

DEUTSCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU BERLIN

Forschungsbereich Kosmische Physik

**ZENTRALINSTITUT PHYSIK DER ERDE**

---

Veröffentlichungen des Zentralinstituts Physik der Erde

Nr. 4

**Beiträge zum Erkundungsprogramm :  
Materieparameter im Bereich der Erdkruste**

Teil II

Ergänzende festkörperphysikalische und physikochemische  
Untersuchungen, Auswertung

von

Friedrich Frölich

---

Als Manuskript gedruckt

1970



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
2. Titanomagnetite - Ursachen ihrer Stabilität	6
3. Gesteinsporenfüllung und elektrische Leitfähigkeit der tieferen Erdkruste	25
4. Elastische Gesteinsparameter	28
5. Wärmeleitung	35
6. Channels of lower velocity increase	39
7. Auswertung	40
8. Anhang	41
Literatur	44

## Zusammenfassung

Für die Erarbeitung differenzierterer Aussagen über den Regional- und Tiefenbau der Erdkruste sind bekanntermaßen weitere Detailuntersuchungen 1. über die Vertikalgliederung und 2. von Lateralinhomogenitäten erforderlich. In diesem Zusammenhang wird der - unter den physikalischen Gegebenheiten zu erwartende - magnetische Zustand der tieferen Erdkruste und die Wirksamkeit der unterschiedlichen elektrischen Leitungsmechanismen im Krustenbereich untersucht. Am Beispiel der Mobilisierungsprozesse in orogenen Regionen (zur Ausgleichung gestörter Gleichgewichtssituationen) und deren zwangsläufiger Folgeerscheinungen wird die Untersuchung lateraler Inhomogenitäten aufgenommen - in erster Linie, um zusätzliche Informationen über die thermischen und elastischen Parameter zu gewinnen. Für die letzteren wird im übrigen der Detailberechnungsgang in seinen Einzelheiten diskutiert.

## Summary

For detailed geophysical informations about the regional and vertical structure of the earth's crust, more intense studies on lateral inhomogeneities and deep formations are necessary, as well known. In connection with this research program, the possible magnetic state of deeper parts of the crust and the efficiency of electrical conductivity effects are studied and discussed in detail. Lateral inhomogeneities, firstly examined by the example of orogenic regions and their mobilization processes for equalization of disturbed situations of equilibrium, are discussed together with the consecutive phenomena in order to obtain additional informations about thermic and elastic parameters. For the latter one, the calculation course is shown in detail.

## Sommaire

Le but de cette deuxième partie est d'obtenir des informations additionnelles sur la croûte de la terre. Pour cela des recherches complexes sont nécessaires, particulièrement sur la structure verticale et latérale de la croûte. En suivant, la situation magnétique dans les parties les plus profondes de la croûte et les effets efficaces de la conductance électrique ont été examinés sous les conditions physique de la compression et de la température qui règnent là. Les procédés de mobilisation à l'intérieur de régions orogéniques changent cette situation. Les conséquences de ces perturbations latérales doivent donc être prises en considération. Elles permettent en outre la dérivation de l'information sur les paramètres thermiques et élastiques. Le cours d'évaluation pour les derniers est discuté de plus.

## Резюме

Для получения более подробной информации о региональной и глубинной строениях земной коры требуются, как уже известно, дальнейшие детальные исследования 1. вертикального подразделения и 2. боковых неоднородностей. В этой связи исследуется ожидаемое при данных физических условиях магнитное состояние более глубокой земной коры и действенность различных механизмов для электрической проводимости в коре. На примере процессов мобилизации в орогенных диапозонах (для уравнивания возмущенных ситуаций равновесия) и их неизбежных следствий начинается исследование боковых неоднородностей - в первую очередь с целью получения дополнительной информации о термических и упругих параметрах. Для последних подробно обсуждаются детальные расчеты.

## 1. Einleitung

Ergänzend zum Teil I, der sich mit den Verfahrensgrundlagen, der Testtechnik und ihren Erprobungsergebnissen befaßte (s.[1]), werden im vorliegenden Teil II theoretische Untersuchungen dargestellt und diskutiert, die auf der Grundlage der Festkörperphysik und der physikalischen Chemie durchgeführt wurden. Die auf diesem Wege erzielten Ergebnisse sollen - und können - zu ihrem Teil mit dazu beitragen, die komplexen und heterogenen (realen) Gegebenheiten im Krustenbereich schrittweise einzugrenzen.

Nach den Untersuchungen der Auswirkungen von jeweils einem der Erdkrusteneinflüsse (wachsendem Druck o d e r steigender Temperatur o d e r geochemischen Prozessen) auf die Materieparameter im Krustenbereich müssen nunmehr analoge Betrachtungen über die Verhältnisse unter den realen (PTC-) Erdkrustenbedingungen folgen, deren Charakteristikum ja die Überlagerung aller drei Einwirkungs-faktoren ist. Dies ist nicht zuletzt deshalb erforderlich, weil nur so irrelevante Testergebnisse ausgeschlossen und Fehlschlüsse vermieden werden können.



Titanomagnetit – Bereich  
 $x\text{Fe}_2\text{TiO}_4 (1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4$

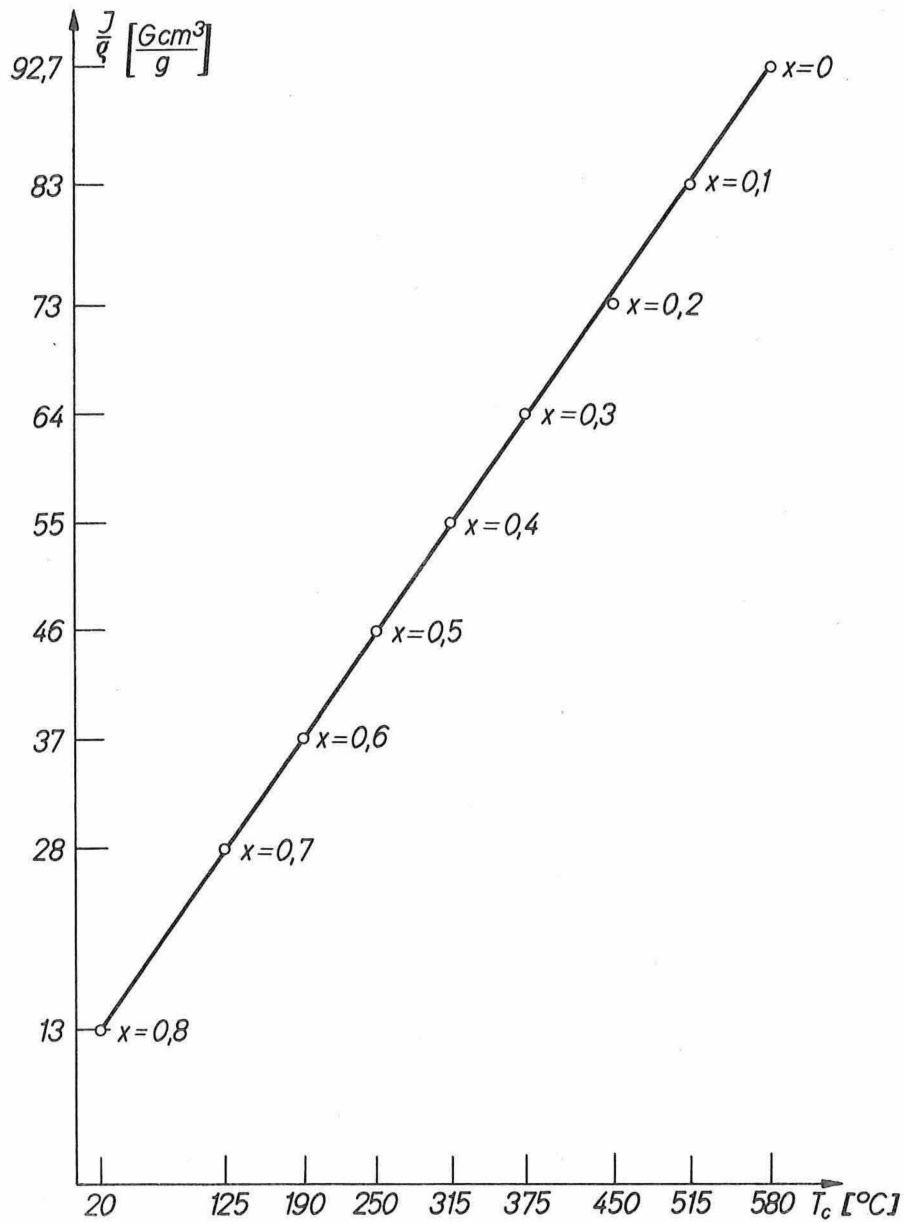


Abb. 1. Magnetische Parameter im Titanomagnetit-Bereich  
 $x\text{Fe}_2\text{TiO}_4(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4$

Tab. 2. Schwankungsbereiche der Temperaturgradienten

Europa:		
UdSSR:	10,0 ... 15,0	°C/km
Polen:	23,0	
Ungarn:	41,0 ... 100,0	Mittelwert: 54,0 °C/km (BOLDIZÁR 1964)
Österreich:	17,3 ... 23,0	
Schweiz:	20,9 ... 32,8	
Großbritannien:	13,0 ... 78,6	
Amerika:		
USA:	9,0 ... 39,4	°C/km
Canada:	9,0 ... 65,0	
Asien:		
Japan:	9,0 ... 45,0	°C/km; 4 verschiedene Zonen mit 10, 20, 30 bzw. 40 °C/km (UYEDA 1964)
Indien:	10,4	
Iran:	10,6 ... 21,4	
Afrika:		
	10,3 ... 62,0	°C/km
Atlantik:		
	12,0 ... 370,0	°C/km
Pazifik:		
	8,0 ... 578,0	°C/km
Indischer Ozean:		
	10,0 ... 295,0	°C/km
Arktischer Ozean:		
	29,5 ... 68,3	°C/km

Die bisherigen Ergebnisse [2-8] lassen erkennen, daß Titanomagnetite erhöhten Druck-Temperatur-Verhältnissen besser angepaßt sind als Magnetit, und zwar um so mehr, je höher der Titangehalt (x) ist. Das führt wegen der Gegenläufigkeit des  $x/T_C$ -Zusammenhanges (s. Abb. 1) dazu, daß der CURIE-Temperatur-Bereich mit zunehmender Erdkrustentiefe um so rascher erreicht wird, je mehr x ansteigt. Die Tiefenlage der CURIE-Isotherme ist daher geringer, als mitunter erwartet wird (wobei meist der Magnetit- $T_C$ -Wert der Abschätzung zugrunde gelegt wird. Die Ursachen der erhöhten Stabilität der Titanomagnetite sind jedoch noch zu klären, was das Ziel der nachstehenden ersten Untersuchungsfolge ist.

In diesem Zusammenhang ist es naheliegend, die PAULINGschen Stabilitätskriterien für Ionengitter in die Betrachtungen einzubeziehen, zumal alle oxidischen (und sulfidischen) magnetischen Gesteinsbestandteile ionar aufgebaut sind. Bekanntlich wird nach PAULING das Stabilitätsmaximum in Ionengittern dann erreicht, wenn - über das Ladungsgleichgewicht pro Molekül bzw. Elementarzelle hinaus - jedes Anion mit seiner Kationenumgebung bereits für sich neutralisiert ist. In Oxidgittern vom Spinelltyp bilden 3 Kationen in B-Lagen und 1 Kation in A-Position die nächsten Gitternachbarn der Sauerstoff-Anionen. Die zweifach negativen Ladungen der letzteren ( $O^{II-}$ ) müssen daher von der kationaren Ladungssumme  $\sum L_{kat.} = \frac{L_A}{4} + 3 \frac{L_B}{6} = II^+$  gerade kompensiert werden. Beim Franklinit ist dieses Optimum voll realisiert, beim Magnetit dagegen



nur im Mittel, wie Tab. 3 zeigt.

Tab. 3. Franklinit, Magnetit

<u>Franklinit</u> $Zn^{II+}\{Fe_2^{III+}\}O_4^{II-}$		
A-Lagen	B-Lagen	$\Sigma L_{kationar}$
Koordination: 4	Koordination: 6	
II+/4	3 III+/6	<hr style="width: 50%; margin: auto;"/> = II+
<u>Magnetit</u> $Fe^{III+}\{Fe^{II+}Fe^{III+}\}O_4^{II-}$		
A-Lagen	B-Lagen	
III+/4	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="font-size: 4em; margin-right: 10px;">{</div> <div style="text-align: left;">                     2 II+/6                      III+/6  <hr style="width: 50%; margin: 5px auto;"/>                     2 III+/6                      II+/6                 </div> </div>	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="margin-bottom: 10px;"> <hr style="width: 50%; margin: auto;"/>                     &lt; II+     <math>\Delta L: -0,09</math> </div> <div style="margin-bottom: 10px;"> <hr style="width: 50%; margin: auto;"/>                     &gt; II+     <math>\Delta L: +0,09</math> </div> </div>

Berücksichtigt man - ergänzend hierzu - noch die MADELUNG-Energie  $\epsilon_M$ , die ebenso wie die PAULINGSchen Stabilitätskriterien auf der Näherung der starrkugelligen Ionen-gittermodelle basiert, so wird erkennbar, daß die Kationenverteilung der Normalspinnellstruktur zu höheren (negativen)  $\epsilon_M$ -Werten führt als ihr Inverstyp:

MADELUNG-Energie für Normaltyp- und Inverstyp-Spinellstrukturen in Abhängigkeit von der kritischen Gitterparameter-Differenz  $\delta u$

	<u>Normaltyp: II{III}_2</u>	<u>Inverstyp: III{II,III}</u>
$\epsilon_M [e^2/a]$	= - 123,57 - 2000 $\delta u$ + 9800 $(\delta u)^2$	- 115,31 - 488,5 $\delta u$ + 11285 $(\delta u)^2$

mit  $\delta u = u_{kritisch} - u_{min}$       $u = 0,385$

>	II/III	IV/II
= 0,385     - 0,375	normal	invers
<	invers	normal
= 0,01		

Für II/III-Spinelle, wie Franklinit, Magnetit, folgt:  $\epsilon_M [e^2/a] = - 143,56$      bzw.      $- 120,07$

Normaltyp stabiler als Inverstyp

In ähnlicher Weise wie dieser kritische Parameter  $u_{kr}$  trennt auch der Spinelltyp-Parameter  $v$ , der aus magnetischen und neutronendiffraktometrischen Untersuchungen bestimmbar ist, den Normaltyp  $v = 1 : Me^{II+}$

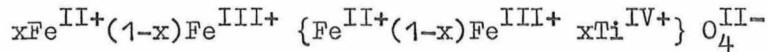
vom Mischtyp $v < 1$ : $Me_v^{II+} Me_{1-v}^{III+}$	}	{ ... }.
und dem Inverstyp $v = 0$ : $Me^{III+}$		

Zusammen mit dem Gitterparameter  $u$ , der röntgenographisch bestimmbar ist, sind daher zusätzliche Details der Gitterstabilität zu gewinnen.

Solche Untersuchungen im Franklinit-Magnetit-Mischungsbereich zeigen, daß das Stabilitätsmaximum solange erhalten bleibt, wie der Normaltyp des Spinellgitters gewährleistet ist; erst bei schwachen Franklinit-Anteilen ist dies nicht mehr der Fall, und mit dem Übergang zum Inverstyp des Magnetits nimmt die Stabilität im vorstehend angegebenen Umfang ab.

