

Bull. Soc. belge de Géologie Bull. Belg. Ver. voor Geologie	T. 88 V. 88	fasc. 4 deel 4	pp. 237-251 blz. 237-251	Bruxelles 1979 Brussel 1979
--	----------------	-------------------	-----------------------------	--------------------------------

⁵⁷Fe MOSSBAUEREFFEKTMETINGEN AAN BELGISCHE GLAUCONIETEN

door E. DE GRAVE (*) en S. GEETS (**)

SAMENVATTING. - Een twintigtal Belgische glauconietmonsters van verschillende vindplaats en ouderdom werden onderzocht met behulp van de ⁵⁷Fe Mössbauereffekt-techniek. De spektra werden ontbonden in vijf kwadrupooldoubletten : twee voor Fe²⁺ in oktaëdrische M1- en M2- posities, twee voor Fe³⁺ eveneens in M1- en M2- posities en een derde Fe³⁺ -doublet dat mogelijk toe te schrijven is aan Fe³⁺ tussen de glauconietlagen. Geen enkele Mössbauerparameter blijkt gecorreleerd te kunnen worden met de ouderdom van het glauconiet. Er is wel een duidelijk verband tussen de kleur en de relatieve Fe²⁺- inhoud.

ABSTRACT. - About twenty Belgian glauconite samples of different origin and age have been investigated by ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. The spectra are decomposed into five quadrupole split doublets : two doublets arise from Fe²⁺ in octahedral M1- and M2-sites, two others from Fe³⁺, also in M1- and M2-sites and the third Fe³⁺ doublet may possibly be ascribed to inter-layer ferric ions. None of the observed Mössbauer parameters seems to be correlated to the age of the glauconite. There is however a clear relationship between the glauconite colour and its observed Fe²⁺/Fe³⁺ ratio.

RESUME. - Une vingtaine d'échantillons de glauconie belge de différents lieux d'origine et d'âge différent, ont été étudiés par spectroscopie Mössbauer. Les spectres sont analysés en ajustant cinq doublets quadrapolaires. Deux doublets sont assignés aux ions Fe²⁺, répartis sur les sites octaédriques M1 et M2, deux autres aux ions Fe³⁺, aussi répartis sur les sites M1 et M2. Le troisième doublet de Fe³⁺ peut être assigné aux ions de fer situés entre les couches. Une corrélation entre l'âge des échantillons et les paramètres Mössbauer n'est pas observée. La couleur des échantillons est clairement reliée à la proportion Fe²⁺/Fe³⁺.

(*) Laboratorium voor Magnetisme, Rijksuniversiteit Gent,
Proeftuinstraat 86, B-9000 Gent.

(**) Laboratorium voor Mineralogie, Petrografie en Micropedologie,
Rijksuniversiteit Gent, Krijkslaan 271, B-9000 Gent.

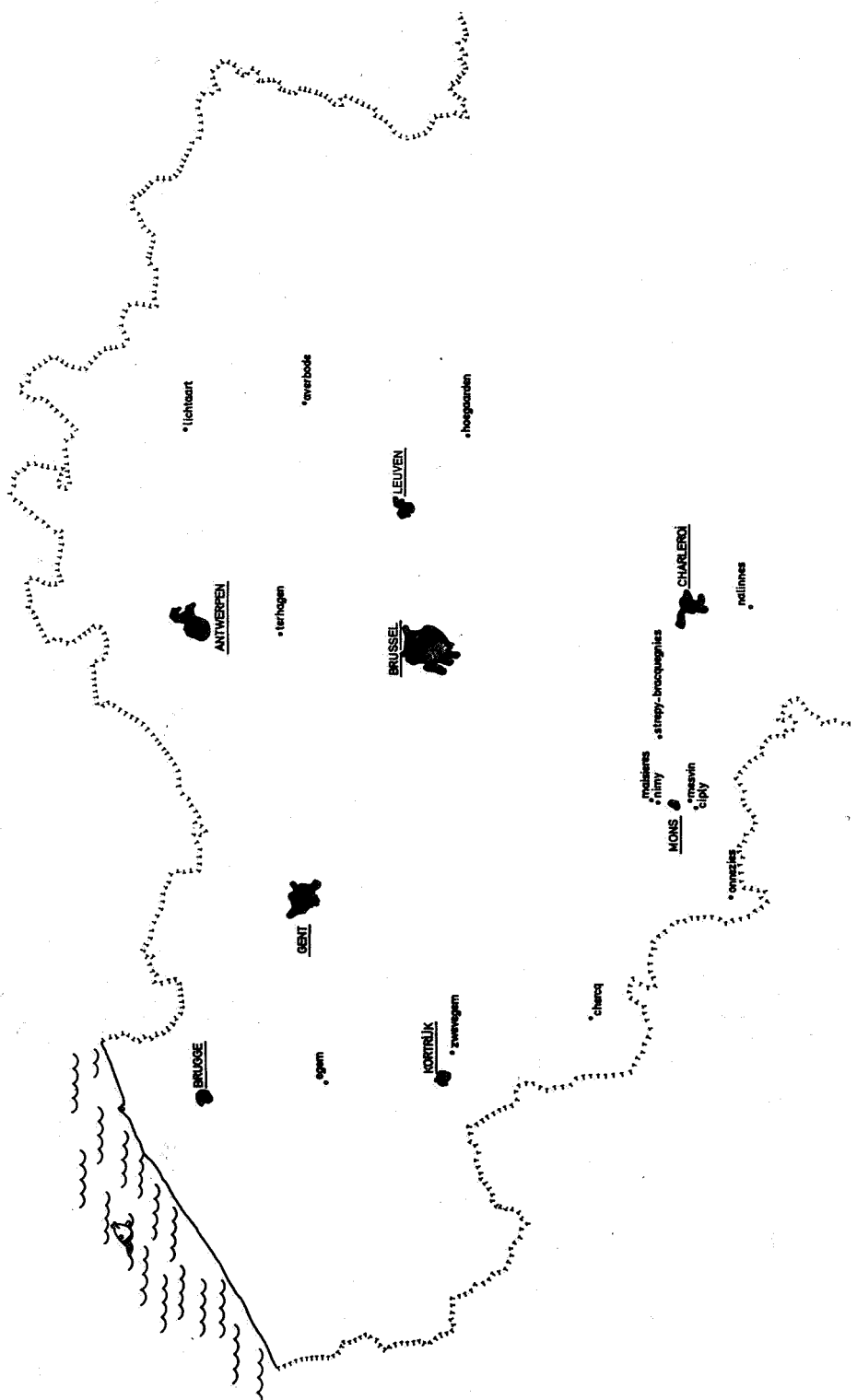


Fig. 1 Lokalisatie van de vindplaatsen.

