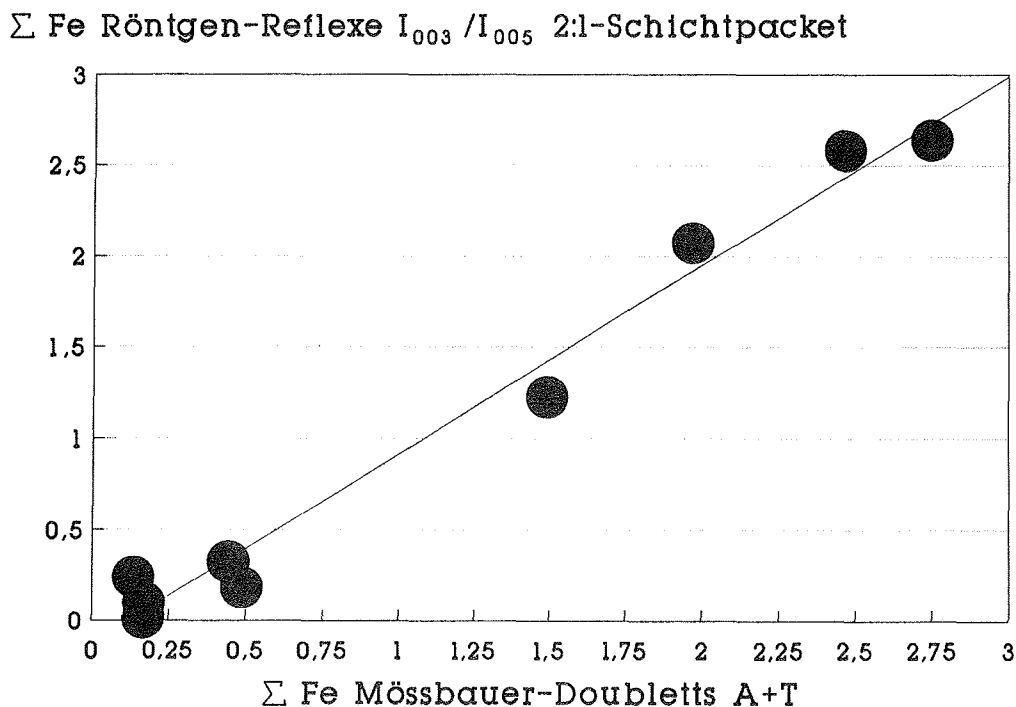


Abb. 3-18: Korrelation der nach PETRUK (1964) mit Hilfe des Verhältnisses der integralen Intensität der Röntgenreflexe I_{003}/I_{005} bestimmten Besetzung des 2:1-Schichtpaketes mit schweren Elementen gegen den Eisengehalt, welcher dem **Doublett A** plus dem Doublett des tetraedrisch koordinierten dreiwertigen Eisen der Mössbauer-Spektren entspricht. Der Korrelations-Koeffizient ist 0,98.

Trägt man das restliche Eisen, das sich auf die **Doubletts B** und **C** (zweiwertiges Eisen in oktaedrischer Koordination), sowie die **Doubletts D** und **E** (dreiwertiges Eisen in oktaedrischer Koordination) verteilt gegen den Gehalt an schweren Atomen der Hydroxidschicht auf (nach PETRUK, 1964), so zeigt sich ebenfalls eine sehr gute positive Korrelation mit einem Korrelations-Koeffizienten von 0,95 (siehe Abb. 3-19).

Σ Fe Röntgen-Reflexe I_{003} / I_{005} Hydroxidschicht

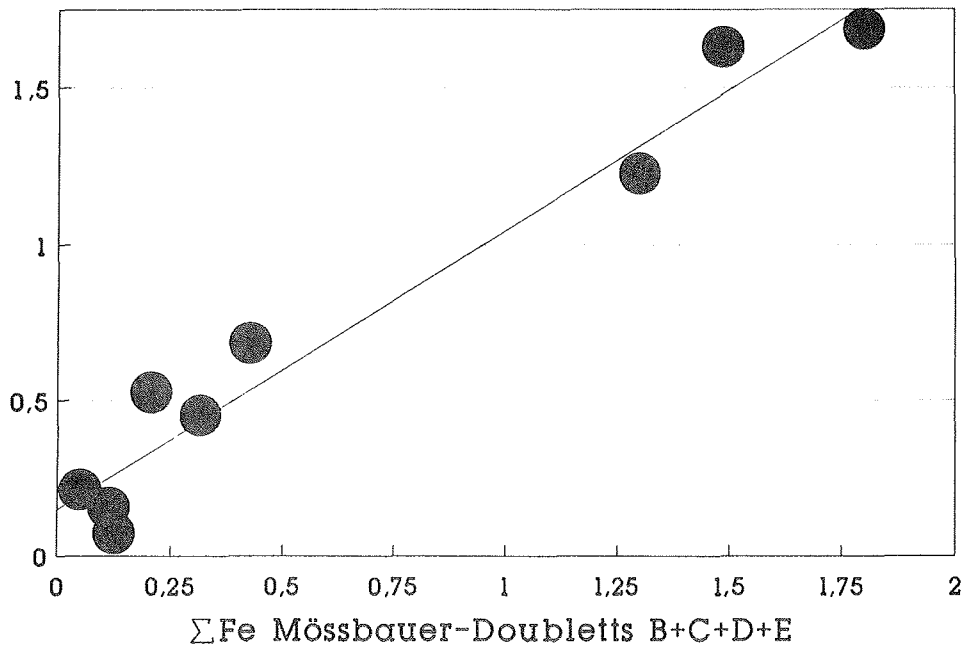


Abb. 3-19: Korrelation der nach PETRUK (1964) mit Hilfe des Verhältnisses der integralen Intensität der Röntgenreflexe I_{003} und I_{005} bestimmten Besetzung der Hydroxidschicht mit schweren Elementen gegen den Eisengehalt der Doublets B, C, D, und E des oktaedrisch koordinierten zweiwertigen bzw. dreiwertigen Eisen der Mössbauer-Spektren. Der Korrelations-Koeffizient ist 0,95.

Aufgrund der Untersuchungsergebnisse dieser Arbeit, und der herangezogenen Literaturdaten, ist die Zuweisung der Quadrupol-Doublets auf die unterschiedlichen Gitterpositionen der Oktaeder- bzw. Tetraederschicht des 2:1-Schichtpaketes und der oktaedrischen Hydroxidschicht folgendermaßen vorzunehmen:

◆ Die oktaedrischen M1- und M2-Positionen des 2:1-Schichtpaketes sind, wie MINEEVA (1978) bereits aufgrund theoretischer Berechnungen feststellte, mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie nicht zu unterscheiden und für das **Doublett A** mit Werten von $2,67 \pm 0,02$ bis $2,71 \pm 0,02$ mm/s verantwortlich.

◆ Das **Doublett B**, das durch eine Quadrupol-Aufspaltung von $2,42 \pm 0,02$ bis $2,54 \pm 0,02$ mm/s charakterisiert wird, ist der verzerrten oktaedrischen M3-Position in der Hydroxidschicht zuzuordnen.

◆ Das **Doublett C** mit Werten von $2,09 \pm 0,02$ bis $2,16 \pm 0,02$ mm/s wird durch zweiwertige Eisen-Atome in der M3- bzw. M4-Position der Hydroxidschicht hervorgerufen, die in der Nähe von Gitterdefekten liegen.

◆ Die **Doublets D** und **E** mit der Quadrupol-Aufspaltung des oktaedrisch koordinierten dreiwertigen Eisens von ca. $0,5 \pm 0,02$ bzw. $0,8 \pm 0,02$ mm/s müssen der M4-Position in der Hydroxidschicht zugewiesen werden.

◆ Das **Doublett T** mit der Isomerie-Verschiebung $< 0,3 \pm 0,02$ mm/s ist charakteristisch für tetraedrisch koordiniertes dreiwertiges Eisen des 2:1-Schichtpaketes.

3.7.3 Korrelation des Mössbauer-Parameters Isomerie-Verschiebung mit dem Mg/Fe-Gehalt der Chlorite

Nach ANNERSTEN (1974) ist die Abhängigkeit der Isomerie-Verschiebung vom Mg/Fe-Verhältnis in Biotit und auch anderen Mg-Fe Silikaten nur gering. In der vorliegenden Arbeit zeigt sich möglicherweise eine Abhängigkeit der Isomerie-Verschiebung des Quadrupol-Doubletts A, welches die oktaedrische M1- und M2-Position des zweiwertigen Eisens charakterisiert, vom Mg/Fe-Verhältnis der Chlorite (siehe Abb. 3-20). Die eisenreichen Chamosite SM 04, SM 05 und SM 38 zeigen Werte von $\delta = 1,14 \pm 0,02$ mm/s, die Werte der eisenarmen Klinochlore liegen bei $\delta = 1,13 \pm 0,02$ mm/s. Da die Abweichung innerhalb der Fehlergrenze der Methode liegt, ist es jedoch gewagt eine Korrelation der Isomerie-Verschiebung mit dem Fe^{2+} -Gehalt zu postulieren.

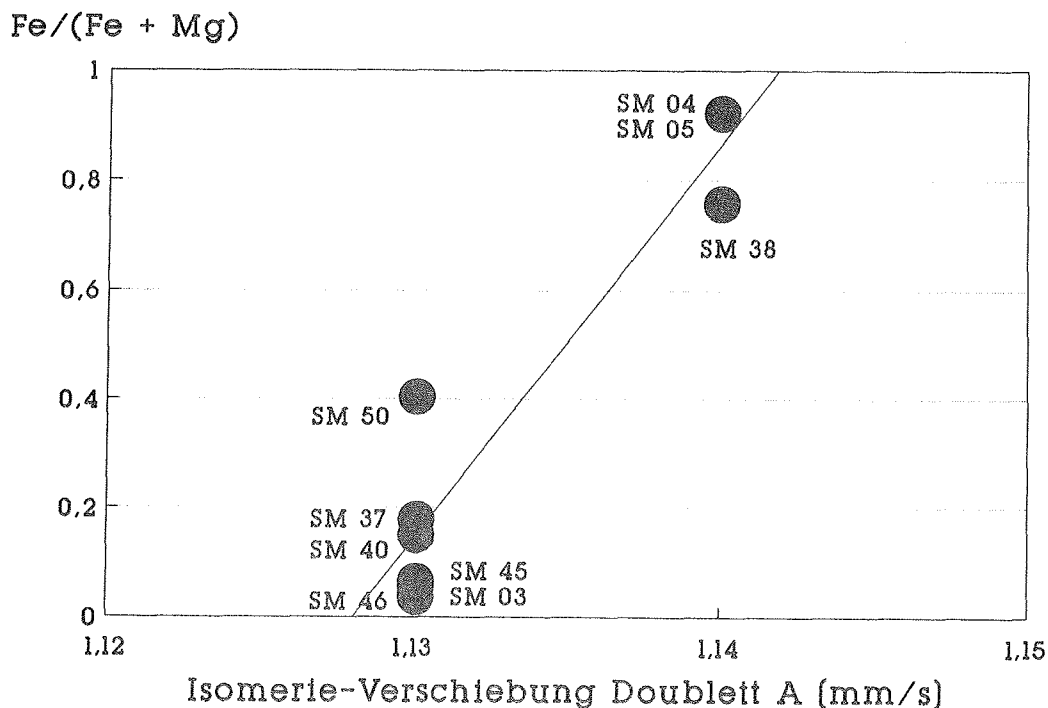


Abb. 3-20: Isomerie-Verschiebung des Doublett A gegen das Mg/Fe-Verhältnis der Chlorite aufgetragen.

Da die Werte der Isomerie-Verschiebung der im Eisengehalt stark variierenden Referenz-Chlorite sehr eng zusammenliegen, ist es in Gemischen unterschiedlicher eisenhaltiger Mineralphasen in denen neben Chloriten auch andere Schichtsilikate vor-

kommen (z.B. Sedimente) nahezu unmöglich, allein anhand der Isomerie-Verschiebung der Chlorite Aussagen über deren Eisengehalt zu machen.

3.7.4 Korrelation des Mössbauer-Parameters Quadrupol-Aufspaltung mit dem Mg/Fe-Gehalt der Chlorite

BANCROFT et al. (1967) und SEIFERT & OLESCH (1977) konnten Variationen in der Zusammensetzung von Mischkristallreihen mit Variationen der Quadrupol-Aufspaltung linear korrelieren.

Nach HÄGGSTRÖM et al. (1969a,b) sind die Werte für die Quadrupol-Aufspaltung von zweiwertigem Eisen bestimmter Gitterpositionen in Glimmern trotz großer Differenzen im Mg/Fe-Verhältnis konstant. Diese Aussage wird durch Ergebnisse vieler Publikationen (z.B. DONNAY et al., 1964) gestützt, wonach drastische Veränderungen in der Verzerrung der M1- und M2-Oktaeder in Glimmern in Abhängigkeit von Kationen-Substitutionen unwahrscheinlich sind.

Meine Untersuchungen decken sich mit diesen Ergebnissen, wonach in den untersuchten Chloriten nur geringe Variationen der Werte der Quadrupol-Aufspaltung des **Doublets A** auftreten. Für eine Abhängigkeit der Quadrupol-Aufspaltung vom Mg/Fe-Verhältnis dieses Doublets gibt es keine Hinweise (siehe Abb. 3-21). Gleiche Ergebnisse zeigen Untersuchungen an trioktaedrischen Glimmern (DYAR, 1987) und Biotiten (DYAR, 1990), bei denen jedoch die Zuweisung der Quadrupol-Doublets zu den Gitterpositionen von der Zuweisung in der vorliegenden Arbeit abweicht.

Betrachtet man die **Doublets B** und **C**, welche der M3-Position der Hydroxidschicht- bzw. der M3- und M4-Positionen in der Nähe von Gitterfehlstellen zugewiesen werden, so zeigen sich relativ große Variationen der Quadrupol-Aufspaltung, die jedoch mit dem Mg/Fe-Verhältnis auch nicht linear korreliert sind.

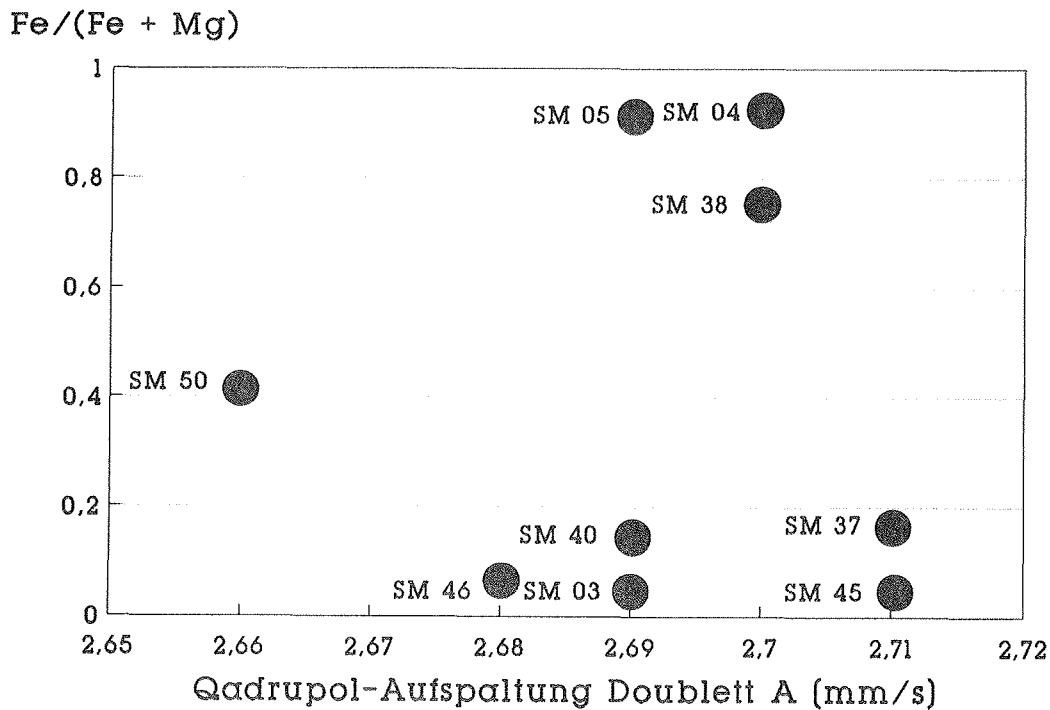


Abb. 3-21: Die Abbildung zeigt eine sehr schlechte Korrelation der Quadrupol-Aufspaltung des oktaedrischen Doubletts A des zweiwertigen Eisens mit dem Mg/Fe-Verhältnis.

Betrachtet man die Mössbauer-Spektroskopie an Chloriten unter dem Gesichtspunkt der quantitativen Analyse von artifiziellen- oder natürlichen Sedimenten, so muß man feststellen, daß das **Doublett A** relativ gut durch die Werte der Isomerie-Verschiebung und der Quadrupol-Aufspaltung charakterisiert ist. Die **Doubletts B** und **C** lassen sich, wenn überhaupt, nur mit einem sehr großen Fehler quantitativ im Sediment bestimmen. Die Doubletts des dreiwertigen Eisens lassen sich nicht einmal qualitativ bestimmen. Verantwortlich hierfür ist deren geringe Intensität und die vollständige Überlagerung dieser Absorptionsbanden durch die Absorptionsbanden des dreiwertigen Eisens anderer eisenhaltiger Mineralphasen, sowie der Absorptionslinien des zweiwertigen Eisens aller eisenhaltigen Mineralphasen bei niedrigen Geschwindigkeiten.

4 ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie an mechanischen Mineralgemischen

4.1 Einleitung und Fragestellung

Die ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie wurde bereits seit dem Frühstadium ihrer geowissenschaftlichen Anwendung sowohl zur qualitativen, als auch zur quantitativen bzw. semiquantitativen Analyse von Mineralgemischen herangezogen. SPRENKEL-SEGEL & HANNA (1964) setzten diese Methode ein, um die relativen Anteile der Eisenverbindungen in Meteoriten zu quantifizieren. TAYLOR et al. (1968) nutzten sie, in Verbindung mit der Röntgendiffraktometrie, zur Abschätzung von Siderit-Verunreinigungen in Biotitproben. EVANS et al. (1982) stellten mit Hilfe der ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie systematische Untersuchungen zur quantitativen Analyse von Pyrit/Markasit-Gemischen in Kohlen an.

Bei der Analyse von Mineralgemischen es gibt jedoch eine Reihe von Fehlerquellen:

◆ Die Debye-Waller-Faktoren (*f*-Faktoren) unterschiedlicher Gitterpositionen- bzw. unterschiedlicher Valenzzustände differieren um bis zu 20 Prozent (VAN LOEF, 1966; GRANT et al., 1967; SAWATZKY et al., 1969; SPRENKEL-SEGEL & PERLOW, 1968; BANCROFT, 1973; MØRUP & BOTH, 1975; COEY, 1984).

◆ Die Mössbauer-Parameter Isomerie-Verschiebung und Quadrupol-Aufspaltung variieren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der eisenhaltigen Mineralphasen (siehe Abschnitt 3.6; EVANS et al., 1982).

◆ Es treten Überlagerungen von Absorptionsbanden im Mössbauer-Spektrum auf.

Um die ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie für die quantitative Analyse von Mineralgemischen dennoch einsetzen zu können, ist es unerlässlich die Differenzen zwischen den f -Faktoren der unterschiedlichen Minerale in der zu untersuchenden Probe zu kennen, sowie die Genauigkeit dieser Methode an Mineralgemischen mit bekannter Zusammensetzung abzuschätzen.

Das Ziel dieses Kapitels ist es daher:

- ◆ die bestimmten Mössbauer-Parameter Isomerie-Verschiebung und Quadrupol-Aufspaltung der Minerale Siderit, Vivianit und Pyrit darzustellen;
- ◆ die f -Faktoren einiger häufig in Sedimenten vorkommender eisenhaltiger Mineralphasen (Chlorit, Siderit, Vivianit und Pyrit) miteinander zu vergleichen, und gegebenenfalls die daraus resultierenden Fehler zu quantifizieren;
- ◆ die Fehler, die aufgrund der Variation der Mössbauer-Parameter mit der Zusammensetzung und der Überlagerung von Absorptionsbanden auftreten, zu quantifizieren.

4.2 Material und Methoden

4.2.1 Probenmaterial

Die verwendeten Pyrit- bzw. Siderit Proben stammen aus der Probensammlung des Fachgebietes Geologie der Polargebiete; die Referenzchlorit-Probe SM 05 aus der Sammlung des Fachgebietes Mineralogie (vgl. Abschnitt 3.5). Bei dem verwendeten Vivianit handelt es sich um einen ca. 40 x 15 mm großen Einkristall, der von der Fa. Fema (Salzgitter) käuflich erworben wurde.

Tab. 4-1: Herkunft und Eigenfarbe der verwendeten Mineralphasen.

Probe	Herkunftsland	Region	Eigenfarbe
SM 05 *	Österreich	Jassing/Steiermark	gräuliches Oliv ** 10 Y 4/2
Siderit	Österreich	Hüttenberg/Kärnten	helles gelbliches orange ** 10 YR 8/6
Vivianit	Bolivien	Mato Grosso	gräuliches blau ** 5 PB 6/2
Pyrit	Italien	Nicciololetta/Toskana	lichtmessinggelber Metallglanz

* Referenz-Chlorit der Tonmineralsammlung des Fachgebietes Mineralogie des Fachbereiches Geowissenschaften der Universität Bremen (siehe Abschnitt 3.5)

** G.S.A. Rock Color Chart

4.2.1.1 Chlorit (Mg,Fe,Al)₆(Si,Al)₄O₁₀(OH)₈

Siehe Kapitel 3 Referenzchlorit-Probe SM 05.

4.2.1.2 Siderit FeCO_3

Reiner Siderit besteht etwa aus 62 Gew. % FeO (48 Gew. % Fe) und 38 Gew. % CO_2 . Durch die vollständige Mischbarkeit von FeCO_3 mit MgCO_3 bzw. MnCO_3 existiert eine komplette Mischkristallreihe der Endglieder Siderit mit Magnesit bzw. Rhodochrosit. Die Kristallstruktur von Siderit ist homöotyp mit Calcit, die Substitution von Fe^{2+} durch Ca ist aufgrund der großen Differenz der Ionenradien begrenzt (HURLBUT & KLEIN, 1977). Siderit gehört zur Kristallklasse $\bar{3}2/m$ (ditrigonal-skalenoedrisch), ist also trigonal. Die Fe^{2+} Ionen liegen alle auf parallel angeordneten dreizähligen Symmetrieachsen. Jedes Fe^{2+} Ion wird oktaedrisch von sechs O^{2-} Ionen in einem Abstand von 2,18 Å umgeben; die nächsten C Atome sind 3,01 Å entfernt und die nächsten Fe^{2+} Ionen befinden sich in einer Entfernung von 3,86 Å (NAGY et al., 1975). Die CO_3 -Komplexe sind so aufgebaut, daß ein C Atom im gleichen Abstand von drei O^{2-} Ionen in der Art eines gleichseitigen Dreiecks umgeben wird, und planar parallel zu (0001) ausgerichtet ist (siehe Abb. 4-1).

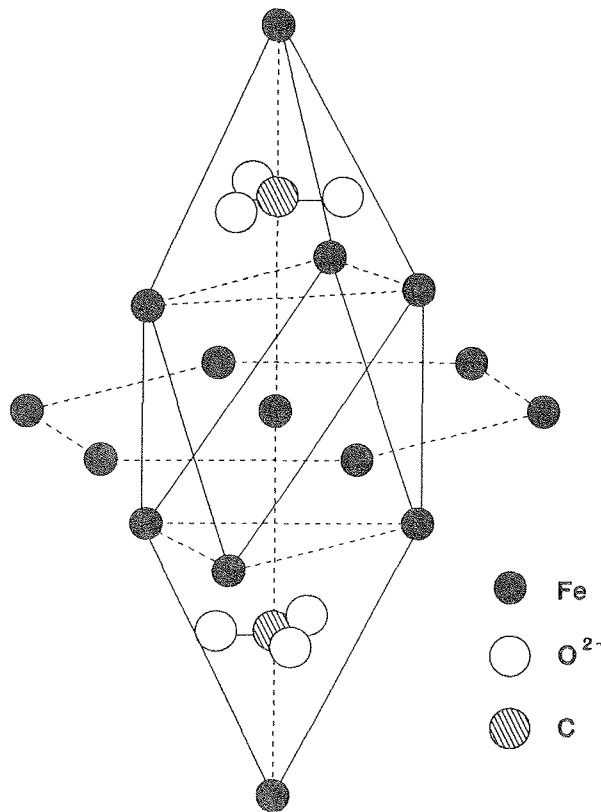


Abb. 4-1: Kristallstruktur des Siderits.

Der Polkantenwinkel der rhomboedrischen Zelle des Siderits beträgt etwa 103° , die Bindungskräfte zwischen Fe^{2+} und $(\text{CO}_3)^{2-}$ sind heteropolar. Die Spaltbarkeit parallel zu (1 0 -1 1) ist vollkommen und verläuft parallel zu den dichtest besetzten Netzebenen des Gitters, wobei die Zahl der Bindungen senkrecht zu diesen Ebenen besonders klein ist (MATTHES, 1983). Die rhomboedrische Einheitszelle hat die Parameter $a = 5,77 - 5,84 \text{ \AA}$ und $\alpha = 47,75^\circ$ (DEER et al., 1965).

Siderit tritt sowohl in hydrothermalen Gängen und metasomatischen Verdrängungskörpern wie auch in Sedimenten auf, jedoch stets unter reduzierenden Bedingungen (RÖSLER, 1984). In Sedimenten kommt Siderit in Form von Knollen, Konkretionen, Krusten aber auch fein verteilt vor. Bei der Verwitterung oxidiert Siderit zu Limonit. Siderit ist oberhalb der Néel-Temperatur von 38 bis 39 K paramagnetisch und unterhalb der Néel-Temperatur antiferromagnetisch. In reinem Siderit sind alle Gitterpositionen des Eisens äquivalent (NAGY et al., 1975). Treten jedoch verstärkt Substitutionen durch Mn^{2+} oder Mg oder Ca auf (einige Gewichtsprozent), sind die Eisen-Gitterpositionen einander nicht mehr völlig äquivalent (HOUSLEY et al., 1968).

Im Idealfall sollte bei einer statistischen Richtungsverteilung der Mineralkörner in einer polykristallinen Sideritprobe ein symmetrisches Quadrupol-Doublett im Mössbauer-Spektrum vorliegen. Beim Siderit ist jedoch die Absorptionslinie bei höheren Geschwindigkeiten (π -Linie) in vielen Fällen stärker ausgeprägt als die Absorptionslinie bei niedrigen Geschwindigkeiten (σ -Linie; z.B. SEIBT, 1992). Einige Autoren führen diese Asymmetrie auf den Goldanskii-Karyagin-Effekt (vgl. Abschnitt 2.2.2.1) zurück (z.B. GOLDANSKII et al., 1968). Andere Autoren wie RÜEGSEGGER et al. (1973) und NAGY et al. (1975) zeigen, daß die Anisotropie des f -Faktors bei weitem nicht ausreicht um die deutliche Asymmetrie des Quadrupol-Doubletts zu erklären. Sie gehen davon aus, daß die Asymmetrie der Linien hauptsächlich auf einen Textur-Effekt zurückzuführen ist, da nach PFANNES & GONSER (1973) schon eine geringe Einregelung der Mineralkörner zu großen Asymmetrien der Quadrupol-Aufspaltung führt. Andere Effekte, die zur Asymmetrie der Linien führen können sind nach BLUME (1965) fluktuierende elektrische- und magnetische Felder, welche durch die Relaxation von paramagnetischen Ionen, oder durch die Fluktuation der Kernumgebung zustande kommen (vgl. Abschnitt 2.2.2.1). Beim Siderit wurden derartige Effekte von 20 bis 44 K, also im Bereich der Néel-Temperatur, bzw. unterhalb der Néel-Temperatur beobachtet (NAGY et al., 1975).

4.2.1.3 Vivianit $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Reiner Vivianit besteht aus 43 Gew. % FeO (33,5 Gew. % Fe), 28 Gew. % P_2O_5 und 29 Gew. % H_2O . In der Natur wird das Eisen jedoch zum Teil durch Mn^{2+} , Mg und Ca substituiert (RÖSLER, 1984). Vivianit gehört zur Raumgruppe C2/m und ist damit monoklin; er zeigt eine vollkommene Spaltbarkeit parallel (010). Die Kristallstruktur wird von PO_4 -Tetraedern und zwei unterschiedlichen oktaedrischen Gitterpositionen aufgebaut, die im Verhältnis von 2:1 vorkommen (siehe Abb. 4-2). Bei den oktaedrischen Gitterpositionen handelt es sich zum Einen um ein einzelnes $\text{FeO}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ Oktaeder mit O^{2-} Ionen in trans-Konfiguration (Position a), und zum Anderen um ein $\text{FeO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ Oktaeder mit zwei H_2O Molekülen in cis-Konfiguration (Position b), das mit einem spiegelsymmetrischen Oktaeder über zwei gemeinsame O^{2-} Ecken verbunden ist.

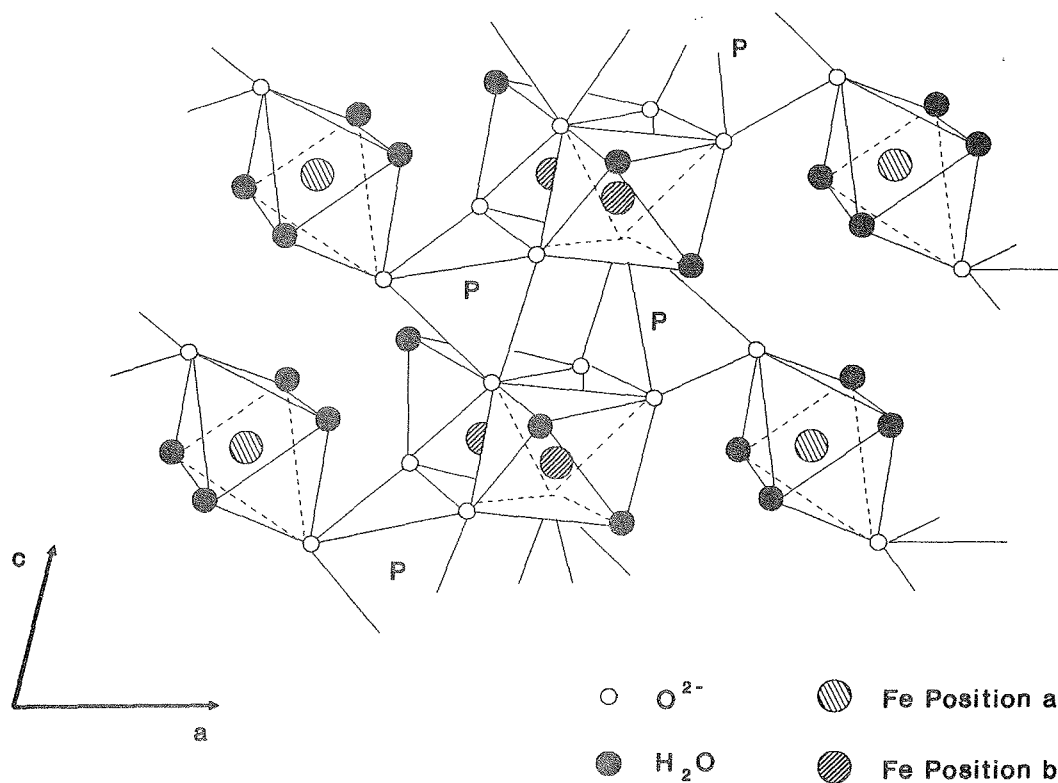


Abb. 4-2: Die Kristallstruktur von Vivianit senkrecht zur b-Achse (nach McCAMMON & BURNS, 1980).

Die Gitterkonstanten haben nach McCAMMON & BURNS (1980) folgende Werte:

$$a = 10,08 \text{ \AA}; b = 13,43 \text{ \AA}; c = 4,70 \text{ \AA} \text{ und } \beta = 104,50^\circ.$$

Obwohl Vivianit im unoxidierten Zustand mehr oder weniger farblos ist, zeigt er nach McCAMMON & BURNS (1980) im oxidierten Zustand einen Pleochroismus von tief blau (n_α) bis blaß grün ($n_{\beta,\gamma}$). Die intensive Färbung im oxidierten Zustand ist auf Elektronenübergänge zwischen den Fe^{2+} - und Fe^{3+} Oxidationsstufen des Eisens zurückzuführen. Die Färbung ist umso intensiver, je kleiner das Verhältnis zwischen zweiwertigem- und dreiwertigem Eisen wird (BANCROFT, 1973).