Analoge Untersuchungen im Bereich der Titanomagnetite führen zu nachstehenden Ergebnissen (s. Tab. 4). Bei diesen II/III/IV-Spinellen sind die Verhältnisse wesentlich komplexer, und es existiert hier ausschließlich der Mischtyp.

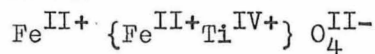
Tab. 4. Titanomagnetit



$x = 0,1 \dots 0,9$ :

A-Lagen	B-Lagen	$\Sigma L_{\text{kat.}}$	$\Delta L$
II+/4	2 II+/6 IV+/6	<hr/> $< \text{II}+$	-0,17
II+/4	II+/6 III+/6 IV+/6	<hr/> $= \text{II}+$	0
III+/4	2 II+/6 IV+/6	<hr/> $> \text{II}+$	+0,09
III+/4	II+/6 III+/6 IV+/6	<hr/> $> \text{II}+$	+0,25

Ulvit



A-Lagen	B-Lagen	$\Sigma L_{\text{kat.}}$	$\Delta L$
II+/4	2 II+/6 IV+/6	<hr/> $< \text{II}+$	-0,17
II+/4	2 IV+/6 II+/6	<hr/> $> \text{II}+$	+0,17

Es zeigt sich, daß das Stabilitätsmaximum ( $\Delta L = 0$ ) bei Titanomagnetiten mit steigendem Ti-Gehalt nur gelegentlich erreicht wird, bei Ulvit dagegen zwangsläufig (wie bei Magnetit) unerreichbar ist, wobei die Abweichung vom Optimum im Falle des Ulvits noch größer ist als bei Magnetit.

Dieser Befund und die komplexe (II/III/IV-) Mischspinellsituation macht es hier

- anders als in den beiden ersten Untersuchungsfällen - erforderlich, die Klärung der Ursachen für die bessere Anpassung der Titanomagnetite an Hochdruck-Hochtemperatur-Verhältnisse durch ergänzende festkörperphysikalische Untersuchungen - beispielsweise der Kristallfeldauswirkungen - anzustreben, weil auf diesem Wege die relativ grobe Näherungsdarstellung der Gitterverhältnisse mit Hilfe des Modells aus starren Ionen überwunden werden kann.

Die Mitberücksichtigung des Einflusses der Elektronenhülle der Gitterpartner und der Elektronenverteilung auf die Energieniveaus sowie der Wechselwirkungen zwischen ihnen ermöglicht naturgemäß detailliertere Darstellungen der jeweiligen Kristallgittersituation, was die gewünschte Klärung erwarten läßt.

Wie bereits in Teil I (s. [1]) dargestellt, spaltet der 3d-Zustand der Fe-Gitterpartner in Kristallgittern kubischer Symmetrie (wie der des Titanomagnetits) infolge des elektrostatischen Störfeldes der Umgebung auf: in Dreifach- ( $t_{2g}$ -) und Zweifach- ( $e_g$ -) Energieniveaus, wobei in B-Lagen (d.h. in  $O^{II}$ -Sechserkoordinationen) die  $t_{2g}$ -Zustände in der Energieskala unter den  $e_g$ -Zuständen liegen, in A-Lagen dagegen darüber. Ihre (maximal doppelte) Elektronenbesetzung erfolgt bei schwachen Kristallfeldern gemäß der HUNDSchen Regel maximaler Spinmultiplizität, d.h. in allen 5 Zuständen zunächst einfach, bei starkem Kristallfeldeinfluß dagegen so, daß zuerst die niedrigsten Niveaus voll aufgefüllt werden. Im ersten Fall entsteht ein high-spin state, im letzteren ein low-spin state, der jedoch - wie die Tab. 5 und 6 erkennen lassen - nur bei  $3d^4$ -bis  $3d^7$ -Zuständen und somit nur bei bestimmten Übergangsmetallen möglich ist.

Tab. 5. 3d-Zustände der Übergangsmetall-Ionen

$3d^0$ : Ti <sup>IV+</sup>	$3d^1$ : V <sup>IV+</sup>	$3d^6$ : Fe <sup>II+</sup> , Co <sup>III+</sup> $3d^7$ : Co <sup>II+</sup>
	$3d^2$ : V <sup>III+</sup>	
	$3d^3$ : Cr <sup>III+</sup>	
	$3d^4$ : Mn <sup>III+</sup>	$3d^8$ : Ni <sup>II+</sup>
	$3d^5$ : Mn <sup>II+</sup> , Fe <sup>III+</sup>	$3d^9$ : Cu <sup>II+</sup>
		( $3d^{10}$ : Zn <sup>II+</sup> )

Der Nullpunkt der Energieskala folgt aus der statistischen Besetzung aller fünf 3d-Zustände mit einem Elektron, wobei die beiden höheren  $e_g$ -Niveaus positive Differenzwerte ( $D_q$ ), die drei tieferen  $t_{2g}$ -Niveaus negative  $D_q$ -Werte beisteuern (sofern die B-Lagen-Situation das Betrachtungsobjekt bildet). Aus dem Mittelwert der B-Kristallfeldenergie, die in Tab. 7 aufgliedert ist, folgt für den Abstand ( $\Delta$ ) der Niveaus  $e_g$ - $t_{2g}$ :

$$\Delta = 10 D_q = \frac{+6D_q}{-4D_q} \cdot$$

Die Kristallfeldenergie entfällt bei  $3d^0$  (Unbesetzung), bei  $3d^5$  (Halbbesetzung im high-spin state) und bei  $3d^{10}$  (Vollbesetzung aller 3d-Zustände); ihr Maximum erreicht sie dagegen bei  $3d^6$  im low-spin state. Auf Grund spektroskopischer Ergebnisse [10, 11] folgt hier für den low-spin state ein  $D_q$ -Wert von  $28\ 800\ \text{cm}^{-1}$ , dagegen im high-spin state ein  $D_q$  von nur  $3\ 840\ \text{cm}^{-1}$ .

Die Wechselwirkungen im Gitterverband bestehen

1. aus der elektrostatischen Elektronenabstoßung (C), die naturgemäß zwischen Elektronen im gleichen Energieniveau am stärksten ist, und

2. aus den Austauschwechselwirkungen (A), die zwischen Elektronen gleichen Spins negativ (stabilisierend) sind, zwischen Elektronen ungleichen Spins aber naturgemäß entfallen.

Die Tab. 8 und 9 veranschaulichen die entsprechenden Verhältnisse im Bereich der Übergangsmetall-Ionen.

Tab. 6. B-Lagen

	high-spin state	low-spin state
$3d^0: t_{2g}^0 e_g^0: 0$		
$3d^1: t_{2g}^1 e_g^0: 1$		
$3d^2: t_{2g}^2 e_g^0: 2$		
$3d^3: t_{2g}^3 e_g^0: 3$		
$3d^4: t_{2g}^3 e_g^1: 4$		$t_{2g}^4 e_g^0: 2$
$3d^5: t_{2g}^3 e_g^2: 5$		$t_{2g}^5 e_g^0: 1$
$3d^6: t_{2g}^4 e_g^2: 4$		$t_{2g}^6 e_g^0: 0$
$3d^7: t_{2g}^5 e_g^2: 3$		$t_{2g}^6 e_g^1: 1$
$3d^8: t_{2g}^6 e_g^2: 2$		
$3d^9: t_{2g}^6 e_g^3: 1$		
$(3d^{10}: t_{2g}^6 e_g^4: 0)$		
	spin $[\mu_B]$	

Tab. 7. Kristallfeldenergie

	high-spin state	low-spin state
$3d^0$ : 0	$3d^1$ : $-4 D_q$	
	$3d^2$ : $-8$	
	$3d^3$ : $-12$	
	$3d^4$ : $-12 + 6 D_q$	$-16 D_q$
	$3d^5$ : $-12 + 12$	$-20$
	$3d^6$ : $-16 + 12$	$-24$
	$3d^7$ : $-20 + 12$	$-24 + 6 D_q$
	$3d^8$ : $-24 + 12$	
	$3d^9$ : $-24 + 18$	

---


$$(3d^{10}: -24 + 24)$$

$$\sum_{i=1}^{13,8} D_{q i} = 138 D_q \quad \Delta = 10 D_q$$

Tab. 8. Elektronenabstoßung

	high-spin state	low-spin state
$3d^0$ : 0		
$3d^1$ : 0		
$3d^2$ : 0		
$3d^3$ : 0		
$3d^4$ : 0		+1
$3d^5$ : 0		+2
$3d^6$ : +1		+3
$3d^7$ : +2		+3
$3d^8$ : +3		
$3d^9$ : +4		
$(3d^{10}: +5)$		

Tab. 9. Austauschwechselwirkungen <sup>1)</sup>

	high - spin state	low - spin state
$3d^0, 3d^1$ entfallen		
$3d^2$ :	$\left. \begin{array}{l} e_g \\ t_{2g} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \\ + \\ + \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right) 1$	
$3d^3$ :	$\left. \begin{array}{l} e_g \\ t_{2g} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \\ 3 \left( \begin{array}{l} + \\ + \\ + \end{array} \right) 2 \\ + \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right) 1$	
$3d^4$ :	$\left. \begin{array}{l} e_g \\ t_{2g} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \\ 5 \left( \begin{array}{l} + \\ 4 \\ + \\ + \end{array} \right) 3 \\ + \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right) 2 \quad 6$	$3 \left( \begin{array}{l} + \\ + \\ + \end{array} \right) 2 \\ 1$
$3d^5$ :	$\left. \begin{array}{l} e_g \\ t_{2g} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \\ 6 \left( \begin{array}{l} + \\ 5 \\ + \\ 3 \\ + \\ 2 \\ + \\ 1 \\ + \end{array} \right) 4 \\ 7 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right) 9 \quad 10$	$3 \left( \begin{array}{l} + \\ + \\ + \end{array} \right) 2 \\ 1 \quad - \quad 4$

<sup>1)</sup> Die beiden Spinzustände sind durch „+“ bzw. „-“ gekennzeichnet

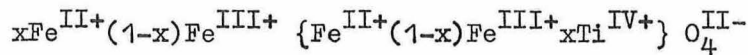


Die beiden Wechselwirkungsanteile wirken somit unterschiedlich: die Elektronen-abstoßung nur im Sinne der HUNDSchen Spinmaximalmultiplizität, die Austauschwechsel-wirkungen dagegen stabilisierend - und zwar in beiden möglichen Fällen. Bei den Zu-ständen  $3d^4$  bis  $3d^7$  nimmt, wie die Tab. 8 und 9 verdeutlichen, die stabilisierende Wirkung stärker zu als die lockernde, und zwar im high-spin state bis  $3d^5$  schneller als im low-spin state.

Andererseits bewirkt ein verstärktes Kristallfeld mit seiner großen Aufspaltung ( $\Delta$ ), daß der high-spin state - ab  $3d^6$  - energetisch ungünstiger wird als der low-spin state, da hier die Stabilisierung nur noch im low-spin state entscheidend wächst (s. Abb. 2 und 3). Dadurch werden Kationen dieser Konfiguration (wie z. B.  $Fe^{II+}$ , was im vorliegenden Fall speziell interessiert) bevorzugt in den energetisch günstigeren low-spin state übergeführt, der hier mit dem diamagnetischen Zustand kompletter Spinkompensation identisch ist. Ein experimenteller Nachweis mittels MÖSSBAUER-Absorptionsuntersuchungen ist für das  $3d^6$ -Analogon  $Co^{III+}$  (vgl. Tab. 5) bereits erbracht worden (s. [1]).<sup>1)</sup>

Mit diesen auf Grund der höheren Näherungsstufe erzielten Ergebnissen wollen wir zunächst zu dem Stabilitätsproblem der Titanomagnetite und den Möglichkeiten einer anschaulicheren Darstellung mit Hilfe des Ionengittermodells zurückkehren:

Ein durch Verringerung der Gitterpartnerabstände innerhalb der B-Lagen verstärk-tes Kristallfeld (was bei Magnetit verhindert ist) würde den bei  $3d^6$  begünstigten low-spin state naturgemäß erzwingen. Gerade das aber ist bei den Titanomagnetiten mit steigendem Ulvitanteil (x)



zu erwarten, da 1. die Ionenradienverhältnisse

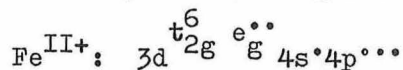
$$r_{Fe^{II+}} / r_{Fe^{III+}} = 0,83/0,67$$

und

$$r_{Fe^{III+}} / r_{Ti^{IV+}} = 0,67/0,64$$

betragen und 2. eine Ausweitung der A-Lagen nur auf Kosten der B-Lagen-Abstände er-reichbar ist, zumal innerhalb der Spinellstruktur der Titanomagnetite die Kanten der A-Lagen-Tetraeder zugleich Kanten der B-Lagen-Oktaeder sind. Vergrößerte Vierergrup-pierungen in A müssen daher zwangsläufig verzerrte Sechserkoordinationen in B aus-lösen und damit verringerte Kation-Anionen-Abstände innerhalb der B-Lagen, was von der Substitution der Ferriionen ( $Fe^{III+}$ ) durch die kleineren vierwertigen Titan-Kat-ionen noch begünstigt wird. Bei einer Mineralisation unter Hochdruck-Hochtemperatur-Verhältnissen würden diese Lagenveränderungen notwendigerweise voll ausgeschöpft; jedoch würde auch dies allein noch keine Stabilitätserhöhung erbringen.

Der Übergang in den low-spin state macht jedoch zugleich zwei  $3d$ -Niveaus frei (s. Tab. 6), so daß sich Hybrid-Bindungen vom Typ  $d^2s p^3$  bei den Ferroionen



bilden können, die auf die 6 nächsten Gitternachbarn gerichtet sind und zusätzliche covalente Bindungsanteile bewirken (s. [8] und [12]). solche Zusatzbindungen erhöhen

1) Die Relevanz dieses experimentellen Nachweises für den vorliegenden Fall verdeut-licht die Übersicht: Term-Zusammenhang und-Symbolik im Anhang.



