

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR

Forschungsbereich Kosmische Physik

**ZENTRALINSTITUT FÜR PHYSIK DER ERDE**

---

Veröffentlichungen des Zentralinstituts für Physik der Erde

Nr. 17

Beiträge zur Physik und Chemie  
der Erde und der Planeten

# Einige Ergebnisse zum thermischen und elektrischen Verhalten von Mineralen und Gesteinen

Autorenkollektiv

Herausgeber: Prof. Dr. habil. H. Stiller  
Wissenschaftliche Redaktion: Dr. H. Vollstädt

---

Als Manuskript gedruckt  
Potsdam 1972



Inhalt

	Seite
STILLER, H.; VOLLSTÄDT, H.      Festkörper unter hohen Drucken und Temperaturen	7
SEIPOLD, U.                              Messungen der Wärmeleitfähigkeit an Gesteinen	33
WÄSCH, R.                                Betrachtungen zur Rolle des Wassers im Erdmantel	51
FRÖLICH, F.                              Festkörperphysikalische Untersuchungen im Zusammenhang mit Ergebnissen der Hochdruck-Hochtemperatur-Physik	65
WAGNER, C.; ULLMANN, W.; HEINRICH, R.      Verfahren zur Ermittlung der Materialparameter in isothermen Druck-Dichte-Zustandsgleichungen unter Verwendung seismischer Größen	91
FREUND, D.                                Die Änderung der Schallgeschwindigkeit $v_p$ klastischer Sedimente unter Druck	105

## Zusammenfassung

In dem vorliegenden Band werden experimentelle und theoretische Ergebnisse zum physikalisch-chemischen Verhalten im Erdinnern mitgeteilt. Neben einer Darstellung des komplexen Meßprogramms des Zentralinstituts Physik der Erde zu hochdruckphysikalischen Fragen wird die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit unter extremen Bedingungen als eine wesentliche Methode zur Simulierung des Materialverhaltens im Erdinnern beschrieben. Den Laborergebnissen werden in weiteren Beiträgen die Ergebnisse theoretischer Untersuchungen zum Zustandsverhalten sowie festkörperphysikalische Interpretationen gegenübergestellt. Das Verhalten der Krustenmaterie wird an Hand mechanischer Messungen unter hohem Druck dargestellt.

## Summary

This volume represents the results of experimental and theoretical studies on the physical chemical behaviour of material in the earth interior. Besides information about the complex measuring programme of the Central Earth Physics Institute with respect to high pressure physics problems the determination of the electrical conductivity under extreme conditions as an essential method for simulation of the behaviour of material in the earth interior is described. In further contributions the results of the investigations about behaviour of state as well as solid state physical interpretation are opposed to the experimental results. The behaviour of crustal matter is represented by mechanical high pressure measurements.

## Résumé

Dans le volume présent sont communiqués des résultats expérimentaux et théorétiques concernant la réaction physique et physico-chimique dans l'intérieur de la terre. Hors d'une description d'un programme des mesurages complexes de l'Institut Central de la Physique de la Terre pour le traitement des questions physiques de haute pression, la détermination de la conductibilité électrique aux conditions extrêmes est décrite comme une méthode essentielle pour simuler la réaction de la matière dans l'intérieur de la terre. En outre les résultats expérimentaux sont mis en parallèle avec les résultats des recherches théorétiques concernant l'état de la matière et l'interprétation des matières solides. La réaction de la matière de la croûte est décrite par mesurages mécaniques sous haute pression.

## Резюме

В данном томе излагаются экспериментальные и теоретические результаты, относящиеся к физико-химическому поведению вещества в недрах Земли. Наряду с изложением программы исследований Центрального Института физики Земли в области физики высоких давлений описывается методика определения электропроводности при экстремальных условиях. Последнее существенно для целей моделирования поведения вещества в условиях земных недр. В последующих статьях сопоставляются экспериментальные результаты с результатами теоретических изысканий по проблеме состояния веществ, а также физической интерпретацией некоторых вопросов теории твердого тела. Поведение вещества коры моделируется в лаборатории посредством измерений при высоких давлениях.

## V o r w o r t

Im Zentralinstitut Physik der Erde wird seit Mitte der 60er Jahre den Fragen der Untersuchung von Gesteinen und Mineralen unter den Druck- und Temperaturbedingungen des Erdinneren große Aufmerksamkeit gewidmet. Nach dem Aufbau von Laborkapazitäten und ersten theoretischen Betrachtungen wurde mit der Durchführung von Meßreihen an ausgewählten Gesteinen und Mineralen begonnen. Dabei standen Untersuchungen der Schallgeschwindigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit im Vordergrund. Inzwischen konnten nun auch die Grundlagen für die experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit in Gesteinen geklärt werden. Die Theorie der Druck-Dichte-Zustandsgleichungen und ihre Anwendung in Verbindung mit seismologischen Ergebnissen für die Physik des Erdinneren wurde weitergeführt. Weiterhin konnten Fragen zur Diskussion gebracht werden, die die Berücksichtigung des Festkörperverhaltens unter atomistischen Gesichtspunkten erfordern und mit den oben angeführten Zustandsgleichungen nicht erfaßt werden. Beim Festkörperverhalten in der Erdkruste und im Erdmantel spielen Fragen der Einwirkung des Wassers auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Silikaten eine große Rolle. Auch diesen Fragestellungen wurde im Zusammenhang mit verfügbarem Datenmaterial Aufmerksamkeit geschenkt.

Im Rahmen der "Beiträge zur Physik und Chemie der Erde und der Planeten" sind die Mitarbeiter der entsprechenden Institutskollektive bestrebt, in zwangloser Reihenfolge Beiträge zu dieser Thematik in geschlossenen Heften zur Darstellung zu bringen. Dem modernen Stand der internationalen Forschung entsprechend wird im Institut immer häufiger dazu übergegangen, Probleme der Physik und Chemie der Erde im Zusammenhang mit Fragestellungen für andere Planeten zu betrachten. Diese wissenschaftlich außerordentlich reizvolle Arbeitsrichtung erfährt gegenwärtig besondere Bereicherung auch dadurch, daß das Zentralinstitut Physik der Erde die Möglichkeit bekommen hat, auch an der Erforschung der Eigenschaften von lunarem Probenmaterial mitzuwirken. Untersuchungen laufen gegenwärtig am Mondstaubmaterial, das von der Sonde Luna 16 zur Erde gebracht wurde und für dessen Überlassung das Zentralinstitut Physik der Erde der Sowjetischen Akademie der Wissenschaften zu großem Dank verpflichtet ist.

Das vorliegende Heft der Reihe "Beiträge zur Physik und Chemie der Erde und der Planeten" enthält Arbeiten, die zu dieser Thematik in den oben beschriebenen Zusammenhängen fertiggestellt wurden. Es wird in diesem Heft versucht, gleichermaßen theoretisch-interpretatorische Arbeiten, als auch experimentell-technologische Arbeiten zur Darstellung zu bringen.

Ich hoffe, daß mit der Auswahl der Arbeiten ein guter Kompromiß gelungen ist, der dem Leser einen instruktiven Überblick über Ergebnisse und Auffassungen zur behandelten Thematik im Zentralinstitut Physik der Erde vermittelt. Den Autoren möchte ich an dieser Stelle für die geleistete Arbeit recht herzlich danken.

H. Stiller



Festkörper unter hohen Drücken und Temperaturen

von

H. Stiller und H. Vollstädt



## 1. Einleitung

Vor ca. zwei Jahrzehnten erhielt die bis dahin langsame Entwicklung der Hochdruck-Hochtemperaturtechnik entscheidende Impulse, als neue, widerstandsfähige Werkstoffe für den Reaktor- und Raketenbau entwickelt wurden. Diese Weiterentwicklung der Technik zu höheren Druck- und Temperaturbereichen war auch ausschlaggebend für eine verstärkte Untersuchung von Materialien jeglicher Art unter extremen Bedingungen. Das bezog sich sowohl auf Arbeiten der Werkstoff-Forschung als auch auf geophysikalische Untersuchungen.

Das Interesse von Geophysikern, Geologen und Geochemikern bezog sich dabei in den vergangenen zwei Jahrzehnten besonders auf Informationen über den tieferen Krustenbereich und den oberen Erdmantel. Die Vorgänge im Erdmantel und die Wechselwirkungen zwischen Erdmantel und Erdkruste werden sehr wahrscheinlich zu den wesentlichen Ursachen für dynamische Vorgänge wie Gebirgsbildung, Vulkanismus, Erdbeben usw. gehören. Wegen seiner Wichtigkeit wurde dieser Problematik ein internationales Programm, das Projekt „Oberer Erdmantel“, gewidmet, was Ende des Jahres 1970 abgeschlossen wurde. Es erbrachte eine Vielzahl von hochinteressanten Aussagen über die Struktur und den Aufbau der Erdkruste und des oberen Erdmantels. Dabei ist das wesentliche Ergebnis in der Erkenntnis zu sehen, daß der Erdkörper nicht nur im Bereich der Erdkruste, sondern mindestens bis zu Tiefen von etwa 700 km neben vertikalen auch signifikante laterale Inhomogenitäten aufweist. Sie müssen als Ursache und Folge dynamischer Vorgänge im Erdmantel gedeutet werden, welche ihrerseits als Ursache des geologischen Geschehens anzusehen sind. In der Zwischenzeit wurde von dem Internationalen Rat der Wissenschaftlichen Unionen ein neues internationales und gleichzeitig interdisziplinäres Projekt für weitere Forschungsarbeiten zur Geologie und Geophysik in den 70er Jahren ausgearbeitet, dessen erste Phase 1971 begann. Dieses Geodynamik-Projekt stellt als internationales Programm der 70er Jahre die logische Fortsetzung des Projektes „Oberer Erdmantel“ dar. Sein Ziel besteht in der Erforschung der Dynamik und der dynamischen Geschichte der Erde unter besonderer Berücksichtigung der tiefliegenden Ursachen der an der Erdoberfläche beobachtbaren geologischen Erscheinungen.

Dadurch ergibt sich die Notwendigkeit des Einsatzes von Laboruntersuchungen unter extremen Bedingungen. Insbesondere auch wegen der Tatsache, daß eine Substanzentnahme zur Bestimmung des stofflichen Aufbaues und des Zustandes des Erdinneren nicht möglich ist, gibt es lediglich die Möglichkeit, das Erdinnere mit indirekten Methoden, wie z. B. seismischen Untersuchungen, von der Erdoberfläche aus zu erschließen. Eine sinnvolle Korrelation und Interpretation des erhaltenen geophysikalischen Beobachtungsmaterials mit den Ergebnissen der laborphysikalischen Untersuchungen gibt den Hinweis über die Lage und Art der Inhomogenitäten im Erdinneren. Das betrifft selbstverständlich auch zukünftige Forschungsarbeiten auf anderen Planeten.

## 2. Druckerzeugung im Labor

Vor der Erläuterung der einzelnen Meßprinzipien und Verfahren scheint es angebracht, sich einen Überblick über die derzeit bestehenden experimentellen Möglichkeiten der Druckerzeugung zu verschaffen. Dabei muß man zwischen der Druckerzeugung mittels statischer und dynamischer Methoden unterscheiden. Für die statischen Methoden sind zur Zeit Drücke bis ca. 500 - 600 kbar und Temperaturen bis etwa 3000 - 4000 °K bei Einwirkung von Millisekunden bis Stunden möglich. Von KAWAI und MOCHIZUKI 1971 ist inzwischen eine Druckkammer entwickelt worden, die die Erzeugung statischer Drücke bis ca. 1,5 Mbar gestattet. Bei Stoßwellenverfahren sind Drücke bis zu einigen Megabar und Temperaturen von ebenfalls mehreren 1000 °K möglich. Jedoch liegt die Schwierigkeit der Anwendung dieser dynamischen Methoden darin, daß nur Reaktionszeiten von einigen Mikrosekunden möglich sind. Damit sind natürlich die Stoßwellen für den Nachweis von Phasenveränderungen und Strukturumbildungen unter den Bedingungen des Erdinnern nur sehr begrenzt anwendbar, da eben die Relaxations- bzw. Reaktionszeiten solcher Prozesse in den meisten Fällen die Meßdauer überschreiten. Daher kommt für viele Anwendungen auf das Erdinnere den statischen Methoden besondere Bedeutung zu. Wie die Relationen hinsichtlich der Anwendung für physikalische und geophysikalische Zwecke zur Zeit sind, läßt sich aus der Abb. 1 ableiten.

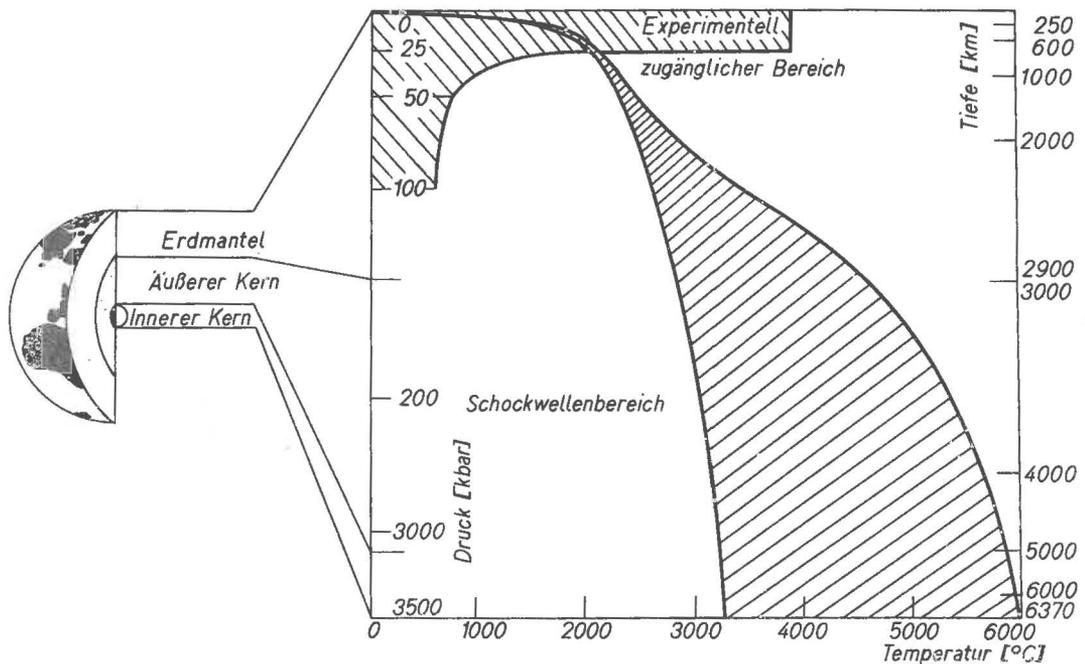


Abb. 1 Druck- und Temperaturverteilung in der Erde

Bei der Anwendung von Schockwellen kommt man in höhere Druckbereiche, wobei beispielsweise Aussagen über die Dichte von Materialien bei sehr hohen Drücken und Temperaturen erhalten werden können. Außerdem erlangen die Stoßwellenresultate durch die jüngsten Ergebnisse der Mondforschung eine weitere Bedeutung, da Untersuchungen an Mondproben extrem starke Schockwelleneffekte bei Meteoreinschlägen erkennen lassen. Die dabei auftretenden Drücke liegen offensichtlich weit außerhalb der gegenwärtig in den Labors realisierbaren Schockdrücke.

### 3. Druckerzeugungseinrichtungen und Meßverfahren

Im folgenden sollen die einzelnen Druckerzeugungseinrichtungen und die dazugehörigen peripheren Meßmöglichkeiten dargestellt werden: Man kann im wesentlichen zwei große Gruppen von Hochdruckapparaturen unterscheiden: Einmal hydrostatische Druckerzeuger mit Flüssigkeiten als Drucküberträger - hier liegt die obere Druckgrenze bei ca. 30 kbar - und quasi-hydrostatische Apparaturen, bei denen der Druck über leicht plastisch verformbare, feste Medien auf das Versuchsmaterial übertragen wird. Bei der ersten Gruppe von Druckkammern handelt es sich im wesentlichen um Kolben-Zylinder-Anordnungen. Dabei gibt es die Möglichkeit, den Druck nicht nur innerhalb der eigentlichen Meßkammer durch Hineindrücken des Kolbens in den Zylinder, sondern auch außerhalb der Meßkammer zu erzeugen. Die Druckerzeugung erfolgt mit einer Pumpe, die über eine Rohrleitung mit der Druckkammer verbunden ist. Da mit Pumpen nur verhältnismäßig kleine Drücke erzeugt werden können, wird zwischen Pumpe und Druckkammer meist ein Druckvervielfacher geschaltet. Für derartige Hochdruckapparaturen eignen sich nur flüssige oder gasförmige Druckübertragungsmittel, da die Reibung fester Druckübertragungsmittel in den Rohrleitungen zu groß ist. Es gibt z. B. serienmäßig hergestellte hydraulische Pressen, mit denen sich Preßkräfte bis zu mehreren 1000 Mp (mehrere 1000 t) erzeugen lassen. Das heißt, in einer Druckkammer würden sich bei einer Kolbenfläche von  $1 \text{ cm}^2$  mehrere 1000 kb Druck erreichen lassen. Das ist aber nicht möglich, da es kein Material gibt, dessen Bruchfestigkeit ausreicht, um derartigen Belastungen widerstehen zu können. Die Zylinderwände der Druckkammern werden besonders auf Zug beansprucht, der Kolben im wesentlichen auf axialen Druck. Die besten Stähle haben eine Druck- oder Zugfestigkeit von etwa  $250 \text{ kp/mm}^2$ . Die maximale Druckfestigkeit von Hartmetallen, z. B. Wolframkarbid mit Kobaltzusatz, liegt bei  $650 \text{ kp/cm}^2$ . Die angegebenen Festigkeitswerte entsprechen Drücken von etwa 25 bzw. 65 kbar. Aus diesem Grunde ist eine Reihe von Techniken entwickelt worden, um die Schwierigkeiten zu umgehen, die sich aus diesen Grenzen der Materialeigenschaften ergeben.

In der Abb. 2 sind eine Kolben-Zylinder-Hochdruckkammer und eine Meßanordnung zur Bestimmung der Longitudinalwellengeschwindigkeit dargestellt. Mit dieser Meßanordnung wird von uns die Druckabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit an verschiedenen Gesteinen bestimmt bis zu Drücken von ca. 4 kbar. Eine zweite, ähnlich aufgebaute Meßanordnung gestattet die Messung der Schallgeschwindigkeit bis zu Drücken von 15 kbar.

Ein erhebliches Problem stellt die Abdichtung des beweglichen Kolbens dar. Dafür wurde von BRIDGMAN eine selbstdichtende Dichtung entwickelt, die darauf beruht, daß im Dichtungsmaterial ein höherer Druck herrscht als in der Druckkammer. Die exakte Dichtung ist bei allen verwendeten Hochdruckkammertypen ein generelles Problem.

Ultraschallmeßgerät FOG 101

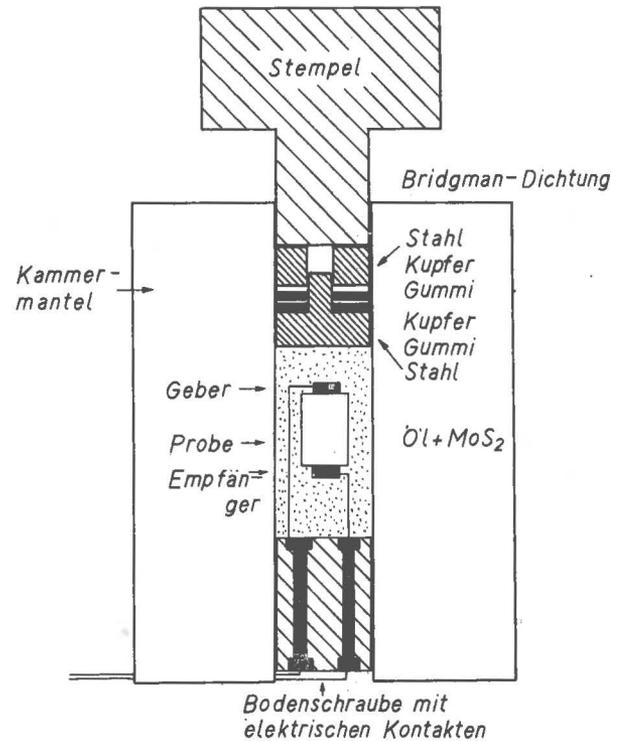
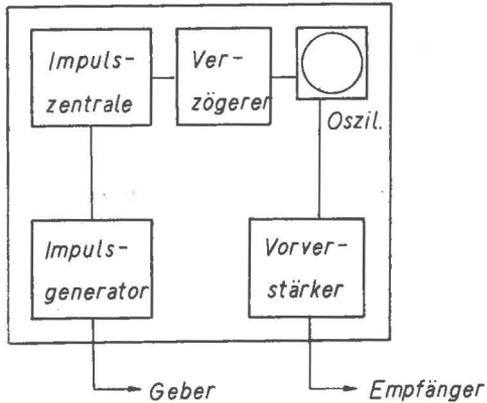


Abb. 2 Kolben-Zylinder-Hochdruckkammer für Messungen der Schallgeschwindigkeit

Bei höheren Drücken sind besonders die Zylinderwände gefährdet aufzureißen, wenn die Bruchspannung des verwendeten Materials erreicht wird. Diese Schwierigkeit kann durch eine progressive Unterstützung des Zylinders von außen verringert werden. Das Prinzip besteht darin, daß zwei konzentrische konische Zylinder so ineinandergedrückt werden, daß mit Drucksteigerung in einem Zylinder dieser vom äußeren Zylinder zunehmend unterstützt wird.

Zur gleichzeitigen Messung unter hohem Druck und hoher Temperatur kann die Druckkammer von außen mit einem Ofen beheizt werden. Die maximal erreichbare Temperatur bei äußerer Heizung ist wegen der Abnahme der Festigkeit des Stahls mit zunehmender Temperatur auf wenige 100 °C beschränkt. Mit den in den letzten 20 Jahren entwickelten hochwarmfesten Legierungen ist es möglich geworden, Druckkammern zu bauen, die mit äußerer Heizung bis ca. 900 °C bei 10 kbar zu gebrauchen sind. Für höhere Temperaturen ist es günstiger, die Heizung in die Druckkammer zu verlegen und einen elektrischen Widerstandsofen um die Probe anzuordnen. Die Druckkammerwände können von außen z. B. mit Wasser gekühlt werden und sind somit nur mäßig erhöhten Temperaturen ausgesetzt. Die Temperatur an der Probe wird meist mit einem Thermoelement gemessen.

Die Schwierigkeiten, die sich ergeben haben bei Kolben-Zylinder-Anordnungen bezüglich des Materials sowie vor allen Dingen bezüglich der beschränkten Verwendbarkeit der Druckübertragungsmittel - es gibt nur sehr wenige Flüssigkeiten, die bis 30 kbar bei Raumtemperaturen nicht fest werden -, haben zur Entwicklung der zweiten größeren Gruppe von Druckerzeugungskammern geführt.



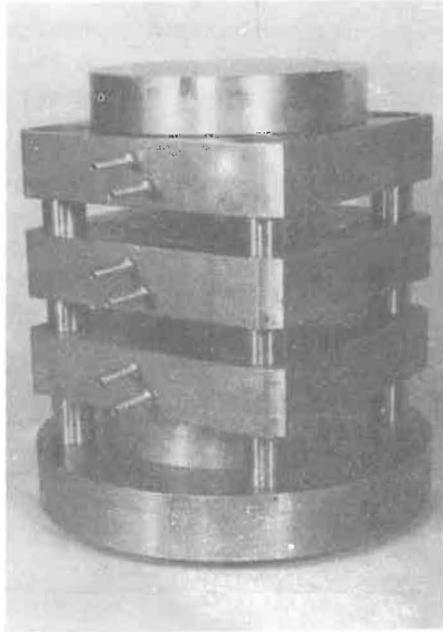


Abb. 4 Eine im Zentralinstitut für  
Physik der Erde entwickelte Belt

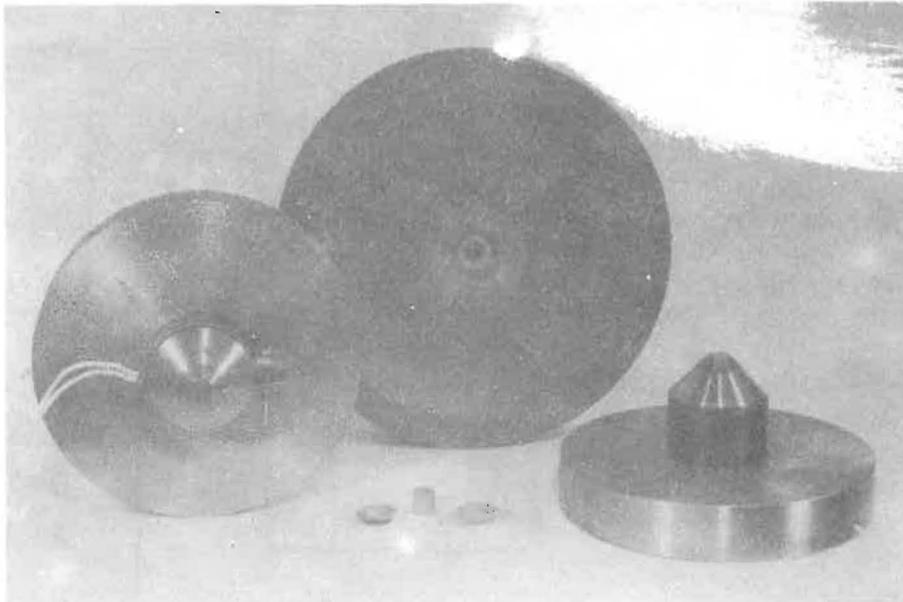


Abb. 5 Einzelteile einer Belt-Hochdruckkammer

Die wesentlichsten Teile sind ein beidseitig konisch aufgebohrtes Gesenk und dazu passende Stempel aus Hartmetall. Zur Erzeugung werden die Stempel unter Zwischenlage einer Dichtung aus Pyrophyllit mit Hilfe einer 200-t-Presse von beiden Seiten in das Gesenk getrieben. Stempel und Gesenk werden durch vorgespannte Stahlringe von den Seiten her gestützt. Die eigentliche Meßkammer befindet sich in der zylindrischen Bohrung des Gesenks. Der Probenzylinder mit dem Heizröhrchen ist von einem Mantel aus dem leicht deformierbaren Pyrophyllit umgeben. Er verhindert eine zu hohe Erwärmung des Gesenks beim Heizen der Meßkammer und dient gleichzeitig als Druckübertragungsmittel. Zur Abführung der Wärme müssen die Ringe außen mit Wasser gekühlt werden. Die Einführung der Meßleitungen erfolgt durch Bohrungen bzw. Schlitzte in den Dichtungen. Mit diesem Druckkammertyp ist die Messung von verschiedenen physikalischen Eigenschaften unter extremen Bedingungen möglich. Dazu gehört z. B. die Messung der thermischen Leitfähigkeit. Die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit von Materialien - speziell von Gesteinen und Mineralen unter extremen Bedingungen - ist eine notwendige Voraussetzung für alle quantitativen theoretischen Untersuchungen und Modellrechnungen über den Wärmefluß und die Änderungen der Temperaturverteilung in der Erde. Wenn trotzdem bislang sehr wenige Meßergebnisse besonders bei Messungen unter hohem Druck vorliegen, so ist der Grund dafür in den erheblichen experimentellen Schwierigkeiten zu suchen.

Die meisten gebräuchlichen Meßverfahren der Wärmeleitfähigkeit eignen sich nicht für eine Anwendung in einer Druckkammer. Das trifft vor allem für die stationären Verfahren zu. Am geeignetsten erschien uns deshalb die Messung mittels eines modifizierten Angströmverfahrens (siehe VOLLSTÄDT, SEIPOLD, WÄSCH, [1970]). Die zu untersuchende Probe hat dabei die Form eines Zylinders. Dieser ist von einem röhrenförmigen Heizer aus Molybdänblech umgeben, der durch Stromdurchgang erhitzt wird. Der Heizstrom wird periodisch verändert, so daß in der Probe eine Temperaturwelle entsteht. Durch je ein Thermoelement in der Achse und am Rande des Zylinders wird die Temperatur fortlaufend gemessen und über schreibende Meßgeräte registriert. Die Temperaturleitzahl läßt sich dann aus dem Amplitudenverhältnis oder der Phasenverschiebung der Temperaturwelle zwischen den beiden Meßstellen berechnen. Wegen des geringen Widerstandes des Heizröhrchens sind sehr hohe Heizströme (für 1000 °C in der Größenordnung von etwa 1000 A bei Spannungen von wenigen Volt) erforderlich. Zur Erzeugung der Temperaturwelle muß dieser Strom periodisch verändert werden. Zur Stromversorgung des Heizers wird ein Hochstromtransformator benutzt, dessen Primärspannung mit Hilfe eines vorgeschalteten Transduktors geregelt werden kann. Bei der Meßmethode wird vorausgesetzt, daß die Länge des Probenzylinders groß gegen den Radius ist. Dabei muß der Probenraum mindestens ein Volumen von etwa 1 cm<sup>3</sup> besitzen. Diese Forderung bezüglich des großen Probenraumes erfüllt die oben beschriebene Belt am günstigsten. Mit diesen Apparaturen können von uns Drücke um 100 kbar und Temperaturen bis ca. 1000 °C verwirklicht werden.

Mit Hilfe der Belt sind u. a. auch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit möglich, einfacher ist jedoch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit mit einem weiteren Grundtyp von Hochdruckkammern, der in Abb. 5 dargestellt ist. Es handelt sich um eine Flachstempelanordnung (siehe [2]). Die Abbildung 7 zeigt die Anordnung der von uns verwendeten Druckkammer unter der 200-t-Presse. Die flachen kompressiblen Ringe erlauben nur eine geringe Kompression der Probe; deshalb ist diese Anordnung nur für sehr flache, scheibenförmige Proben möglich.

