

**„Statistische Betrachtungen und  
mößbauerspektroskopische Untersuchungen von  
Ordnungszuständen in Biotiten“**

**Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
im Promotionsfach Mineralogie**

**am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz**

**Peter Blaum  
geb. in Sobernheim**

**Mainz, 2007**

**Dekan:**

**1. Berichterstatter:**

**2. Berichterstatter:**

**Tag der mündlichen Prüfung: 01.02.2008**

## Inhaltsverzeichnis:

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Strukturelle und kristalchemische Eigenschaften der Glimmer-Gruppe.....</b>	<b>5</b>
2.1	Der modulare Glimmer .....	5
2.1.1	Die Basis-Strukturelemente und deren Vernetzung .....	5
2.1.2	Abweichungen von der Idealstruktur: Die Polyederverzerrung.....	9
2.2	Die Chemie der Glimmer-Mineralen.....	12
2.3	Abweichungen von der Statistik.....	15
<b>3</b>	<b>Die Grundlagen der Mößbauer-Spektroskopie .....</b>	<b>21</b>
3.1	Spektroskopie mit $\gamma$ -Quanten .....	21
3.2	Gamma-Kernresonanzabsorption.....	23
3.2.1	Rückstoß.....	24
3.2.2	Debye-Waller-Faktor .....	26
3.3	Die Mößbauer-Spektroskopie und die Hyperfeinstruktur in $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektren .....	27
3.3.1	Elektrische Hyperfeinwechselwirkung .....	31
3.3.2	Magnetische Aufspaltung.....	36
3.4	Relative Intensitäten der Resonanzlinien .....	37
<b>4</b>	<b>Probencharakterisierung.....</b>	<b>41</b>
<b>5</b>	<b>Modellentwicklung – Die Beschreibung von Ordnungsphänomenen mittels statistischer Wahrscheinlichkeitsrechnung .....</b>	<b>45</b>
5.1	Die statistische Verteilung.....	45
5.2	Die geordnete Verteilung.....	55

<b>6</b>	<b>Mößbauerspektroskopische Untersuchungen an Vertretern der Mischkristallreihe „Phlogopit-Annit“ .....</b>	<b>67</b>
6.1	<sup>57</sup> Fe-Mößbauer-Spektroskopie: Datenakquisition und Datenauswertung .....	67
6.2	Das <sup>57</sup> Fe-Mößbauer-Spektrum des Biotits .....	71
6.3	Ordnungsphänomene der Mischkristallreihe „Phlogopit-Annit“ im Spiegelbild der <sup>57</sup> Fe-Mößbauer-Spektroskopie .....	78
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>89</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>95</b>

## Abbildungsverzeichnis:

1.1	Phasendiagramm der Biotit-Mischkristallreihe „Phlogopit-Annit“ .....	3
2.1	Die Kristallstruktur der Glimmer-Gruppe .....	5
2.2	Das Trans- und Cis-Oktaeder .....	6
2.3	Definition möglicher Gruppierungen von Oktaederlücken im T-O-T-Schichtpaket der Glimmerstruktur.....	7
2.4	Definition des Interlayer-Verschiebungsvektors zweier T-O-T-Schichtpakete .....	8
2.5	Definition der Oktaederwinkel .....	10
2.6	Projektion der Glimmerstruktur auf die <i>a-b</i> -Ebene des Kristallgitters.....	17
2.7	Bevorzugte Gruppierungen von höherwertigen Kationen $R^{3+}$ und Vakanzen [ ] im Biotit-Kristallgitter.....	18
2.8	„ <i>Fe-F Avoidance Rule</i> “ und Zonen potentieller Domänen-Bildung.....	19
3.1	Periodensystem der Mößbauer-Kerne .....	21
3.2	Energieniveauschema und Emissionsspektrum von $^{57}\text{Fe}$ .....	22
3.3	Prinzip der Kernresonanzabsorption von $\gamma$ -Strahlen .....	23
3.4	Prinzipieller Aufbau für die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption.....	28
3.5	Theorie der Isomerieverschiebung.....	32
3.6	Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung am Beispiel des $^{57}\text{Fe}$ .....	34
3.7	Magnetische Aufspaltung in $^{57}\text{Fe}$ .....	37
3.8	Definition der polaren Winkel .....	38
4.1	Modifiziertes Klassifizierungsschema trioktaedrischer Glimmer .....	42
4.2	Normierte relative Fluor- und Hydroxyl-Gehalte je Oktaederposition .....	42
4.3	Zone potentieller Domänenbildung .....	43
5.1	Ausschnitt aus der Biotit-Struktur .....	46
5.2	Phlogopit „Madagaskar“: Nahordnungskonstellationen der 1. Koordinationssphäre ohne Permutation .....	47
5.3	Phlogopit „Madagaskar“: Nahordnungskonstellationen der 1. Koordinationssphäre mit Permutation.....	49

5.4	Phlogopit „Kanada“: Nahordnungskonstellationen der 1. Koordinationssphäre mit Permutation.....	50
5.5	Mg-Biotit „Tschechien“: Nahordnungskonstellationen der 1. Koordinationssphäre mit Permutation.....	50
5.6	Phlogopit „Madagaskar“: Häufigste Nahordnungskonstellationen der 2. Koordinationssphäre mit Permutation .....	52
5.7	Fe-Biotit „Norwegen“: Häufigste Nahordnungskonstellationen der 2. Koordinationssphäre mit Permutation .....	52
5.8	Phlogopit „Kanada“: Häufigste Nahordnungskonstellationen der 1. und 2. Koordinationssphäre mit Permutation .....	54
5.9	Ausschnitt aus der Struktur von Phlogopit „Kanada“ .....	54
5.10	Ausschnitt aus der Biotit-Struktur .....	56
5.11	Phlogopit „Madagaskar“: Resultierende Wirtskristallzusammensetzung; Merkmalsträger der 2. Koordinationssphäre .....	57
5.12	Phlogopit „Madagaskar“: Resultierende Wirtskristallzusammensetzung; Merkmalsträger der 1. Koordinationssphäre .....	57
5.13	Phlogopit „Madagaskar“: Modifiziertes Klassifizierungsschema trioktaedrischer Glimmer.....	60
5.14	Fe-Biotit „Ukraine“: Modifiziertes Klassifizierungsschema trioktaedrischer Glimmer.....	61
5.15	Korrelationsdiagramm: Relative vs. Absolute Domänengröße .....	62
5.16	Phlogopit „Kanada“: Häufigste Nahordnungskonstellationen mit Permutation.....	64
5.17	Fe-Biotit „Ukraine“: Häufigste Nahordnungskonstellationen mit Permutation.....	66
6.1	Prinzipieller Aufbau des Mößbauer-Spektrometers .....	68
6.2	Elektronisches Energieniveauschema der Fe <sup>2+</sup> - und Fe <sup>3+</sup> -Spezies .....	71
6.3	Mößbauer-Spektrum von Fe-Biotit „Ukraine“; Fe <sup>2+</sup> - und Fe <sup>3+</sup> -Signale.....	72
6.4	„Reduction Function“ <i>F</i> als Funktion des Verzerrungsgrades .....	74
6.5	Mößbauer-Spektrum von Fe-Biotit „Ukraine“; Entwicklung von $\Delta E_Q$ mit zunehmendem Verzerrungsgrad .....	76
6.6	Mößbauer-Spektrum von Fe-Biotit „Ukraine“; Beiträge einzelner Nahordnungskonstellationen .....	77
6.7	Mößbauer-Spektrum von Phlogopit „Madagaskar“ .....	80
6.8	Phlogopit „Madagaskar“: Ermittlung der absoluten und relativen Domänengröße .....	82

6.9	Modifiziertes Klassifizierungsschema trioktaedrischer Glimmer: Einordnung der Probe Phlogopit „Madagaskar“ in die Biotit-Mischkristallreihe .....	83
6.10	Phlogopit „Kanada“: Ermittlung der absoluten und relativen Domänengröße unter Berücksichtigung der mittels Mößbauer-Spektroskopie bestimmten Flächenanteile.....	84
6.11	Fe-Biotit „Ukraine“: Ermittlung der absoluten und relativen Domänengröße unter Berücksichtigung der mittels Mößbauer-Spektroskopie bestimmten Flächenanteile.....	86
6.12	Mößbauer-Spektrum von Fe-Biotit „Ukraine“: Grad der Domänenbildung .....	87
6.13	Mößbauer-Spektrum von Fe-Biotit „Norwegen“ .....	88

## Tabellenverzeichnis:

2.1	Häufigste Kationen- und Anionen-Spezies der Glimmer-Gruppe.....	13
2.2	Typische gekoppelte Substitutionsreaktionen der Biotit-Mischkristallreihe.....	14
3.1	Winkelabhängigkeit der Kernübergänge .....	38
4.1	Kristallchemische Formeln der untersuchten Biotit-Mischkristalle .....	41
5.1	Renormierte kristallchemische Formeleinheiten von Phlogopit „Madagaskar“.....	58
5.2	Phlogopit „Madagaskar“: Renormierte kristallchemische Formeleinheiten von koexistierendem Wirtskristall und Fluor-Phlogopit-Komponente .....	59
6.1	Berechnung der idealen Absorberdicke der untersuchten Mischkristalle .....	69
6.2	Parametersatz zu Mößbauer-Spektrum Phlogopit „Madagaskar“ .....	81
6.3	Phlogopit „Madagaskar“: Renormierte kristallchemische Formeleinheiten von koexistierendem Wirtskristall und Fluor-Phlogopit-Komponente .....	84
6.4	Parametersatz zu Mößbauer-Spektrum Fe-Biotit „Ukraine“ .....	87

# 1 Einleitung und Motivation

*„Ordnung ist das halbe Leben; Unordnung die andere Hälfte“* (Autor: Unbekannt)

Dieses von einem unbekanntem Autor stammende Sprichwort, im ursprünglichen Sinne Ausdrucksform einer menschlichen Lebensphilosophie, entbehrt auch in der Welt der Kristalle nicht eines gewissen Charmes. Strukturelle Ordnung und Unordnung bilden zwei wesentliche Säulen sowohl der kristallinen Welt, als auch der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten theoretischen und experimentellen Untersuchungen. Inwieweit die im einleitenden Sprichwort postulierte Gewichtung beider Zustände hinsichtlich der Verteilungsmuster anionischer und kationischer Merkmalsträger übertragbar und strenge Gültigkeit besitzt, sei an dieser Stelle allerdings in Frage gestellt; eine der Fragen, die explizit am Beispiel der Biotit-Mischkristallreihe „Phlogopit-Annit“ überprüft und beantwortet werden soll.

Kristalle und Mineralgruppen, die aufgrund ihrer strukturellen Gegebenheiten einen substitutionellen Austausch von Gitterbausteinen ermöglichen, neigen zur sogenannten Mischkristallbildung [Put92, Spe93, Hea00, Uru01]. Substitutionelle Mischkristalle repräsentieren chemische Verbindungen, die über einen breiten Zusammensetzungsbereich existieren können, und deren kristallchemische Formeleinheit summarisch durch Anteile zweier strukturgleicher Endglieder exakt definierter Zusammensetzung beschrieben werden kann. Beispiele aus der Gruppe natürlich vorkommender Minerale, die vollständige Mischkristallreihen zwischen den korrespondierenden Endgliedern bilden können, sind beispielsweise die Olivine (Endglieder „Forsterit“ ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) und „Fayalit“ ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )) und Plagioklas-Feldspäte (Endglieder „Albit“ ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) und „Anorthit“ ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )).

Die makroskopischen physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Kristalle resultieren aus der kooperativen Wirkung mikroskopischer Wechselwirkungskräfte [Car85, Put92, McC00]. Die Stärke und Reichweite dieser Wechselwirkungskräfte wird dabei primär durch den Charakter der einzelnen am Strukturaufbau beteiligten Atome bestimmt. So können Wechselwirkungsprozesse einerseits geometrisch induziert werden, d.h. durch Unterschiede in der Größe der Ladungsträger hervorgerufen werden, oder elektrostatischer Natur sein, d.h. auf Ladungsunterschieden oder Bindungspräferenzen der ausgetauschten Gitterbausteine beruhen.

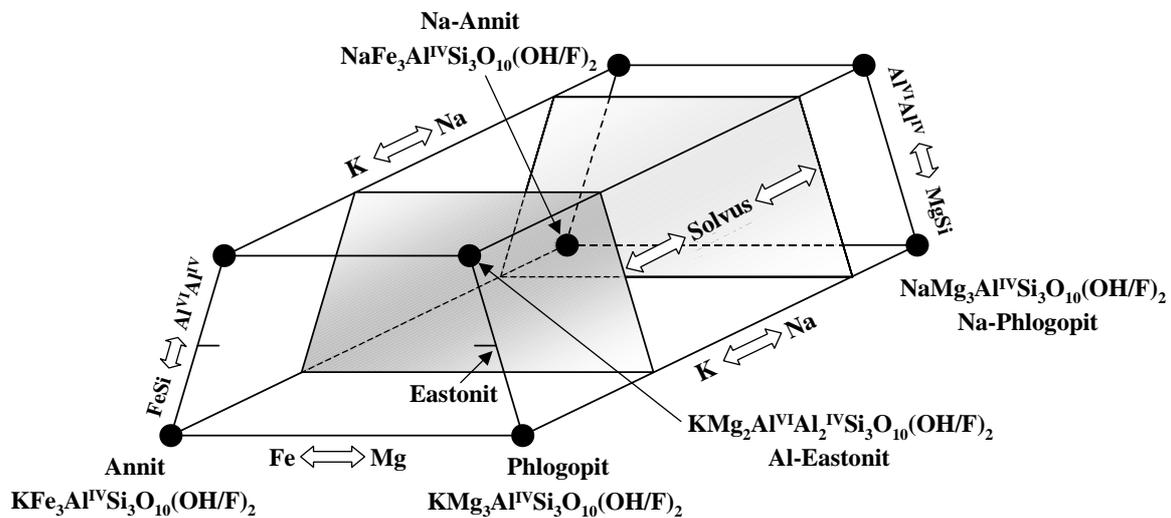
Neben den intrinsischen physikalisch-chemischen Eigenschaften der einzelnen Atome spielt bzgl. der makroskopischen Eigenschaften der Mischkristalle auch das Verteilungsmuster der substitutionell eingebauten Elemente eine ganz entscheidende Rolle. Zeigen Atome unterschiedlichen Charakters bzgl. der Besetzung von Gitterpositionen einzelner Strukturmodule keinerlei Präferenzen, so werden diese auf statistische bzw. ungeordnete Art und Weise eingebaut. Existieren jedoch solche Präferenzen, so zeigen sich Abweichungen von der Statistik. Der Einbau der Ladungsträger erfolgt nach einem definierten Ordnungsmuster [Bri80, Red00a]. Hierbei wird zwischen der sogenannten langreichweitigen bzw. Fernordnung und der sogenannten kurzreichweitigen bzw. Nahordnung unterschieden.

Beide Ordnungsgrade sind streng mit der thermodynamisch-kinetischen Entstehungsgeschichte des Mischkristalles verknüpft [Sax82, Put92, Sha96]. So können Nahordnungsstrukturen in Temperaturbereichen existieren, die signifikant oberhalb des Stabilitätsbereiches von Fernordnungsmustern liegen. Bei Nahordnungsprozessen handelt es sich um lokale Phänomene, die das atomare Verteilungsmuster innerhalb kleiner Struktureinheiten, sogenannter Domänen, prägen [McC85, Car85, Haw97]. Das sind Struktureinheiten, deren charakteristische Ordnungsmuster selbst in einem nominal ungeordneten Mischkristall in signifikantem Maße ausgebildet sein können. Köhlen Mischkristalle bzw. deren korrespondierenden Schmelzen langsam ab, so können sich langreichweitige Ordnungsmuster ausbilden, bei denen einzelne Gitterplätze über translatorisch wirksame Symmetrieelemente miteinander verknüpft sind.

Die Entwicklung von Modellen zur Beschreibung von strukturellen Ordnungsmustern in substitutionellen Mischkristallen, sowie die Quali- und Quantifizierung resultierender Ausprägungsformen (lokale, strukturelle Phasenseparation, Domänenbildung, usw.) mittels experimenteller Untersuchungsmethoden, hier in erster Linie der Mößbauer-Spektroskopie, ist wesentlicher Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Ein ideales Modellsystem zur Untersuchung solcher Ordnungsphänomene stellen die Biotit-Mischkristalle der Reihe „Phlogopit-Annit“ dar. Biotit-Mischkristalle gehören zu den sogenannten T-O-T-Z - Schichtsilikaten, deren modulartiger Aufbau aus isolierten Tetraeder-, Oktaeder- und Zwischenschichten im Detail in Kapitel 2.1 dieser Arbeit beschrieben ist. Einfache und gekoppelte Substitutionsreaktionen, die die Grundlage der in diesem System beobachteten Mischkristallbildung darstellen, resultieren, wie in Abb. 1.1 veranschaulicht, in einer enormen Vielfalt kationischer und anionischer Merkmalsträger bzw. Gitterbausteine [Spe93]. Die chemische Bandbreite der Zwischenglieder o.a. Mischkristallreihe, im Detail in

Kapitel 2.2 beschrieben, ist Grundvoraussetzung für das Auftreten von Ordnungsphänomenen, charakteristischen Verteilungsmustern von Anionen- und Kationenspezies, deren Entstehungsursachen und Ausprägungsformen Gegenstand von Kapitel 2.3 sind.



**Abb. 1.1:** Phasendiagramm der Biotit-Mischkristallreihe „Phlogopit-Annit“ unter besonderer Berücksichtigung der kationischen Substitutionsreaktionen in Tetraeder-, Oktaeder- und Zwischenschicht; modifiziert nach [Spe93].

Da kurzreichweitige Ordnungsmuster entstehen können, noch lange bevor langreichweitige Ordnungsmuster mittels experimenteller Verfahren nachweisbar sind, richtet sich der primäre Fokus in o.a. Kristallspezies auf mögliche, kooperativ wirkende Nahordnungsphänomene. Lassen sich langreichweitige Ordnungsmuster (= Überstrukturen) aufgrund sich verändernder Translationssymmetrie und Symmetriereduktion durch Röntgenstrahlenbeugungsverfahren nachweisen, so bleiben lokal ausgeprägte Nahordnungsphänomene solch global sensitiven Verfahren in der Regel verborgen. Prädestiniert für die Untersuchung kurzreichweitiger Ordnungsphänomene in Mischkristallen der Reihe „Phlogopit-Annit“ ist die  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie. Diente dieses Verfahren ursprünglich primär der Beantwortung kernchemischer und -physikalischer Fragestellungen [Mös58, Weg65], so hat es sich im Laufe der letzten Jahre zu einem wertvollen Instrument bei der Bewertung materialwissenschaftlicher und kristallographisch-mineralogischer Problemstellungen entwickelt [Ban73, Lon84, Haw88, McC95, Ran98, Kuz03]. Aufgrund des signifikanten Einbaus von  $\text{Fe}^{2+}$ - bzw.  $\text{Fe}^{3+}$ -Spezies in der Oktaederschicht der Biotit-Mischkristalle sind Ordnungsphänomene in 1.  $(\text{OH}^-, \text{F}^-)$  und 2. Koordinationssphäre ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  und [ ]) der M(1)- bzw. M(2)-Position der als lokale Sonde wirksamen Methode unmittelbar zugänglich.

Theoretische Grundlagen des Mößbauer-Effektes, experimentell zugängliche Festkörpereigenschaften sowie beschreibende mößbauerspektroskopische Kenngrößen sind in Kapitel 3 detailliert beschrieben. In Kapitel 4 wird das untersuchte Probenmaterial mittels Mikrosondenanalytik chemisch charakterisiert und eine Einordnung in das Klassifizierungsschemata der Biotite vorgenommen. Erwartungswerte hinsichtlich der Neigung zur Ausbildung von Ordnungsmustern werden qualitativ diskutiert.

Basierend auf den chemischen Analysen werden in Kapitel 5 Nahordnungskonstellationen mittels systematisch hergeleiteter Modelle beschrieben, die sowohl auf einer statistischen (Kapitel 5.1) als auch einer geordneten Verteilung (Kapitel 5.2) der beteiligten anionischen und kationischen Merkmalsträger beruhen können. Hierzu wird sich des Hilfsmittels der statistischen Wahrscheinlichkeitsrechnung bedient. Neben qualitativen Aussagen zur Ausprägungsform dieser Verteilungsmuster (lokale, strukturelle Phasenseparation, Domänenbildung), stehen hierbei insbesondere Ansätze zur Quantifizierung von Ordnungsphänomenen im Vordergrund (Dimensionen und Volumina der strukturell separierten Einheiten).

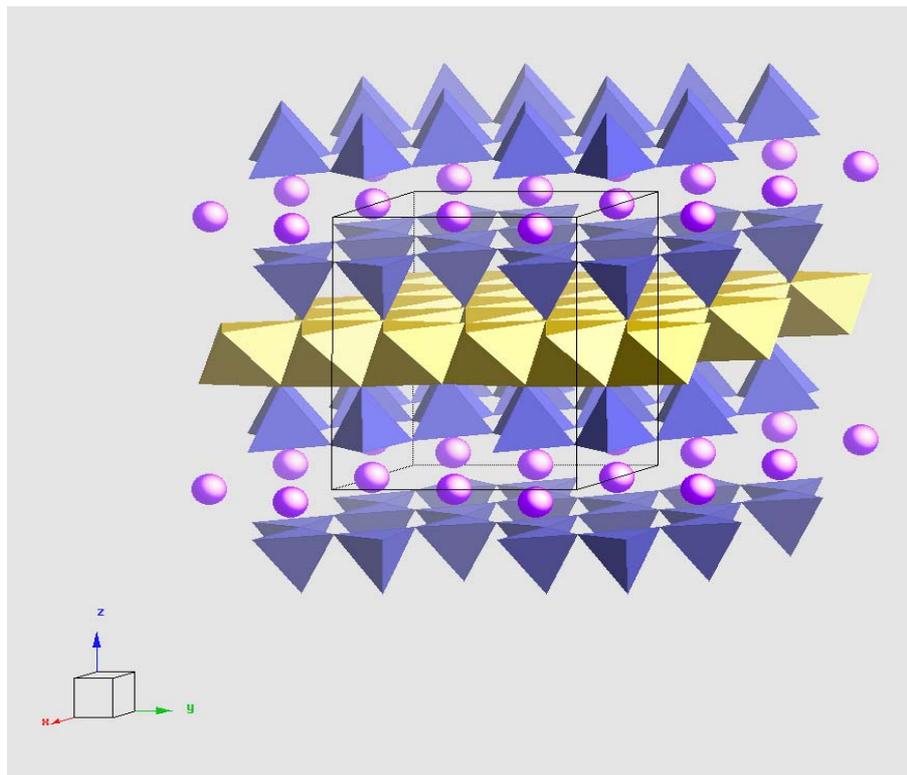
Nach ausführlicher Beschreibung und Diskussion der experimentellen Rahmenbedingungen in Kapitel 6.1 werden in Kapitel 6.2 die Möglichkeiten und Grenzen der präferierten spektroskopischen Untersuchungsmethode anhand von Mößbauer-Spektren der untersuchten Mischkristalle diskutiert. Im abschließenden Kapitel 6.3 wird überprüft, in welchem Maße sich die entwickelten Modelle zur Beschreibung von Nahordnungsphänomenen mittels der  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie qualitativ und quantitativ verifizieren lassen.

## 2 Strukturelle und kristallchemische Eigenschaften der Glimmer-Gruppe

### 2.1 Der modulare Glimmer

#### 2.1.1 Die Basis-Strukturelemente und deren Vernetzung

Die Kristallstruktur der Glimmer ist durch eine Abfolge negativ geladener 2:1 Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder-(T-O-T)-Schichten charakterisiert, die entlang der kristallographischen z-Achse angeordnet sind [Bai84a]. Wie in Abb. 2.1 dargestellt, erfolgt hierbei die Verknüpfung dieser T-O-T-Stapel über positiv geladene, große Kationen, die die Funktion der Ladungskompensation übernehmen.

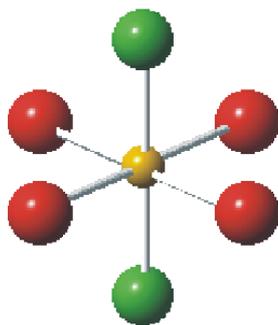


**Abb.2.1:** Die Kristallstruktur der Glimmer-Gruppe.

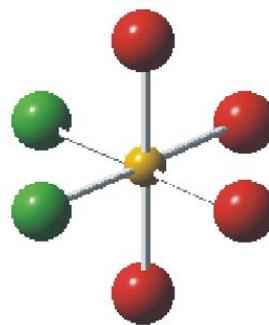
Jede dieser Tetraederschichten ist durch eine  $T_2O_5$ - Zusammensetzung gekennzeichnet, wobei T das Vorhandensein eines tetraedrisch koordinierten Kations symbolisiert. Innerhalb der T-Schichten sind die Tetraeder über drei Ecken, die sogenannten basalen Sauerstoffe ( $O_b$ ), mit

den benachbarten Tetraedern verknüpft. Hieraus resultiert ein T-Schichtmuster basierend auf miteinander vernetzten, hexagonalen Tetraederringen. Die vierte Tetraederspitze, das sogenannte „apical“-Sauerstoffanion ( $O_a$ ), zeigt in die Richtung parallel zur Flächennormalen der Tetraederschicht. Es ist gleichzeitig auch Bestandteil der unmittelbar benachbarten Oktaederschicht, in welcher einzelne Oktaeder über gemeinsame Kanten in lateraler Richtung miteinander verknüpft sind.

In einer 2:1-Schicht bilden die „apical“-Sauerstoffe der beiden äußeren T-Schichten zwei Anionenlagen  $O_{au}$  („upper“) und  $O_{al}$  („lower“), welche eine gemeinsame Verbindungsebene der Oktaederschicht und der beiden gegensätzlich orientierten Tetraederschichten repräsentieren. Diese Verbindungsebenen der Oktaeder- und Tetraederschicht werden zum einen aus Tetraeder und Oktaeder verknüpfenden „apical“-Sauerstoffen und zum anderen aus OH-Gruppen die ausschließlich zur oktaedrischen Koordinationssphäre gehören, gebildet. Aus der Anordnung der OH-Gruppen innerhalb der Oktaederschicht resultieren zwei kristallographisch unterschiedliche Positionen. Wie in Abb. 2.2 schematisch dargestellt ist, handelt es sich hierbei um die sogenannte M(1)-Position, in welcher die OH-Gruppen in Trans-Stellung einander gegenüberliegend positioniert sind, und die M(2)-Position, in welcher die beiden OH-Gruppen in Cis-Stellung zueinander orientiert sind, d.h. sich auf benachbarten Oktaeder-ecken befinden. Je Elementarzelle weisen die Minerale der Glimmer-Gruppe Cis- und Trans-koordinierte Oktaederplätze im Verhältnis 2:1 auf. Diesem Sachverhalt Rechnung tragend unterscheiden manche Autoren bei den Cis-kooordinierten Positionen zwischen einer M(2)- und einer M(3)-Position.



**Abb. 2.2: a)** Das Trans-Oktaeder M(1).

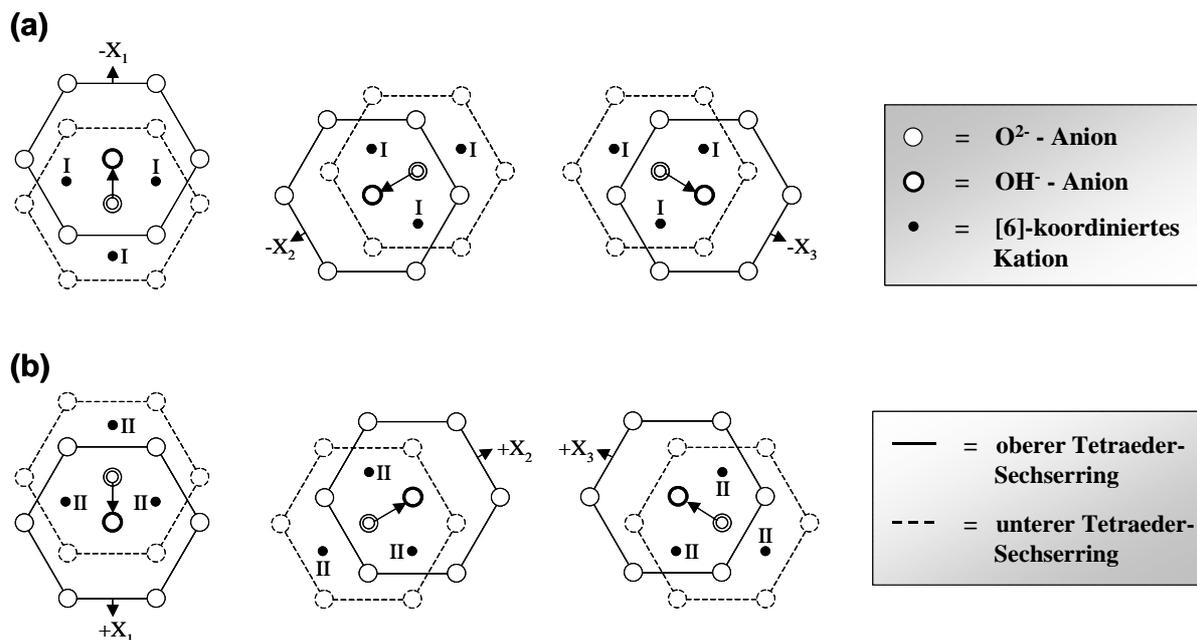


**Abb. 2.2: b)** Das Cis-Oktaeder M(2).

Je nach Besetzung der drei zur Verfügung stehenden Oktaederpositionen differenziert man zwischen den sogenannten di- und trioktaedrischen Glimmern. Bei den Vertretern der dioktaedrischen Glimmer sind 2/3 der zur Verfügung stehenden Oktaederplätze mit Kationen besetzt und 1/3 der Oktaederplätze unbesetzt. Bei den trioktaedrischen Glimmern sind alle Oktaederplätze voll besetzt. In Abhängigkeit vom Charakter der Kationen lassen sich die

Glimmer-Gruppen in drei unterschiedliche Familien unterteilen: (I) Der homo-oktaedrischen Familie, bei der alle Kationen M(1)-M(3) identisch sind, (II) der meso-oktaedrischen Familie, bei der 2/3 der oktaedrisch koordinierten Kationen identisch sind, und (III) der hetero-oktaedrischen Familie, bei der alle zur Verfügung stehenden Oktaederplätze mit unterschiedlichen Kationen besetzt sind [Wei85, Bri02, Mer05].

Die OH-Gruppen der M(1)- bzw. M(2)-Oktaeder positionieren sich im Zentrum eines Tetraeder-Sechseringes auf gleicher  $z$ -Höhe wie die „apical“-Sauerstoffe, und bilden gemeinsam mit diesen eine obere und untere zweidimensionale dichteste Kugelpackung. Um eine Dreidimensionalität der dichtesten Kugelpackung zu gewährleisten, muss die obere zweidimensional-dichtest gepackte Ebene exakt über den Zwickeln der unteren zweidimensional-dichtest gepackten Ebene positioniert sein. Dies lässt sich, wie schematisch in Abb. 2.3 gezeigt ist, mittels vektorieller Verschiebung der oberen Schicht um einen festen Betrag  $a/3$  entlang einer der drei kristallographischen Achsen  $X_1$ ,  $X_2$  bzw.  $X_3$  eines hexagonalen Achsensystems verwirklichen.

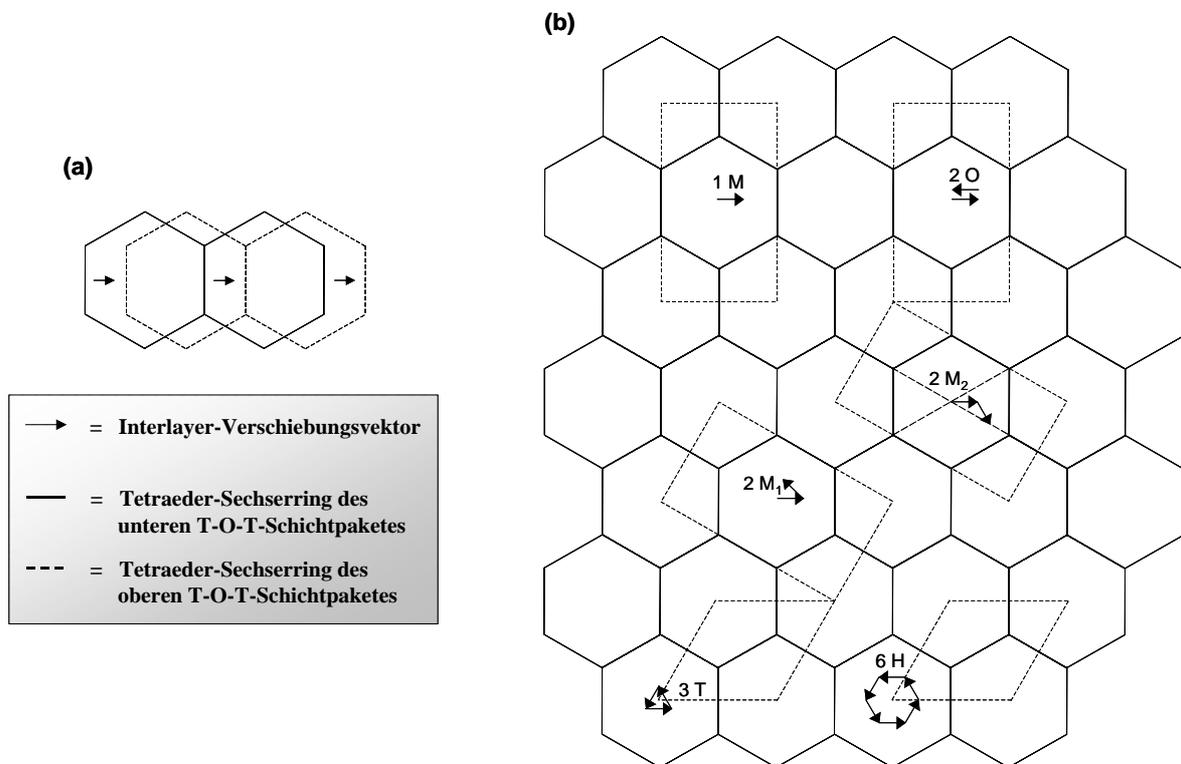


**Abb.2.3:** Definition möglicher Gruppierungen von Oktaederlücken im T-O-T-Schichtpaket der Glimmerstruktur unter Berücksichtigung **a)** eines negativen T-O-T-Intralayer-Shifts (Gruppe I) und **b)** positiven T-O-T-Intralayer-Shifts (Gruppe II). Abbildung modifiziert nach [Bai84a].

Da eine Verschiebung entlang der hexagonalen Achsen sowohl in positiver als auch in negativer Richtung möglich ist, lassen sich gemäß Abb. 2.3 bzgl. der resultierenden

Oktaederlücken eines Schichtpaketes zwei unterschiedliche Gruppen I und II definieren, die von Kationen besetzt werden können.

Aufgrund der („pseudo“-) hexagonalen Symmetrie der dichtest-gepackten Ebenen ergibt sich eine Vielzahl verschiedener Stapelmöglichkeiten für aufeinanderfolgende T-O-T-Schichtpakete. Die Orientierung der Schichtpakete relativ zueinander (= *Interlayer-Shift*), wird hierbei durch den Winkel zwischen den Verschiebungsvektoren zweier aufeinanderfolgender T-O-T-Schichten definiert. Dieser Winkel, auch Stapel-Winkel genannt, kann Werte von  $0^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $240^\circ$  und  $360^\circ$  annehmen. Auf der Basis der hieraus resultierenden Abweichung in der Periodizität der T-O-T-Schichtpakete entlang der kristallographischen *c*-Achse, ist das Klassifizierungsschema der sogenannten Glimmer-Polytype begründet [Wei86, Bai88]. Unter der Voraussetzung, dass in einem Glimmer-Kristall sequentiell aufeinanderfolgende T-O-T-Schichtpakete immer im gleichen Winkel, positiv oder negativ, relativ zueinander orientiert sind, lassen sich insgesamt 6 sogenannte Standard- bzw. Ideal-Polytype definieren. Wie Abb. 2.4 zu entnehmen ist, orientiert sich die Polytypenbezeichnung hierbei zum einen an der Symmetrie der resultierenden Elementarzelle, zum anderen an der Anzahl der bis zur Deckungsgleichheit des Verschiebungsvektors aufeinanderfolgenden T-O-T-Schichtpakete.



**Abb.2.4:** a) Definition des Interlayer-Verschiebungsvektors zweier aufeinanderfolgender T-O-T-Schichtpakete. b) Die 6 Standard- bzw. Ideal-Polytype der Glimmer-Gruppe. Abbildung modifiziert nach [Put92].

Räumt man bzgl. der Bildungsmechanismen o.a. Polytype gewisse Freiheitsgrade ein, z.B. betreffend Orientierung des T-O-T-Intralayer-Verschiebungsvektors und/oder der Größe des T-O-T-Interlayer-Stapelwinkels, so lassen sich eine Vielzahl weiterer Polytype prognostizieren, deren komplexe Strukturen mit z.T. beachtlichen Elementarzellvolumina z.B. in [Tak95], [Nes98] und [Nes00] detailliert diskutiert werden.

### **2.1.2 Abweichungen von der Idealstruktur: Die Polyederverzerrung und deren mathematisch geometrische Beschreibung**

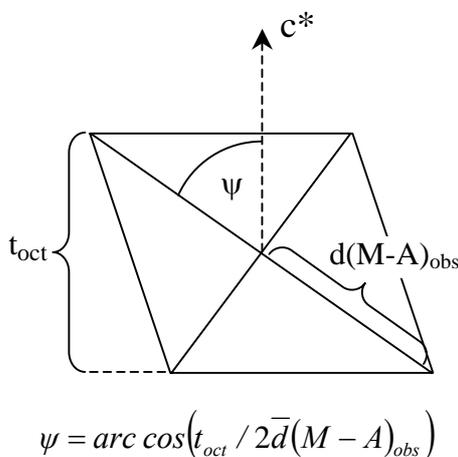
Die Beschreibung der prinzipiellen Glimmer-Struktur inklusive möglicher Polytypen-Varianten in Kapitel 2.1.1 erfolgte auf der Grundlage einer idealisierten Darstellung der geometrischen Verhältnisse in den einzelnen Basis-Strukturelementen. In der Realstruktur jedoch weichen diese geometrischen Verhältnisse aufgrund durch Spannungen induzierter Verzerrungen deutlich von der Idealität ab.

Spannungsfelder und Verzerrungsmechanismen, welche über ein komplexes Netzwerk miteinander verbunden sind und sich gegenseitig beeinflussen, können dabei ihren Ursprung in den verschiedensten Struktureinheiten des Kristalls haben. Neben dem lateralen geometrischen „*Misfit*“ zwischen Tetraeder- und Oktaederschichten sind an dieser Stelle u.a. die Kompensation von Kationen-Kationen-Abstoßung, Größe und Ladung der Zwischenschichtkationen sowie die geordnete Verteilung vakanter Oktaederplätze in dioktaedrischen Glimmerstrukturen zu nennen [Bai84a, Bai84b, Bri02, Mer06].

Verzerrungen, die neben dem gesamten Gitter auch einzelne Polyeder-Bausteine erfassen, beeinflussen sowohl die makroskopischen als auch mikroskopischen Eigenschaften der Kristalle nachhaltig. Da mikroskopische Eigenschaften, wie z.B. Ordnungsphänomene in der Oktaederschicht und deren Einfluss auf die Kristallfeldparameter, im Rahmen dieser Arbeit eine zentrale Bedeutung einnehmen, sei im Folgenden detaillierter auf einige ausgewählte Verzerrungsmechanismen, deren Ursachen und mathematisch-geometrische Beschreibung eingegangen. Aufgrund ihrer geringeren Relevanz nicht näher diskutierte Verzerrungsphänomene, d.h. primär Verzerrungsphänomene, deren Ursprung und Wirkungsbereich sich auf Zwischen- und Tetraederschicht des Kristalls beschränken, werden z.B. in [Bai84a], [Smo93] und [Bri02] ausführlich diskutiert.

### Die Oktaederverzerrung „*Octahedral flattening*“:

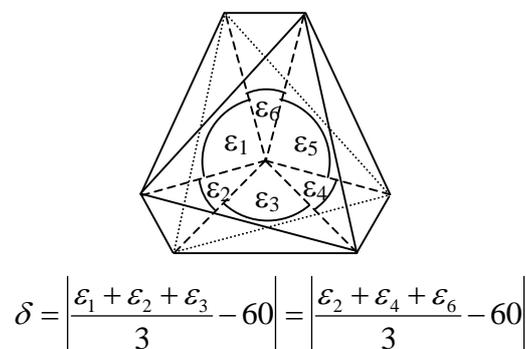
Als sogenanntes „*Octahedral flattening*“ bezeichnet man die Abflachung der M(1)- bzw. M(2)-Oktaeder, welche aus einer signifikanten Verkürzung gemeinsamer Polyeder-Kanten resultiert [Smo93, Red02, Mer06]. Sauerstoff- und Hydroxyl-Ionen werden dabei zwecks Abschirmung benachbarter positiver Ladungen auf M(1)- bzw. M(2)-Positionen entlang der reziproken Achse  $c^*$  um einen definierten Betrag  $\Delta$  verschoben. Aufgrund der in Abschnitt 2.1.1 diskutierten sterischen Unterschiede zwischen M(1)- und M(2)-Oktaeder resultiert aus diesem Verzerrungsmechanismus ein im Vergleich zu M(1) kleineres Oktaeder M(2). Da dioctaederische Glimmer im Vergleich zu trioktaederischen Glimmern eine höhere Ladung pro oktaedrisch koordiniertem Kation aufweisen, ist die Verzerrung sowohl einzelner Polyeder als auch der gesamten Oktaederschicht in erstgenannten Glimmer-Spezies weitaus stärker ausgeprägt. Das „*Octahedral flattening*“ hat einen signifikanten Einfluss sowohl auf die Länge der Polyederkanten, als auch die Bindungswinkel zwischen Zentralkation und umgebenden anionischen Liganden. Bindungslängen zwischen Kation und koordinierenden Anionen bleiben unberührt. Mathematisch beschrieben wird das „*Octahedral flattening*“, wie Abb. 2.5 verdeutlicht, durch den sogenannten „*Octahedral flattening*“-Winkel  $\psi$ , der im unverzerrten, idealen Oktaeder einen Wert von  $54,74^\circ$  aufweist, im verzerrten Oktaeder hingegen einen Wert größer  $54,74^\circ$ . Die Dicke bzw. longitudinale Ausdehnung eines gestauchten Oktaeders mit Bindungslängen  $d$  und „*Flattening Angle*“  $\psi$  wird berechnet zu  $2d\cos\psi$ . Als Folge der longitudinalen Stauchung sind gemeinsame Oktaederkanten und Oktaederkanten, die nicht miteinander geteilt werden, d.h. die Oktaederkanten, die die basalen Flächen eines Oktaeders bilden, nicht mehr gleich lang.



**Abb. 2.5 a:**

Der „*Octahedral Flattening*“-Winkel  $\psi$ .

Blickrichtung  $\parallel c^*$



**Abb. 2.5 b:**

Der „*Counter-Rotation*“-Winkel  $\delta$ .

**Die Oktaederverzerrung „Counter Rotation“:**

Einen weiteren Beitrag zur Verzerrung des Oktaeders liefert die sogenannte „Counter Rotation“-Bewegung [Smo93, Red02, Mer06]. Hierbei werden, bedingt durch die Verkürzung gemeinsamer Oktaederkanten, die beiden basalen Flächen eines Oktaeders um die Flächennormale  $c^*$  gedreht. Die Rotationsbewegung der beiden basalen Flächen wird dabei in gegensätzlichem Drehsinn ausgeführt. Die Abweichung des Oktaeders von seiner idealen Geometrie wird hierbei, wie in Abb. 2.5 dargestellt, durch den „Counter-Rotation“-Winkel  $\delta$  beschrieben. Ebenso wie das „Octahedral Flattening“  $\psi$  lässt auch  $\delta$  die Bindungslängen  $d$  unverändert. Lediglich Bindungswinkel und Länge der gemeinsamen Oktaederkanten erfahren eine Änderung.

In Konsequenz der zuvor beschriebenen Verzerrungsmechanismen ist es möglich, eine Oktaederschicht konstanter Dicke aus einer Basiseinheit von insgesamt drei voneinander unabhängigen Oktaedern aufzubauen, jeweils gekennzeichnet durch einen oktaederspezifischen Wert für Bindungslänge  $d_i$ , „Octahedral Flattening“-Winkel  $\psi_i$  und „Counter-Rotation“-Winkel  $\delta_i$ . Wie z.B. in [Eva01] ausgeführt, genügt zur vollständigen Beschreibung der geometrischen Verhältnisse in einer Oktaederschicht die Angabe dreier Bindungslängen  $d_1$ ,  $d_2$  und  $d_3$ , sowie die Angabe eines „Octahedral Flattening“-Winkels  $\psi$ .

Gemäß [Wei85] und [Mer03] lässt sich nun die in Abschnitt 2.1.1 bereits diskutierte Einteilung der Glimmer in homo-, meso- und hetero-oktaedrische Familien noch weiter spezifizieren.

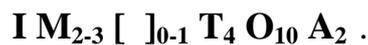
- In geometrisch homo-oktaedrischen Glimmern sind alle Bindungslängen  $d_{i=1-3}$  innerhalb einer oktaedrischen Schicht identisch. Dies gilt ebenso für die oktaederspezifischen Winkel  $\psi_i$  und  $\delta_i$ , wobei  $\delta_i$  den Wert Null besitzt.
- In geometrisch meso-oktaedrischen Schichten sind zwei der drei Bindungslängen  $d_{i=1-3}$  identisch. Für den Fall  $d_1=d_2 \neq d_3$  beispielsweise gilt:  $\psi_1=\psi_2 \neq \psi_3$ ,  $\delta_1=-\delta_2$  und  $\delta_3=0$ .
- Die Basiseinheit geometrisch hetero-oktaedrischer Schichten ist durch drei verschiedene Bindungslängen  $d_{i=1-3}$  gekennzeichnet. Jeder der oktaederspezifischen Winkel  $\psi_i$  und  $\delta_i$  besitzt einen anderen Wert, wobei keiner der Winkel  $\delta_{i=1-3}$  den Wert Null annimmt.