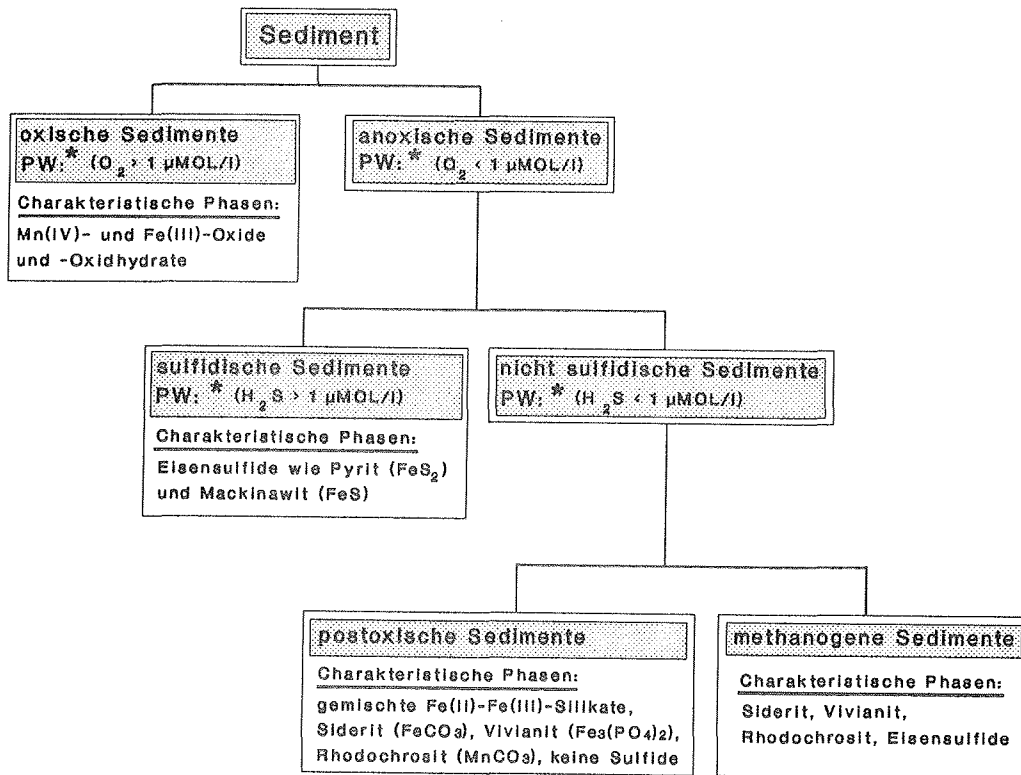
Nach AMTHAUER (1982) gibt es für die Valenzfluktuation zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} generell zwei mögliche Ursachen:

- 1) Optisch angeregte Elektronenübergänge zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} auf benachbarten, durch gemeinsame Kanten oder Flächen verbundenen Gitterpositionen in Richtung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Vektors. Sie verursachen intensive, spezifische Absorptionen des Lichtes im roten und nahen infraroten Spektralbereich, und sind eine der Hauptursachen für Farbe und Pleochroismus von Mineralen.
- 2) Thermisch angeregte Delokalisierung von Elektronen. Diese ist nur zu erwarten, wenn (a) Fe^{2+} und Fe^{3+} benachbarte kristallographisch äquivalente oder zumindest geometrisch sehr ähnliche Gitterpositionen besetzen, und (b) diese Eisen-Sauerstoff-Polyeder über gemeinsame Kanten oder Flächen zu unendlichen Struktureinheiten verknüpft sind.

Beim Vivianit ist die Valenzfluktuation auf die erste Möglichkeit zurückzuführen, da die Eisen-Sauerstoff-Polyeder nur begrenzte Kluster bilden (AMTHAUER, 1982), so daß es nicht zur thermischen Delokalisierung von Elektronen kommen kann.

Nach BERNER (1981) ist Vivianit ein charakteristisches Mineral für nichtsulfidische Sedimente (Porenwasser: O_2 -Konz. $< 1 \mu\text{mol/l}$, $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ -Konz. $< 1 \mu\text{mol/l}$). Diese nichtsulfidischen Sedimente lassen sich anhand von Mineralparagenesen in postoxische- und methanogene Sedimente untergliedern. Vivianit ist neben Siderit und

Rhodochrosit ein charakteristisches Mineral für methanogene Sedimente. Untergeordnet sind Vivianit, Siderit und Rhodochrosit neben Glaukonit und anderen Fe^{2+} - Fe^{3+} -Silikaten charakteristisch für postoxische Sedimente. Da für die Bildung von Vivianit Phosphat notwendig ist, findet man dieses Mineral häufig auch als diagenetische Neubildungen in der Nähe von organischer Substanz wie z.B. Muschelschalen, Knochenresten etc. (RÖSLER, 1984).



* Porenwasser

Abb. 4-3: Klassifizierung des Sedimentmilieus mit Hilfe der O_2 - bzw. H_2S -Konzentration im Porenwasser und charakteristischer Mineralparagenesen im Sediment.

4.2.1.4 Pyrit FeS₂

Pyrit ist das verbreitetste Sulfidmineral, und findet sich aufgrund seines weiten Stabilitätsfeldes praktisch in fast allen Gesteinen und Erzen. Der Hauptbildungsbereich des Pyrits ist jedoch hydrothermal (RÖSLER, 1984). In Sedimenten ist Pyrit ein charakteristisches Mineral der Sulfat-Reduktionszone, in der Sulfat mikrobiell zu Sulfid reduziert wird und dieses sich mit dem gelösten Fe²⁺ des Porenwassers zu FeS₂ verbindet (FROELICH et al., 1979; BERNER, 1981). Pyrit besteht stöchiometrisch aus 46,6 Gew.% Eisen und 53,4 Gew.% Schwefel. Durch die vollständige Mischbarkeit von FeS₂ mit NiS₂ bzw. CoS₂ existiert eine komplette Mischkristallreihe der Endglieder Pyrit und Vaesit, bzw. Pyrit und Catterit. Es treten Substitutionen durch meist geringe (bis größere) Anteile von Mn²⁺, As³⁺, Sb³⁺ und Ti²⁺ auf (STRUNZ, 1978; RÖSLER, 1984).

Die Struktur des Eisensulfides Pyrit basiert auf einem kubisch-flächenzentrierten Kristallgitter vom NaCl-Typ und gehört zur Kristallklasse 2/m $\bar{3}$. Die Fe²⁺-Kationen nehmen hierbei die Na-Positionen ein, während die Zentren der hantelförmigen [S₂]²⁻-Anionen die Cl-Positionen besetzen. Jedes S⁻-Anion ist mit drei Fe²⁺-Kationen und einem S⁻-Anion in der Form eines verzerrten Tetraeders verbunden; jedes Fe²⁺-Kation ist oktaedrisch mit sechs S⁻-Anionen koordiniert. Das Oktaeder ist in Richtung der trigonalen Achse gestaucht, und teilt sich seine Ecken mit benachbarten Oktaedern.

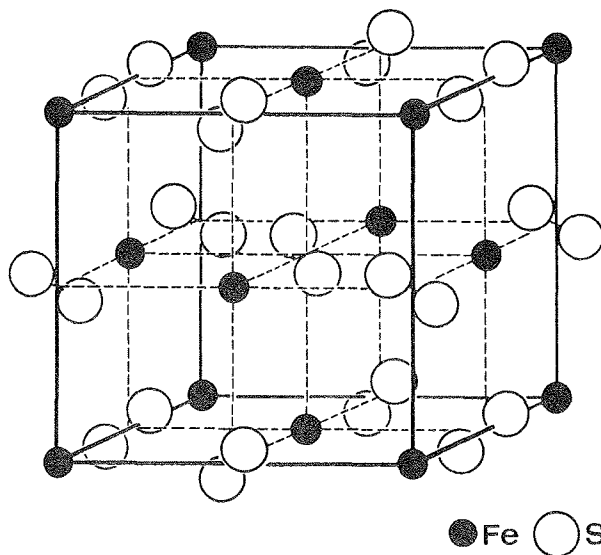


Abb. 4-4: Die Pyrit-Struktur kristallisiert im NaCl-Typ (aus MATTHES, 1983).

Der Abstand zwischen den Eisen- und Schwefel Ionen beträgt im Pyrit 2,26 Å, und ist damit erheblich kleiner als die theoretische Distanz von 2,62 Å, welche man erhält wenn man die Radien von $VI\text{Fe}^{2+}$ und $IV\text{S}^{2-}$ addiert. Hieraus wird abgeleitet, daß in der Pyrit-Struktur die Fe-S Bindungen im wesentlichen kovalent sind (PREWITT & RAJAMANI, 1982). Die Anordnung der Ionen, sowie die Abstände zwischen den Ionen, spricht für eine Hybridisierung der 3s- und 3p- Orbitale des Schwefels zu einem sp^3 -Hybridorbital (BURNS & VAUGHAN, 1970).

Aufgrund von Erkenntnissen aus Suszeptibilitäts-Messungen enthält Pyrit Fe^{2+} im "low-spin" Zustand, so daß keine ungepaarten Spins vorliegen. Der beobachtete elektrische Feldgradient (EFG) - und folglich die Quadrupol-Aufspaltung - muß daher von einem anderen Mechanismus herrühren. Nach Untersuchungen von FINKLEA et al. (1976) ist die Quadrupol-Aufspaltung auf eine Delokalisation von Metall-Elektronen, d.h. auf eine kovalente Bindung zwischen Eisen- und Schwefel Atomen, zurückzuführen.

Aufgrund von Untersuchungen von FINKLEA et al. (1976) und GUETTINGER & WILLIAMSON (1979) sind die beiden Absorptionsbanden des Quadrupol-Doublets beim Pyrit auch bei orientierten Proben symmetrisch, so daß man von einer isotropen mittleren quadratischen Auslenkung des Kernes aus seiner Gleichgewichtslage ausgehen kann.

4.2.2 Probenaufbereitung

Die für die chemische Analyse und die ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie verwendeten Proben wurden - mit Ausnahme der Chloritprobe SM 05 (vgl. Abschnitt 3.5.1.1) - im Achatmörser unter Aceton grob zerkleinert. Da die Minerale Siderit und Pyrit zum Teil mit anderen Mineralphasen verwachsen waren, wurden die zerkleinerten Mineralkörner unter dem Binokular-Mikroskop per Hand ausgelesen, um möglichst reines Probenmaterial zu erhalten. Beim Vivianit war diese Prozedur nicht nötig, da hiervon ein Einkristall vorlag. Um eine Oxidation der zu untersuchenden eisenhaltigen Mineralphasen bei der Zerkleinerung im Achatmörser zu vermeiden, wurden die Proben ca. 5 Minuten unter Aceton pulverisiert (FITTON & GILL, 1969; FRENCH & ADAMS, 1972). Nach RODGERS et al. (1993) kann aber beim Vivianit selbst bei einer

Pulverisierung unter Aceton eine leichte Oxidation nicht vermieden werden. Im Anschluß daran wurde von den Gesamtproben die Fraktion $< 125 \mu\text{m}$ für die weitere Aufbereitung abgetrennt. Aufgrund der Verfärbung des Vivianits von nahezu farblos bis grünlich zu hell-blau (siehe Tab. 4-1) konnte, trotz der angewendeten Vorsichtsmaßnahmen, sofort eine leichte Oxidation festgestellt werden.

Säure-Aufschlüsse:

Im Falle der Minerale Siderit und Vivianit wurden für die chemische Analyse Salzsäure-Aufschlüsse verwendet. Hierfür wurden 49,9 mg Siderit bzw. 50,0 mg Vivianit in jeweils 10 ml konz. Salzsäure aufgelöst. Im Falle des Pyrits wurde ein Salpetersäure-Aufschluß verwendet. Es wurden 51,0 mg Pyrit in 10 ml konz. rauchender Salpetersäure aufgelöst. Da nur der Gesamteisengehalt und nicht das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis bestimmt werden sollte, spielt die Oxidation der Proben keine Rolle.

⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie:

Um Textur-Effekte zu vermeiden, wurden für die mössbauer-spektroskopische Untersuchung der einzelnen eisenhaltigen Mineralphasen jeweils ca. 10 bis 15 mg der zu untersuchenden pulverisierten Proben $< 125 \mu\text{m}$ (vgl. Tab. 4-1) mit Puderzucker auf 500 mg aufgefüllt und mechanisch vermischt. Auf eine Gefriertrocknung - wie dies im Falle der bereits untersuchten Chloritproben geschah - wurde verzichtet, um eine mögliche Oxidation der zu untersuchenden eisenhaltigen Mineralphasen zu vermeiden.

Bei den mechanischen Gemischen jeweils zweier eisenhaltiger Mineralphasen wurden ebenfalls zwischen 10 und 15 mg der einzelnen pulverisierten Proben $< 125 \mu\text{m}$ mit Puderzucker auf 500 mg aufgefüllt und mechanisch vermischt. Auf eine Gefriertrocknung wurde ebenfalls verzichtet. Im Falle des mechanischen Gemenges aller vier eisenhaltiger Mineralphasen wurden 7,2 mg Chlorit (SM 05), 8,0 mg Siderit, 8,3 mg Vivianit und 6,3 mg Pyrit mechanisch miteinander vermischt, so daß der Eisengehalt der Gesamtprobe ca. 12 mg beträgt. Um Textur-Effekte zu vermeiden wurde das Gemisch mit Puderzucker auf 500 mg aufgefüllt und erneut gründlich mechanisch vermischt.

4.2.3 Untersuchungsmethoden

4.2.3.1 Röntgendiffraktometrie

Um sicherzustellen, daß keine anderen als die gewünschten Phasen vorhanden sind, wurden die Proben röntgenographisch untersucht. Es wurde ein Diffraktometer D 500 der Fa. Siemens mit einer Cu-Röhre (Wellenlänge = 1,54086 Å) und einem Graphitsekundärmonochromator verwendet. Die Röhrenleistung betrug 40 KV und 30 mA. Die Meßzeit betrug 1/4° pro Minute; die Größe des Auffangschlitzes lag bei 0,15° und die des Divergenzschlitzes bei 1°.

4.2.3.2 ICP-Analyse

Hauptsächlich um den genauen Eisengehalt der Proben zu untersuchen wurden verschiedene naßchemische Analyse-Methoden verwendet. Zusätzlich wurde der Gehalt an den Elementen Mn, Mg und Ca bestimmt.

In den Aufschlußlösungen wurden im Falle des Pyrits die Elemente Fe und Mn, beim Siderit und beim Vivianit Fe, Mn, Mg und Ca mit Hilfe eines Atom-Emissions-Spektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP) der Fa. Perkin-Elmer Modell ICP 6500 XR bestimmt. Bei der Eisenbestimmung ist der Meßfehler relativ gering, er liegt im Bereich von $< \pm 3 \text{ rel\%}$. Bei den anderen Elementen liegt der Meßfehler im Bereich von $< \pm 5 \text{ rel\%}$.

4.2.3.3 Polarographie

Die Polarographie wurde ausschließlich dazu verwendet um den Gesamteisengehalt zu bestimmen. Für diese Messungen wurde mit dem gleichen Gerät und der gleichen Geräteeinstellung gearbeitet wie in Abschnitt 3.5.2.3. Als Aufschlußlösung wurden 10 ml einer 1 mol Salzsäure (Siderit und Vivianit) bzw. 10 ml konz. Salpetersäure (Pyrit) verwendet. Im Falle der konz. Salzsäure mußte zum Grundelektrolyt zusätzlich

1 ml konz. Salzsäure zugegeben werden, um einen pH-Wert von < 3 nach Zugabe der Aufschlußlösung zu erhalten und ein Ausfällen von Eisen während der Messung zu verhindern. Für die Messung wurde 1 ml der Aufschlußlösung mit einer Eppendorf-Pipette abgenommen und in das sauerstofffreie Grundelektrolyt im polarographischen Meßgefäß gegeben. Dann wurde jeweils nach Zugabe von zweimal 1 ml einer Standard-Fe³⁺-Salzlösung der Gesamteisengehalt gemessen und mit Hilfe des Standardadditions-Verfahrens der Eisengehalt der Probe berechnet. Der Meßfehler liegt im Bereich von < ± 3 rel%.

4.2.3.4 ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie

Die Messungen wurden unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, wie sie im Abschnitt 3.5.2.2.3 beschrieben werden.

Die Intensität des Quadrupol-Doublets einer Gitterposition, die als Fläche A dieses Doublets im Mössbauer-Spektrum gemessen wird, ist der Besetzung dieser Gitterposition mit Fe²⁺ oder Fe³⁺ proportional. Treten in einer Mineralphase unterschiedliche Fe-Gitterpositionen auf, so kann über das Verhältnis der Flächenanteile der Doublets dieser Gitterpositionen im Mössbauer-Spektrum ihr relativer Anteil berechnet werden (DIAMANT et al., 1982):

$$A_1/A_2 = f_1(T)n_1/f_2(T)n_2 \quad (4-1)$$

(A := Flächenanteil am Mössbauer-Spektrum; $f(T)$:= rückstoßfreier Anteil der γ -Strahlung bei Temperatur T; n := Konzentration des Mössbauer-Isotopes)

Die Gleichung (4-1) ist nur für "dünne" Absorber gültig (effektive Dicke $t_a < 1$). Um das quantitative Verhältnis zweier Fe-Gitterpositionen bestimmen zu können, müssen die relativen Flächenanteile und das Verhältnis zwischen den f -Faktoren bekannt sein. Die relativen Flächenanteile werden mit Hilfe des Computer-"Fit"-Programmes WOTAN bestimmt (vgl. Abschnitt 2.4.1.1). Das Verhältnis der f -

Faktoren kann nur durch Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt werden.

4.2.3.5 Bestimmung der relativen f -Faktoren der unterschiedlichen eisenhaltigen Mineralphasen

Da es mit der zur Verfügung stehenden Mössbauer-Apparatur nur möglich ist bei Raumtemperatur zu messen, können keine direkten Vergleiche der f -Faktoren an mechanischen Mineralgemischen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden (z.B. bei 77 K und bei Raumtemperatur).

Um die Summe der f -Faktoren unterschiedlicher eisenhaltiger Mineralphasen dennoch miteinander vergleichen zu können, wurden jeweils zwei unterschiedliche eisenhaltige Mineralphasen mechanisch gemischt und von diesem Gemenge ein Mössbauer-Spektrum aufgezeichnet. Der Eisengehalt der einzelnen Mineralphasen wurde zuvor mittels zwei voneinander unabhängigen chemischen Analyseverfahren genau bestimmt (siehe Tab. 4-2), und das Gewicht der einzelnen Mineralphasen vor dem Mischen mit einer Halbmikro-Waage eingewogen (siehe Tab. 4-4). Anhand eines Vergleiches der chemisch bestimmten Eisengehalte der beiden Minerale, mit den Integralen Flächenanteilen dieser Minerale am Mössbauer-Spektrum, werden die f -Faktoren zueinander in Beziehung gesetzt. Um Textur-Effekte zu vermeiden werden die Proben mit Puderzucker auf 500 mg aufgefüllt, und gründlich vermischt.

Um die Genauigkeit der quantitativen Analyse von mechanischen zwei-Phasen-Gemischen abschätzen zu können, werden die Ergebnisse der ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie mit den Ergebnissen der naßchemischen Analysen (siehe Abschnitt 4.2.3.2 und 4.2.3.3) verglichen.

4.3 Ergebnisse

Aufgrund der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen konnten in den Chlorit- (siehe Abschnitt 3.5), Siderit-, Vivianit und Pyrit Proben keine Verunreinigungen durch andere Mineralphasen festgestellt werden. Die Ergebnisse der naßchemischen Analysen sind in Tab. 4-2 aufgeführt.

Tab. 4-2: ICP- und polarographische Analyse der untersuchten eisenhaltigen Mineralphasen.

Probe	Fe ₂ O ₃ [*] (Gew.%)	MnO ^{**} (Gew.%)	MgO ^{**} (Gew.%)	CaO ^{**} (Gew.%)
Siderit	73,3	5,7	1,8	0,4
Vivianit	49,8	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Pyrit	64,8	< 1,0	-	-

* Gesamteisen, Fehler $\langle \pm 3 \text{ rel\%}$, Mittelwert aus ICP - Analyse und Polarographie

** Fehler $\langle \pm 5 \text{ rel\%}$, ICP - Analyse

Ergebnisse der ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie:

Wie anhand der folgenden Abbildungen zu sehen ist, wurde den Mössbauer-Spektren des Siderit (Abb. 4-5) und des Pyrit (Abb. 4-7) mit Hilfe des "Fit"-Programmes WOTAN (siehe Abschnitt 2.4.1.2) jeweils nur ein Quadrupol-Doublett angepaßt. Aufgrund der Größe der Quadrupol-Aufspaltung handelt es sich beim Siderit um oktaedrisch koordiniertes zweiwertiges Eisen im "high-spin" Zustand und beim Pyrit um oktaedrisch koordiniertes zweiwertiges Eisen im "low-spin" Zustand (BANCROFT, 1973). Dem Spektrum des Vivianit (Abb. 4-6) wurden drei Quadrupol-Doubletts des oktaedrisch koordinierten zweiwertigen "high-spin" Eisen-, und zwei Doubletts des dreiwertigen "high-spin" Eisen angepaßt. Chlorit (Abb. 3-8) zeigt drei Quadrupol-Doubletts des oktaedrisch koordinierten zweiwertigen "high-spin" Eisen, ein Quadrupol-Doublett des oktaedrisch koordinierten dreiwertigen "high-spin" Eisen und ein Quadrupol-Doublett des tetraedrisch koordinierten dreiwertigen "high-spin" Eisen (siehe Abschnitt 3.5).

Transmission [%]

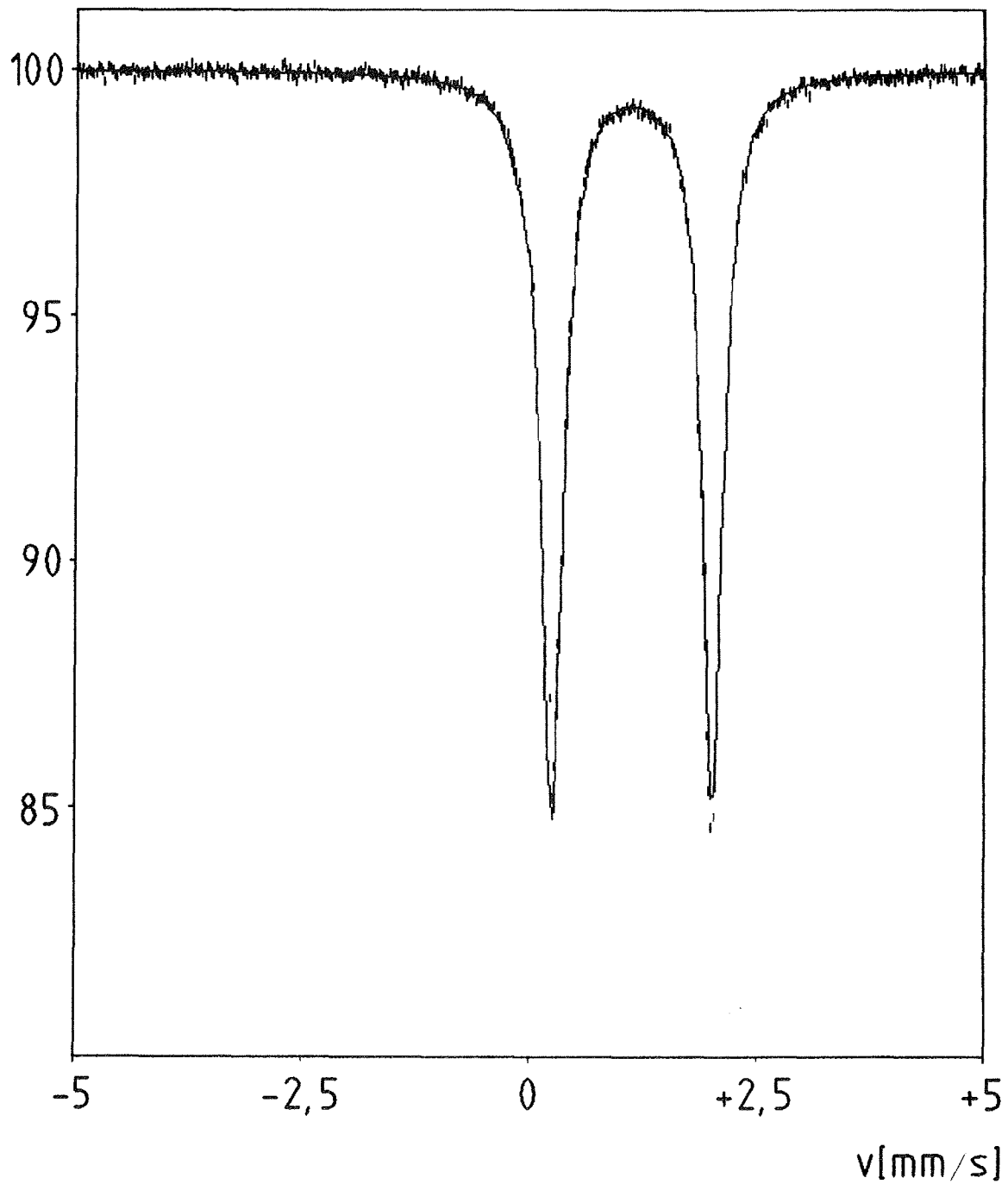


Abb. 4-5: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum von Siderit (Quelle ^{57}Co in Rh-Matrix gegen α -Eisen bei Raumtemperatur).

Transmission [%]

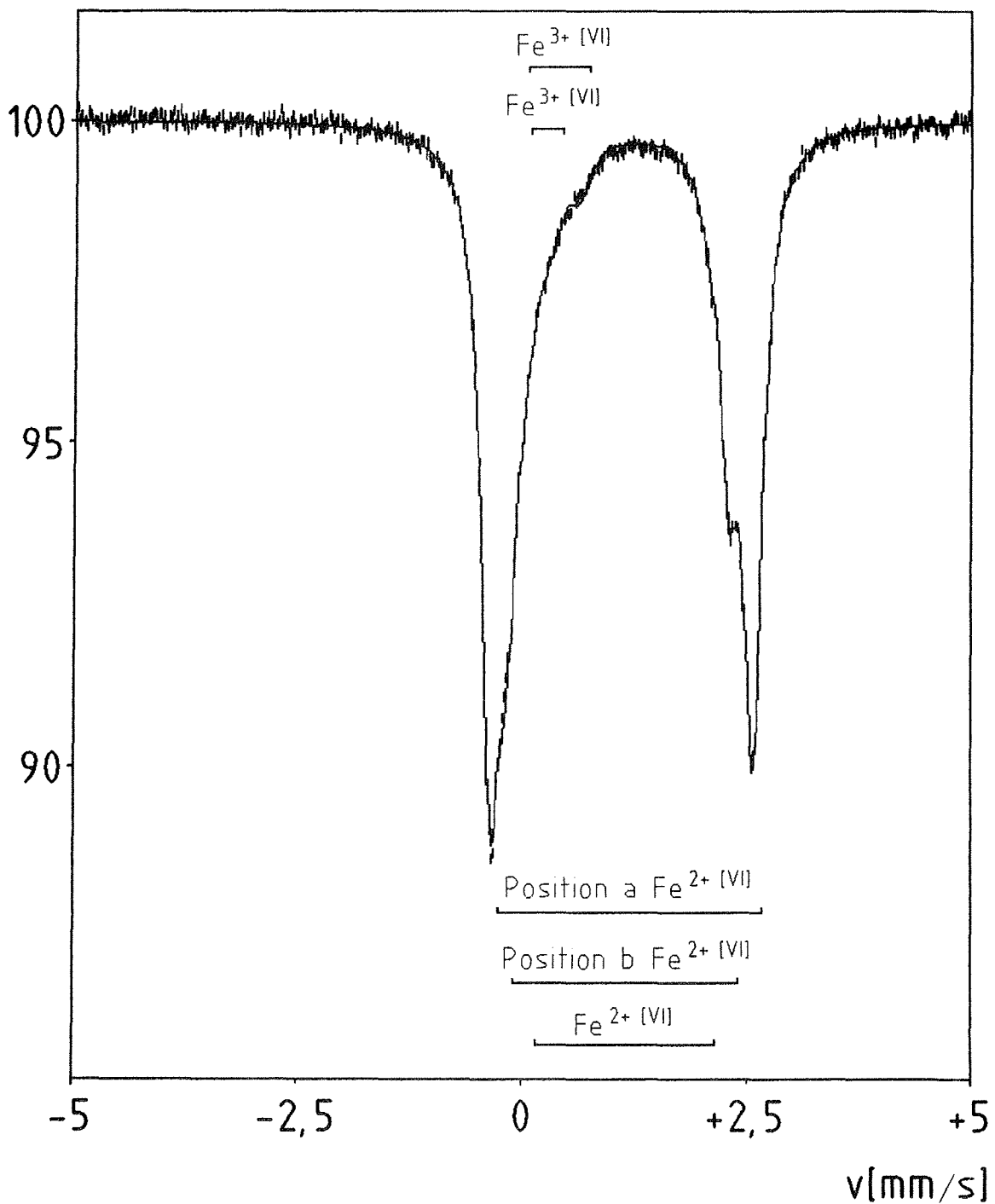


Abb. 4-6: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum von Vivianit (Quelle ^{57}Co in Rh-Matrix gegen α -Eisen bei Raumtemperatur). Die Markierungen geben die Lage der einzelnen Quadrupol-Doublets an, die dem Spektrum angepaßt wurden.

Transmission [%]

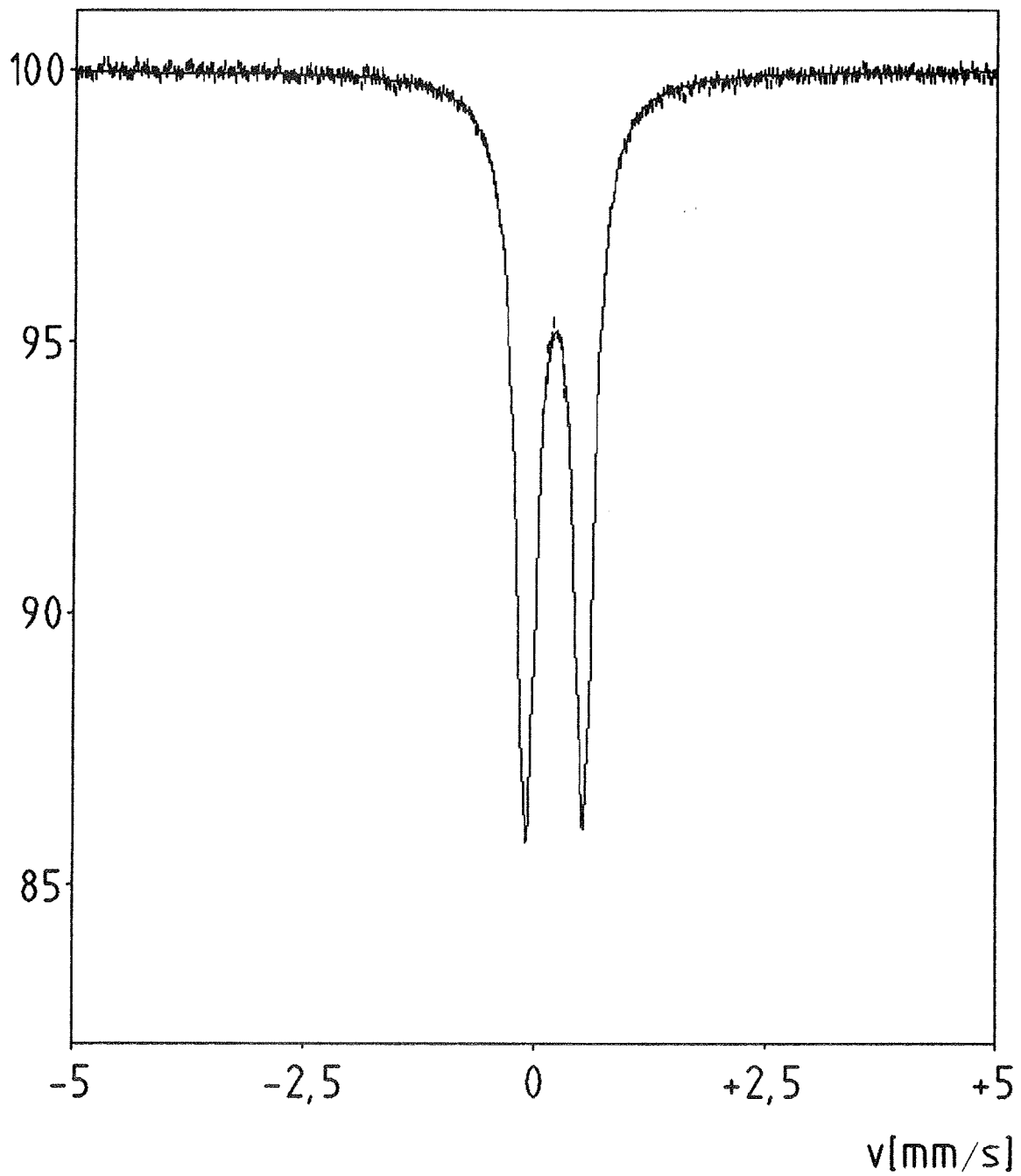


Abb. 4-7: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum von Pyrit (Quelle ^{57}Co in Rh-Matrix gegen α -Eisen bei Raumtemperatur).

In Tab. 4-3 sind die Mössbauer-Parameter der untersuchten monomineralischen eisenhaltigen Mineralphasen bei Raumtemperatur aufgelistet.

Tab. 4-3: Mössbauer-Parameter der untersuchten Mineralphasen (Quelle ⁵⁷Co in Rh-Matrix gegen α-Eisen bei Raumtemperatur geeicht).