Relativer Anstieg der  
Austauschwechselwirkungen  
im high- und low-spin state  
bezogen auf den Zustand  $3d^4$

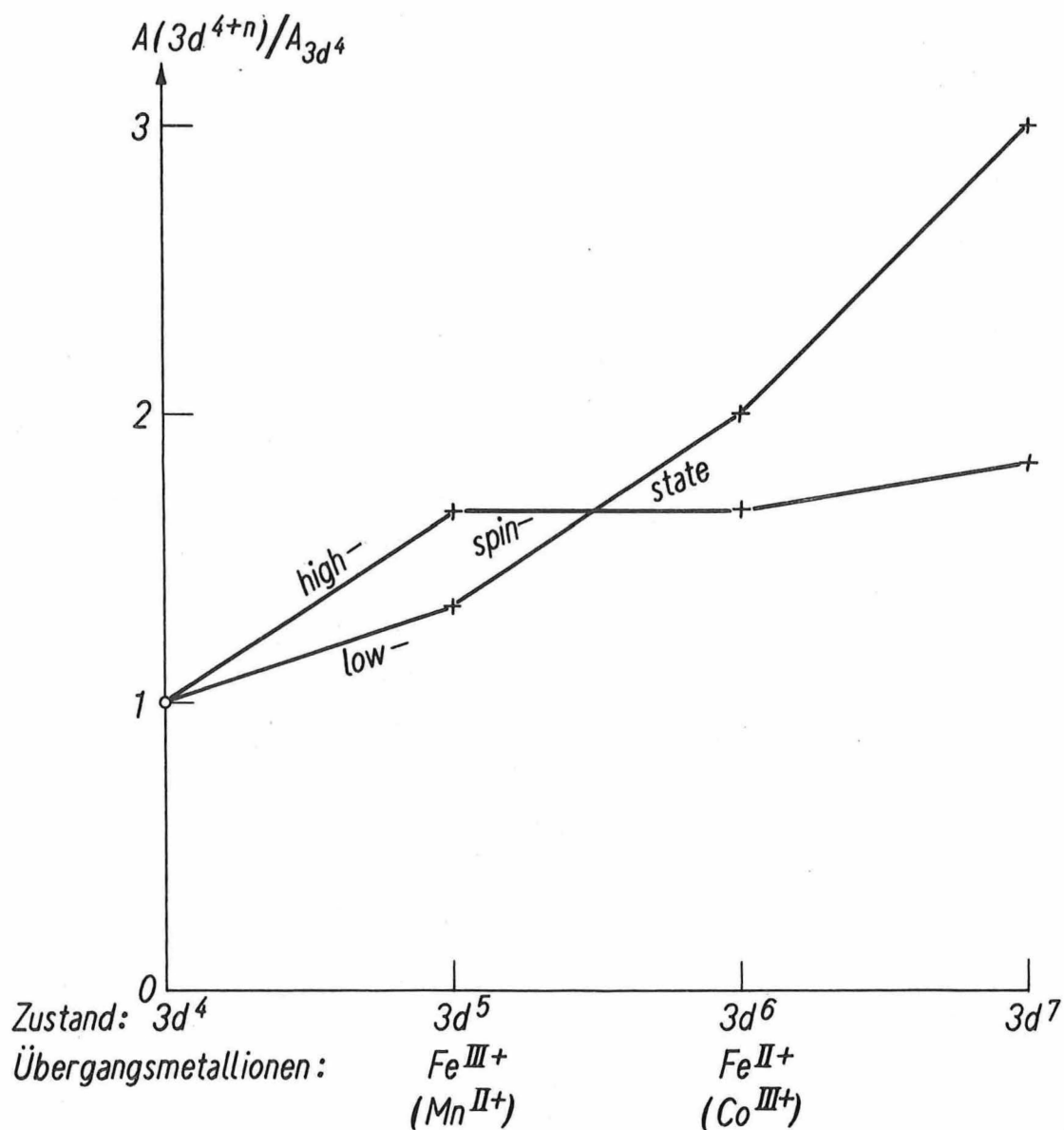


Abb. 2. Zunehmende Stabilisierung durch Spinpaarung

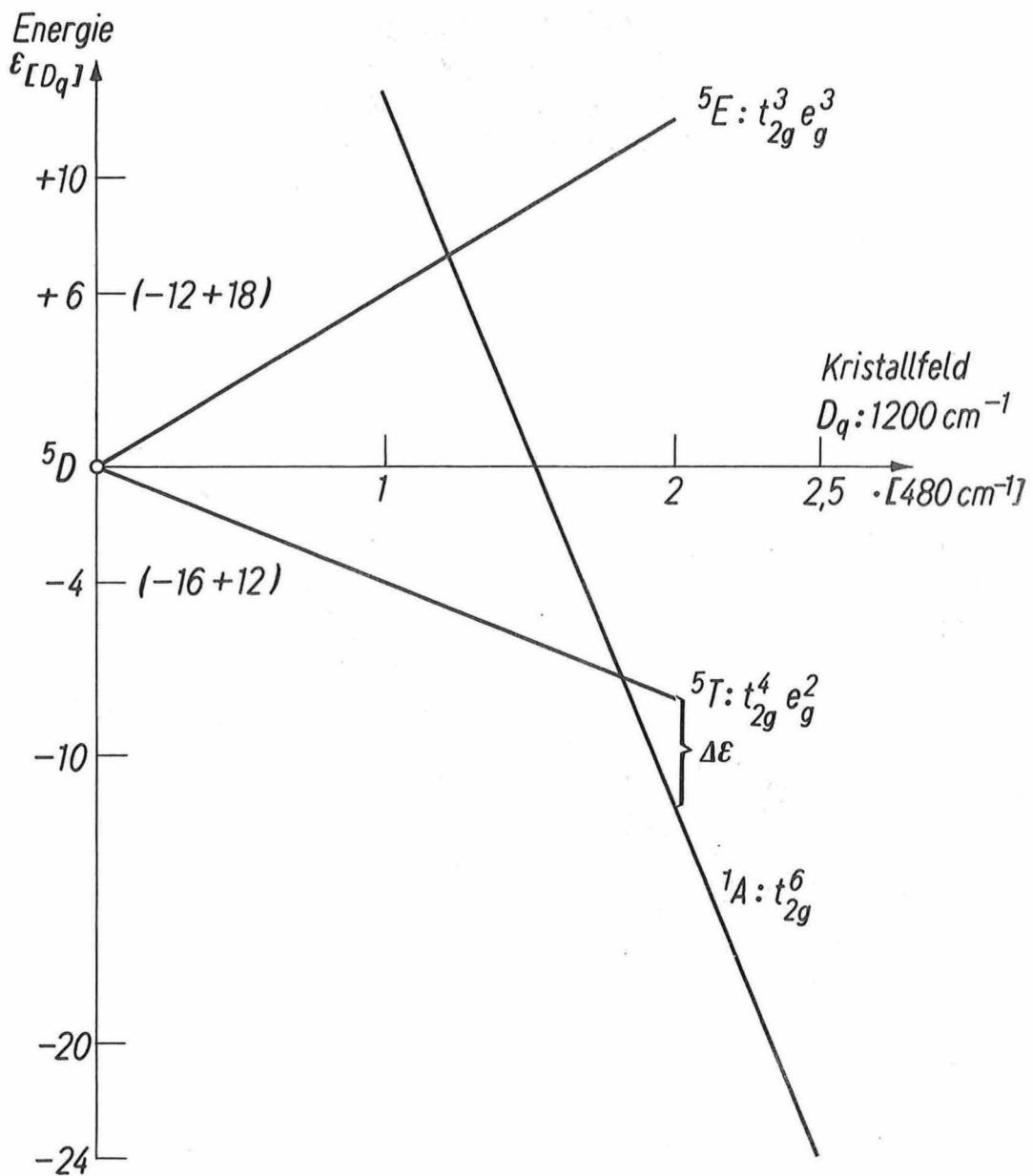
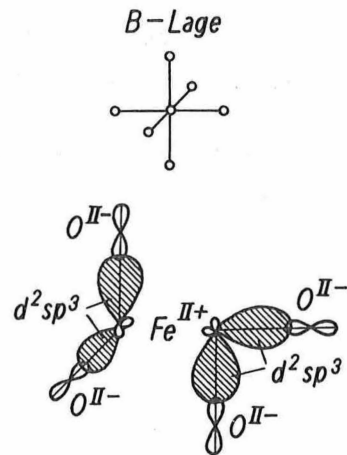


Abb. 3.  $Fe^{II+}:3d^6$  B-Lagen - Termschema

Bindungssituation :

$d^2sp^3$  - Kennzeichen : äquivalent-oktaedrischer Verlauf  
der Wellenfunktion,  
axial orientiert, Valenzwinkel:  $90^\circ$ ,  
asymmetrisch (zum Knotenpunkt)

Auswirkungen :

1) Maximum der Elektronen-  
Aufenthaltswahrscheinlichkeit  
in Richtung zum Gitternachbarn ( $O^{II-}$ )  
verlagert,

und daher :

- 2) stärkere Überlappung der e-  
Aufenthaltsbereiche der Gitterpartner  
(Fe - O),
- 3) Bindungen des kovalenten Typs  
ermöglicht.

Abb. 4. Bindungszusammenhang

naturgemäß die Stabilität.

Eine mit der erwähnten Verzerrung der B-Lagen-Oktaeder normalerweise verknüpfte (tetragonale) Weiteraufspaltung von  $t_{2g}$  und  $e_g$  wird im vorliegenden Fall infolge Koexistenz und Überlagerung ihrer beiden möglichen (spiegelsymmetrischen) Varianten  $c > a$  bzw.  $c < a$  kompensiert. Sie würde ohnehin keine Umgruppierung innerhalb der Energieskala erbringen; die  $t_{2g}$ -Niveaus verbleiben hierbei unterhalb der  $e_g$ -Niveaus. Da somit keine Veränderung - weder im diamagnetischen noch im Bindungszustand - bewirkt werden könnte, kann auf eine weitere Diskussion hierzu verzichtet werden.

Es zeigt sich mithin, daß eine Klärung des eingangs aufgeworfenen Problems durch Kombinierung unterschiedlicher Darstellungsmethoden erreichbar ist:

1. Für die Reaktionen des Gittergerüsts der dominierenden Sauerstoff-Ionen ( $r_{O^{II-}} = 1,32 \text{ \AA}$ ) im Verlauf von Substitutionsvorgängen ist die relativ grobe, dafür aber anschaulichere Näherungsdarstellung des Ionengittermodells mit starrkugeligen Partnern völlig ausreichend. Sie gestattet, mittels des Gitterparameters  $u$  (der bei Anionenberührung den Minimalwert  $u_{\min} = 0,375$  annimmt) Veränderungen der kationaren Lückenradien  $r_A, r_B$  in den Lagen A und B zu erfassen, wobei - wie Tab. 10 zeigt - die wechselseitige Abhängigkeit beider infolge der gemeinsamen Kanten klar erkennbar wird. Zur Erfassung komplexer Bindungssituationen reicht diese Näherung jedoch nicht mehr aus.

Tab. 10. Verknüpfung der Lückenradien der Lagen A, B

$$u = \frac{r_A + r_0}{a\sqrt{3}} + 0,250$$

$$u = 0,625 - \frac{r_B + r_0}{a}$$

$$r_B = 0,375a - 1,577r_0 - r_A/\sqrt{3}$$

$$\text{mit } a = 8,53\text{\AA}, r_0 = 1,32\text{\AA}, 0,83/0,67 = 5/4r_A$$

$$\text{folgt: } r_B = 0,64\text{\AA} \triangleq r_{Ti^{IV+}}$$

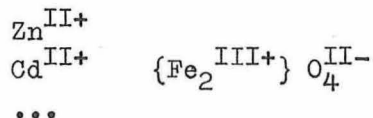
$u$  = Gitterparameter

$u_{\min} = 0,375$  bei Anionenberührung

2. Für detailliertere Informationen über die Gitterverhältnisse in spinellsymmetrischen Strukturen - insbesondere des Mischtyps - müssen also, wie sich zeigt, höhere Näherungen verwendet werden.

Zusammenfassend läßt sich daher als eine erste Folgerung aus den bisherigen Untersuchungen die nachstehende Feststellung treffen: Unter den zunehmenden Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen mit wachsender Erdkrustentiefe können Fe-oxidische Gesteinsanteile vom Spinelltyp (auf die im wesentlichen das magnetische Gesteinsverhalten zurückzuführen ist) schließlich nur in der Form der Normalspinelle oder der Titanomagnetite existieren, da allein diese beiden die maximale Stabilität dieses Strukturtyps erreichen. Offen bleibt dabei allerdings vorerst noch, in welcher Tiefe dies der Fall ist. Beiden Gesteinsbestandteilen gemeinsam ist eine Verringerung der spezifischen Magnetisierung und der CURIE-Temperatur, da die Anwesenheit von diamagnetischen Kationen (beispielsweise  $Fe^{II+}$ ,  $Ti^{IV+}$  in Titanomagnetiten) im Gitterverband in jedem Fall die Wechselwirkungen verringert.

Bei den Normaltyp-Spinellstrukturen



sind die diamagnetischen Kationen stets in A-Lagen anzutreffen (und zwar bei II/III- und IV/II-Spinellen), bei den Mischtyp-Titanomagnetiten und dem inversen Ulvit dagegen allein in B-Lagen.

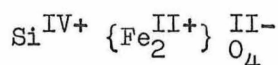
Da die Wechselwirkungen sowohl innerhalb der Lagen wie auch zwischen ihnen (AB) antiferromagnetische Koppelungen der Spinmomente bewirken, die nur durch die normalerweise dominierenden AB-Wechselwirkungen überdeckt werden, führt notwendiger-

weise eine Dezimierung dieser AB-Koppelungen zur Zunahme der antiparallelen Orientierung der magnetischen Spinnmomente innerhalb der Lagen A und B. In beiden Fällen haben daher die Auswirkungen der PT-Bedingungen der tieferen Erdkruste zwangsläufig das Auslöschen des magnetischen Gesteinsverhaltens zur Folge. (Ergänzungen hierzu im Anhang.)

Um die noch offene Frage, in welchen Tiefen dies der Fall ist, zu klären, erscheint es zweckmäßig, die Löslichkeitsverhältnisse fluider Gesteinsporenfüllungen unter den Hochdruck-Hochtemperatur-Verhältnissen der tieferen Erdkruste zu untersuchen. Hierbei zeigt sich, daß sich die Lösbarkeit mit wachsendem Druck und (gleichzeitig) steigender Temperatur umgekehrt verhält als unter Normalbedingungen: leicht lösliche Salze (NaCl) werden schwer löslich, und normalerweise unlösliche Substanzen (wie SiO<sub>2</sub>) gehen allmählich in Lösung über. - Auf die Folgerungen hinsichtlich der Salze wird im Zusammenhang mit den Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit der Gesteinsporenfüllung noch zurückzukommen sein.

Hier interessiert zunächst die SiO<sub>2</sub>-Löslichkeit. Abb. 5 gibt die bisher nachgewiesenen Ergebnisse [13-18] im PT-Diagramm wieder, zusammen mit einer im Einklang mit Tab. 2 und deren Folgerungen fixierten T-Gradienten-Verteilung sowie mit Untersuchungsergebnissen über Mobilisierungsvorgänge im Krustenbereich [19-23]. Die erhöhte SiO<sub>2</sub>-Löslichkeit unter den Erdkrustenbedingungen kann ja zweifellos erst dann voll zur Geltung kommen, wenn metamorphe Umwandlungen abzulaufen beginnen, deren Fortgang sie dann begünstigt und beschleunigt. Solche Vorgänge, wie die Mobilisation, Abwanderung von SiO<sub>2</sub>, Gefügeregelungen, Gesteinstexturentstehung und eine Basizitätszunahme setzen allerdings starke Störungen des Gleichgewichtszustandes voraus, wie sie im wesentlichen nur in orogenen Gebieten und in ausreichenden Tiefen vorliegen.