Wie aus den Ausführungen der vorangegangenen Abschnitte ersichtlich wird, werden die geometrischen Verhältnisse in einer Oktaederschicht in ganz entscheidendem Maße durch den Charakter der am Schichtaufbau beteiligten Kationen- und Anionen mitbestimmt. Neben den ionenspezifischen Eigenschaften Ladung und Radius (= Elektronische Eigenschaften), spielt insbesondere das makroskopische und mikroskopische Verteilungsmuster (= Sterische

Eigenschaften) der Ladungsträger eine ganz entscheidende Rolle bezüglich der via Mößbauer-Spektroskopie zugänglichen Kristallfeldeigenschaften. Aufgrund ihrer zentralen Bedeutung für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen werden die genannten Aspekte in den beiden folgenden Abschnitten ausführlicher diskutiert.

## 2.2 Die Chemie der Glimmer-Minerale: Die Substitutionsreaktion als Prinzip der Mischkristallbildung

Wie in Kapitel 2.1.1 bereits ausführlich diskutiert, lässt sich die Struktur der Glimmer auf der Basis einzelner, miteinander vernetzter Struktureinheiten (= Module) beschreiben. Die aus dem Grad der Vernetzung von Tetraederschicht, Oktaederschicht und Zwischenschicht resultierende Stöchiometrie der Basiseinheit, lässt sich hierbei mittels der allgemeinen Summenformel wie folgt beschreiben:



Mit "T" bezeichnet man hierbei die 12-fach koordinierten Kationen der Zwischenschicht. Zwischenschichtplätze können in der Regel durch die Kationen  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  oder  $\text{Ca}^{2+}$  besetzt werden [Bai84b, Spe93, Red98, Bri03]. Der Einbau von positiv geladenen Zwischenschichtkationen ist aus Gründen der Ladungskompensation zwingend erforderlich. Handelt es sich bei den eingebauten Kationen in der Mehrheit (>50%) um einfach positiv geladene Ionen, so spricht man von den so genannten „Echten Glimmern“. Handelt es sich bei den eingebauten Kationen überwiegend um zweifach positiv geladene Ionen, so bezeichnet man die Glimmer-Gruppe als „Spröd-Glimmer“ [Bai84b].

„M“ steht für die 6-fach koordinierten Plätze in der Oktaederschicht der Glimmer. Sie werden üblicherweise von den Kationen  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  besetzt.

„[ ]“ ist das Symbol für Vakanzen. Sie treten in der Regel 6-fach koordiniert in der Oktaederschicht in Erscheinung und dienen hierbei als Hauptkriterium bei der Unterscheidung zwischen di- und trioktaedrischen Glimmern. „T“ bezeichnet die 4-fach koordinierte Tetraederposition. Sie wird in der Regel durch die Kationen  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Si}^{4+}$  besetzt. „A“ steht für die Anionen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  und  $\text{S}^{2-}$ , welche in Cis- bzw. Trans-Geometrie die auf den Oktaederplätzen sitzenden Kationen koordinieren.

Basierend auf der chemischen Zusammensetzung der Minerale lassen sich Klassifizierungsschemata entwerfen, die eine eindeutige Unterscheidung bzw. Zuordnung der Glimmer in

verschiedene Gruppen und Klassen ermöglichen. Eine solche Klassifizierung wurde z.B. von [Rie98] auf der Basis chemischer Zusammensetzungen von Endgliedern diverser Mischkristallreihen vorgenommen. Da hier eine Fokussierung auf die Fe-haltigen Vertreter der trioktaedrischen Glimmer erfolgt, werden im Folgenden betreffende Endglieder und deren Mischkristallreihen näher betrachtet [Red95, Red00b]. Für einen Gesamtüberblick über alle anderen Vertreter der Glimmerminerale sei z.B. auf [Rie98] verwiesen.

Die Bildung einer Mischkristall- oder so genannten isomorphen Reihe setzt voraus, dass die involvierten Endglieder ähnliche chemische Zusammensetzungen, Achsenverhältnisse und Kristallformen haben, sowie in der gleichen Kristallklasse kristallisieren. In der Mischkristallreihe der K-haltigen Biotite sind diese Rahmenbedingungen für folgende Endglieder erfüllt:

$\text{K Fe}^{2+}_3 \text{AlSi}_3 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$	<i>Annit</i>
$\text{K Mg}_3 \text{AlSi}_3 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$	<i>Phlogopit</i>
$\text{K Fe}^{2+}_2 \text{Al Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$	<i>Siderophyllit</i>
$\text{K Mg}_2 \text{Al Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$	<i>Eastonit</i>
$\text{K Fe}^{2+}_3 \text{Fe}^{3+} \text{Si}_3 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$	<i>Tetra-Ferri-Annit</i>
$\text{K Mg}_3 \text{Fe}^{3+} \text{Si}_3 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$	<i>Tetra-Ferri-Phlogopit</i>

Aufgrund ähnlicher Ionenradien und Ladungszahlen ist ein nahezu unbegrenzter Austausch (= Diadochie) zwischen diversen Hauptelementen der Endglieder möglich, welcher über so genannte Austauschreaktionen bzw. -vektoren beschrieben werden kann [Spe93]. Die wichtigsten Elemente, deren effektive Ionenradien und die mit den strukturellen Gegebenheiten der Glimmerstruktur korrespondierenden Koordinationszahlen sind in Tab. 2.1 aufgeführt.

Kationen	Typische Koordinationszahlen [Spe93]	Effektiver kovalenter Radius [Sha76] CR [Å]	Effektiver ionarer Radius [Sha76] IR [Å]
K <sup>+</sup>	XII	1,78	1,64
Na <sup>+</sup>	XII	1,53	1,39
Ca <sup>2+</sup>	XII	1,48	1,34
Vakanz ( [ ] )	VI		0,963(2) (*)
Li <sup>+</sup>	VI	0,90	0,76
Fe <sup>2+</sup>	VI	0,92 (HS)/0,75 (LS)	0,78 (HS)/0,61 (LS)
Mg <sup>2+</sup>	VI	0,86	0,72
Mn <sup>2+</sup>	VI	0,97 (HS)/0,81 (LS)	0,83 (HS)/0,67 (LS)
Fe <sup>3+</sup>	VI	0,785 (HS)/0,69 (LS)	0,645 (HS)/0,55 (LS)
Ti <sup>4+</sup>	VI	0,745	0,605
Al <sup>3+</sup>	IV, VI	<sup>IV</sup> 0,53/ <sup>VI</sup> 0,675	<sup>IV</sup> 0,39/ <sup>VI</sup> 0,535
Si <sup>4+</sup>	IV	0,40	0,26
(*) [Wei85]			
Anionen	Typische Koordinationszahlen [Sha76]	Effektiver kovalenter Radius [Sha76] CR [Å]	Effektiver ionarer Radius [Sha76] IR [Å]
O <sup>2-</sup>	III-VI	<sup>III</sup> 1,22/ <sup>VI</sup> 1,26	<sup>III</sup> 1,36/ <sup>VI</sup> 1,40
OH	III-VI	<sup>III</sup> 1,20/ <sup>VI</sup> 1,23	<sup>III</sup> 1,34/ <sup>VI</sup> 1,37
F	III-VI	<sup>III</sup> 1,16/ <sup>VI</sup> 1,19	<sup>III</sup> 1,30/ <sup>VI</sup> 1,33
Cl	III-VI	<sup>VI</sup> 1,67	<sup>VI</sup> 1,81

**Tab. 2.1:** Häufigste Kationen- und Anionen-Spezies der Glimmer-Gruppe. Typische Koordinationszahlen [Spe93] sowie effektive kovalente und ionare Radien nach Shannon [Sha76].

Wie zuvor bereits angedeutet, lässt sich die Zusammensetzung diverser Mischkristallreihenglieder über Austauschreaktionen bzw. –vektoren beschreiben. Einige der wichtigsten, Bezugnehmend insbesondere auf die Zusammensetzung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben, seien im Folgenden in tabellarischer Form kurz zusammengefasst [Dym83].

Gekoppelte Substitutionsreaktionen		Involvierte Strukturmodule
Reaktion (1) "Al-Tschermak" - Substitution	$(R^{2+})^{VI} + (Si^{4+})^{IV} = (Al^{3+})^{VI} + (Al^{3+})^{IV}$	Tetraederschicht & Oktaederschicht
Reaktion (2)	$3(R^{2+})^{VI} = 2(Al^{3+})^{VI} + ([ ])^{VI}$	Oktaederschicht
Reaktion (3) "Ti-Tschermak" - Substitution	$(R^{2+})^{VI} + 2(Si^{4+})^{IV} = (Ti^{4+})^{VI} + 2(Al^{3+})^{IV}$	Tetraederschicht & Oktaederschicht
Reaktion (4)	$(Al^{3+})^{VI} + (Si^{4+})^{IV} = (Ti^{4+})^{VI} + (Al^{3+})^{IV}$	Tetraederschicht & Oktaederschicht
Reaktion (5)	$2(Al^{3+})^{VI} = (Ti^{4+})^{VI} + (R^{2+})^{VI}$	Oktaederschicht
Reaktion (6)	$2(R^{2+})^{VI} = (Ti^{4+})^{VI} + ([ ])^{VI}$	Oktaederschicht
Reaktion (7)	$(R^{2+})^{VI} + 2(OH)^{-} = (Ti^{4+})^{VI} + 2(O^{2-}) + H_2$	Oktaederschicht
Reaktion (8) "Ferri-Tschermak" - Substitution	$(R^{2+})^{VI} + (Si^{4+})^{IV} = (Fe^{3+})^{VI} + (Al^{3+})^{IV}$	Tetraederschicht & Oktaederschicht
Reaktion (9)	$Fe^{2+} + (OH)^{-} = Fe^{3+} + O^{2-} + \frac{1}{2}H_2$	Oktaederschicht
Reaktion (10) "Illit" - Substitution	$(K^+)^Z + (Al^{3+})^{IV} = ([ ])^Z + (Si^{4+})^{IV}$	Zwischenschicht & Tetraederschicht

**Tab. 2.2:** Typische gekoppelte Substitutionsreaktionen der Biotit-Mischkristallreihe [Dym83].

Mittels der in Tab. 2.2 angeführten Austauschreaktionen lässt sich u.a. auch die negative Schichtladung der T-O-T-Schichtpakete einer Glimmerstruktur erklären. Sie basiert im Wesentlichen auf einer Kombination folgender Mechanismen:

1. Ersatz von  $Si^{4+}$  durch ein dreiwertiges Kation  $R^{3+}$  auf der Tetraederposition
2. Ersatz eines zweiwertigen Kations  $R^{2+}$  bzw. dreiwertigen Kations  $R^{3+}$  durch ein einwertiges Kation  $R^+$  bzw. zweiwertiges Kation  $R^{2+}$  auf der Oktaederposition
3. Vakanzen auf der Oktaederposition
4. Dehydrierung von  $OH^-$  zu  $O^{2-}$  in der Oktaederschicht.

Die Kompensation der in Tetraeder- bzw. Oktaederschicht generierten negativen Schichtladungen erfolgt hierbei, wie in Kapitel 2.1 erwähnt, über den Einbau positiv geladener Zwischenschichtkationen. Eine Besetzung der zur Verfügung stehenden Kristallgitterpositionen durch die in Tabelle 2.1 aufgeführten Kationen und Anionen kann in statistischer

(= ungeordneter) Weise oder nach einem Ordnungsprinzip erfolgen. Die zur Diskussion der im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse wichtigsten Ordnungsmechanismen werden im Folgenden Abschnitt detailliert erläutert.

### **2.3 Abweichungen von der Statistik: Geordnete Besetzung der Kationen- und Anionenpositionen im Kristallgitter der Glimmer-Minerale**

Das Kristallgitter der Glimmerminerale bietet eine Vielzahl unterschiedlichster Positionen, welche durch Kationen und Anionen besetzt werden können. Insbesondere in Mischkristallreihen o.a. Minerale kommen hierfür, bedingt durch die Möglichkeit eines isomorphen Ersatzes, eine Vielzahl unterschiedlichster Ionen in Frage. Der Einbau dieser Ionen kann dabei in statistischer Art und Weise oder in geordneter Form erfolgen.

Bei einer statistischen Besetzung bzw. Verteilung zeigen Anionen und Kationen keinerlei Präferenzen bei der Besetzung der für sie in Frage kommenden Positionen. Erfolgt der Einbau jedoch in geordneter Form, so werden bestimmte Positionen tendenziell bevorzugt. Dies kann sowohl durch Unterschiede in Größe, Ladung und Bindungspräferenzen der Ionen begründet, als auch das Ergebnis struktureller bzw. geometrischer Unterschiede zwischen verschiedenen Positionen sein.

Jede Form von Ordnung auf den betreffenden Positionen innerhalb der Glimmerstruktur, sei es Zwischenschicht-, Tetraeder- oder Oktaederplatz, führt zu einem Übergang von der Gruppe höchstmöglicher Symmetrie (= statistischer Zustand) in eine Untergruppe mit niedrigerer Symmetrie (= geordneter Zustand) [McC85, Put92]. Bei der geordneten Besetzung der zur Verfügung stehenden Positionen spielt neben der langreichweitigen Ordnung, auch Fernordnung genannt, die kurzreichweitige oder Nahordnung eine ebenso bedeutende Rolle. Während das Ordnungsmuster sich bei der Fernordnung über die gesamte Struktur ausdehnt, lässt sich das Ordnungsverhalten bei Nahordnungsphänomenen nur sehr lokal innerhalb einiger weniger Elementarzellen oder Domänen beobachten. Lassen sich Fernordnungsmuster sehr gut mittels Röntgenstrahlenbeugungsverfahren detektieren, so muss man zum Nachweis von Nahordnung, deren Existenz sich im „gemittelten“ Strukturbild nicht bemerkbar macht, auf andere Verfahren zurückgreifen. Mittel der Wahl sind hierbei spektroskopische Verfahren wie z.B. Infrarot-, Raman-, NMR- und Mößbauer-Spektroskopie [San79, Dri97, Pap97]. Diese zeigen insbesondere gegenüber der lokalen Symmetrie eines einzelnen Atoms bzw. Ions eine hohe Sensitivität. Einen Überblick über die in der Literatur zum Thema

Fernordnung veröffentlichten Daten gewährt z.B. der Artikel von Bailey [Bai84b], in welchem die bei natürlich vorkommenden Glimmern beobachteten Ordnungsphänomene auf Tetraeder- und Oktaederplätzen in tabellarischer Form zusammengefasst sind.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind jedoch die mittels Mößbauer-Spektroskopie detektierbaren Nahordnungsmuster der Fe-haltigen trioktaedrischen Glimmer. Aus diesem Grunde erfolgt im weiteren Verlauf dieses Abschnittes eine Fokussierung auf die für die Untersuchungen relevantesten Werkzeuge zur Beurteilung von Kationen- und Anionen-Nahordnung: Den Pauling'schen Regeln [Pau68] und der so genannten „*Fe-F Avoidance Rule*“ [Kal75, Mas92].

### **Restriktionen bezüglich der Kationenverteilung in Fe-haltigen trioktaedrischen Glimmern, basierend auf den Aussagen der Pauling'schen Regeln:**

Unter der Annahme einer statistischen Verteilung zeigen Kationen bezüglich der in Frage kommenden Positionen keinerlei Präferenzen. Dies bedeutet jedoch, dass es in Strukturen, in denen in signifikantem Maße höherwertige Kationen inkorporiert werden, zur Ausbildung von Nahordnungskonfigurationen kommen muss, die vom elektrostatischen Standpunkt aus äußerst ungünstig sind.

Basierend auf der elektrostatischen Valenzregel von Pauling [Pau68] entwickelten Krzanowski und Newman [Krz72] diverse Auswahlkriterien bzgl. der Verteilung höherwertiger Kationen in der Oktaederschicht von Biotit-Mischkristallen. Die elektrostatische Valenzregel von Pauling besagt hierbei, dass die Ladung  $z_j$  des  $j$ -ten Anions exakt oder annähernd gleich der negativen Summe der elektrostatischen Bindungsstärken  $s_i$  der  $a$  Kationen, die es umgeben, sein muss. Definieren wir die elektrostatische Bindungsstärke des  $i$ -ten Kations als

$$s_i = \frac{n_i}{k_i}, \quad (2.1)$$

so folgt daraus:

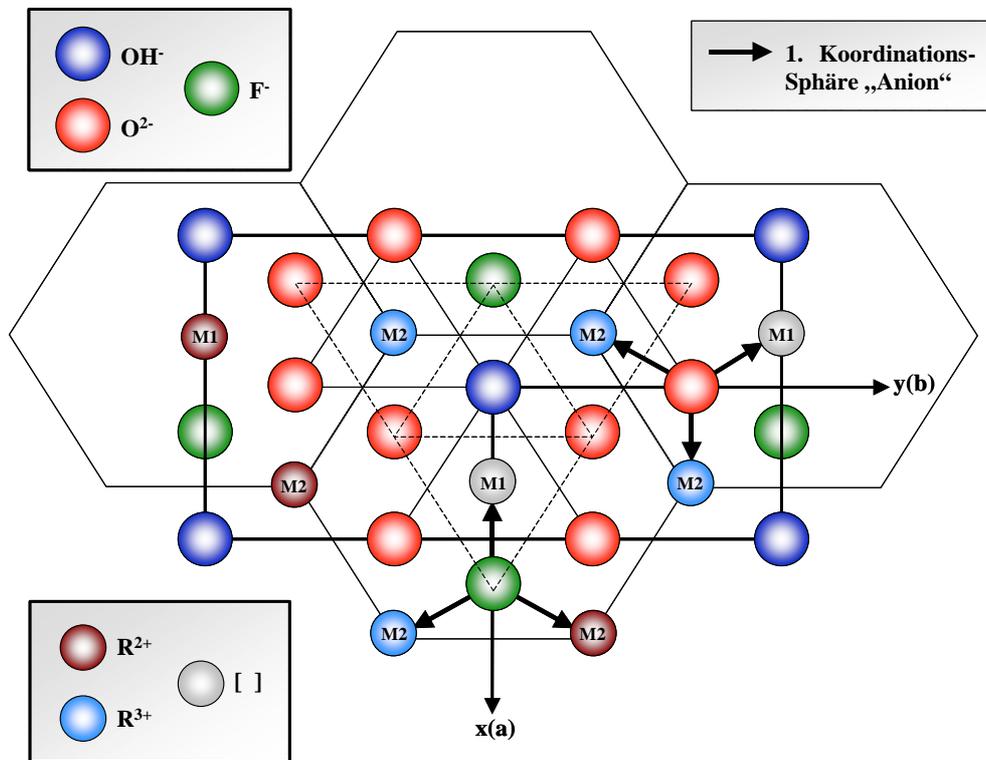
$$z_j \approx -\sum_{i=1}^a s_i = -\sum_{i=1}^a \frac{n_i}{k_i}, \quad (2.2)$$

wobei  $n_i$  die Ladung des  $i$ -ten Kations und  $k_i$  seine Koordinationszahl ist.

Bezüglich des Gesamtladungsbeitrags  $V$  der oktaedrisch koordinierten Kationen zur in Abb. 2.6 dargestellten Nahordnungskonfiguration um die Sauerstoff- und Hydroxyl-Ionen der

Oktaederschicht eines trioktaedrischen Glimmers, formulierten Krzanowski und Newman das Auswahlkriterium:

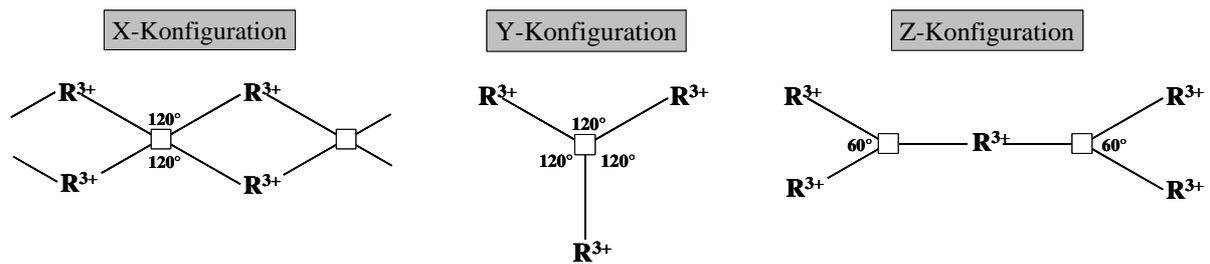
$$5 \leq V \leq 7. \quad (2.3)$$



**Abb. 2.6:** Projektion der Glimmerstruktur auf die a-b-Ebene des Kristallgitters unter besonderer Berücksichtigung der 1. Koordinationssphäre der Anionen-Spezies.

Anhand dieses Auswahlkriteriums, dessen Herleitung ausführlich in [Krz72] beschrieben ist, lassen sich nun elektrostatisch ungünstige Konstellationen wie z.B.  $R^{3+}R^{3+}R^{3+}$ ,  $R^{2+}R^{3+}R^{3+}$ ,  $R^{2+}R^{2+}[ ]$ ,  $R^{2+}[ ][ ]$  oder  $R^{3+}[ ][ ]$ , aus der Auswahl prinzipiell möglicher Nahordnungs-konfigurationen ausschließen. Für die Verteilung von höherwertigen Kationen und Vakanzen bedeutet dies weiterhin, dass diese sich bevorzugt gemäß den in Abb. 2.7 dargestellten Gruppierungen im Kristallgitter anordnen müssen [Krz72, Bag80].

Diese sich im Falle von  $R^{3+}$ - und vakanzenreichen Kristallen zu größeren Domänen zusammenschließenden Gruppierungen stellen die elektrostatisch günstigste Form der Inkorporation und Verteilung o.a. Spezies dar.



**Abb. 2.7:** Bevorzugte Gruppierungen von höherwertigen Kationen  $R^{3+}$  und Vakanzen [ ] im Biotit-Kristallgitter [Krz72].

### Assoziationsneigungen von Kationen und Anionen in Fe-haltigen trioktaedrischen Glimmern, basierend auf der „Iron-Fluorine (Fe-F) Avoidance Rule“:

Bei der Interpretation möglicher Ordnungsphänomene in der Mischkristallreihe Phlogopit-Annit, spielt auch die Möglichkeit der Substitution von OH durch F eine bedeutende Rolle [Mun77, Pet82, Rob93]. Der Beobachtung, dass das Element Fluor beim Einbau in Fe/Mg-führende Mischkristalle eine deutliche Affinität gegenüber dem Element Mg zeigt [Ram52], wurde in der Fachliteratur durch Etablierung der so genannten „Fe-F Avoidance Rule“ Rechnung getragen [Kal75]. Ansätze zur Erklärung dieses Verhaltens liefert die Kristallfeldtheorie. Basierend auf der Spektrochemischen-Reihe [Bur70], steigt die Stabilisierungsenergie des  $Fe^{2+}$  vom Fluor- zum Hydroxyl-kordinierten Ligandenfeld an. Dies bedeutet, dass die Neigung, starke kovalente Bindungen auszubilden, zwischen Fe und OH stärker ausgeprägt ist als zwischen Fe und F [San79].

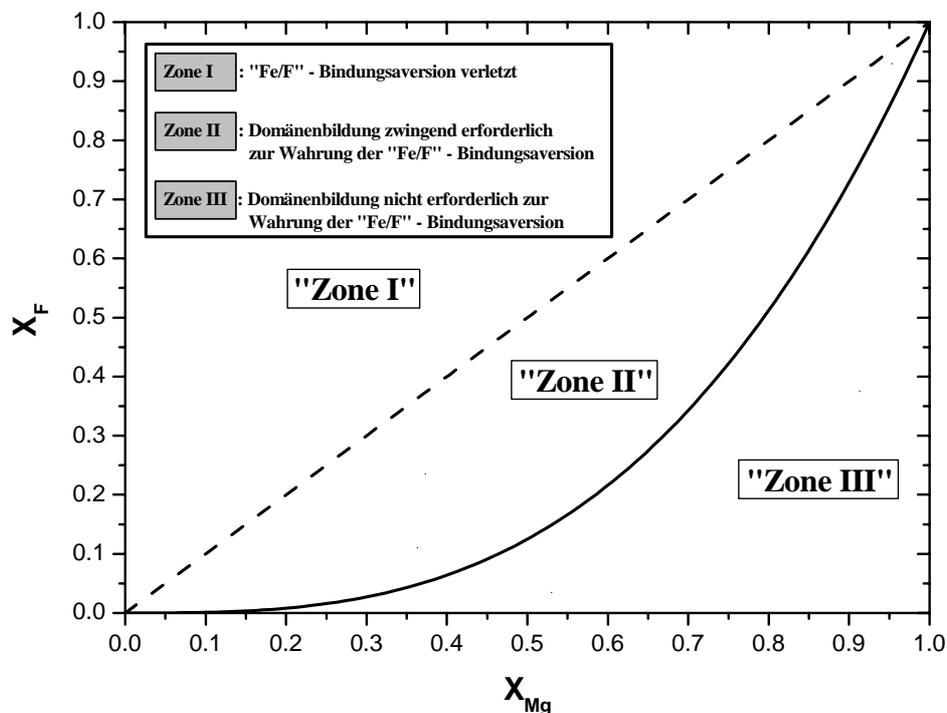
Basierend auf der „Fe-F Avoidance Rule“ entwickelte Mason [Mas92] mittels einfacher thermodynamischer Überlegungen ein Modell, mit dessen Hilfe er verschiedene Szenarien möglicher Anionen- bzw. Kationenanordnungen entwarf. Unter der Annahme, dass für die Besetzung der oktaedrisch koordinierten Plätze nur die Elemente Fe und Mg in Frage kommen, und dem Fluor-Ion bevorzugt Mg als Koordinationspartner zur Verfügung steht, ergeben sich aus Mason's Schlussfolgerungen die in Abb. 2.8 graphisch dargestellten Felder potentieller Nahordnungskonfigurationen. Diese sind wie folgt zu interpretieren:

- In Biotit-Mischkristallen, deren  $X_{Mg}$  - (= Mg/Mg+Fe) zu  $X_F$  - (= F/F+OH) Verhältnisse denen von Zone III entsprechen, können Fe-F-Bindungen durch Ausbildung von „ $^{[3]}F-Mg_3$ “- bzw. „ $^{[3]}OH-Fe_3$ “-Nahordnungskonstellationen vollständig vermieden werden. Die

relativen Konzentrationsverhältnisse der am Strukturaufbau beteiligten Spezies ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  und  $\text{F}^-$ ) erlauben hierbei eine Wahrung der „*Fe-F Avoidance Rule*“, ohne dass sich die „ $^{[3]}\text{F-Mg}_3$ “-Gruppierungen zwangsläufig zu größeren Domänen zusammenschließen müssen. Als oberer Grenzwert von Zone III, in Abb. 2.8 durch eine durchgezogene Linie markiert, ergibt sich hierbei konsequenterweise:

$$X_F^{\text{Max}} = X_{\text{Mg}}^3 \quad (2.3)$$

- Bei Mischkristallen hingegen, deren  $X_{\text{Mg}}$  - (=  $\text{Mg}/\text{Mg}+\text{Fe}$ ) zu  $X_{\text{F}}$  - (=  $\text{F}/\text{F}+\text{OH}$ ) Verhältnisse denen von Zone II entsprechen, ist zur strengen Wahrung der „*Fe-F Avoidance Rule*“ eine Cluster- bzw. Domänenbildung zwingend erforderlich: Cluster, in denen ausschließlich „ $^{[3]}\text{F-Mg}_3$ “ - Gruppierungen in nächster Nachbarschaft in Erscheinung treten.



**Abb. 2.8** „*Fe-F Avoidance Rule*“ und Zonen potentieller Domänen-Bildung nach R. A. Mason [Mas92].

- Erreichen die „ $^{[3]}\text{F-Mg}_3$ “-Domänen ihre maximale Größe, in Abb. 2.8 durch die gestrichelte Linie markiert, so ist bei weiterer Zunahme des  $X_{\text{F}}$ -Gehaltes eine Verletzung der „*Fe-F Avoidance Rule*“ unvermeidlich (Zone I). Der damit korrespondierende obere Grenzwert ist gemäß Gleichung (2.4) wie folgt zu definieren:

$$X_F^{\text{Max}} = X_{\text{Mg}} \quad (2.4)$$

Zusammenfassend sei hinsichtlich des von R. A. Mason postulierten Modells folgendes angemerkt: Während  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{F}^-$  einerseits sowie  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{OH}^-$  andererseits eindeutige Tendenzen zur Nahordnung (= Bindungsaffinität) zeigen, besitzen  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  keinerlei Präferenzen hinsichtlich der Besetzung der zur Verfügung stehenden Oktaederplätze. M(1)- und M(2)-Position werden von den kationischen Merkmalsträgern in statistischer Art und Weise besetzt. Experimentell verifiziert wurde dies z.B. von Sanz und Stone [San77].

Sie konnten anhand von NMR-Messungen nachweisen, dass M(1)-Trans- und M(2)-Cis-Position gleichberechtigt durch das  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion im strukturell implizierten Verhältnis von 1:2 besetzt werden.

Early III *et al.* [Ear95] untersuchten den Einfluss des Fluor-Ions auf das Oxidationsverhalten von F- und Fe-reichen Biotiten in Cu-haltigen wässrigen Lösungen. Hierbei stellten sie fest, dass die  $\text{Fe}^{2+}$  - Oxidation bevorzugt auf der M(2)-Position stattfindet. Dies impliziert, dass bei Substitution von  $\text{OH}^-$  durch  $\text{F}^-$ , unter Berücksichtigung der „*Fe-F Avoidance Rule*“, der Einbau des Fluors bevorzugt in nächster Nachbarschaft zur M(1)-Position erfolgt, und dort zur Deaktivierung des Oxidationsmechanismus führt.

Da die oben angeführten Ordnungsphänomene lokal begrenzt auftreten, d.h. nicht zwangsläufig ein langreichweitiges Ordnungsmuster zu erkennen ist, müssen zur Identifikation und Interpretation derselbigen Untersuchungsmethoden herangezogen werden, die nahordnungsensitiv sind. Eine dieser Methoden ist die Mößbauer-Spektroskopie, deren ausführliche Beschreibung Gegenstand des nächsten Kapitels ist.

### 3 Die Grundlagen der Mößbauer-Spektroskopie

Seit der Entdeckung der *rückstoßfreien Kernresonanzabsorption von  $\gamma$ -Strahlen* durch Rudolf Mößbauer im Jahre 1958 [Möß58], für die er im Jahre 1961 den Nobelpreis in Physik verliehen bekam, hat sich die Mößbauer-Spektroskopie zu einer bedeutenden Untersuchungsmethode in der Festkörperchemie und –physik entwickelt.

Zugänglich für mößbauerspektroskopische Untersuchungen sind dabei Kernzustände, die sensitiv auf Veränderungen ihrer elektronischen und magnetischen Umgebung reagieren. Wie Abb. 3.1 zu entnehmen ist, gibt es eine ganze Reihe von Elementen mit Isotopen, die den Mößbauer-Effekt zeigen. Allerdings sind in der Anwendung nur wenige Isotope von Interesse, darunter  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  und  $^{151}\text{Eu}$ .<sup>1</sup>

IA																Edelgas																													
H	IIA														III A	IV A	V A	VIA	VII	He																									
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne																										
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B		IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar																													
<sub>1</sub> K <sup>1</sup>	<sub>1</sub> Ca <sup>1</sup>	Sc	Ti	V	Cr	Mn	<sub>1</sub> Fe <sup>2</sup>	Co	<sub>1</sub> Ni <sup>1</sup>	Cu	<sub>1</sub> Zn <sup>1</sup>	Ga	<sub>1</sub> Ge <sup>2</sup>	As	Se	Br	<sub>1</sub> Kr <sup>1</sup>																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	<sub>1</sub> Tc <sup>1</sup>	<sub>2</sub> Ru <sup>2</sup>	Rh	Pd	Ag	Cd	In	<sub>2</sub> Sn <sup>2</sup>	<sub>1</sub> Sb <sup>1</sup>	<sub>1</sub> Te <sup>1</sup>	<sub>2</sub> I <sup>2</sup>	<sub>2</sub> Xe <sup>2</sup>																												
<sub>1</sub> Cs <sup>1</sup>	<sub>1</sub> Ba <sup>1</sup>	<sub>1</sub> La <sup>1</sup>	<sub>4</sub> Hf <sup>4</sup>	<sub>1</sub> Ta <sup>2</sup>	<sub>4</sub> W <sup>7</sup>	<sub>1</sub> Re <sup>1</sup>	<sub>4</sub> Os <sup>6</sup>	<sub>2</sub> Ir <sup>4</sup>	<sub>1</sub> Pt <sup>2</sup>	<sub>1</sub> Au <sup>1</sup>	<sub>2</sub> Hg <sup>2</sup>	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac																																											
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>Ce</td> <td><sub>1</sub>Pr<sup>1</sup></td> <td><sub>1</sub>Nd<sup>2</sup></td> <td><sub>2</sub>Pm<sup>2</sup></td> <td><sub>6</sub>Sm<sup>6</sup></td> <td><sub>2</sub>Eu<sup>4</sup></td> <td><sub>6</sub>Gd<sup>9</sup></td> <td><sub>1</sub>Tb<sup>1</sup></td> <td><sub>4</sub>Dy<sup>6</sup></td> <td><sub>1</sub>Ho<sup>1</sup></td> <td><sub>5</sub>Er<sup>5</sup></td> <td><sub>1</sub>Tm<sup>1</sup></td> <td><sub>5</sub>Yb<sup>6</sup></td> <td><sub>1</sub>Lu<sup>1</sup></td> </tr> <tr> <td><sub>1</sub>Th<sup>1</sup></td> <td><sub>1</sub>Pa<sup>1</sup></td> <td><sub>3</sub>U<sup>3</sup></td> <td><sub>1</sub>Np<sup>1</sup></td> <td><sub>1</sub>Pu<sup>1</sup></td> <td><sub>1</sub>Am<sup>1</sup></td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lw</td> </tr> </table>																		Ce	<sub>1</sub> Pr <sup>1</sup>	<sub>1</sub> Nd <sup>2</sup>	<sub>2</sub> Pm <sup>2</sup>	<sub>6</sub> Sm <sup>6</sup>	<sub>2</sub> Eu <sup>4</sup>	<sub>6</sub> Gd <sup>9</sup>	<sub>1</sub> Tb <sup>1</sup>	<sub>4</sub> Dy <sup>6</sup>	<sub>1</sub> Ho <sup>1</sup>	<sub>5</sub> Er <sup>5</sup>	<sub>1</sub> Tm <sup>1</sup>	<sub>5</sub> Yb <sup>6</sup>	<sub>1</sub> Lu <sup>1</sup>	<sub>1</sub> Th <sup>1</sup>	<sub>1</sub> Pa <sup>1</sup>	<sub>3</sub> U <sup>3</sup>	<sub>1</sub> Np <sup>1</sup>	<sub>1</sub> Pu <sup>1</sup>	<sub>1</sub> Am <sup>1</sup>	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
Ce	<sub>1</sub> Pr <sup>1</sup>	<sub>1</sub> Nd <sup>2</sup>	<sub>2</sub> Pm <sup>2</sup>	<sub>6</sub> Sm <sup>6</sup>	<sub>2</sub> Eu <sup>4</sup>	<sub>6</sub> Gd <sup>9</sup>	<sub>1</sub> Tb <sup>1</sup>	<sub>4</sub> Dy <sup>6</sup>	<sub>1</sub> Ho <sup>1</sup>	<sub>5</sub> Er <sup>5</sup>	<sub>1</sub> Tm <sup>1</sup>	<sub>5</sub> Yb <sup>6</sup>	<sub>1</sub> Lu <sup>1</sup>																																
<sub>1</sub> Th <sup>1</sup>	<sub>1</sub> Pa <sup>1</sup>	<sub>3</sub> U <sup>3</sup>	<sub>1</sub> Np <sup>1</sup>	<sub>1</sub> Pu <sup>1</sup>	<sub>1</sub> Am <sup>1</sup>	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw																																
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td><sub>i</sub>Fe<sup>ü</sup></td> <td colspan="17"></td> </tr> </table>																		<sub>i</sub> Fe <sup>ü</sup>																											
<sub>i</sub> Fe <sup>ü</sup>																																													

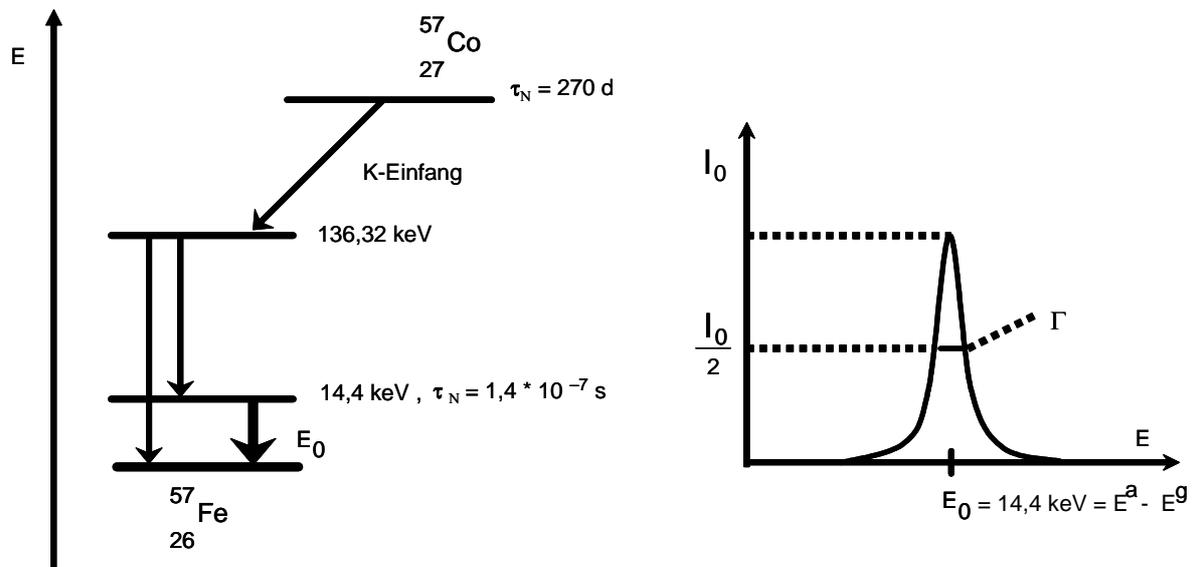
i: Zahl der Isotope mit Mößbauereffekt, ü: Zahl der beobachteten Übergänge

**Abb. 3.1:** Periodensystem der Mößbauer-Kerne.

#### 3.1 Spektroskopie mit $\gamma$ -Quanten

Nahezu alle radioaktiven Nuklide erzeugen beim Zerfall hochangeregte Tochterkerne. Diese können unter Emission von  $\gamma$ -Quanten in den Grundzustand gelangen. Betrachten wir als Beispiel  $^{57}_{26}\text{Fe}$ : Sein angeregter 136 keV-Zustand kann durch K-Einfang aus dem radioaktiven  $^{57}_{27}\text{Co}$  entstehen, d.h.  $^{57}_{27}\text{Co}^* + {}^0_{-1}e \rightarrow ^{57}_{26}\text{Fe}^*$ . Wie in Abb. 3.2 gezeigt, schließen sich nachfolgende Prozesse unter  $\gamma$ -Quanten-Emission an.

<sup>1</sup> Es wird im Folgenden die Notation  $^A_Z X$  benutzt mit  $X$ : chemisches Element,  $Z$ : Anzahl der Protonen (Ordnungszahl) und  $A=N+Z$  mit  $A$ : Massenzahl und  $N$ : Neutronenzahl.



**Abb. 3.2:** Energieniveauschema und Emissionsspektrum von  $^{57}\text{Fe}$  (links). Eine typische Emissionslinienform ist rechts gezeigt. Die natürliche Halbwertsbreite  $\Gamma_{\text{nat}}$  beträgt  $4,66 \cdot 10^{-9}$  eV.

Hier erweist sich der Übergang bei  $E_0 = 14,4$  keV als besonders günstig für spektroskopische Anwendungen, da der angeregte Zustand eine endliche Lebensdauer  $\tau_N = 1,41 \cdot 10^{-7}$  s besitzt und damit keine scharfe Energie. Die spektrale Intensitätsverteilung  $I(E)$  der von dieser Quelle emittierten  $\gamma$ -Quanten mit Maximum bei  $E_0$  ist Lorentz-förmig und besitzt eine natürliche Halbwertsbreite  $\Gamma_{\text{nat}}$ , die durch die Heisenbergsche Energie-Zeit-Unschärferelation

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \quad (3.1)$$

bestimmt wird. Die emittierte Strahlung ist in diesem Sinne monochromatisch und wird durch eine Lorentz-Kurve beschrieben gemäß

$$I(E) \propto \frac{(\Gamma/2\pi)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2\pi)^2}, \quad (3.2)$$

mit

$$\Gamma \cdot \tau_N = \hbar, \quad (3.3)$$

der mittleren Lebensdauer  $\tau_N = t_{1/2} / \ln 2 \approx 1,41 \cdot 10^{-7}$  s, der natürlichen Halbwertsbreite  $\Gamma_{\text{nat}} = 4,66 \cdot 10^{-9}$  eV und der Übergangsenergie  $E_0 = 14,4$  keV.

Um die Intensität von Absorption oder Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Energie zu messen, und so mit dieser  $\gamma$ -Strahlung Spektroskopie betreiben zu können, ist es erforderlich,

die  $\gamma$ -Emissionsenergie kontinuierlich über einen gewissen Bereich zu variieren. Diese Modulation der  $\gamma$ -Energie erfolgt durch Bewegung von Quelle und Absorber relativ zueinander, unter Ausnutzung des Doppler-Effektes:

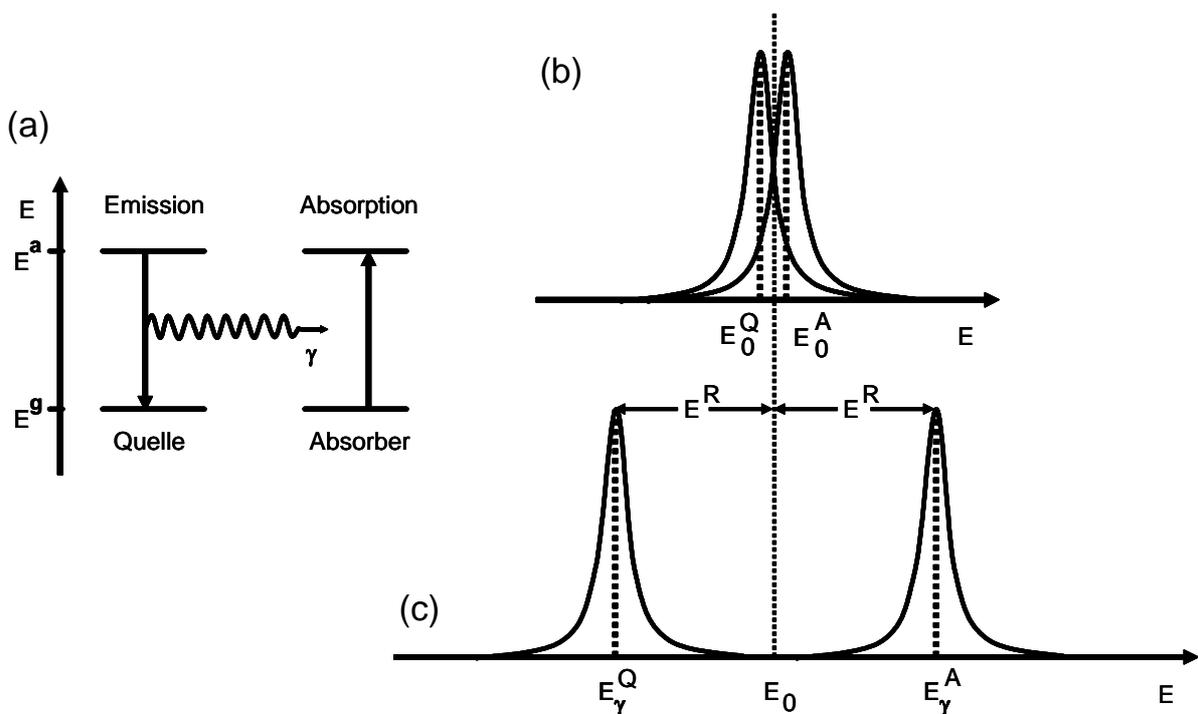
$$E_\gamma = E_0 \left( 1 \pm \frac{|v|}{c} \right). \quad (3.4)$$

Hierbei bedeutet nach Konvention das Pluszeichen eine Bewegung der Quelle in Richtung des Absorbers.

### 3.2 Gamma-Kernresonanzabsorption

Ein  $\gamma$ -Quant, das beim Übergang eines angeregten Kerns - charakterisiert durch den Energieinhalt  $E_a$  - in den Grundzustand mit Energieinhalt  $E_g$  emittiert wird, kann von einem anderen Kern des gleichen Nuklids *resonant* absorbiert werden, wenn sich Emissions- und Absorptionslinien überlappen (siehe Abb. 3.3). Das  $\gamma$ -Quant hat dabei die Energie

$$E_0 = E_a - E_g. \quad (3.5)$$



**Abb. 3.3:** (a) Prinzip der Kernresonanzabsorption von  $\gamma$ -Strahlen [Güt70], (b) Überlapp der Emissions- und Absorptionslinien, (c) Verschiebung von Emissions- und Absorptionslinien beim frei emittierenden bzw. absorbierenden Atomkern infolge des Rückstoßeffektes.