Probe	Fe ²⁺				Fe ³⁺				x ²	Imp./Kan. (Mio.)	$\frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Fe^{3+}}$
	Δ *	δ *	Γ *	A %	Δ *	δ *	Γ *	A %			
Chlorit SM 05 **	2,69	1,14	0,27	60,3	0,51	0,59	0,33	2,4	-	-	0,94
	2,52	1,13		24,9	0,34	0,34		3,9			
	2,18	1,10		8,4							
Siderit	1,78	1,23	0,29	100	-	-	-	-	5,53	0,861	1,00
Vivianit	2,94	1,22	0,27	59,1	0,70	0,41	0,33	4,6	1,37	0,990	0,90
	2,49	1,17		27,1	0,37	0,26		5,7			
	2,00	1,19		3,5							
Pyrit	0,61	0,31	0,28	100	-	-	-	-	1,21	0,969	1,00

* ± 0.02 mm/s

** Mittelwert aus fünf Messungen (siehe Tab. 2-8)

4.3.1 Die Bestimmung der relativen *f*-Faktoren der unterschiedlichen eisenhaltigen Mineralphasen in mechanischen zwei-Phasen-Gemischen

In der Tab. 4-4 sind die beiden Phasen der untersuchten zwei-Phasen-Gemische in zweier-Gruppen untereinander aufgeführt. Jeweils in der ersten Zeile einer zweier-Gruppe ist der Eisengehalt der betreffenden Mineralphase am Mössbauer-Spektrum des mechanischen zwei-Phasen-Gemisches auf den Eisengehalt der chemische Analyse dieser Mineralphase normiert. In jeder zweiten Zeile einer zweier-Gruppe wird der Eisengehalt angegeben, der aufgrund des integralen Flächenanteils am Mössbauer-Spektrums und des normierten Eisengehaltes in der ersten Zeile berechneten wurde. Der Wert in der rechten Spalte der ersten Zeile einer zweier-Gruppe in Tab. 4-4 ist daher stets auf 1,0 normiert. Im Falle identischer *f*-Faktoren ist der Wert in der rechten Spalte der zweiten Zeile einer zweier-Gruppe ebenfalls 1,0. Ist der Wert < 1, dann ist der *f*-Faktor dieser Mineralphase größer als der Wert der Mineralphase in der jeweils ersten Zeile, und umgekehrt.

In Tab. 4-4 ist beispielsweise das Mössbauer-Spektrum des zwei-Phasen-Gemisches Vivianit-Pyrit auf den naßchemisch bestimmten Eisengehalt des Vivianits mit 34,75 Gew. % normiert. Da 14,8 mg Vivianit für das zwei-Phasen-Gemisch eingewogen wurden folgt daraus, daß der absolute Eisengehalt des Vivianits in der Probe 5,14 mg beträgt. Aufgrund des integralen Flächenanteils des Vivianits am Vivianit-Pyrit Mössbauer-Spektrum von 46 % läßt sich der Gesamteisengehalt der Probe berechnen; er beträgt 11,2 mg. Da der integrale Flächenanteil des Pyrits 54 % des Mössbauer-Spektrums ausmacht folgt daraus, daß der Pyrit in der Probe 6,04 mg Gesamteisen enthält. Legt man die Pyrit-Einwaage von 12,0 mg zugrunde, so erhält man einen Eisengehalt des Pyrits von 50,31 Gew. %. Setzt man diesen Wert mit dem Wert der chemischen Analyse (Tab. 4-4 linke Spalte) ins Verhältnis, erhält man den Wert 0,91 (Tab. 4-4 rechte Spalte). Dieser Wert sagt aus, daß der *f*-Faktor des Pyrits im Mössbauer-Spektrum des zwei-Phasen-Gemisches > als der des Vivianits ist.

Tab. 4-4: Vergleich der *f*-Faktoren auf der Grundlage der naßchemischen Eisenbestimmung.

Probe	A Chem. Anal. * Σ Fe (Gew.%)	Einwaage ** (mg)	Integrale Fläche am M-Spektr. (%)	B M-Spektr. Σ Fe (Gew.%)	Verhältnis A/B
Vivianit	34,75	14,8	46,0	34,75 ^s	1,0
Pyrit	45,7	12,0	54,0	50,31	0,91
Vivianit	34,75	12,6	50,1	34,75 ^s	1,0
Chlorit ***	34,95	12,6	49,9	34,92	1,0
Vivianit	34,75	12,3	45,5	34,75 ^s	1,0
Siderit	51,55	9,8	54,5	52,24	0,99
Chlorit ***	34,95	14,8	53,8	34,95 ^s	1,0
Siderit	51,55	12,3	46,2	36,18	1,42
Chlorit ***	34,95	15,1	43,8	34,95 ^s	1,0
Pyrit	45,7	14,8	56,2	46,00	0,99
Siderit	51,55	14,0	54,8	51,55 ^s	1,0
Pyrit	45,7	11,5	45,2	51,74	0,88

* Mittelwert ± 3 rel%; ** ± 0,1 mg ; *** Referenz-Chlorit SM 05 ; ^s Normiert auf A

In den folgenden Abb. 4-8 bis 4-13 werden die Raumtemperatur Mössbauer-Spektren der mechanischen Gemische der untersuchten Eisenminerale dargestellt.

Transmission [%]

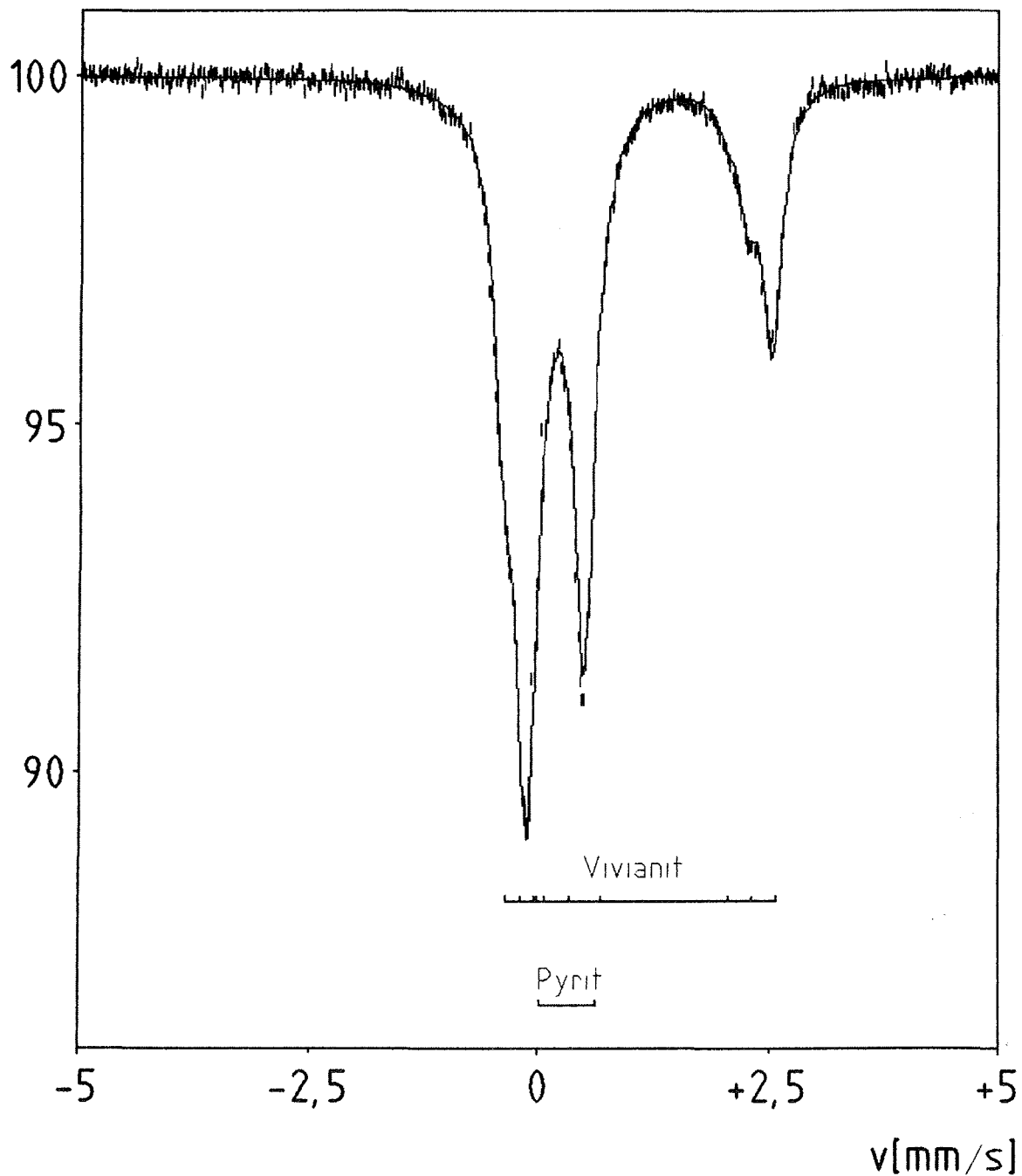


Abb. 4-8: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum des mechanischen Mineralphasengemisches Vivianit/Pyrit (Quelle ^{57}Co in Rh-Matrix gegen α -Eisen bei Raumtemperatur). Die Markierungen geben die Lage der einzelnen Absorptionsbanden an, die dem Spektrum angepaßt wurden.

Transmission [%]

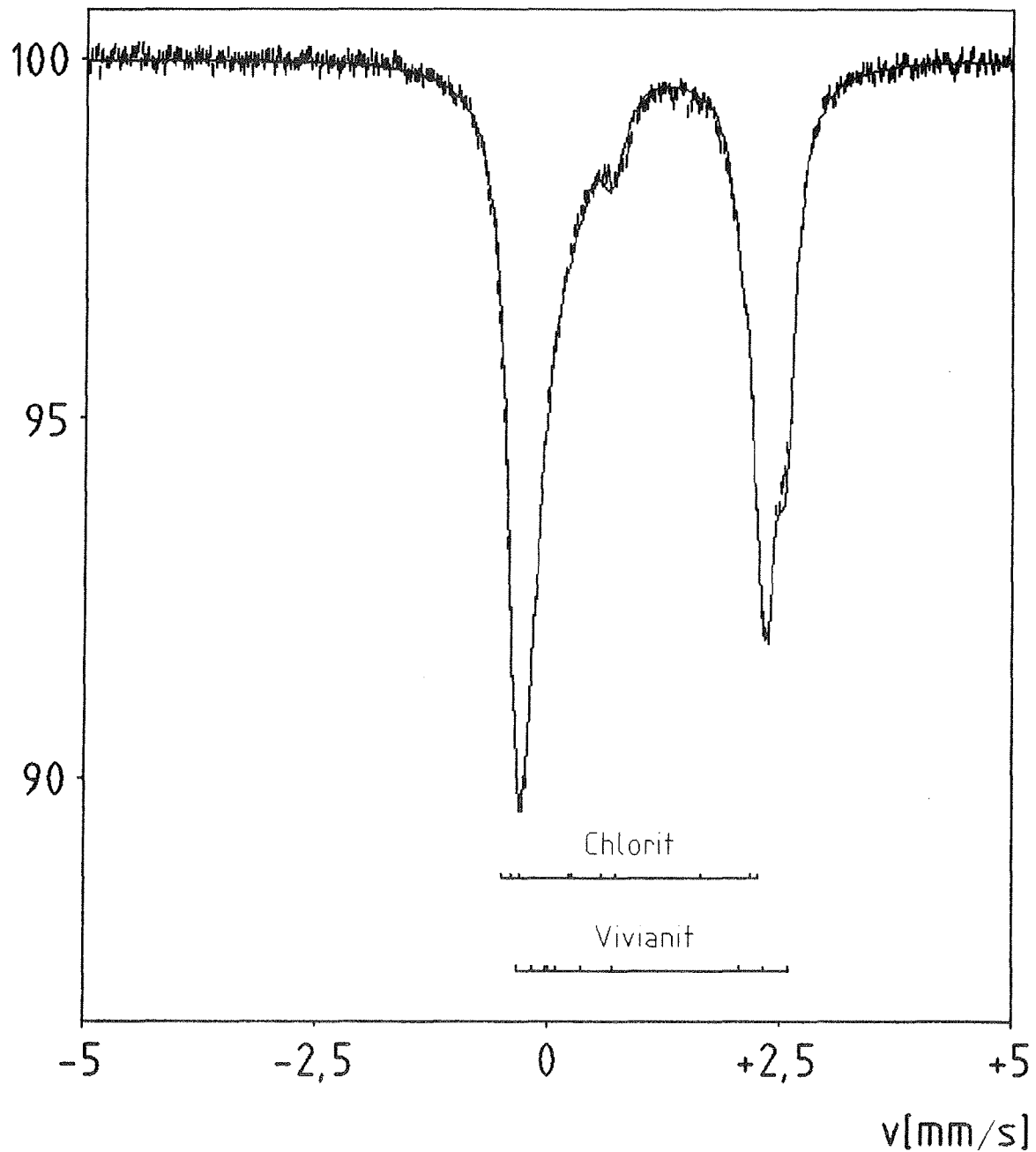


Abb. 4-9: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum des mechanischen Mineralphasengemisches Vivianit/Chlorit (SM 05) (Quelle ^{57}Co in Rh-Matrix gegen α -Eisen bei Raumtemperatur). Die Markierungen geben die Lage der einzelnen Absorptionsbanden an, die dem Spektrum angepaßt wurden.

Transmission [%]

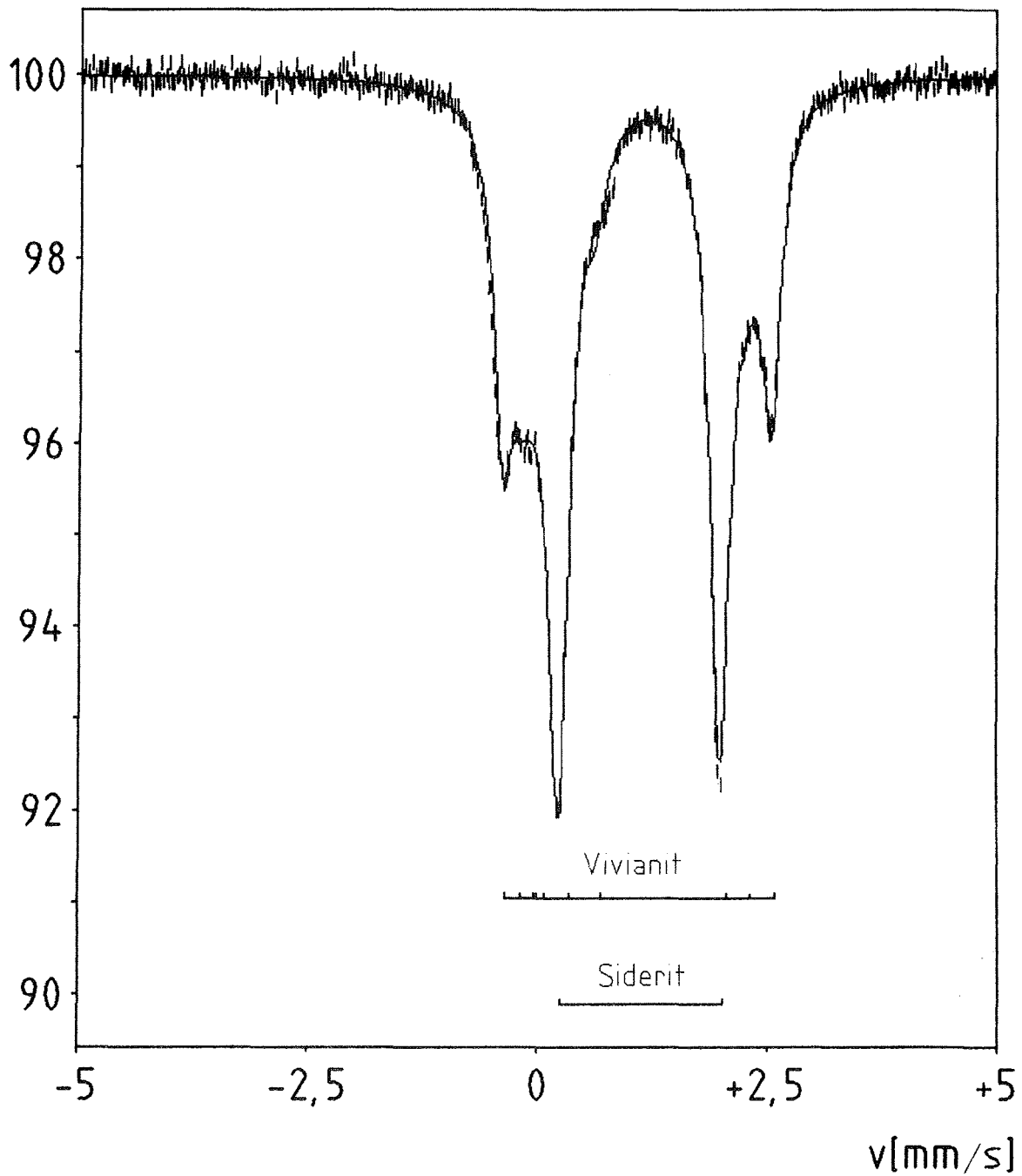


Abb. 4-10: ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum des mechanischen Mineralphasengemisches Vivianit/Siderit (Quelle ⁵⁷Co in Rh-Matrix gegen α -Eisen Raumtemperatur). Die Markierungen geben die Lage der einzelnen Absorptionsbanden an, die dem Spektrum angepaßt wurden.

Transmission [%]

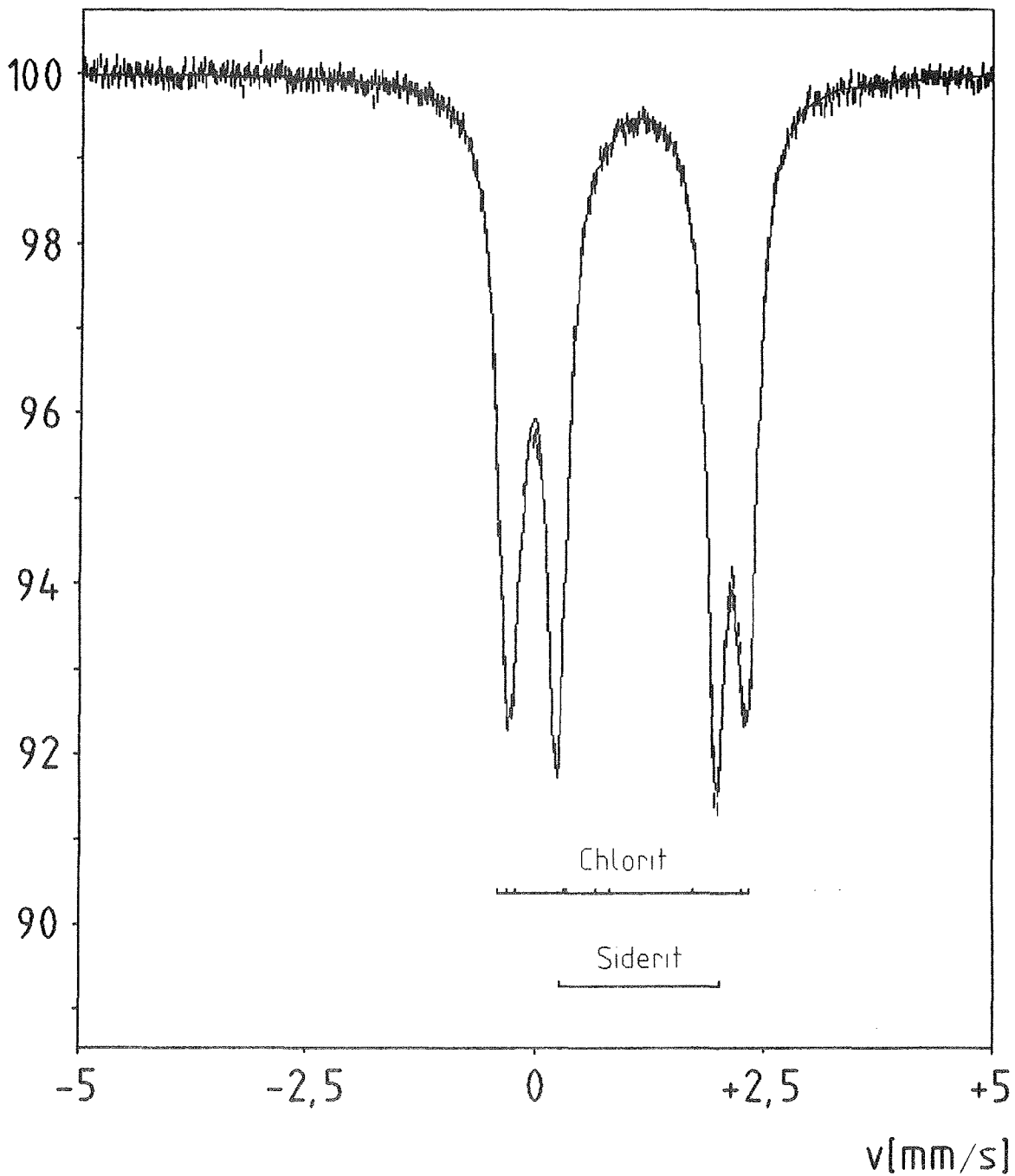


Abb. 4-11: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum des mechanischen Mineralphasengemisches Chlorit/Siderit (Quelle ^{57}Co in Rh-Matrix gegen α -Eisen bei Raumtemperatur). Die Markierungen geben die Lage der einzelnen Absorptionsbanden an, die dem Spektrum angepaßt wurden.

Transmission [%]

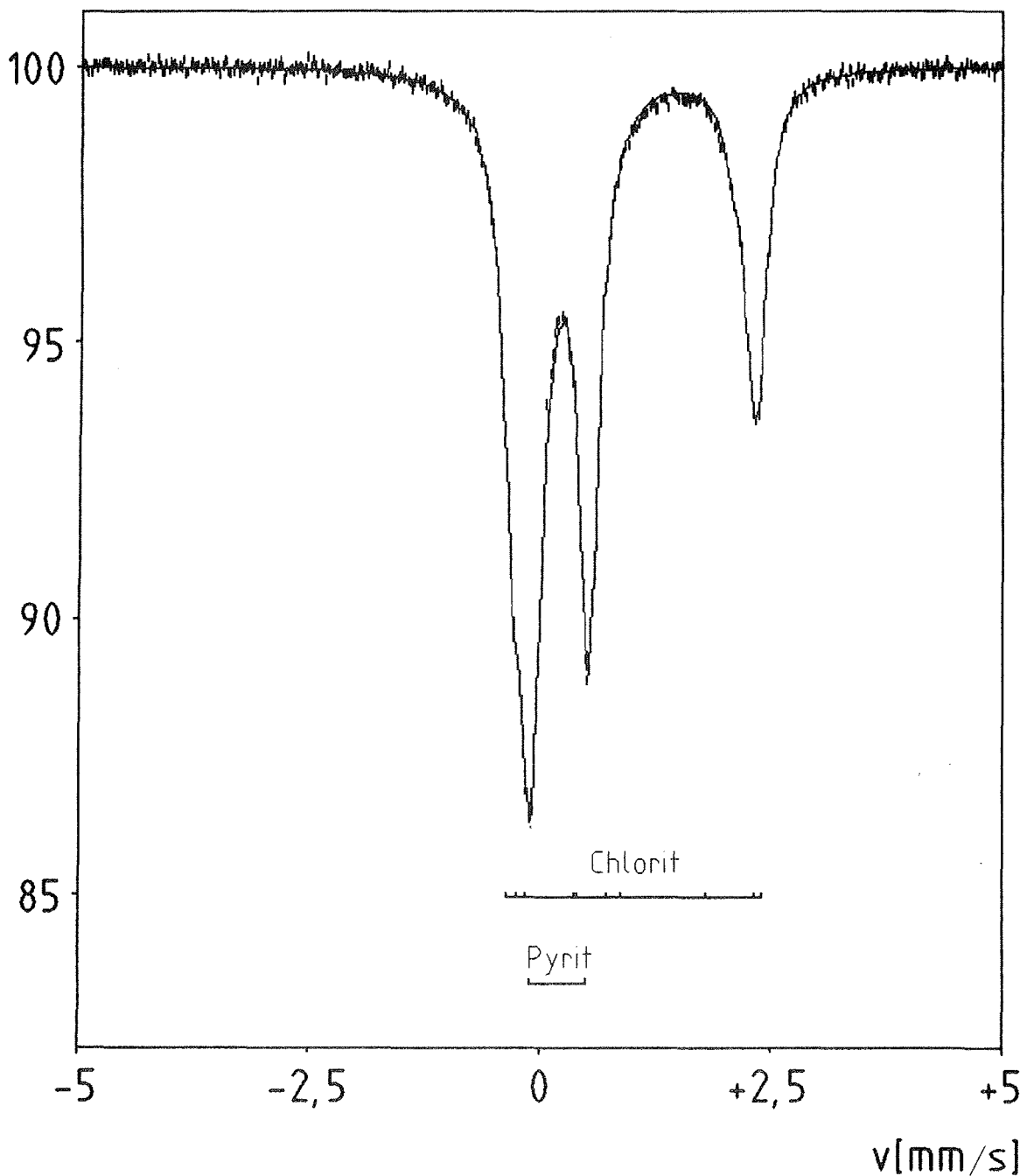


Abb. 4-12: ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum des mechanischen Mineralphasengemisches Chlorit/Pyrit (Quelle ⁵⁷Co in Rh-Matrix gegen α -Eisen bei Raumtemperatur). Die Markierungen geben die Lage der einzelnen Absorptionsbanden an, die dem Spektrum angepaßt wurden.

Transmission [%]

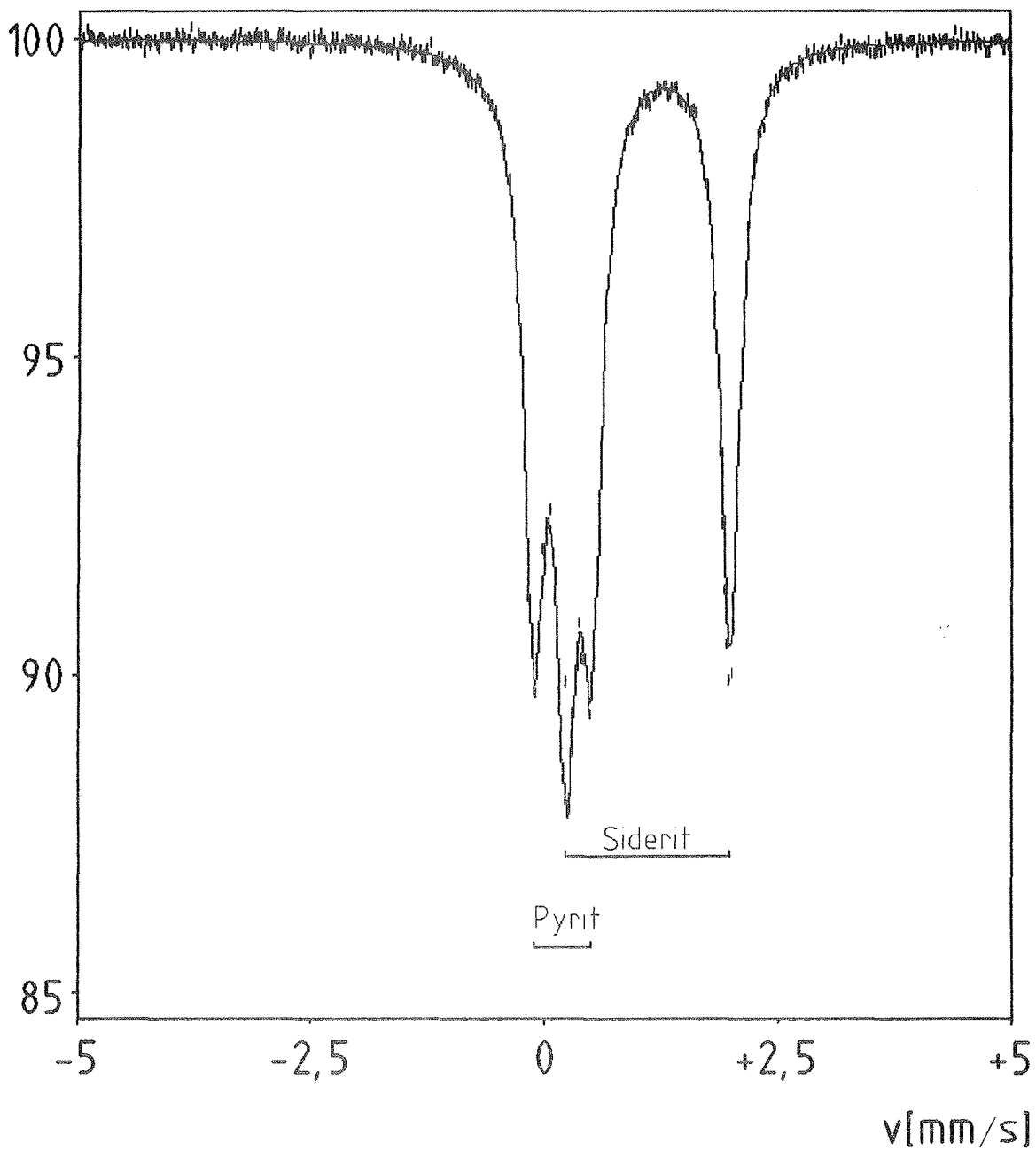


Abb. 4-13: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum des mechanischen Mineralphasengemisches Siderit/Pyrit (Quelle ^{57}Co in Rh-Matrix gegen α -Eisen bei Raumtemperatur). Die Markierungen geben die Lage der einzelnen Absorptionsbanden an, die dem Spektrum angepaßt wurden.

In Tab. 4-5 sind die Ergebnisse der naßchemischen Gesamteisenbestimmung der monomineralischen Phasen und der mössbauer-spektroskopischen Bestimmung der Anteile der Mineralphasen am Gesamteisengehalt in Gewichtsprozenten, sowie die maximale Abweichungen in rel% aufgelistet.

Tab. 4-5: Die maximalen Abweichungen der Ergebnisse der ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie an mechanischen zwei-Phasen-Gemischen von den Ergebnissen der chemischen Analysen an den monomineralischen Phasen.

Probe	Chemische Analyse Σ Fe (Gew.%) **	M-Spektroskopie Σ Fe (Gew.%) **	max. Abweichung von der chemischen Analyse (rel%)
Vivianit	48,2	46,0	- 4,6
Pyrit	51,8	54,0	+ 4,2
Vivianit	50,0	50,1	+ 0,2
Chlorit*	50,0	49,9	- 0,2
Vivianit	45,9	45,5	- 0,9
Siderit	54,1	54,5	+ 0,7
Chlorit*	45,0	53,8	+ 19,6
Siderit	55,0	46,2	- 16,0
Chlorit*	43,7	43,8	+ 0,2
Pyrit	56,3	56,2	- 0,2
Siderit	57,7	54,8	- 5,0
Pyrit	42,3	45,2	+ 6,9

* Referenz-Chlorit SM 05; ** Bezogen auf das zwei-Phasen-Gemisch.

4.3.2 Fehlerabschätzung bei der Verwendung unterschiedlicher Werte für die Mössbauer-Parameter bei der Anpassung eines komplexen Spektrums

Bei der Verwendung von Mittelwerten der Mössbauer-Parameter Isomerieverschiebung und Quadrupol-Aufspaltung zur mathematischen Anpassung von Mössbauer-Spektren (siehe KÖNIG, 1990), wird zwangsläufig ein Fehler in Kauf ge-

nommen. Um diesen Fehler abschätzen zu können, werden einem Mössbauer-Spektrum eines komplexen Gemisches von vier eisenhaltigen Mineralphasen zwei unterschiedliche theoretische Spektren angepaßt. Bei diesen Spektren handelt es sich um eine mathematische Anpassung, die auf den von KÖNIG (1990) in ihrem empirisch aufgestellten "Fingerprint"-Schema verwendeten Mössbauer-Parametern beruht, bzw. um eine mathematische Anpassung, die auf Mössbauer-Parametern beruht, die an identischen monomineralischen Proben dieses Gemisches im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmt wurden.

KÖNIG (1990) verwendet in ihrem "Fingerprint"-Schema zur quantitativen Analyse von Eisenbindungsformen in jungen Sedimenten für die untersuchten Mineralphasen ausschließlich Mössbauer-Parameter des zweiwertigen Eisens (siehe Tab. 4-6).

Tab. 4-6: Die bei der Anpassung der ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektren junger Sedimente bei Raumtemperatur verwendeten Mössbauer-Parameter (KÖNIG, 1990).

Probe	Fe ²⁺			Fe ³⁺		
	Δ [*]	S [*]	Γ [*]	Δ [*]	S [*]	Γ [*]
Chlorit	2,70 2,46 -	1,13 1,10 -	0,30	-	-	-
Siderit	1,78	1,23	0,30			
Vivianit	2,93 2,47 -	1,22 1,17 -	0,30	-	-	-
Pyrit	0,61	0,31	0,30			

* ± 0,02 mm/s

Paßt man an das gemessene Mössbauer-Spektrum nur die Mössbauer-Parameter des zweiwertigen Eisens aus dem "Fingerprint"-Schemas von KÖNIG (1990) an, bzw. die im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmten Mössbauer-Parameter des zweiwertigen- und dreiwertigen Eisens (siehe Abb. 4-14), so erhält man unterschiedliche Ergebnisse (siehe Tab. 4-7). Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Ergebnissen der chemischen Analyse kann man die Fehler, die auf die Anwendung der unterschiedlichen Ausgangsdaten zurückzuführen sind, quantifizieren.