INLEIDING.

In het Laboratorium voor Magnetisme van de Rijksuniversiteit te Gent werd sinds 1977 begonnen met een onderzoek van glauconiet uit Belgische geologische formaties aan de hand van Mössbauer-spektrometrie. Uit metingen bij lage temperaturen (77K-300K) is duidelijk gebleken dat de bestaande modellen ter beschrijving van de kamertemperatuur-spectra meer en meer falen naarmate de temperatuur daalt. De oorzaak hiervan kon bepaald worden en resulteerde in een nieuwe analysemethode van de glauconietspektra.

Om na te gaan of er een verband zou bestaan tussen de ouderdom van de glauconieten en de Mössbauerparameters enerzijds, en om een correlatie te vinden tussen de kleur ervan en het Fe^{2+} -gehalte anderzijds, werden een twintigtal monsters onderzocht, gaande van het Onder-Krijt tot het Pliocleen.

GEOLOGISCHE SITUERING.

De verschillende formaties waaruit monsters werden onderzocht, werden weergegeven in Tabel 1, hun geografische situering in Figuur 1.

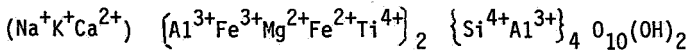
AFSCHEIDING VAN DE GLAUCONIET.

In het sedimentologisch laboratorium van het Geologisch Instituut (R.U.G.) werd van alle monsters de fraktie 50-500 μm afgescheiden door natte zieving. Door middel van bromoform ($d=2,85$) werden de zware mineralen verwijderd om storende magnetische mineralen te elimineren. Uit de lichte fraktie werd de glauconiet afgescheiden, langs magnetische weg, door een FRANTZ-Isodynamic Separator; meestal was na twee bewerkingen de glauconiet-fraktie zuiver. Hun gehalte wordt weergegeven in Tabel 1. Als controle werd een Röntgen-spectrum opgenomen. Er werd gezorgd dat alleen onverweerde korrels voor onderzoek overbleven.

Uit het Landeniaan, waarvan de monsters ons door de Hr. G. DE GEYTER werden ter beschikking gesteld, werd het monster uit Chercq in vier verschillende delen A, B, C en D opgesplitst, gebaseerd op de kleur; fraktie A bevatte de donkerst-, fraktie D de lichtst- gekleurde korrels.

STRUKTUUR VAN GLAUCONIET.

Glauconiet is een dioctaëdrisch mica. De structuur is van het T-O-T type en is schematisch weergegeven in Fig. 2 (ODIN, 1975). De chemische formule wordt meestal geschreven als :



De ionen tussen () zijn deze welke zich tussen de lagen bevinden. Het grootste deel hiervan is K^{+} . De tetraëderplaatsen { } worden overwegend ingenomen door Si^{4+} en in mindere mate door Al^{3+} . Sommige auteurs beweren dat ook Fe-ionen in de tetraëderlaag kunnen aanwezig zijn (ODIN, 1975; BAILEY, 1975). De ionen tussen [] hebben een zevoudige koördinatie. De oktaëders worden gevormd door vier O^{2-} -ionen en twee OH^{-} -groepen zodat er twee onderscheiden oktaëderplaatsen zijn, nl. deze met de hydroxylgroepen in een CIS-konfiguratie (M2 positie) en deze met de hydroxylgroepen in een TRANS-konfiguratie (M1 positie).

EXPERIMENTELE TECHNIEK.

Het Mössbauereffekt (ME) is de emissie en de resonante absorptie van γ -straling door kernen zonder dat hierbij energieverliezen optreden tengevolge van terugstooteffekten. Door de betreffende kernen in te bouwen in een kristalrooster zal dit rooster immers in zijn geheel de terugslag opvangen wat slechts een verwaarloosbare energieverandering voor het γ -kwantum tot gevolg heeft.

Een geschikte γ -emitter voor het ^{57}Fe Mössbauereffekt is ^{57}Co (halveringstijd 270 dagen) ingebed in een kubische, diamagnetische matrix (meestal metallisch Pd, Rh, Pt, Cu of Fe). ^{57}Co vervalt uiteindelijk tot de grondtoestand van ^{57}Fe wat in 10% der gevallen gepaard gaat met emissie van een γ -kwantum met energie $E\gamma = 14.4 \text{ KeV}$ die slechts een zeer geringe spreiding vertoont, nl. $\Gamma_5 = 4.6 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$ ("natuurlijke lijnbreedte"). Het is deze straling die uiterst geschikt is voor het Mössbauereffekt en de lage Γ_5 -waarde ligt aan de basis van de hoge gevoeligheid van deze techniek.

De terugstootloos uitgezonden γ -kwanta kunnen door de ^{57}Fe kernen in de absorber (d.i. het te onderzoeken, Fe-houdend materiaal) resonant geabsorbeerd worden als hun energie binnen 1 op 2×10^{12} samenvalt met de energie van een toegelaten transitie tussen twee kernniveaus. Meestal is dit niet het geval en treden er kleine energieverplaatsingen op, verschillend voor bron- en absorberkernen en die veroorzaakt zijn door elektrische en magnetische wisselwerkingen tussen de betreffende kernen en hun korresponderende omringingen. Het is de kennis van deze wisselwerkingen die met een Mössbauerstudie nagestreefd wordt. Door de bronkernen in te bouwen in een kubische, diamagnetische matrix, worden de interacties hier zoveel mogelijk geëlimineerd zodat de emissie van een mono-energetische γ -straling met goed gedefinieerde energie verzekerd is. De energie is echter wel afhankelijk van de aard van de bronmatrix doch de additieve konversiegetallen zijn welbekend.