Nach einer mittleren Lebensdauer  $\tau_N$  geht der neu angeregte Kern unter Emission von  $\gamma$ -Strahlung oder Konversionselektronen wieder in den Grundzustand über, man spricht dann von Kernresonanzfluoreszenz. Konversionselektronen entstehen, wenn die Energie des angeregten Kerns nicht direkt in Form von  $\gamma$ -Quanten abgegeben, sondern indirekt im Kern auf s-Elektronen übertragen wird, die dadurch genügend Energie besitzen, um dieses Atom zu verlassen. Entscheidend für das Gelingen dieses Resonanzvorganges ist, dass die Energie des transmittierten  $\gamma$ -Quants

$$E_\gamma = \hbar\omega \quad (3.6)$$

exakt der Energiedifferenz (3.5) entspricht und sowohl beim Emissions- als auch Absorptionsprozess praktisch nicht verändert wird.

### 3.2.1 Rückstoß

Bei Emission und Absorption von  $\gamma$ -Strahlung durch Atome bzw. Moleküle in der Gas- oder Flüssigphase führt der übertragene Impuls

$$p_\gamma = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{\lambda\nu} = \frac{E_\gamma}{c} \quad (3.7)$$

zu einem Rückstoß mit der Rückstoßenergie

$$E_R = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p_\gamma^2}{2m} = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} . \quad (3.8)$$

Dabei ist  $m$  die Masse des emittierenden und absorbierenden Kerns und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Infolge des Rückstoßes treten Emissions- und Absorptionslinien nicht an der Stelle  $E_0$  auf, sondern werden jeweils um den Betrag  $E_R$  verschoben; die Emissionslinien nach kleineren ( $E_\gamma = E_0 - E_R$ ) und die Absorptionslinien nach größeren Energiewerten ( $E_\gamma = E_0 + E_R$ ).  $E_0$  liegt zwischen 10 und 100 keV,  $E_R$  dagegen im Bereich einiger meV. Die Rückstoßenergie übertrifft damit die natürlichen Linienbreiten, die für die Kernresonanzabsorption von  $\gamma$ -Strahlen von Interesse sind ( $10^{-9} \text{ eV} < \Gamma_0 < 10^{-5} \text{ eV}$ ), um einige Größenordnungen, d.h. die Resonanzbedingung  $2E_R \leq \Gamma$  ist nicht erfüllt. Eine Überlappung von Emissions- und Absorptionslinie ist, wie Abb. 3.3 (c) verdeutlicht, nicht möglich.

Bisher wurde angenommen, dass sich die Atome in Ruhe befinden. Atome oder Moleküle in der Gasphase sind jedoch, ebenso wie Atome im Festkörper, nie in Ruhe. Bewegt sich das Atom zum Zeitpunkt der Emission mit einer Geschwindigkeit  $v$  in Richtung des emittie-

renden  $\gamma$ -Quants, so erhält das Photon mit der Energie  $E_\gamma$  eine Doppler-Energie (siehe auch Glg. (3.4))

$$E_D = \frac{v}{c} E_\gamma, \quad (3.9)$$

die zu  $E_\gamma$  addiert werden muss. Es folgt somit:

$$E_\gamma = E_0 - E_R + E_D. \quad (3.10)$$

Die Linienverbreiterung infolge des Doppler-Effektes liegt ungefähr in der gleichen Größenordnung wie die Rückstoßenergie. Somit können sich Emissions- und Absorptionslinien auch für  $\Gamma \ll E_R$  überlappen, d.h. Kernresonanzabsorption kann z.B. auch in der Gasphase beobachtet werden. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist jedoch gering.

Sind die emittierenden und absorbierenden Atome mehr oder weniger fest gebundene Bestandteile des Gitters eines Festkörpers, so wird der Rückstoßimpuls nicht alleine auf den emittierenden bzw. absorbierenden Kern, sondern auf den Schwerpunkt des Systems, d. h. den Festkörper als Ganzes, übertragen:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}. \quad (3.11)$$

Die Masse  $M$  des Kristalls, d.h. die Masse der in diesem Volumen enthaltenen Atome ist so groß, dass mit dem Impulsübertrag praktisch kein Energieübertrag verbunden ist ( $\approx 10^{-24} \frac{E_\gamma^2}{2mc^2}$  für ein Mol). Emissions- oder Absorptionslinie sind im Festkörper praktisch unverschoben; die Resonanzabsorption ist energetisch möglich.

In einem realen Festkörper sind die Atome nicht starr gebunden. Beim Emissions- und Absorptionsprozess können Gitterschwingungen (Phononenübergänge) angeregt oder vernichtet werden, d.h.  $E_\gamma$  verliert oder gewinnt diese Gitteranregungsenergie, die ebenfalls in der Größenordnung von meV liegt. Dies führt zu einer Verschiebung von Emissions- und Absorptionslinie, die viel größer als  $\Gamma$  ist. Die Resonanzabsorption bzw. der Mößbauer-Effekt kann somit nur dann beobachtet werden, wenn die Emission bzw. Absorption von  $\gamma$ -Quanten ohne Änderung des Gitterschwingungszustandes erfolgt. Der Anteil dieser so genannten Null-Phononen-Prozesse wird durch den Lamb-Mößbauer-Faktor  $f$  angegeben [Weg65], welcher im folgenden Kapitel diskutiert wird.

### 3.2.2 Debye-Waller-Faktor

Im Rahmen der Quantentheorie lässt sich zeigen, dass es eine endliche Wahrscheinlichkeit  $f$  gibt,  $\gamma$ -Quanten ohne Gitteranregung zu emittieren bzw. zu absorbieren. Der Lamb-Mößbauer-Faktor  $f$  wird in der Literatur auch häufig Debye-Waller-Faktor bezeichnet, da für ihn in der Röntgenstrahlenbeugung derselbe formale Zusammenhang gilt [Sch92]. Für einen harmonischen Oszillator kann  $f$  nach der Formel

$$f = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle} \quad (3.12)$$

beschrieben werden, wobei  $k = 2\pi/\lambda = E_\gamma/(\hbar c)$  die Wellenzahl des  $\gamma$ -Quants und  $\langle x^2 \rangle$  die mittlere quadratische Schwingungsamplitude des Kerns in Richtung des  $\gamma$ -Strahls ist.  $f$  nimmt demnach mit  $E_\gamma^2$  exponentiell ab. Bei  $\gamma$ -Energien über etwa 180 keV ist die Mößbauer-Spektroskopie praktisch nicht mehr möglich. Damit  $f$  möglichst groß wird, sollte  $\langle x^2 \rangle$  möglichst klein sein, d. h. man findet große  $f$ -Werte generell in Festkörpern mit stark gebundenen Atomen, die nur kleine mittlere Auslenkungsquadrate besitzen. Jedoch ist eine kristalline Struktur des Stoffes keine notwendige Voraussetzung. Auch amorphe Materialien, Polymere und sogar ausgefrorene Lösungen können spektroskopiert werden.

Unter Verwendung der Debye'schen Näherung lässt sich der Bruchteil  $f$  der rückstoßfrei absorbierten  $\gamma$ -Quanten genauer berechnen und man erhält für den Lamb-Mößbauer-Faktor:

$$f = \exp \left[ -\frac{6E_R}{k_B \Theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right\} \right]. \quad (3.13)$$

Die Debye-Temperatur  $\Theta_D = \hbar v_{max}/k_B$  ist ein Maß für die Festigkeit der Bindung im Kristall. Generell zeigt Glg. (3.13), dass  $f$  bei tiefen Temperaturen und hohem  $\Theta_D$  groß wird. Man kann zwei Grenzfälle unterscheiden [Weg65]:

a) Tiefe Temperaturen:

$$f \approx \exp \left[ -\frac{E_R}{k_B \Theta_D} \left( \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\Theta_D^2} \right) \right] \quad \text{für } T \ll \Theta_D. \quad (3.14)$$

Bei  $T = 0$  erhält man den maximalen Debye-Waller-Faktor

$$f = \exp \left[ -\frac{3E_R}{2k_B \Theta_D} \right], \quad (3.15)$$

der aufgrund der Nullpunktsbewegung der Atome im Gitter jedoch nicht den Wert eins erreicht.

b) Hohe Temperaturen:

$$f = \exp\left[-\frac{6E_R T}{k_B \Theta_D^2}\right] \quad \text{für } T \gg \Theta_D. \quad (3.16)$$

Rückstoßfreie Emission und Absorption werden also begünstigt bei tiefen Temperaturen mit Kernen, die stark in ein Kristallgitter eingebunden sind. Für quantitative Anwendungen muss man den Lamb-Mößbauer-Faktor kennen. Er ist aber keine kristallspezifische Konstante, sondern eine lokale Eigenschaft. Wie Glg. (3.12) weiterhin verdeutlicht, ist  $f$  auch stark von der Energie der emittierten Strahlung abhängig. Deshalb können sehr hochenergetische Prozesse ( $\approx 100$  keV) nur bei sehr tiefen Temperaturen rückstoßfrei beobachtet werden.

### 3.3 Die Mößbauer-Spektroskopie und die Hyperfeinstruktur in $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektren

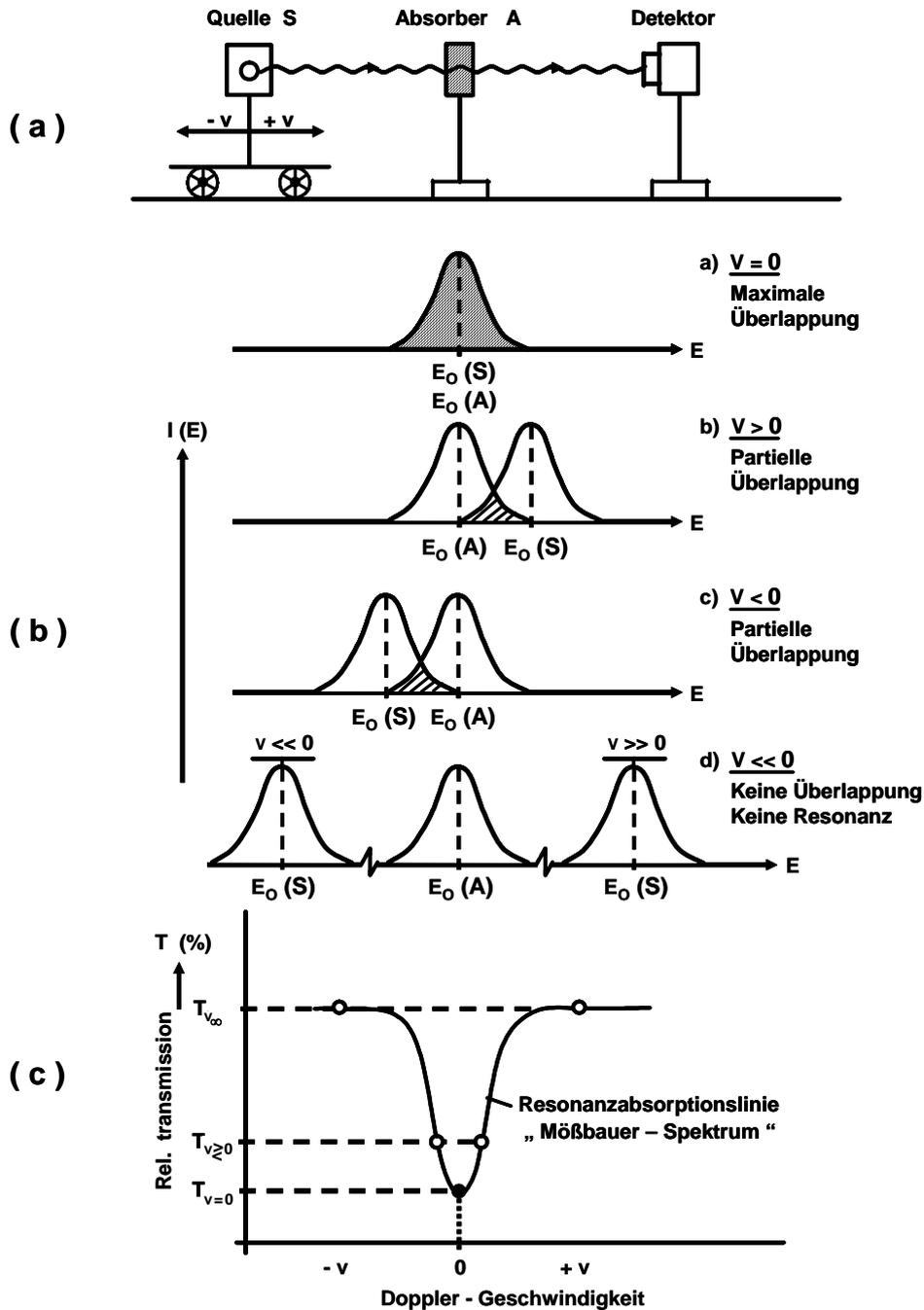
Die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von Gamma-Strahlen bildet eine wichtige Grundlage für die vor allem in der Festkörperforschung bedeutende Mößbauer-Spektroskopie. Der in Abb. 3.4(a) dargestellte prinzipielle Aufbau besteht im Wesentlichen aus einer Quelle, einem Absorber und einem Detektor für  $\gamma$ -Strahlung.

Um die Absorptionslinie (Absorber) mit der Emissionslinie (Quelle) schrittweise abtasten zu können, wird unter Ausnutzung des Doppler-Effekts die Quelle relativ zum Absorber bewegt. Befinden sich Quelle und Absorber in Ruhe (Relativgeschwindigkeit  $v = 0$ ), dann werden sich unter der Voraussetzung, dass sich die Umgebung der Mößbauer-Kerne in Quelle und Absorber sowohl in chemischer als auch physikalischer Hinsicht nicht unterscheiden, Emissions- und Absorptionslinie von rückstoßfrei emittierten  $\gamma$ -Quanten in idealer Weise überlappen. Dies ist in Abb. 3.4(b) dargestellt. In diesem Fall wird von den rückstoßfrei emittierten  $\gamma$ -Quanten ein besonders hoher Anteil von resonanzfähigen Atomkernen im Absorber absorbiert. Aussage über die Größe des Absorptionseffektes macht die von einem hinter dem Absorber angebrachten Detektor registrierte Zählrate.

Bewegt man die Quelle auf den Absorber zu ( $v > 0$ ) bzw. vom Absorber weg ( $v < 0$ ), so erfährt die Energie des  $\gamma$ -Quants durch die aufgeprägte Geschwindigkeit  $v$  eine Änderung gemäß Glg. (3.4).

Daraus resultiert eine Verschiebung der Emissionslinie in Richtung größerer bzw. kleinerer Übergangsenergien. Da die Absorptionslinie ihre Position nicht ändert, vermindert sich der Überlappungsgrad. Im Absorber finden weniger Absorptionsprozesse statt und die entsprechenden vom Detektor registrierten Zählraten sind bei  $v \neq 0$  größer als bei  $v = 0$ . Die

entsprechende Auftragung der relativen Transmission als Funktion der Relativgeschwindigkeit (Doppler-Geschwindigkeit) zwischen Quelle und Absorber nennt man Mößbauer-Spektrum (Abb. 3.4(c)).



**Abb. 3.4:** (a) Prinzipieller Aufbau für die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption. (b) Doppler-Effekt: Relativbewegung von Quelle und Absorber. (c) Mößbauer-Spektrum: Relative Transmission  $T$  [%] als Funktion der Relativgeschwindigkeit  $v$  zwischen Quelle und Absorber [Güt95].

Das Mößbauer-Spektrum zeigt maximale Resonanz und somit minimale relative Transmission bei Relativgeschwindigkeiten, bei denen Emissions- und Absorptionslinie optimal überlappen. Bei hohen positiven bzw. negativen Geschwindigkeiten geht die Überlappung von Emissions- und Absorptionslinie gegen Null, der Resonanzeffekt verschwindet, d.h. die relative Transmission wird maximal.

Für die Gesamtheit der in Abhängigkeit der Quellengeschwindigkeit  $v$  gemessenen Transmissionswerte eines Mößbauer-Spektrums  $T(v)$  gilt im streng mathematischen Sinne folgender Zusammenhang [Weg65, Ran93]:

$$T(v) = 1 - Rf_s \left( 1 - \int_{-\infty}^{+\infty} Q(v, E_s, E) \cdot e^{-\sigma_a(E_s, E)n_a} dE \right) \quad (3.17)$$

$$= 1 - Rf_s + Rf_s \int_{-\infty}^{+\infty} Q(v, E_s, E) \cdot e^{-\sigma_a(E_s, E)n_a} dE \quad (3.18)$$

Hierbei sind:

$1 - Rf_s$  der Untergrundbeitrag, der nicht von 14,4 keV  $\gamma$ -Quanten geliefert wird. Im Falle der  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie sind dies typischerweise Beiträge benachbarter Röntgenlinien (Quellenmaterial, Bleiabschirmung, etc.) bzw. Compton-Beiträge höherenergetischer  $\gamma$ -Strahlung (137 keV bzw. 122 keV; vgl. Zerfallsschema Abb. 3.2).

$Rf_s$  ist der Untergrundbeitrag, der von 14,4 keV  $\gamma$ -Quanten der Menge  $R$  stammt, welche von einer Quelle mit Lamb-Mößbauer-Faktor  $f_s$  rückstoßfrei emittiert wurden.

Das Integral in Glg. (3.18) ist das so genannte Transmissionsintegral, mit dessen Hilfe sich die im Mößbauer-Spektrum sichtbare Mößbauer-Linie beschreiben lässt. Es beinhaltet sämtliche spektralen Informationen chemischer, kristallographischer, magnetischer und dynamischer Natur, die bei der untersuchten Probe von Interesse sind.

Das Transmissionsintegral setzt sich hierbei, wie Glg. (3.18) zu entnehmen ist, aus zwei Beiträgen zusammen: Dem Emissionsspektrum der Quelle, gegeben durch

$$Q(v, E_s, E) = \frac{\frac{\Gamma_0}{2\pi}}{\left( E - E_s \left( 1 + \frac{v}{c} \right) \right)^2 + \left( \frac{\Gamma_0}{2} \right)^2} \quad (3.19)$$

und dem Absorptionsspektrum des Absorbers ( $e^{(\dots)}$ ), mit Absorptionsquerschnitt

$$\sigma_a(E_a, E) = \sigma_0 f_a \frac{\left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2}{(E - E_a)^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2}, \quad (3.20)$$

wobei gilt:

$\Gamma_0$  = natürliche Linienbreite des  $^{57}\text{Fe}$  ( $= \Gamma_{nat}$ ),

$\sigma_0 = 2,56 \cdot 10^{-18} \text{cm}^2$  = Wirkungsquerschnitt eines  $^{57}\text{Fe}$ -Kerns bzgl. des Einfangs von 14,4 keV- $\gamma$ -Quanten,

$n_a$  = Flächendichte des  $^{57}\text{Fe}$  im Absorber und

$f_a$  = Lamb-Mössbauer-Faktor der Probe.

Für den Grenzfall des „Dünnen Absorbers“,

$$\sigma_a(E_a, E) \ll 1, \quad (3.21)$$

lässt sich der Exponentialterm in Glg. (3.18) in einer Taylor-Reihe entwickeln und das Transmissionsintegral mit Hilfe des Faltungssatzes lösen [Weg65, Ran93]. Man erhält dann:

$$T(\nu) = 1 - R f_s t_a \frac{\Gamma_a}{2} \frac{\frac{\Gamma_s + \Gamma_a}{2}}{\left(E_a - E_s \left(1 + \frac{\nu}{c}\right)\right)^2 + \left(\frac{\Gamma_s + \Gamma_a}{2}\right)^2}. \quad (3.22)$$

$\Gamma_s$  und  $\Gamma_a$  definieren hierbei die für Emissionslinie der Quelle und Absorptionslinie des Absorbers spezifischen Linienbreiten.  $t_a$  ist ein in der Mößbauer-Spektroskopie häufig verwendeter dimensionsloser Parameter, mit dessen Hilfe sich die effektive Dicke eines Absorbers beschreiben lässt. Für ihn gilt folgender Zusammenhang:

$$t_a = \sigma_0 f_a n_a \frac{\Gamma_0}{\Gamma_a}. \quad (3.23)$$

Für die im Spektrum sichtbare (= eingeschlossene) Fläche des Mößbauer-Signales gilt somit unter Berücksichtigung der „Dünnen Absorber“-Näherung:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (1 - T(\nu)) d\nu = \pi R f_s t_a \frac{\Gamma_a}{2} \frac{c}{E_s}. \quad (3.24)$$

Skaliert man Ausdruck (3.24) auf die in der Mößbauer-Spektroskopie gebräuchliche Energie-Einheit mm/s, so erhält man

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (1 - T(\nu)) d\nu = \pi R f_s t_a \frac{\Gamma_a [\text{mm/s}]}{2}, \quad (3.25)$$

wobei gilt:

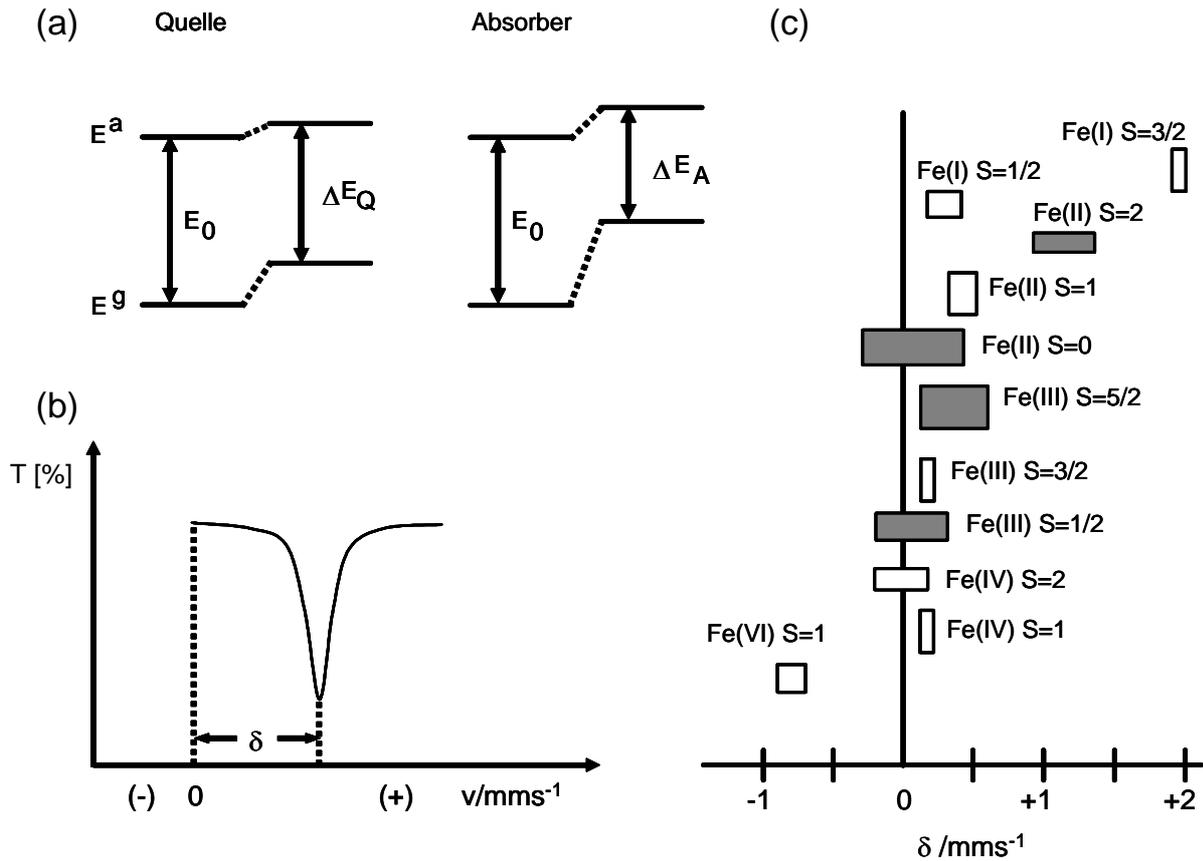
$$\Gamma_a [\text{mm/s}] = \frac{\Gamma_a [\text{eV}] \cdot c [\text{mm/s}]}{E_s [\text{eV}]} \quad (3.26)$$

### 3.3.1 Elektrische Hyperfeinwechselwirkung

In Mößbauer-Spektren können eine oder mehrere Resonanzlinien auftreten. Die Anzahl der Resonanzlinien und ihre Lage bezüglich der Relativgeschwindigkeit zwischen Quelle und Absorber werden durch Wechselwirkungen zwischen den Atomkernen und elektrischen bzw. magnetischen Feldern am Kernort bestimmt, welche in erster Linie von den Valenzelektronen hervorgerufen werden. Stärke und Art dieser Wechselwirkungen werden im Mößbauer-Spektrum anhand der drei Parameter Isomerieverschiebung  $\delta$ , elektrische Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q$  und magnetische Aufspaltung  $\Delta E_M$  beschrieben.

#### 3.3.1.1 Elektrische Monopolwechselwirkung: Isomerieverschiebung

Die Energien des Grund- und angeregten Zustandes werden infolge elektrischer Monopolwechselwirkung ( $E_0$ ) um die Beträge  $(\delta E)_g$  bzw.  $(\delta E)_a$  verschoben. Da der Atomkern im angeregten Zustand eine andere räumliche Ausdehnung als im Grundzustand hat, gilt hierbei  $(\delta E)_g \neq (\delta E)_a$ . Ursache der Energieverschiebung ist die Coulombwechselwirkung des Kerns mit den s-Elektronen, die eine endliche Dichte  $|\psi(0)|^2$  am Ort des Kerns haben. Die in Abwesenheit jeglicher Störungen und Wechselwirkungen auftretende Übergangsenergie  $E_0$  geht dabei in die Energie  $E_Q$  (Quelle) bzw.  $E_A$  (Absorber) über. Dies verdeutlicht Abb. 3.5(a).



**Abb. 3.5:** Theorie der Isomerieverschiebung: (a)  $E_0$  stellt den Energieunterschied zwischen Grund- ( $E_g$ ) und angeregtem ( $E_a$ ) Kernzustand ohne umgebende Elektronen dar.  $\Delta E_Q$  und  $\Delta E_A$  gelten dagegen für Kerne mit unterschiedlicher  $s$ -Elektronendichte. Die Isomerieverschiebung  $\delta$  beträgt  $\Delta E_A - \Delta E_Q$ . Das resultierende Mößbauer-Spektrum ist schematisch in (b) gezeigt. (c) zeigt eine Übersicht über die Isomerieverschiebungsbereiche verschiedener Fe-Verbindungen und -Valenzzustände relativ zu  $\alpha$ -Fe.

Die im Mößbauer-Experiment messbare Differenz zwischen den Energieverschiebungen

$$\Delta E_Q = E_Q - E_0 \quad (3.27)$$

und

$$\Delta E_A = E_A - E_0 \quad (3.28)$$

wird Isomerieverschiebung  $\delta$  genannt. Im nicht-relativistischen Grenzfall gilt [Güt78]:

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_Q = \text{const} \cdot \left\{ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_Q^2 \right\} \cdot (R_a^2 - R_g^2). \quad (3.29)$$

Somit ist  $\delta$  explizit abhängig von einem Hüllenfaktor, gegeben durch die Elektronendichten  $|\psi(0)|_A^2$  und  $|\psi(0)|_Q^2$  am Kernort, und einem Kernfaktor, gegeben durch die Kernradien  $R_a$  und  $R_g$  im angeregten Zustand und Grundzustand.  $(R_a^2 - R_g^2)$  bestimmt dabei das Vorzeichen und

$\left\{ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_Q^2 \right\}$  die absolute Größe von  $\delta$ . Da man es in einem Quelle-Absorber-Paar nur mit ein und demselben Mößbauer-Kern zu tun hat und es in der Mößbauer-Spektroskopie üblich ist, lediglich das Absorbermaterial zu wechseln, sind bei gegebener Quelle die Werte für  $(R_a^2 - R_g^2)$  und  $|\psi(0)|_Q^2$  Konstanten.  $\delta$  ist somit direkt proportional zur Elektronendichte  $|\psi(0)|_A^2$  am Kernort des Absorbers. Die s-Elektronendichte am Kernort wird im Wesentlichen durch Änderungen in der Elektronenanordnung der Valenzschale beeinflusst. Dies kann auf direktem Wege durch eine Veränderung in der Elektronenbesetzung des äußersten s-Orbitals oder indirekt durch eine Änderung in der Besetzung der p-, d- oder f-Atomorbitale, die äußere s-Elektronen gegen die Anziehungskraft des Atomkerns abschirmen, erfolgen. Man kann also durch Messung der Isomerieverschiebung  $\delta$  Informationen über Oxidationszustand und Bindungseigenschaften eines bestimmten Mößbauer-Atoms erhalten [Wer64, Gü71, Ber85]. Wie Abb. 3.5(b) verdeutlicht, ist im Mößbauer-Spektrum die Isomerieverschiebung als Abstand der Resonanzlinie bzw. des Schwerpunkts eines Multipletts von der Relativgeschwindigkeit Null gegeben.

### 3.3.1.2 Elektrische Quadrupolwechselwirkung

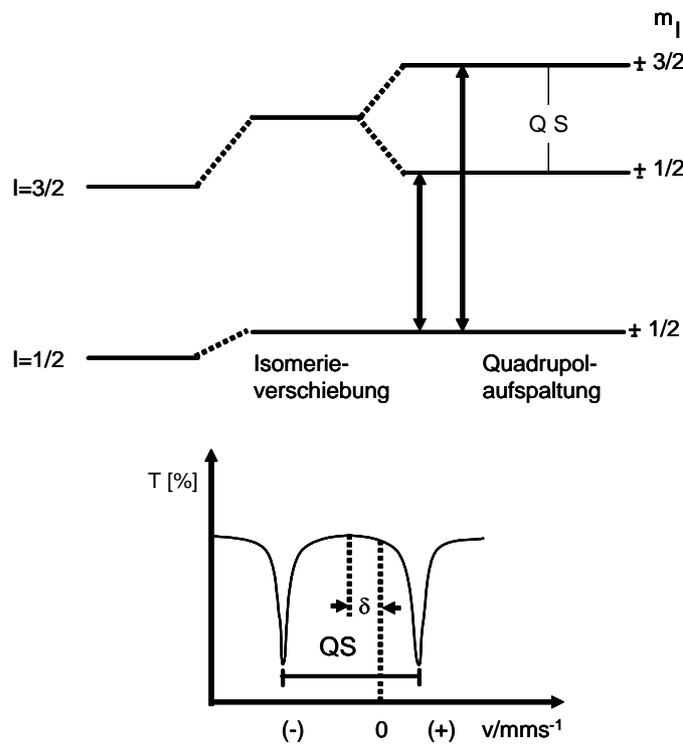
Elektrische Quadrupolwechselwirkung ( $E2$ ) existiert für alle Kernniveaus mit Drehimpulsquantenzahlen  $I > 1/2$ . Für solche Zustände ist die Kernladungsverteilung nicht kugelsymmetrisch, d.h. es existiert ein Kernquadrupolmoment ( $eQ \neq 0$ ). Dieses Kernquadrupolmoment wechselwirkt mit elektrischen Feldgradienten ( $EFG$ ), die durch von kubischer Symmetrie abweichende elektronische Umgebungen des Kerns hervorgerufen werden. Der  $EFG$  wird durch den symmetrischen elektrischen Feldgradiententensor beschrieben, dessen Elemente durch die zweite Ableitung des durch die Ladungen der Umgebung erzeugten elektrischen Potentials  $V$  gegeben sind [Güt78]:

$$EFG = - \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \end{vmatrix} . \quad (3.30)$$

Bei geeigneter Wahl des Hauptachsensystems lässt sich der  $EFG$  vollständig durch die beiden unabhängigen Parameter  $V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$  und  $\eta$  beschreiben. Der Asymmetrieparameter  $\eta$  ist definiert durch:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} . \quad (3.31)$$

Wählt man  $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$ , so ist der Bereich für  $\eta$  mit  $0 \leq \eta \leq 1$  festgelegt. Bei axialer Symmetrie ist  $V_{xx} = V_{yy}$  und  $\eta$  infolgedessen Null. Dies trifft zu, wenn eine drei- oder höherzählige Drehachse vorliegt. Der *EFG* verschwindet vollständig bei kubischer Symmetrie. Aufgrund elektrischer Quadrupolwechselwirkung spalten Kernenergieniveaus mit einem Spin  $I > 1/2$  in  $(I + 1/2)$  Hyperfeinniveaus, charakterisiert durch die magnetische Spinquantenzahl  $m_I$ , auf. Abb. 3.6 zeigt dies für  $I = 3/2$ .



**Abb. 3.6:** Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q$  und Isomerieverschiebung  $\delta$  am Beispiel des  $^{57}\text{Fe}$ .

Die Anzahl der erlaubten Übergänge wird einerseits vom Spin  $I$  der beteiligten Atomkerne im angeregten bzw. Grundzustand und andererseits von quantenmechanischen Auswahlregeln ( $\Delta m_I = 0, \pm 1$ ) bestimmt. Aus diesem Grunde sind beim  $^{57}\text{Fe}$  zwei Übergangslinien (siehe Abb. 3.6) möglich, die sich energetisch um den Betrag

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} eQV_{zz} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.32)$$

der Quadrupolaufspaltung voneinander unterscheiden, und die auf Grund der in Kap. 3.3.1.1 besprochenen elektrischen Monopolwechselwirkung um den gleichen Betrag ( $\cong$  Isomerieverschiebung  $\delta$ ) verschoben sind.

In Verbindungen ein und desselben Mößbauer-Atoms werden Änderungen in der Größe der Quadrupolaufspaltung ausschließlich durch unterschiedliche Inhomogenitäten des elektrischen Feldes am Kernort bestimmt. Je stärker die Inhomogenität, umso größer ist die Quadrupolaufspaltung. Für eine qualitative Betrachtung genügt die Feststellung, dass folgende drei Ursachen ein inhomogenes elektrisches Feld am Kernort eines betrachteten Atoms erzeugen können [Güt70]:

1. *Valenzbeitrag*  $V_{zz}^{Val}$ : Dieser Beitrag wird durch eine nichtkubische Verteilung der Elektronen in den Valenzorbitalen des Mößbauer-Atoms selbst erzeugt.
2. *Gitter- oder Ligandenbeitrag*  $V_{zz}^{Git}$ : Jede nichtkubische Anordnung der Liganden um das Mößbauer-Zentralatom oder chemisch verschiedene Liganden erzeugen ein inhomogenes elektrisches Feld am Kern. Dasselbe gilt für nichtkubisch angeordnete Punktladungen oder Defekte im Gitter.
3. Polarisation innerer Elektronenschalen des betrachteten Atoms durch die unter 1) und 2) genannten Ursachen, daraus resultiert eine zusätzliche Störung des Feldes am Ort des Atomkerns.

Für die elektrische Quadrupolaufspaltung der Mößbauer-Linie ist die Summe aller betrachteten Felder verantwortlich. Der effektive Feldgradient ist daher durch

$$V_{zz}^{Eff} = (1-\gamma_{\infty}) \cdot V_{zz}^{Git} + (1-R) \cdot V_{zz}^{Val} \quad (3.33)$$

gegeben.  $-R \cdot V_{zz}^{Val}$  und  $-\gamma_{\infty} \cdot V_{zz}^{Git}$  berücksichtigen den Beitrag der verschobenen Rumpfladungen. Da die induzierte Ladungsverteilung das primäre Feld abschirmt, werden die Proportionalitätsfaktoren  $R$  und  $\gamma_{\infty}$  mit negativen Vorzeichen eingeführt. Man nennt die Erzeugung von Feldgradienten durch Ladungsverschiebung in der Elektronenhülle den Sternheimer-Effekt [Weg65],  $R$  und  $\gamma_{\infty}$  die *Sternheimer-Antishielding-Faktoren*.

Durch Relativbewegung von Quelle und Absorber bringt man die unaufgespaltene Emissionslinie mit beiden Übergangslinien zur Deckung, so dass in dem in Abb. 3.6 (unten) dargestellten Mößbauer-Spektrum zwei Resonanzlinien (Quadrupoldublett) erscheinen, die je nach der Stärke der Quadrupolwechselwirkung mehr oder weniger gut aufgelöst sind. Die Isomerieverschiebung  $\delta$  ist durch den Abstand des Mittelpunkts des Quadrupoldubletts bzw. des aus magnetischer Aufspaltung resultierenden Multipletts (Kap. 3.3.2) von der Relativgeschwindigkeit Null gegeben. Aus der elektrischen Quadrupolaufspaltung kann man Aufschlüsse über die Molekülsymmetrie, den Oxidationszustand und den Spinzustand des betrachteten Mößbauer-Atoms im Festkörper gewinnen [Mar79, Sal87, Bur94].

### 3.3.2 Magnetische Aufspaltung

Die Zeeman-Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment  $\mu = \gamma \hbar I$  des Kerns, welches bei Kernniveaus mit einem Spin  $I > 0$  immer gegeben ist, und einem Magnetfeld  $H$  am Kernort führt zu einer weiteren Aufspaltung der Kernniveaus entsprechend der möglichen Orientierungsquantenzahlen  $m_I$  [Güt78, Güt95].  $H$  kann seinen Ursprung in dem Mößbauer-Atom selbst haben ( $\vec{H}_{Atom}$ ), kann durch die Atome des Gitters ( $\vec{H}_{Git}$ ), oder durch ein von außen angelegtes Feld ( $\vec{H}_{ext}$ ) erzeugt werden ( $\vec{H} = \vec{H}_{Atom} + \vec{H}_{Git} + \vec{H}_{ext}$ ). Infolge magnetischer Wechselwirkung ( $M1$ ) spalten die beteiligten Kernniveaus in  $(2I + 1)$  Hyperfeinniveaus auf, wie dies in Abb. 3.7 am Beispiel des  $^{57}\text{Fe}$ -Kerns schematisch wiedergegeben ist.

Die einzelnen Hyperfeinniveaus sind durch die magnetische Spinquantenzahl  $m_I$  charakterisiert. Eine weitergehende Aufspaltung ist nicht mehr möglich. Die Energie der einzelnen Hyperfeinniveaus ist bestimmt durch den Ausdruck:

$$E_M = - \mu \cdot H \cdot \frac{m_I}{I} . \quad (3.34)$$

Eine quantenmechanisch hergeleitete Regel besagt, dass zwischen den Hyperfeinniveaus nur solche Übergänge erlaubt sind, für die  $\Delta I = \pm 1$  und  $\Delta m_I = 0$  oder  $\pm 1$  gilt. Auf diese Weise kommen die in Abb. 3.7 eingezeichneten sechs Übergangsmöglichkeiten zwischen den magnetisch aufgespaltenen Kernzuständen zustande. Für die Aufspaltung des Grundzustandes gilt

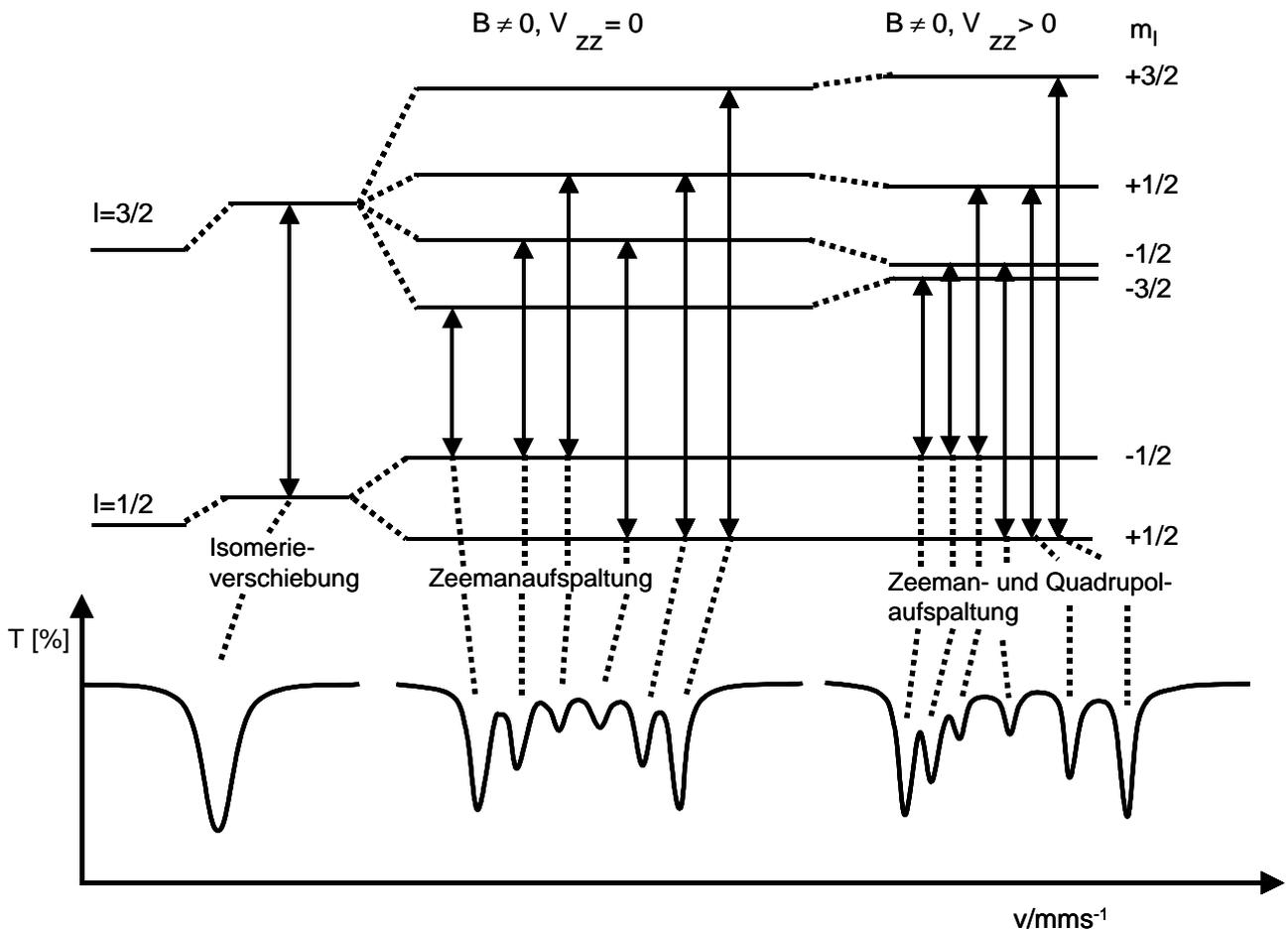
$$\Delta E_M(g) = \frac{\mu_g}{I_g} \cdot H \quad (3.35)$$

und für die Aufspaltung des angeregten Zustandes

$$\Delta E_M(a) = \frac{\mu_a}{I_a} \cdot H . \quad (3.36)$$

Bringt man im Mößbauer-Experiment die unaufgespaltene Emissionslinie durch Relativbewegung mit den sechs Übergangslinien zur Deckung, dann findet man im Mößbauer-Spektrum die in Abb. 3.7 dargestellten sechs Resonanzlinien.

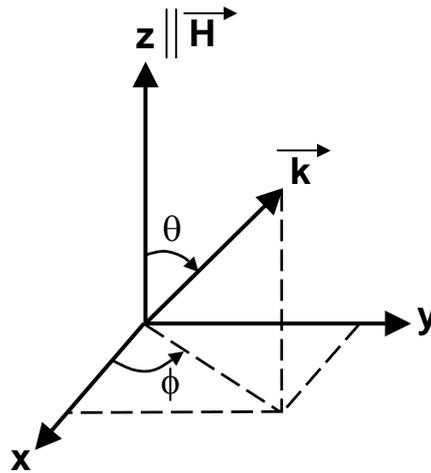
Glg. (3.34) lässt erkennen, dass die magnetische Hyperfeinaufspaltung ganz analog zur Isomerieverschiebung (3.29) einerseits durch einen Kernfaktor, in diesem Falle das magnetische Moment  $\mu$ , und andererseits durch eine von Eigenschaften der Elektronenhülle abhängige Größe, nämlich das Magnetfeld  $H$  am Kernort, bestimmt wird. Aus Mößbauer-Spektren mit magnetischer Hyperfeinaufspaltung können z. B. Informationen über Richtung und Betrag interner Magnetfelder gewonnen werden [Güt78, Lon86].



**Abb. 3.7:** Magnetische Aufspaltung ( $B \neq 0$ ) in  $^{57}\text{Fe}$  ohne ( $B \neq 0, V_{zz} = 0$ ) und mit elektrischer Quadrupolwechselwirkung ( $B \neq 0, V_{zz} > 0$ ), sowie resultierende Mößbauer-Spektren (schematisch). Die Isomerieverschiebung ergibt sich aus der Lage des Signalschwerpunkts.

### 3.4 Relative Intensitäten der Resonanzlinien

Die Übergangswahrscheinlichkeiten oder Linienintensitäten der Hyperfeinstrukturkomponenten in einem Mößbauer-Spektrum, das entweder Quadrupol- oder magnetische Hyperfeinfeld-aufspaltung zeigt, werden durch die Eigenschaften des Kernüberganges bestimmt. Neben Spin und Parität des angeregten Zustandes und des Grundzustandes eines Kernes sind die Multipolarität des Überganges und die geometrische Anordnung von Quelle und Absorber die bestimmenden Faktoren. Die Linienintensitäten zeigen eine Winkelabhängigkeit zwischen der Ausbreitungsrichtung der  $\gamma$ -Strahlung und der Orientierung des Hauptachsensystems des *EFG* bzw. der Richtung eines magnetischen Feldes am Kernort. Das der Geometrie der Anordnung zugrundeliegende Koordinatensystem ist in Abb. 3.8 dargestellt.



**Abb. 3.8** Definition der polaren Winkel  $\theta$ ,  $\phi$ .  $\vec{k}$  ist der Wellenvektor der emittierten  $\gamma$ -Strahlung. Die z-Achse des Koordinatensystems wird durch die Richtung des magnetischen Feldes  $\vec{H}$  definiert bzw. parallel zur z-Achse eines axialsymmetrischen EFG ausgerichtet [Güt78], [Haw88].