Transmission [%]

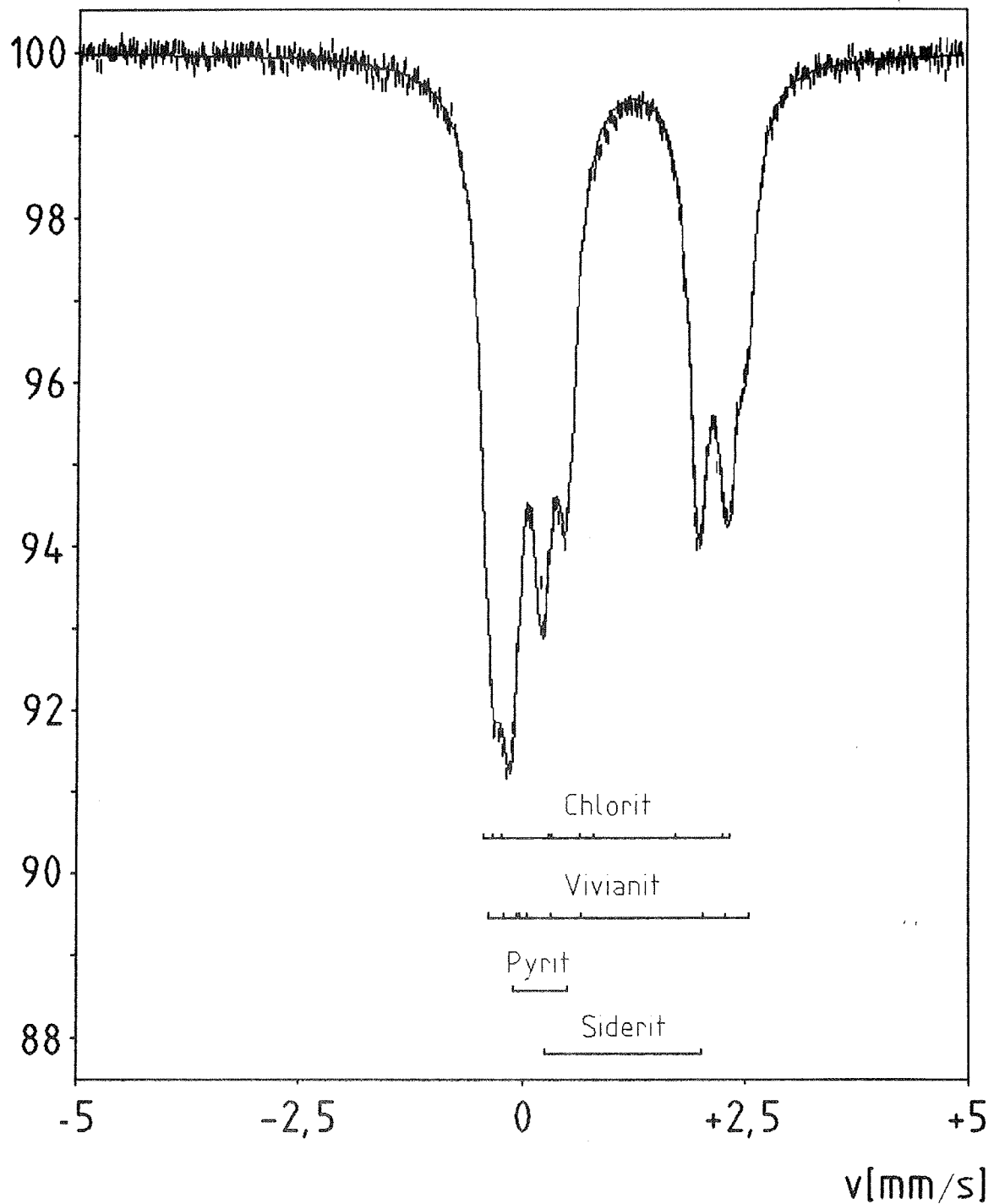


Abb. 4-14: ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum des mechanischen Mineralphasengemisches Siderit/Pyrit/Vivianit/Chlorit (Quelle ⁵⁷Co in Rh-Matrix gegen α -Eisen bei Raumtemperatur). Die Markierungen geben die Lage der einzelnen Absorptionsbanden an, die dem Spektrum angepaßt wurden.

Tab. 4-7: Ergebnisse der Quantifizierung der eisenhaltigen Mineralphasen unter Verwendung der Daten von KÖNIG (1990) und der im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmten Mössbauer-Parameter. Als Basis für die Berechnung der Differenzen sind die Ergebnisse der chemischen Analysen angegeben.

Probe	Chem. Anal. [*] Σ Fe (Gew.%)	Art 14 ^{**} Σ Fe (Gew.%)	max. [§] Abweich. (rel%)	Art 14 α ^{***} Σ Fe (Gew.%)	max. [§] Abweich. (rel%)
Chlorit	20,3	26,4	+ 30,0	23,7	+ 16,7
Siderit	34,0	27,3	- 19,7	28,9	- 15,0
Vivianit	23,2	21,9	- 5,6	20,3	- 12,5
Pyrit	23,2	24,2	+ 4,3	27,3	+ 16,8

* Basierend auf Mittelwerten der ICP- und polarographischen Analysen

** Angepaßt mit experimentell bestimmten Mössbauer-Parametern

*** Angepaßt mit Mössbauer-Parametern von König (1990)

§ Maximale Abweichung von der chemischen Analyse

4.4 Diskussion

Mössbauer-Spektroskopie an monomineralischen Proben

Die Mössbauer-Parameter der oktaedrischen Gitterposition des Siderits ($\Delta = 1,78 \pm 0,02$ bzw. $\delta = 1,23 \pm 0,02$ mm/s, $\Gamma = 0,29$ mm/s), die im Rahmen dieser Arbeit bei Raumtemperatur experimentell bestimmt wurden (siehe Tab. 4-3), stimmen mit Ausnahme der Halbwertsbreiten vollkommen mit den Werten überein, die von SEIBT (1992) gemessen wurden ($\Gamma = 0,33 \pm 0,07$ mm/s). GIL et al. (1992) paßten den Spektren Werte von $\Delta = 1,76$ bis $1,81$ mm/s bzw. $\delta = 1,20$ bis $1,23$ mm/s an, machten jedoch keine Angaben über die Halbwertsbreiten. Sie fanden keine Hinweise für eine Korrelation der Mössbauer-Parameter mit der Zusammensetzung des Siderits.

Das im Rahmen dieser Arbeit mathematisch angepaßte Raumtemperatur Mössbauer-Spektrum des leicht oxidierten Vivianits (vgl. Abschnitt 4.2.2) ergab drei Doubletts des oktaedrisch koordinierten zweiwertigen- und zwei Doubletts des dreiwertigen Eisens. Die Werte der Mössbauer-Parameter betragen für das Doublett der Position a (siehe Abschnitt 4.2.1.3) $\Delta = 2,94 \pm 0,02$ bzw. $\delta = 1,22 \pm 0,02$ mm/s und für das Doublett der Position b $\Delta = 2,50 \pm 0,02$ bzw. $\delta = 1,17 \pm 0,02$ mm/s. Zusätzlich wurde zu diesen beiden, zu unterschiedlichen kristallographischen Gitterpositionen gehörenden Doubletts, noch ein drittes Doublett des zweiwertigen Eisens angepaßt. Dieses Doublett ist keiner bestimmten kristallographischen Gitterposition zuzuordnen, es zeigt Werte von $\Delta = 2,00 \pm 0,02$ bzw. $\delta = 1,19 \pm 0,02$ mm/s. Das Auftreten dieses Doubletts ist möglicherweise auf ähnliche Ursachen zurückzuführen wie das Auftreten des Doublett C beim Chlorit (siehe Abschnitt 3.6). Die Halbwertsbreiten der Doubletts des zweiwertigen Eisens wurden mit $\Gamma = 0,27 \pm 0,02$ mm/s angepaßt. Die beiden Doubletts des dreiwertigen Eisens haben Mössbauer-Parameter von $\Delta = 0,70 \pm 0,02$ bzw. $\delta = 0,41 \pm 0,02$ mm/s und $\Delta = 0,37 \pm 0,02$ bzw. $\delta = 0,26 \pm 0,02$ mm/s, als Halbwertsbreite dieser Doubletts wurde $\Gamma = 0,33 \pm 0,02$ mm/s angenommen (vgl. Tab. 4-3). Die Mössbauer-Parameter des nicht oxidierten Vivianits bei Raumtemperatur liegen nach McCAMMON & BURNS (1980) für das Doublett der Position a des zweiwertigen Eisens bei $\Delta = 2,928 \pm 0,003$ bzw. $\delta = 1,219 \pm 0,003$ mm/s und für das Doublett der Position b des zweiwertigen Eisens bei $\Delta = 2,470 \pm 0,004$ bzw. $\delta = 1,173 \pm 0,003$ mm/s, $\Gamma = 0,30 \pm 0,02$ mm/s. Die Werte des einzigen Doubletts des dreiwertigen Eisens liegen bei $\Delta = 0,655 \pm 0,4$ bzw. $\delta = 0,426 \pm 0,003$ mm/s, die Halbwertsbreite $\Gamma = 0,43 \pm 0,01$ mm/s. RODGERS et al. (1993)

paßten dem Spektrum ebenfalls zwei Doublets des zweiwertigen Eisens-, und ein Doublet des dreiwertigen Eisens an. Sie erhielten für das Doublet der Position a des zweiwertigen Eisens Werte von $\Delta = 2,96 \pm 0,01$ bzw. $\delta = 1,22 \pm 0,01$ mm/s und für das Doublet der Position b des zweiwertigen Eisens Werte von $\Delta = 2,48 \pm 0,01$ bzw. $\delta = 1,18 \pm 0,01$ mm/s. Die Halbwertsbreite beträgt $\Gamma = 0,27 \pm 0,01$ bzw. $0,27 \pm 0,01$ mm/s. Für das dreiwertige Eisen stellten sie Werte von $\Delta = 0,36 \pm 0,04$ bzw. $\delta = 0,25 \pm 0,04$ mm/s und $\Gamma = 0,27 \pm 0,01$ mm/s fest. DE GRAVE et al. (1980) erhielten für das Doublet der Position a des zweiwertigen Eisens Werte von $\Delta = 3,00 \pm 0,03$ bzw. $\delta = 1,217 \pm 0,003$ mm/s und für das Doublet der Position b des zweiwertigen Eisens Werte von $\Delta = 2,39 \pm 0,03$ bzw. $\delta = 1,227 \pm 0,003$ mm/s. Als Halbwertsbreiten wurden Werte von $\Gamma = 0,26 \pm 0,02$ bzw. $0,28 \pm 0,02$ mm/s festgestellt. Für das dreiwertige Eisen stellten sie im Gegensatz zu McCAMMON & BURNS (1980) und RODGERS et al. (1993) zwei Doublets mit den Werten für $\Delta = 0,91 \pm 0,03$ bzw. $\delta = 0,23 \pm 0,003$ mm/s, und $\Delta = 0,40 \pm 0,03$ bzw. $\delta = 0,24 \pm 0,003$ mm/s fest (die Werte für δ sind auf den Standard α -Fe umgerechnet). Die Halbwertsbreiten betragen $\Gamma = 0,28 \pm 0,02$ bzw. $0,29 \pm 0,02$ mm/s.

Die Werte der Mössbauer-Parameter der oktaedrischen Gitterposition von Pyrit, die im Rahmen dieser Arbeit bei Raumtemperatur gemessen wurden betragen $\Delta = 0,61 \pm 0,02$ bzw. $\delta = 0,31 \pm 0,02$ mm/s und $\Gamma = 0,28 \pm 0,02$ mm/s (siehe Tab. 4-3). Diese Werte stimmen sehr gut mit den von EVANS et al. (1982) publizierten Werten überein. EVANS et al. (1982) untersuchten 18 Pyrit Proben und erhielten Mittelwerte und Standardabweichungen von $\Delta = 0,611 \pm 0,003$ bzw. $\delta = 0,313 \pm 0,008$ mm/s und $\Gamma = 0,28 \pm 0,01$ mm/s. FINKLEA et al. (1976) stellten bei Raumtemperatur-Messungen Werte für die Quadrupol-Aufspaltung von $\Delta = 0,634 \pm 0,006$ mm/s und für die Isomerie-Verschiebung von $\delta = 0,30 \pm 0,02$ mm/s fest. Leider werden keine Werte für die Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden angegeben.

Dem Mössbauer-Spektrum der Chloritprobe SM 05 wurden drei Doublets des zweiwertigen- und ein Doublets des dreiwertigen oktaedrisch koordinierten Eisen angepaßt. Die Mittelwerte bzw. Standardabweichungen der Werte der Mössbauer-Parameter aus fünf Messungen an derselben Probe (siehe Tab. 2-5) betragen für das Doublet A (Oktaeder-Schicht des 2:1-Schichtpaketes) $\Delta = 2,69 \pm 0,01$ bzw. $\delta = 1,14 \pm 0,01$ mm/s und für das Doublet B (oktaedrische Hydroxidschicht) $\Delta = 2,52 \pm 0,02$ bzw. $\delta = 1,13$ mm/s. Zusätzlich wurde zu diesen beiden, zu unterschiedlichen kristallographischen Gitterpositionen gehörenden Doublets, noch ein drittes

Doublett des zweiwertigen Eisens angepaßt. Dieses Doublett C ist keiner bestimmten kristallographischen Gitterposition zuzuordnen, es zeigt Werte von $\Delta = 2,18 \pm 0,02$ bzw. $\delta = 1,10 \pm 0,01$ mm/s. Die Halbwertsbreite beträgt $\Gamma = 0,27$ mm/s. Die Mössbauer-Parameter des oktaedrisch koordinierten dreiwertigen Eisen haben für das Doublett D die Werte $\Delta = 0,51 \pm 0,01$ bzw. $\delta = 0,59 \pm 0,02$ mm/s. Das Doublett T des tetraedrisch koordinierten Eisen zeigt Werte von $\Delta = 0,34 \pm 0,02$ bzw. $\delta = 0,34 \pm 0,02$ mm/s; die Halbwertsbreite beider Doubletts ist $\Gamma = 0,27$ mm/s. Die Diskussion dieser Werte ist im Abschnitt 3.7 ausführlich dargestellt.

Die Bestimmung der relativen *f*-Faktoren der Mineralphasen

Der integrale Flächenanteil des Mössbauer-Doubletts einer Fe-Gitterposition am Gesamtspektrum ist dem *f*-Faktor dieser Gitterposition proportional (BANCROFT, 1973). In einer Reihe von Publikationen wird bei der quantitativen Analyse die Annahme gemacht, daß die *f*-Faktoren aller Gitterpositionen identisch sind (z.B. TAYLOR et al., 1968; KÖNIG, 1990). Es gibt jedoch nur wenige Untersuchungen, die diese Annahme rechtfertigen. BORGGAARD et al. (1982) stellten z.B. für Chloritproben deren Spektren bei 77 und 298 K aufgezeichnet wurden fest, daß das Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnis der Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen konstant blieb, folglich die *f*-Faktoren der unterschiedlichen Fe²⁺- und Fe³⁺-Gitterpositionen identisch sind. Aus einer Reihe anderer Veröffentlichungen ist jedoch bekannt, daß die *f*-Faktoren unterschiedlicher Gitterpositionen um bis zu 20 % voneinander differieren (VAN LOEF, 1966; GRANT et al., 1967; SAWATZKY et al., 1969; BANCROFT, 1973; EVANS et al., 1982; GOODMAN, 1982; COEY, 1984; TORRANCE et al., 1986).

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Mineralphasen sind die Mössbauer-Parameter und der absolute Eisengehalt jeder Mineralphase aufgrund der naßchemischen Gesamteisenbestimmung genau bekannt. Daher können über die integralen Flächenanteile der beiden eisenhaltigen Mineralphasen am Mössbauer-Spektrum und den absoluten Eisengehalt einer der beiden eisenhaltigen Mineralphasen die *f*-Faktoren- bzw. die Summe der *f*-Faktoren der beiden Mineralphasen zueinander in Beziehung gesetzt werden (siehe Tab. 4-4). Eine der beiden Mineralphasen wurde auf das Ergebnis der chemischen Analyse normiert, so daß deren Verhältnis den Wert 1,0 hat. Weicht der Wert der zweiten Mineralphase von 1,0 ab, so sind die *f*-Faktoren (bzw. deren Summe) der beiden Mineralphasen nicht identisch. Ist der zweite Wert kleiner als 1,0, so ist der *f*-Faktor dieses Minerals größer als der des Vergleichs-

Minerals und umgekehrt.

Betrachtet man die Ergebnisse bei den Bestimmungen der Verhältnisse der f -Faktoren im Einzelnen, dann beträgt das Verhältnis der untersuchten Mineralphasen-Gemische Vivianit/Pyrit und Siderit/Pyrit 1,0/0,91 bzw. 1,0/0,88. Zieht man zum Vergleich das Mineralphasen-Gemisch Vivianit/Siderit mit einem Verhältnis von 1,0/0,99 heran, so bestätigt dies, daß der f -Faktor von Pyrit im Verhältnis zu den f -Faktoren von Vivianit und Siderit um ca. 10 % größer ist. Dieses Ergebnis wird auch durch theoretische Überlegungen gestützt, da die Fe-S Bindungen im Pyrit durch einen hohen kovalenten Anteil sehr stark sind (PREWITT & RAJAMANI, 1982) und demzufolge die mittlere quadratische Auslenkung des Eisenkernes aus seiner Ruhelage im Verhältnis zu Ionenbindungen geringer ist. Gegen diese Annahme spricht andererseits das Verhältnis des Gemisches Chlorit/Pyrit mit 1,0/0,99, da diese Werte nur einen geringfügig größeren f -Faktor des Pyrits im Vergleich zum Chlorit zeigen. Hierbei muß jedoch beachtet werden, daß der Anteil des Pyrits durch Überlagerungen mit Absorptionsbanden des Chlorits in diesem Spektrum unterbewertet wurde.

Im Falle des Gemisches der Mineralphasen Siderit/Chlorit ist mit 1,0/1,42 eine sehr große Abweichung festzustellen. Da jedoch im direkten Vergleich die Abweichungen der Verhältnisse bei den Gemischen Vivianit/Chlorit und Vivianit/Siderit verschwindend gering sind 1,0/1,0 bzw. 1,0/0,99 (siehe auch Tab. 4-4), ist die Differenz beim Gemisch Chlorit/Siderit sehr wahrscheinlich nicht auf unterschiedliche f -Faktoren, sondern auf andere Ursachen zurückzuführen. In diesem Fall mit hoher Wahrscheinlichkeit auch auf Überlagerungen einer oder mehrerer Absorptionsbanden des Chlorits mit den beiden Absorptionsbanden des Siderits; zusätzlich sind Textur-Effekte für die Abweichung verantwortlich (vgl. z.B. NAGY et al., 1975).

Trotz der Beeinflussung der Ergebnisse der quantitativen Analyse einiger Spektren durch die Überlagerung von Absorptionsbanden und Textur-Effekten kann davon ausgegangen werden, daß im Rahmen der Fehlergrenzen die Summe der f -Faktoren der Mineralphasen Chlorit, Vivianit und Siderit annähernd gleichgesetzt werden kann. Im Falle des Pyrits muß ein, im Verhältnis zu den genannten Mineralphasen, um ca. 10 % größerer f -Faktor angenommen werden. Dieser größere f -Faktor muß bei quantitativen Untersuchungen von Mineralphasen-Gemischen berücksichtigt werden.

Quantitative Analyse von mechanischen Gemischen eisenhaltiger Mineralphasen bekannter Zusammensetzung mit Hilfe der ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie

Es gibt eine ganze Reihe von Fehlern, die bei der Auswertung der Mössbauer-Spektren von Mineralgemengen auftreten können. Eines der Ziele dieses Kapitels ist daher die Charakterisierung der möglichen Fehlerquellen, sowie die Abschätzung dieser Fehler bei der quantitative Analyse von Mineralgemengen.

Bei den Fehlermöglichkeiten handelt es sich z.B. um Linienverbreiterungen (SPIJKERMAN et al., 1965; BLUME & TJON, 1968; BANCROFT, 1973; MØRUP & BOTH, 1975; LONG et al., 1983; SEIFERT, 1990; RANCOURT, 1989; RANCOURT et al., 1993), Goldanskii-Karyagin-Effekte (GOLDANSKII et al., 1968), Textur-Effekte (PFANNES & GONSER, 1973) oder die Überlagerung von Absorptionsbanden (DOLLASE, 1975).

Für Linienverbreiterungen können unterschiedliche Ursachen verantwortlich sein (siehe Abschnitt 2.3.4). In den meisten Fällen sind die Linienverbreiterungen bei der quantitativen Analyse zu vernachlässigen (z.B. Verbreiterung durch Vibrationen, "cosine smearing effect" etc.), da alle im Spektrum auftretenden Absorptionsbanden hiervon betroffen sind. Zu deutlichen Fehlern kommt es in "dicken" Absorbern (effektive Dicke $t_a \gg 1$, siehe Abschnitt 2.3.3), in denen eine Gitterposition oder Mineralphase im Vergleich zu anderen Gitterpositionen oder Mineralphasen einen sehr hohen Eisengehalt aufweist. Aufgrund von "Streuungs-Effekten" kommt es dann zu Linienverbreiterungen, die zu einer quantitativen Überbewertung der eisenreichen Gitterposition bzw. Mineralphase führen (BANCROFT, 1973). Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Mineralphasen-Gemischen sind Linienverbreiterungen bei der Fehlerbetrachtung vernachlässigbar, da es sich um ideale Absorberdicken handelt (± 10 mg), bei denen die effektive Absorberdicke t_a nur geringfügig $>$ als eins ist. Zudem sind die Eisenanteile der einzelnen Mineralphasen an der Gesamtprobe in etwa gleich und die Linienbreiten wurden an den monomineralischen Proben kalibriert.

Ebenfalls können die Fehler außer Acht gelassen werden, die auf den kontrovers diskutierten Goldanskii-Karyagin-Effekt zurückzuführen sind (vgl. Abschnitt 2.2.2.1). Am Beispiel von Siderit wird von RÜEGSEGGER et al. (1973) und NAGY et al. (1975) gezeigt, daß der Goldanskii-Karyagin-Effekt im Vergleich zu möglichen Textur-Effekten vernachlässigbar gering ist. Da die Textur-Effekte in den mechanischen

Mineralphasen-Gemischen trotz der Mischung mit Puderzucker nicht vollständig zu vermeiden sind (siehe Abschnitt 3.5), und auf eine Gefriertrocknung der Proben aus Gründen von möglichen Oxidationsreaktionen verzichtet wurde, können diese Effekte eine wichtige Fehlerquelle bilden.

Eine weitere wichtige Fehlerquelle bilden Überlagerungen von Absorptionsbanden. Ist die Energie-Differenz zweier Absorptionsbanden geringer als 0,6 Halbwertsbreiten, dann sind die aus der Überlagerung resultierenden Fehler nicht zu vermeiden (DOLLASE, 1975). Das gilt selbst dann, wenn die genauen Mössbauer-Parameter (Isomerie-Verschiebung, Quadrupol-Aufspaltung und Linienbreite) der monomineralischen Phasen bekannt sind und bei der Anpassung des Spektrums fixiert werden.

Wie aus der Tab. 4-5 hervorgeht, weichen die mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie festgestellten Eisengehalte der einzelnen Mineralphasen im Falle des Gemisches Chlorit/Siderit um + 19,6 bzw. - 16,0 rel% von der chemischen Analyse der monomineralischen Proben ab. In den fünf übrigen untersuchten Mineralphasen-Gemischen sind die Abweichungen von der chemischen Analyse sehr viel geringer. Im Gemisch Siderit/Pyrit betragen die Abweichungen - 5,0 bzw. + 6,9 rel% und im Gemisch Vivianit/Pyrit - 4,6 bzw. + 4,2 rel%. In den restlichen drei Mineralphasen-Gemischen sind die Abweichungen kleiner als 1 rel%. Dieses Ergebnis stützt die bereits getroffene Annahme, daß der f -Faktor des Pyrits größer als die f -Faktoren der anderen untersuchten Mineralphasen ist und die großen Differenzen beim Chlorit/Siderit-Gemisch sehr wahrscheinlich auf Überlagerungen von Absorptionsbanden und auf Textur-Effekte zurückzuführen sind. Da der Abstand einiger Absorptionsbanden weniger als 60 Prozent der Halbwertsbreite der Absorptionsbanden beträgt, sind diese Linien nicht mehr aufzulösen. Je kleiner die Differenz der beiden Absorptionsbanden wird, desto größer wird der Fehler der quantitativen Analyse (DOLLASE, 1975; EVANS et al., 1982). Bei ungleichen Intensitätsverhältnissen verbessert sich die Auflösbarkeit, da sich in diesem Falle eine "Schulter" an der Hauptabsorptionslinie ausbildet (EVANS et al., 1982). Anhand von Mineral-Gemischen von Pyrit und Markasit (75:25, 50:50 und 25:75), stellten EVANS et al. (1982) bei der quantitativen Analyse mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie bei 298 und 77 K Fehler zwischen ± 5 bis ± 15 rel% fest. Generell ist jedoch der relative Fehler bei Mössbauer-Doublets mit einem geringen Anteil am Gesamtspektrum, wie z.B. Fe^{3+} im Chlorit, sehr viel größer als bei den dominierenden Doublets mit einem großen Anteil am Gesamtspektrum (DE GRAVE et al., 1987).

Fehlerabschätzung bei der Verwendung der Mössbauer-Parameter des "Fingerprint"-Schemas von König (1990) und der im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmten Mössbauer-Parameter

Bei der Verwendung von idealisierten Mössbauer-Parametern zur mathematischen Anpassung von theoretischen Spektren an gemessene Spektren sind Fehler bei der quantitativen Analyse vorprogrammiert. Einige Absorptionsbanden werden bei dieser Vorgehensweise gar nicht berücksichtigt, bzw. die Idealwerte der berücksichtigten Mössbauer-Parameter der Absorptionsbanden können von den wahren Werten in gewissen Grenzen abweichen. So verwendet KÖNIG (1990) in Ihrem "Fingerprint"-Schema z.B. für die Gitter-Positionen a und b der Chlorite die Mössbauer-Parameter $\Delta = 2,70 \pm 0,02$ mm/s und $\delta = 1,13 \pm 0,02$ mm/s bzw. $\Delta = 2,46 \pm 0,02$ mm/s und $\delta = 1,10 \pm 0,02$ mm/s (siehe Tab. 4-6). Die Werte dieser Gitter-Positionen schwanken jedoch für die im Kapitel 3 untersuchten Chlorite für die Position a (Oktaeder-Schicht des 2:1-Schichtpaketes) in den Grenzen von $\Delta = 2,66$ bis $2,71$ mm/s und $\delta = 1,13$ bis $1,14$ mm/s bzw. für die Position b (oktaedrische Hydroxidschicht) von $\Delta = 2,42$ bis $2,54$ mm/s und $\delta = 1,11$ bis $1,14$ mm/s (siehe Tab. 3-6).

Die chemische Zusammensetzung der in der Natur vorkommenden Minerale ist aufgrund von Kationen-Substitutionen sehr variabel und weicht in den meisten Fällen von den idealisierten Lehrbuchvorstellungen ab. Aus diesem Grunde variieren auch die Mössbauer-Parameter innerhalb bestimmter Grenzen (COEY, 1984). Die Möglichkeiten der Kationen-Substitution und die Clusterbildung von vakanten Gitterpositionen um Ionen höchster Valenz gemäß dem lokalen Neutralitätsprinzip von Pauli (ANNERSTEN, 1974), wurden bereits im Kapitel 3 anhand der trioktaedrischen Chlorite der Mg-Fe-Mischkristallreihe diskutiert.

Abweichungen von der idealisierten Zusammensetzung der Minerale treten jedoch auch bei den anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten eisenhaltigen Mineralphasen auf. So variieren die Mössbauer-Parameter Quadrupol-Aufspaltung und Isomerie-Verschiebung des Pyrits mit dem Gehalt an As (EVANS et al., 1982), die des Siderits und Vivianits mit dem Gehalt an Mn, Mg und Ca (GIL et al., 1992; McCAMMON & BURNS, 1980; RODGERS et al., 1993). Nach EVANS et al. (1982) hängt die Genauigkeit der Analyse von der Richtigkeit und Genauigkeit der Mössbauer-Parameter der reinen Phasen ab, welche für die mathematische Anpassung des

Spektrums verwendet werden. Die Fehler, die durch die Änderung der Quadrupol-Aufspaltung und/oder Isomerie-Verschiebung hervorgerufen werden, betragen im zwei Phasen Gemisch Pyrit/Markasit in den meisten Fällen weniger als ± 5 rel%. Bei extremen Werten der Quadrupol-Aufspaltung bzw. Isomerie-Verschiebung von 18 Pyrit- und 12 Markasitproben, und einem Mischungsverhältnis von 50:50 Pyrit/Markasit (Überlagerung der Absorptionsbanden), beträgt der maximale Fehler ± 15 rel% (EVANS et al., 1982).

Um die Auswirkungen der Abweichungen und Überlagerungen von Mössbauer-Parametern auf die quantitative Analyse von Mineralgemischen abschätzen zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit Anpassungen mit unterschiedlichen Mössbauer-Parametern verglichen. Zum einen wurden die von KÖNIG (1990) benutzten Mössbauer-Parameter für die quantitative Analyse verwendet (siehe Tab. 4-6), und zum Anderen wurden die im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmten Werte herangezogen (siehe Tab. 4-3). Wie aus den Ergebnissen in Tab. 4-7 zu entnehmen ist, treten in beiden Fällen, sowohl bei der Verwendung der Mössbauer-Parameter von KÖNIG (1990), als auch bei der Verwendung der experimentell bestimmten Parameter beträchtliche Abweichungen von der chemischen Analyse der monomineralischen Proben auf.

Auffällig ist, daß bei der Verwendung der Daten von KÖNIG (1990) die Anteile aller eisenhaltigen Mineralphasen relativ gleichmäßig um ca. ± 15 rel% von den Ergebnissen der chemischen Analysen abweichen. Bei der Verwendung der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Mössbauer-Parameter sind die Abweichungen sehr unterschiedlich. So treten die größten Abweichungen mit + 30 rel% beim Chlorit und - 19,7 rel% beim Siderit auf; die Abweichungen der mössbauer-spektroskopischen Anteile des Vivianits bzw. Pyrits von den chemischen Analysen liegen bei - 5,9 bzw. + 4,3 rel%.

Das im Chlorit gebundene Eisen ist, bei der Verwendung der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Mössbauer-Parameter, deutlich quantitativ überbewertet. Hierfür ist die Überlagerung der Absorptionsbande des Chlorits mit $\Delta = 2,18 \pm 0,02$ mm/s mit der Absorptionsbande des Siderits verantwortlich. Weitere Überlagerungen von Absorptionsbanden des Chlorits ($\Delta = 2,69$ bzw. $2,50 \pm 0,02$ mm/s) mit einer Absorptionsbande des Vivianits ($\Delta = 2,50 \pm 0,02$ mm/s) führen zu der quantitativen Überbewertung des Chlorits auf Kosten des Vivianits (siehe Abb. 4-14). Die

Überbewertung des Pyrits ist bei der Verwendung beider Datensätze zunächst einmal auf den größeren f -Faktor des Pyrits zurückzuführen. Die deutlichere Überbewertung des Pyrits bei der Verwendung der Daten von KÖNIG (1990) ist jedoch zum größten Teil auf die Überlagerung der Absorptionsbanden im Bereich des dreiwertigen Eisens zurückzuführen, da das dreiwertige Eisen des Vivianit bei der Anpassung des Spektrums nicht berücksichtigt wurde. Im Falle der Verwendung der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Daten ist die Überbewertung des Pyrits deutlich geringer und mit hoher Wahrscheinlichkeit alleine auf den höheren f -Faktor des Pyrits zurückzuführen.

Zusammenfassend kann man sagen:

- ◆ Die Abweichungen, der mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie bestimmten Eisenanteile der einzelnen Mineralphasen am Gesamtgemisch von der naßchemischen Analyse, sind zum überwiegenden Teil auf die Überlagerung von Absorptionsbanden zurückzuführen.

- ◆ Das Auftreten von Textur-Effekten und die Verwendung von idealisierten Mössbauer-Parametern ist erst in zweiter Linie für die Abweichungen von den Werten der naßchemischen Analyse verantwortlich.

5 ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie an natürlichen Sedimenten

5.1 Einleitung und Fragestellung

Zur Unterstützung der Röntgendiffraktometrie wurde die ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie zuerst von COEY et al. (1974) bei der Untersuchung von Eisenbindungsformen in unverfestigten limnischen Sedimenten eingesetzt. In den 70er und 80er Jahren folgten zahlreiche weitere Anwendungen der Mössbauer-Spektroskopie als *zusätzliches analytisches Hilfsmittel* für die Identifizierung und Quantitätsabschätzung von Eisenbindungsformen in unverfestigten limnischen- und marinen Sedimenten (z.B. MANNING, 1977; MANNING et al, 1991; JOHNSTON & GLASBY, 1982; NEMBERINI et al., 1983).

KÖNIG (1990) setzte die ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie zur Identifizierung und auch zur Quantifizierung von Eisenbindungsformen in jungen Sedimenten ein. Sie schätzt die Fehler dieser Methode bei der Analyse von nichtsulfidisch-anoxischen Sedimenten auf 1 bis 2 abs%, jedoch ohne diese Angabe anhand anderer analytischer Methoden zu verifizieren.

Aus geochemischer Sicht ist der wichtigste Aspekt der ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie die Fähigkeit, die Eisenbindungsformen und den Oxidationszustand von Sedimenten quasi unter "in situ"-Bedingungen zu untersuchen. Auf diese Weise können Aussagen über die geochemischen Bedingungen während der Frühdiagenese gemacht werden. Aufgrund der z.T. geringen Differenzen zwischen den Mössbauer-Parametern verschiedener Phasen- bzw. Gitterpositionen des zweiwertigen- bzw. des dreiwertigen Eisen, und der dadurch vorkommenden Überlagerung von Absorptionsbanden, können die Spektren in der Regel nicht vollständig aufgelöst werden. In den meisten Fällen müssen daher andere analytische Hilfsmittel zur Unterstützung der Mössbauer-

Spektroskopie herangezogen werden (LERMAN et al., 1967; BANCROFT, 1973). Ein weiteres Problem bei Raumtemperatur-Messungen ist die Unfähigkeit der Mössbauer-Spektroskopie, das in den Zwischenschichten von Tonmineralen (z.B. Montmorillonit) austauschbare adsorbierte zweiwertige Eisen im Spektrum zu erfassen (DIAMANT et al., 1982). Auf diese Weise kommt es zu einer Unterbewertung des zweiwertigen Eisens im Mössbauer-Spektrum.