De invallende γ -straling gaat dus over het algemeen niet de geschikte energie hebben om tot resonantie aanleiding te geven. Hieraan kunnen we verhelpen door de uitgezonden energie $E\gamma$ uitwendig te moduleren met een bedrag ε dat exakt gelijk is aan de energieverplaatsing in de absorberkernen zodat een transitie nu wel mogelijk wordt. De modulatie gebeurt door de bron een snelheid v te geven zodat door het Doppler-effect, de waargenomen energie verandert met een bedrag $\Delta E = E\gamma \cdot v/c$ (c =lichtsnelheid). Kiezen we v zodanig dat $\Delta E = \varepsilon$ wordt, dan treedt resonantie op.

Schematisch wordt een Mössbauerspektrum bekomen zoals geschetst in Fig. 3. De bron, gemonteerd op een elektromagnetisch trilmechanisme ("Transducer", gestuurd door een aandrijfeenheid), heeft een snelheid v variabel tussen $-v_m$ en v_m (voor ^{57}Fe Mössbauerspektroskopie is 10 mm/s voor v_m voldoende). Achter de absorber wordt de intensiteit I van de doorgelaten straling, de transmissie dus, door een elektronische telketen geregistreerd. Het Mössbauerspektrum is dan een plot van de transmissie in functie van de snelheid van de bron. Heeft deze snelheid niet de geschikte waarde voor resonantie, dan is de transmissie maximaal. Is v zodanig dat $\Delta E = \varepsilon$, dan treedt maximale absorptie op en vertoont de transmissiekromme een minimum. Aangezien de Mössbauerlijn door een relatief eenvoudige, mathematische betrekking kan beschreven worden, nl. de zogenaamde Lorentzverdeling, kan de positie v_0 van het minimum met behulp van een computerprogramma, zeer nauwkeurig bepaald worden. De energieverplaatsingen ε zijn dus goed gedetermineerd en dit bevat waardevolle informatie omtrent de chemische en fysische eigenschappen van de kern en zijn omringing.

Voor mineralogische en chemische toepassingen van het ME zijn de belangrijkste wisselwerkingen deze van elektrische aard. Ze geven aanleiding tot de isomerieverplaatsing δ en de kwadrupool-splitsing ΔE_Q . De eerste resulteert uit de interactie tussen de

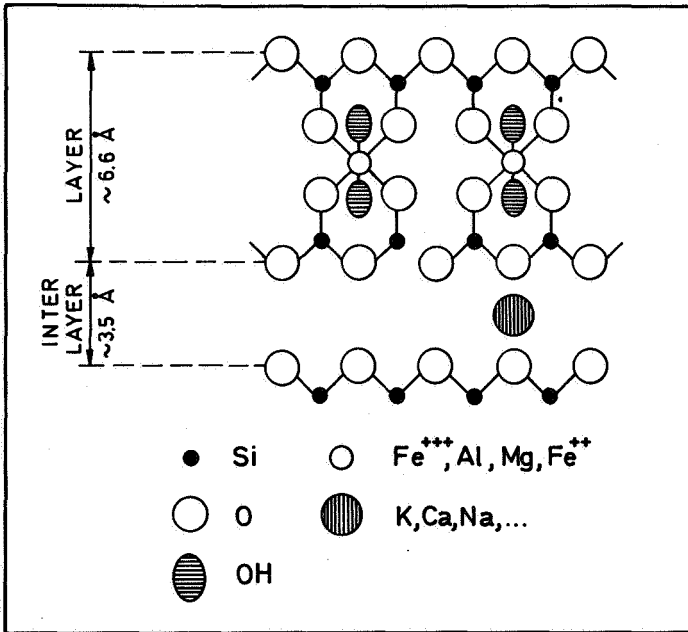


Fig. 2 Schematische weergave van de lagenstructuur van glauconiet.

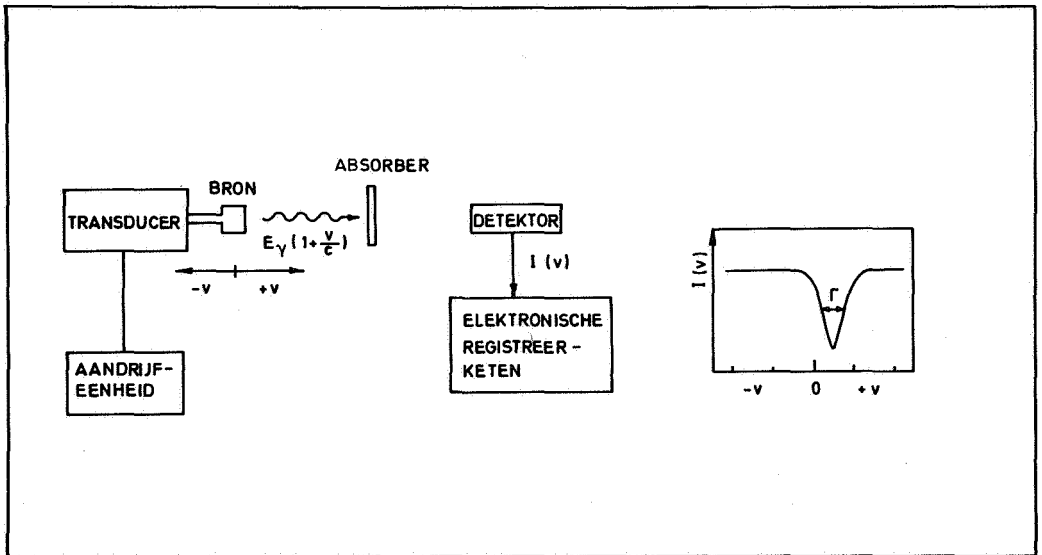


Fig. 3 Schematische weergave van een Mössbauerspektrometer en van de vorm van een Mössbauerspektrum.

kern en de eigen s-elektronendichtheid ter plaatse van de kern en deze is sterk afhankelijk van de chemisch binding en van de afschermings-effecten veroorzaakt door p, d, ...-elektronen. In het Mössbauer-spektrum manifesteert de interactie zich door een verschuiving δ van het "zwaartepunt" van het spektrum (in geval van één enkele absorptielijn is dit de positie van die lijn) t.o.v. de nulsnelheid. Voor ^{57}Fe wijst een toename van δ op een afname van de s-elektronendichtheid ter plaatse van de kern.