Die mathematischen Ausdrücke für die Winkelabhängigkeiten der erlaubten Übergänge sind in Tab. 3.1 [Haw88] aufgelistet.

Elektrischer Quadrupol (E2) - Übergang					
Übergang	$\Delta m_I$	Winkelabhängigkeit	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 90^\circ$	$\langle \theta \rangle$
$\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$	-	$3/2 \cdot (1 + \cos^2 \theta)$	3	3/2	1
$\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$	-	$1 + 3/2 \cdot \sin^2 \theta$	1	5/2	1
Magnetischer Dipol (M1) - Übergang					
Übergang	$\Delta m_I$	Winkelabhängigkeit	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 90^\circ$	$\langle \theta \rangle$
$3/2 \rightarrow 1/2$	+1	$9/4 \cdot (1 + \cos^2 \theta)$	9/2	9/4	3
$-3/2 \rightarrow -1/2$	-1				
$1/2 \rightarrow 1/2$	0	$3 \cdot \sin^2 \theta$	0	3	2
$-1/2 \rightarrow -1/2$	0				
$-1/2 \rightarrow 1/2$	+1	$3/4 \cdot (1 + \cos^2 \theta)$	3/2	3/4	1
$1/2 \rightarrow -1/2$	-1				

**Tab. 3.1** Winkelabhängigkeit der Kernübergänge;  $m_I$  = Spinquantenzahl.

Unter der Annahme isotroper Atomschwingungen lassen sich mittels Tab. 3.1 die relativen Linienintensitäten eines quadrupolaufgespaltenen Dubletts wie folgt berechnen:

$$R = \frac{I\left[\left|\frac{3}{2}\right\rangle \Rightarrow \left|\frac{1}{2}\right\rangle\right]}{I\left[\left|\frac{1}{2}\right\rangle \Rightarrow \left|\frac{1}{2}\right\rangle\right]} = \frac{\frac{3}{2}(1 + \cos^2\theta)}{\left(1 + \frac{3}{2}\sin^2\theta\right)}; \quad R(\theta=0^\circ) = 3/1; \quad R(\theta=90^\circ) = 3/5. \quad (3.37)$$

Bei Einkristallen oder bei einer Pulverprobe, die nach einer bestimmten Vorzugsrichtung orientiert ist (Textureffekt), variieren die Intensitäten der den beiden Übergängen zugeordneten Linien zwischen 3 und 3/2 für den  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$  - Übergang und zwischen 1 und 5/2 für den  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 1/2$  - Übergang. Gemittelt über alle Möglichkeiten der Orientierung bezüglich  $\theta$  ergibt sich:

$$\langle R \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \frac{3}{2}(1 + \cos^2\theta) \sin\theta d\theta}{\int_0^{2\pi} \left(1 + \frac{3}{2}\sin^2\theta\right) \sin\theta d\theta} = 1. \quad (3.38)$$

Folglich haben die Linien eines quadrupolaufgespaltenen Dubletts, das eine Pulverprobe mit willkürlich orientierten Kristalliten liefert, gleiche Intensitäten.

Die relativen Linienintensitäten eines magnetisch aufgespaltenen Hyperfeinmusters wie es bei Einkristallen vorliegt, ergeben sich nach Tab. 3.1 zu

$$3 : 0 : 1 : 1 : 0 : 3 \quad \text{für } \theta = 0^\circ$$

und

$$3 : 4 : 1 : 1 : 4 : 3 \quad \text{für } \theta = 90^\circ.$$

(3.39)

Integriert man analog Gl. (3.38) über alle Richtungen, so erhält man für eine magnetische Pulverprobe:

$$\begin{aligned} \left(\frac{3}{2} \Rightarrow \frac{1}{2}\right), \left(-\frac{3}{2} \Rightarrow \frac{1}{2}\right) &: \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \frac{9}{4} (1 + \cos^2\theta) \sin\theta d\theta = 3 \\ \left(\frac{1}{2} \Rightarrow \frac{1}{2}\right), \left(-\frac{1}{2} \Rightarrow -\frac{1}{2}\right) &: \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} 3 \sin^2\theta \sin\theta d\theta = 2 \\ \left(-\frac{1}{2} \Rightarrow \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2} \Rightarrow -\frac{1}{2}\right) &: \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \frac{3}{4} (1 + \cos^2\theta) \sin\theta d\theta = 1. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Demzufolge verhalten sich bei der in dieser Arbeit angewandten  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie die relativen Linienintensitäten der sechs möglichen Übergänge wie 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3. Ein entsprechendes Mößbauer-Spektrum ist in Abb. 3.7 gezeigt.

## 4 Probencharakterisierung; Einordnung der untersuchten Proben in die „Phlogopit-Annit“ Mischkristallreihe

Zur Überprüfung ob und in welchem Maße sich Nahordnungsmechanismen in Biotiten der Mischkristallreihe „Phlogopit-Annit“ mittels Mößbauer-Spektroskopie beschreiben und interpretieren lassen, ist es sinnvoll, bei der Probenauswahl ein möglichst breites Spektrum des interessierenden Kationen- und Anionen-Zusammensetzungsbereiches abzudecken. Bzgl. ihrer Elementverteilung heterogen zusammengesetzte Proben sind Voraussetzung dafür, dass es innerhalb der relevanten Strukturmodule, der 1. und 2. Koordinationssphäre der oktaedrisch koordinierten M(1)- bzw. M(2)-Position, zu signifikanten bzw. detektierbaren Ordnungsphänomenen kommt. Zu diesem Zwecke wurden insgesamt 5 Biotit-Mischkristalle unterschiedlichster Lokalitäten ausgewählt und deren Chemismus mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde charakterisiert.

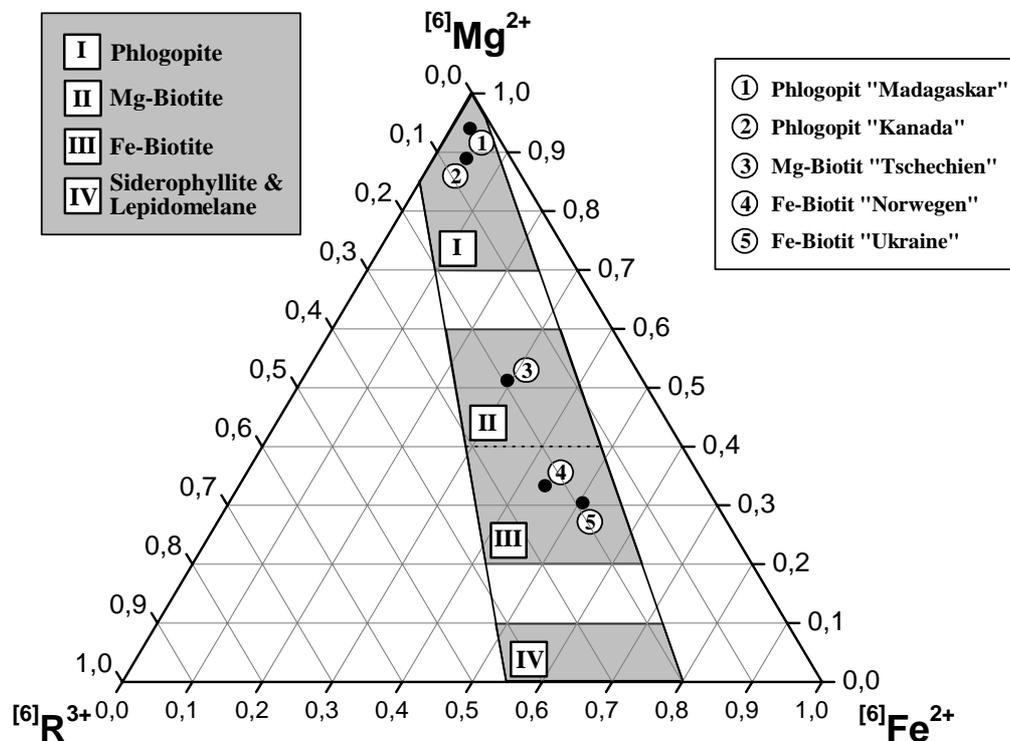
Die Ermittlung der kristallchemischen Formeln, dargestellt in Tab. 4.1, erfolgte anschließend gemäß der in [Dee92] veröffentlichten Vorschrift.

Biotit-Probe	Kristallchemische Formeleinheit
"Madagaskar"	$(K_{0,92} Na_{0,04} Ba_{0,01} [ ]_{0,03}) (Mg_{2,82} Fe_{0,10} Ti_{0,02} Al_{0,06} [ ]_{0,00}) (OH_{0,14} F_{1,86}) [Al_{1,14} Si_{2,86} O_{10}]$
"Kanada"	$(K_{0,91} Na_{0,04} Ba_{0,01} [ ]_{0,04}) (Mg_{2,66} Fe_{0,17} Ti_{0,08} Al_{0,08} [ ]_{0,01}) (OH_{1,25} F_{0,75}) [Al_{1,15} Si_{2,85} O_{10}]$
"Tschechien"	$(K_{0,81} Na_{0,04} Ba_{0,00} [ ]_{0,15}) (Mg_{1,48} Fe_{0,94} Ti_{0,11} Al_{0,36} [ ]_{0,11}) (OH_{1,93} F_{0,07}) [Al_{1,20} Si_{2,80} O_{10}]$
"Norwegen"	$(K_{0,92} Na_{0,02} Ba_{0,01} [ ]_{0,05}) (Mg_{0,93} Fe_{1,47} Ti_{0,16} Al_{0,23} [ ]_{0,21}) (OH_{1,78} F_{0,22}) [Al_{1,19} Si_{2,81} O_{10}]$
"Ukraine"	$(K_{0,90} Na_{0,07} Ba_{0,01} [ ]_{0,02}) (Mg_{0,85} Fe_{1,58} Ti_{0,27} Al_{0,09} [ ]_{0,21}) (OH_{1,53} F_{0,47}) [Al_{1,28} Si_{2,72} O_{10}]$

**Tab. 4.1:** Kristallchemische Formeln der untersuchten Biotit-Mischkristalle basierend auf 12 Anionen je Formeleinheit

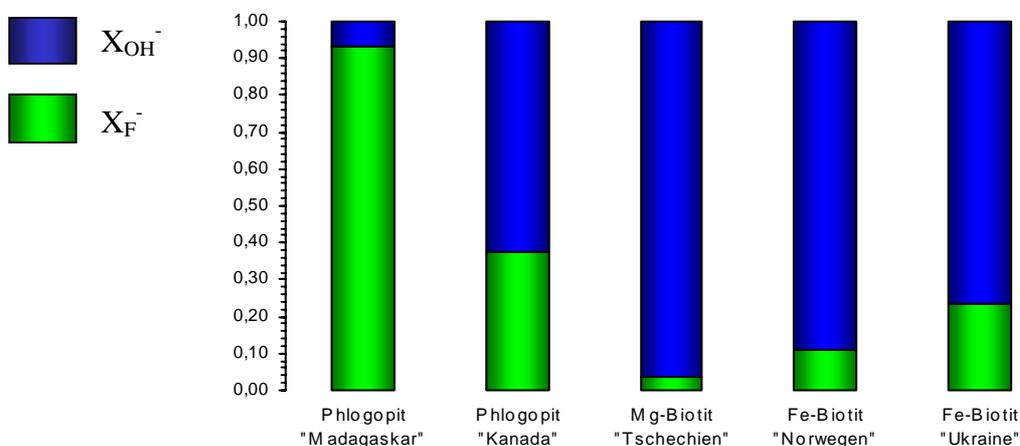
Bei der Bestimmung der Formeln wird eine Anionenbesetzung von 12 Anionen (= 22 negative Ladungen) je Formeleinheit vorausgesetzt. Die Besetzung der OH/F-Position ist, unter Berücksichtigung des mittels Mikrosonde ermittelten F-Gehaltes, als ideal (= 2,0) anzunehmen. Die Kationeneinheit beinhaltet insgesamt 22 positive Ladungen bei vollständiger Besetzung der Al/Si-Tetraederposition, d.h.  $^{III}Al + ^{IV}Si = 4$ .

Basierend auf der Häufigkeitsverteilung der oktaedrisch koordinierten Kationen wurde gemäß des in Abb. 4.1 dargestellten Klassifizierungsschema von M. D. Foster [Fos60] eine Einordnung o.a. Probenmaterials in die „Phlogopit-Annit“ Mischkristallreihe vorgenommen.



**Abb. 4.1:** Modifiziertes Klassifizierungsschema trioktaedrischer Glimmer nach M. D. Foster [Fos60]; Einordnung der untersuchten Proben in die Biotit-Mischkristallreihe.

Die Gruppe der  $[6]R^{3+}$ -Kationen umfasst hierbei neben  $Al^{3+}$  und  $Ti^{4+}$  auch  $Fe^{3+}$ . Die Bestimmung des relativen  $Fe^{3+}$ -Anteils am Fe-Gesamtgehalt erfolgte mittels Mößbauer-Spektroskopie.



**Abb. 4.2:** Normierte relative Fluor- und Hydroxyl-Gehalte je Oktaederposition.

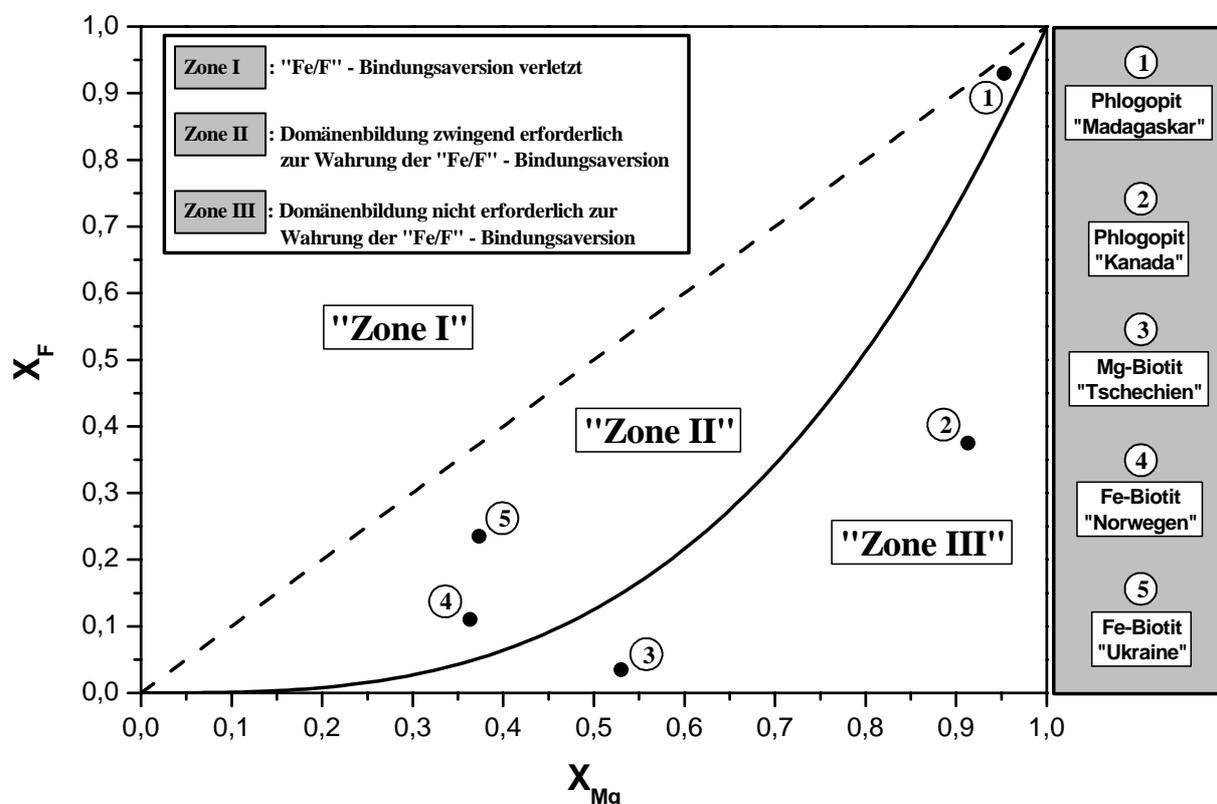
Die weitere Bezeichnung der in Tab. 4.1 angeführten Proben orientiert sich konsequenterweise an der in Abb. 4.1 vorgenommenen Einteilung in Phlogopite und Mg- bzw. Fe-Biotite. Aufgrund ihrer besonderen Bedeutung hinsichtlich potentieller Nahordnungsmechanismen, sei an dieser Stelle auf die relativen Hydroxyl- und Fluor-Gehalte der Biotit-Mischkristalle hingewiesen. Einen Überblick über das vorliegende Spektrum gewährt hierbei Abb. 4.2.

Um abzuschätzen, ob das vorliegende Probenmaterial inherent die Neigung zur Ausbildung von Nahordnungsmechanismen besitzt, wurde basierend auf dem ermittelten Chemismus der Mischkristalle eine Eintragung in das in Abb. 4.3 abgebildete Diagramm von R. A. Mason [Mas92] vorgenommen. Hierbei wurde der  $X_F$ -Anteil mittels Glg. (4.1)

$$X_F = \left( \frac{F}{F + OH} \right), \quad (4.1)$$

und der  $X_{Mg}$ -Anteil, basierend auf der in [Mas92] postulierten Affinität des Fluor-Ions zu  $Mg^{2+}$  und  $Ti^{4+}$ , mittels Glg. (4.2) bestimmt:

$$X_{Mg} = \left( \frac{(Mg + Ti)}{(Mg + Ti) + (Fe^{2+} + Al^{3+} + Fe^{3+} + [ ])} \right). \quad (4.2)$$



**Abb. 4.3:** Zone potentieller Domänenbildung, basierend auf der „Fe-F Avoidance“-Regel; Modifiziertes Diagramm nach R. A. Mason [Mas92].

Wie Abb. 4.3 zu entnehmen ist, liegen drei der ausgewählten Biotit-Mischkristalle in Zone II, Probe 1 (Phlogopit „Madagaskar“), Probe 4 (Fe-Biotit „Norwegen“) und Probe 5 (Fe-Biotit „Ukraine“). Ihre  $X_{Mg}$ - bzw.  $X_F$ -Werte implizieren eine Tendenz zur Domänenbildung im vorliegenden Mischkristall. Dies bedeutet, dass zur Wahrung der sogenannten „*Fe-F Avoidance Rule*“, d.h. einer vollständigen Unterdrückung von Fe-F-Bindungen, eine Anionen- bzw. Kationenverteilung erforderlich ist, die von einer statistischen Besetzung der zur Verfügung stehenden Gitterpositionen abweicht.

Die Tatsache, dass die Proben Nr. 2 (Phlogopit „Kanada“) und 3 (Mg-Biotit „Tschechien“) in Zone III platziert sind, bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, dass für diese Mischkristalle eine Cluster-Bildung prinzipiell auszuschließen ist. Es besagt lediglich, dass eine Wahrung der „*Fe-F Avoidance-Rule*“ auch bei statistischer Besetzung der Anionen- und Kationenpositionen möglich ist.

Wie in Kapitel 2 bereits ausgeführt, stehen insbesondere solche Ordnungsmechanismen im Fokus, welche sich primär auf die Nahordnungskonfigurationen der 1. (= *Nearest Neighbour*) und 2. Koordinationssphäre (= *Next Nearest Neighbour*) der oktaedrisch koordinierten M(1)- bzw. M(2)-Position auswirken. Zwecks Entwicklung von Modellen zur Beschreibung dieser Nahordnungsphänomene wurde im Laufe dieser Arbeit auf das Hilfsmittel der statistischen Wahrscheinlichkeitsrechnung zurückgegriffen. Diese wird ebenso wie o.a. Modellentwicklung Gegenstand des nächsten Kapitels sein.

## 5 Modellentwicklung – Die Beschreibung von Ordnungsphänomenen mittels statistischer Wahrscheinlichkeitsrechnung

Die hohe Bandbreite ionischer Ersatz- bzw. Austauschmöglichkeiten in Vertretern der Mischkristallreihe „Phlogopit - Annit“ spiegelt sich in einer Vielzahl unterschiedlichster Fern- und Nahordnungskonfigurationen wider, welche das Bild einzelner Strukturmodule nachhaltig prägen. Dies gilt sowohl für die Zwischen- und Tetraederschicht, als auch für die Oktaederschicht, welche Gegenstand der nachfolgenden Ausführungen ist.

Das mathematische Hilfsmittel der statistischen Wahrscheinlichkeitsrechnung dient hierbei der Entwicklung von Modellen zur Beschreibung diverser Kationen- und Anionenverteilungsmuster in der 1. und 2. Koordinationssphäre von M(1)- und M(2)-Positionen. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird das „Statistische Verteilungsprinzip“ näher betrachtet, anhand dessen die wichtigsten mathematischen Grundbegriffe eingeführt und erläutert werden. Gegenstand des zweiten Abschnittes ist die „Geordnete Verteilung“, deren Einfluss auf Besetzungswahrscheinlichkeiten und Verteilungsmuster in der 1. und 2. Koordinationssphäre von M(1)- und M(2)-Position detailliert beschrieben wird.

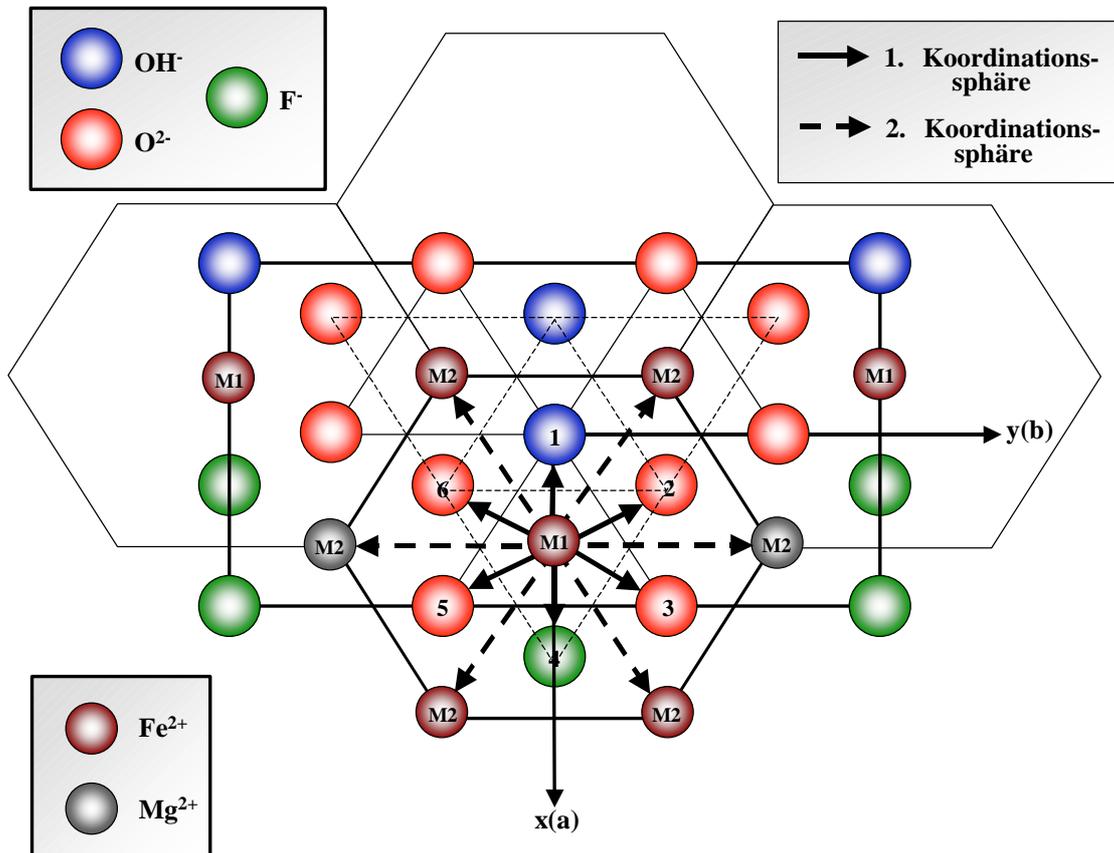
### 5.1 Die statistische Verteilung

Jede Kristallstruktur ist im übertragenen Sinne beschreibbar durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung. Sie stellt das Produkt aus einer definierten Anzahl möglicher Nahordnungskonfigurationen und deren Eintrittswahrscheinlichkeiten dar. Zur Beschreibung eines strukturellen Gesamtbildes ist es hierbei zweckmäßig, sich die interessierenden Strukturmodule im Detail anzuschauen. Wie in Abb. 5.1 schematisch dargestellt, stehen hierbei die 1. und 2. Koordinationssphäre des oktaedrisch koordinierten M(1)- bzw. M(2)-Kations im Mittelpunkt.

Entsprechend des in Kapitel 4 beschriebenen Gesamtchemismus der vorliegenden Biotit-Mischkristalle kommen für die Besetzung der 1. Koordinationssphäre die Elemente  $O^{2-}$ ,  $OH^-$  und  $F^-$  in Frage, für die Besetzung der 2. Koordinationssphäre die Elemente  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  sowie Vakanzen [ ]. Somit gilt es bzgl. der 1. Koordinationssphäre insgesamt drei verschiedene Merkmalsträger und bezüglich der 2. Koordinationssphäre sechs verschiedene Merkmalsträger zu berücksichtigen.

Um nun mögliche Verteilungsmuster von Merkmalsträgern zu beschreiben, müssen zwei Teilgebiete der statistischen Wahrscheinlichkeitsrechnung betrachtet und zusammengeführt

werden. Das Teilgebiet der Kombinatorik, mit dessen Hilfe sich die Varianten möglicher Anordnungen der Merkmalsträger beschreiben lassen, und das Teilgebiet der Wahrscheinlichkeiten, mit dessen Hilfe sich die Häufigkeiten des Auftretens dieser Varianten beschreiben lassen [Bra99].



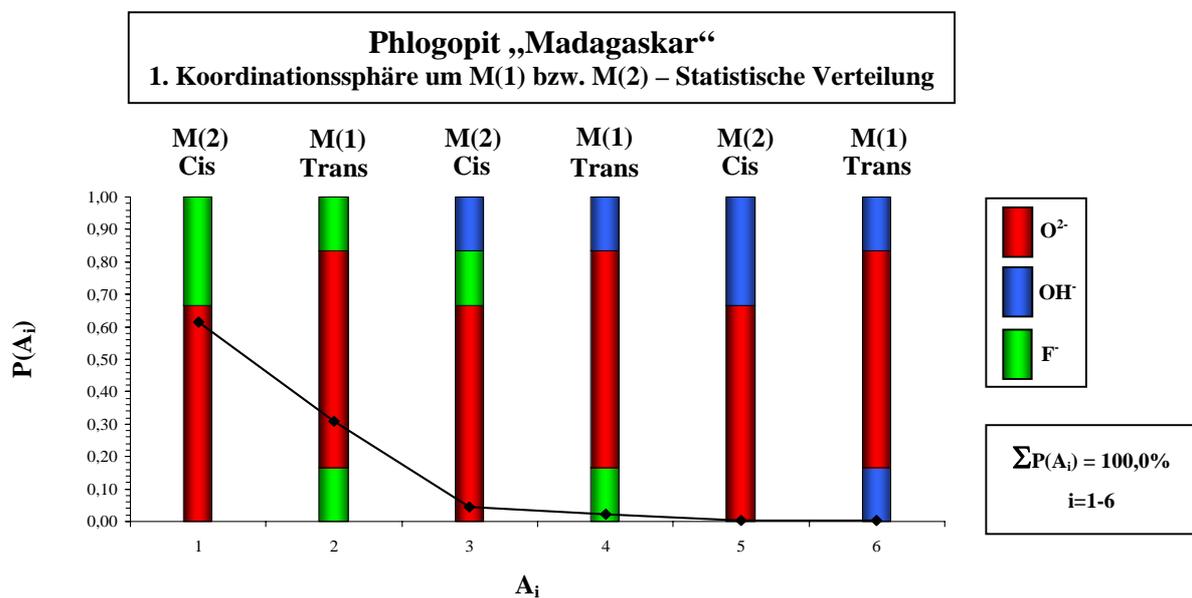
**Abb. 5.1:** Ausschnitt aus der Biotit-Struktur; Projektion der Oktaederschicht auf die a/b-Ebene unter besonderer Berücksichtigung von M(1)- und M(2)-Positionen, sowie deren Koordinationssphären.

Im Folgenden sei zunächst die 1. Koordinationssphäre betrachtet.

### 1. Koordinationssphäre:

Wie Abb. 5.1 zu entnehmen ist, umfasst die 1. Koordinationssphäre eines oktaedrisch koordinierten M(1)- bzw. M(2)-Kations insgesamt 6 Positionen bzw. Plätze, welche durch die Elemente  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  und  $\text{F}^-$  besetzt werden können. Vier dieser Positionen sind dabei permanent durch  $\text{O}^{2-}$  besetzt und chemisch nicht substituierbar. Die zwei verbleibenden Positionen können wahlweise durch  $\text{OH}^-$  bzw.  $\text{F}^-$  besetzt werden. Eine Ausnahme stellen die

sogenannten Oxy-Biotite dar, in denen aufgrund atmosphärisch induzierter Redoxreaktionen eine Verarmung an Hydroxylgruppen zu beobachten ist [Fer87]. Dies führt zu einem strukturellen Überschuss an  $O^{2-}$ -Ionen. Nur in solch seltenen Fällen ist auch eine Besetzung mit  $O^{2-}$  denkbar, die jedoch im Folgenden nicht berücksichtigt wird. Bedingt durch die strukturellen Rahmenbedingungen können  $OH^-$ - und  $F^-$ -Ionen sowohl in Cis- als auch in Trans-Stellung relativ zueinander positioniert sein. Somit ergeben sich bzgl. der Verteilung bzw. Anordnung der Merkmalsträger in der 1. Koordinationssphäre insgesamt 6 mögliche Kombinationen, welche in Abb. 5.2 schematisch am Beispiel des fluorreichen Phlogopits „Madagaskar“ dargestellt sind.



**Abb. 5.2:** Nahordnungskonstellationen  $A_i$  der 1. Koordinationssphäre um ein oktaedrisch koordiniertes M(1)- bzw. M(2)-Kation; Berechnete Wahrscheinlichkeiten  $P(A_i)$  (—◆—) ohne Berücksichtigung der Vertauschbarkeit (Permutation) – Phlogopit „Madagaskar“.

Jede der Kombinationen stellt ein Ereignis  $A_i$  dar ( $i=1-6$ ), welches durch eine bestimmte Eintrittswahrscheinlichkeit  $P(A_i)$  gekennzeichnet ist. Die Wahrscheinlichkeit  $P(A_i)$  für das gemeinsame Auftreten der Merkmalsträger  $O^{2-}$ ,  $OH^-$  und  $F^-$  in einer Nahordnungskonstellation  $A_i$  ist hierbei gleich dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten der Merkmalsträger. Die Einzelwahrscheinlichkeiten wiederum sind eindeutig durch die Chemie, d.h. den normierten stöchiometrischen Anteil eines Merkmalsträgers definiert. Aufgrund fehlender Substitutionsmöglichkeiten wird jedem der vier Sauerstoff-Ionen die Einzelwahrscheinlichkeit 1 zugeordnet.  $OH^-$ - und  $F^-$ -Wahrscheinlichkeiten können aus den in Tab. 4.1 bzw. Abb. 4.1

aufgeführten chemischen Daten extrahiert werden. Sie betragen im Falle des Phlogopits „Madagaskar“ unter der Annahme einer statistischen Verteilung von Fluor- und Hydroxyl-Ionen in der 1. Koordinationssphäre von M(1)- bzw. M(2)-Position 0,07 für das Hydroxyl-Ion und 0,93 für das Fluor-Ion. Multipliziert man nun die Einzelwahrscheinlichkeiten, so erhält man nach Normierung auf 100% die in Abb. 5.2 dargestellten Gesamtwahrscheinlichkeiten  $P(A_i)$  einer Kombination bzw. Nahordnungskonstellation  $A_i$ . Wie in Kapitel 2.1 beschrieben treten Cis- und Trans-koordinierte Positionen im Verhältnis 2:1 auf. Dies wird bei der Bestimmung der Wahrscheinlichkeiten  $P(A_i)$  für Trans-Kombinationen durch Einführung eines Faktors 0,5 berücksichtigt.

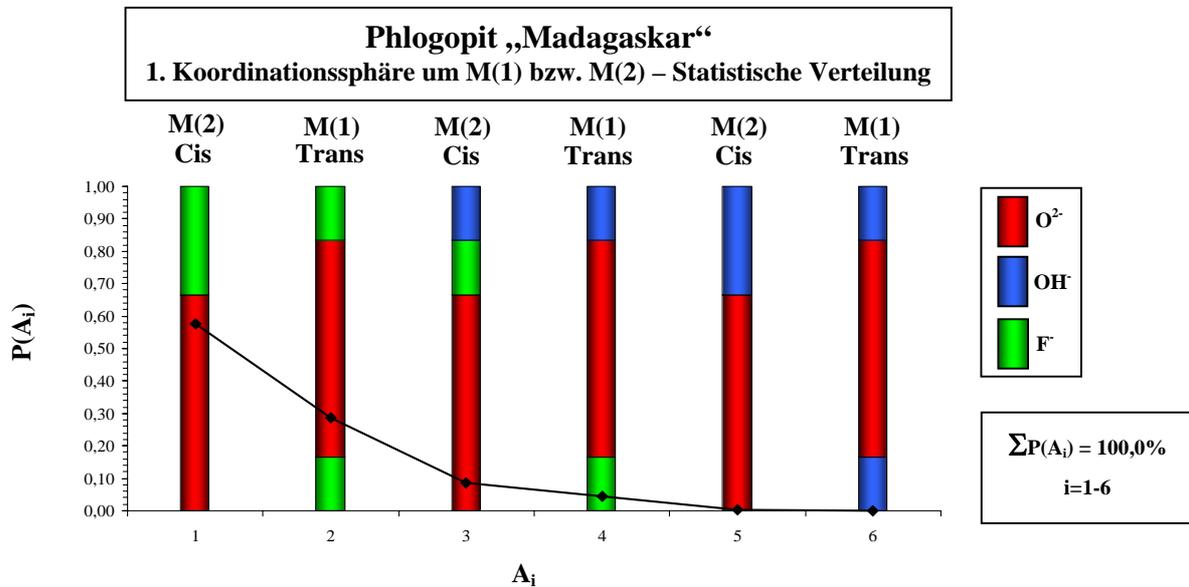
Das beschriebene Rechenmodell basiert hierbei auf der Annahme, dass jedem Merkmalsträger in einer Kombination bzw. Nahordnungskonstellation  $A_i$  nur eine einzige, fest definierte Position zugewiesen wird. Richtet man den Blick in Abb. 5.1 auf die 1. Koordinationssphäre des Trans-koordinierten M(1)-Kations, so stellt man fest, dass das OH<sup>-</sup>-Anion auf Position 1, das F<sup>-</sup>-Anion auf Position 4 sitzt. Da eine Besetzung von Position 1 und 4 jedoch unter strukturellen Gesichtspunkten für Hydroxyl- und Fluor-Ion gleichwahrscheinlich ist, d.h. keinerlei Präferenzen für eine der beiden Positionen existieren, gilt es bei der Berechnung der Gesamtwahrscheinlichkeiten  $P(A_i)$  einen weiteren Faktor zu berücksichtigen, den Faktor der Vertauschbarkeit von Merkmalsträgern in einer Nahordnungskonstellation  $A_i$ . In der statistischen Wahrscheinlichkeitsrechnung bzw. Kombinatorik ist dieses Phänomen unter dem Begriff „Permutation“ bekannt bzw. beschrieben [Bra99]. Die Bestimmung des einzuführenden Wichtungsfaktors erfolgt dabei nach Gleichung 5.1,

$$\tilde{P}_n = \frac{n!}{r_1! \cdot r_2! \cdot \dots \cdot r_p!} \quad , \quad (5.1)$$

wobei  $n$  die Anzahl der zu besetzenden Positionen und  $r_i$  die Häufigkeit eines bestimmten Merkmalsträgers in einer Kombination wiedergibt.

Wendet man nun Gleichung 5.1 auf die 1. bzw. 2. Koordinationssphäre der M(1)- bzw. M(2)-Position an, so stellt man fest, dass sich die Vertauschbarkeit von Elementen ( $= \tilde{P}_n$ ) lediglich bei Kombinationen unterschiedlicher Merkmalsträger auf die Gesamtwahrscheinlichkeit  $P(A_i)$  auswirkt. Im Detail bedeutet dies für die in Abbildung 5.2 dargestellten möglichen Kombinationen der 1. Koordinationssphäre, in welcher 4 Positionen permanent und eindeutig den Sauerstoff-Ionen zugewiesen werden können (= Position 2, 3, 5 und 6 in Abb. 5.1), dass  $P(A_i)$  der Kombinationen A1, A2, A5 und A6 mit einem Wichtungsfaktor = 1 und  $P(A_i)$  der

Kombinationen A3 und A4 mit einem Wichtungsfaktor = 2 multipliziert werden. Unter Berücksichtigung des eingeführten Wichtungsfaktors  $\tilde{P}_n$  erhält man somit nach Normierung der Gesamtwahrscheinlichkeiten  $P(A_i)$  auf 100% das in Abb. 5.3 dargestellte Verteilungsmuster.

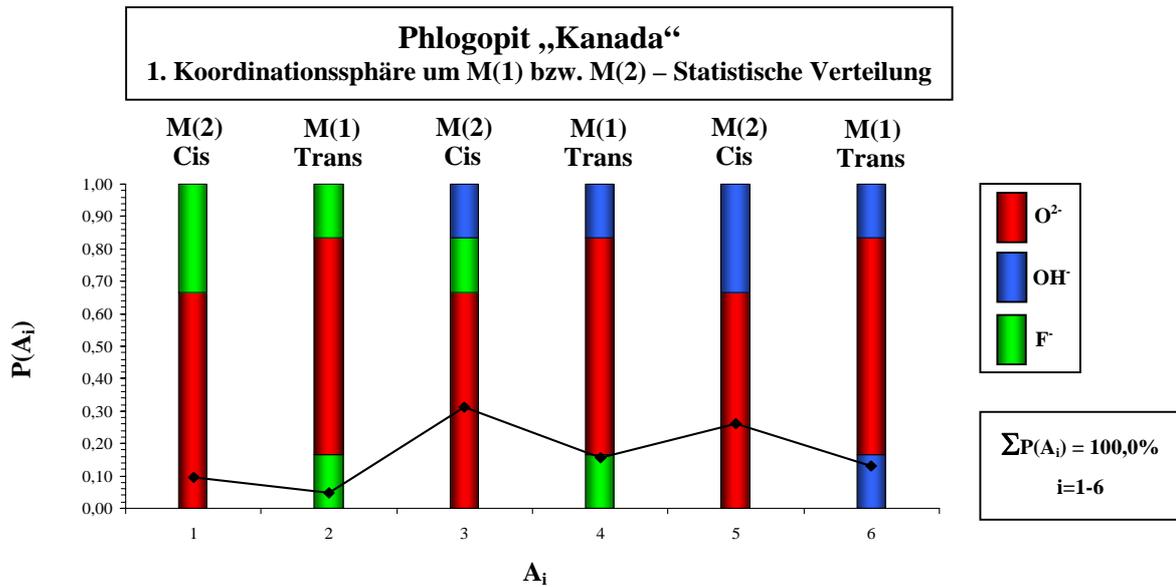


**Abb. 5.3:** Nahordnungskonstellationen  $A_i$  der 1. Koordinationssphäre um ein oktaedrisch koordiniertes M(1)- bzw. M(2)-Kation; Berechnete Wahrscheinlichkeiten  $P(A_i)$  (---◆---) mit Berücksichtigung der Vertauschbarkeit (Permutation) – Phlogopit „Madagaskar“.

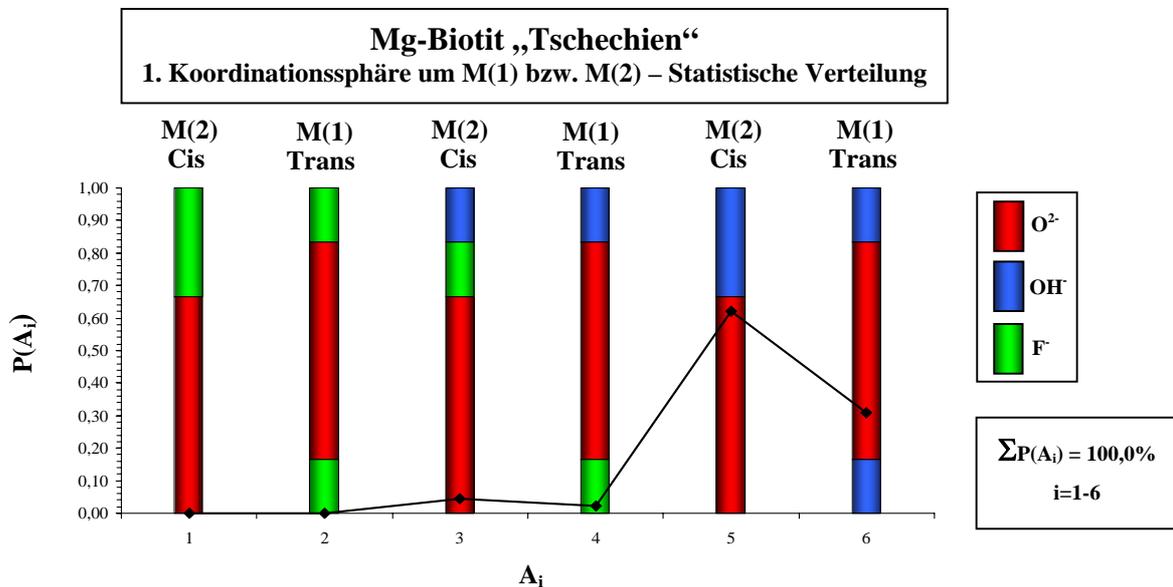
Im Vergleich zu Abbildung 5.2 lässt sich feststellen, dass die Kombinationen mit verschiedenen Merkmalsträgern auf der „OH/F“-Position mit Berücksichtigung der Vertauschbarkeit erwartungsgemäß eine höhere prozentuale Wahrscheinlichkeit aufweisen.

Um zu verdeutlichen, wie sich - bei statistischer Verteilung - stark variierende Fluor- bzw. Hydroxylgehalte auf die Gesamtwahrscheinlichkeiten  $P(A_i)$  auswirken, seien an dieser Stelle zwei weitere Beispiele angeführt. Phlogopit „Kanada“ mit mittlerem Fluor-Gehalt ( $X_F = 0,375$ ) und Mg-Biotit „Tschechien“ mit geringem Fluor-Gehalt ( $X_F = 0,035$ ).

Abb. 5.4 verdeutlicht, dass in Glimmern mit mittlerem Fluor-Gehalt Kombinationen mit verschiedenen Merkmalsträgern auf der „OH/F“-Position ( $A_3$  und  $A_4$ ) die höchste prozentuale Wahrscheinlichkeit aufweisen. In Glimmern mit geringem Fluor-Gehalt bzw. hohem Hydroxyl-Gehalt sind es erwartungsgemäß die „OH/OH“-Kombinationen ( $A_5$  und  $A_6$ ), die am häufigsten in Erscheinung treten. Dies ist in Abb. 5.5 am Beispiel des Mg-Biotits „Tschechien“ dargestellt.



**Abb. 5.4:** Nahordnungskonstellationen  $A_i$  der 1. Koordinationssphäre um ein oktaedrisch koordiniertes M(1)- bzw. M(2)-Kation; Berechnete Wahrscheinlichkeiten  $P(A_i)$  (---◆---) mit Berücksichtigung der Vertauschbarkeit (Permutation) – Phlogopit „Kanada“.



**Abb. 5.5:** Nahordnungskonstellationen  $A_i$  der 1. Koordinationssphäre um ein oktaedrisch koordiniertes M(1)- bzw. M(2)-Kation; Berechnete Wahrscheinlichkeiten  $P(A_i)$  (---◆---) mit Berücksichtigung der Vertauschbarkeit (Permutation) – Mg-Biotit „Tschechien“.

Die Ermittlung der Verteilungsmuster von Merkmalsträgern der 2. Koordinationssphäre basiert ebenfalls auf dem Zusammenspiel von Kombinatorik und Wahrscheinlichkeit. Sie ist Gegenstand des nächsten Abschnittes.

