

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde zum Eindeutigen die atmosphärische Oxidation des Minerals Olivin unter Verwendung der Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie (CEMS) untersucht. Zum anderen wurde der elektrische Feldgradient (EFG) an den Kationen  $M1$  und  $M2$  des Olivin aus Hochtemperatur-Mößbauerspektren bestimmt. Die Proben wurden aus einem natürlichen, eisenarmen Olivin-Einkristall hergestellt. Die Charakterisierung mittels energiedispersiver Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse ergab die Summenformel  $Mg_{1.82}Fe_{0.17}Ni_{0.01}SiO_4$ . Polierte Scheiben dieses Kristalls wurden bei Temperaturen von  $600$  bis  $800^\circ C$  für  $1$  bis  $256$  Stunden an Luft oxidiert. Von den oxidierten Scheiben wurden CEMS-Spektren aufgenommen; diese Methode erlaubt die gezielte Untersuchung der Probenoberfläche. Zur Durchführung der Messungen wurde ein Gasdurchfluß-Proporzionalzähler, bei dem die Probe im Inneren des Detektors montiert wird, in Betrieb genommen. Die Spektren zeigen die Bildung von zwei  $Fe^{3+}$ -haltigen Phasen in der Nähe der Oberfläche. Das Liniensystem der ersten Phase hat eine magnetische Hyperfeinaufspaltung von ca.  $44$  T; dabei handelt es sich wahrscheinlich um kleine Teilchen von Magnesioferritspinell. Vergleichbare Untersuchungen an pulverförmigen Olivinproben, die in Transmission vermessen wurden, zeigen dagegen das Liniensystem des Hämatits und eine langsam voranschreitende Oxidation. Vermutlich wird durch Diffusion von  $Fe^{2+}$ - und  $Mg^{2+}$ -Ionen zur Probenoberfläche eine äußere Oxidationsschicht aus Magnesioferritspinell gebildet. Das zweite System ist ein Dublett mit einer elektrischen Quadrupolaufspaltung von ca.  $0.8$  bis  $0.9$  mm/s; seine Parameter stimmen gut mit denen von Ferriolivin überein. Bei  $800^\circ C$  nimmt der Anteil des Ferriolivins im Spektrum bei fortschreitender Oxidation wieder ab; es handelt sich folglich um ein metastabiles Zwischenprodukt. Zur Bestimmung des elektrischen Feldgradienten wurden Kristallscheiben mit verschiedener kristallographischer Orientierung sowie Pulverproben bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und  $547^\circ C$  Mößbauerspektroskopisch in Transmission untersucht. Aus der Quadrupolaufspaltung und den relativen Linienintensitäten wurden die Diagonalkomponenten des EFG-Tensors berechnet; aufgrund der Symmetrie des Kristallgitters konnten die anderen Komponenten nicht direkt aus den Spektren bestimmt werden. Der Vergleich mit den veröffentlichten Ergebnissen anderer Autoren, die mit Tieftemperatur-Mößbauerspektroskopie, Neutronenbeugung und NMR erzielt wurden, erlaubt jedoch die Berechnung der kompletten EFG-Tensoren: Für den  $M2$ -Gitterplatz ist  $V_{zz}$  negativ und liegt in der  $(100)$ -Ebene (Raumgruppe  $Pmcn$ ) ungefähr in Richtung der Winkelhalbierenden zwischen den  $M2$ -O $_3$ -Bindungen. Der Asymmetrieparameter ist ungewöhnlich groß.  $V_{xx}$  ist positiv und parallel zu  $[100]$ . Die Hauptachsen des EFG-Tensors am  $M1$ -Gitterplatz fallen weder mit den Bindungsrichtungen noch den kristallographischen Achsen zusammen. Die durchgeführten Untersuchungen des EFG-Tensors erlauben erstmalig eine Zuordnung der Liniensysteme im Hochtemperatur-Mößbauerspektrum zu den beiden Gitterplätzen allein aufgrund experimenteller Daten ohne weitere theoretische Annahmen. Die bisherige Zuordnung des äußeren Liniendubletts zum  $M2$ -Gitterplatz konnte bestätigt werden.

## Abstract

In the present work the atmospheric oxidation of the mineral olivine was examined using conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS). Additionally, the electric field gradient (efg) at the cation lattice sites M1 and M2 of olivine was determined from high temperature Mössbauer spectra.

The specimen were prepared from a natural, iron poor olivine single crystal. The characterization by means of energy dispersive X-ray microanalysis (EDX) yielded the composition  $\text{Mg}_{1.82}\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.01}\text{SiO}_4$ .

Polished slices of the crystal were oxidized in air at temperatures from 600 to 800°C for 1-256 hours. CEMS spectra were recorded from the oxidized slices. This method allows the detailed examination of the specimen surface. For these measurements, a gas-flow proportional counter was put in cooperation. The specimen is mounted inside this detector.

The spectra show the formation of two phases containing ferric iron near the surface. The line pattern of the first phase has a magnetic hyperfine splitting of approx. 44 T; probably this phase consists of small particles of magnesioferrite spinel. Comparable examinations of olivine powders measured in transmission show additionally the line pattern of hematite and a slower proceeding of the oxidation. Presumably an outer oxidation layer of magnesioferrite spinel is formed by diffusion of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ions to the surface.

The second line pattern is a doublet showing a quadrupole splitting of about 0.8 -0.9 mm/s; these parameters are in good agreement with those of ferriolivine. With proceeding oxidation, the contribution of ferriolivine to the spectrum decreases again; consequently, ferriolivine is a metastable intermediate product.

For the determination of the electric field gradient crystal slices with different crystallographic orientations as well as powdered specimen were examined by Mössbauer spectroscopy in transmission at temperatures from room temperature to 547°C. The diagonal components of the efg tensor were calculated from the quadrupole splitting and the relative line intensities; the other components could not be determined directly from the spectra because of the symmetry of the crystal lattice. The comparison with results published by other authors, obtained from low temperature Mössbauer spectroscopy, neutron diffraction and NMR, allows the calculation of the complete efg tensors. For the M2 site,  $V_{zz}$  has a negative sign and is displaced in the (100) plane (space group Pmcn) approximately in the direction of the bisecting line of the angle between the M2-O3 bonds.  $V_{xx}$  is positive and parallel to [100]. The principal axes of the efg tensor at the M1 site are either parallel to the bonds or to the crystallographic axes.

The examinations of the efg tensor allow for the first time the assignment of the line patterns in high temperature Mössbauer spectra to the two lattice sites solely from experimental data without further theoretical assumptions. The previous assignment of the outer doublet to the M2 site was confirmed.