Unter diesen einschränkenden Voraussetzungen können nun aber auch Stabilisierungsprozesse nicht ausgeschlossen werden, die Magnetitanteile von silikatischen Gesteinen in einen IV/II-Normaltyp

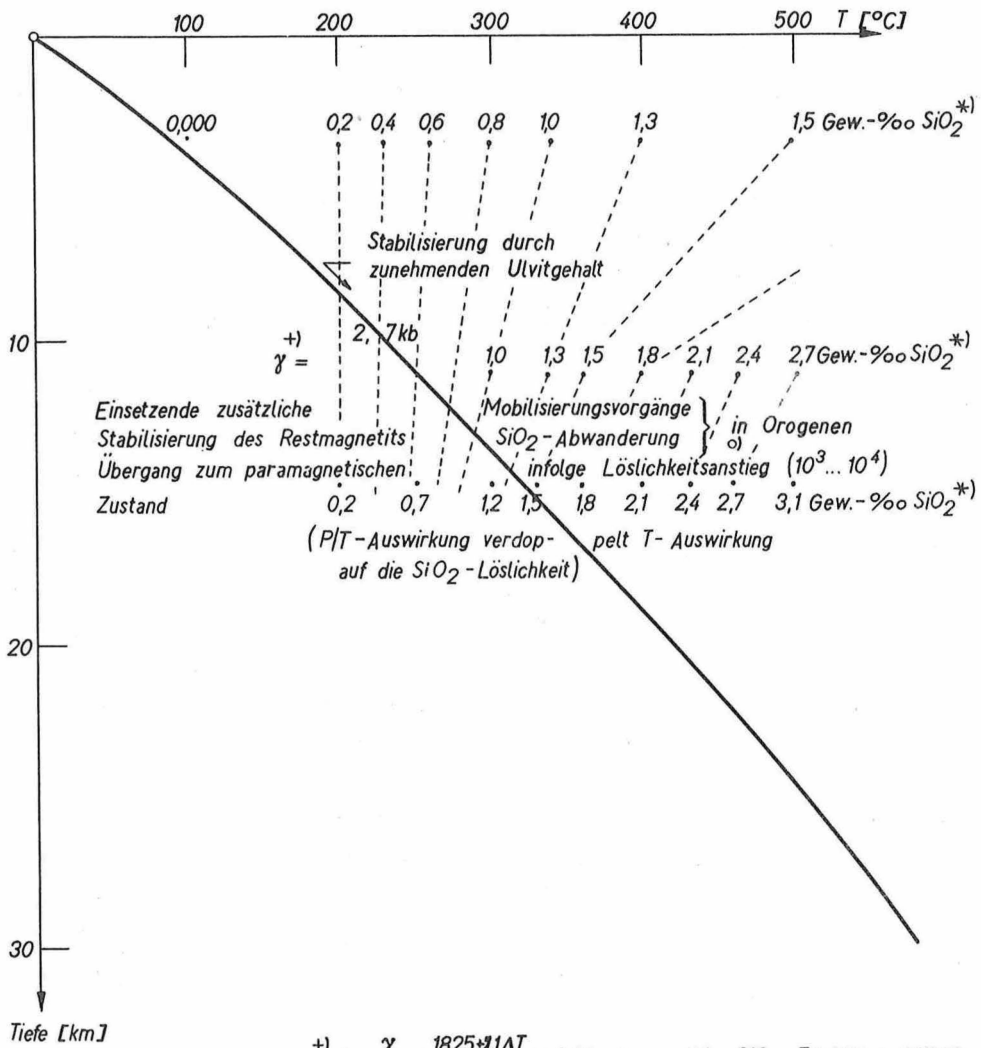


überführen, in dem die gelösten SiO<sub>2</sub>-Tetraeder als A-Lagen in das Spinellgitter eingebaut werden, da dieses Spinelloxid extrem stabil sein müßte. Stoffwanderungen solcher Art finden bekanntlich während der relativ kurzen Zeit der metamorphen Umkristallisation, bei der das Gesteinssystem "geschlossen" bleibt [28], nur in der Kristallitgrößenordnung statt, die während dieser Umwandlung entsteht.

Wie die vorausgegangenen Untersuchungsergebnisse erkennen lassen, wären in einem solchen Fall beide Lagen sowohl elektrostatisch wie zusätzlich covalent gebunden - also der PT-Situation optimal angepaßt -, und das magnetische Verhalten wäre gleichfalls pauschal gelöscht, weil die vierwertigen Si-Kationen im Spin kompensiert und damit diamagnetisch sind. - Abb. 5 läßt im übrigen erkennen, daß Vorgänge der obigen Art in 12 - 15 km Tiefe zu erwarten sind.

Den soeben abgeleiteten, strukturbedingten Stabilisierungsfällen der (im weitesten Sinne) magnetischen Gesteinsbestandteile steht noch eine zweite (generelle) Stabilisierungsmöglichkeit gegenüber, die sich auf die Beständigkeit des magnetischen Verhaltens auswirkt, indem sie die Beeinflußbarkeit der magnetischen Fernordnung stark vermindert.

Bekanntlich strebt der (durch die gitterinternen Wechselwirkungen ausgelöste) magnetische Zustand stets solche Verhältnisse an, bei denen die freie Energie ein Minimum erreicht. Die Anteile der freien Energie, beispielsweise die BLOCH-Wand-Energie



$$+) \log \frac{\gamma}{\rho^2} + \frac{1825 \cdot \gamma \cdot \Delta T}{T [^{\circ}K]} = 3,61 \text{ Gew. - \% SiO}_2 \quad T: 600 \rightarrow 300^{\circ}C$$

o) Dadurch Dioritisierung, Gabbroidisierung

\*) Die angegebenen SiO<sub>2</sub>-Gew.-% sind Minimalwerte; bei anderen SiO<sub>2</sub>-Formen können die Werte um den Faktor 5 höher liegen [13]

Abb. 5. Auswirkungen der P/T-Verhältnisse im Erdkrustenbereich

mit der Kristallanisotropie- und der Austauschenergie und die (mechanische) Spannenergie, sind in ihrer Auswirkungstendenz gegensätzlich und ermöglichen so relative und absolute Minima. Bei abnehmender Kristallitgröße wächst der relative Anteil der Wandenergie an der Gesamtenergie (da erstere konstant bleibt, letztere dagegen sinkt), so daß unter einem kritischen Volumen ein Minimum nur ohne den Wandenergieaufwand erreichbar ist. Die Kristallvolumina enthalten bekanntlich in diesen Fällen nur einen einzigen magnetischen Elementarbereich mit einheitlicher Spontanmagnetisierung, deren Richtung nur mit erheblichem Energieaufwand verändert werden kann. (Bei größeren Kristalliten mit mehreren bzw. vielen Elementarbezirken sind Richtungsänderungen bekanntermaßen viel leichter - und zwar mittels Wandverschiebungen - möglich.)

Eine einheitliche Spontanmagnetisierung setzt jedoch homogene Gitterverhältnisse

voraus, wie sie nur in Kohärenzvolumina (s. Teil I [1]) vorhanden sind. Durch druckbedingte Verformung nimmt ihre Größe rapide ab, was sich mittels röntgendiffraktometrischer Verspannungsteste [1] überprüfen läßt. Unterschreitet die mittlere lineare Abmessung der K-Bereiche den Wert von  $10^{-5}$  cm, so bewirkt sie Verbreiterungen der Röntgeninterferenzpeaks, so daß die mittlere Kohärenzlänge bestimmbar wird.

Die in Teil I [1] dargestellten experimentellen Untersuchungsverfahren und -ergebnisse zeigen, daß Kohärenzlängen von der Größenordnung  $10^{-6}$  cm bei Gesteinen anzutreffen sind. Es ist daher naheliegend, zu überprüfen, ob diese Kohärenzbereiche jenen wandfreien Elementarbereichen entsprechen, was nachstehend geschehen soll:

Die mikromagnetische Methode von BROWN [24, 25] sowie von FREI, SHRIKMAN und TREVES [26] führt - wendet man sie auf die hier vorliegenden Verhältnisse an - zu folgendem Zusammenhang:

$$d = \{2 \pi c_A \eta N_{\perp}^{-1} J_s^{-2}\}^{1/2}.$$

Unterstellt man kugelähnliche Elementarbereiche ( $d = 0,7 \dots 1,0$  l), dann folgt für den Entmagnetisierungsfaktor  $N_{\perp} = 4,75 \dots 4,19$  und für den Keimentstehungsfaktor  $\eta = 1,34 \dots 1,38$ . Mit der Austauschkonstanten  $c_A$ , die für ( $x = 0$ ) Magnetit den Wert  $c_{A0} = 0,82 \cdot 10^{-6}$  erg/cm erreicht und im Titanomagnetitbereich stark abfällt (für  $x = 0,3$  beispielsweise auf den Wert  $c_A 0,3 = 0,37 \cdot 10^{-6}$  erg/cm), und mit den zugehörigen Magnetisierungswerten

$$x = 0 : J_s = 485 \text{ G} \qquad x = 0,3 : J_s = 326 \text{ G}$$

ergeben sich für den Durchmesser ( $d$ ) wandfreier Elementarbereiche

$$\text{bei Magnetit } (x = 0): d = (2,49 \dots 2,69) \cdot 10^{-6} \text{ cm},$$

$$\text{bei Ti-Magnetit } (x = 0,1): d = (2,54 \dots 2,75) \cdot 10^{-6} \text{ cm},$$

$$(x = 0,2): d = (2,55 \dots 2,76) \cdot 10^{-6} \text{ cm},$$

$$(x = 0,3): d = (2,49 \dots 2,69) \cdot 10^{-6} \text{ cm} \quad [27].$$

Hierbei sind die magnetostatischen Wechselwirkungen vernachlässigt, die speziell bei Formanisotropie wirksam werden, was hier gerade entfällt. Die obigen Werte entsprechen den nachgewiesenen Kohärenzlängen (s. [1]).

Läßt man zunächst die Möglichkeit thermisch aktivierter Fluktuationen der Spontanmagnetisierung außer Betracht, so müßte nach obigem eine beträchtliche Stabilität der magnetischen Gesteinsanteile erwartet werden. Doch überprüfen wir vor weiteren Auswertungen dieses Befundes noch die Auswirkungen solcher möglichen thermischen Einflüsse, die bei ausreichend kleinen Volumina zu superparamagnetischem und damit instabilem Verhalten führen können.

Die Grenze zum stabilen Zustand hin kennzeichnet das Maximalvolumen  $V_{\text{gr}}^{\text{gr}}_{\text{gr}}$ , das bekanntlich aus den Beziehungen für die Relaxationszeit  $\tau_0$  im feldfreien Fall bzw. aus der Remanenz  $J_R$  bestimmbar ist:

$$1/\tau_0 = 2 f_0 \exp(-KV/kT)$$

$$\tau_0 = t/5 : 5/t = 2 f_0 \exp(-KV_{\text{gr}}/kT)$$

$$t/\tau_0 = 5 \exp\left\{\frac{K}{kT}(V_{\text{gr}} - V)\right\} = 5 \{2 f_0 t/5\}^{1-V/V_{\text{gr}}}$$

$$J_R(t) = J_{R0} \exp(-t/\tau_0)$$

$$= J_{R0} \exp\{(-2 f_0 t)^{1-V/V_{\text{gr}}}\}.$$

Mit  $\tau_0 = 50$  sec (entsprechend 20 % der Meßzeit  $t$ ) und dem Frequenzfaktor  $f_0 = 10^9$  sec $^{-1}$  folgt für die thermische (zu überwindende) Energieschwelle:

$$E = KV_{\text{gr}} = 25 \text{ kT}$$

und somit für die von der Anisotropie  $K$  abhängige Volumengrenze:

$$V_{gr} = 25 \text{ kT/K.}$$

Stabilität im paläomagnetischen Sinne erfordert demgegenüber Relaxationszeiten in der Größenordnung von  $10^6$  Jahren  $\approx 10^{13}$  sec. Das entsprechende Grenzvolumen

$$V_{gr}^+ = 55 \text{ kT/K}$$

ist daher erst das für die Überprüfung benötigte Stabilitätsmaß.

Die zugehörigen Lineargrößen  $d_{gr}$  bzw.  $d_{gr}^+$  sind nachstehend zusammengestellt:

$d_{gr}$	$d_{gr}^+$
Magnetit ( $x = 0$ ): $(1,0 \dots 3,0)10^{-6}$ cm	$(1,3 \dots 3,9)10^{-6}$ cm
Ti-Magnetit ( $x = 0,3$ ): $<(1,3 \dots 1,9)10^{-6}$ cm	$<(1,6 \dots 2,5)10^{-6}$ cm
	[27]

Im Vergleich mit den  $d$ -Werten wandfreier Elementarbereiche zeigt sich auch hier eine höhere Stabilität der Titanomagnetite, zumal bei deren  $d_{gr}^{(+)}$ -Werten der Anisotropieanstieg noch unberücksichtigt blieb, was durch den Hinweis " $<$ " angedeutet wurde.

Demgegenüber ist bei Magnetit, und zwar nur für den rein theoretischen Grenzfall exakt kugeliges Gesteinseinschlüsse, ein (paläomagnetisches) Kriechen der Spontanmagnetisierung im wandfreien Elementarbereich möglich.



### 3. Gesteinsporenfüllung und elektrische Leitfähigkeit der tieferen Erdkruste

Ein weiteres Untersuchungsproblem im vorliegenden Zusammenhang sind die Hochdruck-Hochtemperatur-Auswirkungen auf die fluiden Gesteinsporenfüllungen, die im Teil I (s. [1]) gleichfalls nur kurz erwähnt wurden.

Wie die Ergebnisse experimenteller Löslichkeitsuntersuchungen im Hochdruck-Hochtemperatur-Bereich [13 - 18] erkennen lassen, auf die bereits in Kap. 2 eingegangen wurde, nimmt die Salzlöslichkeit mit wachsendem Druck und (gleichzeitig) steigender Temperatur rapide (um bis 4 Größenordnungen) ab. Für die elektrische Leitfähigkeit im Bereich der Erdkruste bedeutet dies, daß die in oberflächennahen Schichten bei weitem dominierende (elektrolytische) Ionenleitung der Gesteinsporenfüllung mit zunehmender Tiefe so stark abfällt, daß sie vergleichbar wird mit den Halbleitungseffekten innerhalb der porenfreien Kompaktmaterie.

Aber auch der Ionenträger (Wasser) erfährt im Hoch-PT-Bereich eine Modifizierung, da der kritische Punkt mit wachsender Erdkrustentiefe relativ rasch erreicht wird. Abb. 6 veranschaulicht die Verhältnisse im einzelnen. Eine solche Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes (bzw. auch der Dichte des Ionenträgers Wasser) im Zusammenhang mit den PT-Bedingungen im Krustenbereich zeigt die verschiedenen Situationen zwischen Tripelpunkt und kritischem Punkt und darüber hinaus im überkritischen Gebiet, für die im besonderen folgendes gilt:

1. Beschränkt man sich auf den Temperaturbereich über  $100^{\circ}\text{C}$  bzw. auf den Krustenbereich in Tiefen von mehr als 4 km, in dessen oberen Schichten das Porenvolumen zwar verringert, aber noch nicht geschlossen ist, so trifft man hier bereits auf das überkritische Gebiet, da der kritische Druck ( $P_{kr} = 225 \text{ atm}$  für reines Wasser,  $P_{kr} = 285 \text{ atm}$  für Lösungen mit 3 % NaCl) überschritten ist. Es handelt sich daher um das  $\text{H}_2\text{O}$ -Einphasengebiet ( $\Phi = 1$ ), dessen Kennzeichen die Ununterscheidbarkeit von flüssiger und Dampfphase ist.