## 2. Koordinationssphäre:

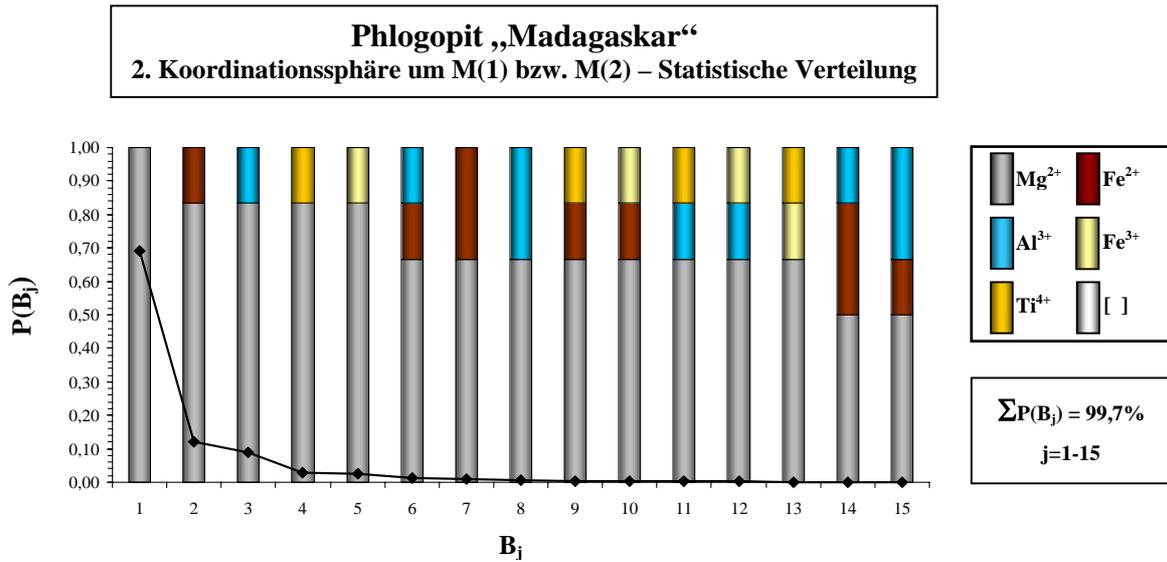
Wie aus Abb. 5.1 zu entnehmen ist, stehen in der 2. Koordinationssphäre eines M(1)- bzw. M(2)-Kations ebenso viele Gitterplätze zur Verfügung wie in der 1. Koordinationssphäre. Da im Vergleich zur 1. Koordinationssphäre jedoch die Anzahl der Substitutionsmöglichkeiten ( $n = 6$ ) und die Zahl möglicher Substituenten ( $N = 6$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , [ ]) höher ist, ist auch die Anzahl möglicher Kombinationen von Merkmalsträgern deutlich größer. Für eine Menge von  $N$  Elementen lässt sich die Anzahl der Kombinationen  $n$ -ter Ordnung gemäß Glg. 5.2 ermitteln,

$$B_j = \frac{(N + n - 1)!}{n!(N - 1)!}, \quad (5.2)$$

wobei  $B_j$  die Anzahl möglicher Kombinationen (= Nahordnungskonstellationen) von  $N$  Merkmalsträgern der 2. Koordinationssphäre definiert, und  $n$  die Anzahl der zur Verfügung stehenden Positionen repräsentiert.

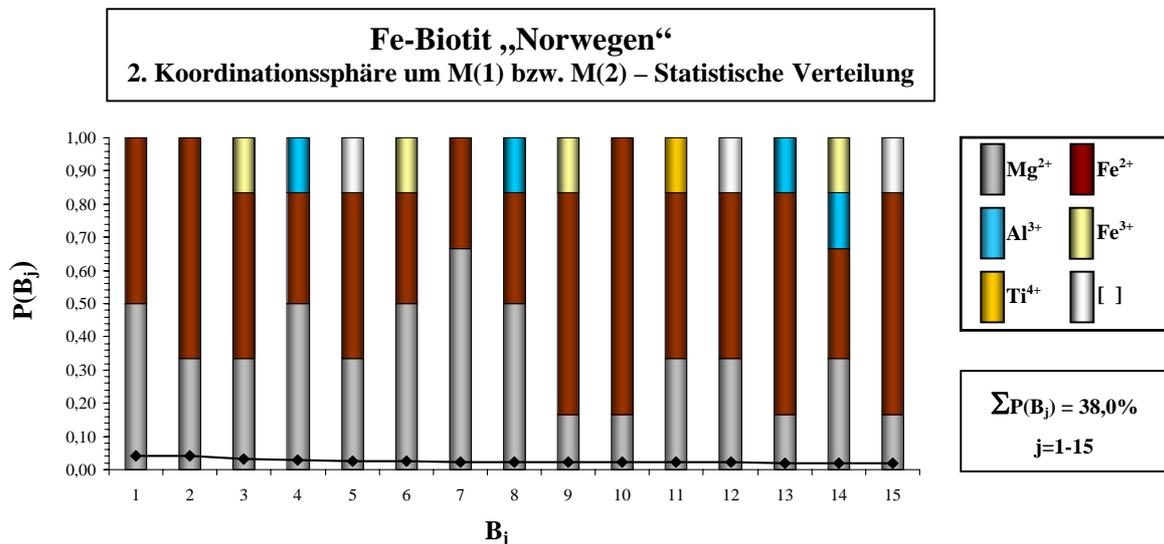
Wendet man Gleichung 5.2 auf die 2. Koordinationssphäre des Cis- bzw. Trans-koordinierten Kations an, so erhält man  $B_j = 462$  mögliche Nahordnungskonstellationen. Die Gesamtwahrscheinlichkeit einer Kombination  $B_j$  ( $= P(B_j)$ ) berechnet sich analog den Ausführungen zur 1. Koordinationssphäre aus dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten der jeweiligen Merkmalsträger, welche wiederum ihrem normierten stöchiometrischen Anteil entsprechen. Unter Berücksichtigung der durch Gleichung (5.1) definierten Vertauschbarkeit von Merkmalsträgern (= Wichtungsfaktor) einer Kombination  $B_j$  erhält man beispielsweise für Phlogopit „Madagaskar“ das in Abbildung 5.6 dargestellte Ergebnis.

Endgliednahe Mischkristalle, wie z.B. Phlogopit „Madagaskar“, sind durch einen relativ homogenen Chemismus gekennzeichnet. D.h. bestimmte Elemente, wie z.B.  $\text{Mg}^{2+}$ , wurden zu einem hohen Prozentsatz auf den zur Verfügung stehenden Gitterpositionen eingebaut, andere wiederum zu einem deutlichen geringeren Anteil. Dies spiegelt sich erwartungsgemäß in den Gesamtwahrscheinlichkeiten  $P(B_j)$  der in Abb. 5.6 dargestellten Kombinationen bzw. Nahordnungskonstellationen der 2. Koordinationssphäre wider. Die abgebildeten 15 häufigsten Nahordnungskonstellationen sind zum einen ausnahmslos  $\text{Mg}^{2+}$ -reich, zum anderen lässt sich mittels weniger Kombinationen  $B_j$  nahezu das komplette Verteilungsmuster von Merkmalsträgern der 2. Koordinationssphäre beschreiben ( $\Sigma P(B_j) = 99,7\%$ ).



**Abb. 5.6:** Häufigste Nahordnungskonstellationen  $B_j$  der 2. Koordinationssphäre um ein oktaedrisch koordiniertes M(1)- bzw. M(2)-Kation; Berechnete Wahrscheinlichkeiten  $P(B_j)$  (–♦–) mit Berücksichtigung der Vertauschbarkeit (Permutation) – Phlogopit „Madagaskar“.

Chemisch heterogen zusammengesetzte Proben zeigen hinsichtlich ihrer Elementverteilungsmuster ein deutlich anderes Bild. Als Beispiel sei an dieser Stelle Fe-Biotit „Norwegen“ angeführt.



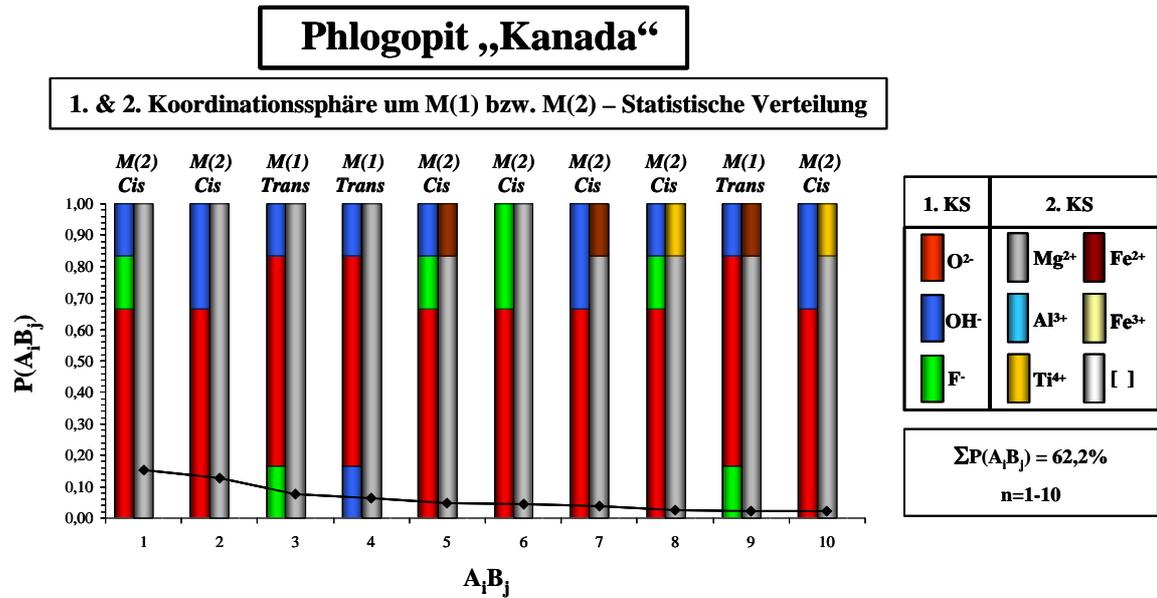
**Abb. 5.7:** Häufigste Nahordnungskonstellationen  $B_j$  der 2. Koordinationssphäre um ein oktaedrisch koordiniertes M(1)- bzw. M(2)-Kation; Berechnete Wahrscheinlichkeiten  $P(B_j)$  (–♦–) mit Berücksichtigung der Vertauschbarkeit (Permutation) – Fe-Biotit „Norwegen“.

Auf der Grundlage des mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde ermittelten Chemismus (vgl. Tab. 4.1; Fe-Biotit „Norwegen“) erhält man unter Durchführung des zuvor skizzierten Berechnungsverfahrens die in Abbildung 5.7 dargestellten prozentualen Wahrscheinlichkeiten  $P(B_j)$ . Mittels der 15 häufigsten Kombinationen  $B_j$  lassen sich lediglich 38% des Gesamtverteilungsmusters von Merkmalsträgern der 2. Koordinationssphäre beschreiben. Die beiden Nahordnungskonstellationen  $B_j$  mit größter prozentualer Wahrscheinlichkeit ( $j = 1-2$ ) weisen Werte von lediglich 4% auf. Um das Verteilungsmuster in ähnlichem Umfang wie Phlogopit „Madagaskar“ zu beschreiben ( $\Sigma P(B_j) = 99,7\%$ ), müssten über 300 von 462 möglichen Kombinationen der Merkmalsträger  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  und [ ] angeführt werden.

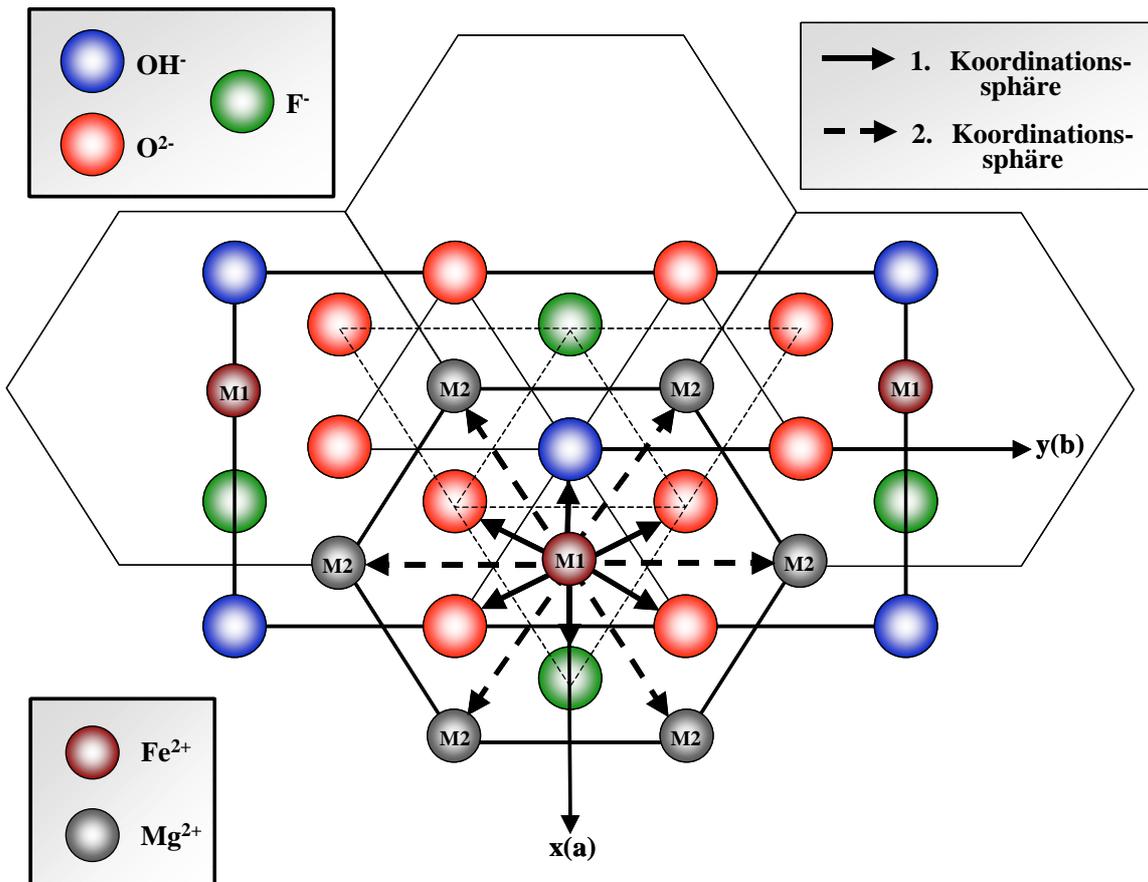
Um die mittels Mößbauer-Spektroskopie detektierbare Wechselwirkung zwischen Mößbauer-Nuklid, hier einem Fe-Atom auf M(1)- bzw. M(2)-Position, und Liganden- bzw. Kristallfeld beschreiben bzw. interpretieren zu können, müssen die im Wechselwirkungsbereich des Nuklids befindlichen Ladungsträgerkonstellationen in ihrer Gesamtheit betrachtet werden. D.h. es gilt, bei der Beschreibung von Element-Verteilungsmustern bzw. Nahordnungskonstellationen darauf zu achten, dass 1. und höhere Koordinationssphären eines Nahordnungsfeldes gleichzeitig mit dem betrachteten Mößbauer-Nuklid wechselwirken können.

Aus diesem Grunde werden im Folgenden Abschnitt die Verteilungsmuster der 1. und 2. Koordinationssphäre nicht mehr separat betrachtet, sondern miteinander verknüpft. Inwieweit 1. und höhere Koordinationssphären ein Differenzierungsmerkmal im Mößbauer-Spektrum darstellen, wird Gegenstand der Ausführungen in Kapitel 6 sein.

Die Wahrscheinlichkeit  $P(A_i B_j)$  für das gleichzeitige Eintreten eines Ereignisses  $A_i$ , einer Kombination von Merkmalsträgern der 1. Koordinationssphäre, und  $B_j$ , einer Kombination von Merkmalsträgern der 2. Koordinationssphäre, ist gleich dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten der beiden Ereignisse. Dies führt beispielsweise im Falle von Phlogopit „Kanada“ zu dem in Abb. 5.8 veranschaulichten Ergebnis. Das strukturelle Spiegelbild der Kombination  $A_i B_j$  ( $n=3$ ) ist in Abb. 5.9 dargestellt. In der 1. Koordinationssphäre eines  $Fe^{2+}$ -Ions sind hierbei neben 4  $O^{2-}$ -Ionen ein  $OH^-$ -Ion und ein  $F^-$ -Ion in Trans-Stellung angeordnet, in der 2. Koordinationssphäre sind 6  $Mg^{2+}$ -Ionen zu finden. Kombination  $A_i B_j$  ( $n=3$ ) stellt hinsichtlich des strukturellen Gesamtverteilungsmusters die 3.-häufigste Nahordnungskonstellation dar. Sie ist in der Struktur des signifikant fluorführenden Phlogopits „Kanada“ unter der Annahme einer statistischen Verteilung der Merkmalsträger mit einer prozentualen Wahrscheinlichkeit von  $\sim 7,6\%$  zu finden.



**Abb. 5.8:** Häufigste Nahordnungsanordnungen  $A_i B_j$  der 1. & 2. Koordinationssphäre um ein oktaedrisch koordiniertes M(1)- bzw. M(2)-Kation; Berechnete Wahrscheinlichkeiten  $P(A_i B_j)$  (---◆---) mit Berücksichtigung der Vertauschbarkeit (Permutation) – Phlogopit „Kanada“.



**Abb. 5.9:** Ausschnitt aus der Struktur von Phlogopit „Kanada“; Projektion der Oktaederschicht auf die a/b-Ebene unter Berücksichtigung der Nahordnungsanordnung  $A_i B_j$  ( $n=3$ ) (vgl. Text) – Statistische Verteilung der Merkmalsträger.

Mittels der in Abb. 5.8 dargestellten Wahrscheinlichkeitsverteilung lassen sich insgesamt ~62,2% des strukturellen Gesamtverteilungsmusters von Phlogopit „Kanada“ abbilden.

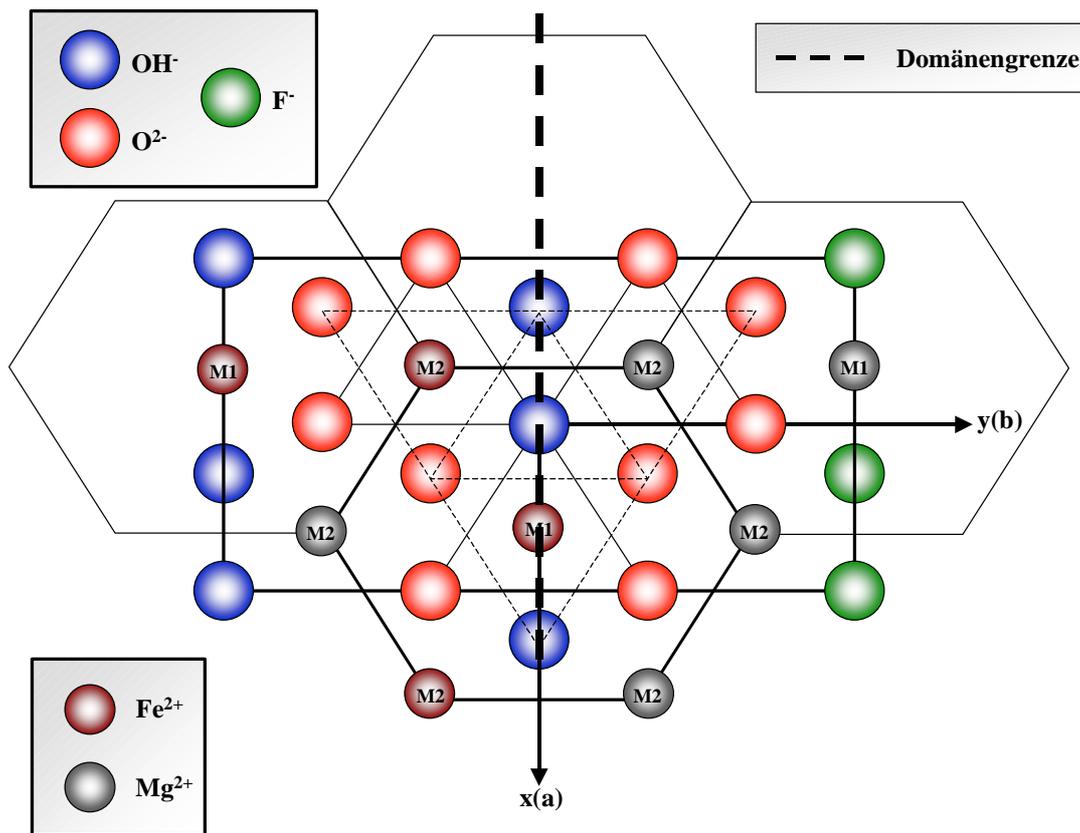
Die Herleitung der hier beschriebenen Verteilungsmuster erfolgte, wie in der Einleitung zu Kap. 5 bereits erwähnt, unter der Annahme einer statistischen Verteilung der Elemente in 1. und 2. Koordinationssphäre eines M(1)- bzw. M(2)-Kations. Ordnungsphänomene, wie z.B. in Kapitel 2.3 beschrieben, können nun zu einer signifikanten Abweichung von der Statistik führen. Wie sich diese Abweichung im strukturellen Bild niederschlagen kann, wird im nächsten Abschnitt ausführlich erläutert werden.

## 5.2 Die geordnete Verteilung

In Kristallen besetzen Anionen und Kationen die zur Verfügung stehenden Gitterpositionen in der Regel in statistischer Art und Weise. D.h. im strukturellen Fern- und Nahordnungsbild lassen sich keinerlei Präferenzen der Ionen für bestimmte Gitterplätze erkennen. Sind jedoch bestimmte Voraussetzungen - chemisch oder struktureller Natur – erfüllt, so kann es zu Abweichungen vom statistischen Verteilungsmuster kommen. Dies gilt auch für die Biotit-Mischkristallspezies der Reihe Phlogopit-Annit. Auf welche Art und Weise solche Ordnungsphänomene das in Kapitel 5.1 beschriebene Strukturbild prägen und verändern können, sei im Folgenden Abschnitt am Beispiel der von [Kal75] bzw. [Mas92] postulierten „*Fe/F-Avoidance Rule*“ hergeleitet.

Die Auswirkungen einer teilweisen, im Extremfall vollständigen, Affinität des F-Ions zu  $Mg^{2+}$  (bzw.  $Ti^{4+}$ ) sind in Abb. 5.10 veranschaulicht. Wie Abb. 5.10 zu entnehmen ist, tritt das Fluor-Ion bevorzugt in nächster Nachbarschaft zum  $Mg^{2+}$ -Ion auf. Die Ausbildung von Fe/F-Bindungen wird unterdrückt bzw. vermieden.

Schließen sich die o.a. Bereiche zu größeren Komplexen zusammen, so kommt es zur sogenannten Domänenbildung. Das sind chemisch divergente Bereiche, die im gleichen Kristall nebeneinander koexistieren. Im Falle der untersuchten Biotit-Mischkristalle, wäre ein solches Verhalten vergleichbar mit der Entmischung einer Fluor-Phlogopit-Komponente ( $KMg_3F_2[AlSi_3O_{10}]$ ). Wie sich eine solche Entmischungsreaktion auf den Gesamtchemismus des koexistierenden Wirtskristalls auswirkt, sei mittels Abb. 5.11 und Abb. 5.12 am Beispiel von Phlogopit „Madagaskar“ erläutert.



**Abb. 5.10:** Ausschnitt aus der Biotit-Struktur; Verteilungsmuster von Kationen und Anionen unter Berücksichtigung der Mg/F-Affinität.

Aufgrund der von [Mas92] postulierten Affinität des Fluors zu Mg<sup>2+</sup> und Ti<sup>4+</sup> werden aus Gründen der rechnerischen Exaktheit beide Elementspezies zu  $X_{\Sigma(\text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+})}$  zusammengefasst. Hinsichtlich der zu treffenden prinzipiellen Aussagen allerdings, spielt Ti<sup>4+</sup> aufgrund seines in allen untersuchten Mischkristallen geringen Gehaltes nur eine untergeordnete Rolle. Werden im Folgenden sogenannte „Mg/F“-Domänen diskutiert, so wird damit der Dominanz des Mg<sup>2+</sup> in der entmischten Fluor-Phlogopit-Komponente Rechnung getragen. Die Berechnung von  $X_{\Sigma(\text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+})}$  bzw.  $X_{\Sigma(\text{Fe}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{[ ]})}$  und  $X_{\text{F}^-}$  bzw.  $X_{\text{OH}^-}$  erfolgte mittels Glgn. (4.1) und (4.2). Ausgehend vom in Tab. 4.1 angeführten globalen Chemismus des Mischkristalls Phlogopit „Madagaskar“, in Abb. 5.11 und Abb. 5.12 durch das Feld „Start“ markiert, ist mit fortschreitender Entmischung einer Fluor-Phlogopit-Komponente eine sukzessive Änderung der Zusammensetzung des Wirtskristalls zu beobachten.

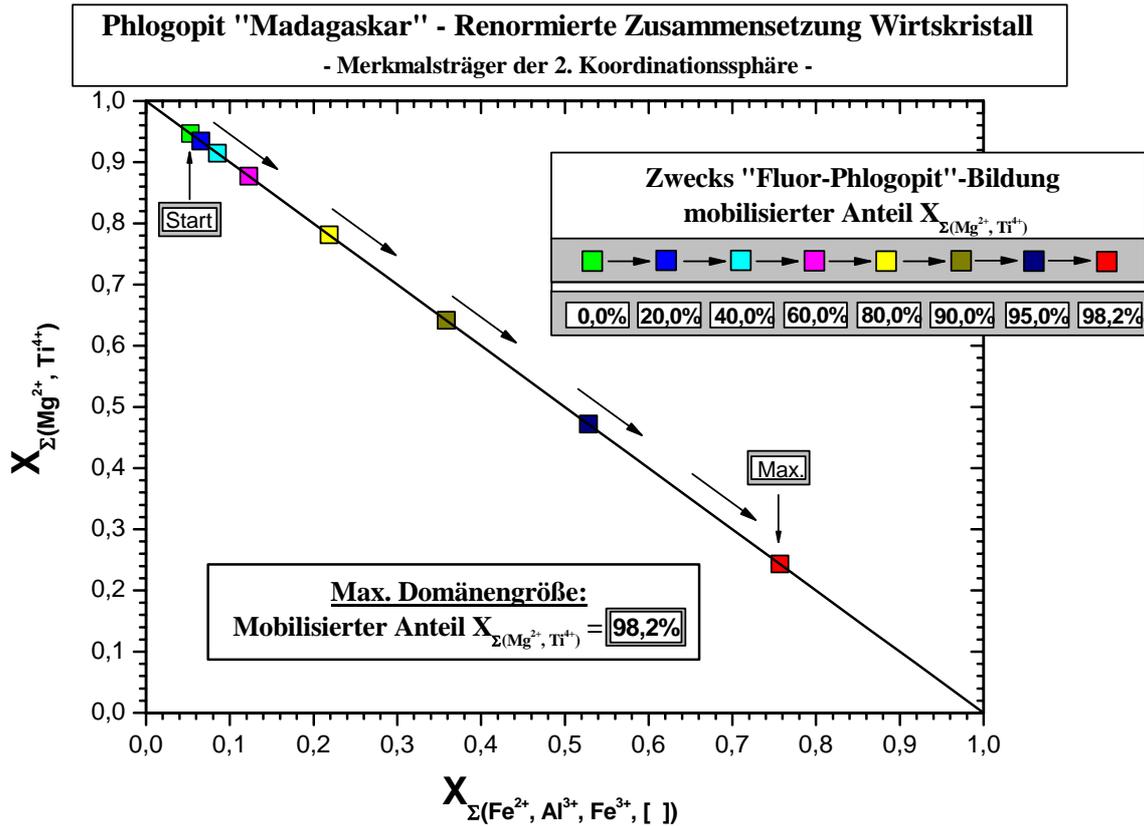


Abb. 5.11: Resultierende Wirtskristallzusammensetzung (—□—) unter Berücksichtigung fortschreitender Domänenbildung; Phlogopit „Madagaskar“: Merkmalsträger der 2. Koordinationssphäre.

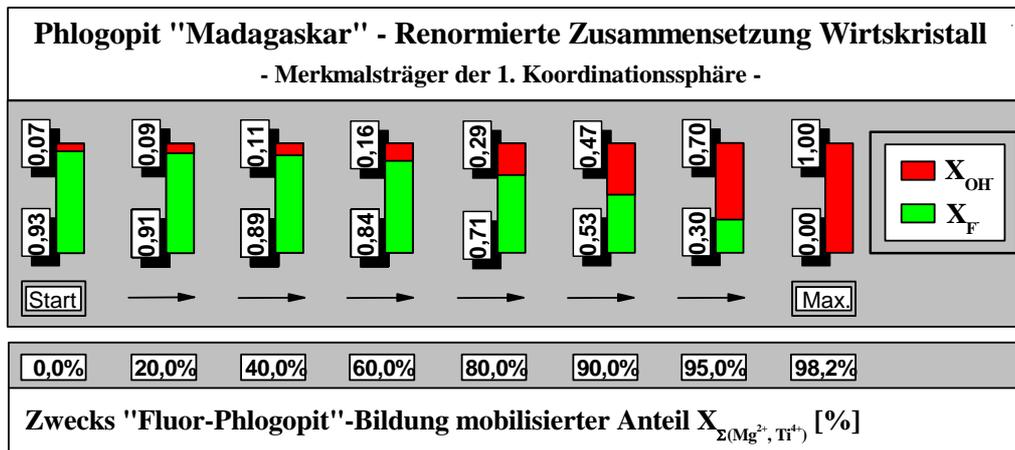


Abb. 5.12: Resultierende Wirtskristallzusammensetzung unter Berücksichtigung fortschreitender Domänenbildung; Phlogopit „Madagaskar“: Merkmalsträger der 1. Koordinationssphäre.

Je größer der prozentuale Anteil bzw. das Volumen der mobilisierten Komponente ist, desto stärker verarmt der Wirtskristall an den Elementen  $Mg^{2+}$  ( $Ti^{4+}$ ) und F. Unter der Voraussetzung, dass der Chemismus der gebildeten Mg/F-Domäne dem einer reinen Fluor-Phlogopit-Komponente entspricht, d.h. Fluor ausschließlich an  $Mg^{2+}$  ( $Ti^{4+}$ ) gebunden ist, ändert sich hierbei die Stöchiometrie des Wirtskristalls gemäß der in Tab. 5.1 angeführten renormierten kristallchemischen Formeleinheiten.

Die relative Größe der durch Entmischung neu entstandenen koexistierenden Domäne sei an dieser Stelle als prozentualer mobilisierter Anteil  $X_{\Sigma(Mg^{2+}, Ti^{4+})}$  definiert, die absolute Größe als absoluter mobilisierter Anteil  $X_{\Sigma(Mg^{2+}, Ti^{4+})}$ :

$$\text{Relative Domänengröße} = \text{mobilisierter Anteil } X_{\Sigma(Mg^{2+}, Ti^{4+})} [\%] \quad (5.1)$$

$$\text{Absolute Domänengröße} = \text{mobilisierter Anteil } X_{\Sigma(Mg^{2+}, Ti^{4+})} [\text{abs.}] \quad (5.2)$$

Spiegelt der Wert der absoluten Domänengröße die exakten molaren Volumenverhältnisse der koexistierenden Domänen wider, so trägt die Angabe der relativen Domänengröße dem sich sukzessive ändernden Chemismus des Wirtskristalls Rechnung.

Phlogopit "Madagaskar" - Wirtskristall Kristallchemische Formeleinheit	Domänengröße Fluor-Phlogopit	
	Relativ	Absolut
$(K_{0.92} Na_{0.04} Ba_{0.01} [ ]_{0.03}) (Mg_{2.82} Fe_{0.10} Ti_{0.02} Al_{0.06} [ ]_{0.00}) (OH_{0.14} F_{1.86}) [Al_{1.14} Si_{2.86} O_{10}]$	0,0%	0,000
$(K_{0.92} Na_{0.04} Ba_{0.01} [ ]_{0.03}) (Mg_{2.78} Fe_{0.12} Ti_{0.02} Al_{0.07} [ ]_{0.00}) (OH_{0.17} F_{1.83}) [Al_{1.14} Si_{2.86} O_{10}]$	20,0%	0,189
$(K_{0.92} Na_{0.04} Ba_{0.01} [ ]_{0.03}) (Mg_{2.72} Fe_{0.16} Ti_{0.02} Al_{0.10} [ ]_{0.00}) (OH_{0.23} F_{1.77}) [Al_{1.14} Si_{2.86} O_{10}]$	40,0%	0,379
$(K_{0.92} Na_{0.04} Ba_{0.01} [ ]_{0.03}) (Mg_{2.61} Fe_{0.23} Ti_{0.02} Al_{0.14} [ ]_{0.00}) (OH_{0.32} F_{1.68}) [Al_{1.14} Si_{2.86} O_{10}]$	60,0%	0,568
$(K_{0.92} Na_{0.04} Ba_{0.01} [ ]_{0.03}) (Mg_{2.32} Fe_{0.41} Ti_{0.02} Al_{0.25} [ ]_{0.00}) (OH_{0.58} F_{1.42}) [Al_{1.14} Si_{2.86} O_{10}]$	80,0%	0,758
$(K_{0.92} Na_{0.04} Ba_{0.01} [ ]_{0.03}) (Mg_{1.91} Fe_{0.67} Ti_{0.01} Al_{0.41} [ ]_{0.00}) (OH_{0.95} F_{1.05}) [Al_{1.14} Si_{2.86} O_{10}]$	90,0%	0,852
$(K_{0.92} Na_{0.04} Ba_{0.01} [ ]_{0.03}) (Mg_{1.41} Fe_{0.99} Ti_{0.01} Al_{0.59} [ ]_{0.00}) (OH_{1.40} F_{0.60}) [Al_{1.14} Si_{2.86} O_{10}]$	95,0%	0,900
$(K_{0.92} Na_{0.04} Ba_{0.01} [ ]_{0.03}) (Mg_{0.72} Fe_{1.42} Ti_{0.01} Al_{0.85} [ ]_{0.00}) (OH_{2.00} F_{0.00}) [Al_{1.14} Si_{2.86} O_{10}]$	98,2%	0,930
$X_{Fe^{2+}} = \left( \frac{Fe^{2+}}{Fe^{2+} + Fe^{3+}} \right) = 0.83(2)$		

**Tab. 5.1:** Renormierte kristallchemische Formeleinheiten von Phlogopit „Madagaskar“ unter Berücksichtigung fortschreitender Domänenbildung; Die Bestimmung von  $X_{Fe^{2+}}$  erfolgte mittels Mößbauer-Spektroskopie.

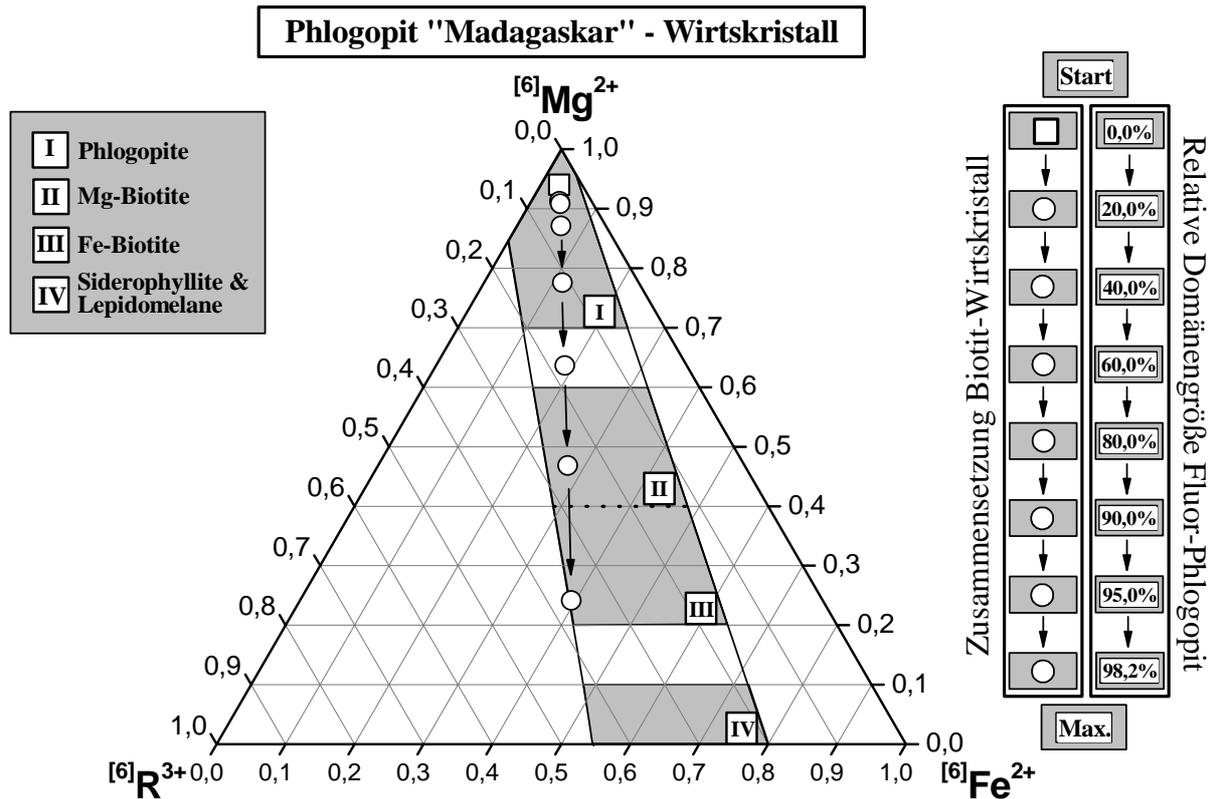
Trotz der Tatsache, dass der Wirtskristall einerseits und die Fluor-Phlogopit-Komponente andererseits zwei chemisch divergente, strukturell separierte Individuen darstellen, gilt es zu beachten, dass der globale, mittels Mikrosonde ermittelte Chemismus des Mischkristalls zu jedem Zeitpunkt der Entmischungsreaktion erhalten bleibt. Summiert man die renormierten molaren Anteile beider Komponenten, so muß dies zwangsläufig zum in Tab. 4.1 bzw. Tab. 5.1 angeführten Ausgangskemismus von Phlogopit „Madagaskar“ führen. Exemplarisch sei dies in Tab. 5.2 für eine Fluor-Phlogopit-Domänengröße von 0,852 [abs.] dargestellt.

Ist eine der beiden Element-Spezies vollständig mobilisiert, d.h. zwecks Bildung von Fluor-Phlogopit-Komponente aufgebraucht, so ist die Entmischungsreaktion abgeschlossen und die maximale Domänengröße erreicht. Im Falle des diskutierten Phlogopits „Madagaskar“ beträgt diese ~ 98,2% [rel.] bzw. 0,930 [abs.].

Phlogopit "Madagaskar "		
Domänenbereich	Kristallchemische Formeleinheit	Domänengröße Absolut
Wirtskristall	$(K_{0.92} Na_{0.04} Ba_{0.01} [ ]_{0.03}) (Mg_{1.91} Fe_{0.67} Ti_{0.01} Al_{0.41} [ ]_{0.00}) (OH_{0.95} F_{1.05}) [Al_{1.14} Si_{2.86} O_{10}]$	<b>0,148</b>
Fluor-Phlogopit-Komponente	$(K_{0.92} Na_{0.04} Ba_{0.01} [ ]_{0.03}) (Mg_{2.98} Ti_{0.02}) (F_{2.00}) [Al_{1.14} Si_{2.86} O_{10}]$	<b>0,852</b>
Globaler Chemismus Mischkristall	$(K_{0.92} Na_{0.04} Ba_{0.01} [ ]_{0.03}) (Mg_{2.82} Fe_{0.10} Ti_{0.02} Al_{0.06} [ ]_{0.00}) (OH_{0.14} F_{1.86}) [Al_{1.14} Si_{2.86} O_{10}]$	<b>1,000</b>

**Tab. 5.2:** Renormierte kristallchemische Formeleinheiten von koexistierendem Wirtskristall und Fluor-Phlogopit-Komponente. Phlogopit „Madagaskar“ – Absolute Domänengröße Fluor-Phlogopit-Komponente = 0,852 [abs.].

Im Klassifizierungsschema nach M. D. Foster [Fos60] äußert sich eine fortschreitende Domänenbildung in der in Abb. 5.13 dargestellten Art und Weise.

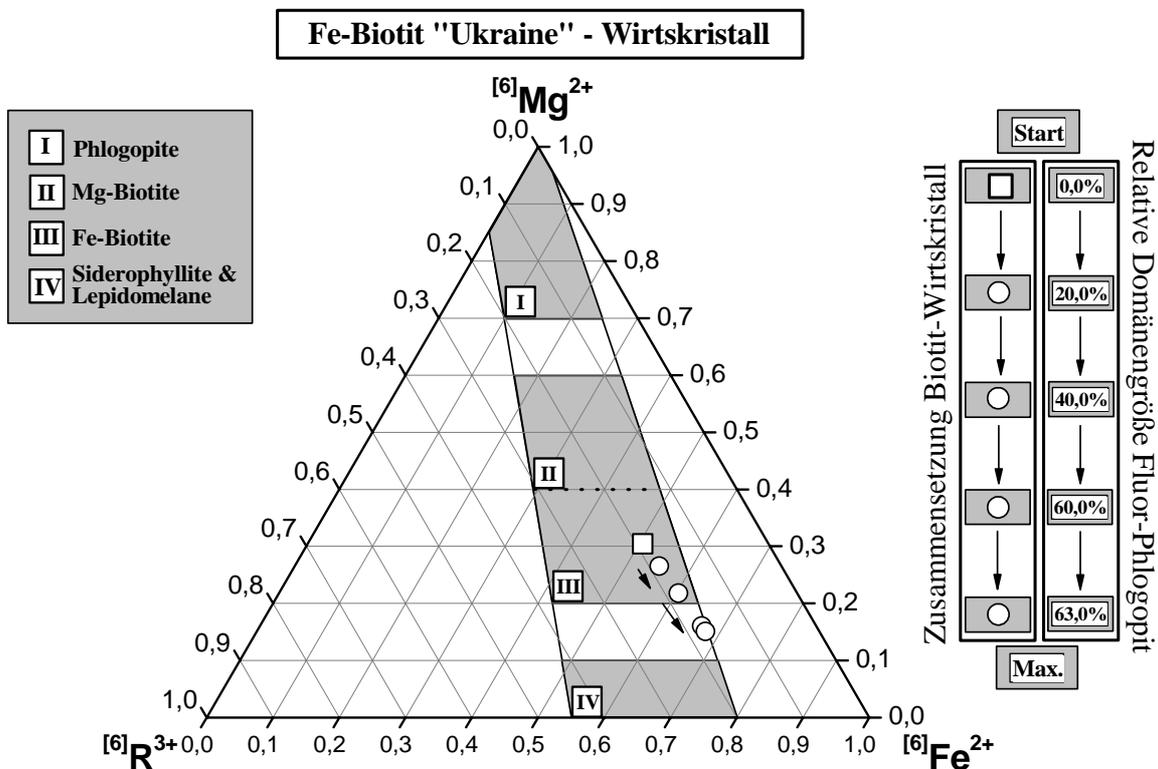


**Abb. 5.13:** Modifiziertes Klassifizierungsschema trioktaedrischer Glimmer nach M. D. Foster [Fos60]; Einordnung der Probe Phlogopit „Madagaskar“ (Wirtskristall) in die Biotit-Mischkristallreihe unter Berücksichtigung fortschreitender Domänenbildung.

Ausgehend von seiner ursprünglichen Zusammensetzung, im Diagramm durch das Startfeld „□“ markiert, wird der Wirtskristall des Phlogopits „Madagaskar“ durch Entmischung von Fluor-Phlogopit-Komponente sukzessive reicher an der Annit-Komponente. Die Position des zunächst als „Phlogopit“ klassifizierten Mischkristalls ändert sich dabei entlang der durch Pfeile markierten Richtung. Unter der Voraussetzung einer vollständig ablaufenden Entmischungsreaktion kommt er schließlich im Feld der Fe-Biotite zu liegen. Ist dieses Stadium der Entmischung erreicht, koexistieren im Kristall Domänen eines rein  $F/Mg^{2+}(Ti^{4+})$  -haltigen Phlogopits und Domänen eines rein  $OH^-$ -führenden Fe-Biotits nebeneinander.

Als weiteres Beispiel sei an dieser Stelle das Foster-Diagramm von Fe-Biotit „Ukraine“ angeführt. Auch hier führt eine vollständige Mobilisierung der Elemente  $F^-$  und  $Mg^{2+}(Ti^{4+})$  zu signifikanten Änderungen hinsichtlich der ursprünglichen Klassifizierung. Wie Abb. 5.14 zu entnehmen ist, resultiert aus der sukzessiven Änderung der Zusammensetzung des Wirtskristalls die Bildung von Domänen mit annähernd siderophyllitischer Zusammen-

setzung. Gemäß o.a. Definitionen (5.1) und (5.2) erreicht die Fluor-Phlogopit Komponente in Fe-Biotit „Ukraine“ hierbei eine Größe von 63,0% [rel.] (= 0,235 [abs.]).

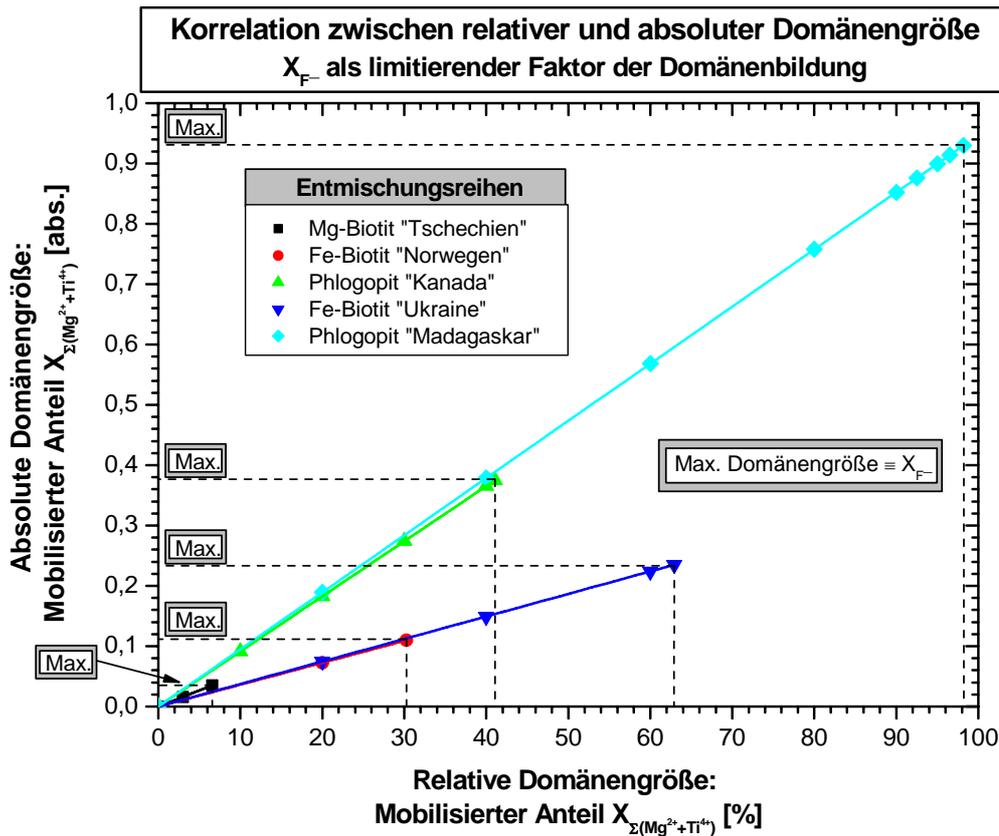


**Abb. 5.14:** Modifiziertes Klassifizierungsschema trioktaedrischer Glimmer nach M. D. Foster [Fos60]; Einordnung der Probe Phlogopit „Ukraine“ (Wirtskristall) in die Biotit-Mischkristallreihe unter Berücksichtigung fortschreitender Domänenbildung.