Im diesem Kapitel soll die Anwendung der ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie auf die Untersuchung von natürlichen Sedimenten dargestellt werden, um die Vorzüge und Schwächen dieser Methode aufzuzeigen. Zu diesem Zweck wurden fünf Sedimentproben des Schwerelotkernes GeoB 1401-4 aus dem Mündungsgebiet des Kongo (Angola-Becken, Südatlantik) ausgewählt, da dieser Kern bereits eingehenden geochemischen Untersuchungen unterzogen wurde (WALLMANN, 1992; HAESE, 1993; SCHULZ et al., eingereicht), und auch die Zusammensetzung der Tonfraktion bereits mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie untersucht wurde (GINGELE, unveröffentl. Daten).

In diesem Kapitel sollen die folgenden Fragen geklärt werden:

- ◆ Stimmen die naßchemischen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Bestimmungen an den ausgewählten Proben des Schwerelotkernes GeoB 1401-4 mit den Ergebnissen der ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie überein, oder falls nicht, worin können die Gründe für eine Abweichung liegen ?

- ◆ Unter welchen apparativen Bedingungen, und gegebenenfalls unter Zuhilfenahme welcher zusätzlichen analytischen Methoden, läßt sich die ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie sinnvoll zur quantitativen Analyse der Eisenbindungsformen in Sedimenten einsetzen ?

5.2 Material und Methoden

5.2.1 Probenmaterial

Im Rahmen der Meteor-Fahrt M 16/1 von Pointe Noire nach Recife vom 27.03. bis 25.04.1991 wurde der Schwerelotkern GeoB 1401-4 am 30.03.1991 im Angola-Becken (Südatlantik) genommen. Die genaue Kernposition vor der Kongo-Mündung liegt bei $06^{\circ}55,57'S$ und $09^{\circ}00,34'E$, die Wassertiefe beträgt 3952 m (WEFER et al., 1991).

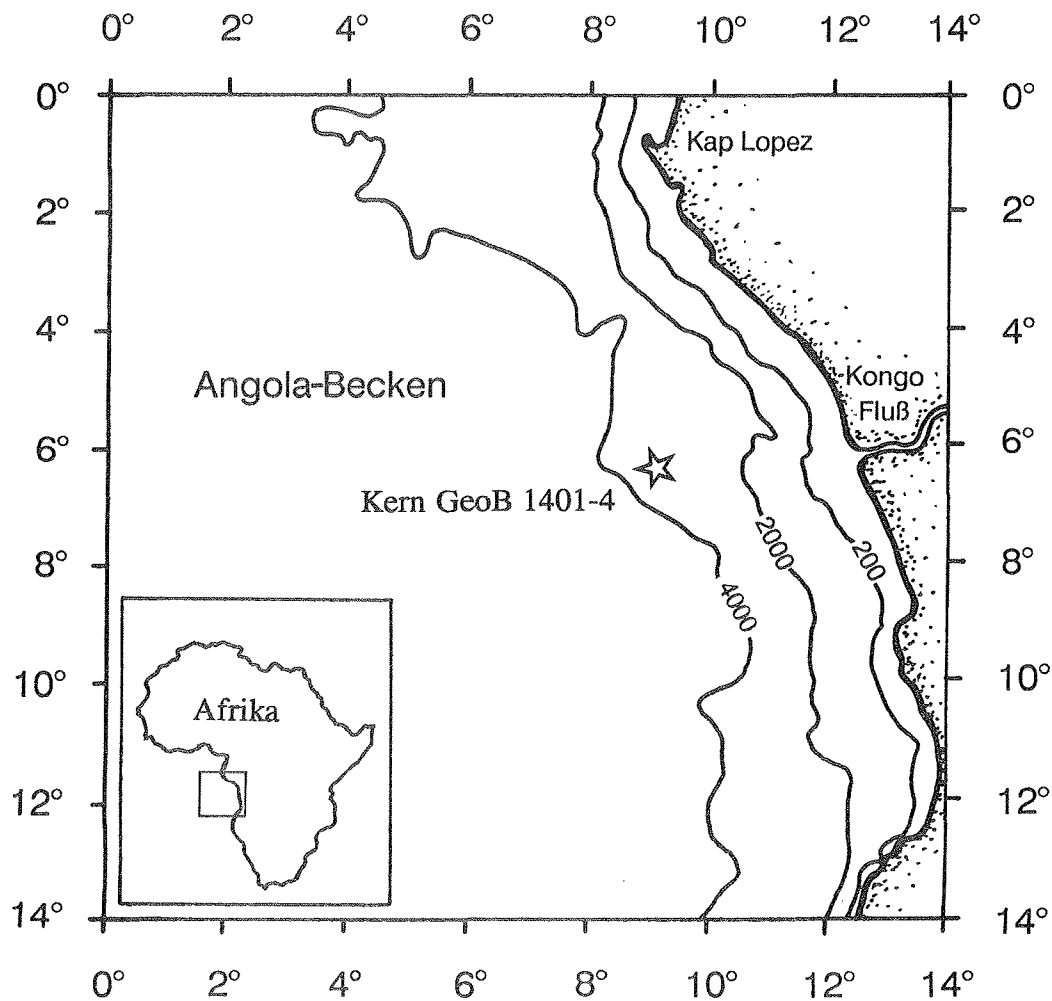


Abb. 5-1: Position des Schwerelotkerns GeoB 1401-4. Die geographische Lage ist $06^{\circ}55,57'S$ / $09^{\circ}00,34'E$. Die Wassertiefe beträgt 3952 m.

An Bord wurden die Liner mit dem Kernmaterial in Meterstücke gesägt und in Längsrichtung aufgetrennt. Aus den 1575 cm Kerngewinn wurden in 20 cm Abständen Spritzenproben genommen und in Polypropylengefäße gefüllt. Im Anschluß daran wurden die Gefäße mit Argon gespült, verschlossen und in eine 5 Liter Glasflasche gegeben. Nach dem Befüllen der Glasflasche wurde diese ebenfalls mit Argon gespült, mit einem eingeschliffenen Glasstopfen gasdicht verschlossen und bei - 18° C gelagert. Zum allgemeinen Ablauf der Beprobung siehe z.B. KÖLLING (1991).

Es wurden fünf ausgewählte Sedimentproben des Schwerelotkernes GeoB 1401-4 untersucht. Hierbei handelt es sich um Proben aus den Kerntiefen 2 bis 4 cm, 565 cm, 950 cm, 1120 und 1515 cm.

5.2.1.1 Probenaufbereitung

⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie

Das Polypropylengefaß mit der gefrorenen Sedimentprobe wurde mit warmen Wasser aufgetaut und anschließend in einer mit Argon gefluteten Handschuhbox geöffnet. Um dem wassergesättigten Sediment möglichst viel des Wassers zu entziehen, wurde die Sedimentprobe mit einem Spatel für einige Sekunden auf eine Zellstoff-Lage gebracht und anschließend in den Probenhalter gefüllt. Dann wurde der Probenhalter gasdicht verschlossen und unverzüglich in den Strahlengang der Mössbauer-Apparatur gebracht.

EDAX (energy dispersive x-ray analysis)

Für die EDAX-Analyse wurde im Anschluß an die Mössbauer-Untersuchung eine geringe Menge der Sedimentprobe in Aceton suspendiert und auf einen Aluminiumträger aufgebracht. Sobald das Aceton verdunstet war, bildete sich ein dünner Partikelfilm auf dem Probenträger. Um die Leitfähigkeit zu erhöhen wurden die Proben mit Gold bedampft.

5.2.2 Untersuchungsverfahren

5.2.2.1 ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie

Die ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie wurde in der gleichen Weise eingesetzt, wie es im Abschnitt 3.5.2.2.3 beschrieben wird. Es wurden jedoch, soweit sich die aus zeitlichen und technischen Gründen realisieren ließ, mehr Impulse pro Kanal akkumuliert um eine bessere Auflösung der "Feinstrukturen" (z.B. Schultern an den Absorptionsbanden) im Spektrum zu erreichen.

Um die Abhängigkeit des Mössbauer-Spektrums von Textur-Effekten zu untersuchen, wurde für eine zusätzliche Untersuchung der Probe aus 1515 cm Kerntiefe ein neuer Probenhalter angefertigt, der eine größere Probenfläche hat. Die Sedimentprobe wurde hierzu in einen Winkel von $54^{\circ}44' \pm 1^{\circ}$ zur γ -Strahlung gebracht, wodurch nach PFANNES & GONSER (1973) Textur-Effekte ausgeschlossen werden können (vgl. Abschnitt 2.2.2.1).

5.2.2.2 EDAX (energy dispersive X-ray analysis) - Untersuchungen

Durch die Kombination des Raster-Elektronen-Mikroskops SC 44 der Fa. CamScan mit der EDAX PV 9800 können Mineralkörner auf ihre qualitative chemische Zusammensetzung untersucht werden. Das zu untersuchende Korn wird dazu mit einem Elektronenstrahl beschossen, welcher aus den inneren Elektronenschalen eines Elementes Elektronen herausschlägt. Die Plätze dieser Elektronen werden sofort von Elektronen aus der äußeren Schale wieder besetzt, wobei eine elementspezifische Energie frei wird. EDAX-Untersuchungen wurden an allen fünf Sedimentproben bei 10 eV/Kanal durchgeführt, um die Sedimentproben auf authigene Mineralneubildungen zu untersuchen.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie

Wie aus den Raumtemperatur ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektren hervorgeht (Abb. 5-3 bis 5-8), liegen in den Sedimentproben eine Reihe unterschiedlicher Eisenbindungsformen vor. Da in keinem der fünf Spektren eine magnetische Hyperfein-Aufspaltung auftritt (Linien-Sextett) folgt daraus, daß sämtliche eisenhaltigen Mineralphasen in den untersuchten Sedimentproben im paramagnetischen- bzw. superparamagnetischen Zustand vorliegen (vgl. SEIBT, 1992). Dieses Ergebnis zeigt außerdem, daß die sehr wahrscheinlich vorhandenen ferromagnetischen Eisenoxide bzw.-hydroxide Korngrößen von $< 100 \text{ \AA}$ haben (vgl. JOHNSON & GLASBY, 1969). Ferromagnetische Mineralphasen dieser Größe werden aufgrund der Wärmebewegung ständig ummagnetisiert und verhalten sich daher wie Paramagnetika (Superparamagnetismus). Bei tiefen Temperaturen (nahe dem absoluten Nullpunkt), wenn die thermische Energie kleiner als die zur Ummagnetisierung erforderliche Energie ist, liegen die eisenreichen Mineralphasen im ferromagnetischen Zustand vor, so daß trotz der geringen Korngröße eine magnetische Hyperfein-Aufspaltung auftritt (z.B. JOHNSON & GLASBY, 1969).

Den im Spektrum vorhandenen paramagnetischen- bzw. superparamagnetischen Mineralphasen wurden aufgrund von Literaturdaten (siehe Tab. 5-1) und den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit, die entsprechenden Mössbauer-Doublets angepaßt. Da die Mössbauer-Parameter der Mineralphasen sich in vielen Fällen überschneiden, sind sie nicht immer eindeutig einzusetzen. Zudem weichen die in der Literatur angegebenen Mössbauer-Parameter für bestimmte Tonminerale (z.B. Illit oder Smektit) z.T. erheblich voneinander ab.

Tab. 5-1: Literaturdaten und hier experimentell bestimmte ^{57}Fe -Mössbauer-Parameter von eisenhaltigen Mineralphasen mariner Sedimente (Isomerie-Verschiebung bezogen auf $\alpha\text{-Fe}$).

Probe	Fe^{2+}			Fe^{3+}		
	Δ^{**}	S^{**}	Γ^{**}	Δ^{**}	S^{**}	Γ^{**}
Chlorit ^a	2,69 (3) 2,49 (5) 2,11 (3)	1,13 (2) 1,13 (2) 1,12 (2)	0,27 (2)	0,54 (9)* 0,80 (5)* 0,55 (15)	0,47 (10)* 0,47 (9)* 0,20 (8)	0,33 (2)
Chlorit ^b	2,70 (2) 2,40 (6)	1,13 (2) 1,14 (2)	0,28 (3) 0,39 (7)	0,64 (9)* 1,09 (20)*	0,30 (6)* 0,39 (5)*	0,57 (23) 0,71 (14)
Illit ^c	2,75 (5) -	1,14 (2) -	0,40 (4) -	0,65 (5) 1,21 (8)	0,33 (2) 0,38 (4)	0,55 (8) 0,34 (6)
Illit ^d	2,81 (10) 2,42 (2)*	1,16 (4) 1,03 (5)	0,36 (6) 0,40 (1)	0,56 (3) 1,02 (7)	0,33 (1) 0,41 (1)	0,36 (6) 0,36 (6)
Glaukonit ^e	2,62 (6) 1,69 (5)	1,17 (2) 1,07 (6)	0,52 (2)	0,46 (2) -	0,36 (2) -	0,52 (2) -
Glaukonit ^f	2,49 (28) 1,81 (18)	0,99 (19) 0,98 (26)	0,30 (2)	0,86 (24) 0,35 (9)	0,15 (3) 0,13 (2)	0,42 (2)
Montmorillonit ^g	2,88 (12)* -	0,89 (2)* -	0,41 (6)* -	1,13 (15) 0,53 (6)	0,16 (5) 0,12 (3)	0,47 (3) 0,53 (6)
Nontronit ^h	2,61 (6)* 2,23 (2)* 1,34 (2)*	1,17 (6)* 1,00 (2)* 0,42 (2)*	0,29 (4)* 0,25 (2)* 0,54 (4)*	0,64 (3) 0,50 (8) 0,28 (3)	0,38 (2) 0,17 (2) 0,37 (2)	0,30 (2) 0,27 (4) 0,34 (2)
Kaolinit ⁱ	2,60 (5)*	1,08 (6)*	0,49 (16)	0,54 (3)	0,33 (2)	0,60 (6)
Kaolinit ^j	-	-	-	0,59 (9)	0,37 (3)	0,65 (5)
Vivianit ^a	2,94 (2) 2,49 (2) 2,00 (2)	1,22 (2) 1,17 (2) 1,19 (2)	0,27 (2)	0,70 (2) 0,37 (2) -	0,41 (2) 0,26 (2) -	0,33 (2)
Vivianit ^k	2,93 (2) 2,47 (2)	1,22 (2) 1,17 (2)	0,30 (2)	0,66 (4) -	0,43 (2) -	0,43 (3)
Pyrit ^a	0,61 (2)	0,31 (2)	0,28 (2)	-	-	-
Pyrit ^l	0,61 (2)	0,31 (2)	0,28 (2)	-	-	-
Siderit ^a	1,78 (2)	1,23 (2)	0,29 (2)	-	-	-
Siderit ^m	1,78 (2)	1,23 (2)	0,33 (7)	-	-	-
Oxi-/Hydroxide ⁿ	-	-	-	0,50-2,00	0,33-0,40	0,30 (2)

* Nicht in jeder Probe vorhanden

 ** Letzte Stelle \pm ()

a Eigene Daten

b 9 Proben (Goodman & Bain, 1979)

c 6 Proben aus Coey (1980)

d 2 Proben (Ericsson et al., 1977)

e 2 Proben (Annersten, 1975)

f 7 Proben (Rolf et al., 1977)

 g 10 Proben (Rozenon & Heller-Kallal, 1977)
bezogen auf einen Pd-Standard

h 3 Proben (Cardile & Johnston, 1985)

i 10 Proben (St. Pierre et al., 1992)

j 10 Proben aus Coey (1980)

k (McCammon & Burns, 1980)

l 18 Proben (Evans et al., 1982)

m (Selbt, 1992)

n (König, 1990)

Die $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisse der beiden Mössbauer-Spektren der Probe aus 1515 cm Kerntiefe, die im Winkel von 90° bzw. $54^\circ 44'$ zur Richtung der γ -Strahlung aufgezeichnet wurden, zeigen mit 39,9 zu 60,1 % bzw. 36,6 zu 63,4 % eine signifikante Differenz (siehe Abb. 5-2), da der absolute Fehler bei der Bestimmung der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisse bei $\pm 1\%$ liegt.

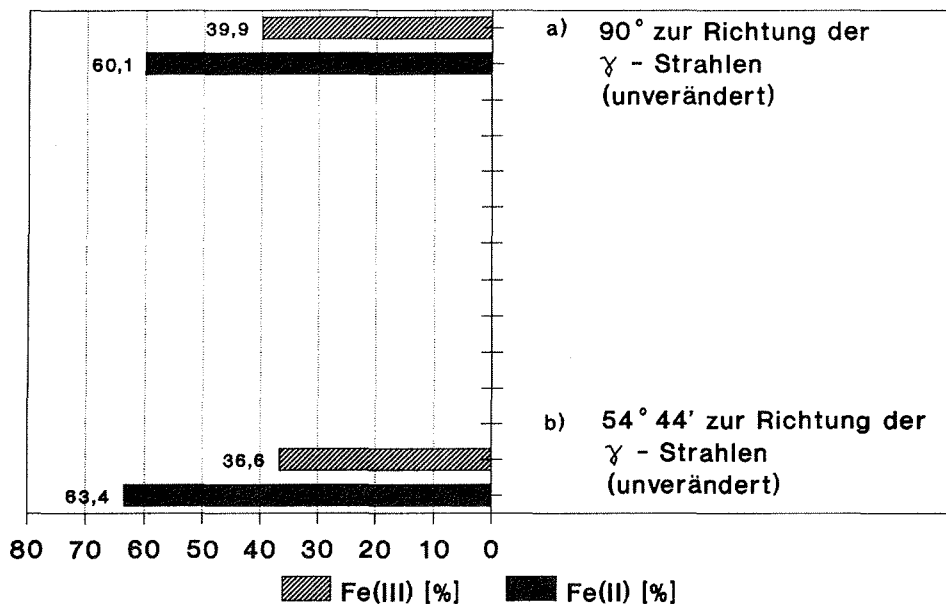


Abb. 5-2: Anteile der Eisenbindungsformen der Sedimentprobe aus 1515 cm Kerntiefe des Schwerelotkernes GeoB 1401-4 am ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum bei Raumtemperatur; a) Senkrecht zur Richtung der γ -Strahlung, b) $54^\circ 44' \pm 1^\circ$ zur Richtung der γ -Strahlung.

Die folgenden Abb. 5-3 bis 5-7 zeigen die ^{57}Fe -Mössbauer-Spektren der fünf ausgewählten Sedimentproben des Kernes GeoB 1401-4 bei Raumtemperatur. Die Abb. 5-8 zeigt das Spektrum der Probe aus 1515 cm Kerntiefe bei einem Winkel von $54^\circ 44' \pm 1^\circ$ zwischen Probe und der Richtung der γ -Strahlung.

Transmission [%]

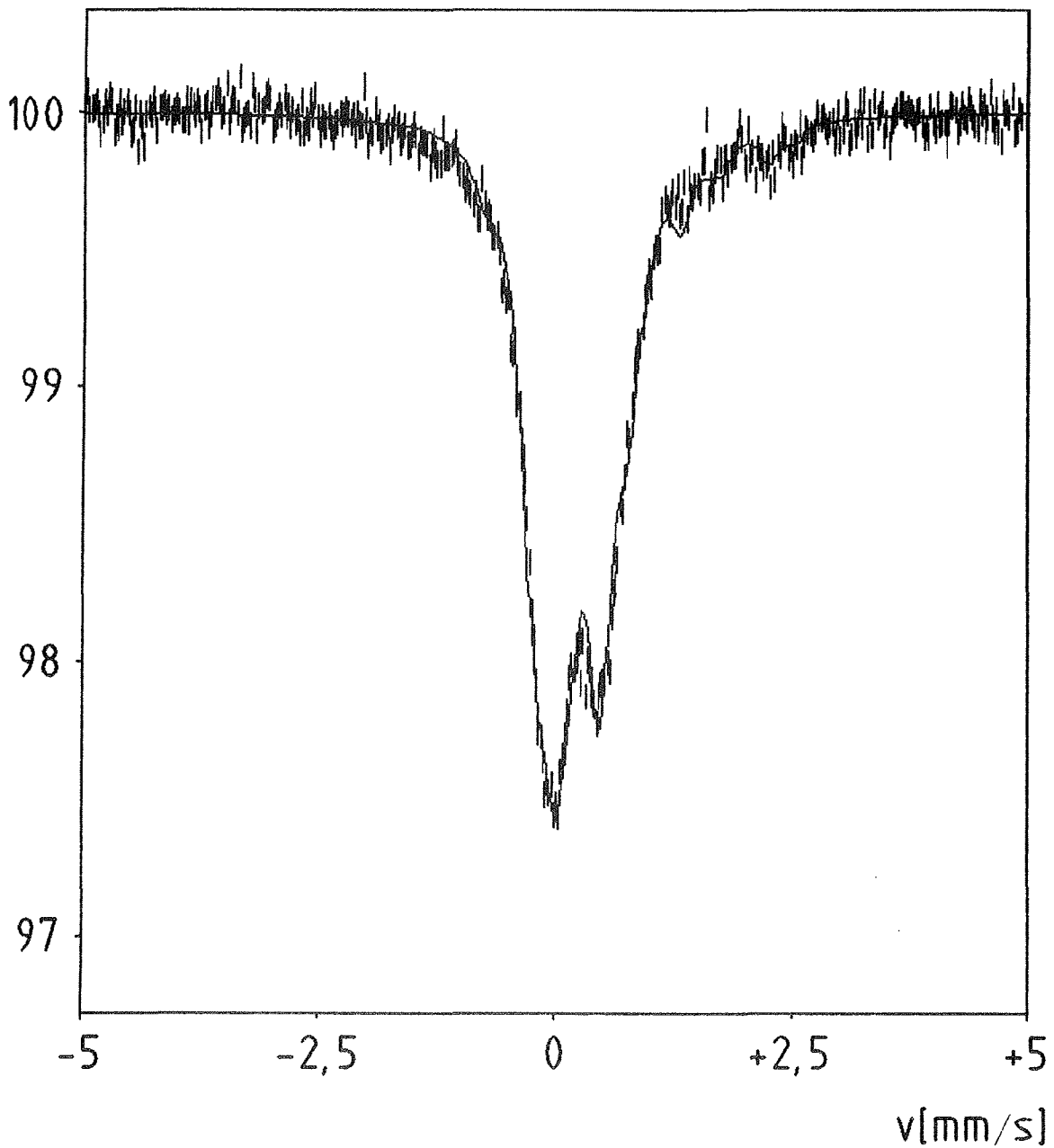


Abb. 5-3: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum einer Sedimentprobe aus 2-4 cm Kerntiefe des Schwerelotkernes GeoB 1401-4 (Quelle ^{57}Co in Rh-Matrix gegen α -Eisen bei Raumtemperatur).

Transmission [%]

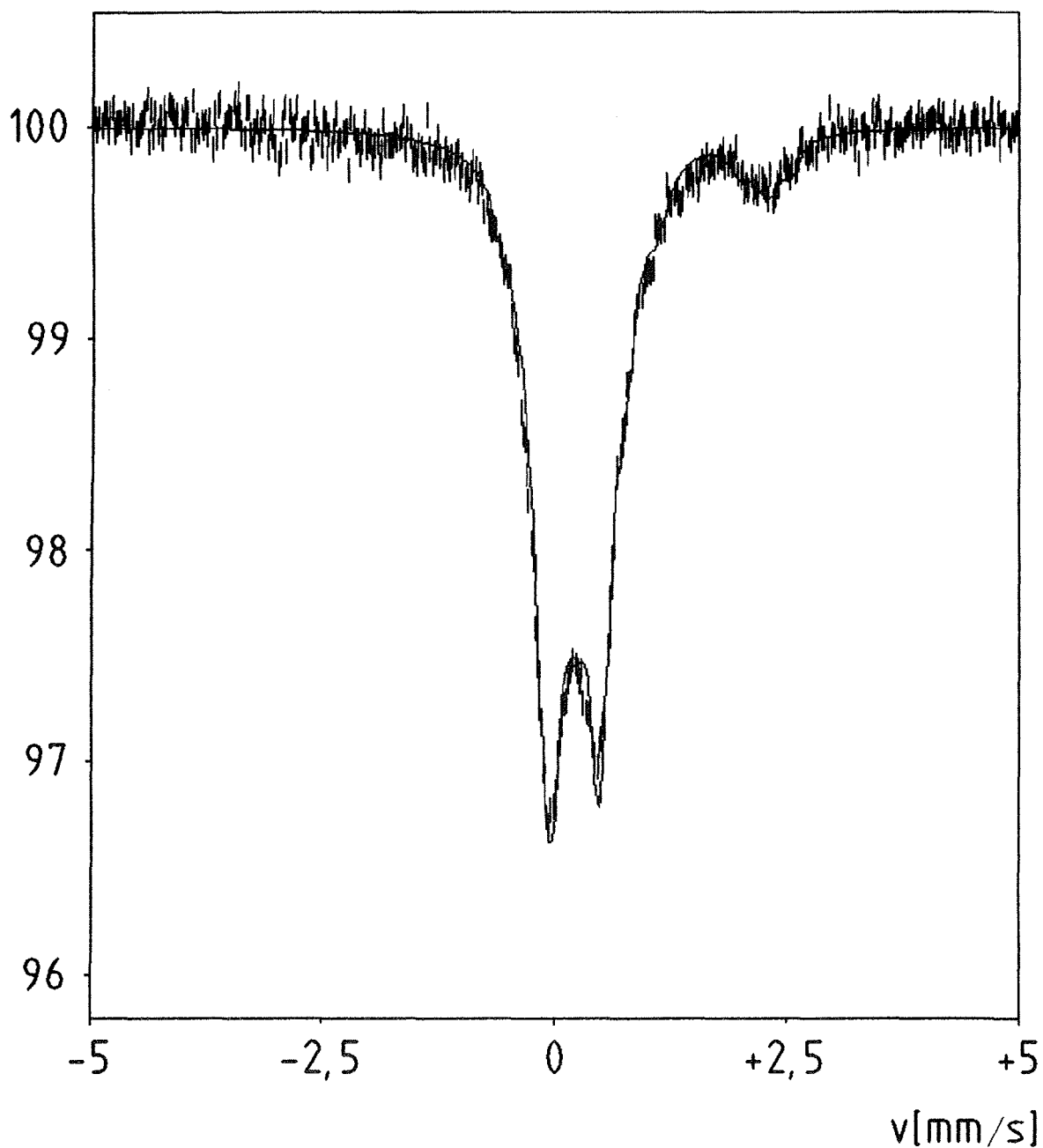


Abb. 5-4: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum einer Sedimentprobe aus 565 cm Kerntiefe des Schwerelotkernes GeoB 1401-4 (Quelle ^{57}Co in Rh-Matrix gegen α -Eisen bei Raumtemperatur).

Transmission [%]

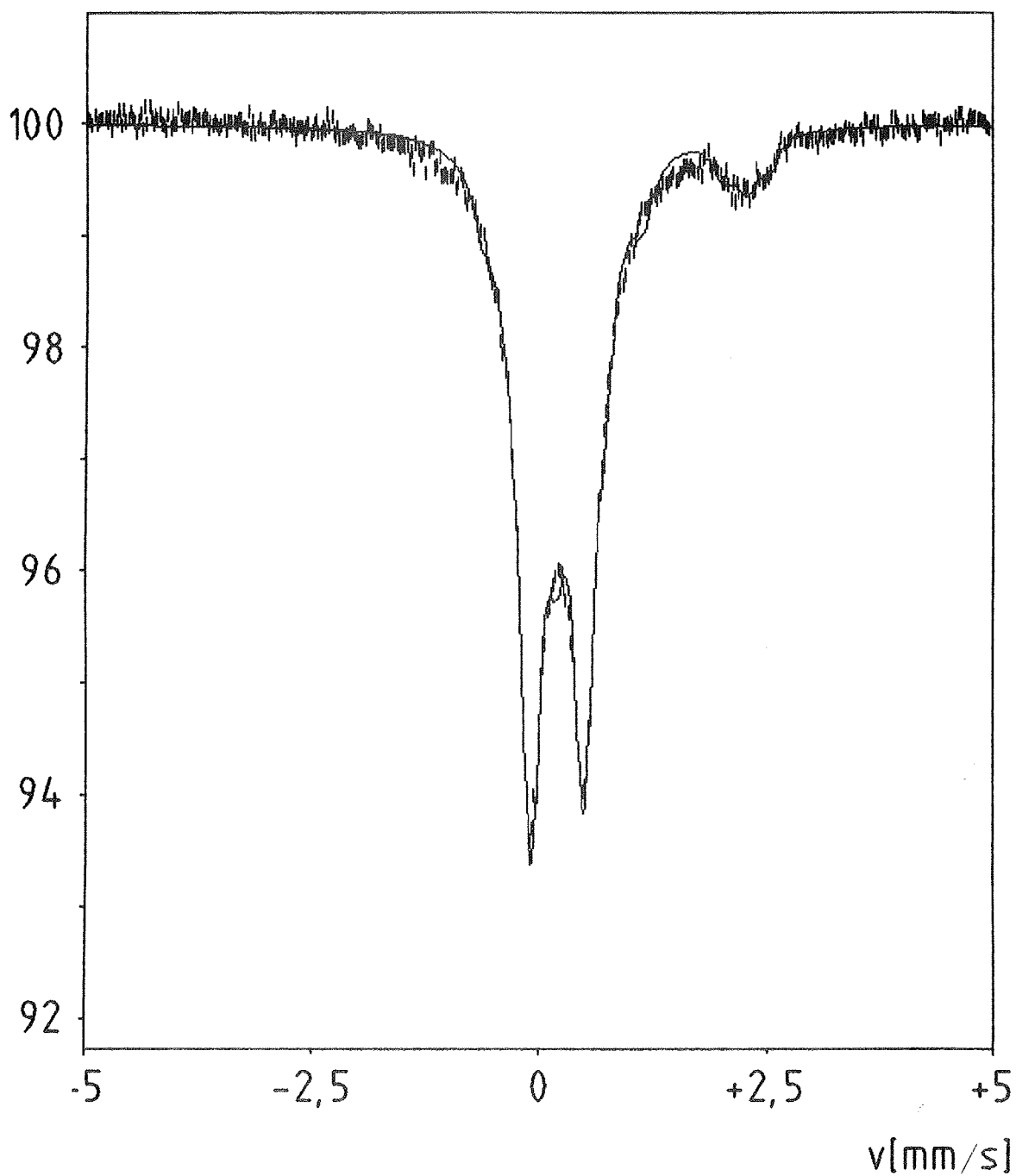


Abb. 5-5: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum einer Sedimentprobe aus 950 cm Kerntiefe des Schwerelotkernes GeoB 1401-4 (Quelle ^{57}Co in Rh-Matrix gegen α -Eisen bei Raumtemperatur).

Transmission [%]

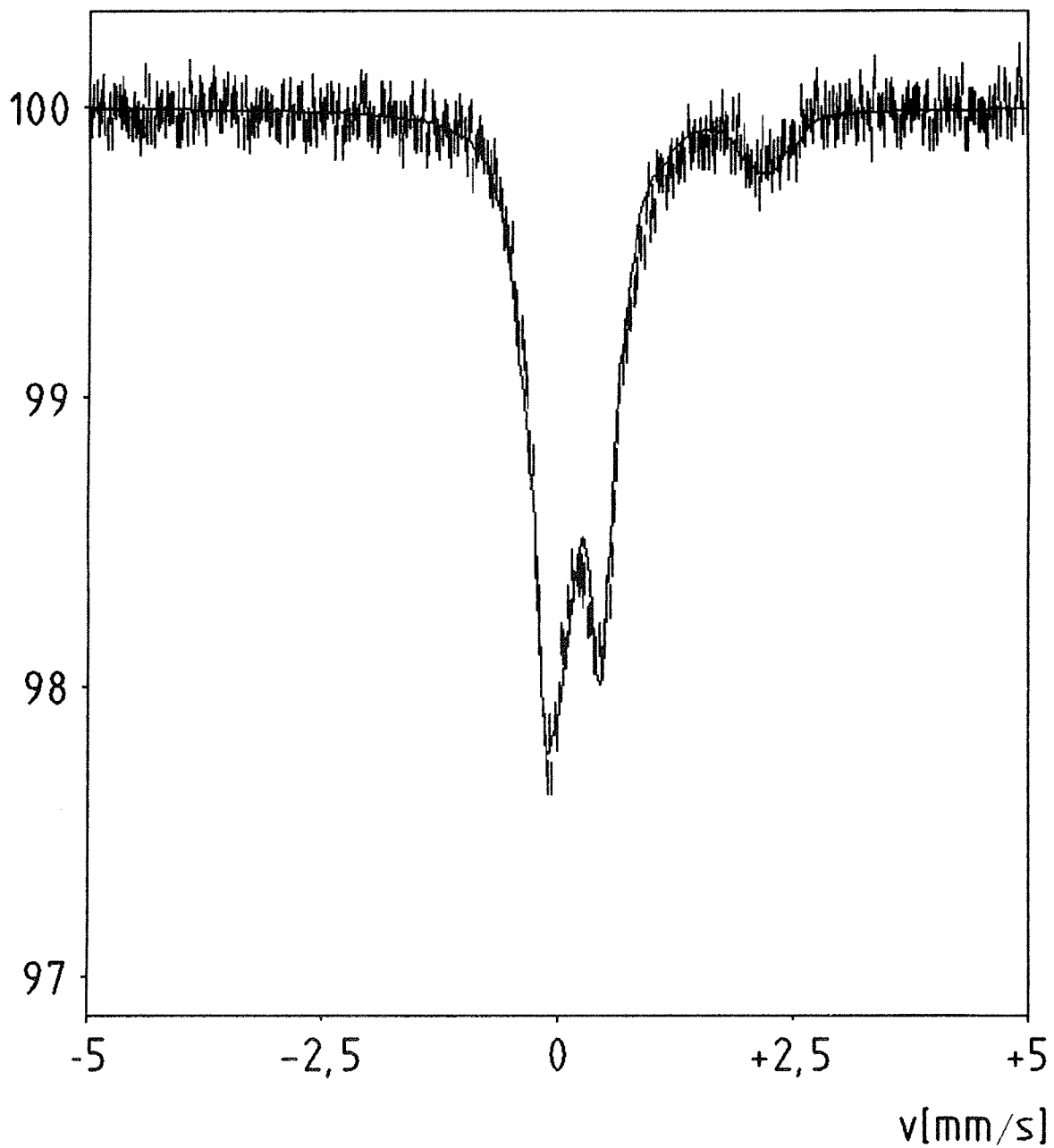


Abb. 5-6: ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum einer Sedimentprobe aus 1120 cm Kerntiefe des Schwerelotkernes GeoB 1401-4 (Quelle ⁵⁷Co in Rh-Matrix gegen α -Eisen bei Raumtemperatur).