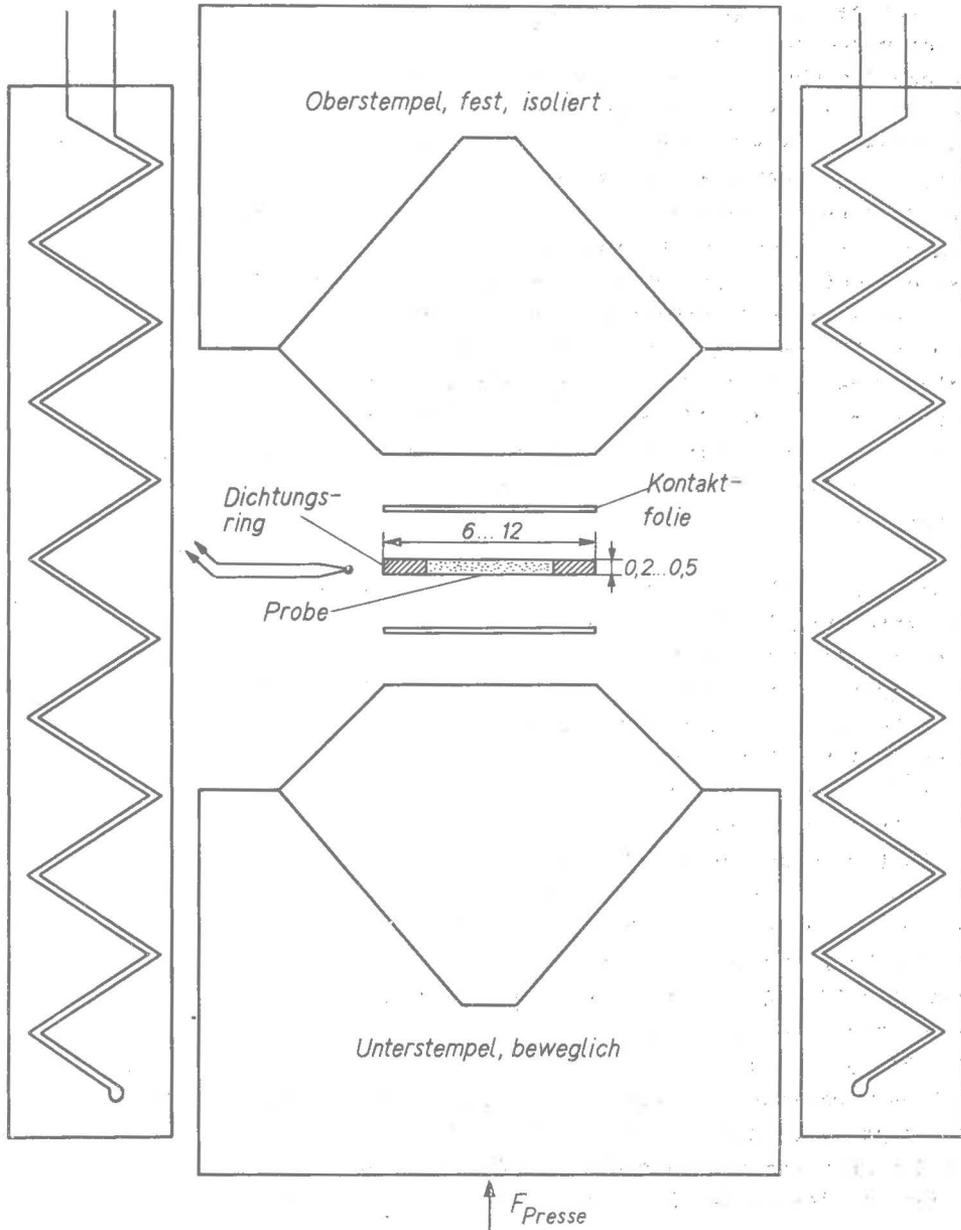


Abb. 6 opposed anvils für Leitfähigkeitsmessungen

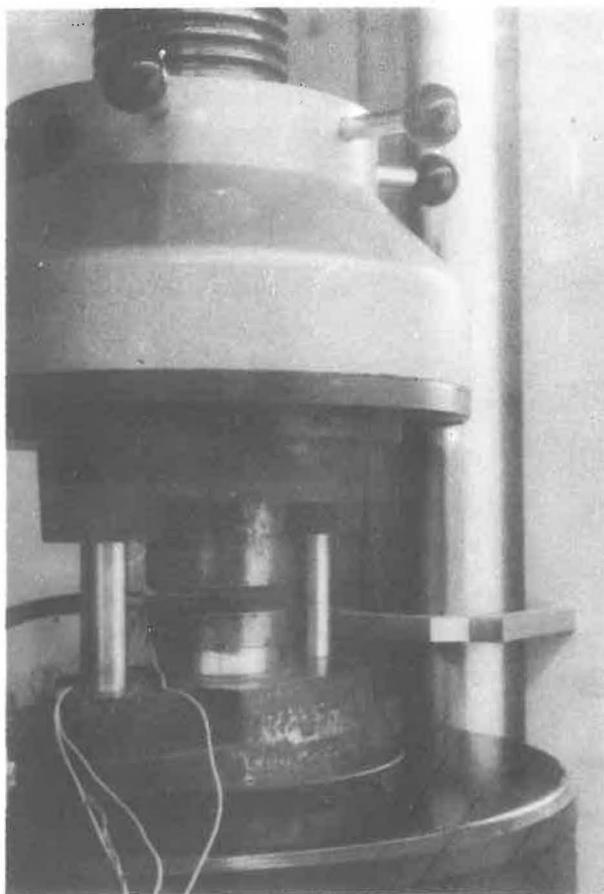


Abb. 7 Bridgman-Kammer unter der 200 t-Press

Für die elektrischen Leitfähigkeitsmessungen besteht der Ring ebenfalls aus dem bereits erwähnten Pyrophyllit. Sein Gefüge geht beim Preßvorgang in Bruch, jedoch bleibt die Ringform infolge der starken inneren und äußeren Reibungskräfte erhalten. Um auch die höheren Temperaturen erreichen zu können, erfolgt eine Heizung von außen durch einen zerlegbaren Ofen. Die Stempelschäfte müssen dann gegebenenfalls gekühlt werden. Als Elektroden werden Edelmetallfolien angewendet, wobei man die Anschlüsse an die Stempel legt. Ein sicherer Kontakt wird dann erst bei größeren Drücken eintreten, es sei denn, die Probenoberfläche ist völlig eben und von geringerer Rauhtiefe. Beginnt man die Messungen bei Normaldruck, so lassen sich niedrige Übergangswiderstände durch aufgedampfte Reinstnickelschichten erreichen. Nickel ist hier sogar Gold und Silber überlegen.

Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit gibt es eine Reihe von Verfahren, die sich in mehrfacher Weise voneinander unterscheiden. In relativ wenigen Fällen wurde mit Hochfrequenz (teilweise im Mikrowellenbereich) gearbeitet. Andere Methoden benutzen Gleich- oder niederfrequente Wechselströme. Sie unterscheiden sich - von der Meßgerätetechnik abgesehen - auch in der Anzahl der zur Messung verwendeten Elektroden. Da man bei Hochdruckuntersuchungen ein Minimum an Zuleitungen zum Proben-

raum anstrebt, wird die Zweielektrodenmethode bevorzugt. Mit Abwandlungen dieser Flachstempelanordnung sind wohl die höchsten Drücke - bis ca. 500 kbar - erreichbar. Außerdem bietet diese Methode die Möglichkeit der Messung weiterer physikalischer Eigenschaften, wie z. B. optischer. Eine Variation dieses auch als Squeezer bezeichneten Typs von Druckkammern bildet eine Anordnung, die in Abb. 8 dargestellt ist.

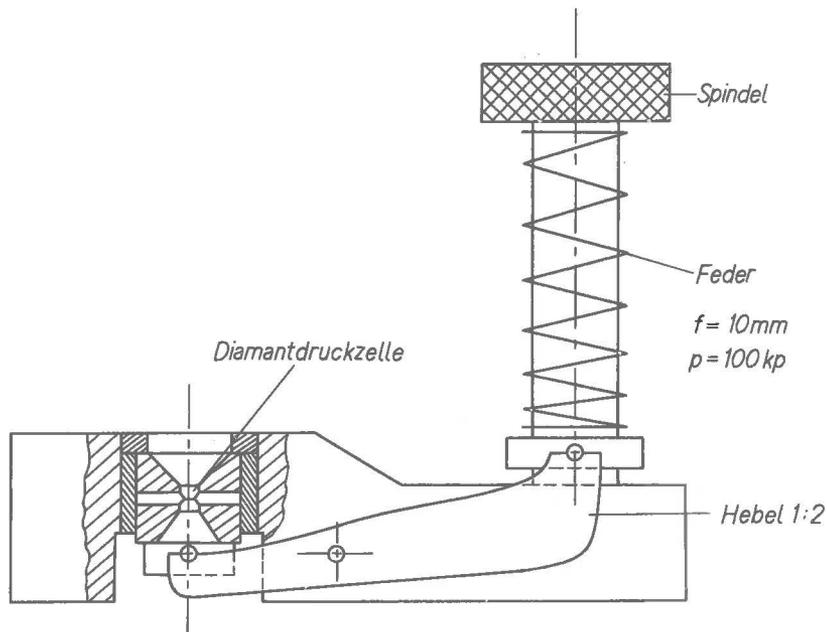


Abb. 8 Squeezer für optische und Röntgenuntersuchungen

Mit dieser Hochdruckkammer (siehe auch Abb. 9) werden von uns Messungen optischer Eigenschaften durchgeführt. Die zu untersuchende Probe befindet sich zwischen zwei Diamantstempeln. Die Dicke der Probenscheibe beträgt etwa 0,1 mm. Dabei werden die Edelsteinstempel und mithin auch die Probe in Druckrichtung durchstrahlt. Der Druck wird hier nicht durch eine Presse, sondern durch eine Spindel erzeugt. So kann diese Apparatur leicht unter ein Mikroskop gelegt bzw. an eine Röntgenfeinstruktur-röhre angeschlossen werden (Abb. 10). Die Filmkassette für Röntgenaufnahmen befindet sich an der Oberseite der Apparatur und ist so konstruiert, daß mehrere Aufnahmen bei verschiedenen Drücken und Belichtungszeiten ohne Proben- und Filmwechsel angefertigt werden können. Bei exakt geschliffenen Stempeln können mit Hilfe dieser Kammer Drücke bis 200 kbar erreicht werden.

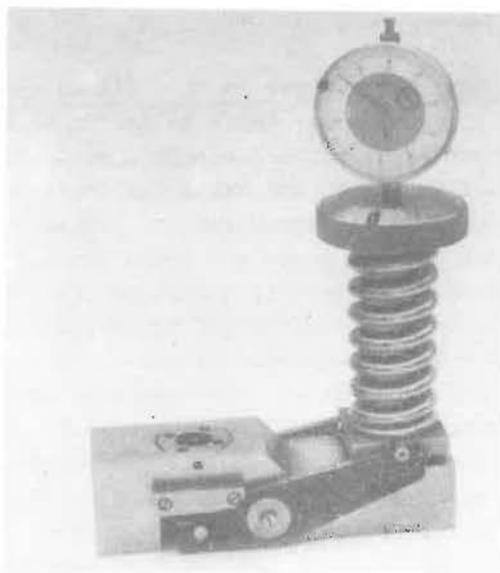


Abb. 9 Ansicht des Squeezers

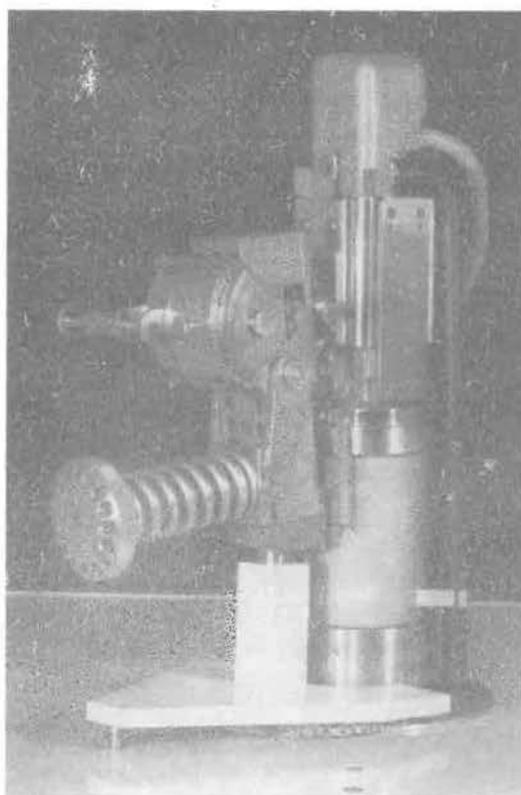


Abb. 10 Squeezer an der Röntgenröhre

Ein wesentlicher Nachteil des Squeezers allgemein ist, daß in vielen Fällen große Druckgradienten in den Proben herrschen, da der Druck in der Probe lediglich durch die Reibung zwischen Probe und Amboßfläche aufrechterhalten wird. Für die röntgenographischen Untersuchungen ergibt sich dabei eine Reihe von Forderungen an Werkstoff und Probe: Um eine zu hohe Absorption der Röntgenstrahlen zu vermeiden, kommen nur wenige Werkstoffe in Frage, nämlich die mit einer mittleren Kernladungszahl von maximal 6. Dabei bieten sich Beryllium, Kohlenstoff, Bornitrid, Lithiumhydrid, Borkarbid und Berylliumoxid an, obwohl sie den mechanischen Anforderungen nicht immer genügen. Als Aufnahmetechnik kann die Debye-Scherrer-Methode sowie die Zählrohr-Methode angewendet werden. Für beide Verfahren ist höchste Präzision notwendig. Schließlich seien die Vielstempeldruckkammern erwähnt. Durch diese will man eine möglichst gleichmäßige Druckverteilung in der Probe erreichen. Die Preßkraft wird nicht nur von einer bzw. zwei Seiten durch einen bzw. zwei Stempel auf den Probenraum übertragen, sondern mit mehreren Stempeln von verschiedenen Seiten. In der Regel handelt es sich um Tetraeder- bzw. Hexaederanordnungen. In unserem Institut wird zur Zeit eine Triaxialpresse installiert, die es gestattet, in zwei Richtungen einen seitlichen Druck von jeweils 300 t und einen senkrechten von 600 t auszuüben. Die Triaxialeinrichtung wird u. a. zur Bestimmung der Festigkeit von Gesteinen und ihrer Deformation, wie z. B. Fließen oder Bruch, unter allseitigem Druck angewendet; Vorteile sind der große Probenraum und die Möglichkeit für mehrere Zuführungen.

Neben den bereits angeführten physikalischen Eigenschaften wurde noch eine Reihe weiterer Eigenschaften von Materialien unter den extremen Bedingungen von Druck und Temperatur bestimmt. Dazu gehört die Messung der Kompressibilität fester Körper. Sie ist schon von sehr vielen Elementen und Verbindungen sowie auch von Gesteinen gemessen worden, meist jedoch bei Raumtemperatur oder nicht wesentlich erhöhter Temperatur. Hier hat sich neben den Meßmethoden mit statischem Druck besonders die Stoßwellentechnik bewährt, so daß Kompressibilitäten in vielen Fällen bis zu Drücken von 1 bis 2 Megabar vorliegen. Einen bestimmten Raum bei den Hochdruck-Hochtemperaturuntersuchungen nehmen die Messungen magnetischer Eigenschaften ein, hier besonders die Bestimmung der Magnetisierung, der Remanenz und der magnetischen Suszeptibilität. Die Problematik dieser Messungen liegt in dem Umstand begründet, daß zur Messung magnetischer Größen die Druckeinrichtung aus unmagnetischem Material gebaut sein muß. Ein geeignetes Material ist Berylliumbronze. Aus diesem Material wurden Druckkammern gebaut, die für Drücke bis 30 kbar geeignet sind. Auch werden unter extremen Bedingungen die Curie-Temperatur sowie der Hall-Effekt gemessen. Schließlich ist eine Reihe von mechano-elastischen Parametern gemessen worden, wie beispielsweise der Dämpfungskoeffizient elastischer Wellen, der Elastizitäts- und Torsionsmodul. Die Druckabhängigkeit des Schmelzpunktes ist z. B. von einer Reihe von Alkalimetallen untersucht worden.

Wenn man die Technik des Hochdrucks und der Hochtemperaturerzeugung beschreibt, so ist es unerlässlich, auf die Schwierigkeiten bei der genauen Druckmessung und Temperaturmessung einzugehen: Das entscheidende Problem der Hochdruckuntersuchungen ist eine zuverlässige Druckeichung. Die Berechnung des Druckes nach der Beziehung: Kraft durch Fläche ist häufig ungenau, z. B. wegen der Reibung des Kolbens an der Zylinderwand. Oft ist eine Berechnung nicht möglich. Für eine direkte Bestimmung des Druckes gibt es verschiedene Verfahren. Während Gas- und Flüssigkeitsdrücke bis zu einigen kbar durch Manometer meßbar sind, oder durch Druckdosen, d. h. Druckaufnehmer, deren Verformung mit Hilfe von Dehnungsmeßstreifen in ein elektrisches

Signal verwandelt wird, ist für die Eichung bei höheren Drücken, also in Festkörperkammern, eine andere Methode gebräuchlich. Hier eignen sich für die Eichung Phasenänderungen von bestimmten Metallen, die mit einer unstetigen Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes verbunden sind und praktisch verzögerungsfrei ablaufen.

<i>Substanz</i>	<i>Effekt</i>	<i>Druck [kbar]</i>
<i>Quecksilber</i>	<i>Smpkt. bei 0° C</i>	<i>7,57</i>
<i>Wismut</i>	<i>I-II-Übergang</i>	<i>25,4</i>
	<i>II-III "</i>	<i>27,0</i>
	<i>III-IV "</i>	<i>89</i>
<i>Cäsium</i>	<i>II-III "</i>	<i>41,7</i>
<i>Thallium</i>	<i>II-III "</i>	<i>36,7</i>
<i>Barium</i>	<i>I-II "</i>	<i>59?</i>
	<i>II-III "</i>	<i>144</i>
<i>Zinn</i>		<i>114</i>
<i>Eisen</i>		<i>131</i>
<i>Blei</i>		<i>160</i>
<i>Rubidium</i>		<i>193</i>
<i>Kalzium</i>		<i>375</i>

*Abb. 11 Drucknormale*

In der Abb. 11 sind einige derartige Drucknormale dargestellt. Die Druckeichung geschieht so, daß ein dünner Metallstreifen in den Druckkammereinsatz eingebettet wird, und der Spannungsabfall in dem Streifen bei Gleichstrom gemessen wird. Die angegebenen Drücke für die Phasensprünge gelten bisher als die wahrscheinlichsten. Druckangaben über 100 kbar sind jedoch ziemlich unsicher. Bisher wurden die Eichungen des Druckes meistens bei Raumtemperatur durchgeführt. Eichnormale für höhere Temperaturen sind bisher selten verwendet worden. So wurden beispielsweise bei 1400 °C und 37,5 kbar die Quarz-Coesit-Transformation zur Druckeichung benutzt. Bei Präzisionsmessungen der Temperatur ist der Einfluß des Druckes auf die Thermospannung des verwendeten Thermoelements zu berücksichtigen, der allerdings nur ungenau bekannt ist. So ist bei einem Druck von 50 kbar und Temperaturen über 1200 °C bei einem Platin-Platin-10 Rhodium-Thermoelement die gemessene Temperatur um ca. 50 °C niedriger als die wahre Temperatur. Für höhere Temperaturen sind Thermoelemente ungeeignet. Solche Temperaturen sind bisher nur aus der Leistung des Heizstromes abgeschätzt worden. Vor der Darstellung einiger wesentlicher Hochdruckergebnisse soll in wenigen Worten auf die Ergebnisse der Stoßwellentechnik eingegangen werden. Es wurde bereits anfangs der Nachteil der dynamischen Drücke erwähnt, daß ihre Reaktionszeiten nur im Bereich von Mikrosekunden liegen. Dennoch liegt eine Reihe von Meßergebnissen einiger

weniger physikalischer Eigenschaften bei Drücken von mehreren 1000 kbar vor. Es wurde von einer großen Reihe von Substanzen die Kompressibilität bestimmt. Außerdem wurde von Oxiden und Silikaten mittels Stoßwellentechnik die elektrische Leitfähigkeit ermittelt. Fest steht, daß die Stoßwellentechnik gegenwärtig die beste Methode zur Erzielung sehr hoher Drücke ist. Den Methoden zur Erzeugung hoher statischer Drücke wird deshalb weiterhin große Bedeutung zukommen.

#### 4. Darstellung der wichtigsten Ergebnisse von Hochdruck-Hochtemperaturuntersuchungen

Bei der Einschätzung des vorliegenden Meßmaterials der Hochdruck-Hochtemperaturuntersuchungen muß man feststellen, daß die verschiedensten Elemente, Verbindungen, Minerale und Gesteine mit Hilfe unterschiedlicher physikalisch-chemischer Methoden unter extremen Bedingungen untersucht wurden. Es liegt eine Fülle von Parametern vor, die jedoch bezüglich der geochemischen und geophysikalischen Deutung im Sinne der Erkundung des Erdinnern noch relativ selten angewendet wurden. Eine zusammenfassende Auswertung der Hochdruck-Hochtemperaturuntersuchungen, wie sie beispielsweise von NEUHAUS [3] vorgenommen wurde, bietet für den komplexen Bereich der Erforschung der physikalisch-chemischen Verhältnisse im Erdinnern wichtige Gesichtspunkte. NEUHAUS führt seit 10 Jahren experimentelle Untersuchungen über die möglichen Zustände und Eigenschaften der Erdmaterie unter Druck und Temperatur durch und konnte einige kristallchemische Gesetzmäßigkeiten formulieren. Die besondere Bedeutung seiner Arbeiten liegt in den geochemisch-petrologischen Folgerungen. Im folgenden sollen einige der wesentlichsten Ergebnisse dieser Arbeiten dargestellt werden. NEUHAUS stellte fest, daß das Druckkoordinationsverhalten und damit das entsprechende Struktur- und Phasenverhalten kristallinester Stoffe in erster Näherung durch Koordinationszahlen bzw. Koordinationszahländerungen ihrer Baukomplexe erster Sphäre erfaßbar sind. Steigender Druck bewirkt demnach steigende, abnehmender Druck fallende K-Zahlen. In der Tab. 1 sind einige Beispiele für die Druckkoordinationsregel angegeben. Es lassen sich aus diesen Beispielen folgende Bemerkungen formulieren:

1. Die Regel gilt für sehr verschiedenartige Stoffklassen, Kristallstrukturen, Koordinationsweisen und Valenzzustände.
2. Sie gilt insbesondere für Komplexionen heterodesmischer Komplexstrukturen, z. B.  $-\text{SiO}_4$  in Silikaten, aber auch mehr gittergeometrischer Koordinationspolyeder erster Sphäre der homodesmischen polaren (NaCl), unpolaren (ZnS) und typischen metallischen Strukturen (Cu, Al, Fe).
3. Sie ist gültig nicht nur für polymorphe Transformationen, sondern allgemein für Druckreaktionen kristallisierter Phasen, wobei die Transformations- bzw. Reaktionsdrücke zwischen Normaldruck und 650 kbar und die Transformations-sprünge zwischen den K-Zahlen 4 und 12 liegen.
4. Die  $\text{SiO}_2$ -Transformation und die Silikatdruckformationen lassen eine Hauptdruckstufe bei 100 - 150 kbar und eine bei 10 - 25 kbar erkennen.

Theoretisch läßt sich diese Erscheinung dadurch erklären, daß die großen, leicht deformierbaren Anionen unter Druck ihren Radius wesentlich stärker zu reduzieren vermögen als die Kationen mit ihrer relativ dichten Elektronenpackung, deren Ionisierungsarbeit mit steigendem Druck wächst. Diese gegensinnige relative Änderung der Radiengröße als Funktion von Druck und Temperatur, die unter extremen Bedingungen

Tab. 1 Beispiele zur Druck-Koordinationsregel

Normaldruck-Modifikation				Umwandlung			Hochdruck-Modifikation		
Formel	Name	Symmetrie- klasse	Gittertyp	KZ	kbar	°C	Kristall- klasse	Gittertyp (Name)	KZ
C	Graphit	6/mmm	Graphit	3+1	≥60	≥1250	m3m	Diamant	4
Sn	Zinn, weiß	4/mm	weißes Zinn	6 >	115	20	m3m	kub.raumz.	8
BN	Bornitrid	6/mmm	Graphit	3+1	≥60	1300	kubisch	(Borazon)	4
SiO <sub>2</sub>	Quarz	32	Quarz	4	20	~ 500	2/m	(Coesit)	4
SiO <sub>2</sub>	Coesit	2/m		4	125	≥1200	4/m	Rutil (Stishovit)	6
NaCl	Steinsalz, Natriumchlorid	m3m	NaCl	6 ≥	100	20	m3m	CsCl	8
AgCl	Chlorargyrit, Silberchlorid	m3m	NaCl	6	~85	20	m3m	CsCl oder Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8
AlAl [SiO <sub>5</sub> ]	Sillimanit	mmm		Al :6+4	17	~1200	1	Al <sub>2</sub> [O/SiO <sub>4</sub> ]	Al:6+6
CdTiO <sub>3</sub>	Cadmiumtitanat	3	Ilmenit	6 (Cd)	12	600	m3m	Perowskit	12 (Cd)
CaCO <sub>3</sub>	Calcit	3m	Kalkspat	6	6	20	mmm	Aragonit	9

erheblich von den normalen Radien abweicht, ist für den Struktursprung verantwortlich. Nebeneiner Druckregel läßt sich auch eine Drucktemperaturregel formulieren. Dabei zeigt das Temperaturkoordinationsverhalten verglichen mit der Druckregel offenbar einen umgekehrten Richtungssinn. Dazu sind folgende Bemerkungen zu machen:

1. Der Auswirkungsbereich der Temperaturregel wird durch die Schmelztemperatur nach oben hin begrenzt bzw. stark modifiziert.
2. Offenbar gibt es mehr Ausnahmen bei der Temperaturregel als bei der Druckregel.

Als dritte fundamentale Regel formulierte NEUHAUS eine Druckhomologenregel zum Druckvalenzverhalten. Ein Vergleich des Druckvalenzverhaltens mit dem Normaldruckvalenzverhalten in steigenden homologen Reihen innerhalb des periodischen Systems gibt weitere wichtige Diskussionshinweise, deren Schlußfolgerungen genannt seien.

1. Es ergibt sich für unpolare isotype Strukturen die allgemeine Druckvalenzänderung: unpolar  $\rightarrow$  halbmetallisch  $\rightarrow$  metallisch.
2. In ionaren isotypen Strukturen bewirkt steigender Versuchsdruck neben Packungsverdichtungen mit und ohne K-Zählerhöhungen stets auch eine Lockerung der Valenzelektroden des Anions mit Verschiebung zum Kation hin. Damit ist eine Tendenz zu mehr unpolarer Bindung gegeben, die zu einer zunehmenden Gleichverteilung der Valenzelektronen und somit zu wachsenden metallischen Bindungsanteilen führt.
3. Heterodesmische Strukturen, z. B. Molekül-, Ketten- bzw. Schichtstrukturen, zeigen bei geeignet hohen Drücken Umwandlungen von typisch nichtmetallischem Verhalten über halbmetallische Zwischenzustände zum vollmetallischen Zustand.
4. Genügend hohe Versuchsdrücke führen dann - nach den bisher vorliegenden Ergebnissen - zum metallischen Zustand, d. h. bei ca. 400 - 800 kbar entsprechend 1000 - 2000 km Tiefe in der Erde. Von STILLER und LUCKE [4] konnten die qualitativen Ergebnisse von NEUHAUS mittels Festkörpermodellen und Vergleich mit Dichte und seismischen Geschwindigkeitsverteilungen quantitativ abgeschätzt und bestätigt werden.

Von KLEBER [5] wurde das Druckdistanz-Paradoxon formuliert: Mit der zunehmenden Koordinationszahl bei Hochdrucktransformation geht im allgemeinen auch eine Steigerung der Dichte konform. Das bedeutet nun aber keineswegs, daß dabei die kürzesten Abstände bei den Modifikationsänderungen abnehmen. Es können vielmehr zahlreiche Beispiele angeführt werden, welche eine Vergrößerung der kürzesten Abstände bei den Drucktransformationen belegen. Das bekannteste Beispiel ist die Graphit-Diamant-Umwandlung, bei welcher der kürzeste Kohlenstoffabstand von 1,420 auf 1,544 Å und die Dichte von 2,22 auf 3,514 gcm<sup>-3</sup> zunehmen. Ähnliches findet sich auch bei Bornitrid.

Ein weiteres wesentliches Ergebnis lieferten die Untersuchungen der Kompressibilität von Elementen. Die Kompressibilität der Metalle, die bereits die Koordinationszahl 12 besitzen, ist bei den schweren Alkali- und Erdalkalimetallen am ausgeprägtesten. Es handelt sich hier um den Übergang der s-Elektronen in tiefere d-Schalen. Hingegen haben die Übergangsmetalle mit starkem kovalentem Bindungsanteil, wie z. B. Wolfram, verhältnismäßig geringe Kompressibilität. Von RJABININ [6] wurden die Unterschiede in der Kompressibilität bei niedrigen und hohen Drücken in der Abhängigkeit von der Ordnungszahl dargestellt. Dies ist auf der folgenden Abb. 12 zu sehen.