Da die untersuchten Biotit-Mischkristalle über einen relativ hohen Anteil an  $Mg^{2+}$  verfügen, wird der Grad der maximal möglichen Domänenbildung durch den Fluor-Gehalt bestimmt. Er ist der limitierende Faktor hinsichtlich der Entmischung der Fluor-Phlogopit-Komponente.

Die limitierende Wirkung des  $F^-$ -Gehaltes spiegelt sich auch, wie Abb. 5.14 zu entnehmen ist, in den potentiellen Entmischungsreihen der anderen untersuchten Biotit-Mischkristalle wider.

In Kristallen mit niedrigen bis moderaten Fluor-Gehalten, wie z.B. Mg-Biotit „Tschechien“ und Fe-Biotit „Norwegen“ (vgl. Abb. 5.14), kommt die postulierte Entmischungsreaktion relativ schnell zum Erliegen. Der Chemismus der mit reinem Fluor-Phlogopit koexistierenden Domänen unterscheidet sich nur geringfügig vom ursprünglichen, mittels Mikrosonde ermittelten globalen Chemismus. Die maximale Domänengröße beträgt im Falle von Mg-Biotit „Tschechien“ 6,6% [rel.] (= 0,035 [abs.]), im Falle von Fe-Biotit „Norwegen“ 30,3% [rel.] (= 0,110 [abs.]).



**Abb. 5.15:** Korrelationsdiagramm „Relative Domänengröße“ vs. „Absolute Domänengröße“; Der Fluor-Gehalt als limitierender Faktor der Domänenbildung.

Entmischungsreihen von Biotit-Mischkristallen, deren Korrelationsgeraden in Diagramm 5.14 durch nahezu identische Steigungen gekennzeichnet sind, weisen erwartungsgemäß hinsichtlich ihres ursprünglichen, mittels Mikrosonde ermittelten  $Mg^{2+}$ -Gehaltes ähnliche Werte auf. Dies gilt, wie Tab. 4.1 zu entnehmen ist, sowohl für die als Fe-Biotit klassifizierten Mischkristalle „Ukraine“ und „Norwegen“, als auch für die als Phlogopit klassifizierten Mischkristalle „Madagaskar“ und „Kanada“.

Wie in Tab. 5.1 dargestellt, ändert sich der Chemismus bzw. das Elementverteilungsprofil des Wirtskristalls mit fortschreitender Entmischung der Fluor-Phlogopit-Komponente signifikant. Welchen Einfluss die Mobilisierung von  $Mg^{2+}$  ( $Ti^{4+}$ ) und  $F^-$  auf das Nahordnungsbild des Wirtskristalls hat, wird in Abb. 5.15 am Beispiel des Mischkristalls Phlogopit „Madagaskar“ aufgezeigt.

Prägten unter der Annahme einer statistischen Verteilung der Merkmalsträger extrem  $\text{Mg}^{2+}$ -reiche, fluorhaltige Nahordnungskonstellationen das strukturelle Bild nachhaltig, so verlieren diese mit fortschreitender Domänenbildung an Bedeutung. Der Einfluss einer sich sukzessive anreichernden hydroxylführenden Anion-Komponente wird zunehmend deutlicher. Mit Erreichen der maximalen relativen Domänengröße ist unter den 10 häufigsten Kombinationen  $A_iB_j$  keine Fluor-führende mehr vertreten. Die 1. Koordinationssphäre um das oktaedrisch koordinierte M(1)- bzw. M(2)-Kation wird zu 100% von  $\text{OH}^-$  dominiert. In der 2. Koordinationssphäre steigt der Anteil der Merkmalsträger  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und [ ] von ca. 10% auf fast 75% an.

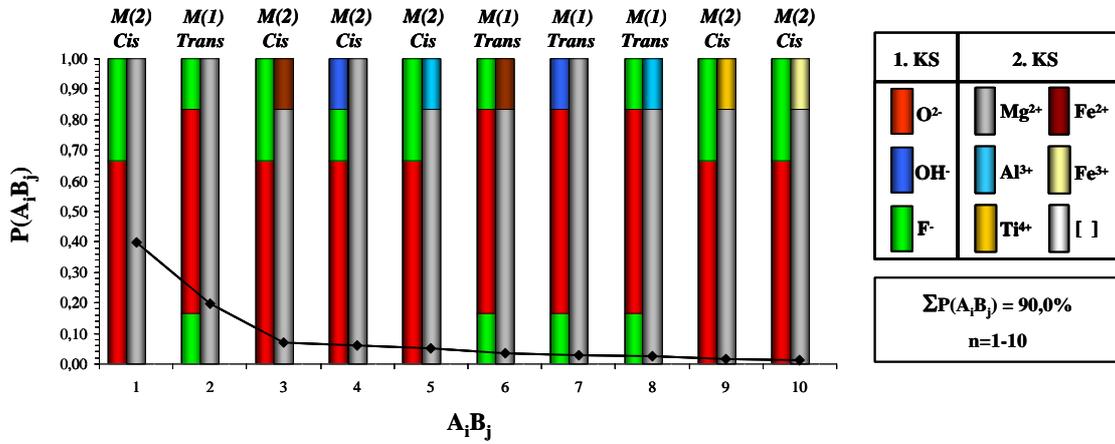
Die zunehmende Heterogenität des Wirtskristalls in 2. Koordinationssphäre spiegelt sich auch in den auf Datenbasis von Tab. 5.1 errechneten Wahrscheinlichkeiten  $P(A_iB_j)$  wider. Bei statistischer Verteilung der Elementspezies tritt die häufigste Nahordnungskonstellation  $A_iB_j$  ( $n=1$ ) mit einer Wahrscheinlichkeit von ca. 40% in Erscheinung. Mittels der 10 häufigsten Kombinationen lassen sich nahezu 90% des Gesamtverteilungsmusters in 1. und 2. Koordinationssphäre beschreiben. Bei vollständiger Entmischung jedoch sinkt der erstgenannte Wert auf ca. 5% ab und lediglich 1/3 der Gesamt-Struktur ist mittels  $P(A_iB_j)$  abbildbar.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass  $P(A_iB_j)$  der 1. und 2. Koordinationssphäre um die M(1)- bzw. M(2)-Position eines Biotit-Mischkristalls bei Gültigkeit des Ordnungsprinzips der Mg/F-Affinität durch folgende Faktoren entscheidend geprägt wird:

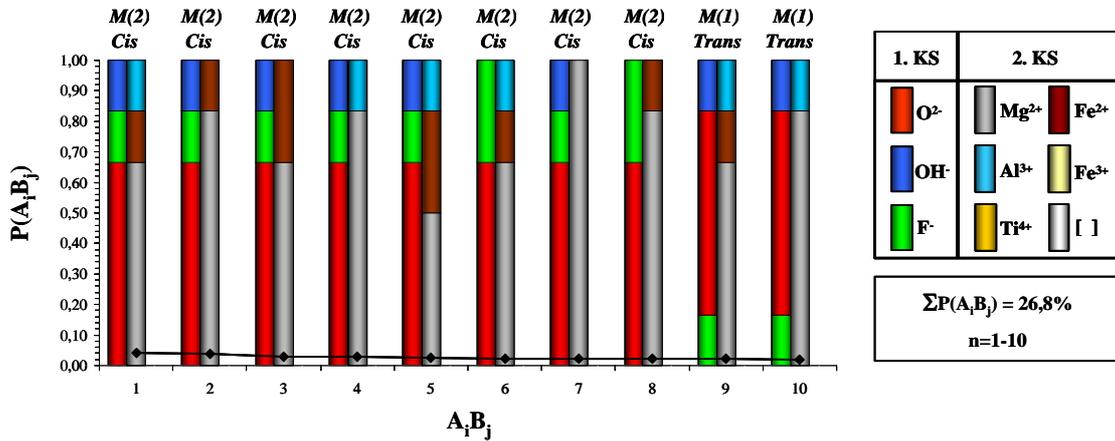
1.  $X_{\Sigma(\text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+})}$  bzw.  $X_{\text{F}^-}$ , deren Absolutwert und relatives Verhältnis die unter Glg. (5.3) und (5.4) angeführte - maximale - Größe der koexistierenden Domänen definiert.
2. Dem Abbruchzeitpunkt bzw. erreichten Stadium der Entmischungsreaktion, anhand dessen die globale Stöchiometrie des koexistierenden Wirtskristalls definiert wird.
3. Dem ursprünglichen stöchiometrischen Verhältnis, in dem die nicht entmischten Komponenten  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und [ ] zueinander stehen. Dieses ändert sich im Wirtskristall im Verlaufe des Domänenbildungsprozesses nicht und wird bei der Neuberechnung bzw. Renormierung der Strukturformeln als konstant angenommen.
4. Der Annahme, dass keines der unter 1. und 4. genannten Kationen eine Präferenz bzgl. M(1)- oder M(2)-Position zeigt.

### Phlogopit „Madagaskar“

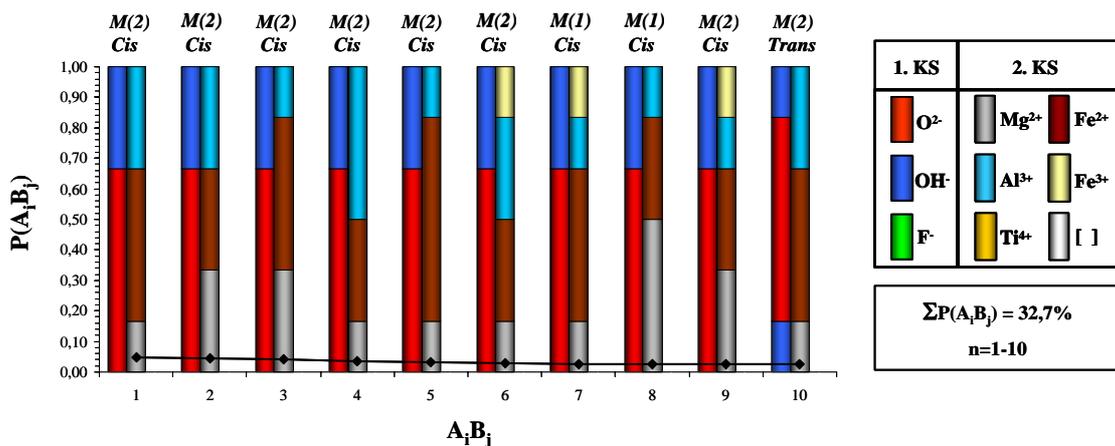
1. & 2. Koordinationssphäre um M(1) bzw. M(2) – Statistische Verteilung



1. & 2. Koordinationssphäre um M(1) bzw. M(2) – Domänengröße 90%



1. & 2. Koordinationssphäre um M(1) bzw. M(2) – Domänengröße 98,2%



**Abb. 5.16:** Häufigste Nahordnungsanordnungen  $A_i B_j$  unter Berücksichtigung fortschreitender Fluor-Phlogopit-Domänenbildung; Berechnete Wahrscheinlichkeiten  $P(A_i B_j)$  (---◆---) mit Berücksichtigung der Vertauschbarkeit (Permutation); Phlogopit „Madagaskar“ – Wirtskristall.

Die vier genannten Faktoren implizieren, dass sich die Aussagen bzgl. einer zunehmenden Heterogenität des Wirtskristalls Phlogopit „Madagaskar“ nicht pauschalisieren lassen. Fe-Biotit „Ukraine“ und Fe-Biotit „Norwegen“ sind Beispiele dafür, dass am Ende einer Entmischungsreaktion zwei chemisch divergente, jedoch in sich homogene Domänen miteinander koexistieren können.

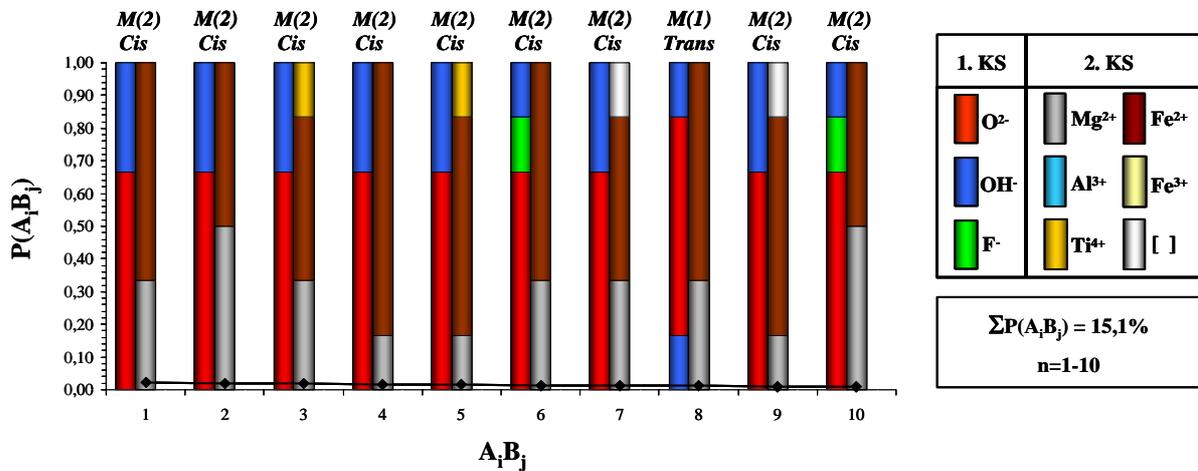
Im Falle von Fe-Biotit „Ukraine“, exemplarisch dargestellt in Abb. 5.16, spiegelt sich diese Homogenität in einem mit fortschreitender Entmischung ansteigenden Prozentsatz  $\Sigma(P(A_iB_j))$  wider. Er ist das Ergebnis einer nahezu vollständigen Mobilisierung der  $Mg^{2+}$ -Spezies (vgl. Faktor 1. – 2.). Konnten bei statistischer Verteilung der Merkmalsträger lediglich 15% der Gesamt-Struktur mittels  $\Sigma P(A_iB_j)$  ( $n=1-10$ ) abgebildet werden, so ist bei vollständigem Ablauf der Entmischungsreaktion nahezu eine Verdoppelung dieses Wertes zu beobachten.

Wurde im Laufe dieses Abschnittes das Bild zweier koexistierender, chemisch divergenter Komponenten gezeichnet, so handelt es sich bei der diskutierten Domänenbildung doch um ein lokales Ordnungsphänomen. Es sind winzig kleine Bereiche, deren chemische Homogenität einerseits und kurzreichweitigen Ordnungsmuster andererseits, selbst hochauflösenden Analyseverfahren wie z.B. Elektronenstrahlmikrosondenanalytik und Röntgenstrahlenbeugung, in der Regel verborgen bleiben.

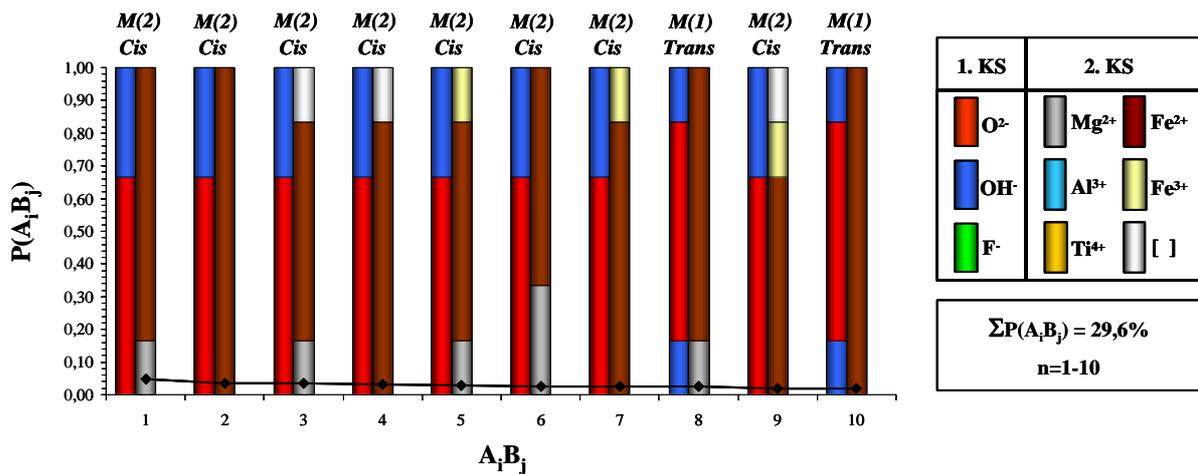
Ob und in welchem Ausmaße die in Kapitel 5 hypothetisch diskutierten Nahordnungsprinzipien in den untersuchten Kristallen der Mischkristallreihe „Phlogopit-Annit“ verwirklicht sind, soll in Kapitel 6 mittels der gegenüber kurzreichweitiger Ordnung sensitiven Mößbauer-Spektroskopie überprüft werden. Hierbei richtet sich das Augenmerk primär auf den in Kap. 5.2 postulierten „Wirtskristall“, da dieser die mößbauerspektroskopisch detektierbaren Eisenspezies  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  enthält.

## Fe-Biotit „Ukraine“

### 1. & 2. Koordinationssphäre um M(1) bzw. M(2) – Statistische Verteilung



### 1. & 2. Koordinationssphäre um M(1) bzw. M(2) – Domänengröße 62,9%



**Abb. 5.17:** Häufigste Nahordnungskonstellationen  $A_i B_j$  unter Berücksichtigung fortschreitender Fluor-Phlogopit-Domänenbildung; Berechnete Wahrscheinlichkeiten  $P(A_i B_j)$  (---◆---) mit Berücksichtigung der Vertauschbarkeit (Permutation); Fe-Biotit „Ukraine“ – Wirtskristall.

## 6 Mößbauerspektroskopische Untersuchungen an Vertretern der Mischkristallreihe „Phlogopit-Annit“

Will man die in Kapitel 5 diskutierten anionischen und kationischen Verteilungsmuster innerhalb der Oktaederschicht eines Biotit-Mischkristalles mittels experimenteller Charakterisierungsverfahren näher spezifizieren, so muss hierfür eine bzgl. kurzreichweitiger Ordnung sensitive Methode gewählt werden. Aufgrund des signifikanten Einbaus von  $\text{Fe}^{2+}$  bzw.  $\text{Fe}^{3+}$  auf der M(1)- bzw. M(2)-Position des oben genannten Strukturmoduls, ist die  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie geradezu prädestiniert zur Untersuchung von Ordnungsphänomenen innerhalb erster und höherer Koordinationssphären.

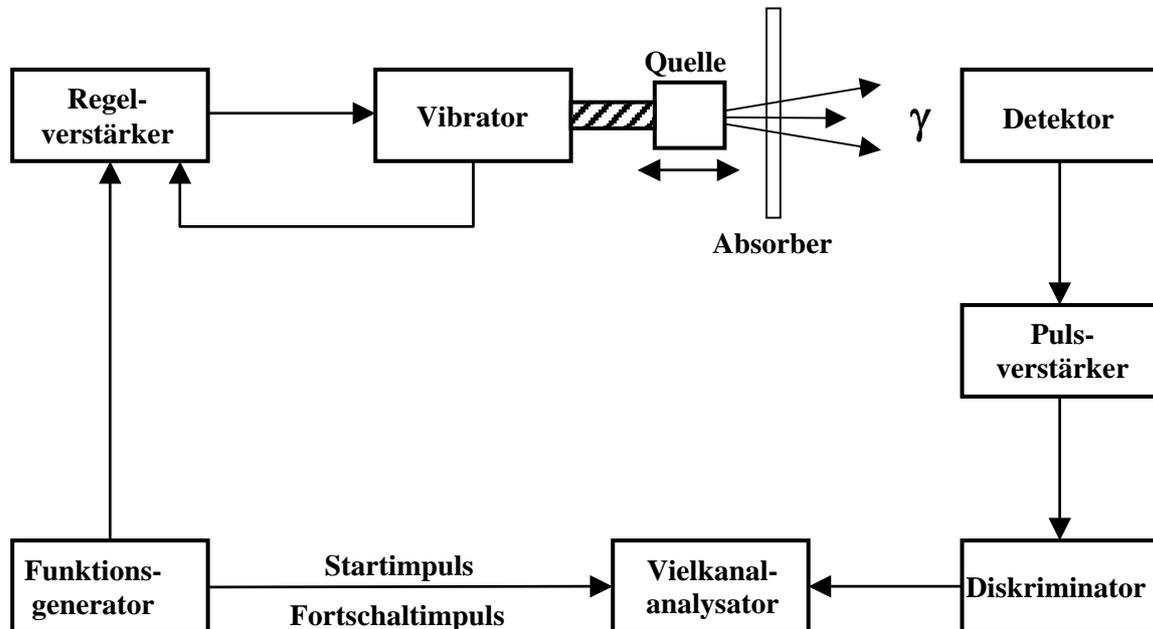
Im ersten Abschnitt von Kapitel 6 werden die wesentlichen experimentellen Rahmenbedingungen vorgestellt, unter denen die Datenakquisition und Datenauswertung erfolgte. Im zweiten Abschnitt wird am Beispiel vom Fe-Biotit „Ukraine“ der prinzipielle Informationsgehalt eines Biotit-Mößbauer-Spektrums diskutiert. Die Zusammenhänge zwischen Mößbauer-Parameter und strukturellen Charakteristika werden erläutert. In Kapitel 6.3 wird überprüft, in welchem Maße die in Kapitel 5 entwickelten Modelle qualitativ und quantitativ verifizierbar sind.

### 6.1 $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie: Datenakquisition und Datenauswertung

Zur Aufnahme der Mößbauer-Spektren der untersuchten Mischkristalle wurde das im Institut für Edelsteinforschung der Johannes Gutenberg – Universität Mainz aufgebaute Mößbauer-Spektrometer verwendet. Der prinzipielle Aufbau des in Transmissionsgeometrie angeordneten Mößbauer-Spektrometers ist in Abb. 6.1 wiedergegeben und in [Bla98] detailliert beschrieben.

Bei der im Experiment eingesetzten Mößbauer-Quelle handelt es sich um eine mit radioaktivem  $^{57}\text{Co}_{27}$  dotierte Rhodium-Folie, welche von der Firma Techsnabexport, Moskau geliefert wurde. Das korrespondierende Zerfallsschema des Mutternuklids ist in Kapitel 3.1 angeführt. Mittels des in der Messapparatur integrierten Antriebs (= Vibrator) ist es möglich, den interessierenden Geschwindigkeitsbereich kontinuierlich und in periodischer Folge linear abzufahren und gleichzeitig die zu den Momentangeschwindigkeiten gehörenden  $\gamma$ -Impulse zu registrieren. Für die untersuchten Mischkristalle der Reihe Phlogopit-Annit erwies sich ein Doppler-Geschwindigkeitsbereich von  $\pm 4$  mm/s als geeignet.

Die Kalibrierung der Geschwindigkeitsskala wurde mittels Aufzeichnung eines Standardabsorberspektrums von  $\alpha$ -Fe vorgenommen. Die relativen Abstände der einzelnen Linien, welche sowohl den im Mößbauer-Spektrum registrierten Nullpunkt als auch die erreichte Maximalgeschwindigkeit definieren, sind z.B. in [Weg65] tabelliert.



**Abb. 6.1:** Prinzipieller Aufbau des Mößbauer-Spektrometers [Güt95].

Nach Eichung der Mößbauer-Spektren erfolgte deren Faltung, d.h. die in ursprünglich insgesamt 1024 Kanälen des Vielkanalanalysators registrierten Zählraten wurden in 512 Kanälen akkumuliert. Die den Absorber passierende  $\gamma$ -Strahlung wird hierbei durch ein mit Krypton-Edelgas gefülltes Proportionalzählrohr detektiert. Mittels eines Einkanaldiskriminators ist es möglich, die interessierenden 14,4 keV-Impulse aus dem aufgezeichneten Impulshöhenspektrum der verwendeten Quelle zu separieren.

Um ein möglichst ideales Signal zu Untergrund Verhältnis („Signal-to-Noise Ratio“: S/N) in den Mößbauer-Spektren der untersuchten Proben zu erhalten, wurden die Mößbauer-Absorber unter dem Gesichtspunkt der „Idealen Dicke“ präpariert [Dol75, Lon83]. Werden die Absorber zu dünn präpariert, d.h. befinden sich nur wenige  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne im durchstrahlten Probenvolumen, so reicht die Zahl der konstruktiven Resonanzereignisse nicht aus, um ein signifikantes Mößbauer-Signal im Spektrum zu generieren. Wird der Absorber zu dick

präpariert, so wird die Anzahl der im Detektor pro Zeiteinheit registrierten  $\gamma$ -Quanten infolge eines ansteigenden Massenschwächungskoeffizienten  $\mu_e$  stark minimiert.

Unter der Annahme, dass die Kernresonanzabsorption von  $\gamma$ -Quanten proportional zur Dicke des Absorbers ist, definierten Long *et al.* [Lon83] die ideale Absorberdicke  $t_{g,ideal}$  [g/cm<sup>2</sup>] wie folgt:

$$t_{g,ideal} = I/\mu_e, \quad \text{mit} \quad \mu_e = \sum_i \beta_i \mu_{e,i}. \quad (6.1)$$

$t_{g,ideal}$  bezeichnet hierbei die zur Präparation eines idealen Absorbers benötigte Menge an Probenmaterial pro cm<sup>2</sup> durchstrahlter Fläche. Unter Berücksichtigung der in Tabelle 4.1 angeführten kristallchemischen Formeln, der mit dem jeweiligen Element  $i$  korrespondierenden Atommassen  $\beta_i$  und Massenabsorptionskoeffizienten  $\mu_{e,i}$  sowie der durchstrahlten Absorberfläche, ist es möglich, für jede der untersuchten Proben den Massenabsorptionskoeffizienten  $\mu_e$  und die ideale Absorberdicke  $t_{g,ideal}$  zu berechnen. Im Softwarepaket „Recoil“ [Lag98], welches zur Auswertung der gemessenen Mößbauer-Spektren verwendet wurde, ist ein für solche Kalkulationen geeignetes Modul integriert. Die Ergebnisse der mit Glg. (6.1) durchgeführten Berechnungen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

	Phlogopit "Madagaskar"	Phlogopit "Kanada"	Mg-Biotit "Tschechien"	Fe-Biotit "Norwegen"	Fe-Biotit "Ukraine"
Molekulargewicht [g/mol]	424,25	424,77	441,20	461,84	468,30
Fe <sub>tot</sub> [Gew.-%]	1,32	2,24	11,90	17,78	18,84
$\mu_e$ [cm <sup>2</sup> /g]	8,69	9,44	14,65	18,53	19,44
$t_{g,ideal}$ [mg Probe/cm <sup>2</sup> ]	115,10	105,94	68,26	53,98	51,45
$t_{Fe,ideal}$ [mg Fe/cm <sup>2</sup> ]	1,52	2,37	8,12	9,60	9,69
$n_{a,ideal}$ [ <sup>57</sup> Fe/cm <sup>2</sup> ] x 10 <sup>18</sup>	0,35	0,55	1,87	2,21	2,24
$t_{a,ideal}$	0,68	1,06	3,65	4,31	4,35

**Tab. 6.1:** Berechnung der idealen Absorberdicke der untersuchten Mischkristalle.

Die Abweichung zwischen  $t_{g,ideal}$  und  $t_{real}$ , der tatsächlich präparierten und im Experiment verwendeten Absorberdicken, beträgt für die untersuchten Proben  $\pm 2,5\%$  [abs.].

Zusätzlich zu  $t_{g,ideal}$  sind noch drei weitere in der Mößbauer-Spektroskopie häufig verwendete Werte zur Charakterisierung der - idealen - Absorberdicke angeführt,  $t_{Fe,ideal}$  [mg Fe/cm<sup>2</sup>],  $n_{a,ideal}$  [<sup>57</sup>Fe/cm<sup>2</sup>] und  $t_{a,ideal}$ . Hierbei ist  $t_{Fe,ideal}$  definiert durch:

$$t_{Fe,ideal} = Fe_{tot} \cdot t_{g,ideal} \quad (6.2)$$

Für  $n_{a,ideal}$  gilt folgender Zusammenhang:

$$n_{a,ideal} = \frac{m \cdot N_A}{A \cdot M} n \cdot a, \quad (6.3)$$

wobei  $m$  [g] der eingesetzten Probenmenge,  $A$  [cm<sup>2</sup>] der durchstrahlten Absorberfläche,  $N_A$  [=  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ] der Avogadro-Konstante,  $M$  [g mol<sup>-1</sup>] der molaren Masse der in Tab. 4.1 angeführten Formeleinheit,  $n$  der Anzahl der Fe-Atome je Formeleinheit und  $a$  [=  $0,0214$ ] der Häufigkeit des <sup>57</sup>Fe-Isotops in natürlichen Fe-Verbindungen entspricht. Die dimensionslose Größe  $t_{a,ideal}$  wurde gemäß der in Kapitel 3.3 angegebenen Glg. (3.24) berechnet. Hierbei wurde für  $f_a$ , der Anteil der rückstoßfrei absorbierten bzw. emittierten  $\gamma$ -Quanten im Absorber, ein Wert von 0,76 angesetzt.

Optimiert man mit Mößbauer-Absorbern, die unter dem Gesichtspunkt der „Idealen Dicke“ präpariert wurden, auf ein ideales Signal-zu-Untergrund Verhältnis, so gilt es zu beachten, dass aufgrund der „Endlichen Dicke“ des Absorbers sogenannte Dickeneffekte weiterhin eine Rolle spielen. Diese können im Mößbauer-Spektrum zu einer Verbreiterung der Linienform, einer Abweichung der Basislinie von der Linearität und zu Sättigungseffekten führen [Bar80, Cre86, Pin92, Ran94]. Eine ideale Linienform und Auflösung kann nur im Grenzfall des sogenannten „Dünnen Absorbers“ erreicht werden. Die Bedingungen, unter denen dieser Grenzfall eintritt bzw. Gültigkeit besitzt, wurden in Kapitel 3.3 erläutert.

Sind, wie im Falle der untersuchten Biotit-Mischkristalle, o.a. Anforderungen hinsichtlich des Absorptionsquerschnittes ( $\sigma_a(E_a, E) \ll 1$ ) nicht erfüllt, d.h. verfügen die präparierten Absorber über eine signifikante Flächendichte  $n_a$  (vgl. Tab. 6.1), so können im Spektrum sichtbare Dickeneffekte über eine mathematische Korrekturfunktion korrigiert werden. Die theoretischen Grundlagen bzw. die Herleitung der Korrekturfunktion ist detailliert in [Ran89] beschrieben. Das Software-Paket „Recoil“ bietet die Möglichkeit, sowohl den wahren intrinsischen Wirkungsquerschnitt des Absorbers  $\sigma_a(E_a, E)$  zu ermitteln, als auch ein bzgl. Dickeneffekten korrigiertes Mößbauer-Spektrum zu generieren.

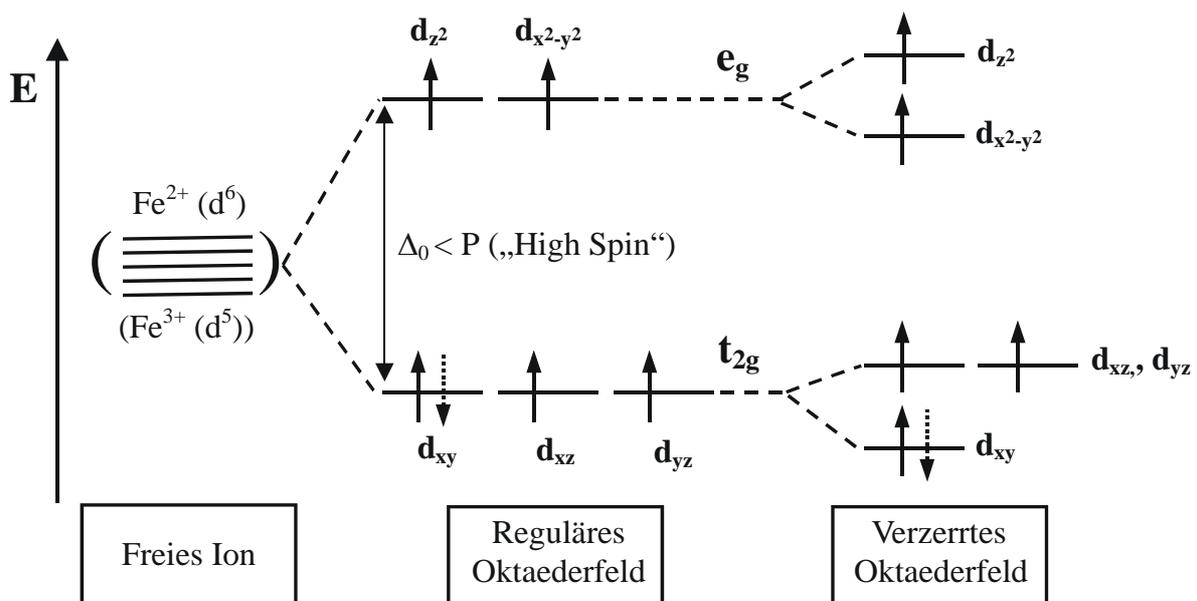
Um aus den gemessenen Spektren möglichst präzise Angaben hinsichtlich der Flächenanteile einzelner Mößbauer-Signale bzw. der mit diesen Flächenanteilen korrespondierenden Besetzungswahrscheinlichkeiten bestimmter Nahordnungskonstellationen zu erhalten, wurden

die zuvor genannten Voraussetzungen hinsichtlich Präparation ( $= t_{g,ideal}$ ) und Datenauswertung ( $=$  „Thin-Limit“-Korrektur) erfüllt.

Ein weiterer Faktor, den es bei der Präparation der Biotit-Absorber zu berücksichtigen gilt, sind Texturphänomene. In Schichtsilikat-Pulverproben neigen einzelne blättchenartige Kristallite dazu, sich bei unsachgemäßer Präparation bevorzugt parallel zur Absorberoberfläche auszurichten. Der pulverförmige Absorber zeigt in solchen Fällen einkristallähnliche Eigenschaften, welche gemäß Kapitel 3.4 einen signifikanten Einfluss auf die im Mößbauer-Spektrum beobachteten relativen Linienintensitäten haben können [Pfa73, Pfa77].

## 6.2 Das $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektrum des Biotits

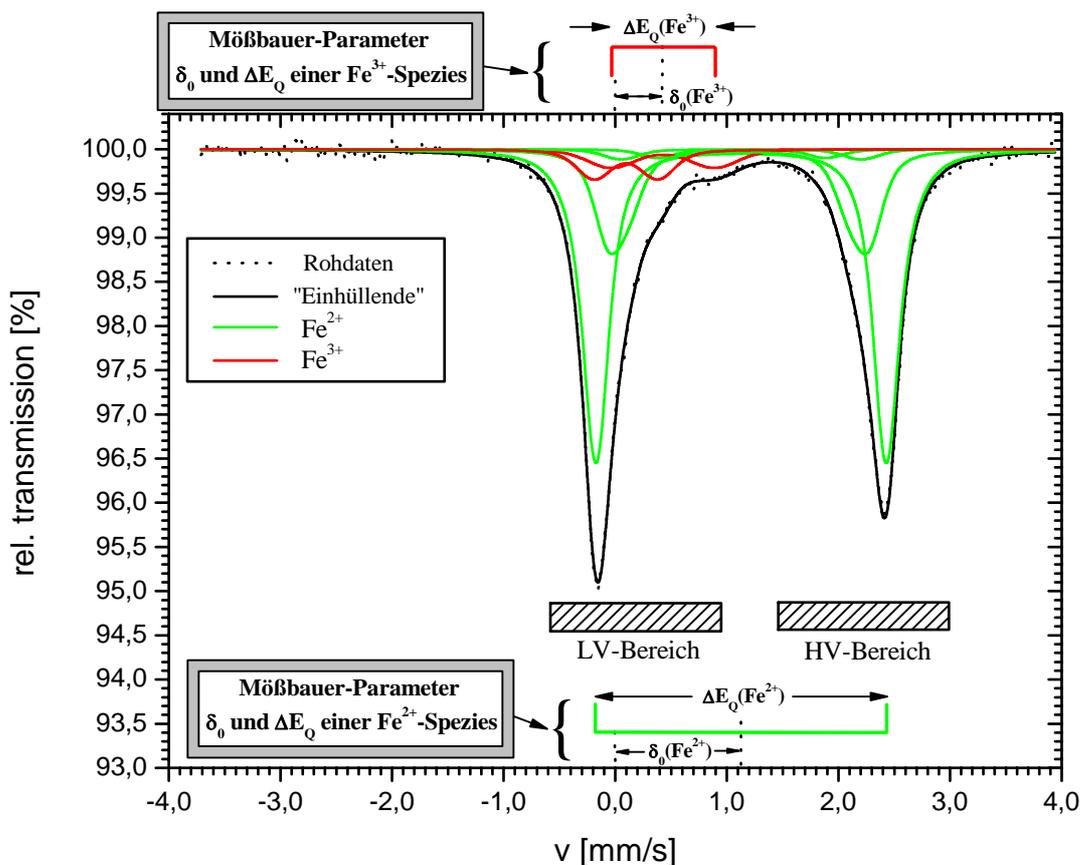
In den Mischkristallen der Reihe „Phlogopit-Annit“ können aufgrund des substitutionellen Austauschs diverser Elementspezies zwei unterschiedliche Fe-Ionen,  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ , auf den Gitterplätzen M(1) und M(2) eingebaut werden. Sowohl die intrinsischen, als auch die durch Wechselwirkung mit dem Ligandenfeld resultierenden elektrischen Eigenschaften dieser beiden Spezies bestimmen das  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektrum des Biotits. Ursache und Wirkung der prägenden Faktoren seien im Folgenden anhand des in Abb. 6.2 dargestellten elektronischen Energieniveauschemas und der experimentell zugänglichen Mößbauer-Parameter erläutert.



**Abb. 6.2:** Elektronisches Energieniveauschema der  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ -Spezies unter Berücksichtigung eines regulär-unverzerrten und gestörten Ligandenfeldes.

Wie in Kapitel 3.3.1 ausgeführt, wird die im Mößbauer-Spektrum registrierte Isomerieverschiebung durch die s-Elektronendichte am Kernort der jeweiligen Absorber-Spezies bestimmt. Diese kann entweder auf direktem Wege über die Elektronenbesetzung des äußersten s-Orbitals, oder wie im Falle des  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  durch die abschirmende Wirkung der d-Elektronen gegenüber s-Valenzelektronen nachhaltig beeinflusst werden. Je größer die Anzahl der d-Elektronen, desto stärker die abschirmende Wirkung gegenüber äußeren s-Elektronen. Aufgrund seiner  $d^6$ -Elektronenkonfiguration weist somit  $\text{Fe}^{2+}$  im Vergleich zu  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ -Konfiguration) eine geringere s-Elektronendichte am Kernort auf, was sich im  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektrum der Biotite, in Abb. 6.3 exemplarisch am Beispiels des Fe-Biotits „Ukraine“ dargestellt, durch höhere Isomerieverschiebungswerte bemerkbar macht.

Der Wert der Quadrupolaufspaltung der Fe-Spezies wird im Wesentlichen durch die Inhomogenität des elektrischen Feldes am Kernort bestimmt, welche durch den so genannten elektrischen Feldgradienten beschrieben werden kann. Je inhomogener das elektrische Feld, desto größer ist die Quadrupolaufspaltung.



**Abb. 6.3:** Mößbauer-Spektrum von Fe-Biotit „Ukraine“; Prinzipielle Unterscheidung von  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Signalen.

Von den in Kapitel 3.3.1 genannten Ursachen, die hinsichtlich der Inhomogenität des elektrischen Feldes von entscheidender Bedeutung sind, liefert  $V_{zz}(Val)$ , der sogenannte Valenzterm, den größten Beitrag zum Feldgradienten. Er spielt, wie anhand von Abb. 6.2 erläutert sei, bzgl. der Differenzierung von  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$ -Spezies im Mößbauer-Spektrum die größte Rolle.

Liegen  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  als sogenannte freie Ionen vor, so sind die 5 d-Orbitale beider Spezies energetisch entartet, d.h. die 5 d-Elektronen des  $Fe^{3+}$  bzw. 6 d-Elektronen des  $Fe^{2+}$  besetzen die zur Verfügung stehenden Orbitale  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  mit gleicher Wahrscheinlichkeit und das elektrische Feld am Kernort ist homogen.

Befinden sich beide Spezies im Ligandenfeld, z.B. auf einer oktaedrisch koordinierten Gitterposition, so wird die Entartung der Energieniveaus teilweise aufgehoben. Im Energieniveauschema lassen sich  $e_g$  und  $t_{2g}$ -Orbitale unterscheiden, welche energetisch durch die Aufspaltungsenergie  $\Delta_0$  voneinander separiert sind. Ist  $\Delta_0$  kleiner als die Spinpaarungsenergie  $P$ , so liegen die Fe-Spezies, wie z.B. im Falle der untersuchten Biotit-Mischkristalle, im sogenannten High-Spin-Zustand vor.

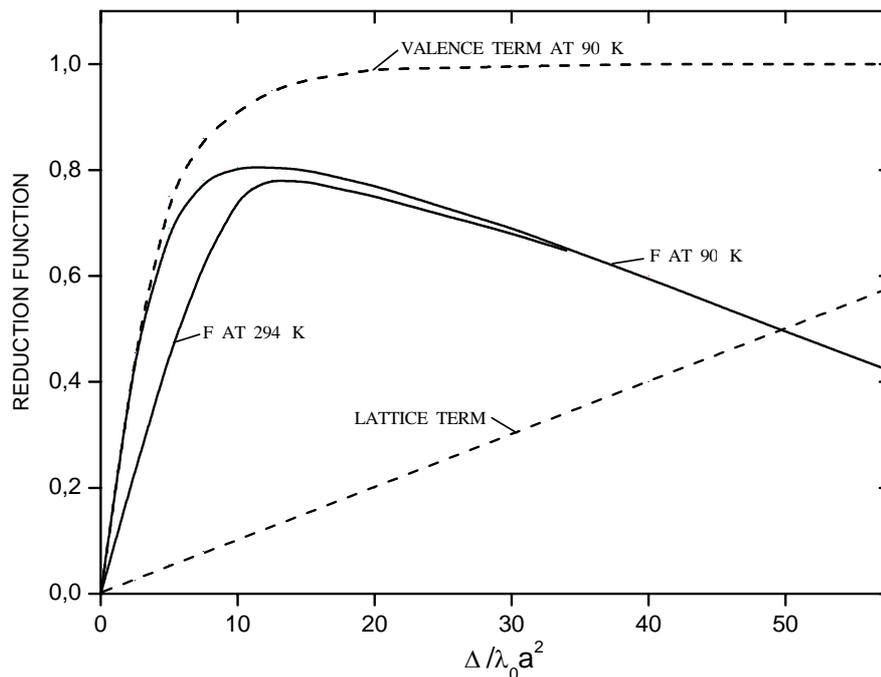
Im idealisierten unverzerrten Oktaederfeld ist der Valenzbeitrag  $V_{zz}(Val)$  sowohl für  $Fe^{2+}$  als auch für  $Fe^{3+}$  gleich Null, d.h. das elektrische Feld am Kernort ist weiterhin homogen. Fünf der zur Verfügung stehenden Elektronen sind in jeweils einem d-Orbital lokalisiert, das sechste d-Elektron des  $Fe^{2+}$  besetzt die drei  $t_{2g}$ -Orbitale mit gleicher Wahrscheinlichkeit.

Im verzerrten Oktaederfeld hingegen, vergleichbar dem der M(1)- bzw. M(2)-Position im Biotit-Kristallgitter, wird die Entartung der Energieniveaus weiter aufgehoben, und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des sechsten d-Elektrons ist für die  $t_{2g}$ -Niveaus nicht mehr die gleiche [Con97]. Während das elektrische Feld am Kernort des  $Fe^{3+}$ -Ions weiterhin homogen ist, liefert das im  $d_{xy}$ -Orbital lokalisierte 6. Elektron des  $Fe^{2+}$ -Ions einen signifikanten Beitrag  $V_{zz}(Val)$  zur Inhomogenität des elektrischen Feldes. Im Mößbauer-Spektrum von Fe-Biotit „Ukraine“ macht sich dies in einer signifikanten Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q$  der beiden symmetrischen Linien eines  $Fe^{2+}$ -Dubletts bemerkbar. Eine der beiden Linien tritt dabei im niedrigen Geschwindigkeitsbereich (= Low Velocity oder LV-Bereich) auf, die andere im hohen Geschwindigkeitsbereich (= High Velocity oder HV-Bereich).

Die im Spektrum sichtbare Aufspaltung der  $Fe^{3+}$ -Signale lässt sich auf den so genannten Gitterbeitrag  $V_{zz}(Git)$  zurückführen. Da dieser im Vergleich zu  $V_{zz}(Val)$  deutlicher kleiner ist, liegen beide Linien des quadrupolaufgespaltenen Signales im LV-Bereich.