Hieruit volgen enkele algemene regels :

- een kovalente binding is gekenmerkt door lage δ -waarden, een ionaire binding door hogere δ -waarden;
- een grotere bindingsafstand leidt tot hogere δ -waarden;
- Fe^{2+} heeft een aanzienlijk hogere δ dan Fe^{3+} vermits dit laatste ion een 3d-elektron minder heeft en de afscherming dus kleiner is.

De tweede belangrijke interactie is deze tussen het kwadrupoolmoment Q van de kern en het niet-homogeen elektrisch veld gekenmerkt door een zgn. elektrische veldgradiënt EFG, veroorzaakt door de omringende ladingen. Deze interactie veroorzaakt een opsplitsing van de eerste aangeslagen toestand van ^{57}Fe in twee sub-toestanden met lichtelijk verschillende energie. De grondtoestand blijft ongewijzigd aangezien voor deze toestand het kernkwadrupoolmoment nul is. Er zijn bijgevolg twee Mössbauertransities mogelijk en het spektrum bestaat uit twee absorptielijnen met, in de meeste gevallen, gelijke breedte en intensiteit. De afstand tussen deze twee lijnen noemt men de kwadrupoolopsplitsing ΔE_Q en wordt bij conventie uitgedrukt in mm/s. De waarde ervan bevat informatie over de omringing van de betreffende ^{57}Fe kern. Het meest opvallend onderscheid vinden we opnieuw tussen Fe^{2+} en Fe^{3+} : voor Fe^{3+} is de kwadrupoolopsplitsing meestal kleiner dan 1 mm/s terwijl voor Fe^{2+} meestal waarden boven 2 mm/s waargenomen worden. Een tweede onderscheid dat onmiddellijk uit de kwadrupoolgegevens volgt houdt verband met de CIS- en TRANS-isomeren van oktaëdrische Fea_4b_2 -complexen : indien het Fe^{3+} betreft, geldt dat $\Delta E_Q(\text{TRANS})/\Delta E_Q(\text{CIS}) \approx 2$; voor Fe^{2+} is deze verhouding (meestal) kleiner dan 1 en a priori niet te voorspellen. Verder blijkt de kwadrupoolopsplitsing voor zowel Fe^{2+} als Fe^{3+} , af te hangen van het koördinatiegetal (BANCROFT, 1973) doch deze correlatie is niet altijd éénduidig.

In vele mineralen worden tegelijkertijd meerdere soorten Fe-ionen aangetroffen die onderling verschillen in valentie en/of koördinatie. Het Mössbauerspektrum van dergelijke mineralen is dan ook een superpositie van meerdere doubletten. Wanneer de verschillen voldoende groot zijn, kunnen de parameters van elk doublet (deze zijn : lijnbreedte Γ , oppervlakte S , kwadrupoolopsplitsing ΔE_Q en isomeerverschuiving δ) voldoende nauwkeurig bepaald worden met behulp van een computeranalyse. Aangezien in vrij goede benadering geldt dat de oppervlakte S van elk doublet evenredig is met het aantal der korresponderende Fe-ionen, kan uit een dergelijke analyse ook de relatieve hoeveelheid van elk der aanwezige soorten Fe-ionen bepaald worden. Indien daarentegen de verschillen klein zijn (bv. kleine symmetrieverstoringen van de eerste-nabuurconfiguratie die verschillen van plaats tot plaats, verschillen in tweede en verdere nabuuromringingen, enz.), dan worden deze enkel waargenomen als een verbreeding van de absorptielijnen. De gemeten lijnbreedte Γ levert bijgevolg kwalitatieve informatie over de homogeniteit en de graad van kristallisatie van het onderzochte materiaal.

De mineralogische en geochemische toepassingen van de ^{57}Fe Mössbauerspektroskopie hebben zich de laatste jaren snel ontwikkeld. Bovendien de enkele hoger-gemelde konklusies die uit een Mössbauerspektrum kunnen afgeleid worden, kunnen nog tal van andere eigenschappen via de MS bestudeerd worden, zij het vaak langs zeer gesofistikeerde wegen en in combinatie met gegevens bekomen uit andere analysetechnieken.

OVERZICHT VAN DE LITERATUUR BETREFFENDE HET MÖSSBAUEREFFEKT IN GLAUCONIET.

Talrijke Mössbauerstudies aan glauconiëten zijn de laatste 5 à 6 jaren gepubliceerd geworden. De interpretaties van de spectra blijken echter niet altijd eensluidend te zijn. RACLAYSKY et al. (1973) beschrijven hun spektra als een som van drie doubletten, twee voor Fe^{3+} , korresponderend met twee verschillende oktaëdrische posities, en één voor Fe^{2+} , eveneens in een oktaëdrische positie. Een analoge beschrijving vinden we bij CIMBALNIKOVA et al. (1973). Deze auteurs wijzen het Fe^{2+} -doublet en het meest intense Fe^{3+} -doublet toe aan een oktaëdrische koördinatie. Het tweede Fe^{3+} -doublet kon niet geïnterpreteerd worden. ANNERSTEN (1975) neemt slechts één Fe^{3+} -doublet waar en twee Fe^{2+} -doubletten. Het Fe^{2+} -doublet met de grootste kwadrupoolsplitsing werd geassocieerd aan de M2 posities. MALYSHEVA et al. (1975) analyseren de spektra gemeten aan 10 glauconietmonsters met gekende ouderdom en waarvan beweerd wordt dat ze gedurende honderden miljoenen jaren bij konstante temperatuur ($\approx 25^{\circ}C$) zijn bewaard gebleven, met slechts één enkel Fe^{3+} -doublet. Lijnbreedte en kwadrupoolsplitsing (ΔE_Q) van het doublet blijken dan lichtelijk af te nemen met toenemende ouderdom. ROLF et al. (1977) ontbinden de spektra waargenomen aan acht glauconiëten uit het Cambrium in vier kwadrupooldoubletten. Het Fe^{3+} -doublet met de grootste ΔE_Q en het Fe^{2+} -doublet met de kleinste E_Q worden toegevoegd aan de M2 posities (CIS), de twee andere doubletten aan de M1 (trans)posities. Deze interpretatie is raadselachtig aangezien men op theoretische basis verwacht dat $Fe^{3+}(M1)$ een tweemaal grotere ΔE_Q vertoont dan $Fe^{3+}(M2)$ en $Fe^{2+}(M2)$ een grotere ΔE_Q dan $Fe^{2+}(M1)$. ROZENSON et al. (1978) hebben om die redenen de interpretatie van de vorige auteurs verworpen en de omgekeerde lijntoewijziging vooropgesteld.