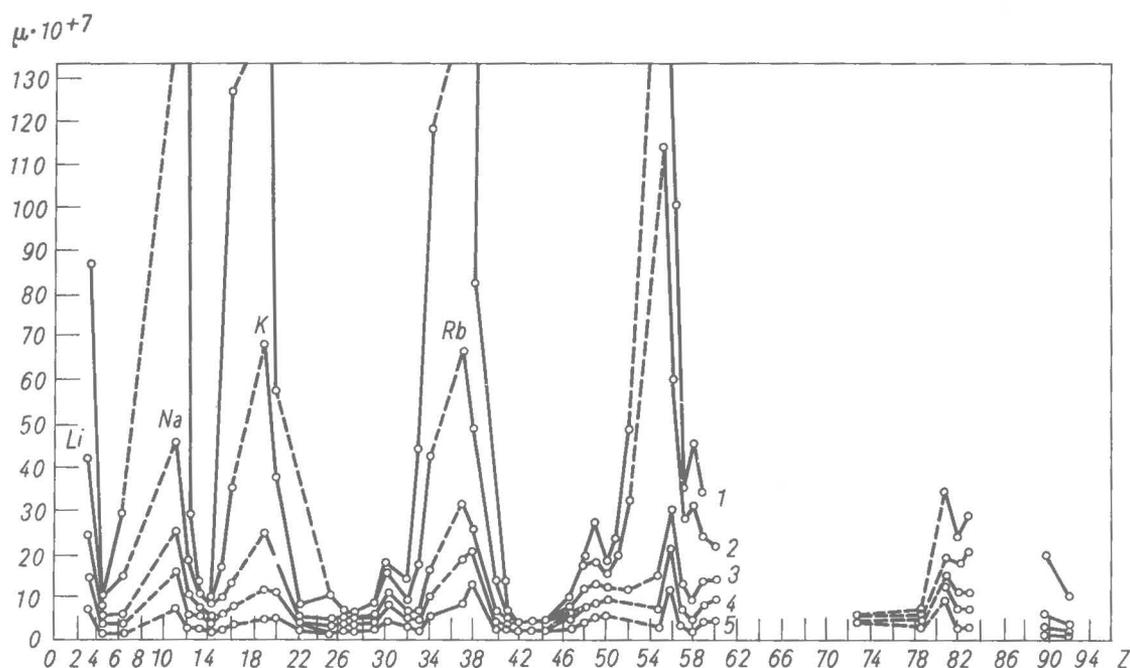


Abb. 12 Abhängigkeit der Kompressibilität von der Ordnungszahl

1 = 0 kbar, 2 = 30 kbar, 3 = 100 kbar, 4 = 200 kbar, 5 = 500 kbar

Dabei machte RJABININ die interessante Feststellung, daß mit zunehmendem Druck nicht nur die Kompressibilitätswerte abnehmen, sondern die Maxima der Kompressibilitäten sich in Richtung höherer Ordnungszahlen verschieben, so daß bei hinreichend hohen Drücken ein Übergang der Maxima von Alkali- zu Erdalkalimetallen zu beobachten ist. Bei Drücken von ca. 30 kbar besitzt Cäsium die maximale Kompressibilität. Bei 100 kbar erscheint die Kompressibilität von Barium bereits höher, und bei 200 kbar ist die Kompressibilität des Strontiums höher als die des Rubidiums, und schließlich bei 500 kbar ist die Kompressibilität des Kalziums größer als die des Kaliums. Es ist sehr interessant, daß die Unterschiede in den Kompressibilitäten zu höheren Drücken hin immer geringer werden und schließlich bei extrem hohen Drücken verschwinden. Danach läßt sich konstatieren, daß die Kompressibilität der untersuchten Substanzen von der Art der beteiligten Atome, den Bindungsarten und Gitterkräften sowie den Valenzabständen abhängig ist.

Es seien noch einige Hochdruckergebnisse aus der Werkstoff-Forschung erwähnt. Am bekanntesten ist wohl die Synthese der kubischen Kohlenstoffmodifikation, des Diamant. Es soll hier nicht im einzelnen auf die bereits häufig dargestellte Herstellungsweise eingegangen werden, sondern es soll vielmehr vermerkt werden, daß großes Interesse am synthetischen Diamant besteht, und in umgekehrter Weise die Diamantsynthese die Hochdrucktechnik befruchtet hat insofern, als immer wieder neue Methoden gefunden wurden zur Erreichung einer niedrigeren Druck- und Temperaturgrenze für die Diamantbildung.

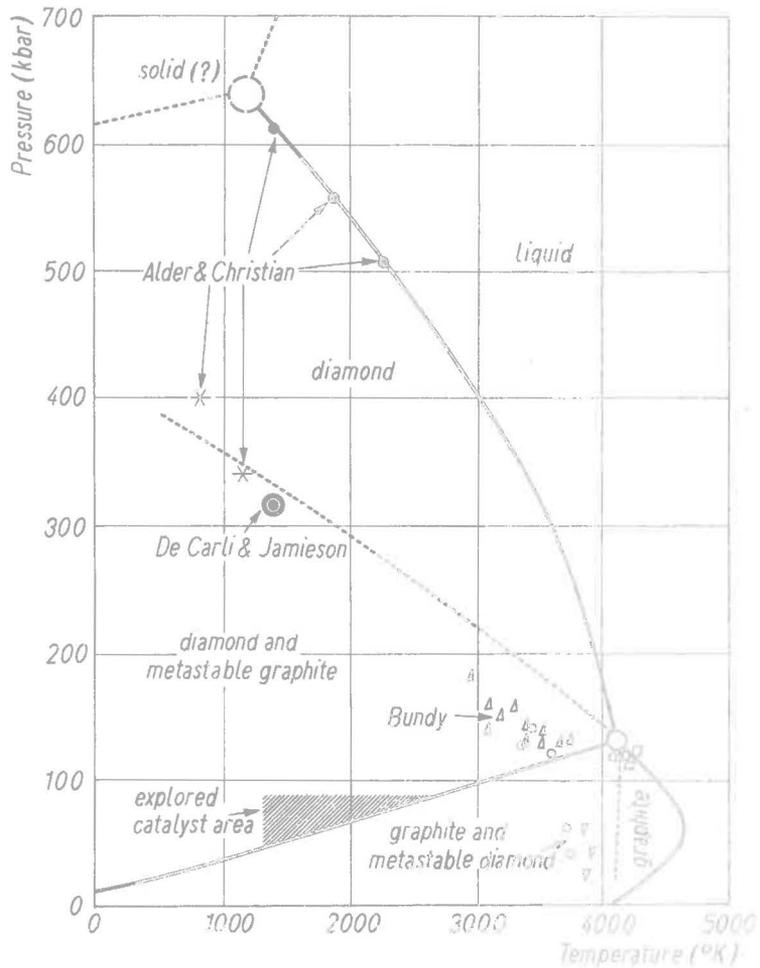


Abb. 13 Druck-Temperatur-Verhältnisse beim Kohlenstoff

Wie aus dem Diagramm (Abb. 13) hervorgeht, gelingt es jetzt bereits mit geeigneten Katalysatoren bei relativ niedrigen Temperaturen und Drücken Diamant herzustellen. Eine ebenfalls interessante Entdeckung war der Nachweis der verschiedenen Druckmodifikationen des Quarzes, wie sie im Phasendiagramm dargestellt sind.

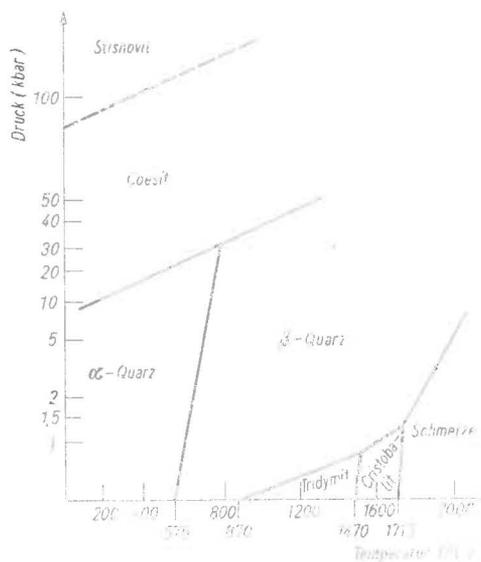


Abb. 14 Phasendiagramm des SiO<sub>2</sub>

Schließlich sind die Hochdruckuntersuchungen für die gesamte Festkörperphysik von fundamentaler Bedeutung. Es ist heute praktisch möglich, die Natur der zwischenatomaren Bindungen im Festkörper zu beeinflussen. Man kann durch Einwirkung hoher Drucke den Atomabstand in Halbleitern so verkleinern, daß es zu einer Überlappung von Leitfähigkeits- und Valenzband kommt, und damit der Übergang zum metallischen Zustand erfolgt. Ein Beispiel dafür stellt das Selen dar. Dieses experimentell nachgewiesene Verhalten unterstützt die Annahme, daß auch mit zunehmender Tiefe im Erdinnern ein allmählicher Übergang von der ionaren über die polare zur metallischen Bindung erfolgen kann, wie das aus der unter kristallchemischen Gesichtspunkten entwickelten Druck-Homologenreihe sowie aus geomagnetischen Tiefensondierungen folgt. Ebenfalls erbringen die Untersuchungen an Silikaten, die vor allen Dingen von der Arbeitsgruppe um RINGWOOD durchgeführt wurden, eine Reihe neuer Ergebnisse zur Bestätigung der Druckkoordinationsregel. Es konnte die Druckkoordinationsregel für ganz bestimmte chemische Reaktionen, wie sie in der Erdkruste und im oberen Mantel ablaufen können, formuliert werden. Auch für die Kristallzüchtung bedeuten die Hochdruck-Hochtemperaturuntersuchungen eine Bereicherung. So gelang es beispielsweise, aus den Einzelkomponenten  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{BeO}$  unter Zusatz von Chromoxid klare Einkristalle von Smaragd herzustellen. Dabei wurden nur Drucke von 15 - 20 kbar bei Temperaturen um  $1800^\circ$  über eine Zeit von 30 Min. benötigt.

### 5. Geophysikalische und hochdruckphysikalische Konsequenzen

Aufgabe der Geophysik ist es nun, gemeinsam mit anderen Beobachtungsergebnissen die kristallchemischen und physikalischen Untersuchungsergebnisse im Sinne einer physikalischen Chemie der Erde in des Erdinnere zu interpretieren. Die Untersuchungsergebnisse von NEUHAUS, RINGWOOD u. a. lassen bereits eine gewisse Unterteilung der Erde nach kristallchemischen Gesichtspunkten und somit eine Deutung der mittels anderer Methoden gefundenen Inhomogenitäten (lateraler und vertikaler Art im Erdinnern) zu, die natürlich noch in den folgenden Jahren im Sinne eines Substanznachweises zu untermauern sind. Anhand der Tab. 2 soll das Modell der Erde hinsichtlich des unternünftlichen Aufbaues erläutert werden. In diesem Zusammenhang sei auf die Notwendigkeit der Schaffung von sogenannten Druckperiodensystemen hingewiesen. Die bisherigen Ergebnisse lassen vermuten, daß sich dabei ähnliche Homologien aufzeigen, wie das bisher für den Normaldruck der Fall ist. Damit wäre bei Kenntnis der verschiedenen Umwandlungsdrücke und Dichten der Elemente und der sich aus ihnen ergebenden Verbindungen eventuell klarbar, mit welcher Materiezusammensetzung man in den tieferen Schichten der Erde zu rechnen hat. In diesem Zusammenhang gilt es, noch eine Vielzahl offener Fragen zu klären, wie z. B.

Sind die bisherigen Vorstellungen über die tiefenabhängige Elementverteilung in unserem Planeten überhaupt mit den bisherigen Ergebnissen vereinbar?

Kann man annehmen, daß in tieferen Tiefen Silizium, Aluminium und in größeren Tiefen Eisen dominieren?

Kann man aus Schwere- und Leichtgasuntersuchen sowie aus Leitfähigkeits- und magnetischen Bestimmungen auf das Vorhandensein von Elementen schließen, wie wir sie unter Normalbedingungen vorfinden und kennen?

Tab. 2 Tiefenbereiche sowie Diskontinuitäten im Erdinnern

Tiefe	Druck	Diskontinuität (bzw. Übergangsbereich)	(mögliche) Ursache	Bemerkungen
ca. 40 km	ca. 10kb (900 °C)	Moho	Druckzerfall der Alumosilikate K-Zahl: [4] → [6] für Al <sup>3+</sup>	Grenze Kruste/ oberer Mantel
70-150 k	ca. 30 kb	low velocity layer	partielle Aufschmelzvorgänge	Verminderung der seismischen Wellengeschwindigkeit
250-600 km	100-200 kb	200 kb: „Bullen-B-Zone“	O.-M-Silikate → Druckoxide	z. B. Olivin → Spinell
600-1000 km	200-400 kb	400 kb: „Bullen-C-Zone“	Si-Spinelle → Hochdruckoxide (Ilmenit-Typ)	K-Zahl-Änderung: Si[4] → Si[6]
1000- 2000 km	400-850 kb		Valenzwandel: semipolar, unpolar → halbmimetallisch	Chalkogenide und Hochdruckoxide
2900 km	ca. 1400 kb	diskrete seismische Diskontinuität	Valenzübergang vom chalkogeni- dischen zum vollmetallischen Zustand	

Ist ein Druckverschiebungssatz gültig, nachdem ein Element des Periodensystems bei steigendem Druck allmählich die Eigenschaften des unter ihm im Periodensystem stehenden Elementes anzunehmen vermag?

Haben wir es schließlich bei der Tiefenmaterie der Erde nicht etwa mit druckkomprimierten leichteren Elementen, z. B. Schwefel bzw. auch FeS, zu tun und vermuten schwerere?

Wenn man sich auf die Angaben über die Atomhäufigkeiten für den Kosmos und die Meteoriten stützt, kann man zu dem Schluß kommen, daß auch die Tiefen unserer Erde Chalkogenide bergen können. Trotz weniger Kompressibilitätsdaten kann diese Annahme theoretisch gestützt werden. Da sich von Sauerstoff über Schwefel, Selen, Tellur die Atomradien und damit die Kompressibilität der Atome erhöht, werden auch die Chalkogenide stärker komprimierbar sein als die entsprechenden Oxide. Die maximale Koordinationszahl der Chalkogenide ist nicht mehr wie beim Sauerstoff auf 4 beschränkt. Durch die Abnahme der Elektronegativitäten innerhalb der 6. Gruppe des Periodensystems nimmt der metallische Charakter der Elemente mit steigender Ordnungszahl zu und die Neigung zur Ausbildung anionischer Komplexe verstärkt sich. Es können schon bei Drücken, wie sie im Erdmantel herrschen, merkliche metallische Bindungsanteile auftreten, die den beobachteten Leitfähigkeiten und Dichten tieferer Schichten entsprechen. Auch stünden ihre Schmelzpunkte in besserer Übereinstimmung mit dem seismischen Befund, nachdem die Materie des äußeren Kerns als fluid angesehen wird.

## 6. Modellbetrachtungen und Schlußfolgerungen

Der Vielfalt von bereits nachgewiesenen und möglichen Modellstrukturen steht die Bewältigung physikalischer Modelle besonders in Verbindung mit Zustandsgleichungen gegenüber. Dabei sind die Schwierigkeiten einer quantitativen quantentheoretischen Festkörperphysik offensichtlich. Trotzdem wurden und werden Zustandsgleichungen angewendet, auf deren Grundlage Aussagen über die Verhältnisse im Erdinnern gemacht werden können. Dabei gibt es eine Vielzahl von Ansätzen, die zum Teil phänomenologischen Charakter haben und halbempirisch abgeleitet worden sind. Sie können in zwei große Gruppen eingeteilt werden, von denen die eine ausschließlich im Rahmen von Begriffsbildungen der Kontinuumsmechanik der endlichen Deformationen arbeitet und die andere auf die atomaren bzw. mikroskopischen Wechselbeziehungen in den verschiedenen Typen von festen Körpern Rücksicht nimmt. Darüber hinaus werden für thermische Aussagen bisher fast ausschließlich die Begriffsbildungen der Debye-Theorie herangezogen, deren sehr einfache Voraussetzungen in Verbindung mit Aussagen zur Physik des tiefen Erdinnern selbstverständlich ganz grob sind. Typisch für alle Arten von Zustandsgleichungen, die sich im Rahmen der Begriffsbildung der Kontinuumsmechanik bewegen, ist die bekannte Zustandsgleichung von BIRCH. Sie stellt eine Vereinfachung der theoretischen Grundlagen der Theorie von MURNAGHAN dar und hat Isotropie bzw. ein kubisches Gitter des betreffenden Materials zur Voraussetzung. Diese BIRCHsche Gleichung hat in den letzten 1 1/2 Jahrzehnten eine umfassende Anwendung in der Physik des Erdinnern gefunden, wobei sie praktisch für alle interessierenden Tiefenbereiche in ihren Gültigkeitsgrenzen als richtig angesehen wurde, was jedoch sicherlich nicht unproblematisch ist. Die erhaltenen Aussagen geben keine Möglichkeiten zur Komplexinterpretation von elastischen, nichtelastischen, thermischen, elektrischen und anderen Parametern. Das gilt auch für die thermodynamisch etwas anders formulierten Gleichungen von ANDERSON.

Wichtig für alle Fragen der Komplexinterpretation solcher Parameter, wie sie oben genannt wurden, sind die mikroskopischen Modelle von Zustandsgleichungen, die es gestatten, auch die Elektronenstruktur zu berücksichtigen und Verbindungen zu den thermischen Eigenschaften herzustellen. Wie bekannt ist, wird die freie Energie bei diesen Modellen in einen Anteil bei der Temperatur  $0^{\circ}\text{K}$  und in einen von der Temperatur abhängigen Teil zerlegt. Aus dieser Zerlegung folgt die Zustandsgleichung von MIEGRÜNEISEN. Diese Gleichung findet bei der Interpretation von Ergebnissen sowohl statischer Druckuntersuchungen als auch der Resultate von Stoßwellenexperimenten gegenwärtig eine umfassende Anwendung. Sie dürfte von der geistigen Anlage her grundsätzlich auch den eben genannten Bedingungen der Komplexinterpretation entsprechen.

Problematisch für eine theoretische Behandlung ist die Tatsache, daß vielfach vorliegende (bei niedrigen Drücken erhaltene) Meßergebnisse mit Hilfe dieser Zustandsgleichungen in den Hochdruck-Hochtemperaturbereich extrapoliert werden, wobei auf die geochemischen Klassifizierungen und Stabilitätsbereiche der betreffenden Materialien keine Rücksicht genommen wird. Damit werden Extrapolationen vorgenommen mit Gleichungen, deren Gültigkeit für die verwendeten Tiefenbereiche nicht abgeschätzt ist, und wo die Extrapolation über Druck- und Temperaturbereiche hinaus durchgeführt werden, bei denen die betreffenden Materialien schon gar nicht mehr stabil bzw. existent sind.

Es gilt also in Zukunft, sowohl theoretische als auch experimentelle Untersuchungen des Erdinnern systematisch durchzuführen. Dabei ergibt sich auch eine Notwendigkeit der Vervollkommnung der Theorie der Stoßwellen, und schließlich muß man sich mit der Problematik der Nichtgleichgewichtsvorgänge eingehender beschäftigen. Diese Arbeiten sind für die erfolgreiche Bewältigung des am Anfang zitierten Geodynamik-Projekts und auch für Fragen der Werkstoff-Forschung von unbedingter Notwendigkeit. Darüber hinaus ergeben sich für die Werkstoff-Forschung gewisse Konsequenzen für die Zukunft: So ist in den nächsten Jahren sicher mit der Herstellung neuer Hochdruckmodifikationen zu rechnen, wobei als genutzte Eigenschaften die Härte und die chemische Beständigkeit weiter im Vordergrund stehen werden. Es werden aber auch Hochdruckmodifikationen mit Halbleitereigenschaften und supraleitende Verbindungen von Interesse sein.

Zusammenfassend kann man damit einschätzen, daß sich mit der Hochdruck-Hochtemperaturphysik ein modernes Gebiet entwickelt hat, das in seiner Weiterführung wichtige Grundlagenkenntnisse für die Festkörperphysik, die Werkstoff-Forschung, die Physik der Erde und der Planeten bringen wird.

## 7. Literatur

- [1] KAWAI, N.; MOCHIZUKI, S.      Jussulator-metal transition in NiO.  
Solid State Comm. 9 (1971), 1393 - 1395
- [2] VOLLSTÄDT, H.; SEIPOLD, U.;      Experimentelle Möglichkeiten zur Untersuchung der  
WÄSCH, R.                              Eigenschaften von Gesteinen und Mineralen unter  
extremen Bedingungen.  
Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss. B 15 (1970), 3/4,  
313 - 377

- [3] NEUHAUS, A. Über Phasen- und Materie-Zustände in den tieferen und tiefsten Erdzonen.  
Geol. Rundschau 57 (1968), 972 - 1001
- [4] STILLER, H.; LUCKE, O.;  
WAGNER, F.C. Neuere Ergebnisse aus der Geophysik II.  
Physik der Erdkruste und des oberen Erdmantels,  
Teil 2.  
Fortschr. der Physik 15 (1967), 755 - 791
- [5] KLEBER, W.; WILKE, K.-Th. Synthese und Kristallchemie anorganischer Stoffe  
bei hohen Drücken und Temperaturen.  
Kristall und Technik 4 (1969) 2, 165 - 199



Messungen der Wärmeleitfähigkeit an Gesteinen

von

U. Seipold

## 1. Einführung

Für fast alle Betrachtungen der Geothermie sind die Messungen des Wärmeflusses an verschiedenen Orten der Erdoberfläche der experimentelle Ausgangspunkt. Entsprechend der Definition des Wärmeflusses

$$(1) \vec{q} = -\lambda \text{ grad } T$$

ist zur Bestimmung dieser Größe außer der Kenntnis des Temperaturgradienten eine Messung der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  des entsprechenden Gesteins erforderlich. Für theoretische Modellberechnungen, z. B. zur thermischen Geschichte der Erde und zur Temperaturverteilung in der Erde, muß die Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Tiefe und damit in Abhängigkeit von Druck und Temperatur bekannt sein. Besonders die Bestimmung der letzteren Zusammenhänge wirft erhebliche experimentelle Probleme auf. Es gibt infolgedessen sehr wenige Arbeiten über Wärmeleitungsuntersuchungen bei hohen Drücken [4, 12, 23].

Die Kenntnis der thermischen Eigenschaften von bestimmten Gesteinen ist aber auch häufig bei Problemen der angewandten Geophysik erforderlich, beispielsweise wenn es um die Berechnung der Klimatisierung von Schachtanlagen, Tunneln usw. geht. Bei diesen Aufgabenstellungen sind meist relativ umfangreiche Probenkollektionen durchzumessen, um zu repräsentativen Aussagen über größere Bereiche zu gelangen und nicht durch Zufälligkeiten bei der Probenentnahme irreführt zu werden. Es ist daher angebracht, bei der Auswahl eines geeigneten Meßverfahrens auch arbeitsökonomische Gesichtspunkte mit zu berücksichtigen. Die Messungen der thermischen Leitfähigkeit sind im Vergleich zu denen der elektrischen wesentlich aufwendiger. Für die Bestimmung dieser physikalischen Größe existiert eine große Zahl verschiedener Methoden, die sich sowohl hinsichtlich der Probengeometrie als auch hinsichtlich des Charakters der Zeitveränderlichkeit unterscheiden. Bei der Untersuchung von Gesteinen sind jedoch eine Reihe von Nebenbedingungen zu berücksichtigen, durch die die Zahl der Möglichkeiten erheblich eingeschränkt wird. Für Routineuntersuchungen kommen nur solche Probenformen in Betracht, die sich mit den üblichen Ausrüstungen von Gesteinsaufbereitungslabors in einer angemessenen Zeit realisieren lassen. Die Proben sollten groß im Vergleich zu den Kornabmessungen sein, andererseits nimmt bei stationären Verfahren die Meßzeit mit der Probengröße erheblich zu, so daß man einen Kompromiß zwischen beiden Gesichtspunkten finden muß. Eine kurze Meßzeit ist nicht nur aus arbeitsökonomischen Gründen anzustreben, sondern auch zur Verhinderung von Veränderungen des Gesteins während der Messung. Wenn beispielsweise Untersuchungen mit Hilfe des Plattenverfahrens mehrere Stunden dauern, ist besonders bei stark porösen Gesteinen mit Änderungen der Wärmeleitfähigkeit durch Wasserverluste zu rechnen.

Bei jedem Meßverfahren muß in der zu untersuchenden Substanz zur Erzeugung eines Wärmestroms ein Temperaturgefälle erzeugt werden. Besonders bei punkt- und linienförmigen Wärmequellen muß bei Messungen an Gesteinen darauf geachtet werden, daß es dabei zu keinen zu starken lokalen Erhitzungen kommt, durch die die Struktur und damit die thermischen Eigenschaften beeinflusst werden können.

## 2. Methoden zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Gesteinen.

### 2.1 Plattenverfahren

Bei diesem Verfahren [1] wird die Leitfähigkeit der zu untersuchenden plattenförmigen Substanz mit der eines bekannten Materials (Glas, Marmor, Quarz, Kunststoffe) verglichen, d. h. eine Relativmessung vorgenommen. Die zu vergleichenden Platten werden übereinandergestapelt und nach Erzeugung einer Temperaturdifferenz mit Hilfe von Kühl- und Heizplatten wird die Einstellung des stationären Zustandes abgewartet. Dazu sind bei den üblichen Plattenabmessungen Zeiten in der Größenordnung von mehreren Stunden erforderlich. In dieser langen Meßzeit liegt ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens. Die Platten müssen zur Verminderung des Übergangswiderstandes eine möglichst glatte und ebene Oberfläche erhalten. Der Kontaktwiderstand kann durch Ergänzungsmessungen eliminiert werden. Das Plattenverfahren wurde von uns nicht benutzt, da für die Dauer der langen Meßzeit die Wassersättigung der Gesteinsproben nicht gewährleistet werden kann. Man könnte versuchen, die Zeit zur Einstellung des Gleichgewichts durch die Benutzung kleinerer Proben zu verkürzen [16], jedoch ist dann mit einer relativen Zunahme der Fehler durch Kontaktwiderstände und Randeffekte zu rechnen. Außerdem sollte die Probe so groß sein, daß sich Gesteinsinhomogenitäten möglichst bereits bei der Messung ausmitteln. Das Verfahren hat den Vorteil, daß sich mehrere Messungen in verschiedenen Richtungen an der gleichen Probe durchführen lassen, wie es für Anisotropieuntersuchungen erforderlich ist [11].

### 2.2 Impulsverfahren

Orientierende Untersuchungen wurden mit einem Impulsverfahren [17, 19] durchgeführt. Dazu wurde ein zylindrischer Bohrkern auf einer Stirnfläche im Abstand von 25 mm mit zwei axialen Bohrungen versehen. In eine Bohrung wurde ein Heizer, in die andere ein Thermoelement einzementiert. Nach einem Heizstromimpuls von 3 bis 20 s Dauer wird die Temperatur am Ort des Thermoelements als Funktion der Zeit registriert. Für die Auswertung werden die zeitliche Lage des Temperaturmaximums sowie seine Höhe benötigt. Abb. 1 zeigt Beispiele entsprechender Registrierungen. Nach einigen Tests wurde von einer Anwendung dieses Verfahrens Abstand genommen. Für den Nachweis eines kurzen Impulses von einigen Sekunden Dauer ist eine relativ hohe Heizleistung erforderlich, die zu einer starken lokalen Erhitzung des Gesteins und zu damit verbundenen Änderungen führt. Außerdem ist das auftretende Temperaturmaximum sehr breit, so daß seine genaue Lokalisierung kritisch ist. Der wesentliche Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß man mit seiner Hilfe gleichzeitig die Wärme- und die Temperaturleitfähigkeit  $K$  bestimmen kann und damit entsprechend der Beziehung

$$(2) \lambda = C \varrho K, \quad \varrho = \text{Dichte}$$

auch die spezifische Wärme  $C$ .

### 2.3 Nichtstationäre Verfahren mit Linienquellen

Mehrere nichtstationäre Verfahren, die von uns näher untersucht wurden, lassen sich auf ein gemeinsames Grundprinzip zurückführen. Man betrachtet eine Linienquelle in einem unendlich ausgedehnten Medium. Es wird vorausgesetzt, daß die Quelle einen

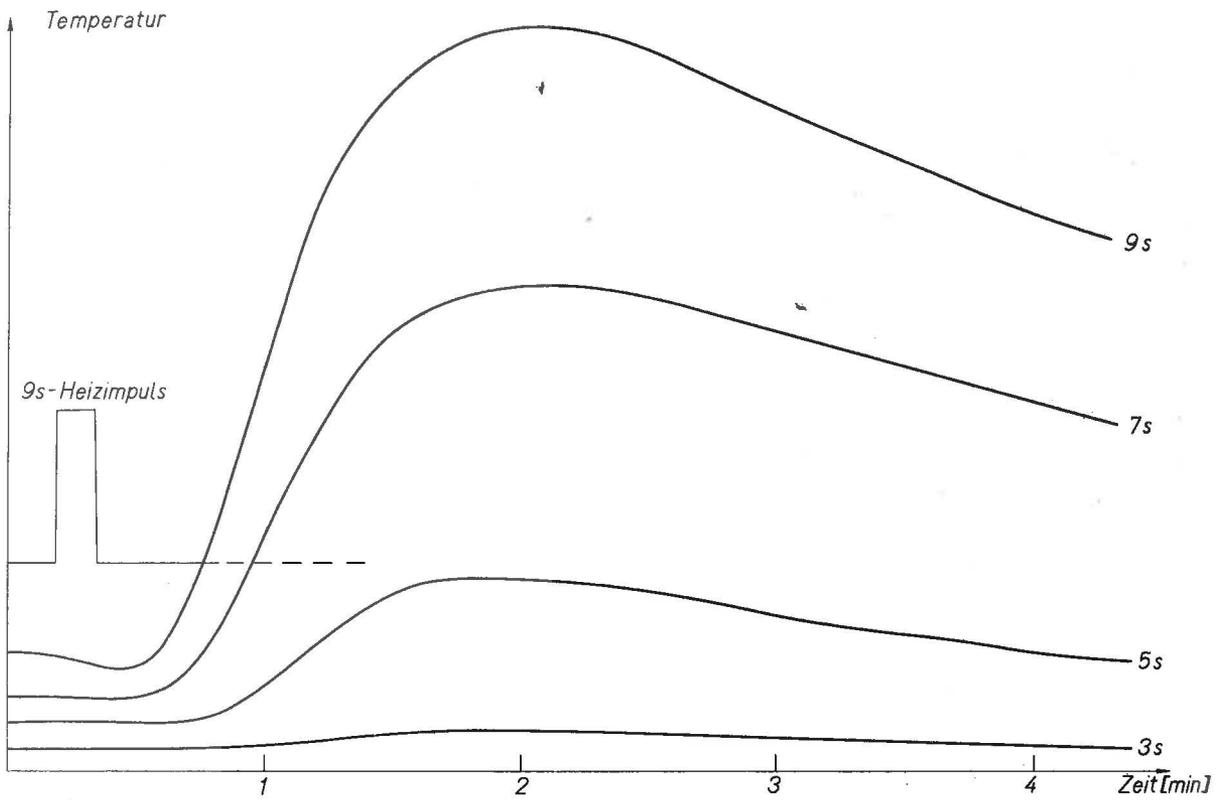


Abb. 1 Temperatur-Zeit-Verlauf bei Impulsheizung, Heizleistung 145 W, Parameter Impulslänge

verschwindenden Querschnitt besitzt und unendlich lang ist. Vernachlässigt man ferner den Übergangswiderstand zwischen der Quelle und dem umgebenden Medium, so erhält man für die Zeitabhängigkeit der Temperatur in einem Punkt im Abstand  $r$  von dem Heizer die Beziehung [3]

$$(3) \quad T = -\frac{q}{4\pi\lambda} \operatorname{Ei}\left(-\frac{r^2}{4Kt}\right), \quad q = \text{Heizleistung/Heizerlänge}$$

Zahlenwerte der Funktion  $\operatorname{Ei}(x)$  sind in den Tabellenwerken von JAHNKE und EMDE angegeben. Das Exponentialintegral kann in eine Reihe entwickelt werden, die für kleine Werte des Arguments, demnach für große Zeiten und kleine Abstände, nach den ersten Gliedern abgebrochen werden kann:

$$(4) \quad T = \frac{q}{4\pi\lambda} \left( \ln \frac{4Kt}{r^2} - \gamma \right), \quad \gamma = 0,5772 \text{ EULERSche Konstante.}$$

Diese Näherung ermöglicht eine erhebliche Vereinfachung der Auswertung. Wird die Temperatur als Funktion der Zeit unter Benutzung eines logarithmischen Zeitmaßstabes dargestellt, so erhält man eine Kurve, die sich asymptotisch einer Geraden nähert. Aus dem Anstieg der Geraden kann die Wärmeleitfähigkeit entsprechend der Beziehung

$$(5) \quad \lambda = \frac{q}{4\pi} \cdot \frac{\ln t_2/t_1}{T_2 - T_1}$$

berechnet werden. Ein Teil der Abweichungen, die bei jeder experimentellen Anordnung von den Voraussetzungen der Theorie auftreten, läßt sich erforderlichenfalls durch eine empirische Korrektur der Zeitskala berücksichtigen. Von JÄGER [13, 14] wurde die Theorie unter Berücksichtigung des Kontaktwiderstandes und endlichen Durchmessers weiterentwickelt. Die Ergebnisse sind jedoch relativ kompliziert, so daß sie bei einer Bearbeitung größerer Probenkollektionen kaum einzusetzen sind.