Spielt  $V_{zz}(Val)$  hinsichtlich der prinzipiellen Unterscheidung von  $Fe^{2+}$ - und  $Fe^{3+}$ -Signalen im Mößbauer-Spektrum der Biotite die größte Rolle, so können mittels  $V_{zz}(Git)$  die durch unterschiedliche Nahordnungskonstellationen bestimmten Mößbauer-Signale beider Spezies voneinander separiert werden [Eva05, Dai06]. Jede nichtkubische Anordnung (=Verzerrung) bzw. die Anordnung chemisch unterschiedlicher Liganden in 1. und 2. Koordinationssphäre um das Zentralkation  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$ , ist durch einen eigenen Gitter- bzw. Ligandenbeitrag  $V_{zz}(Git)$  charakterisiert. Je größer die induzierte Verzerrung bzw. je größer die chemische Inhomogenität im Nahordnungsfeld, desto größer der Beitrag zum effektiven elektrischen Feldgradienten  $V_{zz}^{Eff}$  am Kernort [Bur94]. Die im Spektrum sichtbare Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q$  eines Mößbauer-Signales stellt letztendlich das Ergebnis der Summe beider Beiträge  $V_{zz}(Val)$  und  $V_{zz}(Git)$  dar.

Wie sich der Wert der Quadrupolaufspaltung für  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  in einer Reihe unterschiedlicher Nahordnungskonfigurationen mit sukzessive ansteigendem Verzerrungsgrad entwickelt, sei im Folgenden anhand von Abb. 6.4 erläutert.



**Abb. 6.4:** „Reduction Function“  $F$  als Funktion des Verzerrungsgrades  $\Delta/\lambda_0 a^2$ ; Zeichnung modifiziert nach [Ing64] und [Dow73]. Erläuterungen siehe Text.

Die von [Ing64] implementierte „Reduction Function“  $F$  ist eine phänomenologisch hergeleitete Funktion, die sich aus der Summe zweier Beiträge zusammensetzt, einem Valenzbeitrag (= Valence Term) und einem Gitterbeitrag (= Lattice Term). Der Wert von  $F$

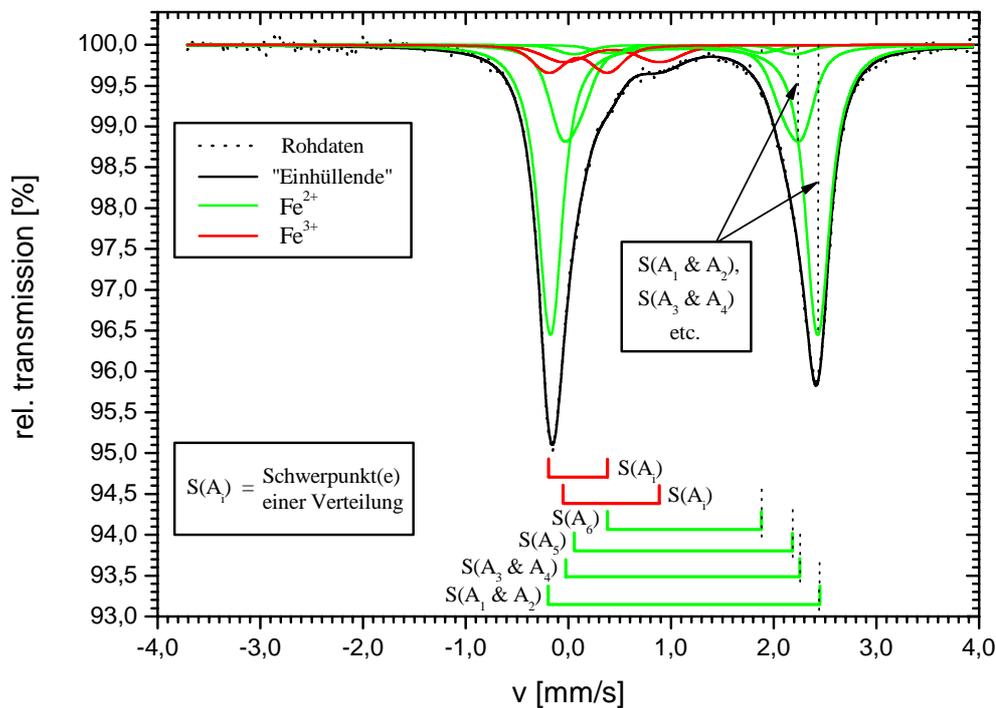
ist somit proportional zur Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q$ . Der Absolutwert der Quadrupolaufspaltung kann ebenso wie die beiden Beiträge  $V_{zz}(Val)$  und  $V_{zz}(Git)$  ein negatives oder positives Vorzeichen aufweisen. Aus quantenmechanischen Überlegungen folgt dabei jedoch zwingend, dass die beiden zuvor genannten Beiträge gegensätzliche Vorzeichen besitzen [Dow73]. In der Abbildung 6.4 ist der Gitterbeitrag exemplarisch mit positivem Vorzeichen dargestellt.

Im Modell von Ingalls steigt  $V_{zz}(Git)$  linear mit zunehmender Verzerrung des Ligandenfeldes, charakterisiert durch den Wert  $\Delta/\lambda_0 a^2$ , an.  $\Delta$  entspricht hierbei der in Abb. 6.2 dargestellten Aufspaltungsenergie des Kristallfeldes,  $\lambda_0$  ist eine Spin-Orbital Konstante.  $a^2$  ist der so genannte Kovalenzfaktor, mit dessen Hilfe sich der kovalente Charakter einer Bindung beschreiben lässt.  $V_{zz}(Val)$  steigt aus den in Abb. 6.2 dargelegten Gründen zwar ebenso mit zunehmender Verzerrung an, erreicht jedoch sehr schnell einen relativ hohen, konstanten Wert. Da der Wert der Quadrupolaufspaltung des  $Fe^{3+}$  alleine durch den Gitterbeitrag bestimmt wird, steigt dieser gemäß des hier diskutierten Modells proportional mit zunehmender Verzerrung des Ligandenfeldes an. Beim durch den Valenz-Term dominierten  $Fe^{2+}$  hingegen können je nach Grad der Verzerrung Quadrupolaufspaltung und  $\Delta/\lambda_0 a^2$  positiv oder negativ miteinander korreliert sein. Bei stark verzerrten Ligandenfeldern bzw. hohen  $\Delta/\lambda_0 a^2$ -Werten, wie es z.B. bei den untersuchten Biotit-Mischkristallen der Fall ist, nimmt  $\Delta E_Q$  gemäß Abb. 6.4 sukzessive mit zunehmender Verzerrung ab. Dies spiegelt sich konsequenterweise, wie Abb. 6.5 entnommen werden kann, auch im resultierenden Mößbauer-Spektrum von Fe-Biotit „Ukraine“ wider.

Dargestellt in Abb. 6.5 sind die aus Gitterbeitrag („ $Fe^{3+}$ “) bzw. Valenz- und Gitterbeitrag („ $Fe^{2+}$ “) der 1. Koordinationssphäre resultierenden quadrupolaufgespaltenen Mößbauer-Signale der Cis- bzw. Trans-koordinierten  $Fe^{2+}$ - und  $Fe^{3+}$ -Ionen. Die gewählte Nomenklatur „ $A_i$ “ orientiert sich dabei streng an der in Kapitel 5 definierten.

Ausgehend vom  $Fe^{2+}$ -Ligandenfeld höchster geometrischer Symmetrie, „OH/OH“ bzw. „Cis-S( $A_1$ ) und Trans-S( $A_2$ )“, nimmt der Wert der Quadrupolaufspaltung mit zunehmender Verzerrung von „OH/F“ (Cis-S( $A_3$ ) und Trans-S( $A_4$ )) nach „F/F“ (Cis-S( $A_5$ ) und Trans-S( $A_6$ )) sukzessive ab. Diese Zuordnung wurde z.B. von Rancourt *et al.* durch mößbauer-spektroskopische Untersuchungen an reinen „OH/OH“- bzw. „F/F“- Endgliedern annitischer Zusammensetzung experimentell bestätigt [Ran96]. Die  $Fe^{3+}$ -Signale hingegen lassen sich aufgrund der starken Überlagerung von  $Fe^{2+}$ - und  $Fe^{3+}$ -Beiträgen im LV-Bereich des Mößbauer-Spektrums nicht näher spezifizieren. Da jedoch zur qualitativen und quantitativen Beurteilung von Nahordnungsphänomenen der 1. und 2. Koordinationssphäre um ein M(1)-

bzw. M(2)-Kation eines der beiden Fe-Spezies genügt, fokussieren sich die folgenden Betrachtungen auf die  $\text{Fe}^{2+}$ -Signale in den jeweiligen Mößbauer-Spektren.



**Abb. 6.5:** Mößbauer-Spektrum von Fe-Biotit „Ukraine“; Entwicklung von  $\Delta E_Q$  - „ $\text{Fe}^{2+}$ “/„ $\text{Fe}^{3+}$ “ („U“/„U“) mit zunehmendem Verzerrungsgrad des Ligandenfeldes in 1. Koordinationssphäre  $A_i$  („O/OH/F“).

Wie sich die Wechselwirkung der 2. Koordinationssphäre mit dem Mößbauer-Nuklid im korrespondierenden Mößbauer-Spektrum bemerkbar macht, sei mit Hilfe des z.B. in [Haw88] diskutierten Modells der partiellen Quadrupolaufspaltung erläutert. Im Rahmen des Modells wird jedem Liganden der 1. oder höheren Koordinationssphäre ein partieller Beitrag „ $(p\Delta E_Q)_i$ “ zur Gesamtquadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q$  zugewiesen. Die Größe des jeweiligen Beitrages nimmt dabei mit  $1/r^3$  ab, wobei  $r$  den Abstand des als Punktladung definierten Liganden vom Zentralkation bezeichnet. Die Gesamtquadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q$  stellt somit gemäß Gleichung 6.4 die Summe aller Beiträge  $(p\Delta E_Q)_i$  dar:

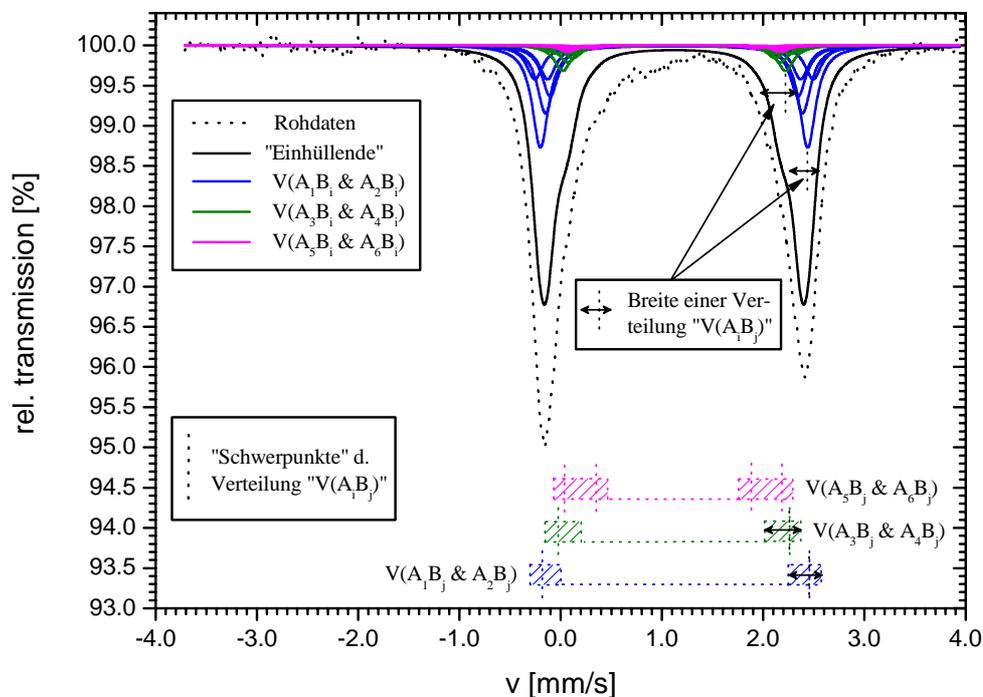
$$\Delta E_Q = \sum_i (p\Delta E_Q)_i (3\cos^2\theta_i - 1) \quad (6.4)$$

Mittels des  $(3\cos^2\theta_i - 1)$  - Terms wird hierbei die aus der Verzerrung resultierende Positionsänderung der Punktladungen im zugrundeliegenden Koordinatensystem berücksichtigt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass der additive Charakter des Modells nur in den linearen

Bereichen der in Abb.6.4 dargestellten „Reduction Function“  $F$  erhalten bleibt und Gültigkeit besitzt.

Fasst man die koordinierenden Liganden zu Koordinationssphären zusammen, so bedeutet dies, dass jede Koordinationssphäre erster ( $=A_i$ ) oder zweiter Ordnung ( $=B_j$ ), die sich aufgrund der Zusammenstellung ihrer Merkmalsträger von anderen unterscheidet, durch einen eigenen, für die jeweilige  $A_i$ - bzw.  $B_j$ -Nahordnungskonstellation charakteristischen  $\Delta E_Q$ -Wert gekennzeichnet ist. Da aufgrund des  $1/r^3$ -Zusammenhanges der Beitrag der 1. Koordinationssphäre zur Gesamtquadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q$  größer ist, als der Beitrag der 2. Koordinationssphäre, stellen strukturelle bzw. Besetzungsunterschiede in  $A_i$  das dominante Differenzierungsmerkmal im Biotit-Mößbauer-Spektrum dar. Bezogen auf das in Abb. 6.5 dargestellte Mößbauer-Spektrum, definiert die Zusammensetzung der 1. Koordinationssphäre („O/OH/F“) den Schwerpunkt eines Mößbauer-Signales  $S(A_i)$ .

Nahordnungskonstellationen  $A_iB_j$ , die sich in 1. Koordinationssphäre nicht voneinander unterscheiden ( $=A_1B_1, A_1B_2, A_1B_3, \dots$ ) generieren im Mößbauer-Spektrum Signale, welche aufgrund der deutlich kleineren Beiträge von  $B_j$  zur Quadrupolaufspaltung sehr dicht beieinander liegen. Dies ist in Abb. 6.6 exemplarisch am Beispiel von Fe-Biotit „Ukraine“ dargestellt.



**Abb. 6.6:** Mößbauer-Spektrum von Fe-Biotit „Ukraine“ (Fokussierung auf  $Fe^{2+}$ -Banden); Beiträge einzelner Nahordnungskonstellationen  $A_iB_j$  zum Summenspektrum (schematisch).

Aufgrund der zum Teil minimalen Unterschiede in  $\Delta E_Q$  lassen sich die Signale bzw. Beiträge einzelner Nahordnungskonstellationen  $A_i B_j$  im Mößbauer-Spektrum der Biotite nicht auflösen [Ran94b-d]. Sie können jedoch zu  $\Delta E_Q$ -Verteilungen  $V(A_i B_j)$  zusammengefasst werden, deren Schwerpunkt durch die 1. Koordinationssphäre  $A_i$  bestimmt ist, und deren Breite und Feinstruktur durch die 2. Koordinationssphäre  $B_j$  bestimmt ist. In Abb. 6.6 sind jeweils zwei dieser Verteilungen zu einer größeren übergeordneten  $\Delta E_Q$ -Verteilung zusammengefasst. Die blau schraffierte Zone wird dabei von „OH/OH“-koordinierten Cis- und Trans-Positionen  $V(A_1 B_j)$  und  $A_2 B_j$ ) dominiert, die grün schraffierte Zone von „OH/F“-koordinierten Cis- und Trans-Positionen  $V(A_3 B_j)$  und  $A_4 B_j$ ) und die magenta schraffierte Zone von „F/F“-koordinierten Cis- und Trans-Positionen  $V(A_5 B_j)$  und  $A_6 B_j$ ). Die relativen Flächenanteile beider Strukturisomere an den übergeordneten Verteilungen korrelieren dabei mit der strukturellen Häufigkeitsverteilung von Cis zu Trans = 2:1.

Das zur Auswertung der Biotit-Spektren verwendete Software-Paket „Recoil“ beinhaltet neben den üblichen zur Analyse von Mößbauer-Spektren integrierten Standardtheorien (Voigt-Profil Analyse, Lorentz-Profil Analyse, usw.) ein weiteres Modul, welches es ermöglicht, Verteilungen von Hyperfeinfeldparametern (=  $V(A_i B_j)$ ) zu charakterisieren. So können neben den Standard-Mößbauer-Parametern, Isomeriewerschiebung  $\delta_0$  und Quadrupol-aufspaltung  $\Delta E_Q$ , auch verteilungsspezifische Kenngrößen wie z.B.  $\langle \Delta E_Q \rangle$ ,  $\sigma_\Delta$  und  $A$  aus den gemessenen Mößbauer-Spektren extrahiert werden.  $\langle \Delta E_Q \rangle$  gibt hierbei den Quadrupol-aufspaltungs-Mittelwert bzw. Schwerpunkt einer nicht aufgelösten Verteilung und  $\sigma_\Delta$  deren Breite an. Mittels  $A$  kann der Flächenanteil einer Verteilung bzw. die mit dem Flächenanteil korrespondierende Besetzungswahrscheinlichkeit bestimmt werden. Die Interpretation der Mößbauer-Spektren bzw. der ermittelten Mößbauer-Parameter hinsichtlich der in Kapitel 5 diskutierten Ordnungsphänomene ist Gegenstand des folgenden Kapitels.

### 6.3 Ordnungsphänomene der Mischkristallreihe „Phlogopit-Annit“ im Spiegelbild der $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie

Wie in Kapitel 5 diskutiert, haben Ordnungsphänomene einen signifikanten Einfluss auf das Fern- und Nahordnungsbild bestimmter Strukturmodule in Mischkristallen der Reihe „Phlogopit-Annit“. So führt eine zunächst hypothetisch formulierte bevorzugte Ausbildung von Mg-F-Bindungen bei strenger Gültigkeit zu einer Entmischungsreaktion, in deren Verlauf es zur Ausbildung Fluor-Phlogopit und Hydroxyl-Annit reicher Domänen kommt. Die

Zusammensetzung der an Annit-Komponente reichen Domäne ist hierbei ein signifikantes Maß für den Grad der Domänenbildung. Jede der sich sukzessive ändernden Zusammensetzungen ist wiederum eindeutig mit einem bestimmten anionischen und kationischen Verteilungsmuster korreliert. Besetzen, wie im Falle der untersuchten Mischkristalle,  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  Gitterpositionen innerhalb der interessierenden Strukturmodule, so sind diese Verteilungsmuster mittels  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie beschreib- und interpretierbar.

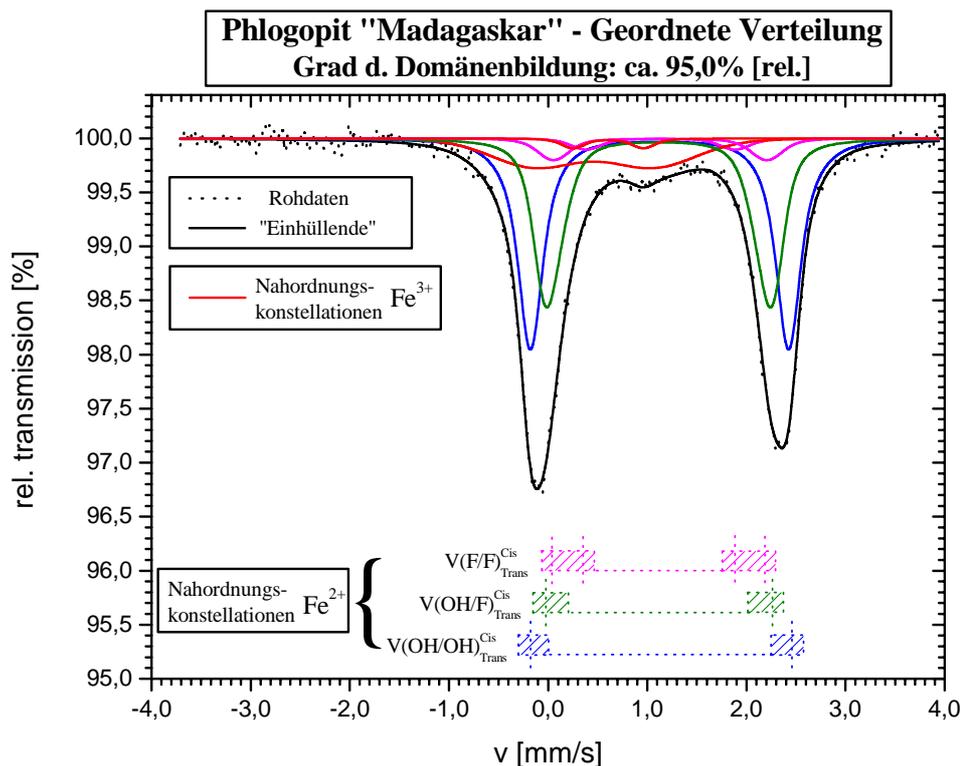
Jede der in Kapitel 5 postulierten Nahordnungskonfigurationen  $A_iB_j$  ist mit einem bestimmten  $\Delta E_Q$ -Wert korreliert, der sich, wie in Kapitel 6.2 dargelegt, einer bestimmten Hyperfeinfeldverteilung  $V(A_iB_j)$  zuordnen lässt. Da im Mößbauer-Spektrum die Flächenanteile einzelner Mößbauer-Signale direkt proportional zur Besetzungswahrscheinlichkeit der mit dieser Linie korrespondierenden Gitterposition  $A_iB_j$  sind, entspricht die Fläche einer Hyperfeinfeldverteilung  $V(A_iB_j)$  der Summe der Häufigkeiten bzw. Eintrittswahrscheinlichkeiten  $P(A_iB_j)$  der zu dieser Verteilung beitragenden Nahordnungskonfigurationen. Wie der explizite Zusammenhang zwischen experimentell zugänglichem Mößbauer-Parameter  $A$  (= Flächenanteil einer Hyperfeinfeldverteilung  $V(A_iB_j)$ ) und Nahordnungsphänomen hergestellt werden kann, sei am Beispiel von Phlogopit „Madagaskar“ bzw. Abb. 6.7 und 6.8 detailliert erläutert.

In Abb. 6.7 ist das mittels des Software-Pakets „Recoil“ analysierte, bzgl. Dickeneffekten korrigierte Mößbauer-Spektrum von Phlogopit „Madagaskar“ dargestellt. Das Programm „Recoil“ bietet die Möglichkeit, Spektren mittels sogenannter „*Quadrupol Splitting Distributions*“ (*QSD's*) auszuwerten. Dieses von [Ran91] entwickelte Verfahren basiert auf der Annahme, dass die Gesamtfläche eines Mößbauer-Spektrums  $P(\Delta)$  gemäß

$$P(\Delta) = \sum_{i=1}^N p_i G_i(\langle \Delta E_{Q_i} \rangle, \sigma_{\Delta_i}; \Delta) \quad (6.5)$$

durch die Summe einzelner Gauss-Komponenten  $G_i$  beschreibbar ist. Jede der über einen Wichtungsfaktor  $p_i$  miteinander verknüpften Gauss-Komponenten  $G_i$  ist durch ihren Schwerpunkt  $\langle \Delta E_{Q_i} \rangle$  und Breite  $\sigma_{\Delta_i}$  eindeutig bestimmt.

Übertragen auf die in Kapitel 5 bzw. 6.2 definierte Nomenklatur entspricht  $G_i$  einer Hyperfeinfeldverteilung  $V(A_iB_j)$ ,  $\langle \Delta E_{Q_i} \rangle$  dem Schwerpunkt  $S(A_i)$  und  $\sigma_{\Delta_i}$  der Breite von  $V(A_iB_j)$ . Nichtaufgelöste Signale einzelner Nahordnungskonstellationen  $A_iB_j$  werden im Rahmen der korrespondierenden Verteilung  $V(A_iB_j)$  durch Lorentz-Linien mit Linienbreite  $(2x)\Gamma_{nat} = 0,194 \text{ mm/s}$  berücksichtigt.



**Abb. 6.7:** Mößbauer-Spektrum von Phlogopit „Madagaskar“; Grad der Domänenbildung ermittelt gemäß Abb. 6.8.

Analog Abb. 6.6 sind jeweils zwei Hyperfeinfeldverteilungen ( $V(\text{A}_i\text{B}_j)$  und  $V(\text{A}_2\text{B}_j)$ ; usw.) zu einer übergeordneten Verteilung  $V(\text{OH}/\text{OH})_{\text{Trans}}^{\text{Cis}}$ ,  $V(\text{OH}/\text{F})_{\text{Trans}}^{\text{Cis}}$  bzw.  $V(\text{F}/\text{F})_{\text{Trans}}^{\text{Cis}}$  zusammengefasst. Aufgrund der Tatsache, dass die dem  $\text{Fe}^{3+}$ -Signal entsprechende Verteilung  $V(\text{A}_i\text{B}_j)$  nicht auflösbar ist, und zur Beurteilung der Nahordnungsphänomene in den untersuchten Mischkristallen eine der beiden Eisen-Spezies genügt, wird im weiteren Verlauf das Hauptaugenmerk auf die Nahordnungsconstellationen des  $\text{Fe}^{2+}$  gerichtet. Der mittels  $\chi^2$ -Minimierung erhaltene Parametersatz zum in Abb. 6.7 angeführten Mößbauer-Spektrum von Phlogopit „Madagaskar“ ist in Tab. 6.2 zusammengefasst.

Wie in Kapitel 5.2 detailliert beschrieben, ist jedes Stadium der Domänenbildung mit einem bestimmten Verteilungsmuster  $\Sigma P(\text{A}_i\text{B}_j)$  ( $= P(\Delta)$ , der Gesamtfläche eines Mößbauer-Spektrums) der Merkmalsträger in 1. und 2. Koordinationssphäre korreliert. Innerhalb eines solchen Verteilungsmusters stehen die Besetzungswahrscheinlichkeiten bzw. Häufigkeiten einzelner Nahordnungsconstellationen  $P(\text{A}_i\text{B}_j)$  in einem festen Verhältnis zueinander. Fasst man nun einzelne  $P(\text{A}_i\text{B}_j)$  zu Verteilungen  $V(\text{A}_i\text{B}_j)$  zusammen, so müssen auch diese in einem festen, für den Grad der Domänenbildung charakteristischen Verhältnis zueinander stehen.

Dies gilt selbstverständlich auch für die in Kapitel 6.2 definierten übergeordneten Verteilungen  $V(OH/OH)_{Trans}^{Cis}$ ,  $V(OH/F)_{Trans}^{Cis}$  und  $V(F/F)_{Trans}^{Cis}$ .

Phlogopit "Madagaskar"						
Fe-Spezies	Verteilung	$\delta_0$ [mm/s]	$\langle \Delta E_Q \rangle$ [mm/s]	$\sigma_D$ [mm/s]	A [%]	$\chi^2$
Fe <sup>2+</sup>	$V(OH/OH)_{Trans}^{Cis}$	1,23(7)	2,61(0)	0,29(9)	41,3(8)	1,08(4)
	$V(OH/F)_{Trans}^{Cis}$	1,22(8)	2,21(2)	0,34(2)	34,5(9)	
	$V(F/F)_{Trans}^{Cis}$	1,24(6)	2,15(0)	0,36(9)	7,2(5)	
1,24(4)		1,50(0)	0,34(7)			
Fe <sup>3+</sup>	$V(A_i B_j)_{Trans}^{Cis}$	0,56(7)	1,19(5)	1,13(5)	16,7(6)	

**Tab. 6.2:** Parametersatz zu Mößbauer-Spektrum Phlogopit „Madagaskar“; Die Isomerieverschiebungswerte  $\delta_0$  wurden hinsichtlich der Referenzsubstanz „ $\alpha$ -Fe“ korrigiert.

Nach Ermittlung von  $P(\Delta)$ , der „Integralen Zähtrate“  $[IZ]$  eines Mößbauer-Spektrums, kann jeder der o.a. Verteilungen ein bestimmter der Besetzungswahrscheinlichkeit dieser Verteilung entsprechende Flächenanteil  $A$  [= prozentualer Anteil von  $IZ$ ] zugeordnet werden. Trägt man die in einem festen Verhältnis zueinander stehenden Flächenanteile (■, ◆, ●, usw.) gegen den korrespondierenden Grad der Domänenbildung auf, so erhält man den in Abbildung 6.8 exemplarisch für Fe<sup>2+</sup>-Beiträge dargestellten funktionalen Zusammenhang. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde hierbei zum einen auf den zur Ermittlung der Domänengröße relevanten Datenbereich fokussiert (Bildausschnitt: Relative Domänengröße 70% - 100%), und zum anderen die verfügbaren Datenpunkte mit einer „Best-Spline“-Funktion angepasst. Sie dient lediglich zur Führung des Auges, und gibt den komplexen funktionalen Zusammenhang in guter Näherung wider.

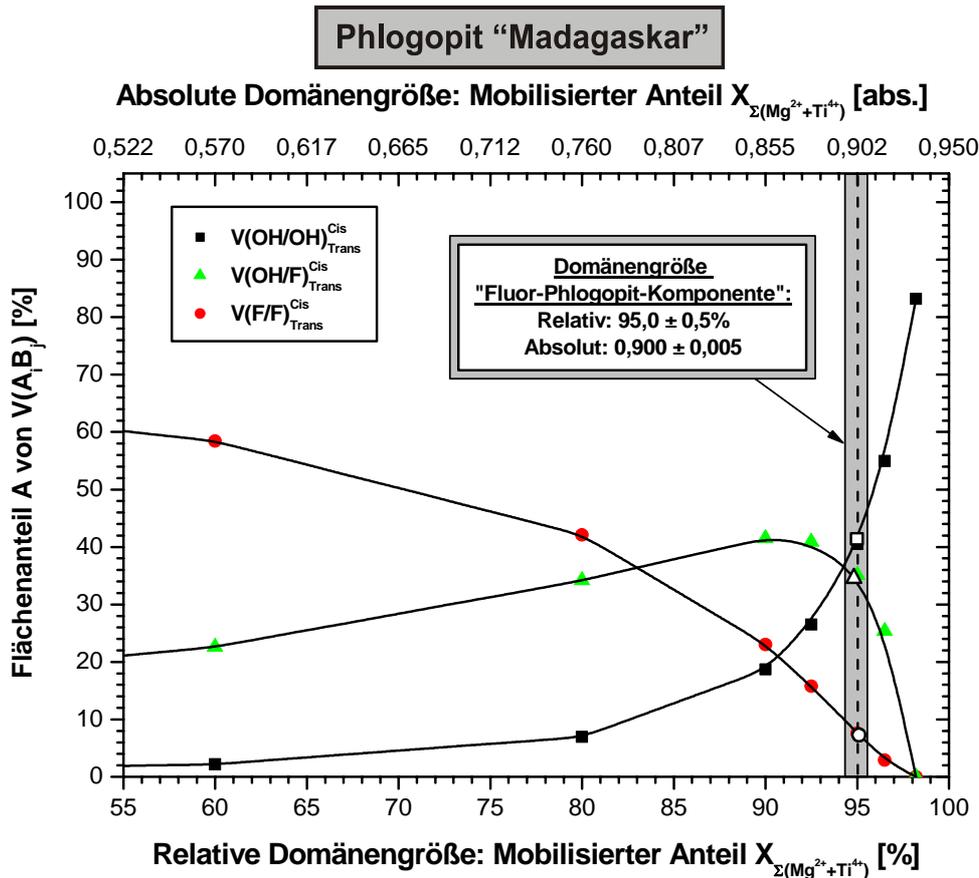
Der prinzipielle Verlauf jeder einzelnen Funktion  $V(OH/OH)_{Trans}^{Cis}$ ,  $V(OH/F)_{Trans}^{Cis}$  und  $V(F/F)_{Trans}^{Cis}$  stellt hierbei ein Spiegelbild der sukzessive fortschreitenden Domänenbildung dar. Steigen einerseits mit zunehmender Anreicherung der hydroxylreichen Annit-Komponente im Wirtskristall die relativen Anteile von  $V(OH/OH)_{Trans}^{Cis}$  an, so nehmen andererseits die Anteile der fluorführenden Verteilungen  $V(F/F)_{Trans}^{Cis}$  stetig ab. Dies gilt ebenso, nach Überschreitung eines definierten Grenzwertes, für  $V(OH/F)_{Trans}^{Cis}$ . Der zunächst

zu beobachtende Anstieg trägt hierbei dem sich im Verlauf der Entmischungsreaktion wandelnden F/OH-Verhältnis Rechnung (vgl. hierzu Tab. 5.1):

$X_F(\text{Wirtskristall}) > 0,5 \Rightarrow$  positive Steigung in  $V(OH/F)_{\text{Trans}}^{\text{Cis}}$  ;

$X_F(\text{Wirtskristall}) < 0,5 \Rightarrow$  negative Steigung in  $V(OH/F)_{\text{Trans}}^{\text{Cis}}$  ;

$X_F(\text{Wirtskristall}) = 0,5 \Rightarrow$  Maximum im Kurvenverlauf von  $V(OH/F)_{\text{Trans}}^{\text{Cis}}$

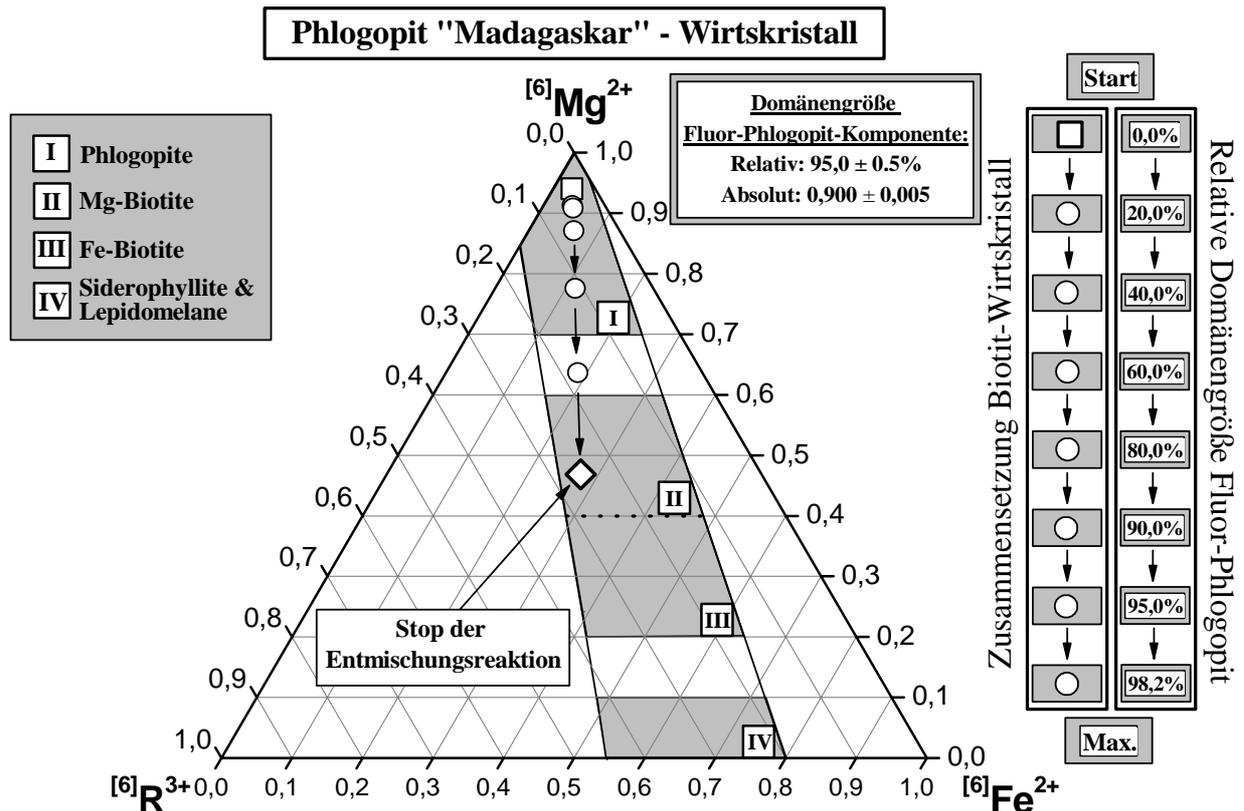


**Abb. 6.8:** Ermittlung der absoluten und relativen Domänengröße unter Berücksichtigung der mittels Mößbauer-Spektroskopie bestimmten Flächenanteile  $A$  ( $\square$ ,  $\diamond$ ,  $\circ$ , usw.) von  $V(A_iB_j)$ ; Phlogopit „Madagaskar“ –  $\text{Fe}^{2+}$ -Beiträge.

Durch Abgleich der in Tabelle 6.2 aufgelisteten mößbauerspektroskopisch bestimmten Flächenanteile  $A$  ( $\square$ ,  $\diamond$ ,  $\circ$ , usw.) mit den im Korrelationsdiagramm 6.8 dargestellten kann die relative Domänengröße in Phlogopit „Madagaskar“ zu einem Wert von  $95,0 \pm 0,5$  [%], und die absolute Domänengröße zu einem Wert von  $0,900 \pm 0,005$  [abs.] bestimmt werden.

Hinsichtlich der in Kapitel 5 postulierten Entmischungsreaktion bedeutet dies, dass der ursprünglich im Wirtskristall zur Verfügung stehende  $X_{\Sigma(\text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+})}$ -Anteil zwecks Bildung von Fluor-Phlogopit-Komponente nahezu vollständig mobilisiert wurde. Gemäß des in Abb. 6.9

dargestellten Klassifizierungsschematas nach M. D. Foster koexistieren im Mischkristall Domänen eines rein  $F^-/Mg^{2+}(Ti^{4+})$  - haltigen Phlogopits und Domänen eines  $OH^-$ -reichen Mg-Biotits nebeneinander. Die kristallchemischen Formeln beider Komponenten sind in Tab. 6.3 gegenübergestellt. Summiert man die molaren Anteile beider Formeleinheiten, so führt dies erwartungsgemäß zum globalen, mittels Mikrosondenanalytik bestimmten Chemismus des Mischkristalles.

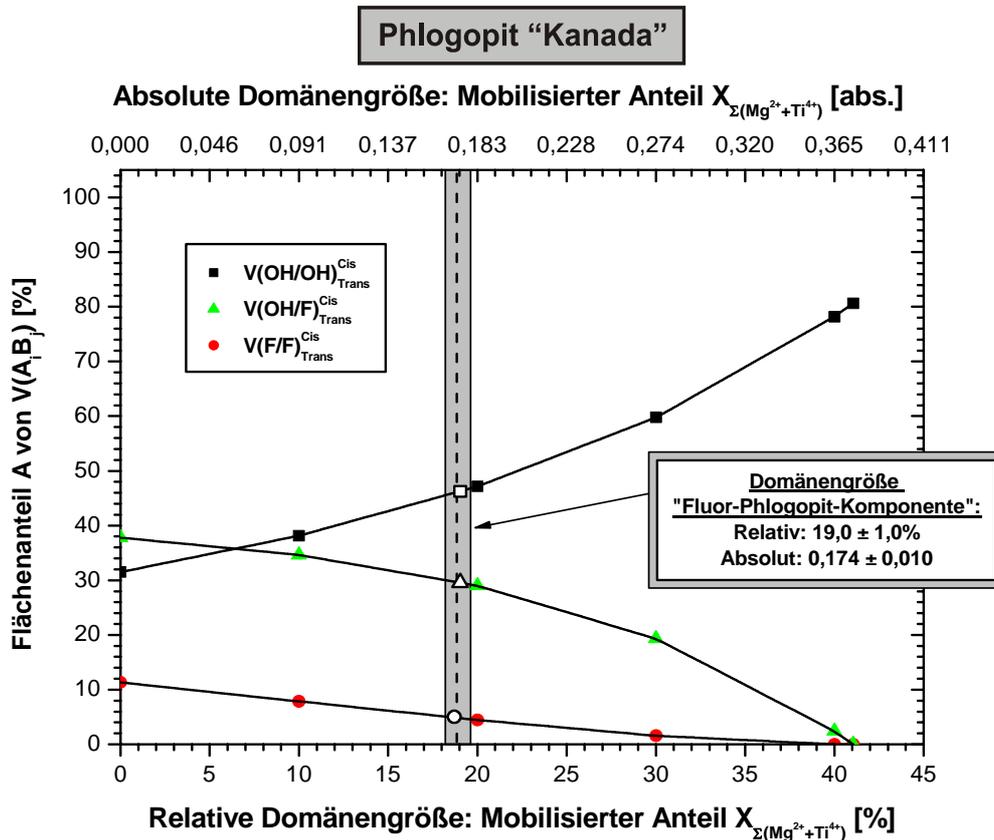


**Abb. 6.9:** Modifiziertes Klassifizierungsschema trioktaedrischer Glimmer nach M. D. Foster [Fos60]; Einordnung der Probe Phlogopit „Madagaskar“ (Wirtskristall) in die Biotit-Mischkristallreihe – Stop der Entmischungsreaktion.

Analog zu Phlogopit „Madagaskar“ lässt sich auch für Phlogopit „Kanada“ die relative und absolute Domänengröße der strukturell separierten Fluor-Phlogopit-Komponente ermitteln. Gemäß Abbildung 6.10 erhält man hierbei, basierend auf den experimentell ermittelten Flächenanteilen  $A$ , Werte von  $19,0\% \pm 1,0\%$  [rel.] und  $0,174 \pm 0,010$  [abs.].

Phlogopit "Madagaskar "		
Domänenbereich	Kristallchemische Formeleinheit	Domänengröße Absolut
Wirtskristall	$(K_{0,92} Na_{0,04} Ba_{0,01} [ ]_{0,03}) (Mg_{1,41} Fe_{0,99} Ti_{0,01} Al_{0,59} [ ]_{0,00}) (OH_{1,40} F_{0,60}) [Al_{1,14} Si_{2,86} O_{10}]$	0,100
Fluor-Phlogopit-Komponente	$(K_{0,92} Na_{0,04} Ba_{0,01} [ ]_{0,03}) (Mg_{2,98} Ti_{0,02}) (F_{2,00}) [Al_{1,14} Si_{2,86} O_{10}]$	0,900
Globaler Chemismus Mischkristall	$(K_{0,92} Na_{0,04} Ba_{0,01} [ ]_{0,03}) (Mg_{2,82} Fe_{0,10} Ti_{0,02} Al_{0,06} [ ]_{0,00}) (OH_{0,14} F_{1,86}) [Al_{1,14} Si_{2,86} O_{10}]$	1,000

**Tab. 6.3:** Renormierte kristallchemische Formeleinheiten von koexistierendem Wirtskristall und Fluor-Phlogopit-Komponente. Phlogopit „Madagaskar“ – Absolute Domänengröße Fluor-Phlogopit-Komponente = 0,900 [abs.].



**Abb. 6.10:** Ermittlung der absoluten und relativen Domänengröße unter Berücksichtigung der mittels Mößbauer-Spektroskopie bestimmten Flächenanteile  $A$  ( $\square$ ,  $\diamond$ ,  $\circ$ , usw.) von  $V(A_iB_j)$ ; Phlogopit „Kanada“ –  $Fe^{2+}$ -Beiträge.

Wie Abbildung 6.10 zu entnehmen ist, streuen die Werte der experimentell ermittelten Flächenanteile  $A$ , analog zu Phlogopit „Madagaskar“ (vgl. Abb. 6.8), nur geringfügig um den

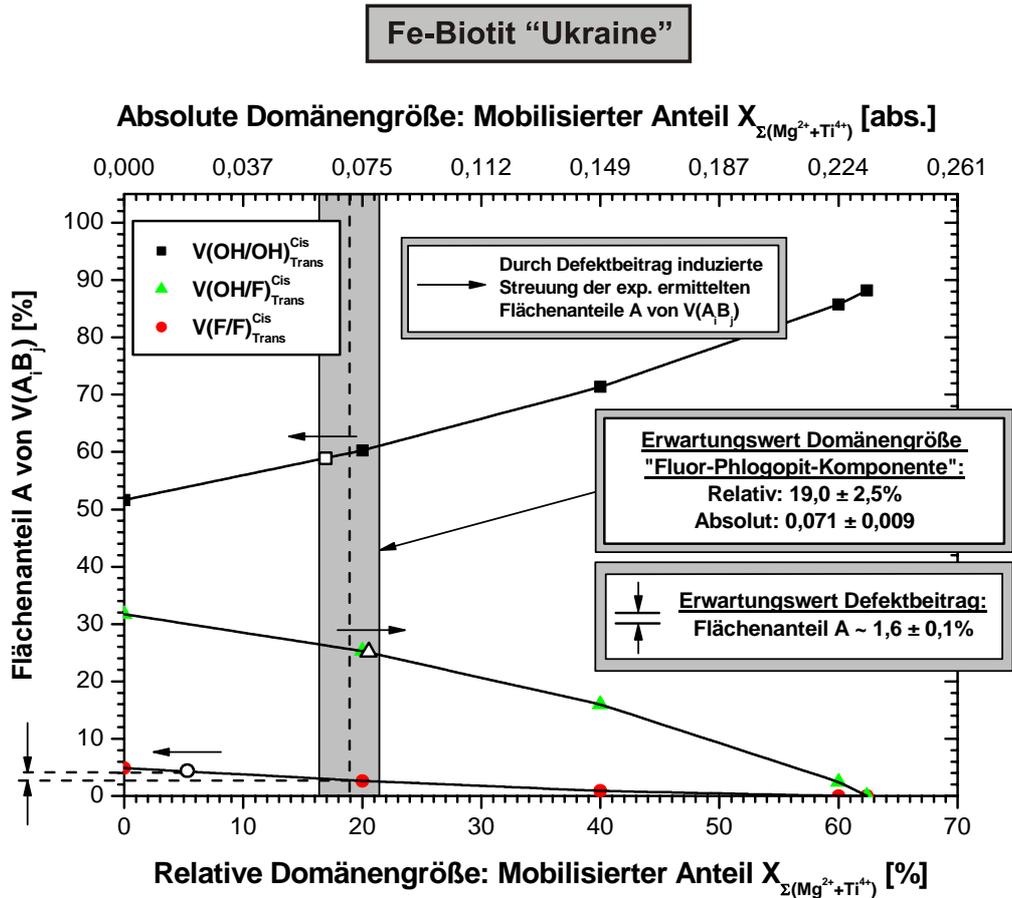
korrespondierenden Wert der absoluten und relativen Domänengröße. Dies bedeutet, dass die Besetzungswahrscheinlichkeiten einzelner Nahordnungskonstellationen  $P(A_i B_j)$  bzw. Nahordnungsverteilungen  $V(OH/OH)_{Trans}^{Cis}$ ,  $V(OH/F)_{Trans}^{Cis}$  und  $V(F/F)_{Trans}^{Cis}$  im prognostizierten festen Verhältnis zueinander stehen. Strukturmodell und experimentelle Daten sind im Einklang miteinander.