EXPERIMENTELE RESULTATEN.

De Mössbauerspectra van alle hoger beschreven, Belgische glauconietmonsters werden opgenomen bij kamertemperatuur en geanalyseerd met een drie-doubletten-fit enerzijds (methode van ANNERSTEN (1975)) en een vier-doubletten-fit. Twee typische spectra zijn getoond in Fig. 4a en b. De volle lijnen zijn de afzonderlijke doubletten en hun som, welke werden aangepast aan de experimentele punten volgens een derde methode die later zal besproken worden. Fig. 4a heeft betrekking op een glauconiet die geen of slechts een zeer geringe hoeveelheid ($< 2\%$) Fe^{2+} bevat.

Het is gebleken dat in alle gevallen de vier-doubletten-fit (of een twee-doubletten-fit bij afwezigheid van Fe^{2+}) een ietwat betere overeenkomst met het experiment opleverde dan de Annerstenbeschrijving. In Fig. 5 zijn de resultaten van beide analyse-methodes voor een arbitrair gekozen glauconietmonster weergegeven. De grootheid X^2 is een maat voor de overeenkomst tussen het gemeten en het berekende spectrum en wordt kleiner naarmate die overeenkomst beter wordt. Beide beschrijvingen hebben echter de eigenschap gemeen dat vooral de rechterflank van de Fe^{3+} -absorptielijn minder goed gereproduceerd wordt. Een dergelijke afwijking is typisch voor een analyse met een te klein aantal Lorentz-lijnen.

Bijkomende aanwijzingen dat de vier-doubletten-fit niet kan toegepast worden voor de hier onderzochte glauconiëten werd bekomen uit de spectra opgenomen aan het Scaldisiaanmonster in functie van de temperatuur tussen 77K en 300 K. Kwadrupoolinteractie en isomerieschuiving blijken een normaal temperatuursverloop te bezitten voor elk van de vier doubletten, doch de relatieve oppervlakten der doubletten vertonen grote schommelingen welke niet te verklaren zijn. Bovendien wordt de overeenkomst tussen het theoretisch en het

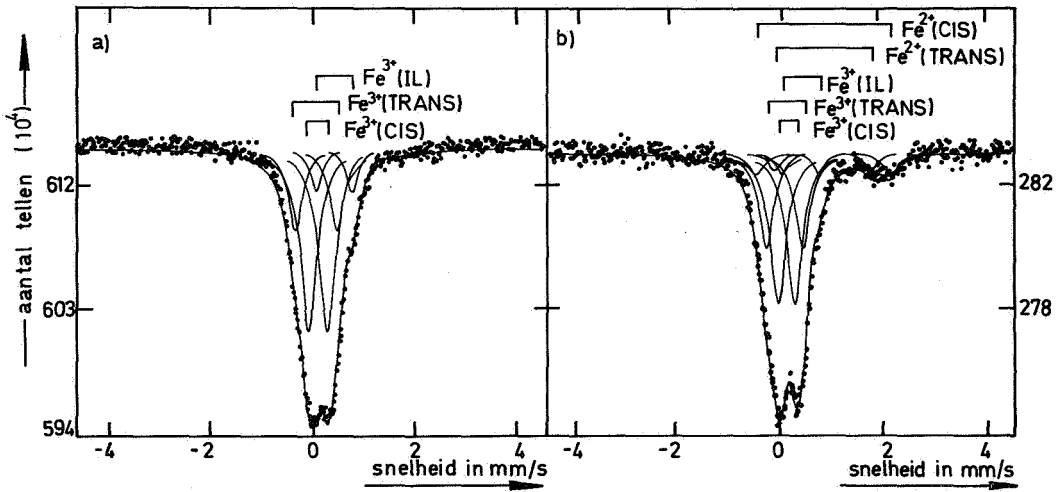


Fig. 4 Mössbauerspektra bij kamertemperatuur van twee glauconietmonsters. Het spektrum a heeft betrekking op een glauconiet welke geen of minder dan 2% Fe²⁺ bevat.

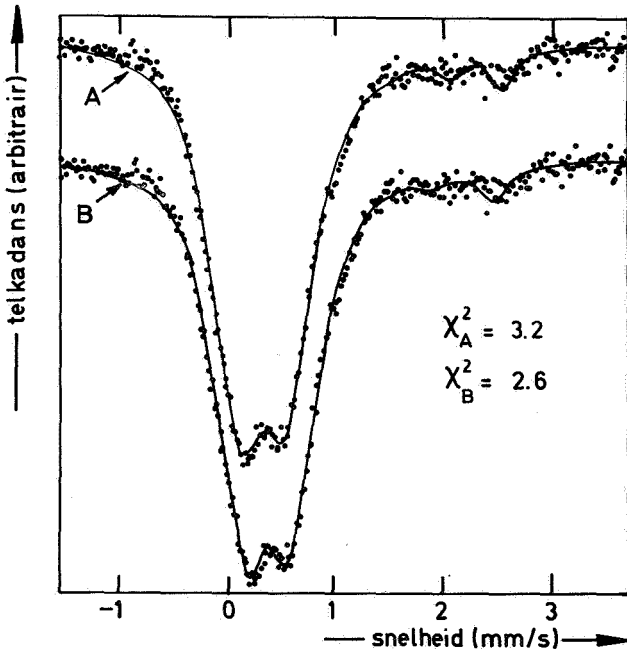


Fig. 5 Overeenkomst tussen het experimenteel spektrum () en het berekende spektrum (volle lijn) in geval van een drie-doubletten-analyse (A) en een vier-doubletten-analyse (B).

experimenteel spektrum slechter bij lage temperaturen hetgeen eveneens een indicatie is voor de tekortkoming van het gebruikte model.