2. Im vorliegenden Betrachtungsfall liegt darüber hinaus ein Zweikomponentensystem ( $K = 2: \text{H}_2\text{O}, \text{NaCl}$ ) vor. Nach der Phasenregel:

$$\Phi + F = K + 2 \quad 1)$$

ergibt sich daher ein trivariantes Gleichgewicht. Allerdings ist hierbei vorausgesetzt, daß die überkritische Phase der Gesteinsporenfüllung keine Verbindung zur Erdoberfläche hat, daß sie also unter dem gleichen Druck wie die Kompaktmaterie steht. Anderenfalls wäre naturgemäß dieses Gleichgewicht gestört.

3. Der unter Punkt 1 unterstellte Salzgehalt von 3 % findet seine Begründung in dem Umstand, daß nachgewiesenermaßen [29] der maximale NaCl-Anteil diesen Wert erreicht, und zwar nur im Meerwasser und damit in maritimen Sedimenten.

4. Für die elektrische Leitfähigkeit bedeutet dies die erwähnte tiefenbedingte Modifizierung.

Experimentelle Untersuchungen dieser elektrischen Leitfähigkeit sind an zahlreichen Gesteinsproben der verschiedensten Art bereits durchgeführt und publiziert worden, desgleichen die Testergebnisse über die Auswirkungen des Druckes o d e r der Temperatur auf diesen Parameter. Die obigen Ausführungen lassen es jedoch geraten erscheinen, endgültige Folgerungen auf die Verhältnisse im Bereich der Erdkruste erst dann zu ziehen, wenn Resultate von Labortesten unter realen PT-Krustenbedingungen

1) F: Anzahl der Freiheitsgrade (Varianz). Im Tripelpunkt ( $\Phi = 3$ ) mit  $K = 1$  folgt Invarianz ( $F = 0$ ). Im Zweiphasengebiet ( $\Phi = 2$ ) mit  $K = 1$ : Univarianz ( $F = 1$ ).

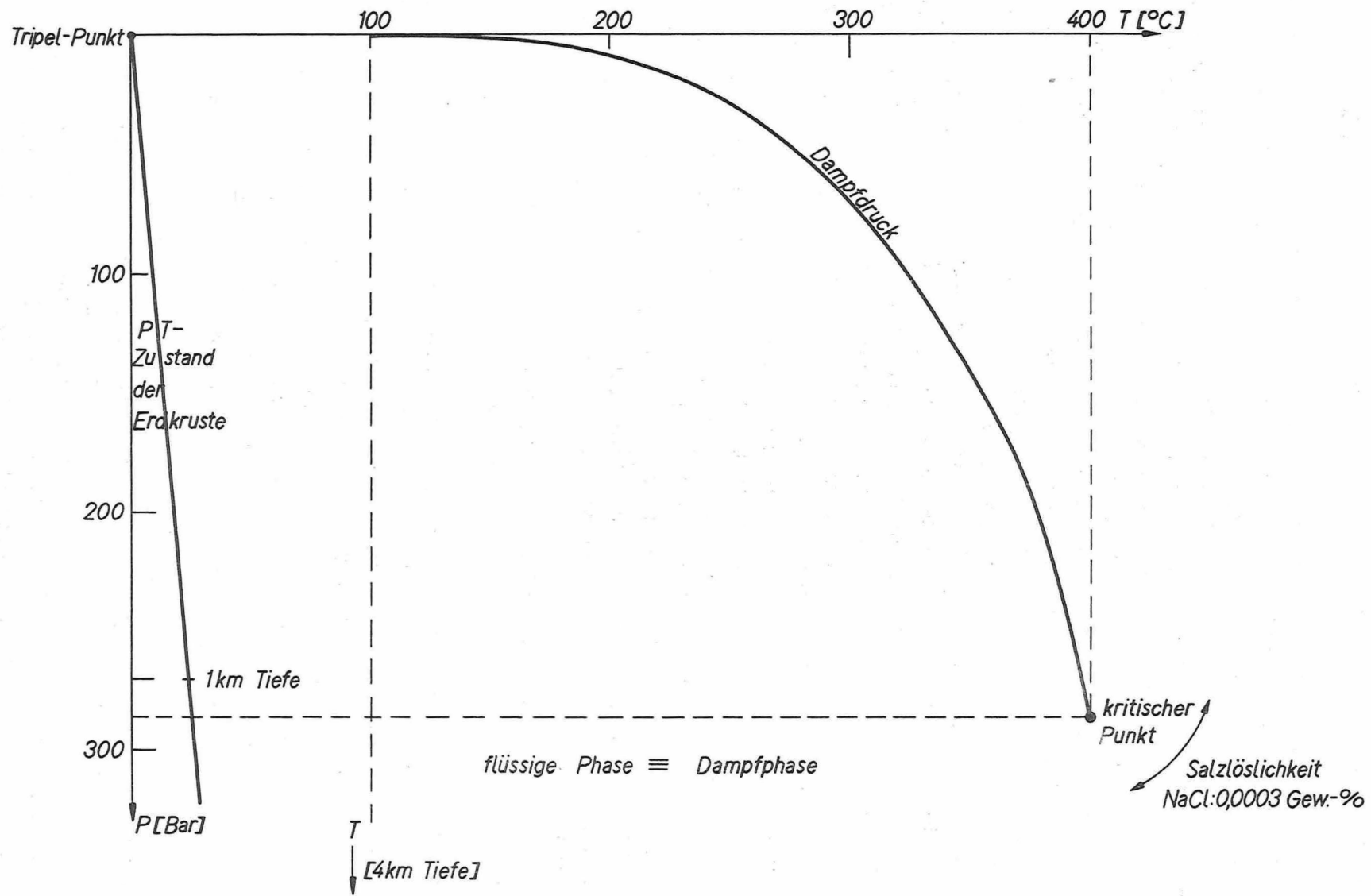


Abb. 6. Zustände der Gesteinsporenfüllung

vorliegen.

In der einschlägigen Fachliteratur findet sich bislang lediglich der Hinweis (s. [29]), daß der Siedepunkt der Gesteinsporenfüllung mit steigendem Druck gleichfalls ansteigt, so daß normalerweise die Siedekurve in keiner Tiefe überschritten wird. In dieser Formulierung, die leicht zu der Folgerung verleitet, die Leitfähigkeitsbeiträge der Gesteinsporenfüllung bis zu großen Tiefen als unverändert unterstellen zu können, bleibt aber eben unberücksichtigt, daß

1. die Siede- oder Dampfdruck-Kurve im kritischen Punkt endet, da dort die Dampfdichtezunahme und die Wasserdichteabnahme zu dem einheitlichen (kritischen) Wert  $\rho_{kr} = 0,33 \text{ g/cm}^3$  geführt haben und im überkritischen Bereich  $(\text{H}_2\text{O})_{fl} = (\text{H}_2\text{O})_d$  gilt und daß

2. die Salzlöslichkeit im Hoch-PT-Bereich in extremer Weise verringert ist.

Die entsprechende experimentelle Überprüfung hierzu steht vorerst noch aus, jedoch erscheint es zweckmäßig, das elektrische Leitfähigkeitsverhalten in den tieferen Bereichen der Erdkruste im wesentlichen den Halbleitungssphänomenen zuzuordnen, und zwar Halbleitern im weiteren Sinne einschließlich der Elektronenaustauschleiter (s. Teil I [1]).

#### 4. Elastische Gesteinsparameter

Eine weitere Untersuchungsfolge hat sich mit den elastischen Gesteinsparametern unter Erdkrustenbedingungen zu befassen. Hier dominieren bekanntermaßen die Druckauswirkungen, wie die adiabatische Korrektur

$$\Delta_S(T) = \alpha^2 T / \rho C_P \quad 1)$$

der isothermen Kompressibilität  $k_T$  <sup>2)</sup> erkennen läßt, wenn man die Größenordnungen der Faktoren berücksichtigt; die Temperatureinflüsse

$$(k_T - k_S) [10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}] = 10^{-2}$$

dagegen liegen in der Größenordnung von wenigen Prozenten.

Die **E l a s t i z i t ä t** ist direkt proportional der Inkompressibilität  $K$ , deren Ursache die Abstoßung der Gitterpartner ist. Mit höheren Ladungen und wachsendem Druck nimmt daher  $K$  und demzufolge der Elastizitätsmodul  $E$  zu.

Ebenso erhöht sich naturgemäß die **D i c h t e** mit wachsender Erdkrustentiefe, doch zeigt der Anstieg der Ausbreitungsgeschwindigkeit seismischer Wellen, der - abgesehen von einigen speziellen Fällen - mit zunehmender Tiefenlage vorherrscht, daß die Zunahme von  $E$  die von  $\rho$  im allgemeinen übertrifft.

Schließlich charakterisieren die **POISSON-Zahl**  $\zeta_P$  und der Schermodul (die **Rigkeit**)  $\mu$  den **M a t e r i e z u s t a n d**:

Im fluiden Fall wird  $\mu = 0$ , und  $\zeta_P$  erreicht den Grenzwert  $\zeta_{P_{\max}} = 0,5$ ;

bei Gesteinen liegen ihre Werte um  $\zeta_P \approx 0,25$  bzw.  $\mu \approx 3K/5$ .

Die Tab. 11 vermittelt eine Übersicht über die bekannten Beziehungen.

Tab. 11. Seismoelastischer Zusammenhang

$$E = 3K(1-2\zeta_P) = \rho v_S^2 2(1+\zeta_P) = \mu 2(1+\zeta_P);$$

$$K = + \rho \frac{dP}{d\rho}, \quad k_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dP} \right)_T;$$

$$aP - bP^2 \approx \frac{\Delta V}{V_0}, \quad a - 2bP \approx k_{TP};$$

$$\zeta_P = (3K - 2\mu) / (2(3K + \mu)), \quad \zeta_{P_{f1}} \rightarrow \mu = 0: \zeta_{P_{\max}} = 1/2, \quad \zeta_P = 0,25: K = 1,67 \mu;$$

$$v_P^2 = \frac{E}{\rho}(1-\zeta_P) / ((1+\zeta_P)(1-2\zeta_P)), \quad v_P^2 / v_S^2 = 1 + 1/(1-2\zeta_P), \quad v_P^2 - \frac{4}{3}v_S^2 = K/\rho.$$

Das Hauptproblem besteht bekanntermaßen darin, daß die Gesteine Gemenge verschiedener, unterschiedlich kompressibler Minerale sind und die Variationsbereiche ihrer Materieparameter sich überdecken (können).

Aus den Ausbreitungsgeschwindigkeiten seismischer Wellen ( $v_P$ ,  $v_S$ ) allein lassen sich daher noch keine Rückschlüsse auf die Gesteinssituation ziehen, da für die 3 Unbekannten  $K$ ,  $\rho$ ,  $\mu$  nur 2 Bestimmungsgleichungen verfügbar sind. Es ist daher - ohnedies - liegend und bereits wiederholt gefordert worden, einen weiteren Parameter, beispielsweise die Kompressibilität bzw. ihren Reziprokwert, auf theoretischem Wege zu be-

1)  $\alpha \approx 10 \cdot 10^{-6}$ : thermischer Ausdehnungskoeffizient

T: abs. Temperatur

$\rho$ : Dichte

$C_P \approx 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ : spez. Wärme bei konstantem Druck

2)  $k_T \approx 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ ;  $k_T - \Delta_S(T) = k_S$

stimmen. Die hierzu abgeleitete Beziehung lautet bekanntlich für  $T = 0$   $^{\circ}K$ :

$$K = V \left[ \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial V^2} \text{ frei} \right] = \bar{N} V_0 \left[ \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial V^2} \text{ Bind.} \right] \quad V = V_0$$

und für hydrostatischen Druck: <sup>1)</sup>

$$K = \frac{\bar{N} r_0^2}{9V_0} \left[ \frac{\partial^2 \epsilon_B}{\partial r^2} \right]_{r=r_0}$$

Der detaillierte Ausdruck für die rein elektrostatische Bindungsenergie  $\epsilon_B$  - mit ihrem Anziehungsterm

$$\epsilon_{an} = \frac{(ze)^2 C_M}{r_0} \quad (z: \text{Wertigkeit, } C_M: \text{MADELUNG-Zahl})$$

und ihrem Abstoßungsanteil

$$\epsilon_{ab} = \frac{(ze)^2 C_M}{n r_0^n} r_0^{n-1} = \frac{(ze)^2 C_M}{r_0} \cdot \frac{1}{n} \quad (n: \text{Abstoßungszahl}),$$

mithin also:

$$\epsilon_B = \epsilon_{an} (1 - 1/n) -$$

führt die obige Inkompressibilitätsbeziehung in die Form

$$K = \frac{\bar{N} \epsilon_{an} (1-n)}{9V_{\text{Elementarzelle}}}$$

über.

In einem zweiten Schritt muß nunmehr die elektrostatische Bindungsenergie auf die Strukturdetails zurückgeführt werden, was nachstehend geschehen soll:

Läßt man

1. Betrachtungslinien und Koordinatenursprung zusammenfallen und bezeichnet

2. das Potential der Ionen im Gitterpunkt mit  $W(r)$

und die Gleichgewichtslage mit  $\varrho_m^\beta = m + \eta^\beta$ , wobei  $m$  die der Elementarzelle und  $\eta^\beta$  die der Basispartikeln kennzeichnet,

so folgt für die elektrostatische Bindungsenergie:

$$\epsilon_{an} = \frac{(ze)_1}{2} \left[ W(r) - \frac{(ze)_1}{r} \right]_{r=r_0} \quad \text{mit } W(r) = \sum_{m,\beta} (ze)_\beta |r - \varrho_m^\beta|^{-1} \quad 1),$$

bzw. 
$$\epsilon_{an} = \frac{(ze)_1}{2} \sum_{m,\beta}^* (ze)_\beta |\varrho_m^\beta|^{-1} \quad 2),$$

wobei die Summenmarkierung (\*) andeuten soll, daß

$$\left. \begin{aligned} \varrho_m^1 &= m + \eta^1 = 0 \\ (ze)_\beta &= (ze)_1 \end{aligned} \right\} \quad (\text{Betrachtungslinie})$$

entfällt.

1)  $V = \eta r^3$ ;  $dV = 3 \eta r^2 dr$

2)  $|\eta| = r_0$ ;  $\eta^2 = \eta$

Wegen der geringen Summenkonvergenz erscheint es zweckmäßig, in ähnlicher Weise wie bei der EWALD-Methode vorzugehen: Eine Gliederung in Kationen- und Anionen-Untergitter ermöglicht die Umformung

$$W(\mathbf{r}) = \sum_{\beta} (ze)_{\beta} \omega(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\beta})$$

mit

$$\omega(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\beta}) = \sum_{\mathbf{m}} |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mathbf{m}}^{\beta}|^{-1},$$

wobei aus dem Basiswert  $\omega(\mathbf{r})$  die kationaren und anionaren Untergitterpotentiale folgen.