Will man adäquate Informationen hinsichtlich Verteilungsmuster und Volumina separierter Strukturkomponenten („Fluor-Phlogopit“ bzw. „Hydroxyl-Annit-reicher Wirtskristall“) aus dem Mößbauer-Spektrum von Fe-Biotit „Ukraine“ extrahieren, so stellt man fest, dass die Streubreite der Flächenanteile  $A$ , dargestellt in Abb. 6.11, signifikant zugenommen hat. Sie weichen z.T. deutlich vom erwarteten festen Flächenverhältnis ab. Explizit ist gemäß Abbildung 6.11 eine negative Abweichung bzw. Unterbewertung der mit  $V(OH/OH)_{Trans}^{Cis}$  und  $V(OH/F)_{Trans}^{Cis}$  korrespondierenden Flächenanteile und eine positive Abweichung bzw. Überbewertung der mit  $V(F/F)_{Trans}^{Cis}$  korrespondierenden Flächenanteile zu beobachten.

Basierend auf den in Kapitel 4 angeführten kristallchemischen Formeleinheiten und den in Kapitel 2.3 diskutierten bevorzugten Verteilungsmustern höherwertiger Kationen und Vakanzen lässt sich für diese Beobachtung eine plausible Erklärung finden.

Gemäß des Strukturmodells von W. J. Krzanowski *et al.* [Krz72] neigen höherwertige Kationen und Vakanzen dazu, sich in elektrostatisch günstigen Gruppierungen im Biotit-Kristallgitter anzuordnen. Je größer der nominale Anteil der beiden Spezies ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit einer strukturellen Präsenz der Gruppierungen. R. M. Mineeva zeigte 1978 [Min78] basierend auf theoretischen Berechnungen zum elektrischen Feldgradienten, dass der Beitrag einer solchen Defektstruktur zur Inhomogenität des elektrischen Feldes am Kernort einer  $Fe^{2+}$ - bzw.  $Fe^{3+}$ -Spezies vergleichbar ist dem einer durch  $H^+$ -Vakanzen (= Oxybiotit) bzw.  $F^-$ -dominierten Nahordnungskonstellation [Min78]. Dies bedeutet wiederum, dass die genannten strukturellen Gruppierungen im Mößbauer-Spektrum durch ähnliche  $\Delta E_Q$ -Werte charakterisiert sind.

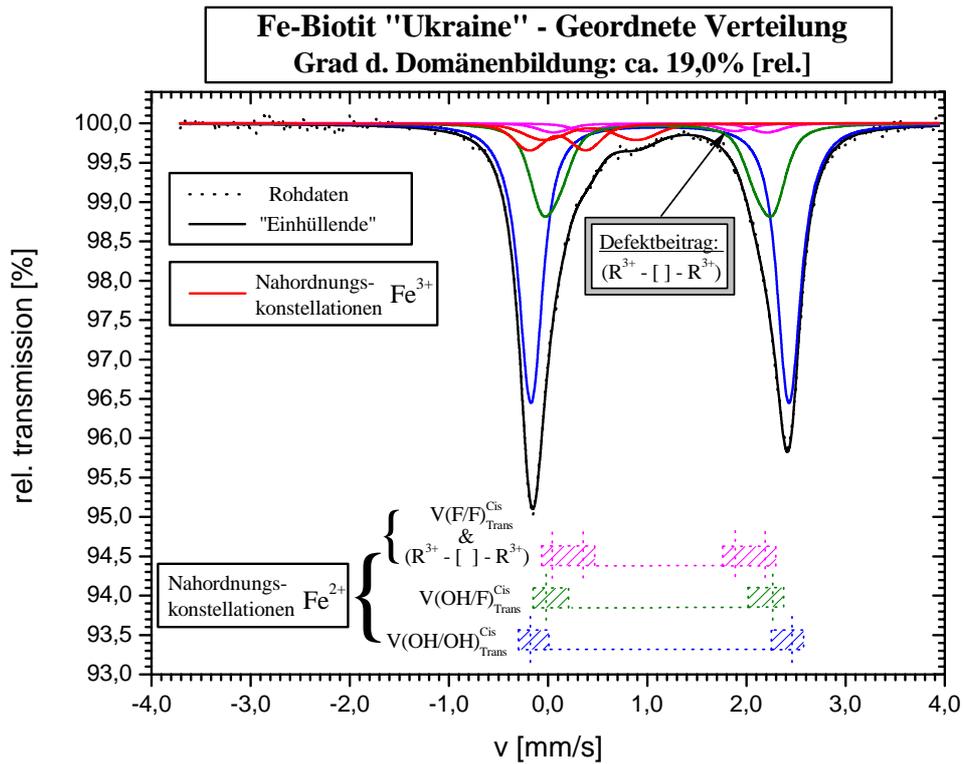
Experimentelle Ansätze zur Verifizierung der von R. M. Mineeva theoretisch postulierten Vorhersagen wurden u.a. von D. G. Rancourt *et al.* am Beispiel synthetisch hergestellter Annit-Kristalle [Ran94] und A. A. T. Shabani *et al.* am Beispiel natürlicher Muskovite geliefert [Sha98].



**Abb. 6.11:** Ermittlung der absoluten und relativen Domänengröße unter Berücksichtigung der mittels Mößbauer-Spektroskopie bestimmten Flächenanteile  $A$  ( $\square$ ,  $\diamond$ ,  $\circ$ , usw.) von  $V(A_i B_j)$ ; Fe-Biotit „Ukraine“ –  $\text{Fe}^{2+}$ -Beiträge.

In Mößbauer-Spektren von Biotit-Mischkristallen, die einen signifikanten Anteil an höherwertigen Kationen und Vakanzen aufweisen, müssen hinsichtlich der Interpretation ermittelter Flächenanteile konsequenterweise auch die Beiträge der genannten Defektstrukturen berücksichtigt werden. Dies ist exemplarisch in Abb. 6.12 am Beispiel des Mößbauer-Spektrums von Fe-Biotit „Ukraine“ dargestellt.

Unter der Annahme, dass die genannten Defektgruppierungen ( $\text{R}^{3+} - [\ ] - \text{R}^{3+}$ ) im betrachteten Wirtskristall keinerlei Präferenzen hinsichtlich ihrer nächsten und übernächsten Nachbarschaft zeigen, werden die Verteilungen  $V(\text{OH}/\text{OH})_{\text{Trans}}^{\text{Cis}}$ ,  $V(\text{OH}/\text{F})_{\text{Trans}}^{\text{Cis}}$  und  $V(\text{F}/\text{F})_{\text{Trans}}^{\text{Cis}}$  bzw. deren korrespondierenden Flächenanteile gleichermaßen von der Existenz o.a. Defektstrukturen beeinflusst.



**Abb. 6.12:** Mößbauer-Spektrum von Fe-Biotit „Ukraine“; Grad der Domänenbildung und ( $R^{3+} - [ ] - R^{3+}$ )-Defektvolumina ermittelt gemäß Abb. 6.11.

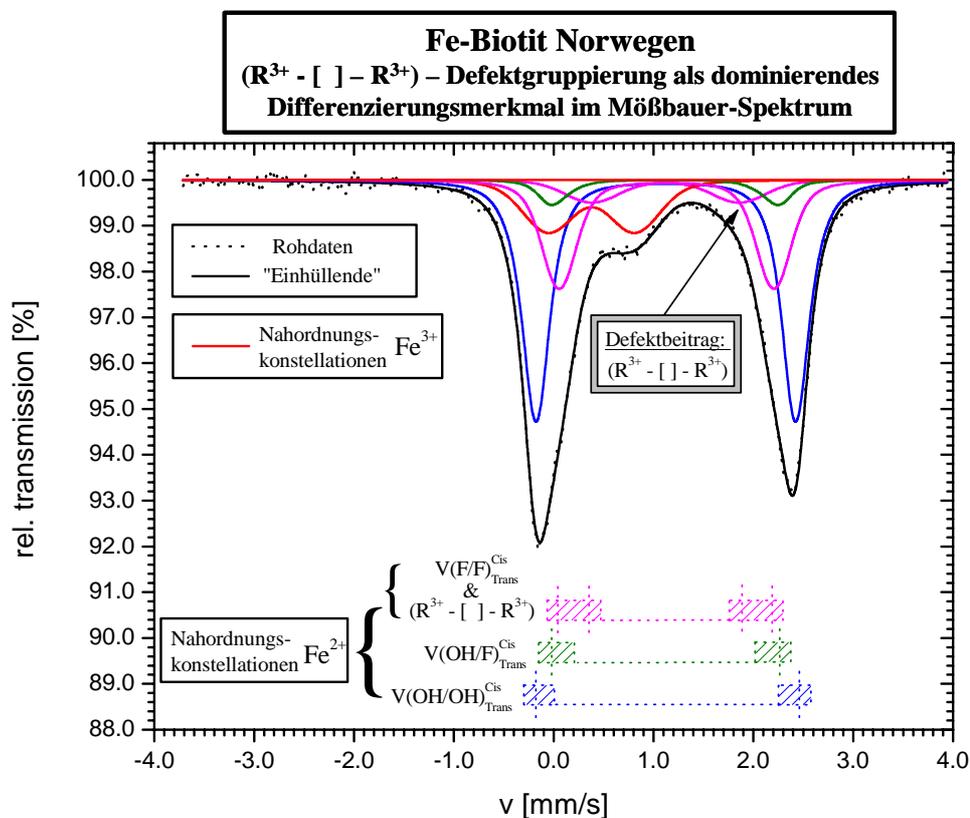
Fe-Biotit "Ukraine"						
Fe-Spezies	Verteilung	$\delta_0$ [mm/s]	$\langle \Delta E_Q \rangle$ [mm/s]	$\sigma_D$ [mm/s]	A [%]	$\chi^2$
$Fe^{2+}$	$V(OH/OH)_{Trans}^{Cis}$	1,24(2)	2,62(0)	0,27(1)	58,8(6)	1,15(8)
	$V(OH/F)_{Trans}^{Cis}$	1,21(8)	2,20(5)	0,41(3)	25,0(7)	
	$V(F/F)_{Trans}^{Cis}$	1,24(6) 1,24(4)	2,15(0) 1,50(0)	0,34(7) 0,38(0)	4,3(3)	
$Fe^{3+}$	$V(A_i B_j)_{Trans}^{Cis}$	0,20(9) 0,53(9)	0,57(2) 0,92(9)	0,41(3) 0,53(2)	11,7(9)	

**Tab. 6.4:** Parametersatz zu Mößbauer-Spektrum Fe-Biotit „Ukraine“; Die Isomeriewerschiebungswerte  $\delta_0$  wurden hinsichtlich der Referenzsubstanz „ $\alpha$ -Fe“ korrigiert. Der Flächenanteil A von ( $R^{3+} - [ ] - R^{3+}$ ), ermittelt gemäß Abb. 6.11, ist nicht explizit ausgewiesen.

Setzt man voraus, dass Cis- und Trans-kooordinierte Positionen einerseits („2:1“), sowie die Verteilungen  $V(OH/OH)_{Trans}^{Cis}$ ,  $V(OH/F)_{Trans}^{Cis}$  und  $V(F/F)_{Trans}^{Cis}$  andererseits, in einem streng definierten Verhältnis zueinander stehen, so entspricht die beobachtete Streubreite um den korrespondierenden Wert der Domänengröße summarisch dem Flächenanteil des durch („ $R^{3+} - [ ] - R^{3+}$ “) – Defektgruppierungen induzierten Mößbauer-Signales. Dieser kann gemäß Abb. 6.11 für Fe-Biotit „Ukraine“ zu einem Wert von  $A = 1,6\% \pm 0,1\%$  bestimmt werden.

Somit können aus Mößbauer-Spektren von Biotit-Mischkristallen, deren Defektvolumina einen bestimmten Grenzwert nicht überschreiten, zweierlei Informationen gewonnen werden: Informationen hinsichtlich der relativen und absoluten Größe von strukturell separierten, kooperativ wirkenden Fluor-Phlogopit-Komponenten einerseits, und Informationen hinsichtlich der Volumina von Defektgruppierungen andererseits. Werden die von R. M. Mineeva bzw. W. J. Krzanowski beschriebenen Defekte zum dominierenden Strukturmerkmal, d.h. wird der an dieser Stelle nicht näher quantifizierte Grenzwert überschritten, dann wird die Streubreite der Flächenanteile zu groß, um zuverlässige quantitative Aussagen treffen zu können.

Defektreiche Nahordnungskonstellationen bzw. deren korrespondierenden  $\Delta E_Q$ -Werte, werden zum bestimmenden Differenzierungsmerkmal in den Mößbauer-Spektren der Biotit-Mischkristallreihe. Beispiele hierfür stellen die Mößbauer-Spektren von Fe-Biotit „Norwegen“ und Mg-Biotit „Tschechien“ dar, die gemäß ihrer kristallchemischen Formel-einheiten einerseits über den nominal größten Anteil an höherwertigen Kationen und Vakanzen verfügen und andererseits die geringsten Fluor-Gehalte aufweisen. Exemplarisch sei an dieser Stelle das Mößbauer-Spektrum von Fe-Biotit „Norwegen“ angeführt.



**Abb. 6.13:** Mößbauer-Spektrum von Fe-Biotit „Norwegen“.

## 7 Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit standen Untersuchungen zu strukturellen Ordnungs- und Unordnungsphänomenen an natürlichen, substitutionellen Mischkristallen. Aufgrund der enormen Vielfalt an potentiellen Austauschpartnern wurden hierfür Vertreter der Biotit-Mischkristallreihe „Phlogopit-Annit“ ausgewählt. Ihr modulartiger Aufbau ermöglichte die gezielte Beschreibung von Verteilungsmustern anionischer und kationischer Merkmalsträger am Beispiel einzelner, isolierter Struktureinheiten. Neben den beiden Grenzfällen der „Statistischen Verteilung“ und „Vollständig geordneten Verteilung“ standen hierbei eine Vielzahl diverser Übergangszustände im Fokus der theoretischen und experimentellen Studien. Auf der Basis mößbauerspektroskopischer Untersuchungen konnten sowohl Ansätze zur Qualifizierung, als auch Quantifizierung unterschiedlichster struktureller Ausprägungsformen von Ordnungs-/Unordnungszuständen diskutiert und verifiziert werden.

Gegenstand des ersten Abschnitts im theoretischen Teil der Arbeit ist die detaillierte Beschreibung der hinsichtlich Ordnungsphänomenen relevanten Basis-Struktureinheiten. Hierbei stehen mit Oktaederschicht und Trans- bzw. Cis-koordinierter M(1)- und M(2)-Position insbesondere die Module bzw. Gitterpositionen im Vordergrund, auf denen die Eisenspezies  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  eingebaut werden können. Sie besitzen hinsichtlich der durchgeführten experimentellen Untersuchungen besondere Relevanz, da es mittels der  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie möglich ist, lokale Ordnungsphänomene in erster und höheren Koordinationssphären um die als Sondenatome fungierenden Ionen zu beurteilen. Sowohl die aus langreichweitigen strukturellen Einflüssen - Polytypenklassifizierung, Vernetzung von Zwischen-, Tetraeder- und Oktaederschicht - , als auch kurzreichweitigen strukturellen Einflüssen - Punktlagensymmetrie, Koordinationszahl, Bindungspartner - resultierenden geometrischen Charakteristika relevanter Gitterpositionen werden explizit herausgearbeitet. Von besonderer Bedeutung, insbesondere im Hinblick auf die mittels Mößbauer-Spektroskopie detektierbaren Kristallfeldeigenschaften der untersuchten Proben, ist hierbei der Grad der Oktaederverzerrung. Die Abweichungen von der Idealstruktur werden mittels mathematisch-geometrischer Hilfsmittel erörtert und beschrieben.

Die Darstellung der chemischen Bandbreite der Biotit-Mischkristallreihe zwischen den Endgliedern Phlogopit ( $\text{K Mg}_3 (\text{OH/F})_2 [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ ) und Annit ( $\text{K Fe}_3 (\text{OH/F})_2 [\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ ) stehen im Mittelpunkt des 2. Kapitels. Verantwortlich für die enorme Vielfalt an unterschiedlichen anionischen und kationischen Merkmalsträgern sind hierbei einfache und gekoppelte Substitutionsreaktionen die als Prinzip der Mischkristallbildung eingehend erörtert werden.

Die jeder ionaren Spezies inhärenten physikalischen und chemischen Eigenschaften stellen Triebkraft und Motivator für die Ausbildung charakteristischer Verteilungsmuster, sowohl geordneter als auch statistischer Natur, dar. Wesentliche Ausprägungsformen potentieller Nahordnungsphänomene werden anhand der Modelle von Krzanowski *et al.* [Krz72] und R. A. Mason [Mas92] am Ende des 2. Kapitels diskutiert. Standen bei Krzanowski *et al.* charakteristische Gruppierungen von höherwertigen Kationen und Vakanzen im Mittelpunkt, so fokussierte R.A. Mason mit der Postulierung der sogenannten „*Fe-F Avoidance Rule*“ auf die Bindungspräferenzen der am Strukturaufbau beteiligten Anionenspezies  $\text{F}^-$  und  $\text{OH}^-$ .

Zum Abschluss des theoretischen Teils erfolgt die detaillierte Beschreibung der  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauer-Spektroskopie. Aufgrund seiner hohen Sensitivität bezüglich kurzreichweitiger Wechselwirkungskräfte ist dieses Verfahren geradezu prädestiniert zur Analyse und Interpretation von Nahordnungsphänomenen. Die experimentell zugänglichen festkörperphysikalischen und –chemischen Eigenschaften einerseits sowie die beschreibenden Mößbauer-Parameter andererseits werden ausführlich diskutiert. Hierbei wird besonderes Augenmerk auf den elektrischen Feldgradienten gerichtet, der ein Spiegelbild selbst kleinster Veränderungen, geometrischer und/oder chemischer Natur, im Nahordnungsfeld des interessierenden Sondenatoms darstellt.

Zu Beginn des experimentellen Teils erfolgt zunächst die Einordnung des Probenmaterials in die Mischkristallreihe der Biotite. Basierend auf dem Klassifizierungsschema von M. D. Foster [Fos60] können die ausgewählten Kristallspezies der Gruppe der Phlogopite, Mg-Biotite und Fe-Biotite zugeordnet werden. Eine qualitative Erstbewertung hinsichtlich der Neigung zur Ausbildung von Nahordnungsstrukturen wird auf der Grundlage der analytisch bestimmten Konzentrationen bzw. Konzentrationsverhältnissen der relevanten Merkmalsträger  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  und  $\text{OH}^-$  durchgeführt.

Im Mittelpunkt des fünften Kapitels steht die Entwicklung diverser Modelle zur qualitativen und quantitativen Beschreibung von Ordnungs-/Unordnungsphänomenen in den untersuchten Mischkristallspezies. Eine wichtige Säule der postulierten Modelle stellt hierbei das Hilfsmittel der statistischen Wahrscheinlichkeitsrechnung dar. Basierend auf den kristallchemischen Formeleinheiten einerseits und den Elementen der Kombinatorik und Wahrscheinlichkeit andererseits, können potentielle Verteilungsmuster anionischer und kationischer Merkmalsträger abgeleitet werden. Für die mittels Mößbauer-Spektroskopie experimentell zugängliche M(1)- bzw. M(2)-Position innerhalb der Oktaederschicht eines Biotit-Kristalles, werden zu diesem Zweck sowohl die 6 möglichen Kombinationen  $A_i$  von Merkmalsträgern in 1. Koordinationssphäre ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) als auch die 462 möglichen Kombinationen  $B_j$  von Merkmalsträgern der 2. Koordinationssphäre ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  und [ ]) berücksichtigt. Wesentliche strukturelle Unterscheidungsmerkmale zwischen den untersuchten Mischkristallspezies werden sowohl numerisch auf der Basis von Wahrscheinlichkeitsverteilungen, als auch graphisch auf der Basis von Strukturbildern herausgearbeitet.

Fokussiert der 1. Teil des fünften Kapitels auf die statistische Verteilung von Merkmalsträgern, so stehen im zweiten Teil die durch Ordnungsphänomene geprägten Verteilungsmuster im Mittelpunkt. Basierend auf der im Theorieteil postulierten Bindungsaffinität zwischen  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{F}^-$  einerseits und  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{OH}^-$  andererseits, wird die strukturelle Separation einer Fluor-Phlogopit-Komponente als primäre Ausprägungsform des Mg/F-Ordnungsprinzips abgeleitet. Im Rahmen dieser Modellvorstellung koexistieren im makroskopisch homogenen Biotit-Mischkristall Domänen zweier chemisch divergenter Phasen nebeneinander: Eine rein  $\text{Mg}^{2+}/\text{F}^-$ -führende Phlogopit-Phase und eine Wirtskristallphase, die mit fortschreitender Separation bzw. Entmischung der erstgenannten Phase sukzessive reicher an einer hydroxylführenden eisenreichen Annit-Komponente wird. Zwecks numerischer Beschreibung diverser Stadien der Entmischungsreaktion werden die Begriffe der „Relativen“ und „Absoluten Domänengröße“ eingeführt. Sie stellen ein quantitatives Maß zur Beurteilung der diskutierten Ordnungsphänomene dar.

Basierend auf einem sich stetig ändernden Chemismus der Wirtskristallphase kann jeder Übergangszustand zwischen statistischer Verteilung und vollständiger Ordnung durch das korrespondierende Verteilungsmuster der interessierenden Merkmalsträger (= Nahordnungs-konfiguration und Besetzungswahrscheinlichkeit) charakterisiert und beschrieben werden.

Durch die Mößbauerspektroskopischen Untersuchungen, diskutiert in Kapitel 6, können die anhand der entwickelten Modelle vorhergesagten Ausprägungsformen von Ordnungs-/Unordnungsphänomenen qualitativ und quantitativ verifiziert werden. Es lassen sich hierbei zwei Gruppen von Biotit-Mischkristallen unterscheiden. Eine erste Gruppe, deren Mößbauer-Spektren durch den OH/F-Chemismus als dominierendes Differenzierungsmerkmal geprägt wird, und eine zweite Gruppe, deren Mößbauer-Spektren durch Gruppierungen von höherwertigen Kationen und Vakanzen (= Defektchemie) geprägt wird. Auf der Basis von Korrelationsdiagrammen, die einen numerischen und graphischen Bezug zwischen absoluter und relativer Domänengröße einerseits und experimentell zugänglichem Mößbauer-Parameter  $A$  (= relativer Flächenanteil, korrespondierend mit der Besetzungswahrscheinlichkeit einer bestimmten Nahordnungskonstellation) andererseits herstellen, können für die erste Gruppe die Volumina der beiden miteinander koexistierenden Komponenten „Hydroxyl-Annit reicher Wirtskristall“ und „Fluor-Phlogopit“ exakt quantifiziert werden. Das Spektrum der untersuchten Proben umfasst hierbei Kristallspezies, die einerseits durch geringe bis mittlere  $Mg^{2+}/F^-$  bzw.  $Fe^{2+}/OH^-$ -Ordnungsgrade gekennzeichnet sind, andererseits eine nahezu vollständige Ordnung der interessierenden Merkmalsträger  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $OH^-$  und  $F^-$  widerspiegeln. Desweiteren kann der Nachweis geführt werden, dass für ausgewählte Proben eine quantitative Bestimmung der Defektvolumina möglich ist.

Auf der Basis der im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse ist die Bearbeitung und Beantwortung einer Vielzahl weiterer Fragestellungen materialwissenschaftlicher, kristallographischer und geochemisch-petrologischer Natur denkbar.

- Die Produktentwicklung von nichtmetallischen und metallischen Werkstoffen, deren makroskopische thermische, mechanische, elektrische und magnetische Eigenschaften durch Entmischungsphänomene, Phasenseparation und Domänenbildung in signifikantem Maße mitbestimmt werden, kann anhand der vorliegenden Ergebnisse nachhaltig beeinflusst und optimiert werden. Aus der Gruppe der nichtmetallischen Werkstoffe wären dies z.B. glas- und glaskeramische Systeme, aus der Gruppe der metallischen Werkstoffe Gussstücke, Stähle und Legierungen, in denen die Volumina koexistierender Phasen und Domänen gezielt eingestellt werden können.
- Neben den Biotiten können auch in anderen natürlichen Mineralgruppen lokale Ordnungsphänomene gezielt aufgeschlüsselt werden [Con05]. Denkbar wäre z.B. die Untersuchung der Mischkristallsysteme: Amphibol, Pyroxen, Feldspat, Olivin, Granat,

Turmalin, usw.. Durch die exakte Beschreibung von Elementspezies-Konfiguration einerseits und Besetzungswahrscheinlichkeit andererseits, kann der Nachweis des Verlustes von Punktsymmetrieelementen geführt werden. Weiterführende Untersuchungen hinsichtlich der damit korrespondierenden Ausbildung phasenseparierter Zwillingsdomänen sind denkbar [Put92].

- Die entwickelten Modelle können sich weiterhin zu einem wichtigen Werkzeug hinsichtlich der Beantwortung von Fragestellungen geochemisch-petrologischer Natur entwickeln. Beiträge zur Aufschlüsselung der für Genese- und Genesebedingungen magmatischer und metamorpher Prozesse verantwortlichen Vorgänge der Entmischung und Phasenseparation können ebenso geleistet werden, wie Beiträge zur Quali- und Quantifizierung der für Mischungs- und Ordnungszustände relevanten thermodynamischen Zustandsgrößen Entropie, Enthalpie, Freie Energie, usw. [Lud78, Nas93, Ces03].

Will man sich den genannten Fragestellungen mittels der  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie nähern, so muss in den adressierten Materialien und Materialklassen zwangsläufig Eisen inkorporiert sein. Ist diese Voraussetzung per se nicht erfüllt, so ist eine Dotierung der zu untersuchenden Proben mit dem interessierenden Sonden-Atom denkbar. Das entwickelte Modell zur qualitativen und quantitativen Beschreibung von Ordnungsphänomenen ist auf jede natürliche und synthetische Materialklasse übertragbar, bei der ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Nahordnungskonstellation und korrespondierendem spektroskopischem Signal hergestellt werden kann.



## Literaturverzeichnis

- [Bag80] Bagin, V.I., Gendler, T.S., Dainyak, L.G. and Kuz'min, R.N.: *Mössbauer, thermomagnetic, and X-ray study of cation ordering and high-temperature decomposition in biotite*, Clays and Clay Minerals **28**, 188-196 (1980)
- [Bai84a] Bailey, S.W.: *Classification and structures of the micas*, Rev. Mineral. **13**, 1-12 (1984)
- [Bai84b] Bailey, S.W.: *Crystal chemistry of the true micas*, Rev. Mineral. **13**, 13-60 (1984)
- [Bai88] Bailey, S.W.: *X-ray identification of the polytypes of mica, serpentine, and chlorite*, Clays and Clay Minerals **36**(3), 193-213 (1988)
- [Ban73] Bancroft, G.M.: *Mössbauer spectroscopy. An introduction for inorganic chemists and geochemists*, McGraw Hill, New York (1973)
- [Bar80] Bara, J.J. and Bogacz, B.F.: *Geometric effects in Mössbauer transmission experiments*, Möss. Effect Ref. Data J. **3**, 154-163 (1980)
- [Ber85] Berry, F.J. and Vaughan, D.J.: *Chemical bonding and spectroscopy in mineral chemistry*, Chapman and Hall, London, New York (1985)
- [Bla98] Blaum, P.: *Mößbauerspektroskopische und phasenmineralogische Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten im Glassystem BaO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>*, Diplomarbeit, Institut für Mineralogie, Universität Mainz (1998)
- [Bra99] Brandt, S.: *Datenanalyse mit statistischen Methoden und Computerprogrammen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin (1999)
- [Bri80] Brindley, G.W.: *Order-disorder in clay mineral structures*, Mineralogical Society Monograph **5**, 125-195 (1980)
- [Bri02] Brigatti, M.F. and Guggenheim, S.: *Mica crystal chemistry and the influence of pressure, temperature and solid solution on atomistic models*, Rev. Mineral. **46**, 1-97 (2002)

- [Bri03] Brigatti, M.F., Guggenheim, S. and Poppi, M.: *Crystal chemistry of the 1M mica polytype: The octahedral sheet*, Am. Mineral. **88**, 667-675 (2003)
- [Bur70] Burns, R.G.: *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*, Cambridge University Press, Cambridge, England (1970)
- [Bur94] Burns, R.G.: *Mineral Mössbauer spectroscopy: Correlations between chemical shift and quadrupole splitting parameters*, Hyperfine Interactions **91**, 739-745 (1994)
- [Car85] Carpenter, M.A.: *Order-disorder transformations in mineral solid solutions*, Rev. Mineral. **14**, 187-223 (1985)
- [Ces03] Cesare, B., Cruciani, G. and Russo, U.: *Hydrogen deficiency in Ti-rich biotite from anatectic metapelites (El Joyazo, SE Spain): Crystal-chemical aspects and implications for high-temperature petrogenesis*, Am. Mineral. **88**, 583-595 (2003)
- [Con97] Constantinescu, S., Udubasa, G. and Calogero, S.: *Mössbauer spectroscopy in mineralogy and geochemistry*, Lecture Series – 4<sup>th</sup> Symposium on Mineralogy, IASI, Romania, 1-34 (1997)
- [Con05] Constantinescu, S.: *Mössbauer investigation of static-disorder crystalline media. IV. Modeling procedure of hyperfine fields' dispersion in static-disordered crystalline media*, Romanian Reports in Physics **57**, 99-125 (2005)
- [Cre86] Crespo, D. and Parellada, J.: *Geometrical effects on line shape and background in experimental Mössbauer spectra*, Hyperfine Interactions **29**, 1539-1542 (1986)
- [Dai06] Dainyak, L.G., Zviagina, B.B., Rusakov, V.S. and Drits, V.A.: *Interpretation of the nontronite-dehydroxylate Mössbauer spectrum using EFG calculations*, Eur. J. Mineral. **18**, 753-764 (2006)
- [Dee92] Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J.: *An introduction to the rock-forming minerals*, Longman Scientific & Technical, Harlow, Essex (1992)
- [Dol75] Dollase, W.A.: *Statistical limitations of Mössbauer spectral fitting*, Am. Mineral. **60**, 257-264 (1975)
- [Dow73] Dowty, E. and Lindsley, D.H.: *Mössbauer spectra of synthetic Hedenbergite-Ferrosilite pyroxenes*, Am. Mineral. **58**, 850-868 (1973)

- [Dri97] Drits, V.A., Dainyak, L.G., Muller, F., Besson, G. and Manceau, A.: *Isomorphous cation distribution in celadonites, glauconites and Fe-illites determined by infrared, Mössbauer and EXAFS spectroscopies*, Clay Minerals **32**, 153-179 (1997)
- [Dym83] Dymek, R.F.: *Titanium, aluminum and interlayer cation substitutions in biotite from high-grade gneisses, West Greenland*, Am. Mineral. **68**, 880-899 (1983)
- [Ear95] Earley III, D., Dyar, M.D., Ilton, E.S. and Grantham, A.A.: *The influence of structural fluorine on biotite oxidation in copper-bearing, aqueous solutions at low temperatures and pressures*, Geochim. Cosmochim. Acta **59**(12), 2423-2433 (1995)
- [Eva05a] Evans, R.J., Rancourt, D.G. and Grodzicki, M.: *Hyperfine electric field gradients and local distortion environments of octahedrally coordinated Fe<sup>2+</sup>*, Am. Mineral. **90**, 187-198 (2005)
- [Eva05b] Evans, R.J., Rancourt, D.G. and Grodzicki, M.: *Hyperfine electric field gradient tensors at Fe<sup>2+</sup> sites in octahedral layers: Towards understanding oriented single-crystal Mössbauer spectroscopy measurements of micas*, Am. Mineral. **90**, 1540-1555 (2005)
- [Fer87] Ferrow, E.: *Mössbauer and X-ray studies on the oxidation of Annite and Ferriannite*, Phys. Chem. Minerals **14**, 270-275 (1987)
- [Fos60] Foster, M.D.: *Interpretation of the composition of trioctahedral micas*, U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. **354-B**, 11-49 (1960)
- [Güt70] Gütlich, P.: *Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie I*, Chemie in unserer Zeit **4**(5), 133-144 (1970)
- [Güt71] Gütlich, P.: *Physikalische Methoden in der Chemie: Mößbauer-Spektroskopie II*, Chemie in unserer Zeit **4**(5), 131-141 (1971)
- [Güt78] Gütlich, P.: *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry*, Springer, Berlin u.a. (1978)

- [Güt95] Gütlich, P. und Enslin, J.: *Mößbauer-Spektroskopie*, in: Haarer, D. und Spiess, H.W. (Eds.): *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Steinkopff, Darmstadt, 239-261 (1995)
- [Haw88] Hawthorne, F.C.: *Mössbauer spectroscopy*, Rev. Mineral. **18**, 255-340 (1988)
- [Haw97] Hawthorne, F.C.: *Short-range order in amphiboles: A bond-valence approach*, Canadian Mineral. **35**, 201-216 (1997)
- [Hea00] Heaney, P.J.: *Phase transformations induced by solid solution*, Rev. Mineral. and Geochem. **39**, 135-174 (2000)
- [Ing64] Ingalls, R.: *Electric field gradient tensor in ferrous compounds*, Phys. Rev. A **133**, 787-795 (1964)
- [Kal75] Kalinichenko, A.M., Matyash, I.V., Khomyak, T.P. and Pavlishin, V.I.: *Distribution of octahedral cations in biotites according to the data of proton magnetic resonance*, Geochem. Intern. **12**(1), 18-24 (1975)
- [Krz72] Krzanowski, W.J. and Newman, A.C.D.: *Computer simulation of cation distribution in the octahedral layers of micas*, Mineral. Mag. **38**, 926-935 (1972)
- [Kuz03] Kuzmann, E., Nagy, S. and Vértes, A.: *Critical review of analytical applications of Mössbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples*, Pure Appl. Chem. **75**(6), 801-858 (2003)
- [Lag98] Lagarec, K. and Rancourt, D.G.: *Recoil – Mössbauer spectral analysis software for Windows*, Version 1.0, Department of Physics, University of Ottawa (1998)
- [Lon83] Long, G.J., Cranshaw, T.E., and Longworth, G.: *The ideal Mössbauer effect absorber thicknesses*, Möss. Effect Ref. Data J., **6**(2), 42-49 (1983)
- [Lon86] Long, G.J. and Stevens, J.G.: *Industrial applications of the Mössbauer effect*, Plenum Press, New York, London (1986)
- [Lud78] Ludington, S.: *The biotite-apatite geothermometer revisited*, Am. Mineral. **63**, 551-553 (1978)
- [Mar79] Marfunin, A.S.: *Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals*, Springer, Berlin u.a. (1979)

- [Mas92] Mason, R.A.: *Models of order and Iron-Fluorine avoidance in biotite*, Canadian Mineral. **30**, 343-354 (1992)
- [McC85] McConnell, J.D.C.: *Symmetry aspects of order-disorder and the application of Landau theory*, Rev. Mineral. **14**, 165-186 (1985)
- [McC95] McCammon, C.A.: *Mössbauer spectroscopy of minerals*, In: Mineral physics and crystallography – A handbook of physical constants, AGU Reference Shelf **2**, 332-347 (1995)
- [McC00] McCammon, C.A.: *Insights into phase transformations from Mössbauer spectroscopy*, Rev. Mineral. and Geochem. **39**, 241-264 (2000)
- [Mer05] Mercier, P.H.J., Evans, R.J. and Rancourt, D.G.: *Geometric crystal chemical models for structural analysis of micas and their stacking polytypes*, Am. Mineral. **90**, 382-398 (2005)
- [Mer06] Mercier, P.H.J., Rancourt, D.G., Redhammer, G.J., Lalonde, A.E., Robert, J.-L., Berman, R.G. and Kodama, H. : *Upper limit of the tetrahedral rotation angle and factors affecting octahedral flattening in synthetic and natural 1M polytype C2/m space group micas*, Am. Mineral. **91**, 831-849 (2006)
- [Min78] Mineeva, R.M.: *Relationship between Mössbauer spectra and defect structure in biotites from electric field gradient calculations*, Phys. Chem. Minerals **2**, 267-277 (1978)
- [Möb58] Mößbauer, R.L.: *Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir<sup>191</sup>*, Z. Phys. **151**, 124-143 (1958)
- [Mun77] Munoz, J.L. and Ludington, S.: *Fluorine-hydroxyl exchange in synthetic muscovite and its applications to muscovite-biotite assemblages*, Am. Mineral. **62**, 304-308 (1977)
- [Nas93] Nash, W.P.: *Fluorine iron biotite from the Honeycomb Hills rhyolite, Utah: The halogen record of decompression in a silicic magma*, Am. Mineral. **78**, 1031-1040 (1993)
- [Nes98] Nespolo, M., Takeda, H. and Ferraris, G.: *Representation of the axial settings of mica polytypes*, Acta Cryst. A **54**, 348-356 (1998)

- [Nes00] Nespolo, M., Ferraris, G. and Takeda, H.: *Twins and allotwins of basic mica polytypes: theoretical derivation and identification in the reciprocal space*, Acta Cryst. A **56**, 132-148 (2000)
- [Pap97] Papin, A., Sergent, J. and Robert, J.-L.: *Intersite OH-F distribution in an Al-rich synthetic phlogopite*, Eur. J. Mineral. **9**, 501-508 (1997)
- [Pau68] Pauling, L.: *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim (1968)
- [Pet82] Petersen, E.U., Essene, E.J. and Peacor, D.R.: *Fluorine end-member micas and amphiboles*, Am. Mineral. **67**, 538-544 (1982)
- [Pfa73] Pfannes, H.D. and Gonser, U.: *Goldanskii-Karyagin effect versus preferred orientations (texture)*, Appl. Phys. **1**, 93-102 (1973)
- [Pfa77] Pfannes, H.D. and Fischer, H.: *The texture problem in Mössbauer spectroscopy*, Appl. Phys. **13**, 317-325 (1977)
- [Pin92] Ping, J.Y. and Rancourt, D.G.: *Absolute quantitative analysis by Mössbauer spectroscopy*, Hyperfine Interactions **71**, 1437-1440, (1992)
- [Put92] Putnis, A.: *Introduction to Mineral Sciences*, Cambridge University Press, Hampshire (1992)
- [Ram52] Ramberg, H.: *Chemical bonds and the distribution of cations in silicates*, J. Geol. **60**, 331-355 (1952)
- [Ran89] Rancourt, D.G.: *Accurate site populations from Mössbauer spectroscopy*, Nucl. Instr. and Meth. B **44**, 199-210 (1989)
- [Ran91] Rancourt, D.G. and Ping, J.Y.: *Voigt-based methods for arbitrary-shape static hyperfine parameter distributions in Mössbauer spectroscopy*, Nucl. Instr. and Meth. B **58**, 85-97 (1991)
- [Ran93] Rancourt, D.G., McDonald, A.M., Lalonde, A.E. and Ping, J.Y.: *Mössbauer absorber thicknesses for accurate site populations in Fe-bearing minerals*, Am. Mineral. **78**, 1-7 (1993)

- [Ran94a] Rancourt, D.G., Christie, I.A.D., Royer, M., Kodama, H., Robert, J.-L., Lalonde, A.E. and Murad, E.: *Determination of accurate  $^{54}\text{Fe}^{3+}$ ,  $^{57}\text{Fe}^{3+}$ , and  $^{57}\text{Fe}^{2+}$  site populations in synthetic annite by Mössbauer spectroscopy*, Am. Mineral. **79**, 51-62 (1994)
- [Ran94b] Rancourt, D.G.: *Mössbauer spectroscopy of minerals. I. Inadequacy of Lorentzian-line doublets in fitting spectra arising from quadrupole splitting distributions*, Phys. Chem. Minerals **21**, 244-249 (1994)
- [Ran94c] Rancourt, D.G.: *Mössbauer spectroscopy of minerals. II. Problem of resolving cis and trans octahedral  $\text{Fe}^{2+}$  sites*, Phys. Chem. Minerals **21**, 250-257 (1994)
- [Ran94d] Rancourt, D.G., Ping, J.Y. and Berman, R.G.: *Mössbauer spectroscopy of minerals. III. Octahedral-site  $\text{Fe}^{2+}$  quadrupole splitting distributions in the Phlogopite-Annite series*, Phys. Chem. Minerals **21**, 258-267 (1994)
- [Ran96] Rancourt, D.G., Ping, J.Y., Boukili, B. and Robert, J.-L.: *Octahedral-site  $\text{Fe}^{2+}$  quadrupole splitting distributions from Mössbauer spectroscopy along the (OH, F)-annite join*, Phys. Chem. Minerals **23**, 63-71 (1996)
- [Ran98] Rancourt, D.G.: *Mössbauer spectroscopy in clay science*, Hyperfine interactions **117**, 3-38 (1998)
- [Red95] Redhammer, G.J., Dachs, E., Amthauer, G.: *Mössbauer spectroscopic and X-ray powder diffraction studies of synthetic micas on the join Annite  $\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ -Phlogopite  $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$* , Phys. Chem. Minerals **22**, 282-294 (1995)
- [Red98] Redhammer, G.J.: *Characterisation of synthetic trioctahedral micas by Mössbauer spectroscopy*, Hyperfine Interactions **117**, 85-115 (1998)
- [Red00a] Redfern, S.A.T.: *Order-disorder phase transitions*, Rev. Mineral. and Geochem. **39**, 105-133 (2000)
- [Red00b] Redhammer, G.J., Beran, A., Schneider, J., Amthauer, G. and Lottermoser, W.: *Spectroscopic and structural properties of synthetic micas on the Annite-Siderophyllite binary: Synthesis, crystal structure refinement, Mössbauer, and infrared spectroscopy*, Am. Mineral. **85**, 449-465 (2000)

- [Red02] Redhammer, G.J. and Roth, G.: *Single-crystal structure refinements and crystal chemistry of synthetic trioctahedral micas  $KM_3(Al^{3+}, Si^{4+})_4O_{10}(OH)_2$ , where  $M = Ni^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}$ , or  $Al^{3+}$* , Am. Mineral. **87**, 1464-1476 (2002)
- [Rie98] Rieder, M., Cavazzini, G., D'Yakonov, Y.S., Frank-Kamenetskii, V.A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval, P.V., Müller, G., Neiva, A.M.R., Radoslovich, E.W., Robert, J.-L., Sassi, F.P., Takeda, H., Weiss, Z. and Wones, D.R.: *Nomenclature of the micas*, Canadian Mineral. **36**, 41-48 (1998)
- [Rob93] Robert, J.-L., Beny, J.-M., Della Ventura, G. and Hardy, M.: *Fluorine in micas: Crystal-chemical control of the OH-F distribution between trioctahedral and dioctahedral sites*, Eur. J. Mineral. **5**, 7-18 (1993)
- [Sal87] Salje, E.K.H.: *Physical properties and thermodynamic behaviour of minerals*, Reidel, Dordrecht u.a. (1987)
- [San77] Sanz, J. and Stone, W.E.E.: *NMR study of micas. I. Distribution of  $Fe^{2+}$  ions on the octahedral sites*: J. Chem. Phys. **67**, 3739-3745 (1977)
- [San79] Sanz, J., and Stone, W.E.E.: *NMR study of micas. II. Distribution of  $Fe^{2+}$ , F<sup>-</sup>, and OH in the octahedral sheet of phlogopites*, Am. Mineral. **64**, 119-126 (1979)
- [Sax82] Saxena, S.K.: *Advances in physical geochemistry*, Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin (1982)
- [Sch92] Schatz, G. und Weidinger, A.: *Nukleare Festkörperphysik*, Teubner, Stuttgart (1992)
- [Sha76] Shannon, R.D.: *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Cryst. A **32**, 751-767 (1976)
- [Sha96] Sha, L.-K. and Chappell, B.W.: *A kinetic model for three-site intracrystalline ordering-disordering in minerals*, Geochim. Cosmochim. Acta **60**(12), 2075-2086 (1996)
- [Sha98] Shabani, A.A.T., Rancourt, D.G. and Lalonde, A.E.: *Determination of cis and trans  $Fe^{2+}$  populations in  $2M_1$  muscovite by Mössbauer spectroscopy*, Hyperfine Interactions **117**, 117-129 (1998)

- [Smo93] Smoliar-Zviagina, B.B.: *Relationships between structural parameters and chemical composition of micas*, Clay Minerals **28**, 603-624 (1993)
- [Spe93] Spear, F.S.: *Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths*, Mineralogical Society of America, Washington D.C. (1993)
- [Tak95] Takeda, H. and Ross, M.: *Mica polytypism: Identification and origin*, Am. Mineral **80**, 715-724 (1995)
- [Uru01] Urusov, V.S.: *The phenomenological theory of solid solutions*, EMU Notes in Mineralogy **3**, 121-153 (2001)
- [Weg65] Wegener, H.: *Der Mößbauer-Effekt und seine Anwendungen in Physik und Chemie*, Hochschultaschenbücher-Verlag, Mannheim (1965)
- [Wei85] Weiss, Z., Rieder, M., Chmielová, M. and Krajíček, J.: *Geometry of the octahedral coordination in micas: a review of refined structures*, Am. Mineral. **70**, 747-757 (1985)
- [Wei86] Weiss, Z. and Wiewióra, A.: *Polytypism of micas. III. X-ray diffraction identification*, Clay and Clay Minerals **34**(1), 53-68 (1986)
- [Wer64] Wertheim, G.K.: *Mössbauer effect in chemistry and solid-state physics*, Science **144**(3616), 253-259 (1964)