Door het invoeren van een derde Fe^{3+} -doublet, verder genoemd als $\text{Fe}_{\text{II}}^{3+}$, werden hoger opgesomde tekortkomingen geëlimineerd: de omhullende, volle lijn in Fig. 4a en b volgt de waargenomen absorptie zeer goed, ook in de flanken, en Tabel II toont dat de X^2 en de respectievelijke, relatieve oppervlakten S nagenoeg konstant blijven in functie van de temperatuur. De kamertemperatuurspektra van alle hoger beschreven glauconietmonsters werden aldus geanalyseerd en de Mössbauerparameters zijn weergegeven in Tabel III waarin de glauconieten gerangschikt werden volgens afnemende ouderdom.

BESPREKING.

Het feit dat drie Fe^{3+} -kwadrupooldoubletten worden waargenomen voor de onderzochte glauconieten betekent dat in deze materialen Fe^{3+} op drie verschillende roosterplaatsen gesitueerd is. De toewijzing aan M1 en M2 gebeurt op basis van de regel dat de kwadrupoolsplitsing voor de trans-isomeer nagenoeg het dubbele is van deze voor de cis-isomeer terwijl de isomerieverschuiving nagenoeg dezelfde moet zijn. Tabel III toont dat aan deze regel redelijk goed voldaan is. De waargenomen waarden voor δ zijn typisch voor een zesvoudige koördinatie. Het feit dat ΔE_Q voor $\text{Fe}^{3+}(\text{M1})$ enigszins groter is dan tweemaal de waarde van ΔE_Q voor $\text{Fe}^{3+}(\text{M2})$, betekent dat de M1-plaatsen een ietwat grotere distorsie kennen dan de M2-plaatsen.

Het $\text{Fe}_{\text{II}}^{3+}$ -doublet is gekenmerkt door een zulksdanig grote isomerieverschuiving δ , dat het niet kan worden toegeschreven aan Fe^{3+} in de tetraëderlaag. De geringe s-elektron dichtheid daarentegen wijst op een Fe^{3+} -ion waarvoor de bindingsafstand met zuurstof zeer groot is. THOMSON en HOWER (1975) toonden aan dat glauconieten met een overmaat oktaëdrische kationen, hydroxy-komplexen van Fe, Mg en Al bevatten die zich tussen de lagen bevinden en die relatief gemakkelijk langs chemische weg te verwijderen zijn. De relatieve hoeveelheden van dergelijke Fe^{3+} -ionen waargenomen door deze auteurs, zijn van dezelfde orde als het % $\text{Fe}_{\text{II}}^{3+}$ gevonden uit de Mössbauerspektra (zie Tabel III). Het zou dus niet onmogelijk zijn dat het derde Fe^{3+} -doublet afkomstig is van Fe^{3+} -ionen gesitueerd tussen de glauconietlagen. Dit probleem verdient zeker verder experimenteel onderzoek.

De isomeerverschuivingen van beide Fe^{2+} -doubletten zijn eveneens typisch voor een zesvoudige koördinatie. De twee doubletten kunnen dus toegeschreven worden aan M1- en M2-posities en geen enkele aanwijzing dat Fe^{2+} tetraëdrisch zou omringd zijn, kon worden waargenomen.

De $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ verhouding voor de hier onderzochte glauconieten varieert tussen 0% en 10%. De verhouding van het aantal Fe^{3+} -ionen in M1-posities ten opzichte van het aantal in M2-posities is steeds kleiner dan 1 hetgeen betekent dat Fe^{3+} een voorkeur heeft voor de M2-plaatsen. Voor Fe^{2+} wordt geen algemene voorkeur waargenomen, doch de intensiteiten van de Fe^{2+} -doubletten zijn zó zwak, en de fouten erop bijgevolg zó groot, dat die waarneming weinig waarde heeft.

Voor geen enkele der gemeten Mössbauerparameters blijkt er een correlatie te bestaan met de ouderdom van het glauconiet. De hyperfijnparameters δ , ΔE_Q en Γ blijken over het algemeen redelijk konstant te blijven voor Fe^{3+} in M1- en M2-posities. De schommelingen voor de Fe^{2+} -doubletten zijn een gevolg van hun zwakke intensiteit en de daaruit voortvloeiende onnauwkeurige determinatie van die parameters. De variaties in de bezetting door Fe van de verschillende roosterposities zijn een gevolg van andere factoren dan de ouderdom en om deze factoren te kunnen opsporen zijn tal van metingen vereist op geologisch goed gedetermineerde monsters.

De monsters die in Tabel III aangeduid zijn als Landeniaan Chercq A, B, C en D zijn zoals hoger gemeld, alle van dezelfde

TABEL I

KRIJFT	Vindplaats	Lithologie	Glauconiet Gehalte
ALBIAAN - Formatie van Bracquegnies	Bracquegnies	Grijsblauw zand	7,5 %
CENOMAAN - Conglomeraat van Mons	Nimy	Groene mergel	60 %
TUROON - Mergels van Thulin (?)	Maisières	Groenachtige mergel	82 %
MAASTRICHTIAAN - Krijt van Ciplly	Ciplly	Fosfaatkrijt	63 %
TERTIAIR			
LANDENIAAN - A-B-C-D	Chercq	Zeer glauconietrijk kalkrijk kleiig zand	63,9 %
I 10	Hoegaarden	Licht glauconieethoudend fijn zand	1,05%
15 C	Mesvin	Glauconietrijk fijn zand	15,3 %
10 A 3	Onnezies	Kwartsrijke glauconiet- areniet	52 %
IEPERIAAN - Klei van Vlaanderen	Zwevegem	Kleiige leem	32 %
PANISELIAAN - Kleiig zand van Pittem	Egem	Lemig-kleiig zand	27 %
ANTWERPIAAN - Zand van Edegem	Terhagen	Lemig-kleiig zand	23 %
DIESTIAAN - Zand van Dessel	Averbode	Zeer fijn zand	11 %
SCALDISIAAN	Antwerpen	Fijn zand	57 %
POEDERLIAAN	Lichtaart	Lemig zand	7 %

TABEL II - Mössbauerparameters ΔE_Q , δ en S_r van glauconiet, Landeniaan bij verschillende temperaturen
 bekomen uit een vijf-doubletten-analyse