Es wurden von uns drei Varianten des obigen Meßprinzips näher erprobt, von denen sich eine für eine breite Anwendung besonders geeignet erwies. Als Proben wurden in jedem Fall Bohrkerne benutzt.

### 2.3.1 Zweischlitzverfahren

In einen zylindrischen Bohrkern mit einem Durchmesser von 12 cm wurden in eine Stirnfläche zwei in einem Abstand von 15 mm parallellaufende Schlitzte 10 mm tief eingeschnitten. In den einen Schlitz wurde ein Heizdraht aus Aurothan 43 mit einem Durchmesser von 0,2 mm einzementiert, in den anderen ein NiCr-Ni-Thermoelement. Der Heizstrom wird einer stabilisierten Stromquelle entnommen. Dadurch ist gewährleistet, daß bei steigender Temperatur des Drahtes und damit wachsendem Widerstand die Heizleistung wesentlich konstant bleibt. Sehr günstig wirkt sich in dieser Beziehung der niedrige Temperaturkoeffizient des Widerstandes von Aurothan 43 aus (vom Hersteller wird für das interessierende Intervall von 20 bis 40 °C eine Widerstandsänderung zwischen  $-3 \cdot 10^{-4}$  und  $+2 \cdot 10^{-4}$  garantiert). Die Thermospannung wird mit einem Kompensationsbandschreiber als Funktion der Zeit gemessen.

Zur Auswertung der Kurve  $T(t)$  wurde der Zeitmaßstab mit einer willkürlichen Einheit  $t_0$  linear geteilt. Dann wurden bei ganzzahligen Vielfachen  $nt_0$  dieser Einheit die entsprechenden Temperaturen  $T(nt_0)$  abgelesen. Diese Werte wurden benutzt, um die Quotienten  $T(2nt_0)/T(nt_0)$  für eine möglichst große Zahl von  $n$ -Werten zu bil-

den. Nach der zugrundeliegenden Theorie muß

$$(6) \quad \frac{T(2n t_0)}{T(n t_0)} = \frac{E i\left(-\frac{r^2}{4K \cdot 2n t_0}\right)}{E i\left(-\frac{r^2}{4K n t_0}\right)}$$

sein. Vergleicht man die gemessenen Quotienten  $T(2n t_0)/T(n t_0)$  mit den Funktionswerten der Funktion  $F(x) = \frac{E i(-x)}{E i(-2x)}$ , so kann man die Argumente  $x = \frac{r^2}{4K \cdot 2n t_0}$  bestimmen. Bildet man daraus  $nx$ , so muß sich der konstante Werte  $\frac{r^2}{4K \cdot 2 t_0}$  ergeben, aus dem  $K$  berechnet werden kann. Die Konstanz des Wertes  $nx$  ist gleichzeitig ein Test auf die Anwendbarkeit der Theorie. Wegen der Gültigkeit von (3) erhält man den Faktor  $q/4\pi\lambda$  durch die Division  $T(n t_0)/[-E i(2nx)]$ . Die Ergebnisse für verschiedene  $n$ -Werte wurden gemittelt und dann aus dem Mittelwert  $\lambda$  berechnet. Tab. 1 zeigt ein Beispiel für eine derartige Auswertung. Zur Probe wurde mit den auf diese Weise bestimmten Werten von  $\lambda$  und  $K$  die Temperatur-Zeit-Kurve berechnet. Wie Abb. 2 zeigt zeigt, liegen die Meßpunkte genau auf dieser Kurve.

Es wurde nun untersucht, wie weit man die relativ zeitaufwendige Auswertung umgehen kann, indem man die asymptotische Näherung für die Temperaturkurve benutzt. Zu diesem Zweck wurde mit den gemessenen Werten von  $K$  und  $\lambda$  die asymptotische Gerade berechnet und in Abb. 2 eingezeichnet. Wie man sieht, ist die Meßkurve am Ende der Meßzeit von etwa 8 Minuten noch weit von der Geraden entfernt. Weiterführende Untersuchungen zeigten, daß auch bei Meßzeiten bis 30 Minuten die asymptotische Gerade noch zu weit von den Meßpunkten entfernt ist bzw. die Krümmung der Kurve noch so stark ist, daß die Steigung der Geraden nicht eindeutig zu bestimmen ist. Eine wesentliche Verlängerung der Meßzeit scheint uns nicht sinnvoll, da dann damit zu rechnen ist, daß die Abweichungen von den Voraussetzungen der Theorie hinsichtlich der endlichen Ausdehnung der Probe wesentlich werden. Nach den gewonnenen Erfahrungen mit der Ausbreitung von Wärmeimpulsen im Gestein sollten die Meßzeiten bei Bohrkernen mit rund 10 cm Durchmesser nicht wesentlich über 5 Minuten liegen, wenn man die Proben in der Theorie als ein unendlich ausgedehntes Medium ansehen will. Bei einer thermischen Isolation der Probe von der Umgebung ist zu erwarten, daß die Temperatur infolge der endlichen Ausdehnung zu stark ansteigt, bei freier Oberfläche des Bohrkerns sind wegen des nicht allgemein einzuschätzenden Einflusses der Konvektion die Verhältnisse völlig unübersichtlich. Am günstigsten wäre die Einbettung in ein Medium, dessen thermische Eigenschaften denen des Gesteins ähnlich sind.

Man kann durch Verkürzen des Abstandes zwischen Heizdraht und Thermoelement die Zeit bis zur Erreichung der Asymptote verkürzen. Wegen der quadratischen Abhängigkeit vom Abstand ist diese Maßnahme sehr wirksam; jedoch muß man berücksichtigen, daß man sehr bald in Größenordnungen kommt, bei denen die Messung des Abstandes sehr fehlerhaft wird und sich außerdem der Einfluß der endlichen Schlitzbreite bemerkbar macht. Insgesamt gesehen ist also zu konstatieren, daß man bei der Anwendung des Zweischlitzverfahrens die asymptotische Näherung wohl kaum benutzen können wird. Die im Prinzip gleichen Erfahrungen wurden mit einer Meßanordnung gemacht, bei der sich Heizer und Thermoelement in zwei Bohrungen in einer Stirnfläche des Bohrkerns und parallellaufend zur Achse befinden.

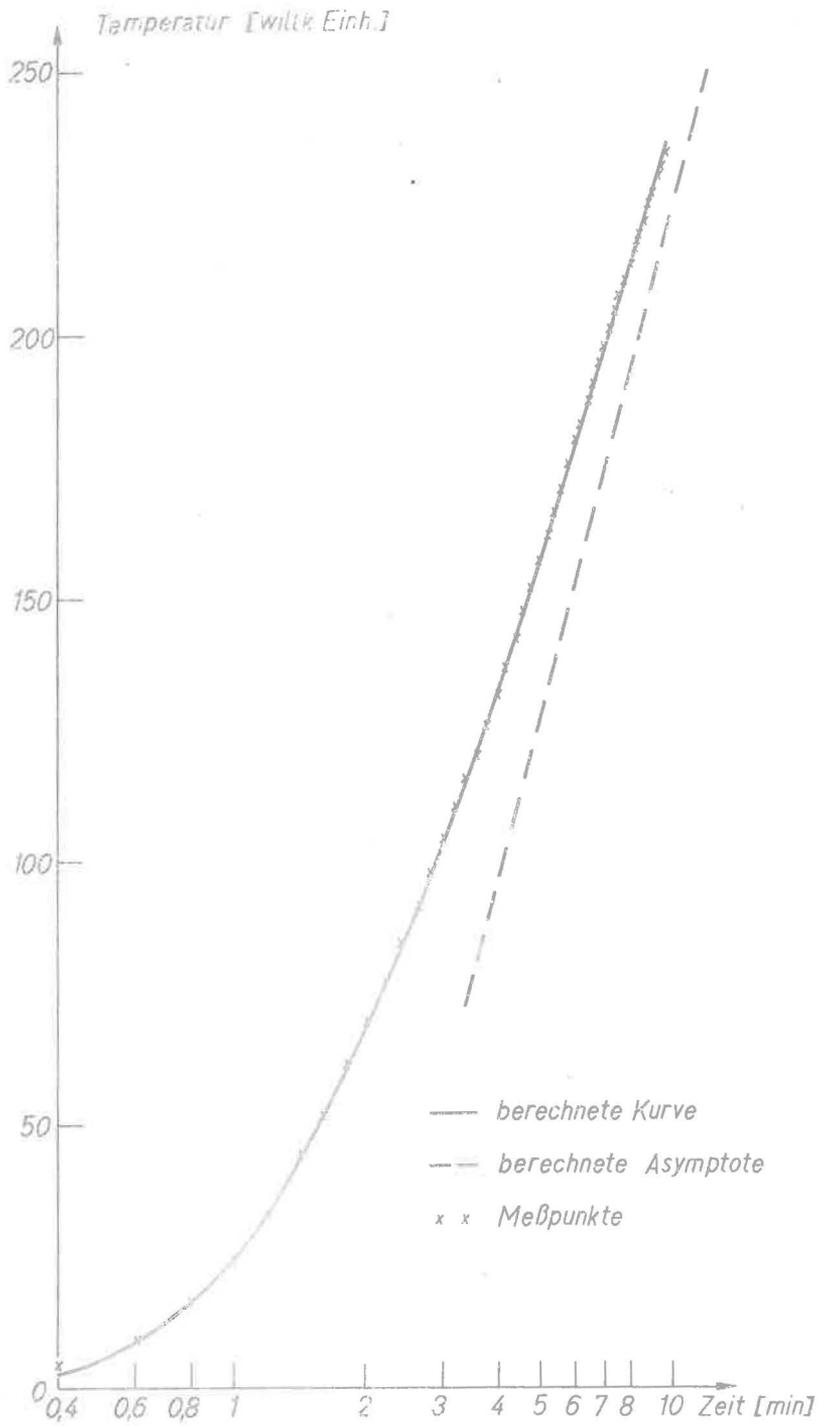


Abb. 2 Temperatur-Zeit-Verlauf beim Zweischlitzverfahren

Tab. 1 Auswertung beim Zweischlitzverfahren

n	$T(n t_0)$	$T(2 n t_0)$	$\frac{T(2 n t_0)}{T(n t_0)}$	x	n x	$\frac{T(n t_0)}{-Ei(-\frac{28,46}{n})}$
15	8,5	33	3,88	0,87	13,05	(151,2)
20	16	52	3,25	0,70	14,00	141,6
25	23,5	69,5	2,96	0,63	15,75	134,3
30	33	84,5	2,56	0,504	15,12	137,5
35	44,5	98	2,20	0,379	13,26	145,9
40	52	110,5	2,12	0,350	14,00	141,6
45	62	120	1,94	0,278	12,51	144,5
50	69,5	131,5	1,89	0,260	13,00	143,9
55	77	142	1,84	0,242	13,31	142,8
60	84	152,5	1,80	0,226	13,56	142,7
65	92	162	1,76	0,210	13,65	143,1
70	98	171,5	1,75	0,204	14,28	141,6
75	104,5	180,5	1,73	0,194	13,55	141,2
80	110,5	188	1,70	0,186	14,88	141,3
85	115,5	194,5	1,68	0,181	15,38	140,0
90	120	201,5	1,68	0,180	16,20	138,2
95	126	207,5	1,65	0,162	15,39	139,1
100	131,5	213	1,62	0,151	15,1	138,1
105	137	219	1,60	0,131	13,76	139,5
110	142	224,5	1,58	0,134	14,74	139,6
115	148	230	1,55	0,125	14,37	140,8
					14,23	141

$$T(n) = -141 Ei(-\frac{28,46}{n}) \approx 141 (0,577 + \ln \frac{28,46}{n})$$

$$t_0 = 2,4 \text{ s}, \quad T \text{ in willkürlichen Einheiten}$$

$$K = 0,0082 \text{ cm}^2/\text{s}$$

### 2.3.2 Sondenverfahren

Bei dem Sondenverfahren [6, 7, 24] ist das Thermoelement in unmittelbarer Nähe des Heizers angeordnet und bildet mit ihm zusammen eine konstruktive Einheit. Dadurch sind die Bedingungen für die Erreichung der asymptotischen Näherung schon nach einer kurzen Meßzeit erfüllt. Bei unserer Anordnung befindet sich die Sonde in einer Bohrung von 4 mm Durchmesser in der Achse des Bohrkerns. Sie wurde unter Benutzung eines Isolierröhrchens aus Sinterkorund als tragendem Element aufgebaut, das bei einem Durchmesser von 2,2 mm vier Bohrungen besitzt. Zwei Bohrungen enthalten eine Heizschleife aus Aurothandraht mit einem Durchmesser von 0,2 mm, die beiden anderen Drähte für ein NiCr-Ni-Thermoelement. Die Meßstelle des Thermoelements befindet sich in der Mitte der 50 mm langen Sonde. Wenn wassergesättigte Proben untersucht werden sollten, wurde der Bohrkern während der Messung bis fast zur oberen Kante in ein Gefäß mit Wasser gestellt. Auch die Bohrung war mit Wasser gefüllt, so daß ein guter Wärmekontakt zwischen Sonde und Gestein besteht. Die benutzte Meßmethode bietet die

sichere Gewähr, daß auch während der Dauer der Messung die Wassersättigung erhalten bleibt. In dieser Tatsache liegt ein wesentlicher Vorteil gegenüber anderen Verfahren. Entsprechend der Empfindlichkeit des benutzten Kompensationsbandschreibers von 1 mV wurde mit Heizleistungen zwischen 2 und 6 W gearbeitet. Dadurch erhöht sich die Temperatur am Thermoelement um rund 20 Grad. Die Heizleistung wird durch Strom- und Spannungsmessung mit einer Vierpunktmessung bestimmt. Wegen der geringen Temperaturerhöhung und der kurzen Meßzeit von wenigen Minuten sind Veränderungen der Probe während der Untersuchung nicht zu befürchten. Bei einer Bilanzierung des gesamten Zeitaufwandes ist bei einem Vergleich mit dem für Gesteinsuntersuchungen sehr viel benutzten Plattenverfahren zu berücksichtigen, daß die Auswertung langwieriger ist, da die Registrierkurve auf einen logarithmischen Zeitmaßstab umgezeichnet werden muß. Es bleibt jedoch auch unter Berücksichtigung dieses Umstandes eine Zeitersparnis bestehen.

Bei den Abmessungen der benutzten Sonde müßte nach einer Überschlagsrechnung die Asymptote nach ungefähr 15 s genügend nahe erreicht sein. Experimentell zeigt sich jedoch, daß die Gerade erst zu einem etwas späteren Zeitpunkt erreicht wird (nach etwa 30 s). Diese Diskrepanz ist dadurch bedingt, daß die oben angeführte Theorie folgende Fakten vernachlässigt:

1. Die Sonde hat einen von null verschiedenen Durchmesser und eine endliche Länge.
2. Der Übergangswiderstand zwischen Sonde und Gestein ist nicht verschwindend klein.
3. Die Sonde besteht aus einem Material mit anderen thermischen Eigenschaften als das Gestein.

Es ist möglich, durch den Übergang zu einer modifizierten Zeitskala  $t' = t - t_0$  diese Effekte zu berücksichtigen [28]. Bei der von uns gewählten Sondenkonstruktion war der Einfluß der Korrektur auf das Ergebnis so gering, daß sie häufig vernachlässigt werden konnte. Der Anstieg der Asymptote, aus dem die Wärmeleitfähigkeit berechnet wird, wird meist durch die Zeitkorrektur nicht sehr stark verändert. Im Gegensatz dazu wird der Schnittpunkt der Geraden mit den Koordinatenachsen, aus dem die Temperaturleitfähigkeit bestimmt werden kann, durch die Korrektur sehr stark beeinflusst. Es wurde deshalb auf eine Bestimmung dieser Größe verzichtet. Abb. 3 zeigt ein Beispiel für eine Kurve mit sehr starker Krümmung. Derartige Verhältnisse traten besonders bei Messungen bei hohen Temperaturen auf.

### 2.3.3 Anwendung des Sondenverfahrens bei hohen Temperaturen

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen wurde die in 2.3.2 beschriebene Meßsonde so modifiziert, daß sie den auftretenden thermischen Belastungen standhält. Dazu wurden alle Isolierteile aus keramischem Material (meist gesintertem  $Al_2O_3$ ) hergestellt. Als Heizer wurde ein 0,2 mm starker Platindraht benutzt, für die Stromzuführung und als Potentialleitungen dienten Nickeldrähte von 1 mm bzw. 0,35 mm Durchmesser. Alle Verbindungsstellen wurden geschweißt. Für das Einzementieren der Sonde in die Probe und die Verbindung der Isolierteile wurde Hochtemperaturmörtel HTM 70 benutzt. Der Bohrkern mit der Sonde wurde in einem Muffelofen auf die gewünschte Meßtemperatur erwärmt. Wegen der großen Masse der Probe dauerte die Einstellung des Gleichgewichts bei einer Temperatur mehrere Stunden. Diese lange Aufheizzeit ist ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens. In den Meßkreis für die Thermospannung wurde von einem aus Dekadenwiderständen aufgebauten Potentiometer eine definierte Spannung eingespeist, durch die der Teil der Thermospannung kompensiert wird, der

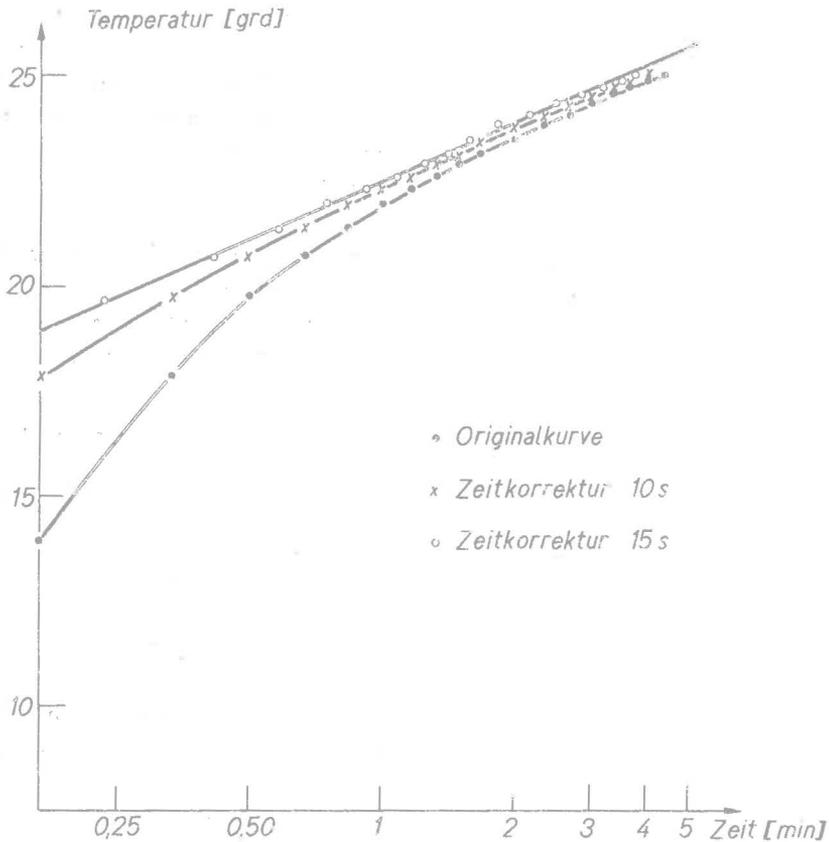


Abb. 3 Temperatur-Zeit-Verlauf beim Sondenverfahren

durch den Ofen bedingt ist. Auf den Schreiber gelangt nur die entsprechend dem Meßprinzip wesentliche, durch den Plantinheizer bedingte Thermospannung. Der Wert der Kompensationsspannung wird gleichzeitig für die Bestimmung der Ofentemperatur benutzt.

Ergebnisse einer Messung an Anhydrit sind in Abb. 4 dargestellt. Es wurde der erwartete Abfall der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur festgestellt. Nach den bisherigen Beobachtungen ist diese Abnahme jedoch nicht allein durch die Änderung der inneren Gittereigenschaften mit der Temperatur bedingt, sondern wenigstens zum Teil auch ein makroskopischer Effekt. Durch das Erhitzen entstehen Risse im Gestein, besonders an den Korngrenzen, die zu einer erheblichen Abnahme der Wärmeleitfähigkeit führen. Diese Änderungen sind irreversibel. Bei der betrachteten Anhydritprobe fiel z. B. die Wärmeleitfähigkeit von 0,019 cal/grad cm s beim Beginn der Messung nach Durchlaufen eines Aufheizzyklus (Aufheizen auf 650 °C und anschließende Abkühlung auf Raumtemperatur) auf 0,0073 cal/grad cm s ab. Man muß sich daher die Frage stellen, ob Wärmeleitungsmessungen bei allein hoher Temperatur überhaupt sinnvoll sind. Unter

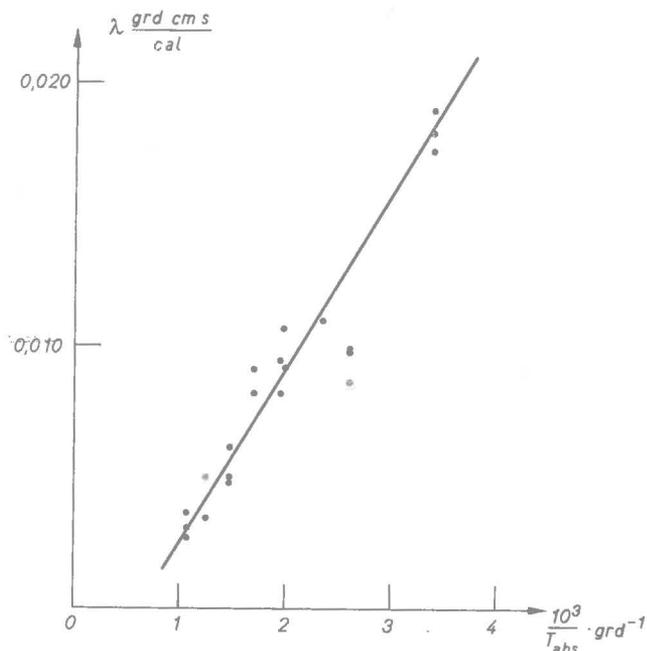


Abb. 4 Wärmeleitfähigkeit von Anhydrit als Funktion der Temperatur

natürlichen Bedingungen wird die Rißbildung durch den äußeren Druck weitgehend unterdrückt. Den tatsächlichen Gegebenheiten würde es daher wesentlich besser entsprechen, wenn die Laboruntersuchungen bei gleichzeitig hohem Druck und hoher Temperatur erfolgen würden.

### 3. Meßergebnisse

Erste Routineuntersuchungen wurden unter Anwendung des beschriebenen Sondenverfahrens an einer Kollektion von Sedimentgesteinen vorgenommen, die aus Bohrungen innerhalb eines kleinen Gebietes in der Niederlausitz stammen. Die Ergebnisse sind in der Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2

	Tiefe	$\lambda \cdot \text{grad cm s/cal}$
grauer Tonmergelstein	290 m	0,0046
	290 m	0,0049
	1585 m	0,0050
Anhydrit	940 m	0,0138
	1275 m	0,0137
	1530 m	0,012
Dolomit	940 m	0,0094
	1290 m	0,0081
	1300 m	0,0082
Kalkstein	1150 m	0,0054
	1150 m	0,0052
Kalkmergel	1315 m	0,0080
	1575 m	0,0079
Sandstein, hellgrau	280 m	0,0058
	300 m	0,0047
	325 m	0,0048
	350 m	0,0043
Sandstein, feinkörnig, rötlichbraun	310 m	0,0077
	350 m	0,0067
	385 m	0,0054
	400 m	0,0068
	425 m	0,0058
	450 m	0,0055
Sandstein, mittelkörnig, rot	1300 m	0,0110
	1310 m	0,0111
	1600 m	0,0093
	1600 m	0,0105
Konglomerate	975 m	0,0092
	1250 m	0,0069
	1260 m	0,0081
	1330 m	0,0070
	1600 m	0,0082

#### 4. Theoretische Betrachtungen

Bei einer theoretischen Betrachtung der Wärmeleitung [2, 5, 15] ist davon auszugehen, daß der Wärme-(Energie)-Transport durch die Gesamtheit der vorhandenen Elementaranregungen (Phononen, Elektronen, Excitonen, Spinwellen usw.) erfolgen kann. Da

die Mehrzahl der Gesteine als Dielektrika ohne magnetische Fernordnung zu betrachten ist, verbleiben als Energieträger praktisch nur die Phononen. Sehr umstritten ist die Frage, ob man mit einem Excitonenbeitrag zur thermischen Leitfähigkeit rechnen muß [21]. In den letzten Jahren hat sich mit zunehmender Zahl der Experimente an halbleitenden Materialien die Meinung verstärkt, daß es keinen derartigen Effekt gibt und alle Wärmeleitungserscheinungen durch andere Mechanismen erklärt werden können. Im Gegensatz dazu wird von LJUBIMOVA [17, 18] mit einem erheblichen Einfluß der Excitonenefekte im Bereich des Erdmantels gerechnet.

Bei der Erzeugung eines Temperaturgradienten in einem Material wird die Drift der Elementaranregungen entgegengesetzt zum Gradienten bevorzugt. Dadurch ergeben sich zeitliche Änderungen der Besetzungszahlen der Energiezustände, wodurch eine Abweichung vom thermischen Gleichgewicht auftritt. Durch eine Reihe von Relaxationsmechanismen wird eine Wiederherstellung des Gleichgewichtszustandes angestrebt. Beide Effekte wirken sich also entgegen und führen zu einer stationären Nichtgleichgewichtsverteilung. In dieser Situation fließt dann makroskopisch gesehen ein konstanter Wärmestrom entgegengesetzt zum Temperaturgradienten entsprechend (1), dessen Betrag durch die verschiedenen Streuprozesse für die Elementaranregungen begrenzt wird. Damit wird die Wärmeleitfähigkeit entscheidend durch diese Relaxationsvorgänge bestimmt. Die verschiedenen in dieser Weise wirksamen Wechselwirkungen können in ihrer Wirkung durch die Angabe entsprechender Relaxationszeit  $\tau_i$  charakterisiert werden. Noch anschaulicher ist die Einführung einer mittleren freien Weglänge  $l_i$  der Elementaranregungen durch die Definition

$$(7) \quad l = v \cdot \tau,$$

wo  $v$  die Geschwindigkeit der Elementaranregungen ist. Bei der gleichzeitigen Wirkung mehrerer Relaxationsmechanismen sind die einzelnen freien Weglängen  $l_i$  zu einer Resultierenden  $l$  zusammenzufassen:

$$(8) \quad 1/l = \sum_i \frac{1}{l_i}.$$

Für die Wärmeleitfähigkeit erhält man damit

$$(9) \quad \lambda = \frac{1}{3} \int \rho C(\nu) l(\nu) v(\nu) d\nu,$$

$C(\nu)$ : Beitrag der Phononen der Frequenz  $\nu$  zur spezifischen Wärme. Da die Berechnung der freien Weglänge ohnehin mit erheblichen Unsicherheiten behaftet ist, wird für  $C(\nu)$  die einfache Näherung der DEBYEschen Theorie benutzt. Damit werden die durch Dispersion und Anisotropie bedingten Effekte vernachlässigt. Betrachtet man ein Gestein als ein polykristallines Material, so ist die letztere Vernachlässigung (abgesehen von Druckanisotropien) akzeptabel. Bei der Interpretation von Meßergebnissen wird häufig die Frequenzabhängigkeit der Größen in (9) unberücksichtigt gelassen und mit entsprechenden frequenzgemittelten konstanten Werten operiert.