Transmission [%]

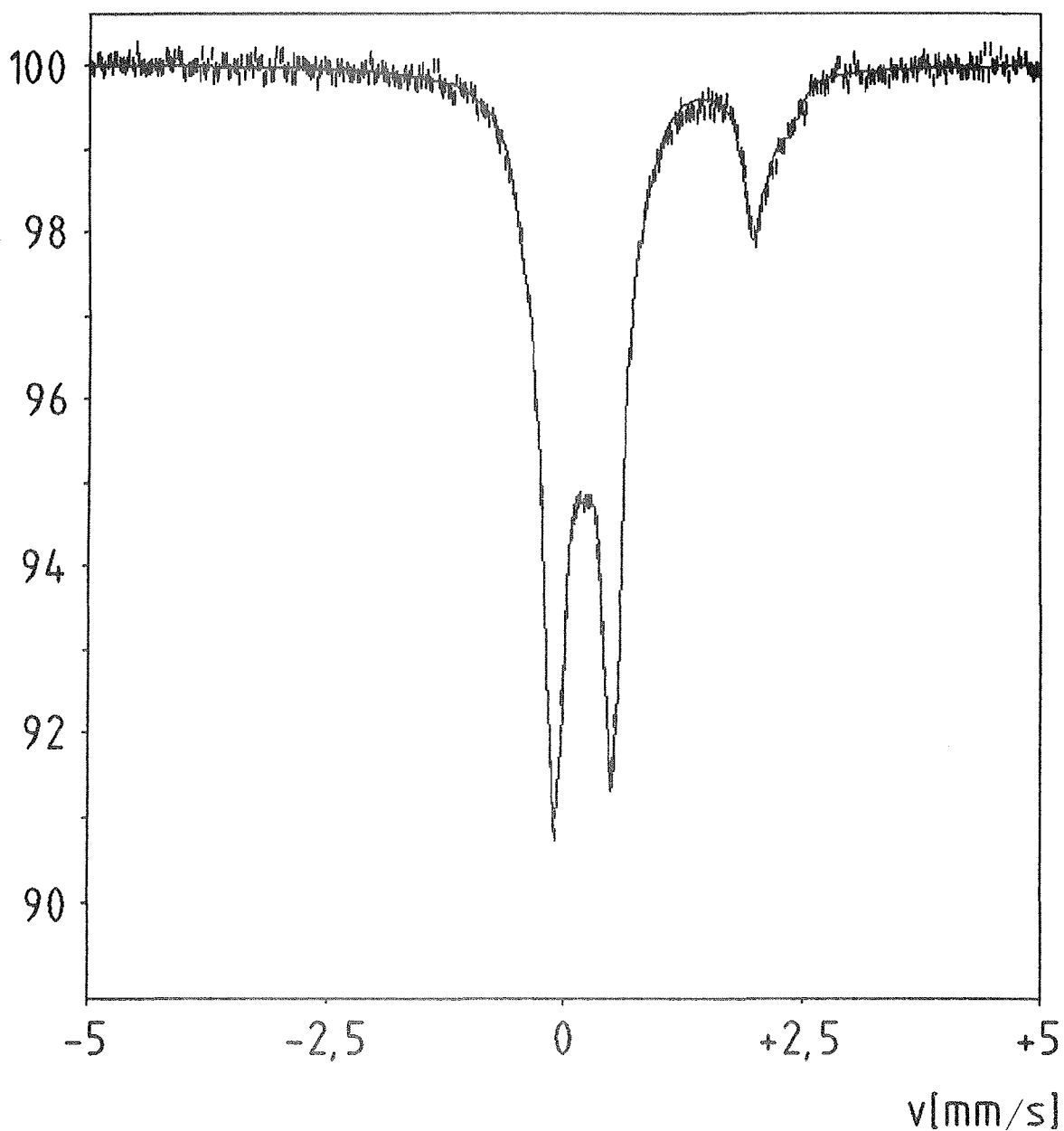


Abb. 5-7: ^{57}Fe -Mössbauer-Spektrum einer Sedimentprobe aus 1515 cm Kerntiefe des Schwerelotkernes GeoB 1401-4; der Winkel zwischen Probe und Richtung der γ -Strahlen beträgt 90° (Quelle ^{57}Co in Rh-Matrix gegen α -Eisen bei Raumtemperatur).

Transmission [%]

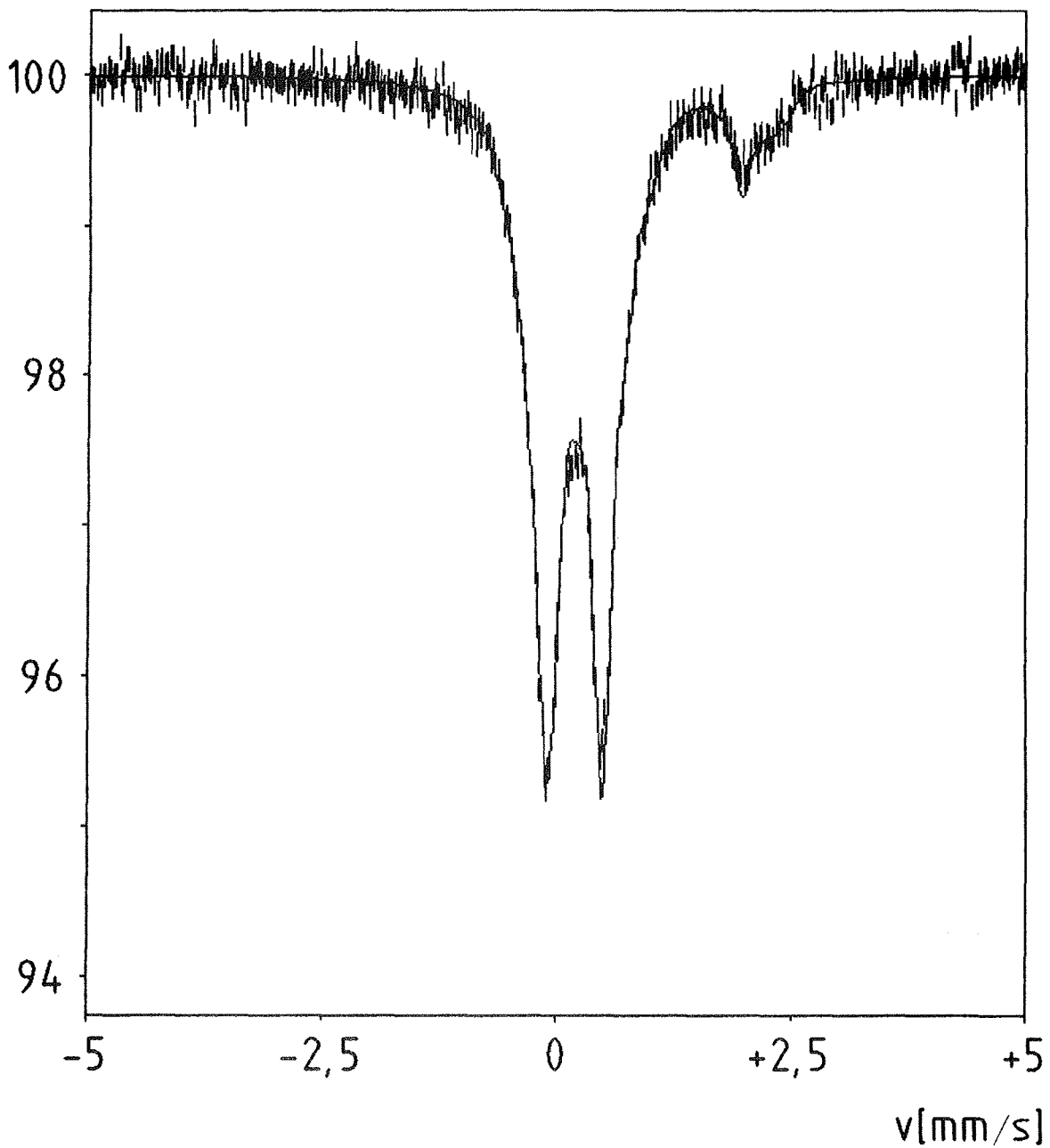


Abb. 5-8: ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum einer Sedimentprobe aus 1515 cm Kerntiefe des Schwerelotkernes GeoB 1401-4; der Winkel zwischen Probe und Richtung der γ -Strahlen beträgt $54^{\circ}44' \pm 1^{\circ}$ (Quelle ⁵⁷Co in Rh-Matrix gegen α -Eisen bei Raumtemperatur).

In der Tab. 5-2 sind die prozentualen Anteile der verschiedenen Eisenbindungsformen in den Mössbauer-Spektren aufgelistet. Die verschiedenen Tonminerale und Vivianit wurden zusammengefaßt, da es nicht möglich war, die sich teilweise sehr stark überlagernden Absorptionsbanden zu differenzieren.

Tab. 5-2: Die Anteile der unterschiedlichen Eisenbindungsformen der Sedimentproben des Schwerelotkernes GeoB 1401 aus dem Mündungsbereich des Kongos (Angola-Becken, Südatlantik) an den ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektren. Zusätzlich sind die $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ -Verhältnisse der Sedimentproben angegeben.

Kern 1401-4: ⁵⁷ Fe-Mössbauer-Spektren bei Raumtemperatur					
Kerntiefe	2-4 cm (%)	565 cm (%)	950 cm (%)	1120 cm (%)	1515 cm (%)
Fe²⁺-Bindungsformen:					
Tonminerale* + Vivianit	10,0	10,1	10,4	11,5	7,4
Siderit	-	2,6 [§]	2,2 [§]	3,5 [§]	15,6
Pyrit**	-	16,2	18,4	26,1	37,1***
Fe³⁺-Bindungsformen:					
	90,0	71,1	69,0	58,9	39,9
$\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$	0,100	0,289	0,310	0,411	0,601

* Die Tonminerale lassen sich nur in Einzelfällen differenzieren.

** Berechnet über Cr(II)-reduzierbares Sulfid (Haese, 1993).

*** Extrapoliert

§ Zuordnung nicht eindeutig.

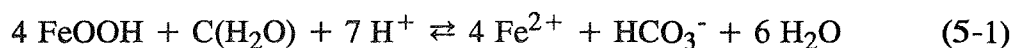
EDAX (energy dispersive X-ray analysis)

In den untersuchten Sedimentproben konnte lediglich authigen gebildeter Baryt (565 cm), Pyrit (565, 1120 und 1515 cm) und Titanomagnetit (1120 und 1515 cm) nachgewiesen werden. Der im Mössbauer-Spektrum der Probe aus 1515 cm Kerntiefe eindeutig identifizierte Siderit wurde, vermutlich aufgrund der sehr geringen Korngröße, mit der EDAX nicht nachgewiesen. Ebenso konnte vermutlich aus demselben Grunde kein Vivianit in den Sedimentproben gefunden werden, obwohl die Phosphatgehalte des Porenwassers auf das Vorhandensein von Vivianit in der Festphase hindeuten (siehe HAESE, 1993).

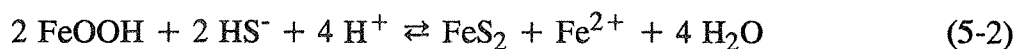
5.4 Diskussion

Eisen liegt in der Erdkruste in bedeutenden Mengen vor. Aufgrund der Fähigkeit in den beiden relativ stabilen Oxidationsstufen +2 und/oder +3 vorzukommen, reagiert es empfindlich auf das geochemische Milieu seiner Umgebung. Diese Eigenschaften veranlaßten BERNER (1981) dazu, das Eisen zusammen mit dem ebenfalls in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorkommenden Mangan zum Leitelement einer neuen geochemischen Klassifizierung von marinen Sedimenten zu machen (siehe Abb. 4-3).

Über das Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnis in den verschiedenen Tiefenbereichen des Sedimentes kann der Anteil der Mineralisierung von organischer Substanz abgeschätzt werden, der auf die mikrobielle Reduktion von Fe³⁺-Mineralen zurückzuführen ist (WALLMANN, 1992). Die Stöchiometrie der Fe-Reduktion wird durch folgende idealisierte Modell-Reaktionsgleichung wiedergegeben:



C(H₂O) ist die Summenformel des Formaldehyds, der als Modellverbindung für organische Substanzen in der Oxidationsstufe von Kohlehydraten verwendet werden kann. Fe³⁺-Minerale können jedoch auch bei der Oxidation von Sulfid reduziert werden:



Dabei wird der Sulfidschwefel mit der Oxidationsstufe -2 in pyritischen Schwefel mit der Oxidationsstufe -1 oxidiert. Das in dieser Redoxreaktion umgesetzte Fe³⁺ trägt nicht zur Mineralisierung der organischen Substanz bei. Dieser Fe-Anteil kann aufgrund der Pyritgehalte im Sediment abgeschätzt werden (WALLMANN, 1992).

Eisen spielt also eine wichtige Rolle bei der Frühdiagenese von Sedimenten. Aus diesem Grunde ist es für die Geochemie von großem Interesse, die Eisenbindungsformen in Sedimenten mit einer leistungsfähigen Analyse-Methode untersuchen zu können.

Konventionelle Analyse-Methoden

Die Untersuchung der Eisenbindungsformen in der Festphase von Sedimenten mit Hilfe der sogenannten sequenziellen Extraktion ist sehr ungenau, da daß Lösungsverhalten der verschiedenen Mineralphasen sehr komplex ist (z.B. WALLMANN, 1992; WALLMANN et al., im Druck; HAESE, 1993). In der Tab. 5-3 sind die gemessenen Eisengehalte der einzelnen Extraktionsschritte angegeben (nach HAESE, 1993).

Tab. 5-3: Die Daten der Sequenziellen Extraktionen der Sedimentproben aus den Kerntiefen, die für die ^{57}Fe -mössbauer-spektroskopischen Untersuchungen ausgewählt wurden (nach HAESE, 1993).

Kern 1401-4: Sequenzielle Extraktionen						
Kerntiefe		3 cm ($\mu\text{mol/g}$)	550 cm ($\mu\text{mol/g}$)	950 cm ($\mu\text{mol/g}$)	1120 cm ($\mu\text{mol/g}$)	1420 cm ($\mu\text{mol/g}$)
1 N HCl:	Fe^{2+}	-	137,1	132,8	175,4	266,1
	Fe^{3+}	345,5	70,6	51,6	78,8	32,9
	Fe ges.	345,5	207,7	184,4	254,3	299,0
Dithionit:	Fe^{3+}	284,6	117,6	127,8	88,0*	47,4
HF/H ₂ SO ₄ (50-60 %):	Fe^{2+}	-	61,1	76,8	52,4	47,8
	Fe^{3+}	498,2	398,1	438,6	330,1	275,4
	Fe ges.	498,2	459,2	515,4	382,5	323,2
Cr(II):		-	130,0	157,1	223,2	320,0**
Summe Fe:***		852,7	808,8	856,9	859,9	938,0
$\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$:		0	0,42	0,43	0,52	0,67

* 1150 cm; ** 1400 cm; *** Extraktion: HCl+Dithionit+(HF/H₂SO₄-Dithionit)+Cr(II)

Die Eisenanteile, die als Pyrit gebunden sind, wurden über die Cr(II) reduzierende Sulfid Extraktion an Aliquoten der Sedimentproben bestimmt. Bei der Sequenziellen Extraktion wurden Aliquote der Proben im ersten Schritt mit 1 N HCl behandelt. Im zweiten Schritt wurden Aliquote der mit 1 N HCl behandelten Proben mit Dithionit-

bzw. mit einem HF/H₂SO₄-Gemisch (bei 60° C) extrahiert (HAESE, 1993). Bei dieser Vorgehensweise lassen sich die Eisenbindungsformen jedoch nur grob klassifizieren und keiner Mineralphase eindeutig zuordnen.

Bei der naßchemischen Bestimmung der Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnisse können, aufgrund der teilweise sehr hohen Gehalte an organischem Material, unerwünschte Redox-Reaktionen bei der Behandlung mit Lösungsmitteln auftreten, die das Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnis verändern (WALLMANN, 1992).

Eine indirekte Methode um Eisen in Sedimenten zu untersuchen ist die Porenwasser-Analytik. Diese Methode ist allerdings nur in beschränktem Maße dazu geeignet die Eisengeochemie mariner Sedimente zu dokumentieren, da das Eisen in allen geochemischen Milieus schwerlösliche Verbindungen eingeht und daher in der Regel nur in Spuren im Porenwasser nachweisbar ist. Zudem können die komplizierten Prozesse, die im Feststoff vermutlich über eine Reihe von Zwischenreaktionen ablaufen, nur ansatzweise über die Porenwasser-Daten rekonstruiert werden, da sich die Mineralphasen im Sediment nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden (KÖNIG, 1990).

⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie

Der große Vorzug der ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie gegenüber den genannten Methoden ist die Möglichkeit, die Sedimentproben quasi unter "in situ" Bedingungen zu untersuchen. Mit dieser Methode lassen sich daher auch sehr genaue Analysen des Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnisses in Sedimenten durchführen. Eine Schwierigkeit, die auf sulfidisch-anoxische Sedimente beschränkt ist, ist die Überlagerung des Mössbauer-Doublets des "low-spin" Fe²⁺ des Pyrits mit den Mössbauer-Doublets des "high-spin" Fe³⁺ anderer Mineralphasen, wie z.B. Illit, Smektit⁵⁻¹ und Eisenoxiden- bzw. Hydroxiden (siehe Tab. 5-1). Der Anteil des zweiwertigen Eisens, der im Pyrit gebunden ist, muß daher auf eine andere Weise bestimmt werden. Hierzu eignet sich z.B. die Cr(II) reduzierende Sulfid Extraktion (CRS), mit deren Hilfe über die Schwefelbestimmung der Pyritanteil des Sediments bestimmt wird (CANFIELD et al.,

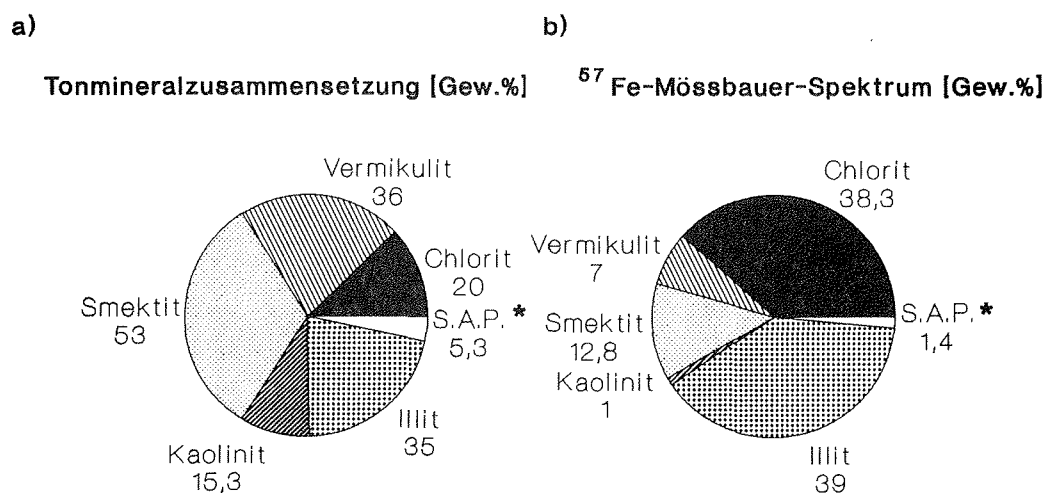
⁵⁻¹ Unter der Bezeichnung Smektit werden die Tonminerale der Montmorillonit-Gruppe, und der Saponit-Gruppe zusammengefaßt.

1986). Der Fehler bei der Bestimmung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses hängt daher zum größten Teil von der Genauigkeit der naßchemischen Schwefelbestimmung ab, die bei $< \pm 3\%$ liegt. Da der f -Faktor von Pyrit um ca. 10 % größer ist als die f -Faktoren der Mineralphasen Siderit, Vivianit und Chlorit (siehe Abschnitt 4.2.2.5), muß dieses Verhältnis bei der quantitativen Analyse von Sedimenten berücksichtigt werden. Diese Beziehung trifft sehr wahrscheinlich, aufgrund der in bezug auf Chlorit sehr ähnlichen Gitterpositionen, auch für das strukturell gebundene Eisen aller anderen Tonminerale in Sedimenten (z.B. Illit, Smektit etc.) zu. Ein weiterer Vorzug der ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie ist die Fähigkeit auch amorphe Substanzen zu erfassen, und dadurch die analytische Lücke der Röntgendiffraktometrie zu schließen. Ebenfalls ein wichtiger Aspekt der ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie ist die sehr hohe Nachweisempfindlichkeit dieser Methode, die auf ihrer Isotopenspezifität beruht. Ein Anteil von 10 % einer Eisenbindungsform am Gesamteisengehalt einer Probe macht auch 10 % der Fläche am Mössbauer-Spektrum aus. Das heißt, daß selbst bei einem Gesamteisengehalt einer Probe von nur 1 Gew. % - wenn keine Überlagerungen durch andere Absorptionsbanden vorliegen - eine Eisenbindungsform mit nur 0,1 Gew. % an der Gesamtprobe identifiziert werden kann. In Verbindung mit einer naßchemischen Gesamteisenbestimmung kann die Eisenbindungsform auch quantifiziert werden.

Da bei der ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie ausschließlich die Eisenbindungsformen in einer Probe berücksichtigt werden, die einzelnen Mineralphasen jedoch aufgrund von Kationen Substitutionen zum Teil sehr unterschiedliche Eisenanteile enthalten, können keine quantitativen Aussagen über den Mineralbestand eines Gesteins oder Sediments gemacht werden (z.B. HERZENBERG, 1970).

So besitzt Kaolinit z.B. in vielen Fällen einen bedeutenden Anteil an der Tonfraktion von Sedimenten, macht aber nur einen sehr geringen Anteil am Mössbauer-Spektrum eines Sedimentes aus (siehe Abb. 5-10), da dieses Tonmineral mit maximal 1,67 Gew. % (angegeben als Fe_2O_3) nur sehr wenig Eisen enthält (DEER et al., 1967). Im Gegensatz dazu hat Chlorit in der Regel zwar einen deutlich geringeren Anteil an der Tonfraktion von Sedimenten, häufig jedoch einen großen Anteil am Mössbauer-Spektrum (COEY, 1980). Das ist auf den mit bis zu 60 Gew. % (angegeben als Fe_2O_3) verhältnismäßig hohen Eisengehalt zurückzuführen (DEER et al., 1967). Betrachtet man dagegen Illit, der mit 0,3 bis max. 25,3 Gew. % (angegeben als Fe_2O_3) deutlich weniger Eisen enthält (DEER et al., 1967), macht dieses Tonmineral nach COEY (1980)

aufgrund seines z.T. sehr großen Anteils an der Tonfraktion von Sedimenten trotzdem einen relativ großen Anteil am Mössbauer-Spektrum aus (siehe Abb. 5-9). Das gleiche trifft auf die Tonmineral-Gruppe der Smektite zu.



* Inosilikate der Sepiolit-Palygorskit-Attapulgit Gruppe

Abb. 5-9: a) Durchschnittliche Zusammensetzung der Tonfraktion in Sedimenten; b) Durchschnittlicher Anteil der Tonminerale am ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektrum der Tonfraktion in Sedimenten (nach COEY, 1980).

Große Schwierigkeiten bei der qualitativen und quantitativen Analyse von Sedimenten mit Hilfe der ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie bereiten Überlagerungen von Absorptionslinien (siehe auch Abschnitt 4.5). Im Mössbauer-Spektrum überlagern sich im Geschwindigkeitsbereich von etwa -1 bis +1 mm/s beide Absorptionsbanden der Mössbauer-Doublets des "high-spin"-Fe³⁺ mit denen des "low-spin"-Fe²⁺ und den σ -Linien der Mössbauer-Doublets des "high-spin"-Fe²⁺ (siehe Abschnitt 2.2.2). In komplexen Spektren sind daher die Bindungsformen des dreiwertigen Eisens in der Regel überhaupt nicht zu differenzieren und können nur in ihrer Gesamtheit betrachtet werden. Im Bereich hoher Geschwindigkeiten, in dem ausschließlich die π -Linien des "high-spin"-Fe²⁺ vorkommen, überlagern sich die Absorptionsbanden z.T. nur unvollständig (siehe Tab. 5-1). In Abhängigkeit von der Komplexität und der Zusammensetzung des untersuchten Sedimentes ist es daher möglich in den Bereichen des Spektrums, in denen keine Überlagerungen vorliegen - bzw. die Überlappung der

Absorptionbanden nur sehr gering ist - quantitative Angaben zweiwertiger "high-spin"-Eisenbindungsformen in einer Probe zu machen. Anhand von zusätzlichen Informationen, z.B. über die Zusammensetzung der Tonfraktion mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie, können die Ergebnisse verifiziert werden.

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Bestimmung

Vergleicht man die Ergebnisse der naßchemischen $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Bestimmung mit den Ergebnissen der Mössbauer-Spektroskopie fällt sofort auf, daß die Fe^{2+} -Gehalte bei der naßchemischen Analyse - mit Ausnahme bei einer Kerntiefe von 2-4 cm - in allen anderen untersuchten Kerntiefen höher sind als die der Mössbauer-Spektroskopie (siehe Abb. 5-10).

Kerntiefe (cm)

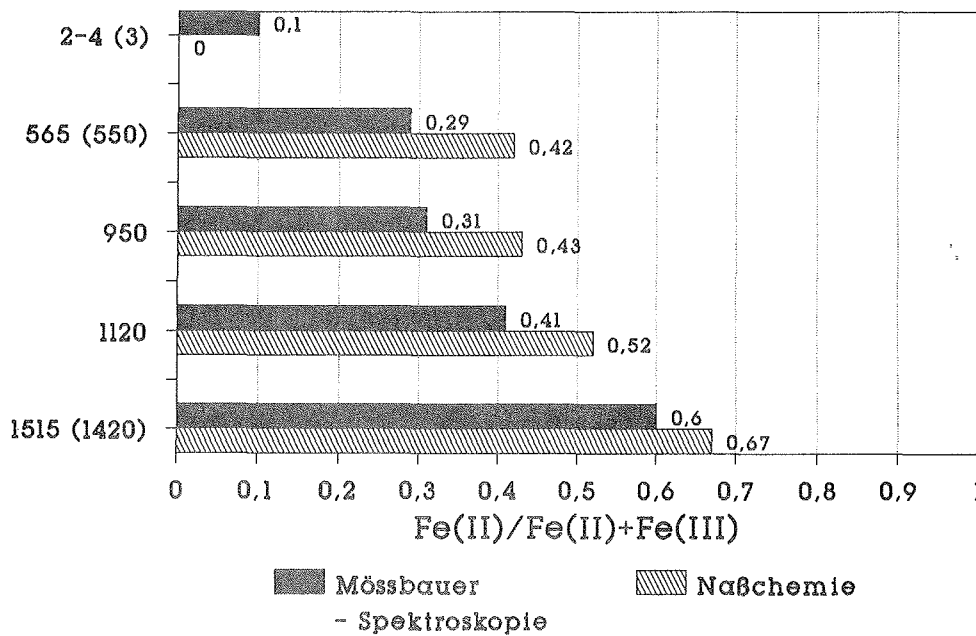


Abb. 5-10: Vergleich der $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ -Bestimmung an ausgewählten Sedimentproben des Kernes GeoB 1401-4 mit Hilfe der ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie und der Naßchemie.

Um die mit der ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie im Vergleich zur naßchemischen

Analyse geringeren Gehalte an zweiwertigem Eisen in den untersuchten Proben zu erklären, gibt es mehrere Möglichkeiten:

Der naheliegendste Grund ist der, daß bei der naßchemischen Eisenbestimmung ein Teil des dreiwertigen Eisens aufgrund der hohen Gehalte an organischem Material zu zweiwertigem Eisen reduziert wurde (vgl. WALLMANN, 1992).

Eine andere Möglichkeit ist die, den Fehler bei der Mössbauer-Spektroskopie zu suchen. Aufgrund von Textur-Effekten könnte der Anteil des zweiwertigen Eisens am Mössbauer-Spektrum unterbewertet sein. Die Ergebnisse der mössbauer-spektroskopischen Untersuchungen an zwei Aliquoten der Sedimentprobe aus 1515 cm Kerntiefe bei 90° bzw. 54°44' ± 1° zur Richtung der γ -Strahlen zeigen, daß Textur-Effekte einen Einfluß auf das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis des Mössbauer-Spektrums der untersuchten Probe haben (siehe Abb. 5-2). Der Anteil an zweiwertigem Eisen der Sedimentprobe bei der Messung senkrecht zur Richtung der γ -Strahlen beträgt 60,1 %, der bei der Messung im Winkel von 54°44' ± 1° zur Richtung der γ -Strahlen beträgt dagegen 63,4 %. Die Sedimentproben enthalten einen sehr hohen Tonanteil (siehe WEFER et al., 1991). Die Textur-Effekte sind sehr wahrscheinlich auf die Einregelung der Tonminerale in der Probe zurückzuführen. Durch die Messung bei einem Winkel von 54°44' zwischen der Oberfläche der Probe und der Richtung der γ -Strahlen können diese Textur-Effekte jedoch vermieden werden (vgl. Abschnitt 2.2.2.1). Die Übergangswahrscheinlichkeit der beiden Linien des Quadrupol-Doublets ist aufgrund von Polarisations-Effekten von dem Winkel zwischen der Richtung der Hauptachse des EFG und der Ausbreitungsrichtung der γ -Strahlen abhängig.

Es gibt allerdings auch noch eine zweite Möglichkeit für die geringeren Meßwerte von zweiwertigem Eisen in den untersuchten Sedimentproben, die möglicherweise auf die Mössbauer-Spektroskopie zurückzuführen ist. Nach HELLER-KALLAI & ROZENSON (1981) kann Eisen in Schichtsilikaten innerhalb der Schichten als strukturelles Eisen eingebaut sein und/oder als austauschbares adsorptiv gebundenes Kation vorkommen. DIAMANT et al. (1982) und GOODMAN (1982) stellten bei mössbauer-spektroskopischen Untersuchungen an Montmorilloniten bei Raumtemperatur und bei 80 K fest, daß der f -Faktor des adsorptiv gebundenen austauschbaren zweiwertigen Eisens der Zwischenschichten bei Raumtemperatur so gering ist, daß es im Mössbauer-Spektrum "unsichtbar" ist. Unterhalb einer Temperatur von 80 K wird das austauschbare Fe^{2+}

von den gefrorenen H₂O-Molekülen der Zwischenschicht in die von O²⁻-Anionen gebildeten hexagonalen Hohlräume der Tetraederschicht "gedrückt", so daß der *f*-Faktor dem des strukturellen Eisens entspricht (DIAMANT et al., 1982).

Dieser Sachverhalt könnte für Raumtemperatur Mössbauer-Untersuchungen an Sedimenten, die einen hohen Anteil an Montmorillonit oder vergleichbaren Tonmineralen enthalten, einen nicht unerheblichen Fehler bei der quantitativen Analyse des Fe²⁺/Fe³⁺-Verhältnisses ausmachen. Da es mit der zur Verfügung stehenden Mössbauer-Apparatur nicht möglich ist Untersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchzuführen, konnte dieser mögliche Fehler nicht quantifiziert werden.

Bestimmung der Eisenbindungsformen

Mit Hilfe der ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie konnten in den Kerntiefen 565, 950 und 1120 cm des Schwerelotkernes GeoB 1401-4 erhöhte Anteile einer Absorptionsbande festgestellt werden, die charakteristisch für Chlorit ist (siehe Anhang). Chlorit läßt sich aufgrund seines hohen Anteils an zweiwertigem Eisen im Mössbauer-Spektrum relativ gut zu identifizieren. Die Identifizierung stützt sich in diesem Fall hauptsächlich auf die π -Linie des Mössbauer-Doubletts A (Oktaederschicht des 2:1-Schichtpaketes) des Chlorits ($\Delta = 2,70 \pm 0,02$ mm/s), da sich die π -Linie des Chlorit-Doubletts B (oktaedrische Hydroxidschicht; $\Delta = 2,49 \pm 0,02$ mm/s) mit der π -Linie des Mössbauer-Doubletts der Gitterposition b des Vivianits ($\Delta = 2,50 \pm 0,02$ mm/s) überlagert. Der Anteil dieser Doubletts an der Absorptionsbande kann jedoch aufgrund von empirischen Daten abgeschätzt werden. Bei eisenreichen Chloriten und auch beim Vivianit ist das Verhältnis des Mössbauer-Doubletts der Oktaederschicht des 2:1-Schichtpaketes zum Mössbauer-Doublett der oktaedrischen Hydroxidschicht bzw. der Gitterposition a zur Gitterposition b annähernd 2:1. Der Gehalt an Chlorit konnte durch die Röntgendiffraktometrie bestätigt werden (siehe Tab. 5-4).