T (in K)	Fe^{3+}									Fe^{2+}						χ^2
	M2(CIS)			M1(TRANS)			IL			M2(CIS)			M1(TRANS)			
	δ	ΔE_Q	S_r	δ	ΔE_Q	S_r	δ	ΔE_Q	S_r	δ	ΔE_Q	S_r	δ	ΔE_Q	S_r	
75	0.24	0.32	0.47	0.22	0.72	0.36	0.57	0.67	0.10	1.10	2.84	0.05	1.20	2.28	0.03	2.2
100	0.24	0.31	0.47	0.21	0.72	0.35	0.55	0.70	0.10	1.09	2.85	0.04	1.15	2.29	0.03	2.3
130	0.23	0.33	0.52	0.20	0.76	0.33	0.56	0.70	0.08	1.09	2.89	0.03	1.10	2.32	0.04	2.2
165	0.22	0.32	0.50	0.19	0.73	0.34	0.53	0.67	0.09	1.07	2.79	0.04	1.06	2.20	0.03	2.4
195	0.20	0.32	0.50	0.18	0.72	0.34	0.52	0.70	0.09	1.05	2.85	0.03	1.00	2.13	0.04	2.5
230	0.18	0.30	0.45	0.16	0.68	0.38	0.49	0.68	0.10	1.02	2.77	0.04	0.98	1.98	0.03	2.2
260	0.16	0.33	0.50	0.14	0.72	0.30	0.45	0.63	0.14	1.11	2.55	0.02	0.99	1.88	0.05	2.4
300	0.14	0.34	0.56	0.13	0.73	0.27	0.44	0.64	0.10	0.98	2.68	0.03	0.93	1.66	0.04	2.4

δ : isomerieverschuiving, relatief t.o.v. Pd, in mm/s; gemiddelde fout : 0.03 mm/s voor Fe^{3+} en 0.06 mm/s voor Fe^{2+} .

ΔE_Q : kwadрупoolopsplitsing in mm/s; gemiddelde fout : 0.05 mm/s voor Fe^{3+} en 0.10 mm/s voor Fe^{2+} .

S_r : relatieve piekoppervlakte; gemiddelde fout : 10 % op de waarde voor Fe^{3+} en 25 % voor Fe^{2+} .

TABEL III - Mössbauerparameters δ , ΔE_Q en Γ voor de verschillende glauconietmonsters, gerangschikt volgens dalende ouderdom

Type vindplaats ouderdom (in 10^6 jaar)	Fe^{3+}									Fe^{2+}						Fe^{3+}	Fe^{2+}	$\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$	% Fe^{3+} IL
	M2(CIS)			M1(TRANS)			IL			M2(CIS)			M1(TRANS)			M1 M2	M1 M2		
	δ	ΔE_Q	Γ	δ	ΔE_Q	Γ	δ	ΔE_Q	Γ	δ	ΔE_Q	Γ	δ	ΔE_Q	Γ				
ALBIAAN																			
Bracquagnies ≈ 95	0.16	0.35	0.41	0.15	0.73	0.40	0.43	0.79	0.46	0.96	2.73	0.35	0.93	1.72	0.31	0.91	0.32	0.09	10
CENQMAAN																			
Nimy ≈ 90	0.17	0.31	0.39	0.17	0.67	0.38	0.45	0.68	0.53	0.94	2.63	0.21 ^x	0.94	1.68	0.32	0.83	0.94	0.10	4
TUROON																			
Maisières ≈ 88	0.18	0.34	0.39	0.15	0.75	0.37	0.48	0.76	0.27	0.95	2.73	0.35	0.94	1.97	0.28	0.60	0.64	0.13	5
MAASTRICHTIAAN																			
Ciply ≈ 88	0.15	0.33	0.39	0.13	0.72	0.39	0.44	0.75	0.28	0.93	2.74	0.12 ^x	1.03	1.80	0.31	0.91	0.41	0.02	9
LANDENIAAN																			
-Hoegaarden	0.14	0.36	0.36	0.12	0.78	0.39	0.46	0.73	0.30	0.94	2.81	0.16 ^x	1.03	1.82	0.31	0.93	0.38	0.02	14
-Mesvin	0.14	0.36	0.40	0.12	0.78	0.36	0.45	0.73	0.35	0.94	2.82	0.27	1.00	1.79	0.30	0.59	4.42	0.04	12
-Nalines	0.12	0.35	0.37	0.10	0.72	0.35	0.41	0.69	0.37	0.81	2.45	0.25	0.87	1.54	0.27	0.71	0.74	0.04	18
-Chercq A	0.14	0.34	0.39	0.13	0.76	0.35	0.45	0.68	0.41	0.97	2.74	0.29	0.94	1.71	0.35	0.40	1.48	0.06	10
B	0.14	0.35	0.39	0.12	0.80	0.34	0.46	0.69	0.30	0.98	2.79	0.44	1.00	1.80	0.35	0.48	2.10	0.04	9
C	0.14	0.37	0.40	0.11	0.80	0.34	0.46	0.70	0.30	0.98	2.82	0.41	1.00	1.80	0.30	0.40	1.51	0.03	10
D	0.14	0.37	0.40	0.11	0.81	0.32	0.47	0.70	0.26	-	-	-	-	-	-	0.36	-	<0.02	10
-Angre ≈ 55	0.12	0.34	0.36	0.08	0.73	0.34	0.42	0.72	0.34	-	-	-	0.96	1.62	0.26	0.57	-	0.02	19

IEPERIAAN																			
Zwevegem ≈ 49	0.15	0.32	0.37	0.13	0.73	0.36	0.45	0.76	0.36	0.98	2.78	0.29	0.95	1.77	0.35	0.52	1.11	0.06	9
PANISELIAAN																			
Egem ≈ 47	0.17	0.34	0.42	0.13	0.77	0.38	0.45	0.80	0.40	0.98	2.81	0.33	1.00	1.82	0.33	0.52	0.65	0.09	9
ANTWERPIAAN																			
Terhagen ≈ 25	0.17	0.41	0.44	0.17	0.81	0.40	0.46	0.91	0.53	0.98	2.67	0.38	1.03	1.96	0.38	0.54	0.40	0.10	2
DIESTIAAN																			
Averbode ≈ 5	0.15	0.36	0.41	0.12	0.79	0.37	0.37	0.77	0.40	-	-	-	-	-	-	0.76	-	-	14
SCALDISIAAN																			
Antwerpen ≈ 2	0.16	0.33	0.38	0.15	0.72	0.34	0.42	0.75	0.40	0.89	2.68	0.28	0.99	1.87	0.29	0.81	0.39	0.06	6
POEDERLIAAN																			
Lichtaart ≈ 1.5	0.14	0.35	0.40	0.13	0.75	0.37	0.38	0.69	0.42	-	-	-	-	-	-	0.81	-	-	14