Wegen der Unzulänglichkeiten der Theorie ist nicht zu erwarten, daß sie auch nur annähernd genaue Absolutwerte liefern wird. Sie ist jedoch in der Lage, Voraussagen über allgemeine Tendenzen zu machen, z. B. über die Temperaturabhängigkeit. Außerdem kann man unter Berücksichtigung der theoretischen Ergebnisse in günstigen Fällen bei dem Vorliegen differenzierter experimenteller Untersuchungen auf die der Wärmeleitung im speziellen Fall zugrundeliegenden Wechselwirkungen schließen. Sehr wichtig für eine Einschätzung der Wirksamkeit der einzelnen Streuprozesse ist die Betrachtung ihrer Temperaturabhängigkeit.

Für den Wärmeleitungsmechanismus in Gesteinen ist zu erwarten, daß als wesentlichste Effekte die Wechselwirkung der Phononen miteinander infolge von anharmonischen Gitterkräften und die Streuung an Gitterfehlern in Erscheinung treten werden. Die Anharmonizität der Gitterkräfte führt zum Auftreten von Drei-Phononen-Wechselwirkungen, die sich in Normal- und Umklappprozesse einteilen lassen. Von diesen sind besonders die letzteren wesentlich. Sie führen zu einer Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Form

$$\lambda \sim \frac{1}{T} \quad \text{für } T > \theta, \quad \theta = \text{DEBYEtemperatur.}$$

Sie konnte bei zahlreichen Substanzen experimentell gefunden werden. Eine große Bedeutung wird bei Gesteinen die Streuung an Gitterfehlern haben. Damit sollen nicht die Wirkungen der Porosität gemeint sein, die an dieser Stelle nicht betrachtet werden sollen [20, 22, 25]. Eine sehr große Rolle werden die Punktdefekte spielen. Die weiträumigen Silikatgitter sind wie kaum eine andere Strukturgruppe geeignet, Atome auf Zwischengitterplätzen einzubauen. Dadurch können die Ionen des Kristallgitters nicht nur gegen Fremdionen der gleichen Wertigkeit, sondern sogar gegen Ionen anderer Wertigkeit ausgetauscht werden, wobei zur Erhaltung der Ladungsneutralität zusätzliche Ionen an Gitterlücken eingebaut werden. Durch diese Möglichkeiten ergibt sich eine weite Variationsbreite der Zusammensetzung. Jede Abweichung vom normalen Aufbau bedingt aber einen lokalen Unterschied in der Massenverteilung und in den elastischen Eigenschaften und wirkt damit als Streuzentrum. Ferner ist zu berücksichtigen, daß bei den Bedingungen, unter denen die Gesteine entstanden sind, eine ungestörte Kristallisation kaum möglich war, so daß auch mit einer erheblichen Dichte der Kristallbaufehler zu rechnen ist. Andererseits ist nicht zu erwarten, daß sich unter den Bedingungen der Kruste und des Mantels die Korngrenzen sehr stark bemerkbar machen, da sie wesentlich die Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen beeinflussen. Die obigen Betrachtungen machen plausibel, daß die Wärmeleitfähigkeit der Gesteine relativ gering ist und bei der gleichen Gesteinsart wegen der Zufälligkeit der Gitterfehler in recht großen Bereichen streut. Gleichzeitig wird verständlich, warum die Gesteine bzw. Mineralien mit einfacher, wenig variabler chemischer Zusammensetzung und relativ homogenem Aufbau (Quarz, Dolomit, Anhydrit) verhältnismäßig hohe und wenig streuende Wärmeleitfähigkeiten haben [8, 9].

Bei einer Betrachtung der Wärmeübertragung in Gesteinen unter den Bedingungen des mittleren Erdmantels ist zu berücksichtigen, daß zu der Wärmeleitung zusätzliche Beiträge durch die Wärmestrahlung geliefert werden, die nach neueren Untersuchungen an Olivinen jedoch nicht allzu hoch sind [26, 27]. Auf alle Fälle ist es sicher nicht zulässig, bei jeder Abweichung von der normalerweise gültigen Temperaturabhängigkeit  $\frac{1}{\lambda} \sim T$  sofort auf Strahlungsbeiträge zu schließen [4], da bei bestimmten Streumechanismen (Vier-Phononen-Prozesse) bei hohen Temperaturen Terme wirksam werden, die quadratisch von der Temperatur abhängig sind [15].

Sehr kritisch ist die Frage der Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit. Es liegt darüber sehr wenig experimentelles Material und keine selbständige Theorie vor. Die bei niedrigen Drücken beobachtete, zunächst relativ starke Zunahme der Wärmeleitfähigkeit ist sicher auf rein makroskopische Effekte zurückzuführen (Schließen von Rissen und Poren) [12]. Dieser Faktor dürfte jedoch bei Drücken über 10 kb keine Rolle mehr spielen. Trotzdem wurde eine weitere, langsamere Zunahme der Wärmeleitfähigkeit mit steigendem Druck beobachtet. Diese Tatsache kann eventuell dadurch erklärt werden, daß mit zunehmendem Druck Gitterbaufehler ausheilen. Außerdem kommt es

durch die Verkürzung der Gitterabstände zu einer Verstärkung der Bindungen. Es ist allgemein bekannt, daß Substanzen mit starken Bindungen hohe Wärmeleitfähigkeiten haben (geringe Anharmonizität). Auf diese Weise lassen sich die bisher sehr spärlichen Hochdruckversuche an wenigen Mineralen wenigstens in der Tendenz verständlich machen.

### Literatur

- [1] BECK, A.E. und J.M. BECK, Zur Messung der thermischen Leitfähigkeit von Gesteinen mit der divided-bar-Apparatur. Trans. Amer. Geophys. Union 39 (1958), 1111
- [2] BIRCH, F., and H. CLARK, The thermal conductivity of rocks and its dependence upon temperature and composition. Amer. J. Science 238 (1940), 613
- [3] CARSLAW, H.S., and J.C. JAEGER, Conduction of heat in solids. Oxford 1959
- [4] FUJISAWA, H., N. FUJII, H. MIZUTANI, H. KANAMORI, and S. AKIMOTO, Thermal Diffusivity of  $Mg_2SiO_4$ ,  $Fe_2SiO_4$  and NaCl at high Pressures and Temperatures. J. Geophys. Res. 73 (1968), 4727
- [5] GOLDSMID, H.J., Die thermischen Eigenschaften der Festkörper. Berlin 1967
- [6] Van der HELD, E.F.M., J. HARDEBOL, and J. KARLSHOFEN, On the measurements of the thermal conductivity of liquids by a non stationary method. Physica 19 (1953), 208
- [7] Von HERZEN, R., and A.E. Maxwell, The measurement of thermal conductivity of deep-sea sediments by a needle-probe method. J. Geophys. Res. 64 (1959), 1557
- [8] HORAI, K., Thermal conductivity of rockforming minerals. J. Geophys. Res. 76 (1971), 1278.
- [9] HORAI, K., and G. SIMMONS, Thermal conductivity of rockforming minerals. Earth Plan. Sci. Letters 6 (1969) 359
- [10] HORAI, K., and G. SIMMONS, An empirical relationship between thermal conductivity and DEBYE temperature for silicates. J. Geophys. Res. 75 (1970), 978
- [11] HURTIG, E., Untersuchungen zur Wärmeleitfähigkeitsanisotropie von Sandsteinen, Grauwacken und Quarziten. Pure Appl. Geophysics 60 (1965), 85
- [12] HURTIG, E. und H. BRÜGGER, Wärmeleitfähigkeitsmessungen unter einaxialem Druck. Tectonophysics 10 (1970), 67

- [13] JAEGER, J.C., The use of complete temperature-time-curves for determination of thermal conductivity with particular reference to rocks.  
Austr. J. Phys. 12 (1959), 203
- [14] JAEGER, J.C., The measurement of thermal conductivity and diffusivity with cylindrical probes.  
Trans. A.G.U. 39 (1958), 708
- [15] KLEMENS, P.G., Theory of the thermal conductivity of solids.  
R. P. Tye: Thermal conductivity, London - New York 1969
- [16] KRESL, M., Wärmeleitfähigkeit der Gesteine, Meßgerät und Bestimmungsmethoden.  
Freiberger Forschungshefte C 238
- [17] LUBIMOVA, E.A., Termika semli i luni.  
Moskau 1968
- [18] LUBIMOVA, E.A. On Processes of heat transfer in the Earth's Mantle.  
J. Phys. Earth 8 (1960)
- [19] LUBIMOVA, E.A., L.M. LUSOVA, F.V. FIRSOV u. a., Determination of surface heat flow on Old Mazesta.  
Ann. Geof. 14 (1961), 157
- [20] SOMERTON, W.H., Some thermal characteristics of porous rocks.  
J. Petrol. Technol. (1958), 61
- [21] STEIGMEIER, E.F., Thermal conductivity of semiconducting materials.  
In: R. P. Tye, Thermal conductivity, London - New York 1969
- [22] SUGAWARA, A., and Y. YOSHIKAWA, An investigation on the thermal conductivity of porous materials and its application to porous rocks.  
Austr. J. Phys. 14 (1961), 469
- [23] WALSH, J.B., and E.R. DECKER, Effect of pressure and saturating fluid on the thermal conductivity of compact rock.  
J. Geophys. Res. 71 (1966), 3053
- [24] WOODSIDE, W., and J.H. MESSMER, Thermal conductivity of porous media.  
J. appl. Phys. 32 (1961), 1688
- [25] ZIERFUSS, H., and G. van der FLEET, Laboratory measurements of heat conductivity of sedimentary rocks.  
Bull. Amer. Ass. Petr. Geol. 40 (1956), 2475
- [26] PITT, G.D., and D.C. TOZER, Optical absorption measurements on natural and synthetic ferromagnesian minerals subjected to high pressures.  
Phys. Earth Planet. Inter. 2 (1970), 179

- [27] PITT, G.D., and D.C. TOZER, Radiative heat transfer in dense media and its magnitude in olivines and some other ferromagnesian minerals under typical upper mantle conditions. Phys. Earth Planet. Inter 2 (1970), 189
- [28] LENTZ, C.P., A transient heat flow method of determining thermal conductivity. Canad. J. Techn. 30 (1952), 155



Betrachtungen zur Rolle des Wassers im Erdmantel

von

R. Wäsch

## 1. Einleitung

Eng verknüpft mit den Diskussionen um eine low velocity layer ist die Frage nach der Bedeutung des Wassers im oberen Erdmantel. Der Einfluß des Wassers auf die verschiedensten physikalischen und chemischen Eigenschaften der dort vorliegenden Materie ist noch weitgehend ungeklärt. Einer der wesentlichsten Gründe dafür ist sicher der Umstand, daß im Erdmantel extreme thermodynamische Bedingungen herrschen, unter denen Wasser völlig neue Eigenschaften annimmt: Das Wasser befindet sich in einem überkritischen Zustand, den man als „fluid“ bezeichnet. Dieser Zustandsbereich - speziell bei sehr hohen Drücken und Temperaturen - ist bisher weniger erforscht und unsere Kenntnis darüber demzufolge sehr lückenhaft. Das liegt zum großen Teil an den Schwierigkeiten, die bei entsprechenden Experimenten seitens der zu verwendenden Werkstoffe auftreten. Überkritisches Wasser - in Bezug auf Druck und Temperatur - ist eine äußerst aggressive „Flüssigkeit“, die selbst durch Platin diffundieren kann.

Trotz der geschilderten Schwierigkeiten ist eine Bearbeitung dieses Problems von großer Wichtigkeit. Das wird bereits durch einen Fakt bewiesen: So erhöht sich im allgemeinen der Schmelzpunkt fester Stoffe mit dem Druck. Es ist aber auch von hydrothermalen Experimenten her bekannt, daß bei Anwesenheit von Wasser die Schmelz- bzw. Lösungstemperaturen vieler Stoffe (Oxide) mit steigendem Druck in gewissen Grenzen sinken. Das zieht natürlich für die Behandlung geophysikalischer Probleme einige Konsequenzen nach sich.

## 2. Vorbemerkungen

Zunächst muß geklärt werden, ob im Erdmantel überhaupt Wasser, in welcher Form auch immer, vorhanden ist.

Ausgehend von den meisten Modellen der Planetenentstehung kann angenommen werden, daß die frühe Erde wesentlich mehr flüchtige Bestandteile enthielt als die heutige. Obwohl nun seit Entstehung der Erde viel Wasser entwichen ist (in die Atmosphäre, Ozeane), könnte noch relativ viel im Erdkörper - und hier speziell im Mantel - vorhanden sein. Die Wassermenge ist wahrscheinlich nicht so groß, daß die Beziehung

$$P_{H_2O} = P_{total}$$

erfüllt ist. Es wird vielmehr

$$P_{H_2O} < P_{total}$$

sein. Auch in diesem Fall besteht aber die Möglichkeit einer durch das Wasser verursachten frühen magmatischen Aktivität in der Erde. Auf diese Weise kann eventuell auch die Eisenabscheidung zum Erdzentrum hin erklärt werden. Wenn Wasser im Erdmantel vorhanden ist, dann würde unter den dort herrschenden Bedingungen der Schmelzpunkt der Silikate stark herabgesetzt werden, so daß ein fluides Medium entstehen kann. Die Silikatviskosität wäre also so stark vermindert, daß sich Eisen zum Erdkern hin abscheiden kann.

Auch haben mineralogische und geochemische Studien der frühen klastischen Sedimente in der Erdkruste gezeigt, daß die Quellenbereiche dieser Sedimente zuletzt aus hoch differenzierten Gesteinen wie Granodiorit und Quarzdiorit bestanden. Diese hohe Differenziertheit erfordert ein sehr frühes Schmelzen. Das läßt sich aber nur sehr schwer mit Hilfe der „wasserfreien“ Modelle erklären. Diese Modelle erlauben keine bedeutenden partiellen Schmelzvorgänge des Mantelmaterials.

Wo befindet sich nun das Wasser, wenn man davon ausgeht, daß welches vorhanden ist?

Man hat an verschiedenen Stellen der Erde Kimberlit-Schlote untersucht, von denen man annimmt, daß sie bis in den Erdmantel reichen und dort auch ihren Ursprung haben. Dabei wurde von Mc Getchin et al. [1] der Moses Rock Dike im San Juan County in Utah (USA) sehr eingehend untersucht. In diesem Kimberlitschlot fand Mc Getchin einige wasserhaltige Minerale.

Zu den Mineralen des Kimberlits, die Wasser enthalten, gehören Serpentine, Talk, Glimmer (Biotit und Phlogopit), Chlorite, Amphibole und Vertreter der Humit-Gruppe. Am häufigsten waren Glimmer, Amphibole und der sogenannte Titanoklinohumit vertreten. Der Wassergehalt dieser Minerale ist recht beträchtlich, wobei es sich naturgemäß nur um Konstitutionswasser handelt. In Tab. 1 sind einige Minerale mit ihrem mittleren Wassergehalt aufgeführt.

Tab. 1 Wasserhaltige Minerale des Moses Rock Dike, San Juan County, Utah, USA. Der Wassergehalt ist in Gew. % angegeben.

Minerale	Zusammensetzung	H <sub>2</sub> O [Gew. %]
Serpentin	$(\text{OH})_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5$	13,0
Talk	$(\text{OH})_2\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}$	5,5
Biotit	$\text{K}(\text{OH}, \text{F})_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Ti})_{2-3} [(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}]$	4,2
Chlorit	$\{(\text{OH})_6(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_3\} \times \{(\text{OH})_2(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_3 [(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}]\}$	11,6
Amphibol (Antho- phyllit)	$(\text{OH})_2(\text{Mg}, \text{Fe})_7 [\text{Si}_8\text{O}_{22}]$	2,05
Titano- klinohumit	$(\text{OH}, \text{F})_2(\text{Mg}, \text{Ti})_3 [\text{SiO}_4]_4$	3,5

### 3. Das System Wasser-Festkörper im überkritischen Zustandsbereich

#### 3.1. Allgemeines

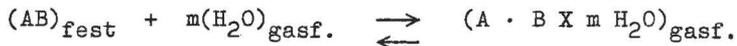
Spricht man vom überkritischen Zustandsbereich eines Stoffes, dann ist er überkritisch in Bezug auf einen Phasenübergang. Dabei gibt man bei der Betrachtung dieser Zustände der Temperatur im allgemeinen den Vorrang vor dem Druck.

Im überkritischen Bereich ist beim Wasser eine Unterscheidung zwischen gasförmiger und flüssiger Phase nicht mehr möglich. Dieser Zustand wird als „fluid“ bezeichnet. Die Eigenschaften z. B. von Wasser lassen sich im überkritischen Bereich kontinuierlich von denen eines „verdünnten“ Gases bis zu denen einer „heißen Flüssigkeit“ verändern. Entsprechend können dann auch Transportvorgänge ablaufen.

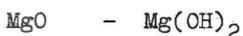
Aus der Gastheorie kann man nach TÖDHEIDE [2] ableiten, daß für den Translations-transport die Wärmeleitfähigkeit, Viskosität und das Produkt aus Dichte und Diffusionskoeffizient etwa mit der Wurzel der absoluten Temperatur ansteigen. Geht man von flüssigkeitsähnlichen Zuständen aus, liegen andere Verhältnisse vor. Hier ist der mittlere Abstand zwischen den Teilchen vergleichbar mit ihrem Durchmesser. Es wird also der Stoßtransport beherrschend. Dieser Mechanismus ist aber nur für die Übertragung von Energie und Impuls wirksam. Er bewirkt auch, daß Wärmeleitfähigkeit und Viskosität bei flüssigkeitsähnlicher Dichte um etwa 1 - 2 Zehnerpotenzen größer sind als bei geringeren Dichten. Zum Massentransport kann der Stoßtransport nicht beitragen. Hierzu bedarf es vielmehr eines aktivierten Platzwechselforganges, wobei wieder die Diffusion wichtig ist. Sie steigt exponentiell mit der Temperatur, gleichzeitig wird die Viskosität geringer. Es gibt deshalb bei mittleren Dichten ein Gebiet, in dem sich die Temperaturabhängigkeit der Viskosität umkehrt. Beim Wasser liegt dieser Bereich bei einer Dichte von  $\rho = 0,75$  bis  $0,8 \text{ g/cm}^3$ .

#### 3.2. Reaktion des überkritischen Wassers mit dem Festkörper

Dazu stellte TÖDHEIDE [2] folgende Betrachtungen an: Im überkritischen Wasser ist die Konzentration des Feststoffes in der „Gas“-Phase um Zehnerpotenzen größer, als es dem Dampfdruck des Feststoffes bei der betreffenden Temperatur entspricht. Die Ursache dafür liegt in der Absenkung des chemischen Potentials der Feststoffmoleküle in der „fluiden“ Phase. Dafür kann man folgende Reaktion angeben:



Die „gasförmigen“ Moleküle könnten für einige Oxide so aussehen:



Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion lautet

$$K = \frac{[AB \cdot m\text{H}_2\text{O}]}{(AB)_{\text{fest}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n} = \frac{C_{AB \text{ gelöst}}}{\text{Const.} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^m}$$

Daraus ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem log der Löslichkeit und dem log der Wasser-Konzentration:

$$\log C_{AB_{gel.}} = \text{const.} + m \log C_{H_2O}$$

Experimente haben gezeigt, daß die Löslichkeit vieler Oxide tatsächlich eine lineare Funktion der Wasserkonzentration oder der Wasserdichte über einem größeren Dichtebereich ist. Es ist klar, daß unter diesen extremen Bedingungen keine langlebigen Verbindungen vorliegen. Dazu ist die Austauschfrequenz viel zu hoch.

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die Löslichkeiten einiger Feststoffe im Wasser bei 500 °C und 1 kbar in ppm angegeben (nach [3,4]). Die Dichte des Wassers liegt bei  $\rho = 0,54 \text{ g/cm}^3$ .

Tab. 2 Löslichkeit einiger Feststoffe in Wasser bei hohen Drücken und Temperaturen

HO <sub>2</sub>	0,2	CaSO <sub>4</sub>	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8	BaSO <sub>4</sub>	40
SnO <sub>2</sub>	3	PbSO <sub>4</sub>	110
NiO	20	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4300
Nb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28		
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30	CaCO <sub>3</sub>	120
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90		
BeO	120	ZnS	204
SiO <sub>2</sub>	2600		
GeO <sub>2</sub>	8700	NaCl	561000

### 3.3. Dissoziation und elektrische Leitfähigkeit

Wie in Tabelle 2 gezeigt wird, ist Wasser unter extremen thermodynamischen Bedingungen in der Lage, beträchtliche Mengen von Oxiden zu lösen. Die Frage ist nun, in welcher Form die gelösten Feststoffe vorliegen. Sind sie in Ionen dissoziiert oder nicht oder liegen definierte Verbindungen mit dem Wasser vor.

Untersuchungen von FRANK [5] zeigen, daß Schwermetallsalzlösungen bis 500 °C und 6 kbar in Form von definierten Komplexen von Schwermetallionen mit Wasser als Ligand beständig sind.

Mit Hilfe elektrischer Leitfähigkeitsmessungen kann man feststellen, ob die gelösten Stoffe (z. B. SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO) in Form von Ionen vorliegen.

Lösungen von SiO<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O bei 500 °C und 1 kbar zeigen keine nennenswerte elektrische Leitfähigkeit (bei Salzen wie z. B. KCl ist das anders). Der Grund für dieses

Verhalten kann folgender sein: Bei 500 °C und dem relativ „niedrigen“ Druck von 1 kbar ist die Dichte des Wassers gering. Es besitzt möglicherweise gasartigen Charakter. In einem solchen Medium liegen die gelösten Oxidteilchen als mehr oder weniger neutrale Moleküle vor. Die elektrische Leitfähigkeit kann also nicht wesentlich ansteigen. Das ist erst dann der Fall, wenn die Dichte des Wassers zunimmt. Hat  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  etwa den Wert 0,7 erreicht [6], steigt die Leitfähigkeit auf ein Maximum. Die Leitfähigkeit fällt wieder ab, wenn die Dichte des Wassers noch weiter steigt. Das ist sicher auf die dann geringer werdende Beweglichkeit der Ionen zurückzuführen. Am Maximum sind die molaren Leitfähigkeiten etwa 10 mal höher als in reinem Wasser ohne gelösten Stoff.

Außer von der Dichte des Wassers ist die Leitfähigkeit noch von den Ionenradien abhängig. Die Leitfähigkeit steigt mit wachsenden Ionenradien. Hier spielt wahrscheinlich auch die Hydratation der Ionen eine Rolle.

Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalenzleitfähigkeit kann die Dissoziationskonstante  $K_D$  für die Reaktion



im überkritischen Bereich abgeschätzt werden.

$$K_D = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]} .$$

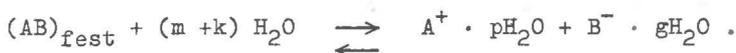
Nach FRANCK [5] steigen die Dissoziationskonstanten bei konstanter Temperatur mit zunehmender Dichte und fallen bei konstanter Dichte mit wachsender Temperatur.

Unter Einbeziehung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle in die Dissoziationsreaktion gilt



Ist die Dissoziationskonstante  $K_D^0$  für diese Reaktion für eine feste Temperatur wirklich eine Konstante, dann gibt es auch hier einen linearen Zusammenhang zwischen  $\log K_D$  und  $\log C_{\text{H}_2\text{O}}$ . Über einen großen Dichtebereich ist das auch wirklich der Fall [5].

Die Dissoziation der gelösten hydratisierten Moleküle weitet sich auch auf die Dichteabhängigkeit der Löslichkeit aus. Hier steht der Bodenkörper (ungelöstes) bei vollständiger Dissoziation in der gesättigten Lösung mit den hydratisierten Ionen im Gleichgewicht.



Hinzu kommt noch, daß wegen des starken Ansteigens des Ionenprodukts  $K_W$  des Wassers mit Temperatur und Dichte und der Abnahme der Dissoziationskonstante gelöster Stoffe mit steigender Temperatur Hydrolysereaktionen begünstigt werden.

Unter den betrachteten Bedingungen kann angenommen werden, daß es eine starke Wechselwirkung zwischen dem Wasser und dem Festkörper gibt. Wichtig ist hier eine Reaktion zwischen dem in der „Schmelze“ aufgelösten Wasser und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen aus der Schmelze:



Liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite, dann hat man es im wesentlichen mit  $\text{OH}^-$  an Stelle von  $\text{H}_2\text{O}$  zu tun. Das ist auch durchaus möglich, denn die partiellen molaren Volumina von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{OH}^-$  sind etwa gleich groß. Es ist noch nicht vollständig geklärt, ob diese Reaktion tatsächlich so abläuft. Aber die Auswirkung von gelöstem Wasser in Silikatschmelzen auf verschiedene Eigenschaften wie Viskosität und elektrische Leitfähigkeit deutet auf ein Aufbrechen der Si-O-Si-Brücken mit anschließender Ionenbildung hin. Beides läßt sich gut vereinbaren mit dem Vorhandensein von  $\text{OH}^-$  als vorherrschendes Ion in der Schmelze bzw. Lösung.

#### 4. Verhalten von Wasser unter extremen thermodynamischen Bedingungen

Unter Normalbedingungen ist Wasser nur schwach dissoziiert. Die Dissoziationskonstante beträgt  $10^{-14}$ , die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon \sim 80$ .

Die kritischen Daten lauten

$$T_C = 647,4 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_C = 221,0 \text{ bar .}$$

Bei  $550 \text{ } ^\circ\text{C}$  und  $5 \text{ kbar}$  wird für die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  immer noch ein Wert von  $24,6$  [2] angegeben. Das ist im Hinblick auf Lösungs- und Schmelzvorgänge sehr hoch. Zur Untersuchung des Dissoziationsverhaltens wurde die elektrische Leitfähigkeit des Wassers bis  $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$  und  $100 \text{ kbar}$  statisch [6] und dynamisch [7] gemessen. Dabei zeigte sich, daß Wasser bei sehr hohen Drücken und Temperaturen zum großen Teil aus den entsprechenden Ionen besteht [7]. Die elektrische Leitfähigkeit wächst mit zunehmender Dichte und Temperatur stark an. Bei  $400 \text{ } ^\circ\text{C}$  und  $100 \text{ kbar}$  ist eine Dichte von  $1,7 \text{ g/cm}^3$  (das ist Eis VII, Abb. 1) erreicht. Das Ionenprodukt beträgt etwa  $10^{-3}$  (Abb. 2), was einer Steigerung um 11 Zehnerpotenzen gleichkommt. Auf  $300$  Moleküle kommt also ein dissoziiertes.

In Tab. 3 ist der Zusammenhang zwischen Dichte, Druck und Dielektrizitätskonstante von Wasser angegeben [8]. Die Werte für den Druck wurden abgeschätzt.

Tab. 3 Abhängigkeit von Dichte, Druck und Dielektrizitätskonstante vom Wasser

Temperatur	Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]			Druck [kbar]			$\epsilon$		
$400 \text{ } ^\circ\text{C}$	0,6	0,8	1,0	1,0	2,5	8,0	12,5	20,4	31
$500 \text{ } ^\circ\text{C}$	0,6	0,8	1,0	2,0	3,5	9,0	10,9	17,6	27
$600 \text{ } ^\circ\text{C}$	0,6	0,8	1,0	3,0	5,0	11,0	9,7	15,5	23
$800 \text{ } ^\circ\text{C}$	0,6	0,8	1,0	3,5	7,0	13,0	7,9	13,0	18

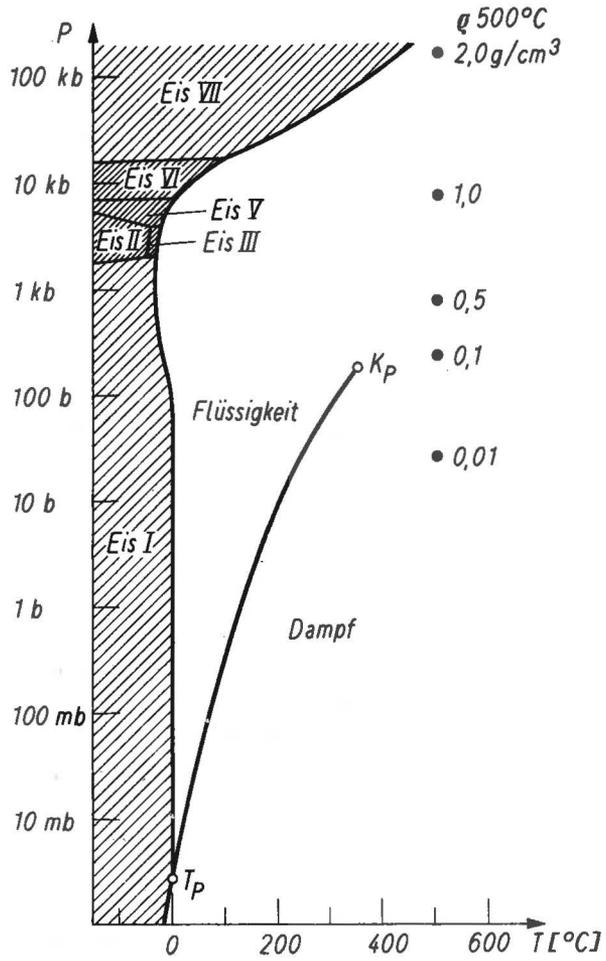


Abb. 1 *P-T-Projektion des Phasendiagramms von Wasser (K. Tödheide). Der Druck ist in logarithmischen Maßstab aufgetragen.*

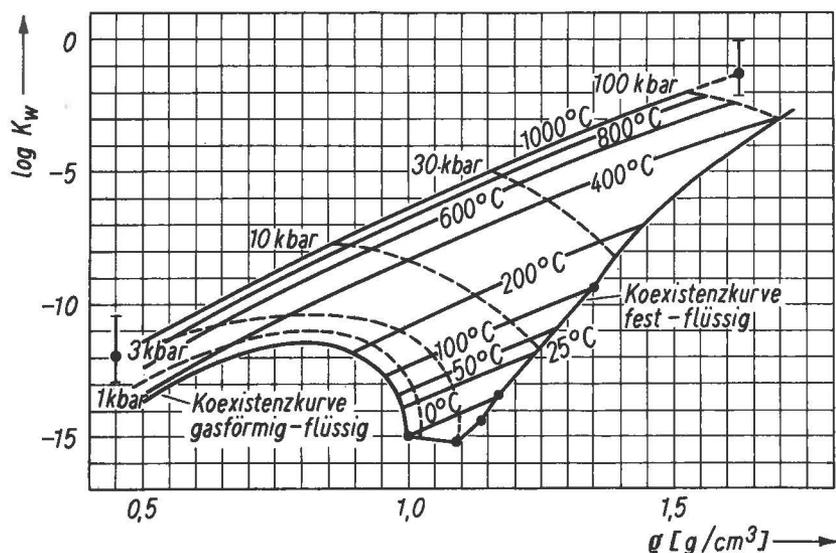


Abb. 2 Der Logarithmus des Ionenproduktes des Wassers  $\log K_w$  als Funktion der Dichte  $\rho$  für versch. Temperaturen und Drücke nach Holzapfel und Franck ( $K_w$  in  $(\text{mol/l})^2$ )

#### 5. Das System Mineral - Wasser unter Hochdruck-Hochtemperaturbedingungen

Es soll hier insbesondere auf das System  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  eingegangen werden. Dieses System wurde von A. E. BOETTCHER und P. J. WYLLIE [9] untersucht. Die bei den verschiedenen HP-HT-Bedingungen erhaltenen Phasen sind: Albit, Nephelin, Analcit, Jadeit, Quarz, Coesit, Paragonit, eine unbekannte Silikatphase, Dampf, Schmelze (Glas).