Eine FOURIER-Reihen-Darstellung dieses Basispotentials gestattet die Trennung des Short-range- und des Long-range-Anteils und beseitigt Konvergenzschwierigkeiten<sup>1)</sup>:

$$\omega(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m}} |\mathbf{r} - \mathbf{m}|^{-1} = 4 \pi V^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \exp[j\mathbf{k}\mathbf{r}] k^{-2} \sum_{\mathbf{m}} \exp[-j\mathbf{k}\mathbf{m}] = 4 \pi V_{\mathbf{E}}^{-1} \sum_{\mathbf{a}} \exp[j\mathbf{k}\mathbf{r}] a^{-2}$$

( $\mathbf{k}$ : Ausbreitungsvektor,  $k$ : sein Betrag;  $\mathbf{a}$ : Reziprokgittervektor,  $a$ : sein Betrag) und

$$\text{mit } a^{-2} = \int_0^{\infty} \exp[-a^2 s] ds$$

$$\omega(\mathbf{r}) = 4 \pi V_{\mathbf{E}_0}^{-1} \int_0^{\infty} \sum_{\mathbf{a}} \exp[-a^2 s + j\mathbf{a}\mathbf{r}] ds \quad 2).$$

Da dieser Ausdruck nur für große  $s$ -Werte gut konvergiert, stellt  $s$  die Separationsvariable dar.

Es läßt sich ferner zeigen, daß sich der Gesamtsummenausdruck

$$4 \pi V_{\mathbf{E}}^{-1} \sum_{\mathbf{a}} \exp[-a^2 s + j\mathbf{a}\mathbf{r}] \quad \text{umformen läßt in}$$

$$(4\pi)^{-1/2} \sum_{\mathbf{m}} \exp[-|\mathbf{r}-\mathbf{m}|^2 (4s)^{-1}] s^{-3/2} - 4 \pi V_{\mathbf{E}}^{-1},$$

der wiederum, aber speziell für kleine  $s$ -Werte, gut konvergiert.

Der zusammengesetzte Ausdruck für das Basispotential lautet daher:

$$\begin{aligned} \omega(\mathbf{r}) = & 4 \pi V_{\mathbf{E}}^{-1} \int_0^{\infty} \sum_{\mathbf{a}} \exp[-a^2 s + j\mathbf{a}\mathbf{r}] ds \\ & + \int_0^{\sigma} \left[ (4\pi)^{-1/2} \sum_{\mathbf{m}} \exp[-|\mathbf{r}-\mathbf{m}|^2 (4s)^{-1}] s^{-3/2} - 4 \pi V_{\mathbf{E}}^{-1} \right] ds \end{aligned}$$

mit  $s = \sigma$  als Separationswert.

Der zweite Term (für die großen  $s$ -Werte) läßt sich in seinem ersten Teil mit  $|\mathbf{r}-\mathbf{m}|^2 (4s)^{-1} = \vartheta^2$  in die bekannte Form

$$\begin{aligned} (4\pi)^{-1/2} \int_0^{\xi} \exp[-\vartheta^2] 4|\mathbf{r}-\mathbf{m}|^{-1} d\vartheta &= -|\mathbf{r}-\mathbf{m}|^{-1} \int_0^{\xi} \exp[-\vartheta^2] d\vartheta \\ &= -|\mathbf{r}-\mathbf{m}|^{-1} \varphi_1 \end{aligned}$$

bringen, wobei

1) Das Potential kann als Grenzfall eines abgeschirmten Potentials behandelt werden, das seinerseits dem Short-range-Anteil recht gut entspricht.

2) Die Summenmarkierung (\*) entspricht dem Wegfall des Gliedes  $\mathbf{a} = \mathbf{0}$ .

$$2 \pi^{-1/2} \left[ \int_0^{\xi} \exp[-\vartheta^2] d\vartheta + \int_{\xi}^{\infty} \exp[-\vartheta^2] d\vartheta \right] = \varphi_1(\xi) + \varphi_2(\xi) = 1$$

gilt.

Mit einigen Zwischenrechnungen (s. Anhang) folgt für das Basispotential:

$$\omega(r) = 4 \pi V_E^{-1} \sum_{\alpha}^* a^{-2} \exp[-a^2 \sigma + ja r] + \sum_{m} |r-m|^{-1} \varphi_2 \left[ |r-m| (4\sigma)^{-1/2} \right] - 4 \pi V_E^{-1} \sigma$$

und für die elektrostatische Bindungsenergie:

$$\epsilon_{an} = \frac{(ze)}{2} \left[ 4 \pi V_E^{-1} \sum_{\beta} \sum_{\alpha}^* (ze)_{\beta} a^{-2} \exp[-a^2 \sigma + ja b^{\beta}] - (ze)_{\alpha} (\pi \sigma)^{-1/2} + \sum_{m, \beta}^* (ze)_{\beta} \cdot |0_{m, \beta}^{-1} \varphi_2 \left[ |0_{m, \beta}^{\beta} | (4\sigma)^{-1/2} \right] \right].$$

Damit sind die Grundlagen gegeben für den dritten Schritt in dieser Untersuchungsfolge: die Anwendung auf die Erdkrustengesteine, was bei den zahlreichen Varietäten bei jeder der verschiedenen Gesteinsarten eine umfangreiche Aufgabe ist.

Beginnen wir mit dem Granit und greifen zunächst einen typischen Vertreter, den Biotit-Granit, heraus, dessen Mineralzusammensetzung in Tab. 12 dargestellt ist.

Tab. 12. Mineralzusammensetzung des Biotit-Granits

Bestandteile		Elastische Parameter	
Plagioklas	} : 57 %	E = 0,781 MB	$\rho = 2,640 \text{ g/cm}^3$
Orthoklas		$\mu = 0,310 \text{ MB}$	
Quarz:	26 %	$\zeta_P = 0,259 -$	$v_p = 6,007 \text{ km/sec}$
Biotit:	16 %	$k_{II} = 1,850(\text{MB})^{-1}$	$v_s = 3,427 \text{ km/sec}$
Rest:	1 %	$K_{II} = 0,540 \text{ MB}$	

Die elastischen Parameter dieses Gesteinstyps bei verschiedenen Druckverhältnissen zeigt Abb. 7.

Untersuchen wir zunächst den Detailzusammenhang am Beispiel Quarz: Mit den Wertigkeiten  $z_{Si} = 4$  und  $z_O = 2$ , den Elementarladungen  $e^2 = (4,802 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{3/2} \text{ sec}^{-1})^2 = 23,04 \cdot 10^{-20} \text{ dyn cm}^2$ , der MADELUNG-Konstante  $c_M = 4,4394$  und dem Abstand  $r_0$  der Gleichgewichtslage als Mittelwert aus den Tetraederradien (für partielle Covalenz mit Überlappung der Elektronenaufenthaltsbereiche)

$$\begin{aligned} \text{Si: } & 1,17 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \\ \text{O: } & \frac{0,66 \cdot}{1,83 \cdot 10^{-8} \text{ cm}} \end{aligned}$$

und der Ionenradiensumme

$$\begin{aligned} r_{Si^{IV+}} &: 0,39 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \\ r_{O^{II-}} &: \frac{1,32 \cdot}{1,61 \cdot 10^{-8} \text{ cm}} \end{aligned}$$

- also  $r_0 = 1,72 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  in Tetraederachsenrichtung - folgt für die Bindungsenergie

$$\epsilon_b = 750,8 \cdot 10^{-12} \text{ dyn cm}$$

und mit der Anzahl der Basisteilchen  $\bar{N} = 5$

$$\bar{N} \epsilon_b = 3754 \cdot 10^{-12} \text{ dyn cm.}$$

Das Elementarzellenvolumen  $V_E$  von (Tief-)Quarz ist um 15,7 % geringer als das von (Hoch-)Tridymit:

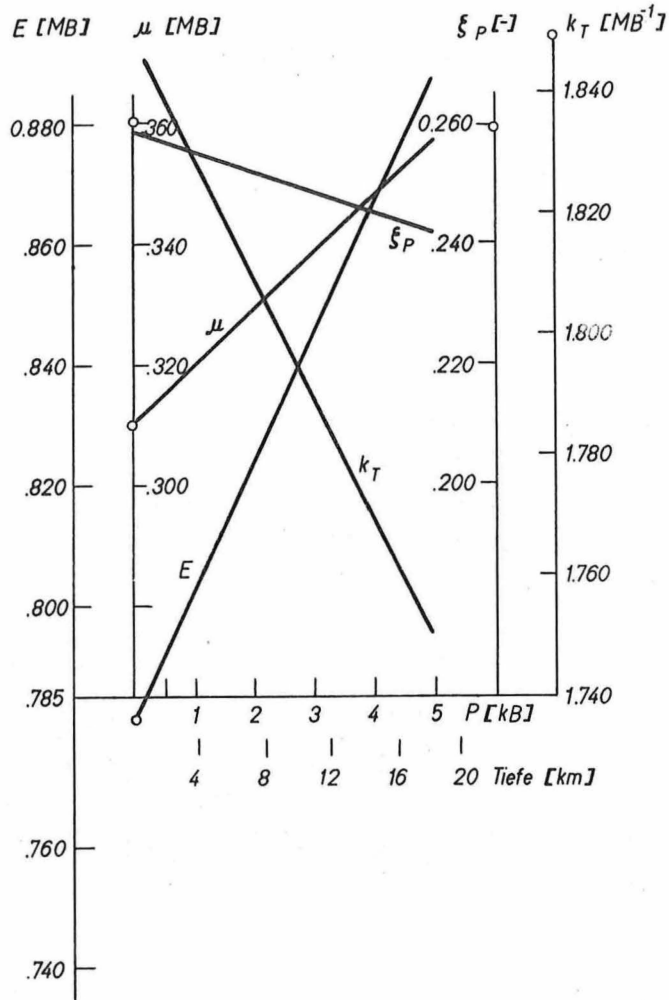


Abb. 7. Elastische Parameter von Biotit-Granit

$$V_E = 0,843 a^2 \sqrt{3} c = 0,843 \cdot 5,03^2 \cdot 1,732 \cdot 8,22 \\ = 300,05 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

Für die Inkompressibilität folgt somit

$$K = \frac{5 \cdot 700,8 \cdot 10^{-12} \text{ dyn cm}}{9 \cdot 300,05 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3} = 1,3908 \text{ MB},$$

für ihren Reziprokwert

$$k = 0,719 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn},$$

und zwar beziehen sich diese Werte - wie aus der Fixierung von  $r_0$  hervorgeht - auf die Richtung parallel zur  $c$ -Achse. Der entsprechende experimentelle Wert, und zwar für die Kompressibilität  $k_{\parallel c}$ , lautet:

$$k_{\text{exp } \parallel c} = 0,718 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn},$$

was einer Abweichung von 0,14 % entspricht.

Für  $k_{\perp c}$  wird  $r_0$  infolge des seitlichen Druckes vergrößert, so daß sich hier ein Wert

$$k_{\perp c} = 0,995 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$$



ergibt. - Soweit die Einzelheiten der Quarzsituation.

Der berechnete Inkompressibilitätsbereich für Biotit-Granit der obigen Zusammensetzung beträgt

$$K_T = \{0,513 \dots 0,570\} \text{ MB,}$$

wobei das Wahrscheinlichkeitsmaximum bei  $K_T = 0,540$  MB liegt (s. Abb. 8). Die Grenzwerte folgen aus der relativ unwahrscheinlichen Parallelorientierung der Kristallachsen maximaler bzw. minimaler Inkompressibilität. Die Streuung beträgt

$$\pm 5,4 \text{ \%}.$$

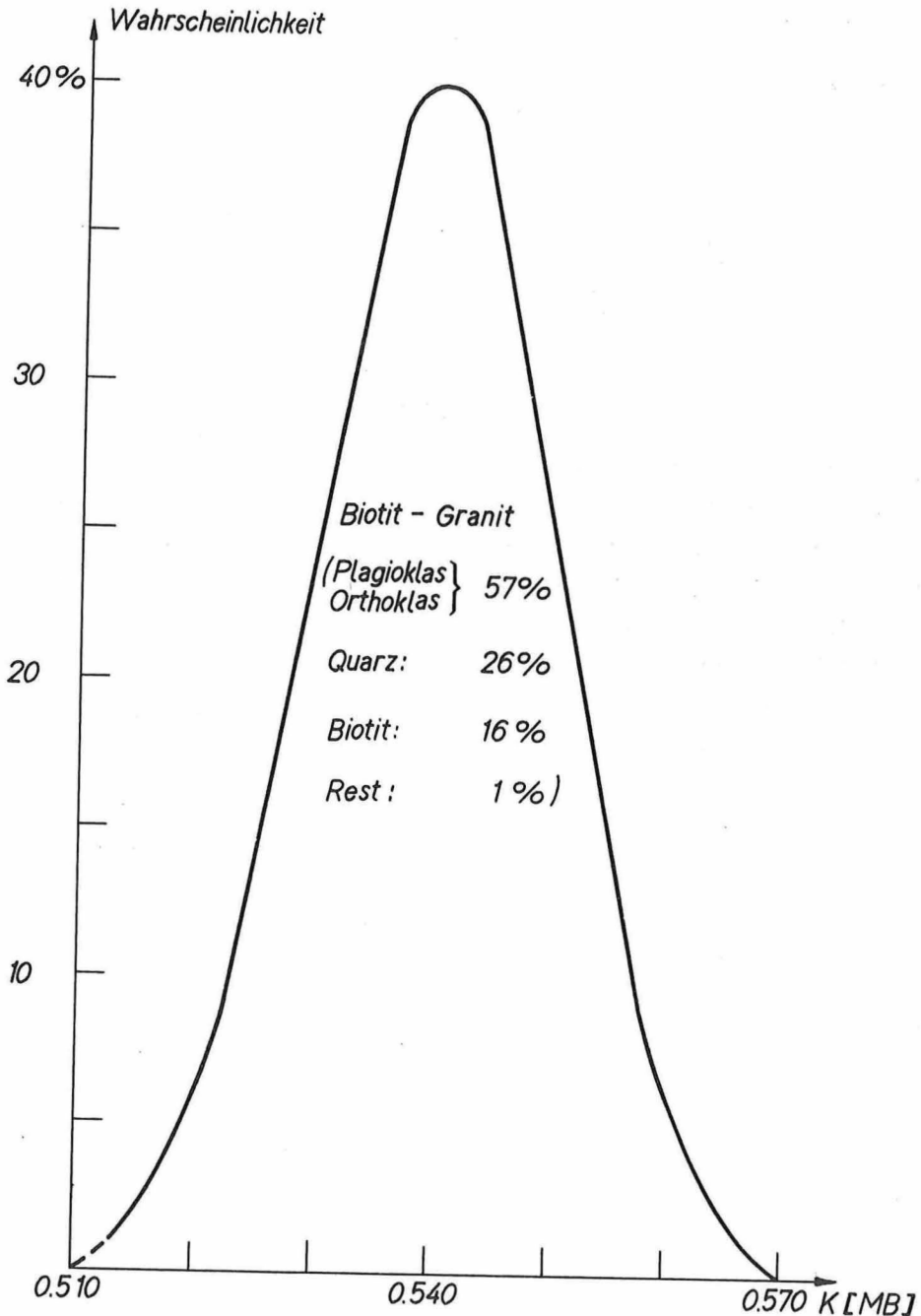


Abb. 8. Inkompressibilitätsbereich von Biotit-Granit

Die Beiträge der einzelnen Mineralanteile sind:

Plagioklas:	}	{0,326 ... 0,292} MB,
Orthoklas:		
Quarz:	}	{0,149 ... 0,133} MB,
Biotit:	}	{0,091 ... 0,082} MB.