Γ : lijnbreedte in mm/s; gemiddelde fout bedraagt ongeveer 0.03 mm/s voor Fe³⁺ en 0.06 mm/s voor Fe²⁺

x : de te lage waarden voor Γ zijn een gevolg van de zwakke intensiteit

oorsprong en werden gescheiden naar hun kleur, die varieert van intens groen (A) tot zeer licht groen (D). De correlatie met de Fe^{2+} inhoud is duidelijk merkbaar. De groene kleur van glauconiet kan verklaard worden door een elektronenhopping tussen Fe^{2+} en Fe^{3+} in naburige oktaëders. De frekwentie korresponderend met de aktivatie-energie van deze hopping ligt in het rode gedeelte van het spektrum. Vandaar de groene kleur. Wanneer het aantal Fe^{2+} - Fe^{3+} paren toeneemt, neemt de intensiteit van de absorptieband in het rode gedeelte van het spektrum toe en neemt zodoende de intensiteit van de groene kleur toe.

BESLUITEN.

- a. De Mössbauerspektra van Belgische glauconieten worden goed en consistent beschreven door een superpositie van vijf kwadrupool-doubletten; drie ervan zijn toe te schrijven aan Fe^{3+} , de twee overige van Fe^{2+} .
- b. De Fe^{2+}/Fe^{3+} verhouding varieert tussen $< 2\%$ en 10% en vertoont geen correlatie met de ouderdom van het monster.
- c. Twee van de drie Fe^{3+} -doubletten zijn afkomstig van Fe^{3+} in M1- en M2-posities respectievelijk; Fe^{3+} vertoont duidelijk een voorkeur voor de M2-plaatsen, de M1-oktaëders hebben een grotere distorsie van de M2-oktaëders.
- d. Het derde Fe^{3+} -doublet is niet afkomstig van Fe^{3+} in de tetraëderlagen maar kan worden toegeschreven aan Fe^{3+} -ionen gesitueerd tussen de lagen. Het percentage van dergelijke ionen schommelt tussen 2% en 20% .
- e. Er is geen indicatie gevonden dat Fe^{2+} tetraëdrisch gekoördineerd zou zijn. De twee Fe^{2+} -doubletten kunnen toegeschreven worden aan de M1- en M2-posities. Enige voorkeur werd niet waargenomen.
- f. Geen enkele parameter afgeleid uit de Mössbauerspektra vertoont een correlatie met de ouderdom van het glauconiet. Er is wel een duidelijk verband tussen de intensiteit van de groene kleur van het glauconietmonster en zijn Fe^{2+} -inhoud.

BEDANKINGEN.

De auteurs wensen de Professoren G. ROBBRECHT en G. STOOPS te danken voor hun interesse in dit onderzoek en voor hun aanmoediging de resultaten ervan te publiceren. Dr. A. GOVAERT en Ir. H. QUARTIER hebben dit Mössbaueronderzoek aan glauconieten gestart en hebben veel bijgedragen tot het welslagen ervan.

Dank is eveneens verschuldigd aan Dhr G. DE GEYTER voor het ter beschikking stellen van sommige glauconietmonsters en voor technische bijstand, en aan het F.K.F.O. voor financiële steun.

REFERENTIES.

- ANNERSTEN, H. (1975) - A Mössbauer characteristic of ordered glauconite. *N. Jb. Mineral. Monatsh.* 8, 378-384.
- BAILEY, S.W. (1975) - Cation ordering and pseudosymmetry in layer silicates. *Am. Miner.* 60, 175-187.
- BANCROFT, G.M. (1973) - Mössbauer Spectroscopy : an Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists. *Mc Graw-Hill Book Company (UK) Ltd.*

- CIMBALNIKOVA, A., RACLAVSKY, K. & LIPKA, J. (1973) - Zelezo v glauconitech a jeho Mössbauerova spektroskopie. *6th. Conf. Clay Mineral. Petrol. Geologica, Praha*, 57-65.
- MALYSHEVA, T. V. & Kazakov, G. A. (1975) - Admixture atoms in natural minerals. *Proc. 6th. Int. Conf. Mössb. Spec., Cracow, 1*, 475-476.
- ODIN, G. S. (1975) - Les glauconies : constitution, formation, âge. *Thèse Doctorat d'Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris*.
- RACLAVSKY, K., SITEK, J. & LIPKA, J. (1973) - Mössbauer Spectroscopy of iron in clay minerals. *Proc. 5th Int. Conf. Mössb. Spec., Bratislava*, 368-371.
- ROLF, R. H., KIMBALL, C.W. & ODOM, I.E. (1977) - Mössbauer characteristics of Cambrian glauconite, Central U. S. A. *Clays & Clay Minerals* 25, 131-137.
- ROZENSON, I. & HELLER-KALLAI, L. (1978) - Mössbauer spectra of glauconites reexamined. *Clays & Clay Minerals* 26, 173-175.
- THOMSON, R. & HOWE, J. (1975) - The Mineralogy of Glauconite. *Clays & Clay Minerals* 23, 289-300.

Mededeling voorgesteld tijdens
de zitting van 12 Juni 1979.



LE SPECIALISTE

**EN SONDAGES - FONÇAGES DE PUIITS - CONGELATION DES
SOLS - CREUSEMENT TUNNELS - INJECTION D'ETANCHEMENT
ET CONSOLIDATION - MURS EMBOUES ET ANCRAGES.**

Place des Barricades 13 - B - 1000 BRUXELLES

Téléphone : 218 53 06 - Telex : FORAKY Bru. 24802