Die Identifizierung des Vivianits, bzw. des Smektits und Illits wird bei der Mössbauer-Spektroskopie dadurch erschwert, daß sich die π -Linie des Doubletts der Gitterposition a des Vivianits ($\Delta = 2,93 \pm 0,02$ mm/s) mit der π -Linie des Doubletts des Smektits und des Illits (mit jeweils der größten Quadrupol-Aufspaltung) überlagern kann (vgl. Tab. 5-1). Zudem kann der Anteil des Vivianits, aufgrund der zu ge-

ringen Menge und der vermutlich zu kleinen Korngröße, nicht mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie bestimmt werden. Da die Absorptionsbanden der unterschiedlichen Tonminerale und des Vivianits im Mössbauer-Spektrum nicht eindeutig zu differenzieren sind, wird der Anteil dieser Bindungsformen am zweiwertigen Eisen der Mössbauer-Spektren in Tab. 5-2 zusammengefaßt.

Tab. 5-4: Röntgendiffraktometrisch bestimmte Zusammensetzung der Tonfraktion des Schwerelotkernes GeoB 1401-4 in den Kerntiefen 15 cm, 560 cm, 950 cm, 1120 cm und 1520 cm (GINGELE, unveröffentl. Daten).

Kern 1401-4: Zusammensetzung der Tonfraktion					
Kerntiefe	15 cm (Gew.%)	560 cm (Gew.%)	950 cm* (Gew.%)	1120 cm (Gew.%)	1520 cm (Gew.%)
Smektit**	16,3	22,9	27,9	19,9	7,2
Illit	12,8	13,2	16,6	8,2	16,8
Kaolinit	68,1	59,6	52,6	66,5	76,0
Chlorit	2,8	4,4	3,0	5,3	0

* Interpoliert zwischen 940 und 960 cm.

** Unter dieser Bezeichnung sind die Tonminerale der Montmorillonit-Gruppe, der Saponit-Gruppe und die Glaukonite zusammengefaßt.

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie wurde in allen untersuchten Sedimentproben ein sehr hoher Anteil von Kaolinit an der Tonfraktion festgestellt (siehe Abb. 5-4), so daß Absorptionsbanden einer oder mehrerer Eisenbindungsformen dieses Tonminerals trotz des geringen Eisengehaltes im Mössbauer-Spektrum vorhanden sein müssen (siehe Abb. 5-9). Diese Absorptionsbanden sind jedoch im Spektrum nicht nachzuweisen, da es sich bei dem Eisen ausschließlich bzw. nahezu ausschließlich um dreiwertiges Eisen handelt (vgl. DEER et al., 1967) und dieses, wie bereits angeführt wurde, durch die Überlagerungen von Absorptionsbanden von "high-spin"-Fe³⁺ - bzw. "low-spin"-Fe²⁺ im Mössbauer-Spektrum nicht zu differenzieren ist.

Eindeutig konnte Siderit in einer Kerntiefe von 1515 cm nachgewiesen werden. Im Geschwindigkeitsbereich, in dem die π -Linie des Mössbauer-Doublets des Siderit liegt, kann es nur zu einer Überlagerung mit der π -Linie eines Mössbauer-Doublets

des Glaukonits ($\Delta = 1,81 \pm 0,18$ mm/s bzw. $\delta = 1,10 \pm 0,26$ mm/s) kommen (siehe Tab. 5-1). Aufgrund der Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie ist der Smektit-Anteil (einschließlich Glaukonit) an der Tonfraktion jedoch viel zu gering um einen derart hohen Gehalt (15,6 %) am Mössbauer-Spektrum auszumachen (siehe Tab. 5-4). Dieses Ergebnis wird zudem durch das Porenwasser-Profil der Alkalität gestützt, da in diesem Bereich eine Alkalität-Quelle vorliegt, die darauf hindeutet, daß Karbonate (z.B. Siderit) in der Festphase angereichert sind (HAESE, 1993). Mit Hilfe der EDAX (energy dispersive X-ray analysis) konnte dieses Ergebnis leider nicht abgesichert werden, da das elektronenoptische Auflösungsvermögen des Gerätes nicht ausreicht um die vermutlich sehr kleinen Korngrößen der authigen gebildeten Siderit-Kristalle nachzuweisen. Auch Vivianit konnte mit der EDAX wahrscheinlich aus denselben Gründen nicht nachgewiesen werden.

In den Kerntiefen 565, 950 und 1120 cm ist der Siderit-Anteil nicht eindeutig zu bestimmen, da der röntgendiffraktometrisch ermittelte Smektit-Anteil etwa um den Faktor drei höher ist als in 1515 cm Kerntiefe (siehe Tab. 5-4). Für erhöhte Siderit- bzw. Vivianit Gehalte im Bereich von ca. 1100 bis 1515 cm spricht eine kontinuierliche Zunahme des Gehaltes an zweiwertigem Eisen bei der Extraktion mit 1 N HCl (siehe Tab. 5-3). Die in der Tab. 5-2 angegebenen Werte für Siderit sind daher mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Die Anwendbarkeit ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie als analytisches Instrument bei der Untersuchung von marinen Sedimenten

Ein generelles Problem der Mössbauer-Spektroskopie beruht darauf, daß die Mössbauer-Parameter in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mineralphasen variieren (siehe Kapitel 3), und daß nicht alle zur Verfügung stehenden Gitterpositionen mit Eisen besetzt sind (siehe Tab. 5-1). Aus diesem Grunde gibt es für eine bestimmte eisenhaltige Mineralphase kein einzigartiges Muster von Absorptionsbanden ("Fingerabdruck"), sondern nur ein annähernd gleiches Verteilungsmuster. Durch die Überlagerung von Absorptionsbanden in komplexen Spektren treten zusätzliche Probleme auf. Die Folge davon sind die bereits genannten Schwierigkeiten bei der Identifizierung-, bzw. bei der Quantifizierung von individuellen Eisenbindungsformen. Die Mössbauer-Spektroskopie kommt daher nicht ohne die Unterstützung anderer analytischer Methoden, wie z.B. der naßchemischen Schwefelbestimmung und der Röntgendiffraktometrie, aus. Zudem ist die Mössbauer-

Spektroskopie keine geeignete Methode um Serienmessungen an Sedimentkernen durchzuführen sondern sollte, da sie sehr zeitintensiv ist, nur an ausgewählten Proben angewendet werden. Eine Verbesserung der Auflösung bei der Identifizierung- bzw. Quantifizierung von Eisenbindungsformen ist mit einer geeigneten Apparatur durch die Messung bei unterschiedlichen Temperaturen zu erreichen (z.B. 77 und 295 K), da die Mössbauer-Parameter temperaturabhängig sind. Die Untersuchung von Sedimenten sollte daher - und auch aufgrund der Probleme bei der Bestimmung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses und der Problematik der f -Faktoren - möglichst bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden. Um Textur-Effekte zu vermeiden sollte der Winkel zwischen der Probe und der Richtung der γ -Strahlen $54^{\circ}44'$ betragen.

Werden die genannten Aspekte bei der Anwendung der ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie berücksichtigt, ist diese Methode ein hervorragendes analytisches Instrument zur Untersuchung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses in Sedimenten. In den Bereichen der Mössbauer-Spektren, in denen keine Überlagerungen von Absorptionsbanden vorliegen, können darüberhinaus qualitative und quantitative Aussagen über die Eisenbindungsformen in den untersuchten Sedimentproben gemacht werden.

6 Literaturverzeichnis

- AMTHAUER, G. (1982): Gemischte Valenzzustände des Eisens in Mineralen. Fortschr. Miner. 60, 119-154.
- ANNERSTEN, H. (1974): Mössbauer Studies of Natural Biotites. Am. Min. 59, 143-151.
- ANNERSTEN, H. (1975): A Mössbauer characteristic of ordered Glauconites. N. Jb. Miner. Mh. 8, 378-384.
- ANNERSTEN, H.; DEVANARAYANAN, S.; HÄGGSTRÖM, L. & WÄPPLING, R. (1971): Mössbauer Study of Synthetic Ferriphlogopite $\text{KMg}_3\text{Fe}^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Phys. Stat. Sol. (b) 48, K137-K138.
- ANNERSTEN, H. & OLESCH, M. (1978): Distribution of ferrous and ferric iron in Clintonite and the Mössbauer characteristics of ferric iron in tetrahedral coordination. Can. Min. 16, 199-203.
- BAILEY, S.W. (1972): Determination of Chlorite compositions by X-ray spacings and intensities. Clays and Clay Min. 20, 381-388.
- BAILEY, S.W. (1975): Chlorites. In: J.E. Gieseking (Editor), Soil Components Vol. 2 Inorganic Components, Springer-Verlag, Berlin, 191-263.
- BAILEY, S.W. (1980): Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals. Am. Min. 65, 1-7.
- BAILEY, S.W. (1988): Chlorites: Structures and Crystal Chemistry. Am. Min. Spec. Public. 19, 347-403.
- BANCROFT, G.M. (1973): Mössbauer Spectroscopy. An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists. McGraw-Hill, Maidenhead, England.
- BANCROFT, G.M.; MADDOCK, A.G. & BURNS, R.G. (1967): Application of the Mössbauer effect to silicate mineralogy - I. Iron silicates of known crystal structure. Geochim. Cosmochim. Acta 31, 2219-2246.

- BANCROFT, G.M. & BROWN J.R. (1975): A Mössbauer study of coexisting hornblendes and biotites: Quantitative Fe³⁺/Fe²⁺ ratios. *Am. Min.* 60, 265-272.
- BAUMINGER, E.R. & NOWIK, I. (1986): The dynamics of nuclei studied by Mössbauer spectroscopy. In: D.P.E. Dickson & F.J. Berry (Editors), *Mössbauer Spectroscopy*. Cambridge University Press, Cambridge, 219-260.
- BAYLISS, P. (1975): Nomenclature of the trioctahedral chlorites. *Can. Min.* 13. 178-180.
- BEGHEIJN, L. TH. (1979): Determination of iron(II) in rock, soil and clay. *Analyst* 104, 1055-1061.
- BERNER R.A. (1981): A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sed. Petr.* 51, 359-365.
- BERRY, R.W. & JOHNS, W.D. (1966): Mineralogy of the clay-sized fractions of some North Atlantic-Arctic Ocean bottom sediments. *Geol. Soc. Am. Bull.* 77, 183-196.
- BISH, D.L. & GIESE JR., R.F. (1981): Interlayer bonding in IIB chlorite. *Am. Min.* 66, 1216-1220.
- BLAAUW, C.; STROINK, G.; LEIPER, W. & ZENTILLI, M. (1979): Crystal-Field Properties of Fe in Brucite Mg(OH)₂. *Phys. Stat. Sol. (b)* 92, 639-643.
- BLAAUW, C.; STROINK, G. & LEIPER, W. (1980): Mössbauer analysis of Talc and Chlorite. *Journal de Physique, Colloque C1, suppl. au n° 1, Tome 41*, 411-412.
- BLUME, M. (1965): Magnetic relaxation and asymmetric Quadrupol Doublets in the Mössbauer Effekt. *Phys. Rev. Lett.* 14, 96-98.
- BLUME, M. & TJON, J.A. (1968): Mössbauer Spectra in a Fluctuating Environment. *Phys. Rev.* 165, 446-461.
- BORGGAARD, O.K.; LINDGEEN, H.B. & MØRUP, S. (1982): Oxidation and reduktion of structural iron in chlorite at 480°C. *Clays and Clay Min.* 30, 353-363.
- BOWEN, L.H.; WEED, S.B. & STEVENS, J.G. (1969): Mössbauer study of micas and their potassium-depleted products. *Am. Min.* 54, 72-84.
- BRAND, R.A. (1991): Manual des Mössbauer Computer-"Fit"-Programms Normos Site.EXE. Unveröffentlicht.
- BRINDLEY, G.W. (1951): The crystal structure of some chamosite minerals. *Min. Mag.* 24, 507-521.

- BRINDLEY, G.W. & PEDRO, G. (1970): Report of the AIPEA Nomenclature Committee. AIPEA Newsletter 4, 3-4.
- BRINDLEY, G.W. & PEDRO, G. (1972): Report of the AIPEA Nomenclature Committee. AIPEA Newsletter 7, 8-13.
- BROWN, B.E. & BAILEY, S.W. (1962): Chlorite polytypism: I. Regular and semirandom one-layer structures. *Am. Min.* 47, 819-850.
- BURNS, R.G. (1970): Mineralogical applications of crystal field theory. Cambridge University Press, Cambridge, GB.
- BURNS, R.G. & VAUGHAN, D.J. (1970): Interpretation of the reflectivity behavior of ore minerals. *Am. Min.* 55, 1576-1586.
- CANFIELD, D.E.; RAISWELL, R.; WESTRICH, J.T.; REAVES, C.M. & BERNER, R.A. (1986): The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chem. Geol.* 54, 149-155.
- CARDILE, C.M. & JOHNSTON, J.H. (1985): Structural studies of Nontronites with different iron contents by ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy. *Clays and Clay Min.* 33, 295-300.
- COBY, J.M.D. (1980): Clay Minerals and their Transformations studied with Nuclear Techniques: The contribution of Mössbauer spectroscopy. *Atomic Energy Review* 181, 73-124.
- COBY, J.M.D. (1984): Mössbauer Spectroscopy of Silicate Minerals. In: Gary J. Long (Editor), *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry 1*, Plenum Press, New York, 443-509.
- COBY, J.M.D.; SCHINDLER, D.W. & WEBER, F. (1974): Iron compounds in lake sediments. *Can. J. Earth Sci.* 11, 1489-1493.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A. & ZUSSMAN, J. (1965): *Rock-Forming Minerals. Vol. 5 Non-Silicates*, Longmans, London.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A. & ZUSSMAN, J. (1966): *An introduction to the rockforming minerals*. Longmans, London.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A. & ZUSSMAN, J. (1967): *Rock-Forming Minerals. Vol. 3 Sheet Silicates*, Longmans, London.
- DIAMANT, A.; PASTERNAK, M. & BANIN, A. (1982): Characterisation of adsorbed iron in Montmorillonite by Mössbauer Spectroscopy. *Clays and Clay Min.* 30, 63-66.

- DICKSON, D.P.E. & BERRY, F.J. (1986): Mössbauer Spectroscopy. Cambridge University Press, Cambridge.
- DOLLASE, W.A. (1975): Statistical limitations of Mössbauer spectral fitting. *Am. Min.* 60, 257-264.
- DONNAY, G.; MORIMOTO, N.; TAKEDA, H. & DONNAY, J.D.H. (1964): Trioctahedral One-Layer Micas. I. Crystal Structure of a Synthetic Iron Mica. *Acta Cryst.* 17, 1369-1373.
- DYAR, M.D. (1984): Precision and interlaboratory reproducibility of measurements of the Mössbauer Effect in minerals. *Am. Min.* 69, 1127-1144.
- DYAR, M.D. (1986): Practical application of Mössbauer goodness-of-fit parameters for evaluation of real experimental results: A reply. *Am. Min.* 71, 1266-1267.
- DYAR, M.D. (1987): A review of Mössbauer data on trioctahedral micas: Evidence for tetrahedral Fe³⁺ and cation ordering. *Am. Min.* 72, 102-112.
- DYAR, M.D. (1990): Mössbauer spectroscopy of biotite from metapelites. *Am. Min.* 75, 656-666.
- DYAR, M.D. (1993): Mössbauer spectroscopy of tetrahedral Fe³⁺ in trioctahedral micas - Discussion. *Am. Min.* 78, 665-668.
- ECKHARDT, F.-J. (1958): Über Chlorite in Sedimenten. *Geol.Jb.* Bd.75, 437-474.
- ENGELHARDT, W. VON (1942): Die Strukturen von Thuringit, Bavalit und Chamosit und ihre Stellung in der Chloritgruppe. *Zeitschrift für Kristallographie* 104, 142-159.
- ERICSSON, T; WÄPPLING, R. & PUNAKIVI, K. (1977): Mössbauer spectroscopy applied to clay and related minerals. *Geol. Fören. Stockholm Förh.* 99, 229-244.
- EVANS, B.J.; JOHNSON, R.G.; SENFTLE, F.E., BLAINE CECIL, C. & DULONG, F. (1982): The ⁵⁷Fe Mössbauer parameters of pyrite and marcasite with different provenances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 761-775.
- FINKLEA III, S.L.; LECONTE, C. & AMMA, E.L. (1976): Investigation of the bonding mechanism in Pyrite using the Mössbauer Effect and X-ray Crystallography. *Acta. Cryst.* A32, 529-537.
- FITTON, J.G. & GILL, R.C.O. (1969): The oxidation of ferrous iron in rocks during mechanical grinding. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 518-524.
- FLEHMIG, W. & KURZE, R. (1973): Die quantitative infrarotspektroskopische Phasenanalyse von Mineralmengen. *N. Jb. Miner. Abh.* 119, 101-112.

- FOSTER, M.D. (1962): Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 414-A, 1-33.
- FRANK, C.W. & DRICKAMER, H.G. (1974): High Pressure Chemistry and Physics of Iron Compounds. In: R.G.J. Strens (Editor), The Physics and Chemistry of Minerals and Rocks. John Wiley & Sons, London, 509-544.
- FRENCH, W.J. & ADAMS, S.J. (1972): A rapid method for the extraction and determination of iron(II) in silicate rocks and minerals. *Analyst* 97, 828-831.
- FROELICH, P.N.; KLINKHAMMER, G.P.; BENDER, M.L.; LUEDTKE, N.A.; HEATH, G.R.; CULLEN, D.; DAUPHIN, P.; HAMMOND, D.; HARTMAN, B. & MYNARD, V. (1979): Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1075-1090.
- GIBBS, R.J. (1967): The geochemistry of the Amazon River system: Part I. The factors that control the salinity and the composition and concentration of the suspended solids. *Geol. Soc. Am. Bull.* 78, 1203-1232.
- GIL, P.P.; PESQUERA, A. & VELASCO, F. (1992): X-ray diffraction, infrared and Mössbauer studies of Fe-rich carbonates. *Eur. J. Mineral.* 4, 521-526.
- GOLDANSKII, V.I.; MAKAROW, E.F.; SUZDALEV, I.P. & VINOGRADOV, I.A. (1968): Quantitative Test of the Vibrational Anisotropy Origin of the Asymmetrie of Quadrupole Mössbauer Doublets. *Phys. Rev. Lett.* 20, 137-140.
- GOODMAN, B.A. (1976): The effect of lattice substitutions on the derivation of quantitative site populations from the Mössbauer Spectra of 2:1 layer Silicates. *Journal de Physique, Colloque C6, suppl. au n° 12, Tome 37*, 819-823.
- GOODMAN, B.A. (1980): Mössbauer Spectroscopy. In: J.W. Stucki and W.L. Banwart (Editors), *Advanced Chemical Methods for Soil and Clay Minerals Research. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute held at the University of Illinois, July 23 - August 4 1979, NATO ASI Series C: 63*, 1-92.
- GOODMAN, B.A. (1982): Mössbauer Spektroskopie. In: J.J. Fripiat (Editor), *Advanced techniques for clay mineral analysis. Developments in Sedimentology 34*, 113-137, Elsevier, Amsterdam.
- GOODMAN, B.A. & WILSON, M.J. (1973): A study of the weathering of a biotite using the Mössbaue effect. *Min. Mag.* 39, 448-454.
- GOODMAN, B.A. & BAIN, D.C. (1979): Mössbauer Spectra of Chlorites and their decomposition products. *Proc. 6th Internat. Clay Conf. 1978, Oxford*, 65-74, Elsevier, Amsterdam.

- GRANT, R.W.; WIEDERSICH, H. GELLER, S. & ESPINOSA, G.P. (1967): Magnetic properties of substituted $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. J. Appl. Phys. 38, 1455-1456.
- GRAVE, E. DE; VOCHTEN, R.; DESSEYN, H. & CHAMBARE, D. (1980): Analysis of some oxidized Vivianites. Journal de Physique, Colloque C1, suppl. au n° 1, Tome 41, 407-408.
- GRAVE, E. DE; VANDENBRUWAENE, J & VAN BOCKSTAEL, M. (1987): ⁵⁷Fe Mössbauer Spectroscopic Analysis of Chlorite. Physics and Chemistry of Minerals 15, 173-180.
- GRIFFIN, J.J.; WINDOM, H. & GOLDBERG, E.D. (1968): The distribution of clay minerals in the World Oceans. Deep-Sea Res. 15, 433-459.
- GÜTLICH, P. (1970): Physikalische Methoden in der Chemie: Mössbauer-Spektroskopie I. Chem. i. u. Zeit 4, 133-144.
- GÜTLICH, P.; LINK, R. & TRAUTWEIN, A. (1978): Mössbauer-Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. In: Margot Becke, Michael F. Lappert, John L. Margrave, Robert W. Parry, Christian K. Jørgensen, Stephen J. Lippard, Kurt Niedenzu and Hideo Yamatera (Editors), Inorganic Chemistry Concepts 3, Springer-Verlag, Berlin.
- GÜTLICH, P. (1984): Spin Transition in Iron Complexes. In: Gary J. Long (Editor), Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry 1, Plenum Press, New York, 287-337.
- GUETTINGER, T.W. & WILLIAMSON, D.L. (1979): Angle-independent Mössbauer effect in single-crystal pyrite. Phys. Rev. B 20, 3938-3939.
- HÄGGSTRÖM, L.; WÄPPLING, R. & ANNERSTEN, H. (1969a): Mössbauer study of Oxidized Iron Silicate Minerals. Phys. Stat. Sol. 33, 741-748.
- HÄGGSTRÖM, L.; WÄPPLING, R. & ANNERSTEN, H. (1969b): Mössbauer study of iron-rich Biotites. Chem. Phys. Lett. 4, 107-108.
- HAESE, R. (1993): Ein neues Verfahren der Eisenspeziesanalyse aus vier Extraktionen zur Quantifizierung der frühdiagenetischen Reaktivität am Beispiel des Kernes GeoB 1401. Unveröffentlichte Diplomarbeit, Universität Bremen.
- HARDER, H. (1965): Experimente zur "Ausfällung" der Kieselsäure. Geochim. Cosmochim. Acta 29, 429-442.
- HARDER, H. (1973): Synthese von eisenhaltigen Tonmineralen bei niedrigen Temperaturen. Naturwissenschaften 60, 517.

- HARDER, H. (1977): Clay mineral formation under lateritic weathering conditions, *Clay Min.* 12, 281-288.
- HARDER, H. (1978): Synthesis of iron layer silicate minerals under natural conditions. *Clays and Clay Min.* 26, 65-72.
- HAWTHORNE, F.C. (1988): Mössbauer Spectroscopy. In: F.C. Hawthorne (Editor), *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology. Reviews in Mineralogy* 18, 255-340, Min. Soc. of Am., Washington D.C..
- HAYES, J.B. (1970): Polytypism of chlorite in sedimentary rocks. *Clays and Clay Min.* 18, 285-306.
- HELLER-KALLAI, L. & ROZENSON, I. (1981): The use of Mössbauer spectroscopy of iron in clay mineralogy. *Physics and Chemistry of Minerals* 7, 223-238.
- HERRMANN, A.G. (1975): *Praktikum der Gesteinsanalyse, Chemisch-instrumentelle Methoden zur Bestimmung von Hauptkomponenten.* Springer-Verlag, Berlin.
- HERZENBERG, C.L. (1970): Mössbauer Spectroscopy as an instrumental technique for determinative mineralogy. In: I.J. Gruverman (Editor), *Mössbauer Effect Methodology* 5, Plenum Press, New York, 209-230.
- HEY, M.A. (1954): A new review of the chlorites. *Min. Mag.* 30, 277-293.
- HOEFS, J. (1987): Stable Isotope Geochemistry. In: P.J. Wyllie, A. El Goresy, W. von Engelhard and T. Hahn (Editors), *Minerals and Rocks.* Springer-Verlag, Berlin.
- HOGG, C.S. & MEADS, R.E. (1970): The Mössbauer spectra of several micas and related minerals. *Min. Mag.* 37, 606-614.
- HOLLATZ, R. (1993): *Manual des Mössbauer Computer-"Fit"-Programms WOTAN.* Unveröffentlicht.
- HOLLEMAN, A.F. & WIBERG, N. (1985): *Lehrbuch der Anorganischen Chemie.* Walter de Gruyter, Berlin.
- HOUSLEY, R.M.; GONSER, U. & GRANT R.W. (1968): Mössbauer Determination of the Debye-Waller Faktor in Single-Crystal Absorbers. *Phys. Rev. Lett.* 20, 1279-1282.
- HOUSLEY, R.M.; GRANT R.W. & GONSER, U. (1969): Coherence and Polarisation Effects in Mössbauer Absorber by Single-Crystals. *Phys. Rev.* 178, 514-522.
- HUGGINS, F. E. (1974): Mössbauer studies of iron minerals under pressures of up to 200 Kilobars. In: R.G.J. Strens (Editor), *The physics and chemistry of minerals and rocks.* John Wiley & Sons, London, 613-640.

- HURLBUT JR., C.H. & KLEIN, C. (1977): Manual of Mineralogy. John Wiley, New York.
- INGALLS, R. (1964): Electric-Field Gradient tensor in ferrous compounds. *Phys. Rev.* 133, A787-A795.
- JOHNSON, C.E.; GLASBY, G.P. (1969): Mössbauer Effect determination of particle size in microcrystalline iron-manganese nodules. *Nature* 222, 376-377.
- JOHNSTON, J.H.; GLASBY, G.P. (1982): A Mössbauer spectroscopic and X-Ray diffraction study of the iron mineralogy of some sediments from the Southwestern Pacific Basin. *Marine Chemistry* 11, 437-448.
- JOSWIG, W.; FUESS, H.; ROTHBAUER, R.; TAKÉUCHI, Y. & MASON, S.A. (1980): A neutron diffraction study of a one-layer triclinic chlorite (penninite). *Am. Min.* 65, 349-352.
- JOSWIG, W. & FUESS, H. (1990): Refinement of a one-layer triclinic Chlorite. *Clays and Clay Min.* 38, Notes, 216-218.
- KERLER, W. (1962): Untersuchung von Kristalleigenschaften mit Hilfe des Mößbauer-Effekts von Fe⁵⁷. *Zeitschrift für Physik* 167, 194-204.
- KERLER, W. & NEUWIRTH, W. (1962): Messungen des Mößbauer-Effekts von Fe⁵⁷ in zahlreichen Eisenverbindungen bei verschiedenen Temperaturen. *Zeitschrift für Physik* 167, 176-193.
- KODAMA, H.; LONGWORTH, G. & TOWNSEND, M.G. (1982): A Mössbauer Investigation of some Chlorites and their Oxidation Products. *Can. Min.* 20, 585-592.
- KÖLLING, A. (1991): Frühdiagenetische Prozesse und Stoff-Flüsse in marinen und ästuarinen Sedimenten. Dissertation, Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen 15.
- KÖNIG, I. (1990): ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie an jungen Sedimenten - Entwicklung einer Anwendungstechnik zur Bestimmung individueller Eisenbindungsformen. Dissertation Universität Hamburg, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht.
- KÖNIG, I.; KNAUTH, H.-D.; KOOPMANN, C.; WAGNER, F.E. & WAGNER, U. (1988): Mössbauer studies of sediments and suspended matter from the river Elbe. *Hyperfine Interactions* 41, 811-814.
- LAW, A.D. (1973): Critical evaluation of "statistical best fits" to Mössbauer spectra. *Am. Min.* 58, 128-131.

- LERMAN, A.; STILLER, M. & HERMON, E. (1967): Mössbauer quantitative analysis of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratios in some Phosphate and Oxide mixtures: Possibilities and limitations. *Earth Planetary Sci. Lett.* 3, 409-416.
- LOEF, J.J. VAN (1966): The s-electron charge and spin density and magnetic moment of iron at different sublattice sites in Ferrites and Garnets. *Physica* 32, 2102-2114.
- LONG, G.J. (1984): Basic Concepts of Mössbauer Spectroscopy. In: Gary J. Long (Editor), *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry 1*, Plenum Press, New York, 7-26.
- LONG, G.J.; CRANSHAW, T.E. & LONGWORTH, G. (1983): The Ideal Mössbauer Effect Absorber Thickness. *Mössbauer Effect Reference and Data Journal* 6(2), 42-49.
- MANNING, P.G. (1977): Mössbauer spectral studies of ferric phosphate interaction in sediments underlying oxic lake water. *Can. Min.* 15, 422-426.
- MANNING, P.G.; MURPHY, T.P. & PREPAS, E.E. (1991): Intensive formation of Vivianite in the bottom sediments of mesotrophic Narrow Lake, Alberta. *Can. Min.* 29, 77-85.
- MARGULIES, S. & EHRMAN, J.R. (1961): Transmission and line broadening of resonance radiation incident on a resonance absorber. *Nucl. Instr. and Meth.* 12, 131-137.
- MARGULIES, S, DEBRUNNER, P. & FRAUENFELDER, H. (1963): Transmission and line broadening in the Mössbauer Effect II. *Nucl. Instr. and Meth.* 21, 217-231.
- MASON, B. (1966): *Principles of Geochemistry*. John Wiley, New York.
- MATTHES, S. (1983): *Mineralogie*. Springer-Verlag, Berlin.
- MAUGIN, C. (1928): Etude des Chlorites au moyen des rayons X. *Comptes rendus Acad. Sci. (Paris)* 186, 1852-1855.
- MAUGIN, C. (1930): La maille cristalline des chlorites. *Bull. Soc. Franc. Mineral.* 53, 279-300.
- MCCAMMON, C.A. & BURNS, R.G. (1980): The oxidation mechanism of vivianite as studied by Mössbauer spectroscopy. *Am. Min.* 65, 361-366.
- MINEEVA, R.M. (1978): Relationship between Mössbauer spectra and defect structure in Biotites from electric field gradient calculations. *Physics and Chemistry of Minerals* 2, 267-277.

- MØRUP, S. & BOTH, E. (1975): Interpretation of Mössbauer spectra with broadened lines. *Nucl. Instr. and Meth.* 124, 445-448.
- MÖSSBAUER, R.L. (1958): Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir¹⁹¹. *Zeitschrift für Physik* 151, 124-143.
- NAGY, D.L.; DEZSI, I. & GONSER, U. (1975): Mössbauer studies of FeCO₃ (siderite). *N. Jb. Miner. Mh.* 3, 101-114.
- NEMBERINI, G.P.; CAPOBIANCO, J.A.; VIEL, M. & WILLIAMS, A.F. (1983): A Mössbauer and chemical study of the formation of vivianite in sediments of Lago Maggiore (Italy). *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 1459-1464.
- PAULING, L. (1930): The structure of the chlorites. *Proc. Nat. Acad. Sci. Washington* 16, 578-582.
- PETERSEN, K. (1989): Strukturanalyse trioktaedrischer Chlorite durch Infrarotspektrometrie. Dissertation, Universität Bremen, Unveröffentlicht.
- PETRUK, W. (1964): Determination of the heavy atom content in Chlorite by means of the X-ray diffractometer. *Am. Min.* 49, 61-71.
- PFANNES, H.-D. & GONSER, U. (1973): Goldanskii-Karyagin Effect Versus Preferred Orientation (Texture). *Appl. Phys.* 1, 93-102.
- PHILLIPS, T.L.; LOVELESS, K.J. & BAILEY, S.W. (1980): Cr³⁺ coordination in chlorites: a structural study of ten chromian chlorites. *Am. Min.* 65, 112-122.
- PIERRE, T.G. ST.; SINGH, B.; WEBB, J. & GILKES, B. (1992): Mössbauer Spectra of soil Kaolins from south-western Australia. *Clays and Clay Min.* 40, 341-346.
- POLLAK, H.; COSTER, M. DE & AMELINCKX (1962): Mössbauer Effect in Biotite. *Phys. Stat. Sol.* 2, 1653-1659.
- PREWITT, C.T. & RAJAMANI, V. (1982): Electron interactions and chemical bonding in Sulfides. In: P.H. Ribbe (Editor), *Sulfide Mineralogy. Reviews in Mineralogy* 1, Ch. 3, Min. Soc. of Am., Washington D.C..
- RANCOURT, D.G. (1989): Accurate site populations from Mössbauer spectroscopy. *Nucl. Instr. and Meth.* B44, 199-210.
- RANCOURT, D.G. (1993): Mössbauer spectroscopy of tetrahedral Fe³⁺ in trioctahedral micas - Reply. *Am. Min.* 78, 669-671.
- RANCOURT, D.G.; DANG, M.Z. & LALONDE, A.E. (1992): Mössbauer spectroscopy of tetrahedral Fe³⁺ in trioctahedral micas. *Am. Min.* 77, 34-43.