Eine Abnahme des Biotit-Gehalts von 16 % auf beispielsweise 13 % mit einem entsprechenden Anstieg des Plagio-Orthoklasanteils zeigt die nachstehenden Auswirkungen:

1. Der  $K_T$ -Bereich wird erweitert:

$$K_T = \{0,567 \dots 0,692\} \text{ MB.}$$

2. Die Streuung wird vergrößert:  $\pm 10 \%$ .

3. Die Mineralbeiträge verändern sich dementsprechend:

Plagioklas:	}	{0,415 ... 0,340} MB,
Orthoklas:		
Quarz:	}	{0,180 ... 0,147} MB,
Biotit:		

Jedoch ist zu berücksichtigen, daß der beträchtliche Wahrscheinlichkeitsabfall zu den Grenzen hin den realen Variationsbereich wesentlich einengt, da die grenznahen Situationen geringer Wahrscheinlichkeit bezüglich der Kristallachsorientierung der Mineralbestandteile des Gesteins unberücksichtigt bleiben können (zumindest für einen ersten Einblick in die Krustengliederung). Für den (im Gegensatz zum Erdmantel) extrem heterogenen Bereich der Erdkruste bringt auch eine solche Näherung bereits einen Informationsgewinn.

Die Zusammenstellung analoger Daten für die verschiedenen Gesteinstypen und -varietäten erscheint an anderer Stelle.

## 5. Wärmeleitung

Nach den magnetischen, elektrischen, elastischen und seismischen Gesteinsparametern werden schließlich auch die thermischen Kenngrößen, beispielsweise die Wärmeleitfähigkeit, benötigt, um einen ersten Einblick in den Tiefenbau der Erdkruste zu ermöglichen.

Aus der Gleichung des Wärmeflusses  $Q$

$$Q = -\lambda \nabla T$$

folgt bekanntlich die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , aus der zeitlichen Differentialgleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \tau \nabla^2 T + \frac{\tau}{\lambda} q$$

die Temperaturleitfähigkeit  $\tau = \lambda / \rho C_V$ ; hierbei kennzeichnet

$q \, dV \, dt$  die Ergiebigkeit der Wärmequelle,

$\rho C_V \, dV \, dt$  die gespeicherte Wärmemenge und

$-\lambda \nabla^2 T \, dV \, dt$  die weitergegebene Wärmemenge.

Im vorliegenden Zusammenhang ist die zeitliche Differentialgleichung in die Form

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \tau \left\{ \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial T}{\partial R} + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \Psi^2} + \frac{\cos \Psi}{R^2 \sin \Psi} \frac{\partial T}{\partial \Psi} + \frac{1}{R^2 \sin^2 \Psi} \frac{\partial^2 T}{\partial \Phi^2} \right\} - \frac{\tau}{\lambda} f(R, \Phi, \Psi, t)$$

zu bringen, worin  $\Phi$  die geographische Länge,  $\Psi$  den Polabstand und  $R$  den Schichtradius bezeichnet.

Auf Grund des starken Differenzierens des Temperaturgradienten  $\nabla T$  (s. Tab. 2) ist es jedoch zweckmäßig, sich zunächst auf regionale Bereiche zu beschränken. Hier wiederum ist in einer ersten (groben) Näherung Planparallelität in der Schichtfolge zulässig. Unterstellen wir eine solche, und zwar unterschiedliche Schichtenfolge von der Gesamtdicke  $D$  mit einer Anzahl ( $i$ ) von planparallelen Teilschichten der Dicke  $d_i$  und unterschiedlicher Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_i$ , so folgt für die Gesamt- $\lambda$ -Werte längs und quer zu dieser Schichtenfolge bekanntlich

$$\lambda_{||} = \frac{1}{D} \sum_i \lambda_i d_i$$

bzw.

$$\lambda_{\perp} = D / \sum_i d_i / \lambda_i$$

und für das Verhältnis beider

$$\frac{\lambda_{||}}{\lambda_{\perp}} = \frac{1}{D^2} \sum_i d_i \lambda_i \sum_i d_i / \lambda_i.$$

Übersteigt die Wärmeleitfähigkeit einer der Teilschichten die der anderen erheblich, so wird das ihr zugehörige Summenglied in der zweiten Summe relativ klein, in der ersten Summe relativ groß; im entgegengesetzten Fall umgekehrt. In beiden Fällen wird

$$\frac{\lambda_{||}}{\lambda_{\perp}} > 1,$$

der Wert 1 wird nur bei voller Homogenität und Isotropie der Schichtfolge erreicht. Dieser Sonderfall entfällt naturgemäß im vorliegenden Zusammenhang.

Betrachten wir nun die Wärmeleitfähigkeitswerte der verschiedenen Gesteinsarten (s. Tab. 13 und Abb. 9), so zeigt sich folgendes:

Tab. 13. Thermische Parameter

	Wärmeleitfähigkeit $\lambda$	Temperaturleitfähigkeit $\tau$
	[W/m °C]	[m <sup>2</sup> /sec · 10 <sup>6</sup> ]
Granit	2,9	1,4
Gabbro	2,26	
Glimmer	0,5 ... 0,6	2,06
Quarz	1,40	0,83
Tone	1,28	1,0
Schiefer	2,9	
"	1,9	
Sandstein	1,6 ... 2,1	1,0 ... 1,3

Bei Schichtstrukturen und Gesteinstexturen ist die Wärmeleitfähigkeit notwendigerweise in der Schicht- bzw. Texturfläche stärker, zumal die Bindungen zu den Gitternachbarn und damit die Kopplungen für die Weiterleitung in diesen Richtungen stärker sind als in den hierzu senkrechten Richtungen. Demzufolge besteht auch ein Zusammenhang zwischen Wärmeleitfähigkeit und Anisotropie.

Der Wärmefluß (ausgelöst beispielsweise von radioaktiven Quellen)<sup>1)</sup> wird somit vorwiegend längs unterschiedlicher Schichtfolgen geleitet, der radiale Fluß (Q) zu einem erheblichen Teil in diese Schichten abgelenkt. Auf diesen Umstand wird im folgenden Abschnitt noch zurückzukommen sein. Zuvor aber noch einige analysierende Bemerkungen zum Wärmeleitungsvorgang selbst:

In der harmonischen Näherung der thermischen Gitterpartikelschwingungen wird die Wärmeleitfähigkeit unendlich groß, da keine Kopplungen zwischen diesen Vibrationen bestehen; die freie Weglänge der Phononen ist somit unbegrenzt. Diese Näherung ist daher (ebenso wie bei der thermischen Ausdehnung) unzureichend und muß durch Einbeziehung anharmonischer Glieder korrigiert werden; erst hierdurch werden gegenseitige Kopplungen gewährleistet und damit ein begrenzter, von der jeweiligen Gittersituation abhängiger Wert der Wärmeleitfähigkeit (in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund). In dieser höheren Näherung umfaßt die freie Energie außer der kinetischen und der potentiellen Schwingungsenergie der Gitterpartikeln

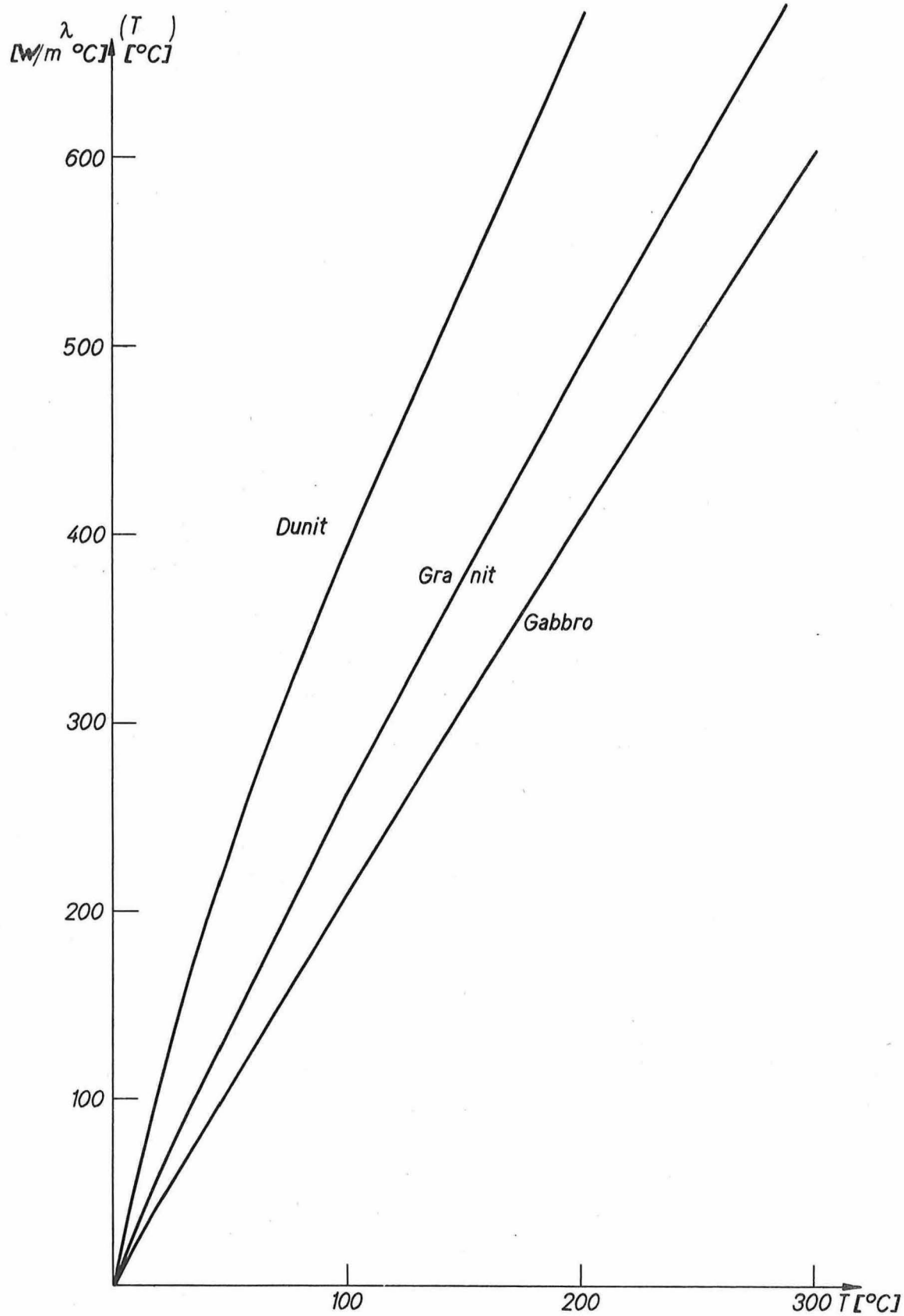
1. ihre gegenseitigen Wechselwirkungen und
2. den Rest der anharmonischen Folgen, soweit sie nicht - mit Schwingungsfrequenzänderungen und Abstandsvariation - in die anderen Anteile eingegangen sind.

In Wirklichkeit handelt es sich ja um unsymmetrische Schwingungen, da für die Partikelbewegungen aufeinander zu ein größerer Kraftaufwand pro Strecke erforderlich ist als für die Bewegungen voneinander weg, zumal bei kleinen Partikeldistanzen die Abstoßung rascher zunimmt als die Anziehung.

Im vorliegenden Fall der Ionengitter, die in erster Näherung für fast alle Mineralstrukturen typisch sind, ist der Wärmeleitungsvorgang noch relativ einfach, da

$$1) \quad q \text{ [cal/g sec]} \quad \rho \text{ [g/cm}^3] \quad d \text{ [cm]} / \lambda \text{ [cal/sec cm }^\circ\text{C]} = \nabla T \parallel \text{ [}^\circ\text{C/cm]} \\ = 10^{-3}$$

$$\nabla T \perp = 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C/cm.}$$

Abb. 9. Wärmeleitfähigkeit

die Beeinflussung durch quasifreie Elektronen (wie beispielsweise bei den Metallen) zu vernachlässigen ist. Durch covalente Bindungsanteile wird allerdings diese Gittersituation etwas modifiziert.

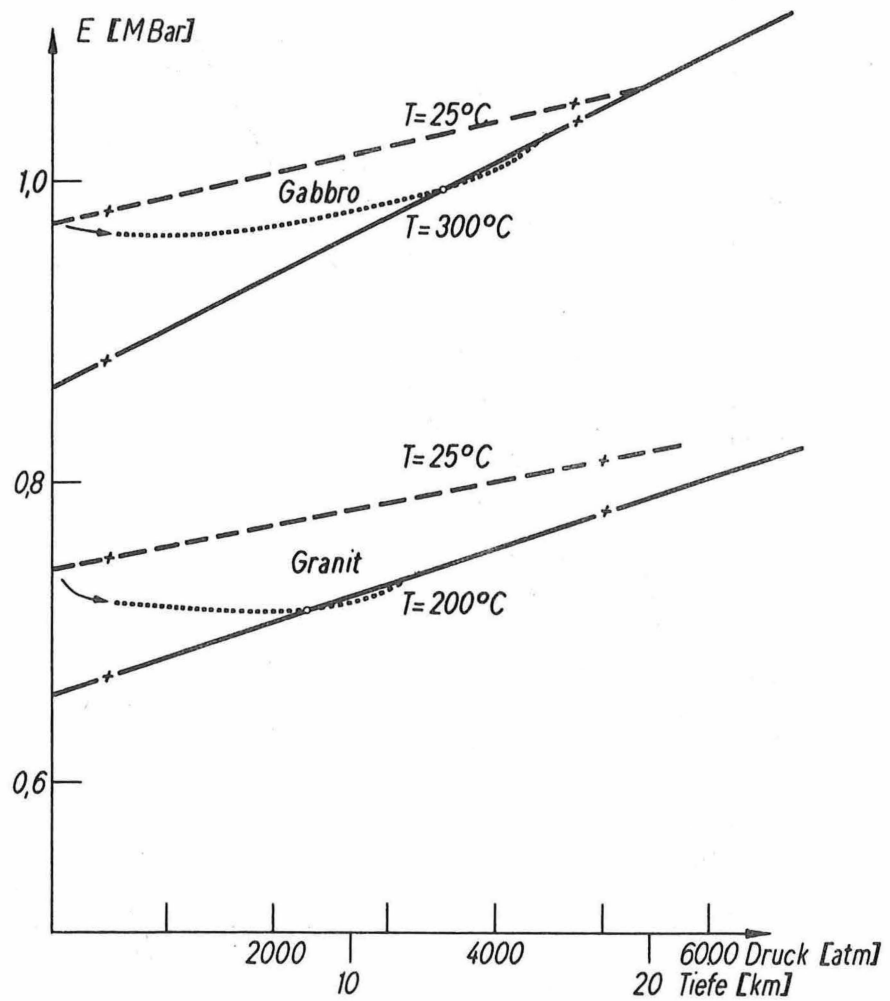


Abb. 10. Elastizitätsmodul unter wachsendem Druck und steigender Temperatur

## 6. Channels of lower velocity increase

Schichten verminderter Zunahme seismischer Wellenausbreitungsgeschwindigkeiten oder im Grenzfall "Kanäle" verringerter  $v_p$ -( $v_s$ -)Werte sind im Bereich der Erdkruste offenbar keine generelle Erscheinung. Um so mehr macht es sich erforderlich, den Ursachen ihrer Entstehung nachzugehen. Solche Untersuchungen haben naturgemäß nur in komplexer Form Aussicht auf Erfolg.