In der folgenden Tab. 4 sind einige Reaktionen aufgeführt, die bei relativ niedrigen Wassergehalten bereits eine Schmelzphase zeigten.

Tab. 4 Experimentelle Ergebnisse zum System  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  [9]

Ausgangs- substanz	Wasser [Gew.-%]	Temp. [°C]	Druck [kbar]	Versuchs- dauer [h]	Ergebnisse
Albit	5	735	29,0	11	Jad+Coese+Dampf
Albit	8	800	19,0	12 1/2	Jad+Alb+Schm.
Albit	1	800	22,0	26	Jad+Qu+Schm.
Quarz 30/ Albit 70	8	800	27,8	8	Jad+Qu+Schm.
"	7	800	27,5	17 1/4	Jad+Qu+Coese+Schm.
"	9	800	28,5	8 1/4	Jad+Coese+Schm.
Jadeit	3	620	13,0	24	Alb+Jad+Schm.
Jadeit	5	635	11,0	25	Alb+Anal+(Neph)+Schm.
Neph. 27/ Albit 73	4	620	12,0	24	Alb+Anal+Neph+(Jod?)+Schm.
"	5	800	15,0	14	Alb+Neph+Jad+Schm.

Unter ähnlichen Bedingungen wurde das System  $4 \text{MgO} \cdot 9 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{SiO}_4 + x \text{H}_2\text{O}$  von SCHREYER und SEIFERT [10] untersucht. Als Ausgangssubstanz dienten 6 bis 8 mg Festkörper und 1 bis 2 mg Wasser. Dabei erhielten sie folgende Ergebnisse:

Tab. 5 Experimentelle Ergebnisse zum System  $4 \text{MgO} \cdot 9 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{SiO}_4 + x \text{H}_2\text{O}$  [10]

Temp.[°C]	Druck [kbar]	Versuchs- dauer [h]	Ergebnisse
800	12	20	Cyanit, Talk, Korund, wenig Glas, Staurolith
900	25	2	Pyrop, Cyanit, Korund, Glas

Wie aus allen diesen Versuchen hervorgeht, sinkt in Gegenwart von Wasser unter HP-HT-Bedingungen der Schmelzpunkt beträchtlich. Bis zu Drücken von 10 kbar sinkt bei den meisten bisher untersuchten Systemen die Schmelztemperatur relativ kontinuierlich. Wird der Druck bei konstanter Temperatur weiter gesteigert, so steigt die Schmelztemperatur häufig wieder etwas an, aber die Neigung der Schmelzkurve wird flacher. Hier wird der Prozeß der Schmelzpunktniedrigung durch den Einfluß des Wassers durch einen anderen Effekt überlagert. Dabei handelt es sich um das Einsetzen von Reaktionen zwischen den kristallinen Phasen. Das ist verbunden mit einer Volumenverminderung infolge des Entstehens neuer dichter kristalliner Phasen. Die Schmelztemperaturen dieser Neubildungen liegen dann auch höher als die der Ausgangsstoffe. So bricht z. B. im System Granit-Wasser Plagioklas heraus, der sich in einen jadeitischen Pyroxen umwandelt. Bei Beginn dieser Reaktion ändert sich die Neigung

der Schmelzkurve. Die Schmelztemperaturen sinken nicht mehr so stark. Ähnliche Verhaltensweisen treten im System Gabbro-Wasser am Übergang Gabbro-Eklogit auf. Diese Änderung geht nur allmählich vonstatten und durchläuft wahrscheinlich ein Temperatur-Minimum. Auch die Schmelzkurven für Peridotite verhalten sich ähnlich. Es liegt hier die Schlußfolgerung durchaus nahe, daß es in den Gestein-Wasser-Systemen Schmelztemperatur-Minima gibt. Diese Minima können durch Phasenum- bzw. -neubildungen hervorgerufen werden. Einen kontinuierlichen Abfall der Schmelzkurve mit steigendem Druck und steigender Temperatur gibt es wahrscheinlich nicht.

#### 6. Einfluß des Wassers auf die mechanische Stabilität von Gesteinen

SIMPSON und FERGUS jr. [11] untersuchten die Druckfestigkeit von Diabasen in Gegenwart von Wasser.

Die Diabase hatten folgende Zusammensetzung:

~ 50 % Feldspat (Pl)

~ 50 % Pyroxen

~ 1 % K-Feldspat, Quarz, Accessorien

Die zylindrischen Proben wurden bis zu 15 Tage in Wasser gelegt und dann auch bis zu 15 Tagen bei verschiedenen Temperaturen an der Luft und im Vakuum getrocknet. Bei den verschiedenen Versuchen ergaben sich 3 Gruppen.

Tab. 6 Mechanische Stabilität von nassen und trockenen Diabasen [11]

Behandlung	naß/trocken	Trockentemp.	Trocken- dauer	Druck- festigkeit
15 Tage in Wasser	naß	-	-	2900 kp/cm <sup>2</sup>
15 Tage in Wasser	trocken	27 u. 110 °C	15 Tage	3600 kp/cm <sup>2</sup>
15 Tage in Wasser	trocken	200 °C	15 Tage	5000 kp/cm <sup>2</sup>

Es wird deutlich, daß das Wasser auf die mechanische Stabilität von Diabas einen großen Einfluß ausübt. „Feuchte“ Proben sind am wenigsten stabil. Diabase, die bei Temperaturen unter 200 °C getrocknet wurden, haben eine wesentlich höhere Stabilität, die bei Trocknung über 200 °C noch rapide ansteigt. Das kann man wahrscheinlich damit erklären, daß bis zu Temperaturen von 190 - 200 °C zunächst das physikalisch gebundene Wasser ausgetrieben wird. Der dadurch verursachte Massenverlust beträgt bis 200 °C etwa 1 - 1,5 Gew. %. Über 200 °C steigt er sprunghaft auf 7 - 8 Gew. %. An dieser Stelle wird möglicherweise das chemisch gebundene Wasser abgespalten. Diese Ergebnisse werden von POLLACK et al. [12] an anderen Gesteinen bestätigt.

Die Ursache für die geringere Stabilität der nassen Proben ist nicht völlig geklärt. Auch bei anderen Materialien verursacht Wasser eine Materialmüdigkeit, die zur Stabilitätsverminderung führt.

Als mögliche Erklärung könnte man annehmen, daß sich Wasser in Kapillaren und Rissen sowie an Kristallbaufehlern ansammelt und dadurch ein gewisser Druck entsteht (Kapillaraktion). Hinzu kommt noch, daß Wasser mit dem Mineral reagiert und so die Schwächezonen weiter vergrößert.

## 7. Schlußfolgerungen

Wie bereits angedeutet, existiert im Erdmantel über weite Bereiche eine Schicht relativ geringer Ausbreitungsgeschwindigkeiten für Kompressions- und Scherwellen. Eine dafür mögliche Ursache kann im partiellen Aufschmelzen - oder auch Auflösen - kleiner Bereiche des Mantels sein. Wie bereits gezeigt, können durchaus in  $\sim 100$  km Tiefe (mittlere Lagertiefe der low velocity layer), wenn Wasser vorhanden ist, Schmelz- oder Lösungsvorgänge auftreten.

ANDERSON [13] hat mit Modellversuchen und Experimenten an  $\text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  abgeschätzt, daß ein mittlerer Schmelzanteil von  $\sim 6\%$  die Wellengeschwindigkeiten von  $8 \text{ km/s}$  auf  $6,5 - 7 \text{ km/s}$  reduzieren kann. Dabei ging er vom Vorhandensein kugelförmiger Schmelzzonen aus.

Diese Versuche wurden wieder aufgegriffen und mit veränderten Modellen durchgerechnet. Man ging davon aus, daß es nur schichtförmige Aufschmelzzonen (auch in Form langgestreckter Kanäle) geben sollte. Bei diesem Modell genügen schon  $1 - 2\%$  Schmelzanteil, um die Wellengeschwindigkeiten um den gleichen Betrag zu senken.

Nach dem bisher Gezeigten könnte es möglich sein, daß ein solcher Schmelzanteil vorhanden ist. Der Wassergehalt der vorher angegebenen Mineralien reicht aus, um im oberen Mantel, zumindest lokal, Schmelzvorgänge einzuleiten. Für die Verminderung seismischer Wellengeschwindigkeiten genügt ein Schmelzanteil von  $1 - 2\%$ , wenn die Schmelzkörper die Form von Schichten haben. In den von Mc GETCHIN et al. [1] untersuchten Kimberliten war ein Wassergehalt von  $1 - 2\%$  vorhanden. Dadurch können die Schmelzvorgänge eingeleitet werden. Die low velocity layer läßt sich mit Hilfe dieses Modells durchaus erklären.

Wie vollzieht sich nun dieser Schmelz- (oder möglicherweise auch Lösungs-)Vorgang?

Unter den extremen HP-HT-Bedingungen hängt der Schmelz-Lösungs-Vorgang im wesentlichen von der Wasserkonzentration und damit von der Dichte des Wassers ab. Ist die Dichte des Wassers relativ gering - etwa  $0,5$  bis  $0,6 \text{ g/cm}^3$  (siehe Tab. 3 und Abb. 1) -, nähert man sich Bedingungen, die denen in verdünnten Gasen ähnlich werden. Das heißt, aus den vorhandenen festen Mineralen werden Moleküle herausgelöst. Die elektrische Leitfähigkeit solcher Systeme wird dadurch nicht wesentlich gesteigert, da das „verdünnte Lösungsmittel“ auch nicht in der Lage ist, das Feststoffmolekül in einzelne geladene Ionen aufzuspalten. Die Eigenleitfähigkeit von Wasser dieser Dichte ist ebenfalls relativ gering. Steigt die Dichte auf  $0,7$  bis  $0,8 \text{ g/cm}^3$  an, ändert sich das Bild sehr schnell. Hier liegen bereits flüssigkeitsähnliche Dichten vor, und die Dielektrizitätskonstante wird größer. Die Moleküle der Minerale werden aufgespalten und durch die jetzt höhere Eigendissoziation wird ein Maximum in der elektrischen Leitfähigkeit erreicht. Unter diesen Verhältnissen kann man schon eher von

einem Schmelzvorgang sprechen, das wahrscheinlich aber nur in begrenztem Umfang und auch nur in begrenzten Räumen.

Bei diesen Schmelz-Lösungs-Vorgängen handelt es sich um ausgesprochen dynamische Gleichgewichtsreaktionen, da bei den jeweiligen Temperaturen und Drücken die Austauschfrequenz sehr hoch ist. Das wird noch dadurch unterstützt, daß in „fluidem“ Wasser die Viskosität mit zunehmender Temperatur und steigendem Druck abnimmt, die „Flüssigkeit“ wird immer mobiler.

Bei 100 kbar und 400 °C hat das Wasser eine Dichte von  $1,7 \text{ g/cm}^3$  erreicht. Die elektrische Leitfähigkeit des Wassers ist stark angestiegen, das Ionenprodukt beträgt  $10^{-3}$ . Die Dielektrizitätskonstante ist unter diesen Bedingungen noch immer sehr hoch. Extrapoliert man auf 100 kbar und 800 °C, so liegt sie etwa zwischen 3 und 5. Daraus ist zu schließen, daß die bei geringeren Wasserdichten als Molekül vorliegenden Feststoffe zum großen Teil in Ionen aufgespalten sind.

Natürlich sind im oberen Erdmantel die Verhältnisse wesentlich komplizierter. Aber man kann zwei Modelle anführen, die möglicherweise die wirklichen Verhältnisse eingrenzen:

- a) Ist das Wasser als mehr oder weniger heißes Gas anzusprechen, wäre es nicht in der Lage, die Moleküle der Minerale in Ionen aufzuspalten. Der Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit würde dann nicht wesentlich sein.
- b) Ist das Wasser - zumindest lokal - als „heiße“ Flüssigkeit vorhanden, kann es einmal selbst stark dissoziieren und auch die Moleküle der festen Materie in Ionen aufspalten. Die Leitfähigkeit würde dadurch stark positiv beeinflusst werden.

Wahrscheinlich befindet sich der wirkliche Zustand zwischen diesen beiden Extremen. Das vorhandene Wasser liegt unter den thermodynamischen Bedingungen des oberen Mantels sicher in Form von Ionen vor. Daraus kann man aber nur schwer abschätzen, ob die - gelösten bzw. geschmolzenen - Mineralteilchen als Moleküle oder Ionen, als Gemisch beider oder als hydratisierte Moleküle bzw. Ionen vorliegen. Da die Austauschfrequenz der dort ablaufenden Reaktionen sehr hoch sein wird, ist es denkbar, daß es eine Schmelze oder Lösung im herkömmlichen Sinne nicht gibt. Es könnte sich auch um einen gewissermaßen „heißen, aufgeweichten“ Festkörper handeln. Die Ionen des Wassers bewegen sich, versehen mit einer hohen kinetischen Energie, -im Festkörper und lösen dort nur Teile in Form von Ionen bzw. Molekülen heraus. Da die Lebensdauer der Ion- bzw. Molekül-Wasser-Verbindungen nur sehr kurz ist, werden sie sehr schnell wieder zerfallen.

Aus den Festkörperteilchen kann sich nun wieder entweder der Ausgangskörper oder eine neue feste Phase oder beides bilden.

In einem solchen System wären alle Faktoren vereinigt, die man heute zu den wichtigsten Charakteristika der „low velocity layer“ zählt - relativ hohe elektrische Leitfähigkeit und eine ausreichende Plastizität zur Erklärung der relativ geringen seismischen Geschwindigkeiten.

Literatur

- [1] McGETCHIN, T.R.; SILVER, L.T. Ann. Mineral. 55 (1970), 9 - 10, S. 1738
- [2] TÖDHEIDE, K. Naturwissenschaften 57 (1970), S. 72
- [3] MOREY, G.W. Ec. Geol. 52 (1957), S. 225
- [4] MOREY, G.W.; HESSELGESSER, J.M. Ec. Geol. 46 (1951), S. 821
- [5] FRANCK, E.U. Ber. Dtsch. keram. Ges. 41 (1964), S. 43
- [6] PISTORIUS, C.W.F.T. et al. J. chem. Phys. 38 (1963), S. 600
- [7] HARMANN, S.D. Bild d. Wiss. (1964), 3, S. 76
- [8] FRANCK, E.U. Angew. Chem. 73 (1961, 10, S. 309
- [9] WYLLIE, P.J.; BOETTCHER, A.L. Ann. J. Sci. 267 (1969), S. 875
- [10] SCHREYER, W.; SEIFERT, F. Ann. J. Sci. 267-A (1969), S. 407
- [11] SIMPSON, D.R.; FERGUS J.H. jr. J. Geophys. Res. 73 (1968), S. 6591
- [12] POLLACK, J.B.; PITMAN, D.; KHARE, B.N.; SAGAN, C. J. Geophys. Res. 35 (1970), S. 7480
- [13] ANDERSON, D.L.; SPETZLER, H. Phys. Earth Planet. Interiors 4 (1970), S. 62

Festkörperphysikalische Untersuchungen im Zusammenhang mit Ergebnissen  
der Hochdruck-Hochtemperatur-Physik

von

F. Frölich

### Einführung

Eine der Aufgaben des neuen internationalen Geodynamik-Projekts ist bekanntlich die Lösung der Differentiationsproblematik, die sich kurz - wie folgt - skizzieren läßt:

1. Durch eine (von den radioaktiven Quellen im Erdinneren ausgelöste) globale Erwärmung des festen Erdkörpers [1 - 6] wäre eine - entsprechend globale - Aufschmelzung und gravitative Differentiation im oberen Erdmantel (mit nur geringen Variationen) zu erwarten, und zwar als Folge des Wärmestaus, der wegen der unterschiedlichen Wärmeübertragungseffekte <sup>1a)</sup> dort entstehen würde.
2. Das hätte - im Gegensatz zum tatsächlichen Beobachtungsbefund - zur Folge:
  - a) die Entstehung einer (angenähert) einheitlichen Erdkruste und demzufolge
  - b) keine Aufteilung in zwei Häufigkeitsmaxima der Topographie sowie
  - c) eine gegenüber der Ausgangssituation zwar veränderte, aber global einheitliche Verteilung der Wärmequellen.
3. Eine ggf. nachfolgende Erdexpansion <sup>1b)</sup> könnte daran nichts Entscheidendes ändern. Demgegenüber weisen die globalen geophysikalischen Beobachtungen:
  - I. einen differenzierten Aufbau im Kontinentalbereich und
  - II. einen überwiegend un differenzierten Zustand im Bereich der Ozeane (mit den entsprechenden Folgen bezüglich 2. b) c) nach.

Eine solche Situation müßte sich zwangsläufig ergeben bei:

- A) un einheitlicher Erwärmung im oberen Erdmantel und demzufolge
- B) un einheitlicher Differentiation.

Das wiederum bedingt: regionale thermische Abschattung des Wärmeflusses aus größeren Tiefen.

### Lösungsmöglichkeiten

Die Beantwortung dieses angeschnittenen Fragenkomplexes setzt detaillierte, experimentell gesicherte Aussagen über die jeweiligen Gesteinszustände und ihre Veränderungsmöglichkeiten voraus, wie sie durch labormäßige Simulation der PT-Bedingungen der entsprechenden Tiefenbereiche zu gewinnen sind, wenn die Interpretation der so erhaltenen Daten so komplex wie nur irgend möglich auf der Basis der Festkörperphysik erfolgt.

Ein solches Vorgehen ist zunächst im Bereich der Titanomagnetite erprobt worden

---

<sup>1a)</sup> Wärmeleitung ( $\lambda_T \sim T^{-5/4}$ ) dominiert im äußeren Bereich bis etwa 100 km Tiefe, Wärmestrahlung ( $\lambda_S \sim T^3$ ) dagegen im inneren Bereich von Tiefen > 100 km an.

<sup>1b)</sup> - mangels anderer Möglichkeiten bisher allein zur Erklärung herangezogen [25] -

[7], wobei es um die Klärung der Stabilitätsverhältnisse ging, und wurde danach in einer Reihe weiterer Fälle mit Erfolg angewendet [8 - 12], so beispielsweise bei der Interpretation des Phasenübergangs Olivin  $\rightarrow$  Spinell sowie der Umwandlungen in den Granat-, Perowskit- und Ilmenit-Typ im Mantelbereich.

#### 1. Untersuchungen der Druck-Auswirkungen

Die entsprechenden P-Testreihen umfassen zweckmäßigerweise jeweils einen zusammengehörigen Mischungskomplex, m. a. W. Mineralgruppen, die miteinander beliebig mischbar sind (wie beispielsweise die Komponenten Fayalit und Forsterit des Olivin) und die schon deshalb notwendigerweise einander ähnlich sein müssen (z. B. im Ionenradius, der Wertigkeit ...) um die strukturellen Gesetzmäßigkeiten und das Ladungsgleichgewicht nicht zu stören.

Eines der auffallendsten Resultate der Hochdruckphysik ist es nun, daß solche Ähnlichkeiten (unter Normalbedingungen) völlig in ihr Gegenteil umgekehrt werden können, wenn die Mischung unter Hochdruckeinfluß gerät.

Der Grund dafür liegt darin, daß hoher Druck eine entsprechend angepaßte Situation im Material erfordert, und zwar entweder eine druckadäquate "Alternativsituation", zu der mitunter nur eine Komponente (z. B. Fayalit) befähigt ist, die andere (z. B. Forsterit) dagegen nicht, oder (im letzteren Fall) eine entsprechende "Ausweichsituation".

Naturgemäß muß dann das Material in seinen Komponenten völlig unterschiedlich reagieren. Und genau das ist bei den erwähnten Phasenübergängen zu beobachten.

Hierbei zeigt sich (einmal mehr), daß man die strukturellen Gesetzmäßigkeiten kennen muß, um den Ablauf solcher Vorgänge und ihre makroskopischen Auswirkungen erkennen zu können. Der Ablauf läßt sich in folgender Weise charakterisieren:

Mit zunehmendem Druck wird zunächst die Ionenkontakt-Schranke im Gitterverband erreicht.

Sie ist nur dann zu überwinden, wenn die Gitterpartner in die erwähnte "Alternativsituation" übergehen.

Ist das nicht möglich, <sup>2a)</sup> verdichtet sich das Ionengitter durch Wechsel der Symmetrie ("Ausweichsituation"); die Möglichkeiten hierfür sind allerdings begrenzt.

Dagegen bleibt die Struktursymmetrie erhalten, wenn der Übergang in die "Alternativsituation" so erreichbar ist, wie beispielsweise im Titanomagnetit.

---

<sup>2a)</sup> entweder infolge Anionenkontaktes oder wegen Vollbesetzung der Kationen-Elektronenkonfiguration (vgl. III - V, S. )

Für den Olivin  $\rightarrow$  Spinell-Phasenübergang [13] andererseits führen die entsprechenden festkörperphysikalischen Untersuchungen [8 - 12] zu folgender Schlußkette, wobei jede der einzelnen Folgerungen auf experimentell belegten Fakten beruht:

- I. Die Gitterkonstante der Fayalit-Spinellphase ( $a_0 = 8.23 \text{ \AA}$ ) schließt den Ionen gittertyp zwangsläufig aus, da dieser  $a_0$ -Wert wesentlich unter dem für Ionenkontakt liegt, der wiederum unabhängig aus den strukturellen Gesetzmäßigkeiten des hier vorliegenden  $IV_A\{II\}_B$ -Spinelltyps bestimmbar ist.
- II. Demzufolge verbleibt im vorstehenden Fall nur ein komplexer Bindungstyp: m. a. W. partiell c o v a l e n t e Bindungen.
- III. Covalenz erfordert jedoch u n besetzte Zustände in der Konfiguration der Elektronenhülle (hier des kationaren Gitterpartners). <sup>2b)</sup>
- IV. Voraussetzungen dieser Art sind allein im T i e f s p i n z u s t a n d (low-spin state) gewährleistet.
- V. Dieser wiederum ist nur bei bestimmten Ü b e r g a n g s -Metallionen (z. B.:  $Fe^{2+}, Co^{3+}$ , Elektronenkonfiguration  $3d^6$ ) realisierbar, dagegen nicht bei Vollbesetzung (z. B.:  $Mg^{2+} : 2p^6$ )
- VI. Daraus folgt zwangsläufig die (experimentell gefundene) P h a s e n - s c h r a n k e (bei 80 Mol-% Forsterit), weil
- VII. für  $Fe^{2+}$  (im Fayalit) eine " A l t e r n a t i v s i t u a t i o n " (low-spin state) verfügbar ist und erreicht wird (s. [8 - 12]), die zunehmendem Druck anpaßbar ist, für  $Mg^{2+}$  (im Forsterit) dagegen nur eine "A u s w e i c h - s i t u a t i o n " mit zunehmender Abstoßung der Gitterpartner.
- VIII. Demzufolge ist für die Forsterit-Umwandlung (vgl. Abb. 1) ein höherer D r u c k a u f w a n d erforderlich. (Hierauf wird noch zurückzukommen sein, da ein analoger Resistenzunterschied zwischen Forsterit und Fayalit auch bei den Temperatur-Auswirkungen vorliegt, der allerdings naturgemäß andere Ursachen hat)

Mit diesen experimentell gesicherten Interpretationsdetails wird der Ablauf solcher Phasenübergänge im Erdmantel und ihrer Auswirkungen durchschaubarer. Die so gewonnene bessere "Transparenz" ermöglicht beispielsweise die Bestimmung des Behinderungsgrades möglicher konvektiver Vorgänge durch Umwandlungen dieser Art [12], wobei sich zeigt, daß wohl eine B e h i n d e r u n g, <sup>3)</sup> nicht aber eine V e r h i n d e r u n g in solchen Fällen zu erwarten ist.

Damit ist zugleich eine zwanglose Überleitung zu der thermischen Seite des Problems vorbereitet.

<sup>2b)</sup> Es müssen darüber hinaus speziell (unbesetzte) Quantenzustände  $3d$  sein, um bei der hier bestehenden  $\langle 6 \rangle$  - Koordination der Kationen die entsprechenden, oktaedrisch orientierten Hybridbindungen vom Typ  $d^2sp^3$  zu ermöglichen [28]. Diese Richtungsabhängigkeit verschärft daher zwangsläufig die Bedingungen für den Übergang zur Covalenz.

<sup>3)</sup> insbesondere durch fayalitreiche Schichten

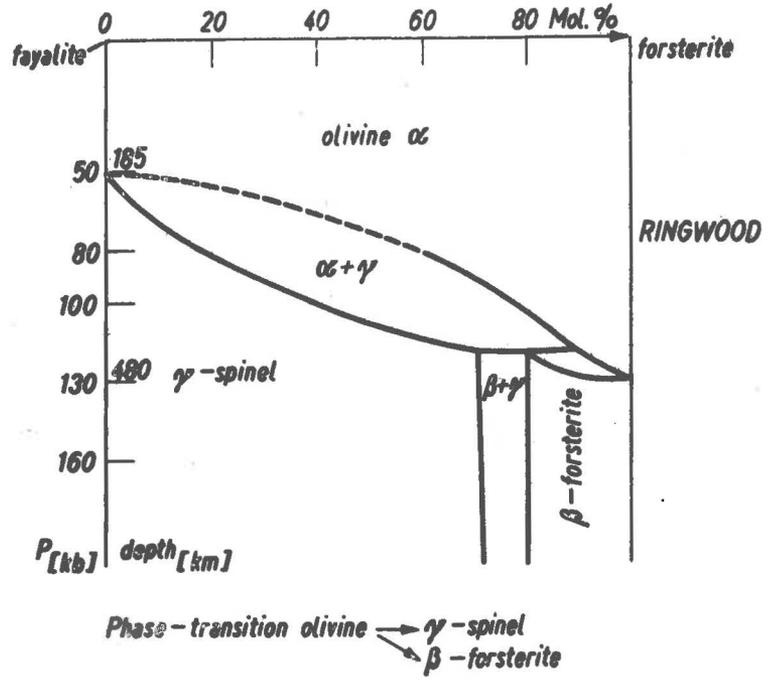


Abb. 1 Olivin-Phasenübergänge RINGWOOD (13)

## 2. Untersuchungen der Temperatur-Auswirkungen

Beginnen wir mit den erwähnten Resistenzunterschieden zwischen Forsterit und Fayalit. Das nachstehende Diagramm zeigt zunächst die Schmelzbereiche im Silikatkomplex vom Nephelin bis Fayalit.

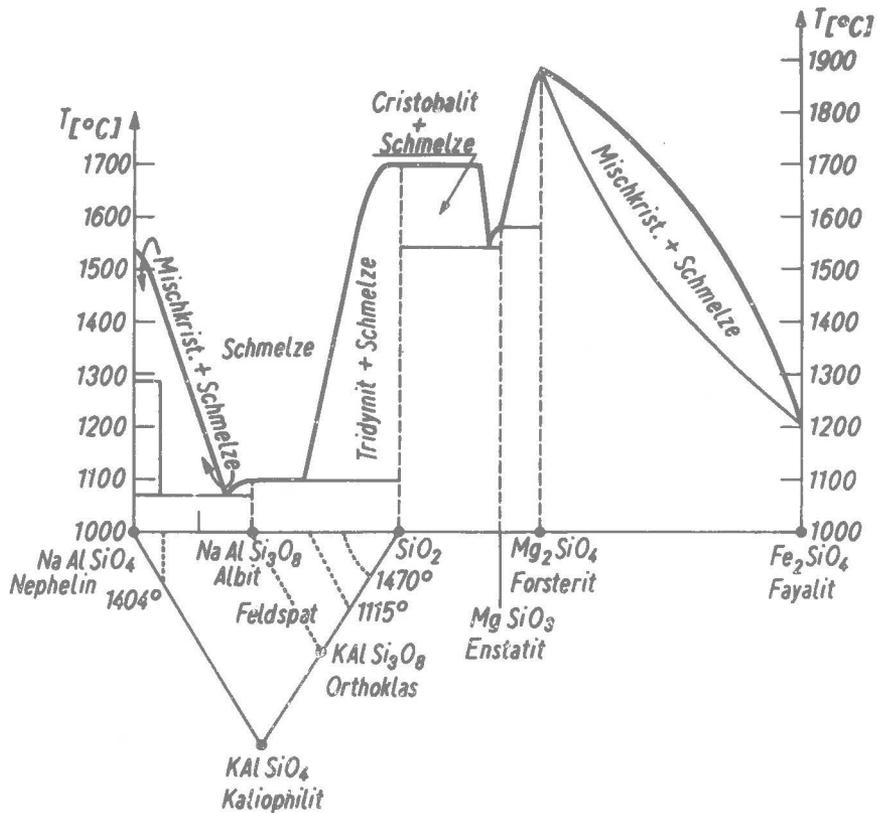


Abb. 2 Schmelzbereiche

Der Resistenzkontrast dokumentiert sich somit in einem überraschenden Gleichlauf bei gegensätzlichen Einwirkungen:

	<u>Fayalit</u>	<u>Forsterit</u>	
$P_{\text{krit.}}$ :	50 kbar	120 kbar	[13]
$T_{\text{Schmelz}}$ :	1200 $^{\circ}\text{C}$	1890 $^{\circ}\text{C}$	[19]

Der verdichtende Einfluß wachsenden Druckes und die lockernde Wirkung steigender Temperatur erreichen ihre kritischen Werte zuerst beim Fayalit, der so gegenüber den PT-Bedingungen des Erdinneren "anfälliger" erscheint.