- RANCOURT, D.G.; McDONALD, A.M.; LALONDE, A.E. & PING, J.Y. (1993): Mössbauer absorber thickness for accurate site populations in Fe-bearing minerals. *Am. Min.* 78, 1-7.
- RICE, C.M. & WILLIAMS, J.M. (1969): A Mössbauer study of biotite weathering. *Min. Mag.* 37, 210-215.
- RODGERS, K.A.; KOBE, H.W. & CHILDS, C.W. (1993): Characterisation of Vivianite from Catavi, Llallagua Bolivia. *Min. Pet.* 47, 193-208.
- RÖSLER, H.J. (1984): *Lehrbuch der Mineralogie*. VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- ROLF, R.M.; KIMBALL, C.W. & ODOM, I.E. (1977): Mössbauer characteristics of cambrian Glauconite, central U.S.A.. *Clays and Clay Min.* 25, 131-137.
- ROZENSON, I. & HELLER-KALLAI, L. (1977): Mössbauer spectra of dioctahedral Smectites. *Clays and Clay Min.* 25, 94-101.
- ROZENSON, I. & HELLER-KALLAI, L. (1978): Mössbauer spectra of Glauconites reexamined. *Clays and Clay Min.* 26, Notes, 173-175.
- RUBY, S.L. (1973): Why misfit when you already have χ^2 ? In: I.J. Gruverman (Editor), *Mössbauer Effect Methodology* 8, 261-276.
- RÜEGSEGGER, P.; DENISON, A.B. & KÜNDIG, W. (1973): Der Debye-Waller-Faktor in magnetischen Schichtkristallen. *Helv. Phys. Acta* 46, 2.
- RULE, A.C. & BAILEY, S.W. (1987): Refinement of the crystal structure of a monoclinic ferroan Clinocllore. *Clays and Clay Min.* 35, 129-138.
- RULE, A.C. & RADKE, F. (1988): Baileychllore, the Zn end member of the trioctahedral chlorite series. *Am. Min.* 73, 135-139.
- SARMA, P.R.; PRAKASH, VED & TRIPATHI, K.C. (1980): Optimization of the absorber thickness for improving the quality of Mössbauer Spectrum. *Nucl. Instr. and Meth.* 178, 167-171.
- SAWATZKY, G.A.; WOUDE, F. VAN DER & MORRISH, A.H. (1969): Recoilless-Fraction Ratios for Fe⁵⁷ in Octahedral and Tetrahedral Sites of a Spinel and a Garnet. *Phys. Rev.* 183, 383-386.
- SCHALLER, W. T. (1930): Adjectival ending of chemical elements used as modifiers to mineral names. *Am. Min.* 15, 566-574.

- SCHULZ, H.D.; DAHMKE, A.; SCHINZEL, U.; WALLMANN, K. & ZABEL, M. (im Druck): Early diagenetic processes, fluxes and reaction rates in sediments of the South Atlantic.
- SEIBT, A. (1992): ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie an Sedimenten. Dipl.-Arbeit, Universität Hamburg, Unveröffentlicht.
- SEIFERT, F.A. (1990): Phase transformation in minerals studied by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. In: A. Mottana and F. Burrigato (Editors), *Absorption Spectroscopy in Mineralogy*, Elsevier, Amsterdam.
- SEIFERT, F.A. & OLESCH, M. (1977): Mössbauer spectroscopy of gradierite, (Mg,Fe)Al₃BSiO₉. *Am. Min.* 62, 547-553.
- SHENOY, G.K. & FRIEDT, J.M. (1973): Absorber-Thickness Effect Versus Goldanskii-Karyagin Effect in ¹²¹Sb Mössbauer Quadrupol Patterns. *Phys. Rev. Lett.* 31, 419-422.
- SHENOY, G.K.; FRIEDT, J.M.; MALETTA, H. & RUBY, S.L. (1974): Curve fitting and the transmission integral: warnings and suggestions. In: I.J. Gruverman (Editor), *Mössbauer Effect Methodology* 9, 277-305.
- SHIROZU, H. (1958): X-ray powder patterns and cell dimensions of some Chlorites in Japan, with a note on their interference colors. *Mineral. J.* 2, 209-223.
- SHIROZU, H. (1978): Chlorite minerals. In: T. Sudo and S. Shimoda (Editors), *Clays and Clay Minerals of Japan, Developments in Sedimentology* 26, Elsevier, Amsterdam, 243-264.
- SPIJKERMAN, J.J.; RUEGG, F.C. & DEVOE, J.R. (1965): Standardization of the Differential Chemical Shift for Fe⁵⁷. In: I.J. Gruverman (Editor), *Mössbauer Effect Methodology* 1, 115-120.
- SPRENKEL-SEGEL, E.L. & HANNA, S.S. (1964): Mössbauer analysis of iron in stone meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 1913-1931.
- SPRENKEL-SEGEL, E.L. & PERLOW, G.J. (1968): Ferromagnesian Silicate Abundances in Bronzite Chondrites as Determined by Mössbauer-Effect. *Icarus* 8, 66-74.
- STEVENS J.G. & STEVENS V.E. (1976): *Mössbauer Effect Data Index*. IFI/Plenum, New York-Washington-London.
- STRUNZ, H. (1978): *Mineralogische Tabellen*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.
- TAYLOR, G.L.; RUOTSALA, A.P. & KEELING, R.O. JR. (1968): Analysis of iron in layer silicates by Mössbauer spectroscopy. *Clays and Clay Min.* 16, 381-391.

- TORRANCE, J.K.; HEDGES, S.W. & BOWEN, L.H. (1986): Mössbauer spectroscopic study of the iron mineralogy of post-glacial marine clays. *Clays and Clay Min.* 34, 314-322.
- TOWNSEND, M.G.; LONGWORTH, G. & KODAMA, H. (1986): Magnetic interactions at low temperature in Chlorite and its products of oxidation : A Mössbauer investigation. *Can. Min.* 24, 105-115.
- TSCHERMAK, G. (1890): Die Chloritgruppe. *Sitzungsber. d. k. Akad. Wiss. Wien, Apt. I*, 99, 174-266.
- VELDE, B. (1985): Clay Minerals: A physiko-chemical explanation of their occurrence, In: *Developments In Sedimentology* 40, 170-191, Elsevier, Amsterdam.
- VIOLET, C.E. & PIPKORN, D.N. (1971): Mössbauer line positions and hyperfine interactions in α -Iron. *J. Appl.Phys.* 42, 4339-4342.
- WALKER, J.R. & BISH, D.L. (1992): Application of Rietveld Refinement Techniques to a disordered IIb Mg-Chamosite. *Clays and Clay Min.* 40, 319-322.
- WALLMANN, K. (1992): Fe-, S- und C-Diagenese in Sedimenten des östlichen Südatlantik. *Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen* 30, 374-396.
- WALLMANN, K.; HENNIES, K; KÖNIG, I. PETERSEN, W. & KNAUTH, H.-D. (im Druck): A new procedure for the determination of 'reactive' ferric iron and ferrous iron minerals in sediments. *Limnol. & Oceanogr.*
- WALSHE, J.L. (1986): A six-component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems. *Econ. Geology* 81, 681-703.
- WEAVER, C.E.; WAMPLER, J.M. & PECUIL, T.E. (1967): Mössbauer analysis of iron in clay minerals. *Science* 156, 504-508.
- WEAVER, C.E.; HIGHSMITH, P.B. & WAMPLER, J.M. (1984): Chlorite. In: C.E. Weaver and Associates (Editors), *Shale-Slate Metamorphism in the Southern Appalachians*, Elsevier, Amsterdam, 99-139.
- WEFER, G.; ANDERSON, N.; BALZER, W.; BLEIL, U.; BRÜCK, L.; BURDA, D.; DAHMKE, A.; DONNER, B.; FELIS, T.; FISCHER, G.; GERLACH, H.; GERULLIS, L.; HAUF, M.; HENNING, R.; KEMLE, S.; KOTHE, C.; MELYOONI, R.; POTOTZKI, F.; RODE, H.; SAGEMANN, J.; SCHLÜTER, M.; SCHOLZ, M.; SCHULZ, H.D.; SPIEB, V. & TREPPKE, U. (1991): Bericht und erste Ergebnisse der Meteor-Fahrt M 16/6 Pointe Noir - Recife, 27.03. - 25.04.1991. *Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen* 18.

WEGENER, H. (1966): Der Mössbauereffekt und seine Anwendung in Physik und Chemie. Hochschultaschenbücher 2/2a, Mannheim, Bibliographisches Institut.

WIEWIORA, A. & WEISS, Z. (1990): Crystallochemical classification of Phyllosilicates based on unified system of projection of chemical composition: II. The Chlorite group. Clay Min. 25, 83-92.

7 Anhang

Tab. 7-1: Integrale Intensitäten der 00l Röntgen-Reflexe der Referenz-Chloritproben aus Pulveraufnahmen.

Probe	I_{001}	I_{002}	I_{003}	I_{004}	I_{005}
SM 03	959	1775	1156	1187	317
SM 04	612	2360	276	995	120
SM 05	604	2592	271	953	124
SM 37	2590	4534	2359	2992	701
SM 38	826	3283	476	1421	203
SM 40	1826	2938	1862	2123	492
SM 45	2194	3470	2127	2672	692
SM 46	1358	2413	1836	1984	548
SM 50	674	1483	402	830	152

^{57}Fe -Mössbauer-Parameter und Flächenanteile der untersuchten Sedimentproben - aus den Kerntiefen 2-4 cm, 565 cm, 950 cm, 1120 cm, 1515 cm im Winkel von 90° zur Richtung der γ -Strahlen und im Winkel von $54^\circ 44' \pm 1^\circ$ zur Richtung der γ -Strahlen - des Schwerelotkernes GeoB 1401-4 aus dem Angola-Becken (Südatlantik):

sediment Kern 1401-4: 2-4 cm Tiefe

final results
 Force target value 499.00 +/- 31.6
 real value 1037.68

Chi**2 2.08

optimum

error

ZAEHLRATE BEI V=UNENDLICH

2.517277E+06 +/- 8.397979E+01

Position of the lines in mm/s

Position	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8
	.369							-.081
	2.274							-.226
	1.776							.272
	1.619							.369
	1.355							.630
	2.574							-.356
	2.307							-.188
	.484							.024
	.169							-.151
	.784							-.279
	.997							-.736

Site Nr	Iso in mm/sec	Quad in mm/sec	Amount in %
Source	.106		
	.250	.450	6.6
	1.130	2.500	1.5
	1.130	1.504	3.0
	1.100	1.250	1.1
	1.098	.725	6.1
	1.215	2.930	1.5
	1.166	2.495	1.5
	.360	.460	40.0
	.115	.320	16.2
	.358	1.063	17.9
	.237	1.716	4.7

Sediment Kern 1401-4: 565 cm Tiefe

final results
 Force target value 497.00 +/- 31.5
 real value 813.84

Chi**2 1.64

optimum

error

ZAEHLRATE BEI V=UNENDLICH 1.649065E+06 +/- 6.060503E+01

Position of the lines in mm/s

Position	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8
	2.374							-.326
	2.114							-.066
	2.269							-.221
	2.015							.238
	.509							-.104
	2.574							-.356
	2.307							-.188
	.458							-.031
	.169							-.151
	.744							.246
	1.100							-.522

Site Nr	Iso in mm/sec	Quad in mm/sec	Amount in %
Source	.106		
	1.130	2.700	2.5
	1.130	2.180	1.0
	1.130	2.490	1.4
	1.232	1.776	2.3
	.308	.613	14.6
	1.215	2.930	2.7
	1.166	2.495	1.4
	.320	.489	42.1
	.115	.320	10.0
	.601	.498	15.6
	.395	1.606	6.4

Sediment Kern 1401-4: 950 cm Tiefe

final results
 Force target value 501.00 +/- 31.7
 real value 1358.46

Chi**2 2.71

optimum

error

ZAEHLRATE BEI V=UNENDLICH

1.569564E+06 +/- 7.739117E+01

Position of the lines in mm/s

Position	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8
	2.374							-.326
	2.114							-.066
	2.269							-.221
	2.015							.238
	.509							-.104
	2.574							-.356
	2.307							-.188
	.483							-.073
	.169							-.151
	.722							.205
	1.159							-.613

Site Nr	Iso in mm/sec	Quad in mm/sec	Amount in %
Source	.106		
	1.130	2.700	2.5
	1.130	2.180	1.9
	1.130	2.490	1.2
	1.232	1.776	2.0
	.308	.613	18.0
	1.215	2.930	2.7
	1.166	2.495	1.4
	.311	.555	43.2
	.115	.320	6.0
	.569	.517	15.1
	.379	1.755	5.9

Sediment Kern 1401-4: 1120 cm Tiefe

final results
 Force target value 499.00 +/- 31.6
 real value 766.16

Chi**2 1.54

optimum

error

ZAEHLRATE BEI V=UNENDLICH 1.639546E+06 +/- 5.707266E+01

Position of the lines in mm/s

Position	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8
	2.374							-.326
	2.199							-.151
	2.015							.238
	.509							-.104
	2.574							-.356
	2.307							-.188
	.438							.025
	.169							-.151
	.720							-.347
	1.152							-.548

Site Nr	Iso in mm/sec	Quad in mm/sec	Amount in %
Source	.106		
	1.130	2.700	2.9
	1.130	2.480	.0
	1.130	2.350	3.4
	1.232	1.776	2.9
	.308	.613	21.9
	1.215	2.930	2.2
	1.166	2.495	1.1
	.337	.413	37.5
	.115	.320	16.1
	.292	1.067	10.4
	.408	1.700	1.7

Sediment Kern 1401-4: 1515 cm Tiefe

final results
 Force target value 494.00 +/- 31.4
 real value 943.09

Chi**2 1.91

optimum

error

ZAEHLRATE BEI V=UNENDLICH

9.084505E+05 +/- 4.900347E+01

Position of the lines in mm/s

Position	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8
	2.206							-.101
	2.015							.238
	.509							-.104
	.169							-.151
	.505							-.045
	2.411							-.436
	.851							-.299

Site Nr	Iso in mm/sec	Quad in mm/sec	Amount in %
Source	.106		
	1.130	2.596	.0
	1.158	2.307	3.4
	1.130	2.000	.0
	1.232	1.776	15.0
	.308	.613	35.6
	1.215	2.938	.0
	1.166	2.495	.0
	.115	.320	4.1
	.336	.550	34.0
	1.094	2.847	3.6
	.382	1.138	4.3

Sediment Kern 1401-4: 1515 cm Tiefe 54° zur Gamma-Strahlung

final results
 Force target value 500.00 +/- 31.6
 real value 727.60

Chi**2 1.46

optimum

error

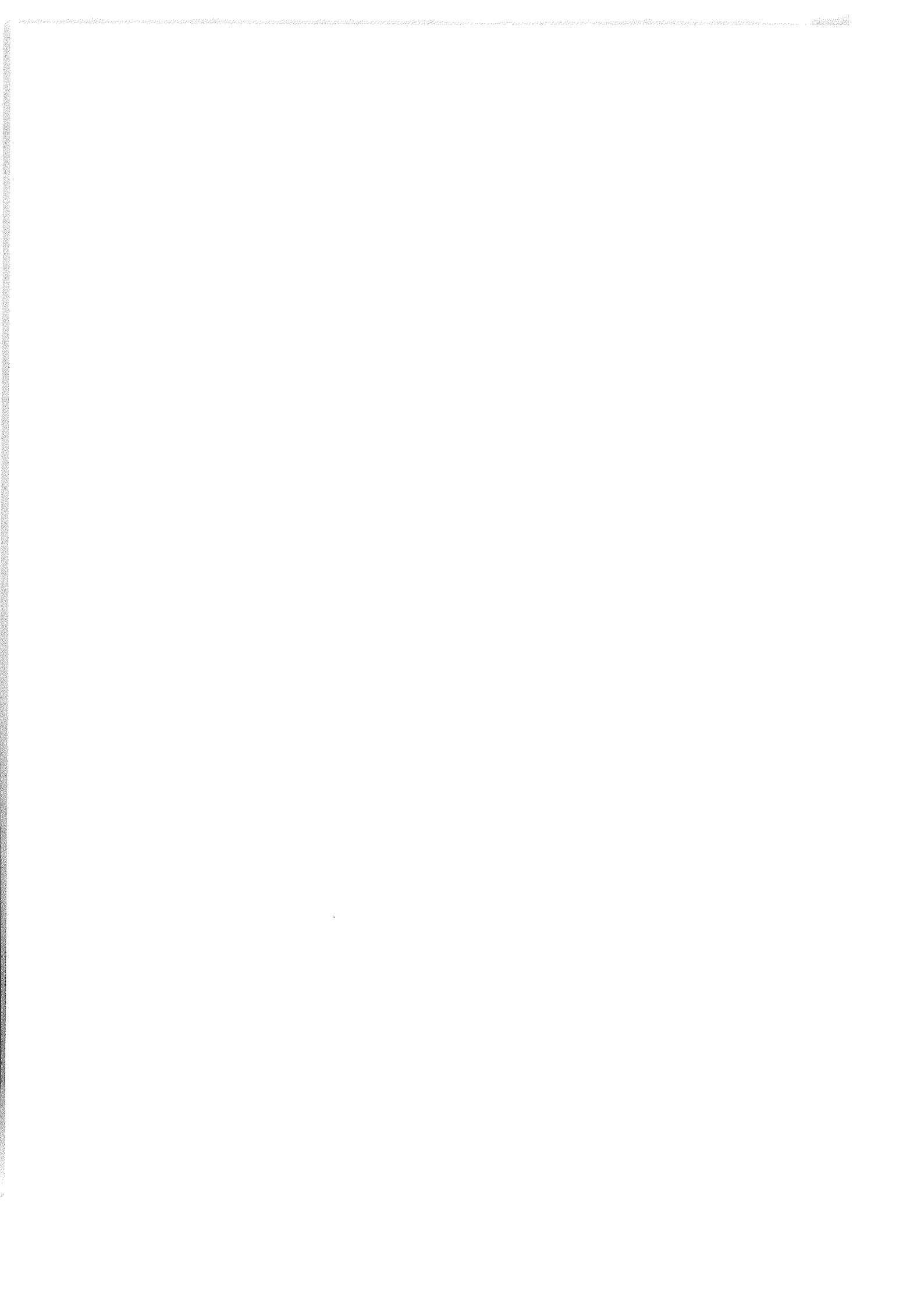
ZAEHLRATE BEI V=UNENDLICH

5.734996E+05 +/- 3.441443E+01

Position of the lines in mm/s

Position	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8
	.786							-.266
	2.203							-.107
	2.015							.238
	.509							-.104
	.504							-.008
	2.412							-.425
	1.107							-.655

Site Nr	Iso in mm/sec	Quad in mm/sec	Amount in %
Source	.106		
	.366	1.053	9.8
	1.154	2.310	3.2
	1.130	2.000	.0
	1.232	1.776	13.7
	.308	.613	37.0
	1.215	2.938	.0
	1.166	2.495	.0
	.115	.320	.0
	.354	.512	26.8
	1.100	2.837	3.6
	.332	1.744	5.9



In dieser Reihe bereits erschienen:

- Nr. 1 Wefer, G., E. Suess und Fahrtteilnehmer
Bericht über die POLARSTERN-Fahrt ANT IV/2, Rio de Janeiro - Punta Arenas,
6.11. - 1.12.1985.
60 Seiten, Bremen, 1986.
- Nr. 2 Hoffmann, G.
Holozänstratigraphie und Küstenlinienverlagerung an der andalusischen Mittelmeerküste.
173 Seiten, Bremen, 1988.
- Nr. 3 Wefer, G., U. Bleil, P.J. Müller, H.D. Schulz, W.H. Berger, U. Brathauer, L. Brück,
A. Dahmke, K. Dehning, M.L. Duarte-Morais, F. Fürsich, S. Hinrichs, K. Klockgeter,
A. Kölling, C. Kothe, J.F. Makaya, H. Oberhänsli, W. Oschmann, J. Posny, F. Rostek,
H. Schmidt, R. Schneider, M. Segl, M. Sobiesiak, T. Soltwedel, V. Spieß
Bericht über die METEOR-Fahrt M 6/6, Libreville - Las Palmas, 18.2. - 23.3.1988.
97 Seiten, Bremen, 1988.
- Nr. 4 Wefer, G., G.F. Lutze, T.J. Müller, O. Pfannkuche, W. Schenke, G. Siedler, W. Zenk
Kurzbericht über die METEOR-Expedition Nr. 6, Hamburg - Hamburg,
28.10.1987 - 19.5.1988.
29 Seiten, Bremen, 1988.
- Nr. 5 Fischer, G.
Stabile Kohlenstoff-Isotope in partikulärer organischer Substanz aus dem Südpolarmeer
(Atlantischer Sektor).
161 Seiten, Bremen, 1989.
- Nr. 6 Berger, W.H. und G. Wefer
Partikelfluß und Kohlenstoffkreislauf im Ozean.
Bericht und Kurzfassungen über den Workshop vom 3.-4. Juli 1989 in Bremen.
57 Seiten, Bremen, 1989.
- Nr. 7 Wefer, G., U. Bleil, H.D. Schulz, W.H. Berger, T. Bickert, L. Brück, U. Claussen,
A. Dahmke, K. Dehning, Y.H. Djigo, S. Hinrichs, C. Kothe, M. Krämer, A. Lücke,
S. Matthias, G. Meinecke, H. Oberhänsli, J. Pätzold, U. Pflaumann, U. Probst,
A. Reimann, F. Rostek, H. Schmidt, R. Schneider, T. Soltwedel, V. Spieß
Bericht über die METEOR - Fahrt M 9/4, Dakar - Santa Cruz, 19.2. - 16.3.1989.
103 Seiten, Bremen, 1989.
- Nr. 8 Kölling, M.
Modellierung geochemischer Prozesse im Sickerwasser und Grundwasser.
135 Seiten, Bremen, 1990.
- Nr. 9 Heinze, P.-M.
Das Auftriebsgeschehen vor Peru im Spätquartär.
204 Seiten, Bremen, 1990.

- Nr. 10 Willems, H., G. Wefer, M. Rinski, B. Donner, H.-J. Bellmann, L. Eißmann, A. Müller, B.W. Flemming, H.-C. Höfle, J. Merkt, H. Streif, G. Hertweck, H. Kuntze, J. Schwaar, W. Schäfer, M.-G. Schulz, F. Grube, B. Menke
Beiträge zur Geologie und Paläontologie Norddeutschlands: Exkursionsführer.
202 Seiten, Bremen, 1990.
- Nr. 11 Wefer, G., N. Andersen, U. Bleil, M. Breitzke, K. Dehning, G. Fischer, C. Kothe, G. Meinecke, P.J. Müller, F. Rostek, J. Sagemann, M. Scholz, M. Segl, W. Thiessen
Bericht über die METEOR-Fahrt M 12/1, Kapstadt - Funchal, 13.3.1990 - 14.4.1990.
66 Seiten, Bremen, 1990.
- Nr. 12 Dahmke, A., H.D. Schulz, A. Kölling, F. Kracht, A. Lücke
Schwermetallspuren und geochemische Gleichgewichte zwischen Porenlösung und Sediment im Wesermündungsgebiet.
BMFT-Projekt MFU 0562, Abschlußbericht.
121 Seiten, Bremen, 1991.
- Nr. 13 Rostek, F.
Physikalische Strukturen von Tiefseesedimenten des Südatlantiks und ihre Erfassung in Echolotregistrierungen.
209 Seiten, Bremen, 1991.
- Nr. 14 Baumann, M.
Die Ablagerung von Tschernobyl-Radiocäsium in der Norwegischen See und in der Nordsee.
133 Seiten, Bremen, 1991.
- Nr. 15 Kölling, A.
Frühdiagenetische Prozesse und Stoff-Flüsse in marinen und ästuarinen Sedimenten.
140 Seiten, Bremen, 1991.
- Nr. 16 SFB 261 (Hrsg.)
1. Kolloquium des Sonderforschungsbereichs 261 der Universität Bremen (14.Juni 1991):
Der Südatlantik im Spätquartär: Rekonstruktion von Stoffhaushalt und Stromsystemen.
Kurzfassungen der Vorträge und Poster.
66 Seiten, Bremen, 1991.
- Nr. 17 Pätzold, J., T. Bickert, L. Brück, C. Gaedicke, K. Heidland, G. Meinecke, S. Mulitza
Bericht und erste Ergebnisse über die METEOR-Fahrt M 15/2, Rio de Janeiro - Vitoria,
18.1. - 7.2.1991.
46 Seiten, Bremen, 1993.
- Nr. 18 Wefer, G., N. Andersen, W. Balzer, U. Bleil, L. Brück, D. Burda, A. Dahmke, B. Donner, T. Felis, G. Fischer, H. Gerlach, L. Gerullis, M. Hauf, R. Henning, S. Kemle, C. Kothe, R. Melyooni, F. Pototzki, H. Rode, J. Sagemann, M. Schlüter, M. Scholz, V. Spieß, U. Treppke
Bericht und erste Ergebnisse über die METEOR-Fahrt M 16/1, Pointe Noire - Recife,
27.3. - 25.4.1991.
120 Seiten, Bremen, 1991.

- Nr. 19 Schulz, H.D., N. Andersen, M. Breitzke, D. Burda, K. Dehning, V. Diekamp, T. Felis, H. Gerlach, R. Gumprecht, S. Hinrichs, H. Petermann, F. Pototzki, U. Probst, H. Rode, J. Sagemann, U. Schinzel, H. Schmidt, R. Schneider, M. Segl, B. Showers, M. Tegeler, W. Thiessen, U. Treppke
Bericht und erste Ergebnisse über die METEOR-Fahrt M 16/2, Recife - Belem, 28.4. - 20.5.1991.
149 Seiten, Bremen, 1991.
- Nr. 20 Berner, H.
Mechanismen der Sedimentbildung in der Fram-Straße, im Arktischen Ozean und in der Norwegischen See.
167 Seiten, Bremen, 1991.
- Nr. 21 Schneider, R.
Spätquartäre Produktivitätsänderungen im östlichen Angola-Becken: Reaktion auf Variationen im Passat-Monsun-Windsystem und in der Advektion des Benguela-Küstenstroms.
198 Seiten, Bremen, 1991.
- Nr. 22 Hebbeln, D.
Spätquartäre Stratigraphie und Paläozoozoographie in der Fram-Straße.
174 Seiten, Bremen, 1991.
- Nr. 23 Lücke, A.
Umsetzungsprozesse organischer Substanz während der Frühdiagenese in ästuarinen Sedimenten.
137 Seiten, Bremen, 1991.
- Nr. 24 Wefer, G., D. Beese, W.H. Berger, U. Bleil, H. Buschhoff, G. Fischer, M. Kalberer, S. Kemle von Mücke, B. Kerntopf, C. Kothe, D. Lutter, B. Pioch, F. Pototzki, V. Ratmeyer, U. Rosiak, W. Schmidt, V. Spieß, D. Völker
Bericht und erste Ergebnisse der METEOR-Fahrt M 20/1, Bremen - Abidjan, 18.11.1991- 22.12.1991.
74 Seiten, Bremen, 1992.
- Nr. 25 Schulz, H.D., D. Beese, M. Breitzke, L. Brück, B. Brügger, A. Dahmke, K. Dehning, V. Diekamp, B. Donner, I. Ehrhardt, H. Gerlach, M. Giese, R. Glud, R. Gumprecht, J. Gundersen, R. Henning, H. Petermann, M. Richter, J. Sagemann, W. Schmidt, R. Schneider, M. Segl, U. Werner, M. Zabel
Bericht und erste Ergebnisse der METEOR-Fahrt M 20/2, Abidjan - Dakar, 27.12.1991 - 3.2.1992.
173 Seiten, Bremen, 1992.
- Nr. 26 Gingele, F.
Zur klimaabhängigen Bildung biogener und terrigener Sedimente und ihrer Veränderung durch die Frühdiagenese im zentralen und östlichen Südatlantik.
202 Seiten, Bremen, 1992.

- Nr. 27 Bickert, T.
Rekonstruktion der spätquartären Bodenwasserzirkulation im östlichen Südatlantik über stabile Isotope benthischer Foraminiferen.
205 Seiten, Bremen, 1992.
- Nr. 28 Schmidt, H.
Der Benguela-Strom im Bereich des Walfisch-Rückens im Spätquartär.
172 Seiten, Bremen, 1992.
- Nr. 29 Meinecke, G.
Spätquartäre Oberflächenwassertemperaturen im östlichen äquatorialen Atlantik.
181 Seiten, Bremen, 1992.
- Nr. 30 Bathmann, U., U. Bleil, A. Dahmke, P. Müller, A. Nehr Korn, E.-M. Nöthig, M. Olesch, J. Pätzold, H.D. Schulz, V. Smetacek, V. Spieß, G. Wefer, H. Willems
Bericht des Graduierten Kollegs. Stoff-Flüsse in marinen Geosystemen.
Berichtszeitraum Oktober 1990 - Dezember 1992.
396 Seiten, Bremen, 1992.
- Nr. 31 Damm, E.
Frühdigenetische Verteilung von Schwermetallen in Schlicksedimenten der westlichen Ostsee.
115 Seiten, Bremen, 1992.
- Nr. 32 Antia, E.E.
Sedimentology, Morphodynamics and Facies Association of a mesotidal Barrier Island Shoreface (Spiekeroog, Southern North Sea).
370 Seiten, Bremen, 1993.
- Nr. 33 Duinker, J. und G. Wefer (Hrsg.)
Bericht über den 1. JGOFS-Workshop. 1./2. Dezember 1992 in Bremen.
83 Seiten, Bremen, 1993.
- Nr. 34 Kasten, S.
Die Verteilung von Schwermetallen in den Sedimenten eines stadtbremischen Hafenbeckens.
103 Seiten, Bremen, 1993.
- Nr. 35 Spieß, V.
Digitale Sedimentographie. Neue Wege zu einer hochauflösenden Akustostratigraphie.
199 Seiten, Bremen, 1993.
- Nr. 36 Schinzel, U.
Laborversuche zu frühdigenetischen Reaktionen von Eisen (III) - Oxidhydraten in marinen Sedimenten.
189 Seiten, Bremen, 1993.
- Nr. 37 Sieger, R.
CoTAM - ein Modell zur Modellierung des Schwermetalltransports in Grundwasserleitern.
56 Seiten, Bremen, 1993.

- Nr. 38 Willems, H. (Ed.)
Geoscientific Investigations in the Tethyan Himalayas.
Bremen, 1993 (in Vorbereitung).
- Nr. 39 Hamer, K.
Entwicklung von Laborversuchen als Grundlage für die Modellierung des Transportverhaltens von Arsenat, Blei, Cadmium und Kupfer in wassergesättigten Säulen.
147 Seiten, Bremen, 1993.
- Nr. 40 Sieger, R.
Modellierung des Stofftransports in porösen Medien unter Ankopplung kinetisch gesteuerter Sorptions- und Redoxprozesse sowie thermischer Gleichgewichte.
158 Seiten, Bremen, 1993.
- Nr. 41 Thießen, W.
Magnetische Eigenschaften von Sedimenten des östlichen Südatlantiks und ihre paläozeanographische Relevanz.
170 Seiten, Bremen, 1993.
- Nr. 42 Spieß, V., A. Abelmann, T. Bickert, I. Brehme, R. Cordes, A.P. Cavalcanti de C. Laier, K. Dehning, T. v.Dobeneck, B. Donner, I. Ehrhardt, M. Giese, J. Grigel, R. Haese, W. Hale, S. Hinrichs, S. Kasten, C. Knaack, W.-T. Ochsenhirt, H. Petermann, R. Rapp, M. Richter, J. Rogers, A. Schmidt, M. Scholz, F. Skowronek, M. Teixeira de Oliveira, M. Zabel
Report and preliminary results of METEOR-Cruise M 23/1, Kapstadt - Rio de Janeiro, 4.2.1993 - 25.2.1993.
Bremen, 1994 (in Vorbereitung).
- Nr. 43 Bleil, U., A. Ayres Neto, D. Beese, M. Breitzke, K. Dehning, V. Diekamp, T. v.Dobeneck, A. Figueiredo, M. Pimentel Esteves, M. Giese, R. Glud, J. Grigel, J. Gundersen, R. Haese, S. Hinrichs, S. Kasten, G. Meinecke, S. Mulitza, H. Petermann, R. Petschik, R. Rapp, M. Richter, C. Rühlemann, M. Scholz, K. Wallmann, M. Zabel
Report and preliminary results of METEOR-Cruise M 23/2, Rio de Janeiro - Recife, 27.2.1993 - 19.3.1993
133 Seiten, Bremen, 1994.
- Nr. 44 Wefer, G., D. Beese, W.H. Berger, K. Buhlmann, H. Buschhoff, M. Cepek, V. Diekamp, G. Fischer, E. Holmes, S. Kemle-von Mücke, B. Kerntopf, C.B. Lange, S. Mulitza, W.-T. Ochsenhirt, R. Plugge, V. Ratmeyer, C. Rühlemann, W. Schmidt, M. Schwarze, C. Wallmann, M. Zabel
Report and preliminary results of METEOR-Cruise M 23/3, Recife - Las Palmas, 21.3.1993 - 12.4.1993
71 Seiten, Bremen, 1994.
- Nr. 45 Giese, M. und G. Wefer (Hrsg.)
Bericht über den 2. JGOFS-Workshop. 18./19. November 1993 in Bremen.
93 Seiten, Bremen, 1994.

- Nr. 46 Balzer, W., M. Bleckwehl, H. Buschhoff, G. Fischer, F.G. Palma, M. Kalberer, U. Kuller, V. Ratmeyer, U. Rosiak, D. Schneider, A. Zimmermann
Report and preliminary results of METEOR-Cruise M 22/1, Hamburg - Recife, 22.9. - 21.10.1992.
24 Seiten, Bremen, 1994.
- Nr. 47 Stax, R.
Zyklische Sedimentation von organischem Kohlenstoff in der Japan See: Anzeiger für Änderungen von Paläoozeanographie und Paläoklima im Spätkänozoikum.
150 Seiten, Bremen, 1994 (in Vorbereitung).
- Nr. 48 Skowronek, F.
Frühdigenetische Stoff-Flüsse gelöster Schwermetalle an der Oberfläche von Sedimenten des Weser Ästuares.
107 Seiten, Bremen, 1994 (in Vorbereitung).
- Nr. 49 Dersch-Hansmann, M.
Zur Klimaentwicklung in Ostasien während der letzten 5 Millionen Jahre: Terrigener Sedimenteintrag in die Japan See (ODP Ausfahrt 128).
149 Seiten, Bremen, 1994 (in Vorbereitung).
- Nr. 50 Zabel, M.
Frühdigenetische Stoff-Flüsse in Oberflächen-Sedimenten des äquatorialen und östlichen Südatlantik.
129 Seiten, Bremen, 1994 (in Vorbereitung).