Es ist naheliegend, derartige Anomalien in der Wellenausbreitung in direkten Zusammenhang zu bringen mit Anomalien im Krustenaufbau (s. [19]), speziell mit solchen, die mit einem Anisotropieanstieg verknüpft sind. Da aber andererseits ein inverser Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Wellenausbreitungsgeschwindigkeit besteht [31], entfällt die Möglichkeit einer direkten Korrelation von Schichtinhomogenität und  $v_{p,s}$ -Abnahme; mit ihr wäre - für sich betrachtet - statt einer Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit gerade eine Abnahme verknüpft. Es kann mithin nur ein indirekter Zusammenhang bestehen, und zwar über den Wärmefluß.

Die Ausführungen in Kap. 5 lassen erkennen, daß die Wärmeleitfähigkeit längs inhomogener Schichten dominiert gegenüber der anderer Richtungen, und zwar um so stärker, je größer der Inhomogenitätsgrad der Schichtfolge ist.

Die positive Temperaturabhängigkeit der Halbleitungseffekte, mit denen in größeren Tiefen speziell nur zu rechnen ist (s. Kap. 3), hat einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit, die negative T-Abhängigkeit der Elastizität (s. Abb. 10) dagegen eine Verminderung der Zunahme seismischer Wellenausbreitungsgeschwindigkeiten zur Folge. Die Existenz von Anomalien im Krustenbereich ist dabei eine notwendige Voraussetzung.

Bezieht man in diesen Zusammenhang die Ausführungen über Mobilisierungsvorgänge (s. Kap. 3) in größeren Tiefen der Erdkruste mit ein, so wird zugleich verständlich, daß solche Schichten verminderter Zunahme von  $v_p$  (bzw.  $v_s$ ) keine generellen Erscheinungen sind. Man sollte sie vielmehr speziell in Störungsgebieten des Gleichgewichtszustandes antreffen.

## 7. Auswertung

Die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchungsfolgen ermöglichen folgende vorläufige Darstellung:

1. Die Lage der kritischen magnetischen Tiefenzone ist in erster Linie von dem (regional sehr unterschiedlichen) Temperaturgradienten abhängig. Bei geringem  $\nabla T$  wird sie im wesentlichen vom Titanomagnetitgehalt des Gesteins bestimmt. Innerhalb dieser Zone kann sich die Lage der CURIE-Isotherme sprunghaft ändern. Es ist daher zweckmäßig, statt mit dem Begriff der CURIE-Isotherme mit dem der kritischen magnetischen Tiefenzone zu arbeiten, wenn es darum geht, die realen Verhältnisse im magnetischen Grenzbereich zu charakterisieren.
2. Die tieferen Schichten der Erdkruste liegen im allgemeinen im paramagnetischen Bereich. Lediglich in Regionen des T-Gradienten-Minimums und geringen Titanomagnetitgehalts kann ein begrenzt ferrimagnetisches Verhalten noch in der tieferen Erdkruste erwartet werden.<sup>1)</sup>
3. Die Beiträge der Gesteinsporenfüllung zur elektrischen Leitfähigkeit dominieren lediglich in oberflächennahen Teilen der Erdkruste.
4. Eine differenziertere Auswertung seismischer Erdkrustenteste ermöglichen Detailberechnungen unter Berücksichtigung der strukturellen Gegebenheiten der unterschiedlichen Gesteinsbestandteile. Dadurch werden einerseits die Einflüsse der verschiedenen Gesteinsanteile auf die elastischen Parameter des jeweiligen Gesteinstyps erkennbar, andererseits aber auch Rückschlüsse aus den  $v_p$ -,  $v_s$ -Werten auf den Mineralbestand ermöglicht. Für  $v_{p,s}$ -Überdeckungsgebiete sind zusätzliche Parameter (elektrische, thermische, ...) einzubeziehen, um auch hier zu ähnlichen Informationen zu kommen.
5. Der Wärmefluß in unterschiedlichen Schichtfolgen ist schichtparallel größer als in anderen Richtungen.
6. Schichten verminderter Zunahme seismischer Wellenausbreitungsgeschwindigkeiten sind in Störungsgebieten des Gleichgewichtszustandes (beispielsweise in orogenen Bereichen) zu erwarten. Ihr typisches Kennzeichen ist erhöhte Anisotropie, die im Zuge von Mobilisierungsvorgängen, Gefügeregelungen,  $SiO_2$ -Abwanderungen und Dioritisierung entsteht. Sie sind zugleich - wegen der größeren Wärmeleitfähigkeit - elektrisch besser leitend als ihre Umgebung in vertikaler Richtung.

---

1) Sofern dort der Magnetit stabilisiert (evtl. martitisiert) vorliegt.

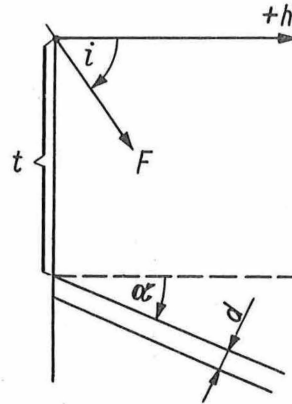


8. Anhang

## 8.1 Grenztiefen magnetischer Gesteinsschichten für deren Nachweis an der Erdoberfläche

Mit den Bezeichnungen

- d: Schichtdicke,  
 t: Tiefe (ggf. der Oberkante),  
 $\mu$ : Suszeptibilität =  $(1+Q)\mu_a$ ,  
 Z, F: Vertikal-, Totalintensität,  
 i: Inklinaton,  
 h: Horizontalentfernung (s. Abb.)  
 - nach Norden positiv -,  
 $\alpha$ : Einfallswinkel der Schicht



gilt für  $d < t$ :

$$\Delta Z = 2 \mu d F \{t \cos (i - \alpha) + h \sin (i - \alpha)\} / (h^2 + t^2)$$

bzw. für  $h = 0$ :

$$t = 2 \mu d F \cos (i - \alpha) / \Delta Z.$$

Mit:

$$\mu = 10^{-2} \text{ [Basalt: } x_{\min} = 0,5 \text{ (s. Tab. 1)}$$

$$T_{C_{\max}} = 250 \text{ } ^\circ\text{C (s. Abb. 1)}$$

$$\nabla T_{\text{opt}} = 19 \text{ } ^\circ\text{C/km}],$$

$$d = 1500 \text{ m bzw. } d = 600 \text{ m,}$$

$$F = 0,47 \text{ G,}$$

$$i = 66^\circ \text{ bzw. } i = 0^\circ,$$

$$\alpha \approx 0^\circ,$$

$$\Delta Z = 5 \cdot 10^{-4} \text{ G} \triangleq 1 \text{ } ^\circ\text{/oo von F}$$

folgt

$$t = 11 \text{ 280 km.}$$

Nachweismöglichkeit nur im überdeckungsfreien (Ideal-) Fall.

8.2 Termzusammenhang und -symbolik

Ordn.- Zahl	Element	Besetzung		Grundterm	L	Winkelverteilung der Elektr.- Aufenthaltswahrscheinlichkeit
		3d	4s			
19	K	<u>0</u>	1	<u>2S</u> 1 / 2	L=0	kugelsymmetrisch
20	Ca	<u>0</u>	2 $\Delta\pm 1$	<u>1S</u> 0 *)	L=0	
21	Sc	<u>1</u>	2 $\Delta\pm 1$	<u>2D</u> 3 / 2	L=2	zunehmend ↓ axialsymmetrisch
22	Ti	<u>2</u>	2 $\Delta\pm 1$	<u>3F</u> 4 / 2	L=3	
23	V	<u>3</u>	2 $\Delta\pm 1$	<u>4F</u> 3 / 2	L=3	
24	Cr	<u>5</u>	1	<u>7S</u> 6 / 2	L=0	kugelsymmetrisch
25	Mn	<u>5</u>	2 $\Delta\pm 1$	<u>6S</u> 5 / 2	L=0	
26	Fe	<u>6<math>\Delta</math>4<math>\pm</math>1</u>	<u>2<math>\Delta\pm</math>1</u>	<u>5D</u> 8 / 2	L=2	zunehmend ↓ axialsymmetrisch
27	Co	<u>7<math>\Delta</math>3<math>\pm</math>2</u>	<u>2<math>\Delta\pm</math>1</u>	<u>4F</u> 9 / 2	L=3	
28	Ni	<u>8<math>\Delta</math>2<math>\pm</math>3</u>	<u>2<math>\Delta\pm</math>1</u>	<u>3F</u> 8 / 2	L=3	
29	Cu	<u>10</u>	1	<u>2S</u> 1 / 2	L=0	kugelsymmetrisch
30	Zn	<u>10</u>	2 $\Delta\pm 1$	<u>1S</u> 0 *)	L=0	

$$\triangleq \begin{matrix} M_{LJ} \\ \parallel \\ L+S \geq 0 \end{matrix}$$

M: Multiplizität

M-1: Anzahl der Elektronen mit unabgesättigtem Spin

L: } resultierende Bahn-  
S: } resultierende Spin-  
J: } resultierende Gesamt-  
          Drehimpuls-  
          Quantenzahl

\*) voll spin-kompensiert

( $\pm$ ): gegensätzliche Spinorientierung)

## 8.3 Zur Ableitung des Potentials und der elektrostatischen Bindungsenergie

$$s = |r-m|^2 (2 \vartheta)^{-2}$$

$$s^{-3/2} = 8 \vartheta^3 |r-m|^3$$

$$ds = \{-2 |r-m|^2 / 4 \vartheta^3\} d\vartheta$$

$$s^{-3/2} ds = 4 |r-m|^{-1} d\vartheta$$

$$2 \pi^{-1/2} \int_0^{\infty} \exp[-\vartheta^2] d\vartheta = 2 \pi^{-1/2} \left[ \int_0^{r(4\sigma)^{-1/2}} \exp[-\vartheta^2] d\vartheta + \int_{r(4\sigma)^{-1/2}}^{\infty} \exp[-\vartheta^2] d\vartheta \right]$$

$$\text{Separation } \vartheta = r (4\sigma)^{-1/2} \triangleq s = 0$$

$$\begin{aligned} \left\{ W(r) - \frac{(ze)}{r} \right\} &= 4 \pi V_E^{-1} \sum_{\beta} \sum_{\alpha}^* (ze)_{\beta} a^{-2} \exp[-a^2 \sigma + j\alpha(r - \eta^{\beta})] \\ &- 2(ze)_{\alpha} \pi^{-1/2} \int_0^{(4\sigma)^{-1/2}} \exp[-r^2 \gamma^2] d\gamma \\ &+ \sum_{m,\beta}^* (ze)_{\beta} |r - \vartheta_m^{\beta}|^{-1} \varphi_2 \left[ |r - \vartheta_m^{\beta}| (4\sigma)^{-1/2} \right] \end{aligned}$$

$$\text{mit } \vartheta = r\gamma, \quad d\vartheta = r d\gamma.$$

## 8.4 Zur Initialphase von Schmelzprozessen

Obwohl noch keine umfassende Schmelztheorie existiert, lassen sich auf der Basis der Festkörpertheorie einige Teilaspekte zur Primärphase des Einsetzens von Aufschmelzvorgängen ableiten, die hier lediglich zusammengestellt werden:

1. Die Schmelztemperatur ( $T_S$ ) wird innerhalb und längs inhomogener Gesteinsschichten früher erreicht als in den vertikal benachbarten Teilen des Gesteinsverbandes.
2.  $T_S$  ist invers proportional der thermischen Ausdehnung und der Kompressibilität und direkt proportional der Bindungsenergie und der Symmetrie.
3.  $T_S$  wird vermindert durch Fehlordnung und Substitution im Gitterverband der Gesteinsmineralanteile.
4. Bei den Silikaten nimmt  $T_S$ 
  - a) vom Gerüst-Typ zum Insel-Typ hin,
  - b) vom Quarz zu den Feldspatvertretern
ab.
5. Die Aufschmelzung setzt innerhalb der Kristallite bei den (neutralen bzw. schwach gebundenen) Gitterzwischenlagen ein und weitet sich schichtparallel aus.

Literatur

- [1] FRÖLICH, F. Abh. Geomagnet. Inst. Potsdam Nr. 41 (1969), S. 1 - 55
- [2] KAWAI, N. J. Geomagn. Geoelectr. 2 (1957), S.144 ff.
- [3] KAWAI, N.; KUME, S.; YASUKAWA, K. Proc. Jap. Acad. 30 (1954), S. 588 u. 864
- [4] KAWAI, N.; KUME, S.; YASUKAWA, K. Proc. Jap. Acad. 32 (1956), S. 455
- [5] KAWAI, N.; KUME, S.; SASAJIMA, S. Proc. Jap. Acad. 32 (1956), S. 459 ff.
- [6] KAWAI, N. Proc. Jap. Acad. 32 (1956), S. 464 ff.
- [7] NAGATA, T. Rock magnetism. 2<sup>nd</sup> ed. Tokyo: Maruzen 1961
- [8] LÖFFLER, H.; FRÖLICH, F.; STILLER, H. Geophys. J. Roy. Astr. Soc. 8 (1963), S. 412-422
- [9] Handbook of physical constants, Geol. Soc. Amer. Mem.1966
- [10] McCLURE, D.S. Phys. and chem. Solids 3 (1957), S. 311 ff.
- [11] DUNITZ, J.D.; ORGEL, L.S. Phys. and chem. Solids 3 (1957), S. 20 ff.
- [12] FRÖLICH, F. Geomagnetismus und Aeronomie, Bd.I/3. Berlin: Dt.Verl.d. Wiss. 1964
- [13] KENNEDY, C.C. Econ. Geol. 45 (1950), S. 629
- [14] MOREY, G.W.; HESSEL, I.M.; GESSER, I.M. Econ. Geol. 46 (1951), S. 821
- [15] JASMUND, K. Heidelb. Beitr. Min. 3 (1952), S. 380
- [16] MOSEBACH, R. N. Jb. Min. Abh. 87 (1955), S. 351
- [17] MOSEBACH, R. Chemiker-Ztg. 79 (1955), S. 583
- [18] ELLIS, A.J.; FYFE, W.S. Rev. pure appl. Chem. 7 (1957), S. 261
- [19] HURTIG, E. Geophys. u. Geol. 12 (1968), S. 3-36
- [20] KRAUSKOPF, K.B. Geochim. cosmochim. Acta London 10 (1956), S. 1-26
- [21] WASSERBURG, J. J. Geol. 66 (1958), S. 559-578
- [22] WEILL, G.; FYFE, W.S. Geochim. cosmochim. Acta London 28 (1964), S. 1243-1255
- [23] JOHANNES, W.; WINKLER, H.G.F. Beitr. Min. Petr. 11 (1965), S. 250-271
- [24] BROWN, W.F. Magnetostatic principles in ferromagnetism. Amsterdam 1962
- [25] BROWN, W.F. Micromagnetics. New York-London 1963
- [26] FREI, E.H.; SHRIKMAN, S.; TREVES, D. Phys. Rev. 106 (1957), S. 446
- [27] PETER, J. Thesis, Potsdam 1969
- [28] WINKLER, H.G.F. Die Genese metamorpher Gesteine. Berlin: Springer-Verlag 1965
- [29] KELLER, G.V. in: Monographs in Geoscience, Vol. 2. New York: Plenum Press 1967
- [30] EWALD, P.P. Thesis, München 1912
- [31] POLAK, L.; RAPOPORT, M.B. Prokl. Geofis. 26 (1961).