Das erfordert, da es sich um nicht unwesentliche Bestandteile des oberen Erdmantels handelt, eine entsprechende Überprüfung.

Geht man von dem Inselsilikatgitter des Olivin aus, so liefern die detaillierten strukturellen Ergebnisse von HANKE [14] die geeignete Basis zur Klärung des obigen Problems - analog zu der Vorgehensweise bei den vorausgegangenen Untersuchungen der Auswirkungen zunehmenden Druckes und seiner kritischen Werte.

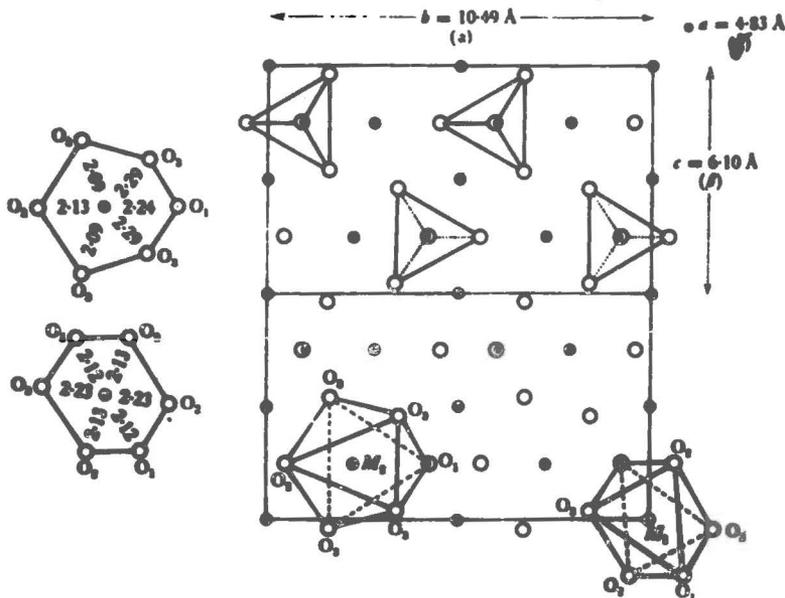


Abb. 3 Olivin  
Strukturdetails

Die beiden Olivinkomponenten: Forsterit und Fayalit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) unterscheiden sich bekanntlich nur in ihren kationaren Anteilen  $\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ , für deren Ionenradien nach PAULING [27] die Werte:

$$r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.66 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{Fe}^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$$

einzusetzen sind, um die Koordination (im Vergleich mit den strukturellen Ergebnissen der Abbildung 3) zu überprüfen.

Mit  $r_{\text{O}^{2-}} = 1.40 \text{ \AA}$  (PAULING, [27]) folgt aus dem Ionenradienverhältnis

$$\text{für } r_{\text{Mg}^{2+}} / r_{\text{O}^{2-}} : 0.47$$

$$r_{\text{Kation}} / r_{\text{Anion}}$$

$$\text{für } r_{\text{Fe}^{2+}} / r_{\text{O}^{2-}} : 0.53 .$$

Die Minimalwerte bei Anionenkontakt betragen bekanntlich

für oktaedrische  $\langle 6 \rangle$  - Koordination : 0.414

für kubische  $\langle 8 \rangle$  - Koordination : 0.732 .

In Übereinstimmung mit den Resultaten von HANKE (Abb. 3) ergibt sich somit, daß beide Kationen ( $\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ ) in der Inselsilikatstruktur des Olivin von je 6 Sauerstoffanionen ( $\text{O}^{2-}$ ) umgeben sind.

Voraussetzung dafür ist allerdings, daß es sich hierbei um Ionenbindungen innerhalb dieser Gruppierungen handelt, was noch zu kontrollieren ist, und zwar durch eine Gegenüberstellung der Ionenradiensumme  $\Sigma r_{\text{K,A}}$  und der Nächstnachbarndistanzen  $D_{\langle 6 \rangle}$  nach HANKE [14] (Abb. 3) :

$$\Sigma r_{\text{Mg}^{2+}, \text{O}^{2-}} = 2.06 \text{ \AA}$$

$$\Sigma r_{\text{Fe}^{2+}, \text{O}^{2-}} = 2.14 \text{ \AA}$$

$$D_{\langle 6 \rangle}$$

Verzerrungstyp:	I	II
	2.12 \AA	2.24 \AA
	2.13 \AA	2.29 \AA
	2.23 \AA	2.09 \AA
	2.12 \AA	2.13 \AA
	2.13 \AA	2.09 \AA
	2.23 \AA	2.29 \AA

Die jeweiligen Mittelwerte  $\bar{D}_{\langle 6 \rangle}$  betragen :  $\bar{D}_{\text{I}} = 2.16 \text{ \AA}$

$$\bar{D}_{\text{II}} = 2.19 \text{ \AA} .$$

Aus der Differenz  $\bar{D} - \Sigma r_{\text{K,A}}$  folgt somit

für den Verzerrungstyp I : MgO : 0.10 \AA  
FeO : 0.02 \AA

für den Verzerrungstyp II : MgO : 0.13 \AA  
FeO : 0.05 \AA .

Der Ionenkontakt ist mithin hier noch nicht erreicht; die Bindungen innerhalb dieser Gittergruppierungen sind demnach rein elektrostatischer Art. Die Unterschiede in den Differenzen  $\bar{D} - \epsilon r_{K,A}$  zwischen MgO und FeO weisen jedoch aus, daß die Abstoßungskräfte für FeO in beiden Verzerrungstypen der Koordinaten größer sind als für MgO infolge der Verdichtung der FeO-Gruppen; das muß sich naturgemäß auf den Potentialverlauf (Abb. 4) auswirken.

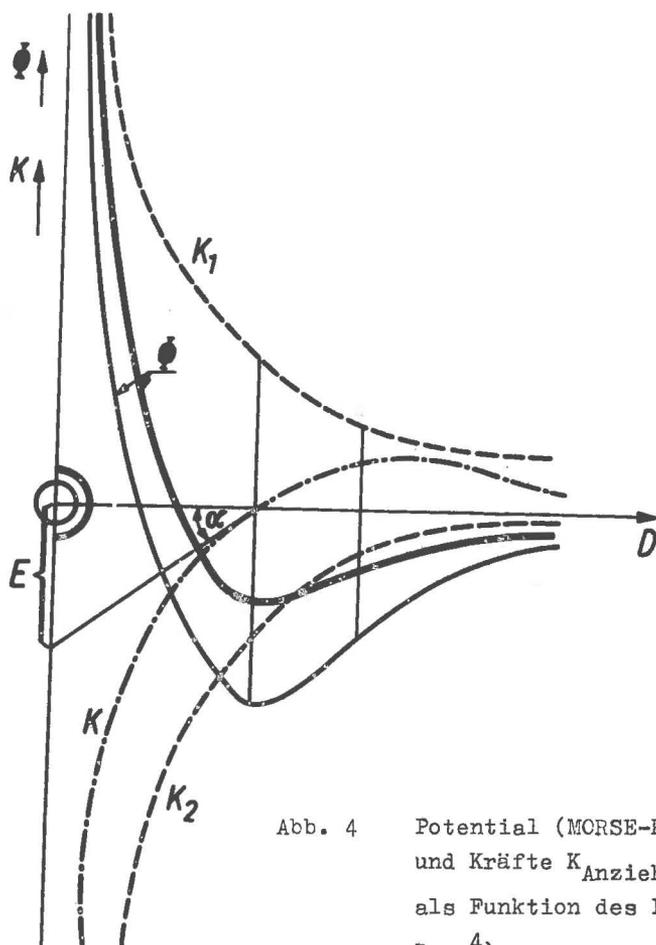


Abb. 4 Potential (MORSE-Kurve)  $\phi$  und Kräfte  $K_{\text{Anziehung}}$ ,  $K_{\text{Abstoßung}}$  als Funktion des Partikelabstandes  $D$  4)

4) Aus dem Diagramm sind im übrigen auch der Elastizitätsmodul  $E = D_0 \tan \alpha$ , die Deformationsarbeit  $\epsilon_{\text{Def}} = \int_{D_0}^D K_{\text{Kohäsion}} dD$  und analog die Bruchfestigkeit  $\epsilon_{\text{Bruch}}$  abzuleiten, wobei  $D_0$  den Gleichgewichtszustand kennzeichnet.

Als Folge der Abflachung der Potentialkurve für FeO ist ein nicht unerheblich verminderter Wert für die Gitterenergie  $\epsilon_G$  zu erwarten (gegenüber MgO) :

Aus

$$\epsilon = -c_M(z^2/D) + B/D^n = c_M(z^2/D_0)(1 - 1/n) \quad 5)$$

folgt für MgO :  $\epsilon = -1107.11 + 166.865 \text{ kcal/mol}$

für FeO :  $\epsilon = -1107.11 + 550.655 \text{ kcal/mol}$  (EITEL, [16])

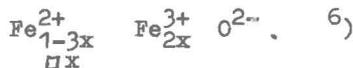
und unter Berücksichtigung der VAN DER WAALS-Energie und der Nullpunktsenergie schließlich

für MgO :  $\epsilon_G = -939 \text{ kcal/mol}$

für FeO :  $\epsilon_G = -556 \text{ kcal/mol}$  .

Dieser Umstand müßte zweifellos im Stabilitätsverhalten des FeO bemerkbar sein und sich so kontrollieren lassen :

In der Natur existiert FeO in der Form des Wüstit, der nur in Begleitung von Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) angetroffen wird. Dies ist in der nachstehenden Komponentenformel mitberücksichtigt:



Der Sauerstoff-Gewichtsanteil, der für reinen Wüstit den Wert von 22,27 % erreichen sollte, beträgt stets mehr als 23,40 %, am häufigsten dagegen 24,25 %. Es liegt daher (bereits bei relativ niederen Temperaturen) die Tendenz zum Übergang :



vor,

Die Keimbildungsenergie  $\epsilon_K$  folgt aus der freien Energie  $\epsilon_F$  mit ihren beiden Anteilen für die Grenzfläche  $\epsilon_F$  und das Volumen  $\epsilon_V$  :

$$\delta\epsilon_F = \epsilon_F a^2 - \epsilon_V a^3$$

$$\frac{d(\delta\epsilon_F)}{da} = 2\epsilon_F a - 3\epsilon_V a^2 = 0 : \longrightarrow a_0 = 2\epsilon_F / 3\epsilon_V$$

$$\epsilon_K = 4\epsilon_F^2 / 27\epsilon_V^3$$

Die Fe - Keimanzahl andererseits hängt ab von :

Keimbildungs- und Anregungs-Energie ( $\epsilon_A$ )

$$N_K = k \exp [-(\epsilon_K + \epsilon_A) / T]$$

5) NADELUNG-Parameter  $c_M = 1.747558$

z : Wertigkeiten

n : Abstoßungskoeffizienten = 7 (Mg)  
= 9 (Fe)

$$(d\epsilon/dD)_{D=D_0} = 0 : \longrightarrow B = (D_0^{n-1} c_M z^2) / n$$

6)  $\square$  : Leerstellen;  $x = 0$  für Wüstit,  $x = 0.25$  für Magnetit

ihr Maximum wird erreicht bei  $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
das maximale Keimwachstum liegt im anschließenden Temperaturbereich (FRÖLICH, [7/I])

Eine weitere Kontrollmöglichkeit bietet der Vergleich der Bildungswärme  $\Delta H$  (für FeO und MgO), deren Bestimmung durch Integration von

$$\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} = \Delta c_p \quad 7)$$

(EITTEL, [16]) möglich ist.

Hieraus folgt

$$\Delta H = \Delta H_0 + xT + yT^2$$

und im einzelnen für  $\text{Fe} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}$  :

$$\Delta H_{\text{I}} = -65.6 + 0.631 \cdot 10^{-3} T + 0.00055 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ kcal/mol}$$

$$T = 1000 \text{ }^\circ\text{K} : \Delta H_{\text{I}} = -64.42 \text{ kcal/mol}$$

$$T = 2000 \text{ }^\circ\text{K} : \Delta H_{\text{I}} = -62.14 \text{ kcal/mol}$$

für  $\text{Mg} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{MgO}$  und  $T = 2000 \text{ }^\circ\text{K} : \Delta H_{\text{I}} = -143.8 \text{ kcal/mol}$

für  $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$  :

$$\Delta H_{\text{II}} = -221.9 + 8.79 \cdot 10^{-3} T - 0.00026 \cdot 10^{-3} T^2$$

$$T = 1000 \text{ }^\circ\text{K} : \Delta H_{\text{II}} = -213.4 \text{ kcal/mol}$$

$$T = 2000 \text{ }^\circ\text{K} : \Delta H_{\text{II}} = -205.4 \text{ kcal/mol}$$

für  $2 \text{FeO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  :

$$\Delta H_{\text{III}} = -343.0 - 2.45 \cdot 10^{-3} T + 0.00176 \cdot 10^{-3} T^2$$

$$T = 1000 \text{ }^\circ\text{K} : \Delta H_{\text{III}} = -343.7 \text{ kcal/mol}$$

$$T = 2000 \text{ }^\circ\text{K} : \Delta H_{\text{III}} = -340.9 \text{ kcal/mol}$$

für  $2 \text{MgO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  und  $T = 2000 \text{ }^\circ\text{K} : \Delta H_{\text{III}} = -508.2 \text{ kcal/mol}$  .

Mit diesen Werten für die Bildungswärme sowie für die (zuvor bestimmte) Gitterenergie kann an Hand des thermochemischen Kreisprozesses eine der weiteren thermodynamischen Größen bestimmt werden - entsprechend dem nachstehenden Zusammenhang :

$$+ \text{ Ionisierungsenergie} + \text{ Sublimationswärme}$$

$$\text{Gitterenergie} = \text{Bildungswärme}$$

$$- \text{ Elektronenaffinität} + \text{ Dissoziationswärme} .$$

Da die Daten für die Ionisierung und die Affinität bekannt und die Werte für die Sublimation aus der Gitterenergie ableitbar sind - gemäß :

7)  $c_p$  : spez. Wärme

$$\epsilon_{\text{Sublimation}} = \epsilon_G \left(1 - 1/c_M^{n/(n-1)}\right) - \quad 8)$$

kann diese Möglichkeit für die Dissoziationswärme genutzt werden. Auf diesem Wege ergibt sich für den obigen Zusammenhang :

$$\begin{aligned} & - 338 \text{ kcal/mol} - 447 \text{ kcal/mol} \\ \text{MgO : } & - 939 \text{ kcal/mol} = - 143 \text{ kcal/mol} \\ & + 92 \text{ kcal/mol} - 103 \text{ kcal/mol} . \end{aligned}$$

Aber auch dieser (letztere) Wert kann auf einem unabhängigen Wege - durch Ableitung aus der MORSE-Kurve - gewonnen werden :

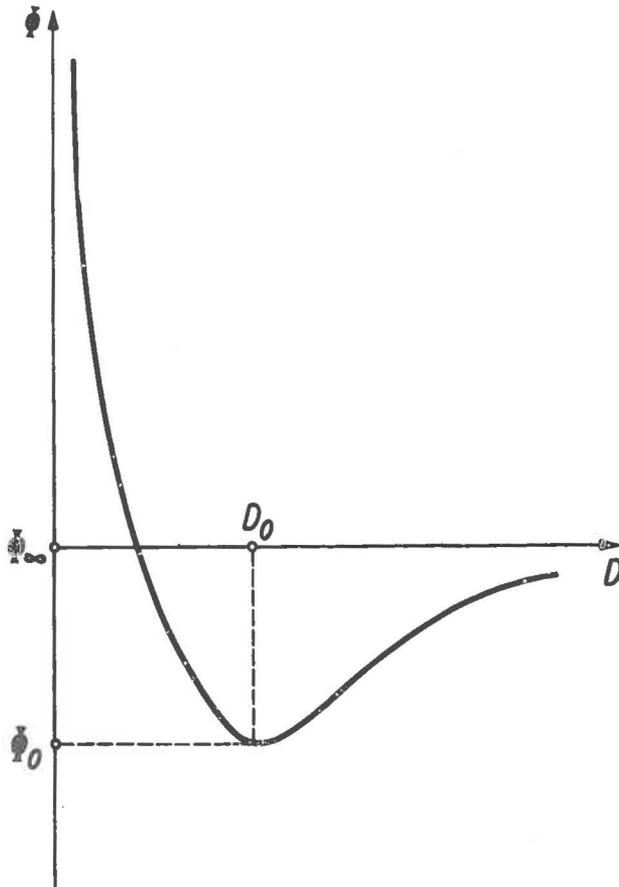


Abb. 4a MORSE-Kurve

$$8) \quad D_{\text{Molekül}} = D_{\text{Gitter}} \cdot c_M^{1/(n-1)}$$

$$\Phi(D) = \frac{c}{2} (D - D_0)^2 + \Phi_0 = (\Phi_\infty - \Phi_0) [1 - e^{-a(D - D_0)}]^2 + \Phi_0$$

$$\Phi_D \approx D_0 \approx (\Phi_\infty - \Phi_0) a^2 (D - D_0)^2 + \dots + \Phi_0$$

$$c = 2 a^2 (\Phi_\infty - \Phi_0) \quad a : \text{aus der Anpassung an die MORSE - Kurve bestimmbar}$$

$$\frac{c}{m/2} = \omega^2 = 4 a^2 (\Phi_\infty - \Phi_0) / m$$

$$\omega = 2 a \sqrt{(\Phi_\infty - \Phi_0) / m} \quad \text{Kreisfrequenz der Molekel- schwingungsenergie } (\nu + 1/2)$$

$$\text{Dissoziationsenergie} = \text{Bindungsenergie} - \omega/2$$

$$- 103.5 \text{ kcal/mol} = - 5.0 \text{ eV} \quad + 0.5 \text{ eV}$$

$$= - 115 \text{ kcal/mol} + 11.5 \text{ kcal/mol}$$

Eine weitere ergänzende Information liefern ferner die Ergebnisse der Viskositätsforschung [18], die für die hier vorliegenden Fälle in den nachstehenden Diagrammen (Abb. 5) zusammengefaßt sind.

Es zeigt sich im Vergleich mit den Schmelzbereichen (Abb. 2), daß naturgemäß außer der Viskosität auch petrogenetische Gesetzmäßigkeiten auf die Temperatureauswirkungen Einfluß nehmen; das dokumentiert sich z. B. bei den Gerüstsilikaten in den Bereichen Kristallite + Schmelze, worauf hier jedoch nicht näher eingegangen werden kann.

Faßt man die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchungen hinsichtlich der Temperatur-Auswirkungen zusammen, so wird erkennbar, daß unter Normalbedingungen (d. h. in der Inselsilikatstruktur des Olivin) bei der Fayalit-Komponente stärkere Abstoßungskräfte im Gitterverband wirksam werden als beim Forsterit. Diese Verhältnisse unterstützen die weitgehende Tendenz steigender Temperaturen und erniedrigen so den Schmelzpunkt.

Bei wachsendem Druck kann der Fayalit durch die Möglichkeit des Übergangs in den (verdichteten und weiter verdichtbaren) Tiefspinzustand [8 - 12] sich der Hochdruck-situation besser anpassen als der Forsterit, dem diese Möglichkeit verwehrt ist. So spielen dann die Abstoßungskräfte im Gitterverband gerade beim Forsterit die entscheidende Rolle.

Mit einem solchen Übergang in den low-spin state ergeben sich im übrigen aber auch thermische Auswirkungen, wie die nachstehenden Diagramme erkennen lassen (Abb. 6 und 6\*).

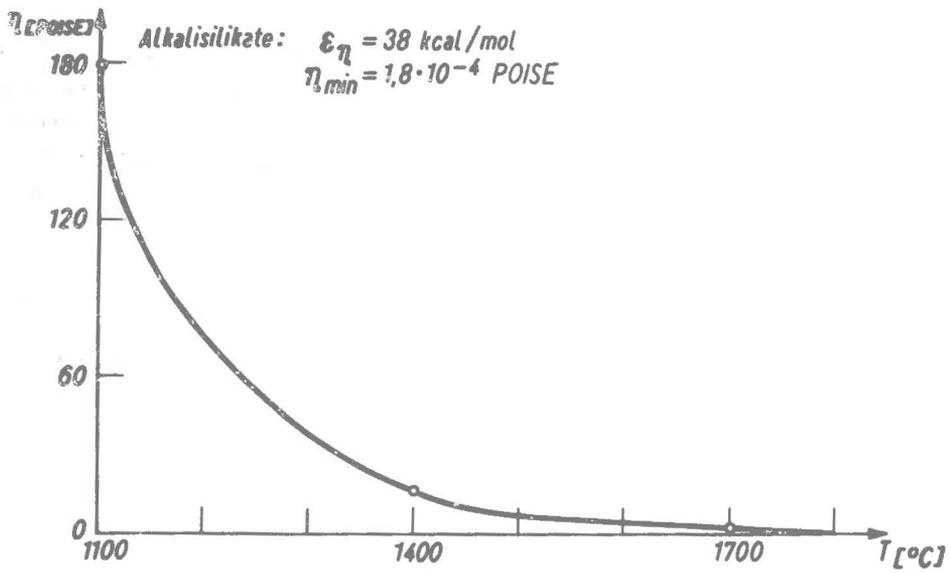
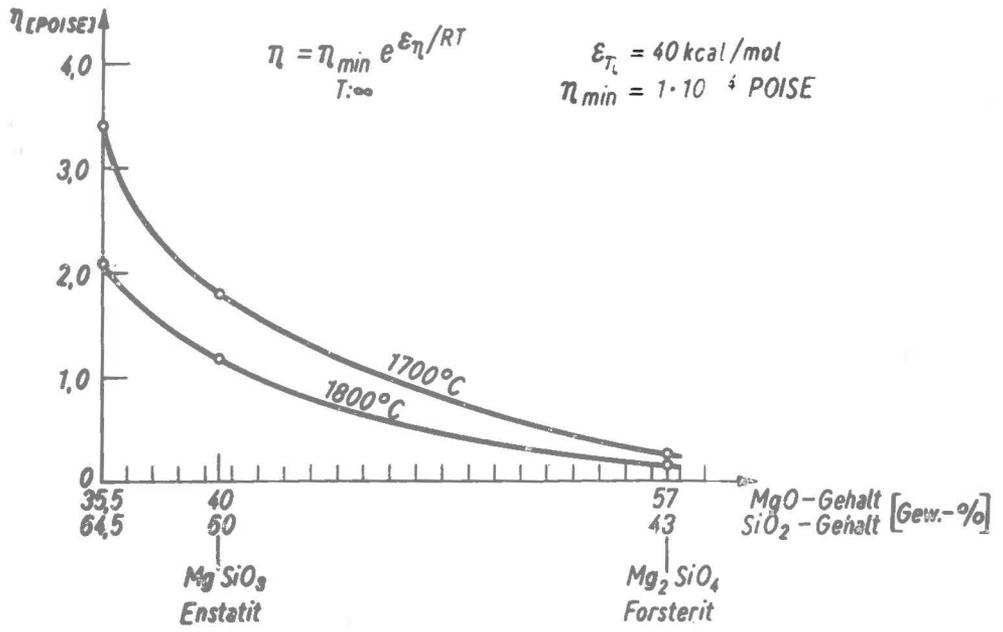


Abb. 5 Viskositätsdaten

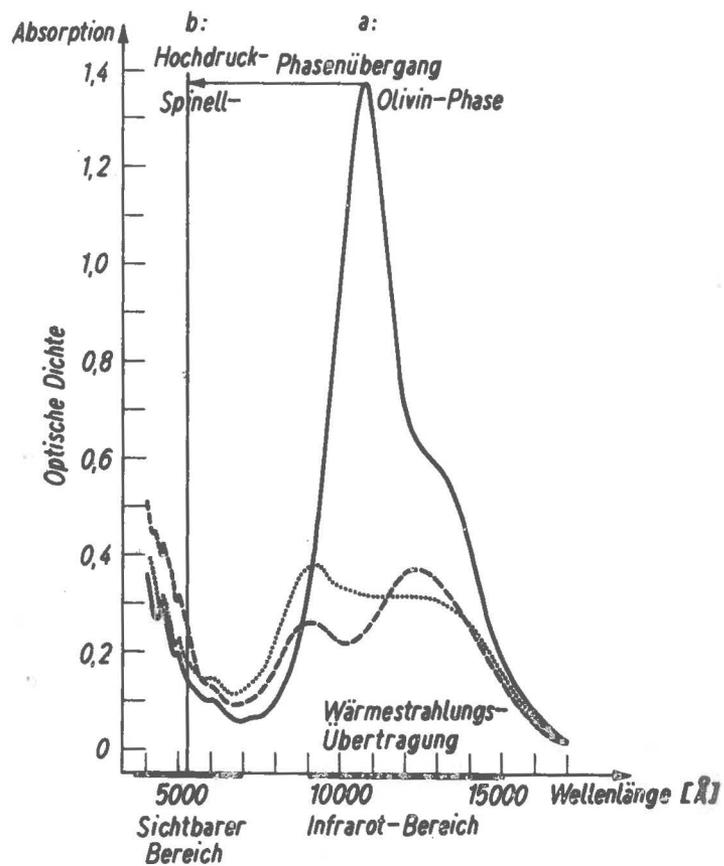


Abb. 6 Spektrophotometrisches Diagramm des Fayalit

a) unter Normaldruck [25]

b) unter Hochdruck [12]

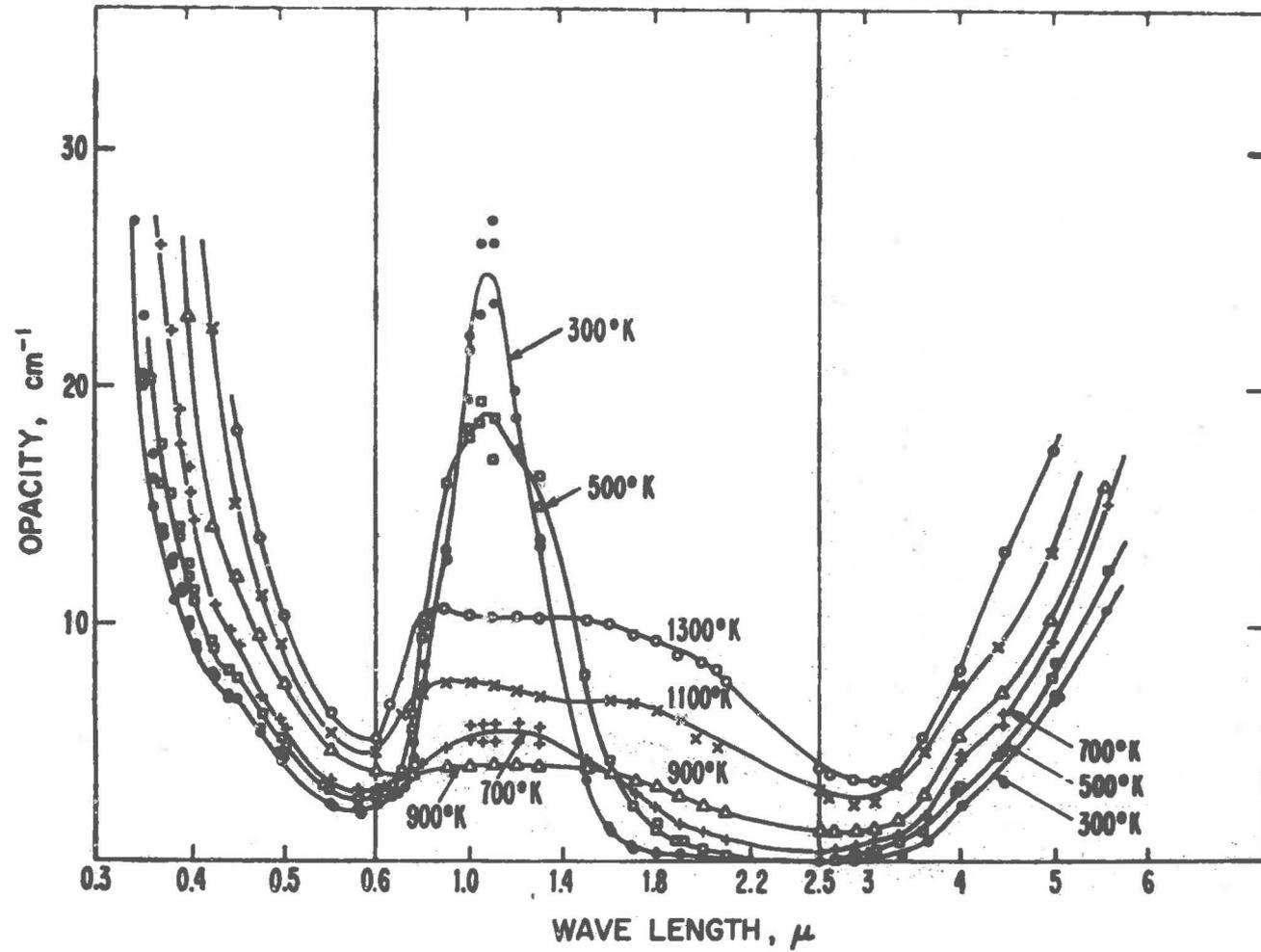


Abb. 6\* Thermische Auswirkungen

### 3. Auswertung (zugleich hinsichtlich der Konzeptionen Fixismus - Mobilismus)

Der Ablauf der gravitativen Differentiation wird bekanntlich von dem STOKESschen Gesetz  $v = \frac{2}{9} \frac{g r^2 (\rho - \rho_{\text{Schmelz}})}{\eta}$  <sup>9)</sup>

beeinflusst, wobei die Reihenfolge der Kristallisation während der Abkühlung von den jeweiligen kritischen Temperaturen der beteiligten Komponenten (s. Abb. 2) festgelegt ist.

Je nachdem die Dichtedifferenz zwischen dem Kristallisationskeim und der Schmelze positiv oder negativ ist, wird ein Absinkvorgang bzw. ein entsprechender Auftrieb ausgelöst. Eine solche Trennung der leichteren Bestandteile von den schwereren ist allerdings - wegen der Zähflüssigkeit der Schmelzphase, in der sie erfolgen muß - eine sehr allmähliche und erfordert beträchtliche Zeitspannen, die jedoch bei höheren Ausgangstemperaturen verkürzt sind.

Dabei ist die Schlußphase der gravitativen Differentiation am effektivsten - infolge des erheblichen Dichtekontrastes zwischen den Fayalit-Kristalliten und der Alkalisilikat-Schmelze (4.30 : 2.65 g/cm<sup>3</sup>).

Diese g r a v i t a t i v e D i f f e r e n t i a t i o n ist zugleich eine r a d i o a k t i v e , da die K<sup>40</sup>-Anteile der Alkalisilikate zur Stabilisierung ihrer Kristallisationskeime unumgänglich notwendig sind und erst mit ihrem Einbau im Gitterverband das Ladungsgleichgewicht gewährleistet ist.

So ergibt sich notwendigerweise im Differentiationsbereich eine gegenüber der Ausgangssituation veränderte Verteilung der radioaktiven Wärmequellen (wie eingangs unter 2. c) skizziert und in Abbildung 7 dargestellt) und zugleich nach der Erstarrung eine f i x i e r t e Situation, wie sie in den Kontinentalregionen vorliegt.

Andererseits lassen die hypsometrischen Diagramme der Topographie dieser Kontinent-Bereiche (Abb. 8) Anomalien in den Schelfgebieten erkennen, die nur mit der Konzeption eines M o b i l i s m u s vereinbar sind, und zwar auf der Grundlage der Resultate der globalen paläomagnetischen Forschung.

Daraus folgt jedoch nicht notwendigerweise ein Gegensatz, da zwischen dem erstarrten Endergebnis des Differentiationsprozesses und beginnender Mobilität der Kruste (ausgewiesen durch den Globalpaläomagnetismus) beträchtliche Zeitspannen liegen.

Allerdings erfordert ein solcher Krustenmobilismus entsprechende Auslösungsmechanismen, die bislang noch nicht erkennbar waren. Wenn man jedoch die gewonnenen Erkenntnisse der vorstehenden Untersuchungen der PT-Auswirkungen in die Betrachtung einbezieht, wie es versuchsweise (punktiert) in der Darstellung der UMP-Daten in (Abb. 7) angedeutet ist, so könnte die thermische Abschirmung von Olivin-Schichten

<sup>9)</sup> g : Schwerebeschleunigung, r : (Testkugel-) Radius

$\rho$  : Radius,  $\eta$  : Viskosität

$= \eta_{\text{min}} \cdot e^{\alpha(T) P}$

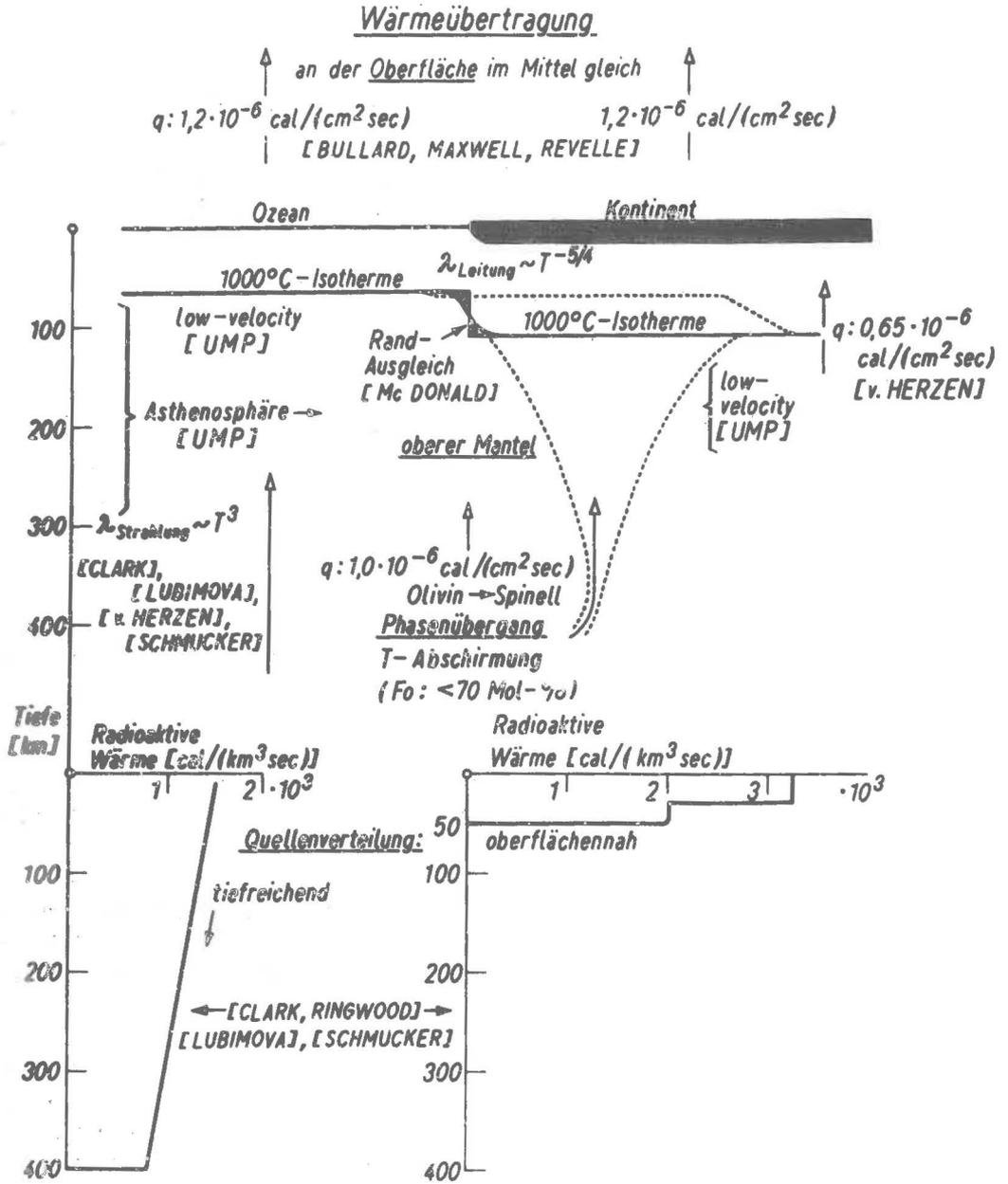


Abb. 7 Wärmeübertragung

in der Spinell-Hochdruckmodifikation den Schlüssel hierfür sowie für die Klärung der anderen (eingangs skizzierten) Punkte der Differentialproblematik liefern.

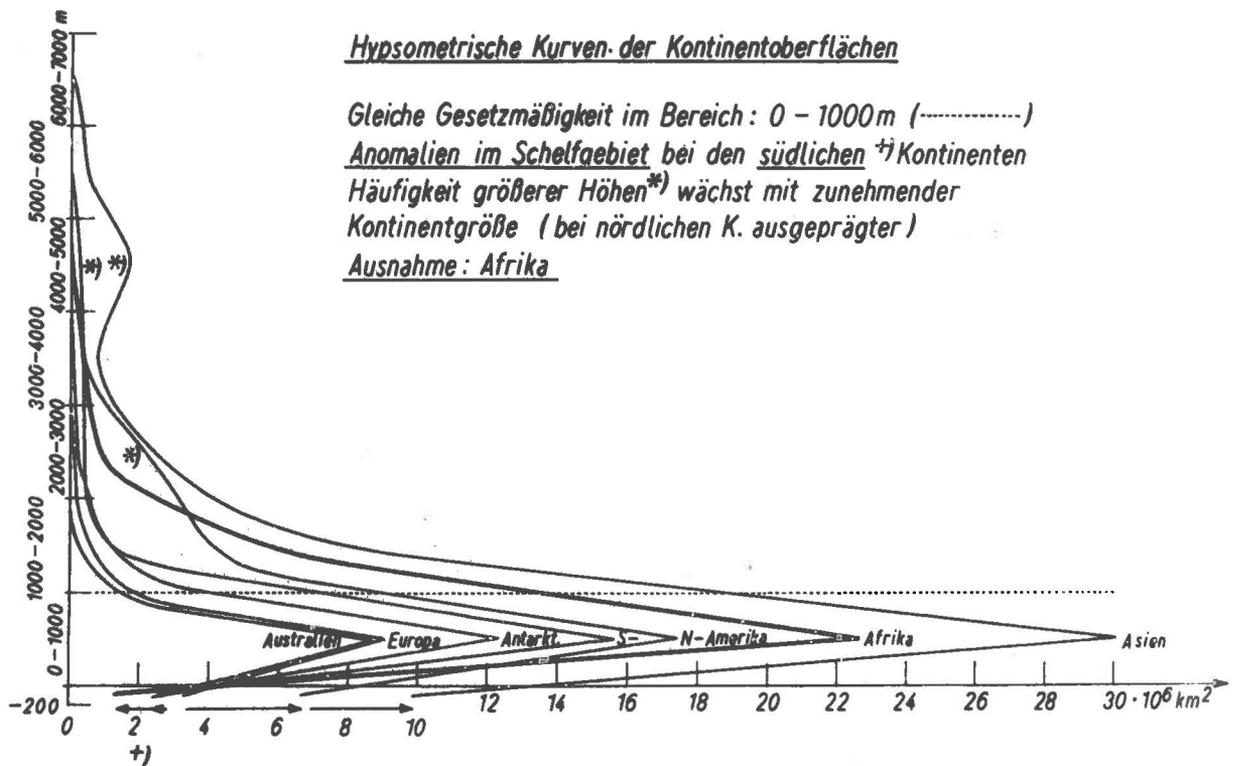


Abb. 8

[Höhendaten: WORONOW]

Sicherlich sind hierzu noch zahlreiche ergänzende Untersuchungen bzw. PT-Teste erforderlich, doch sind andererseits bereits eine Reihe gesicherter Ausgangspositionen vorhanden, die die experimentellen Ergebnisse von RINGWOOD (Diagramm 1) ausweisen :

- I. Phasenübergänge von Olivin in die Spinellsymmetrie erfolgen in einem relativ weiten Tiefenbereich :
  - A) an der forsteritreichen Seite (bis 70 Mol-%  $Mg_2SiO_4$ ) in 400 km Tiefe ,
  - B) an der fayalitreichen Seite dagegen in wesentlich geringeren Tiefen (bis 185 km Tiefe).
- II. Die thermische Abschirmung könnte somit in ganz unterschiedlichen Tiefenlagen ausgelöst werden.
- III. Diese T-Abschirmwirkung ist nur auf die  $\gamma$ -Spinellphase (bzw. den low-spin state) beschränkt, nicht dagegen auf die  $\beta$ -Forsterit-Phase.
- IV. Unterschiede von lediglich 10 Mol-% in der Olivinzusammensetzung lösen daher völlig entgegengesetzte thermische Effekte hinsichtlich der Wärmeübertragung aus.

Daraus lassen sich eine Reihe weiterer Folgerungen zur Klärung der eingangs angeschnittenen Differentiationsproblematik ableiten :

- $\alpha$ ) Thermische Abschirmungen in g r ö ß e r e n Tiefen (vgl. I. A)) würden zu einer u n einheitlichen Erwärmung des oberen Erdmantels führen und infolgedessen eine u n einheitliche Differentiation in diesem Bereich bewirken - in Übereinstimmung mit dem globalen geophysikalischen Beobachtungsbefund.  
 Insbesondere würden die beiden nachgewiesenen Häufigkeitsmaxima der Topographie der Erdoberfläche, die eine unterschiedliche Entstehung bzw. Entwicklung der Ozeanböden und Kontinente voraussetzen, so eine natürliche Erklärung finden, was bislang noch fehlte.
- $\beta$ ) T-Abschirmungen in g e r i n g e r Tiefe (vgl. I. B)) - beispielsweise im Verlauf der Differentiation entstanden - könnten Subduktionen und Driftvorgänge auslösen und in Driftrichtung verlagert d. h. mitgenommen werden, sofern man der Asthenosphäre einen intergranularen Nachbebeeft [12] zuordnet, der durch die ohnehin maximale Fehlordnung an den Kristallitgrenzen und ihre zusätzliche, thermisch bedingte Erhöhung verursacht würde und im übrigen mit den sonstigen Besonderheiten dieser Sphäre im Einklang steht.
- $\gamma$ ) Man muß somit p r i m ä r e und s e k u n d ä r e Abschirmbereiche unterscheiden, die (wegen ihrer verschiedenartigen Entstehung) in Zusammensetzung und Aufbau voneinander abweichen. Die f a y a l i t reichen Sekundärbereiche weisen darüber hinaus eine verminderte Ausbreitungsgeschwindigkeit seismischer Wellen auf.
- $\delta$ ) Ferner wäre die Tatsache, daß bereits geringe Veränderungen im Forsteritgehalt (vgl. IV.) einen totalen Wechsel im Wärmeübertragungsverhalten bewirken, zu berücksichtigen, und zwar nicht nur bei der primären Ausgangssituation (vgl.  $\alpha$ )), sondern auch bei den durch die Differentiation modi-

fizierten (sekundären) Verhältnissen. Beispielsweise könnten die im Differentiationsablauf entstehenden *f o r s t e r i t* reichen Schichten keine sekundäre Abschirmung bewirken, da sie - selbst in der Hochdruckmodifikation - Absorptionsbänder im infraroten Bereich bewahren.

- e) Die Besonderheiten der *o z e a n i s c h e n K r u s t e* schließlich - soweit sie nicht vom *sea-floor spreading* und der Plattentektonik [36 - 38] geprägt werden - können dagegen bekanntermaßen [35] als ein durch den Wasserzutritt eingeleiteter Phasenübergang : *Forsterit* → *Serpentinit* verstanden werden, der sich dann naturgemäß auch seismisch markieren muß. Der gelegentlich erhobene Einwand, die experimentellen Hochdruck-Hochtemperatur-Untersuchungen dieser Umwandlung [26] hätten ergeben, daß die erforderlichen Temperaturen solcher Hydrothermalsynthesen höher seien, als die zu erwartenden natürlichen, ist zu verwerfen, da

1. die T-Gradientenbereiche der Ozeane durchaus die entsprechenden T-Werte zulassen: Pazifik : 8...578 °C/km  
Atlantik : 12...370 °C/km  
Indisch. Ozean : 10...295 °C/km und
2. während der Umwandlung Wärme freigesetzt wird, wie die nachstehende Darstellung erkennen läßt :

Die Umwandlung beginnt bei Wasserzutritt mit der Herauslösung der  $Mg^{2+}$ -Ionen aus der Inselsilikatstruktur des Forsterits, und zwar deshalb, weil diese Kationen am schwächsten in diesem Gitterverband gebunden sind. Hierbei wird Wärme frei:



Die verbleibenden  $SiO_4$ -Inseln bilden - zur Stabilisierung - danach  $[Si_2O_5]^{2-}$  - Schichten (Abb. 9)

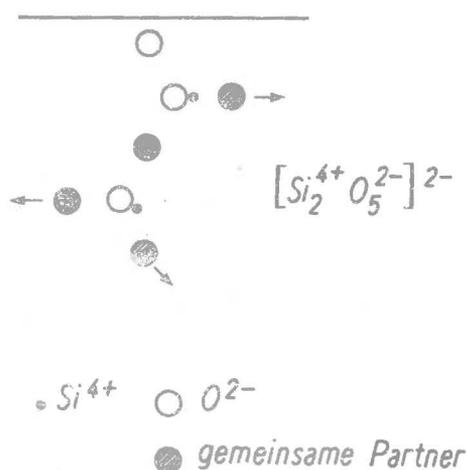


Abb. 9 Schichtbildung

die andererseits elektrostatisch gebunden werden mit analog entstandenen  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ -Schichten, wie die folgende Abbildung zeigt.

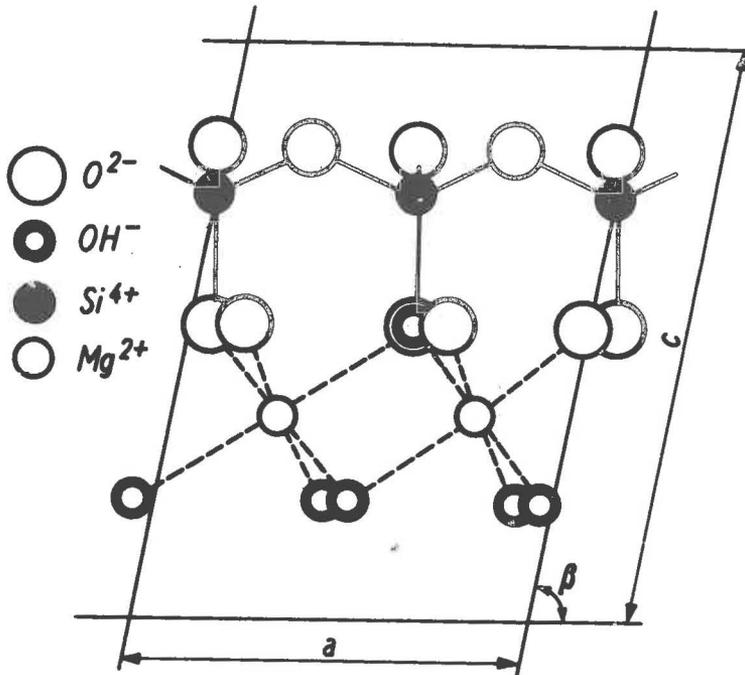
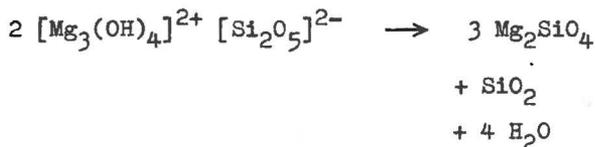


Abb. 10 Serpentinisierung Antigorit - Schichtgitter

Die Hydroxylionen  $(\text{OH})^-$  werden dadurch zu anionaren Bestandteilen des Gitterverbandes mit definierten Struktur-Positionen wie alle übrigen Partner.

Eine Rückumwandlung gemäß



wird (selbsttätig) dadurch verhindert, daß das im Inneren frei werdende Wasser den Druck erhöht und damit den Prozeß stoppt. Das Volumen des freien (nicht mehr im Gitterverband gebundenen) Wassers würde nämlich  $72 \text{ cm}^3/\text{mol}$  betragen, während die Volumenreduzierung der festen Phase lediglich  $58.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$  erbringen könnte.

Auf diesem hier aufgezeichneten Wege ist somit eine zusammenhängende Modellvorstellung erreichbar, die eine Lösungsmöglichkeit für die eingangs umrissene Differentiationsproblematik darstellt und die zugleich der Mindestforderung - einer Übereinstimmung mit dem bisherigen gesicherten globalen geophysikalischen Beobachtungsbefund - gerecht wird. Sie kann damit als Ausgangskonzeption für PT-Kontrolltestreihen dienen. Dieser erste Durchlauf könnte dann mit einem (an Hand der Kontrollergebnisse) modifizierten Konzept in abgewandelter Form wiederholt werden. In jedem Fall wäre jedoch eine komplex angelegte Interpretation (obiger Art) erforderlich.

Dem Direktor des Zentralinstitutes, Herrn Prof. STILLER, möchte der Vf. für anregende Diskussionen im obigen Zusammenhang sehr herzlich danken.

Literatur

- [1] BULLARD, E.C.; MAXWELL, A.E; Heat flow through the deep sea floor.  
REVELLE, R.  
Advant. Geophys. 3 (1956), S. 153
- [2] CLARK, S.P.  
Radiative transfer in the earth's mantle.  
Trans. Am Geophys. Union 38 (1957), S. 931
- [3] v. HERZEN, R.P.  
Surface heat flow and some implications for the mantle.  
In: The earth's mantle. Acad. Press, London-New York 1967
- [4] LUBIMOVA, H.A.  
Thermal history of the earth with consideration of the variable thermal conductivity of its mantle.  
Geophys. J. Roy. Astr. Soc. 1 (1958), S. 115
- [5] LUBIMOVA, H.A.  
Theory of thermal state of the earth's mantle.  
In: The earth's mantle. Acad. Press, London-New York 1967
- [6] SCHMUCKER, U.  
Geophysical aspects of structure and composition of the earth.  
In: Handbook of Geochemistry 1 Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1969
- [7] FRÖLICH, F.  
Beiträge zum Erkundungsprogramm: Materieparameter im Bereich der Erdkruste. Teil II: Festkörperphysikalische und physiko-chemische Untersuchungen, Auswertung.  
ZIPE - Veröff. Nr. 4, 1970
- [8] FRÖLICH, F.; VOLLSTÄDT, H.; Zur geophysikalischen Tiefenerkundung. - Die Druck-Temperatur-Auswirkungen auf das magnetische und elektrische Gesteinsverhalten.-  
v. FABER, J.  
Ber. Ges. geol. Wiss., B, Miner. Lagerstättenforschung 15 (1970), S. 307
- [9] FRÖLICH, F.  
Spin pairing in spinel-type minerals of iron (II) and corresponding phases.  
Krist. Techn. Prof. KLEBER-Gedenkband (1972), S. 247
- [10] FRÖLICH, F.  
Ablauf und Auswirkungen von Bindungsumwandlungen unter Hochdruck.  
Mon. Ber. Dt. Akad. Wiss. (1972) im Druck
- [11] FRÖLICH, F.  
Geothermal studies - Phase transitions with spin-pairing effects.  
Gerl. Beitr. Geophys., Gedenkband Prof. ERTEL (1972) im Druck

- [12] FRÖLICH, F.; SEIFOLD, U.; VOLLSTÄDT, H.; WALZER, U. Complex studies on variations of the secular behaviour in the earth's mantle. Monographs on terrestrial, solar and cosmic physics. Vol. 1 Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1973, im Druck
- [13] RINGWOOD, A.E.; MAJOR, A. Synthesis of  $Mg_2SiO_4$ - $Fe_2SiO_4$  solid solutions. Earth plan. sci. letters 1 (1966), S. 241
- [14] HANKE, K. Beiträge zu Kristallstrukturen vom Olivin-Typ. Beitr. Min. Petrol. 11 (1965), S. 535
- [15] SMITH, J.V. Crystal structure of natural olivines. Am. Mineral. 53 (1969), S. 807
- [16] EITEL, W. The physical chemistry of the silicates. Univ. Chicago Press, 1954
- [17] GOLDSCHMIDT, V.M. Geochemistry. Oxford Clarenton Press, 1954, Rep. 1958
- [18] CLARK, S.P. Handbook of physical constants. Geol. Soc. Am., Memoir 97, 1966
- [19] BARTH, F.W.; CORRENS, C.W.; ESCOLA, P. Die Entstehung der Gesteine. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1960, Rep. 1970
- [20] MACHATSKI, F. Spezielle Mineralogie auf geochemischer Grundlage. Springer, Wien, 1953, Rep. 1970
- [21] HUANG, W.T. Petrology. McGraw-Hill Book, New York, 1962
- [22] SAWARIZKI, A.N. Einführung in die Petrochemie der Eruptivgesteine. Akad. Verlag, Berlin, 1954
- [23] WINKLER, H.G.F. Die Genese der metamorphen Gesteine. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1965
- [24] RUCHIN, L.B. Grundzüge der Lithologie. Akad.-Verlag, Berlin, 1958
- [25] RUNCORN, S.K. The application of modern physics to the earth and planetary interiors. Wiley & Sons, Inc., New York, 1968
- [26] WILKE, K.-Th. Methoden der Kristallzüchtung. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1963

- [27] PAULING, L. The nature of chemical bond. (Deutsch)  
Verlag Chemie, Weinheim, 1962
- [28] HARTMANN, H. Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage.  
Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1954
- [29] HAUG, A. Theoretische Festkörperphysik.  
Deuticke-Verlag, Wien, 1964
- [30] GRÖBER-ERK-GRIGULL, U. Die Grundgesetze der Wärmeübertragung.  
Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1963
- [31] KITTEL, Ch. Introduction to solid state physic.  
Wiley & Sons, Inc., New York-London-Sidney, 1968
- [32] BRDICKA, R. Grundlagen der physikalischen Chemie.  
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1969
- [33] LINCK, G.; JUNG, H. Grundriß der Mineralogie und Petrographie.  
G. Fischer Verlag, Jena, 1960
- [34] KLEBER, W. Einführung in die Kristallographie. (6. Aufl.)  
Verlag Technik, Berlin, 1962
- [35] WINKLER, H.G.F. Struktur und Eigenschaften der Kristalle.  
Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1955
- [36] BANKWITZ, P. und E. Geologische Gesichtspunkte zu einigen Bewegungsarten der Erdoberfläche.  
Petermanns Geogr. Mitt. 115 (1971), S. 148
- [37] SCHRÖDER, E. Das Bewegungsbild der ozeanischen Kruste auf Aspekte globaler Tektonik.  
Ber. DGGW, A, Geol. Paläont. 16 (1971), S. 413
- [38] UMC Monograph.: The earth's crust and upper mantle.  
UMP Sci. Rep. No. 21, Am Geophys. Union (1968), S. 1-726
- [39] NEUHAUS, A. Über Phasen- und Materialzustände in den tiefen und tiefsten Erdzonen.  
Geol. Rundschau 57 (1968), S. 972
- [40] TÖDHEIDE, K. Materie im überkritischen Zustandsbereich.  
Naturwiss. 57 (1970), S. 72



Verfahren zur Ermittlung der Materialparameter in isothermen Druck-  
Dichte-Zustandsgleichungen unter Verwendung seismischer Größen

von

C. Wagner, W. Ullmann und R. Heinrich, Jena

## 1. Einleitung

In den letzten Jahren ist die Frage nach dem substantiellen Aufbau der Erde immer mehr in den Vordergrund gerückt. Dabei haben besonders die experimentellen Untersuchungen der verschiedensten Materialien unter den Bedingungen des Erdinneren, d. h. unter hohen Drücken und Temperaturen, erheblich zur Diskussion beigetragen, denn die z. Z. experimentell erreichten Drücke und Temperaturen entsprechen einem beachtlichen Tiefenbereich des Erdinneren. Wenn auch in der oberen Erdkruste der äußere Zustand des Materials, wie z. B. das Gesteinsgefüge, eine erhebliche und die theoretische Beschreibung des Zustandes der Materie erschwerende Rolle spielt, so kann bei Drücken von mehr als 10 - 20 kbar durchaus das Verhalten eines festen Körpers angenommen werden, und für diese Tiefenbereiche erschließen sich die Interpretationsmöglichkeiten der Theorie der festen Körper.

Es ist aber unbedingt notwendig, zuvor an Hochdruck-Hochtemperatur-Experimenten die Grenzen dieser Vorstellungen zu überprüfen und auch die Zusammenhänge mit geophysikalisch äquivalenten Größen experimentell im Labor zu untersuchen. Bei der den geophysikalischen Meßwerten anhaftenden Unsicherheit kann nur eine durch Laborergebnisse gesicherte Theorie zu gewissen Aussagen über den substantiellen Aufbau der Erde führen.

Wichtig für die Beschreibung fester Körper unter extremen Bedingungen sind die Zustandsgleichungen, die die Beziehungen zwischen dem Druck, der Temperatur und dem Volumen eines festen Körpers darstellen. Vorausgesetzt wird dabei, zumindest für Teilintervalle des Druckes und der Temperatur, die Unveränderlichkeit des Untersuchungsmaterials. Für Gesteine und Minerale ist diese Bedingung, besonders bei höheren Temperaturen, durch die dabei auftretenden Phasenänderungen nicht immer erfüllt, und so muß sich die Anwendung der Zustandsgleichungen auf bestimmte Druck-Temperatur-Bereiche oder auf ausgewählte Materialien beschränken. Trotzdem liegen aber heute bereits genügend Meßergebnisse vor, um die Gültigkeitsbereiche dieser Zustandsgleichungen untersuchen zu können.

Die in großer Zahl entwickelten Zustandsgleichungen (z. B. MIE und GRÜNEISEN [6], MURNAGHAN [7], BRIDGMAN [3], BIRCH [2], GILVARRY [5], DAVYDOV [4], ANDERSON [1] u. a.) reichen von einfachen, empirischen und pauschalen Ansätzen bis zu dem Bemühen, die Struktur der Materie durch verschiedene mathematisch formulierte Theorien zu erfassen. Letztere sind für die Erkundung des Erdinneren bedeutungsvoll, da nur von einer substanzspezifischen Zustandsgleichung eine Aussage über die mögliche Art des Materials zu erwarten ist. Zuvor müssen aber diese Gleichungen mit Hochdruck-Hochtemperatur-Daten bekannter Substanzen auf ihre Genauigkeit und auf die Möglichkeit geprüft werden, verschiedenartige Substanzen zu unterscheiden. Auch ist es wichtig, geophysikalische Größen wie die Geschwindigkeit seismischer Raumwellen in diese Gleichungen einzubeziehen und die Möglichkeiten der Substanzunterscheidung mit diesen Größen zu untersuchen. Leider liegen gerade dazu nur wenige Laborexperimente unter nicht allzu hohen Drücken (bis 40 kbar, siehe bei WAGNER [9]) vor.

## 2. Der seismische Parameter $\Phi$

Der sich unter adiabatischen Bedingungen aus den seismischen Geschwindigkeiten  $v_p$  und  $v_s$  bzw. aus Schallgeschwindigkeitsmessungen im Labor ergebende seismische Parameter  $\Phi$  ist das Verhältnis der adiabatischen Inkompressibilität  $k_S$  und der Dichte  $\rho$ . Es gilt

$$(1) \quad \Phi \equiv \frac{k_S}{\rho} = v_p^2 - \frac{4}{3} v_s^2 .$$

In der Thermodynamik ergibt sich die isotherme Inkompressibilität zu

$$(2) \quad k_T = - \left( V \frac{dP}{dV} \right)_T = \left( \rho \frac{dP}{d\rho} \right)_T .$$

$P$  ist der Druck und  $V$  das Volumen pro Maßeinheit, also  $V = \rho^{-1}$ . Wird  $k_T/\rho$  mit  $\Phi_T$  bezeichnet, so erhält man einen zu (1) analogen Ausdruck

$$(3) \quad \Phi_T \equiv \frac{k_T}{\rho} = \left( \frac{dP}{d\rho} \right)_T ,$$

der über die Temperatur  $T$ , den GRÜNEISEN-Parameter  $\gamma$  und den thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  mit  $\Phi$  auf Grund der thermodynamischen Beziehung

$$(4) \quad \Phi = (1 + T \gamma \alpha) \Phi_T$$

verknüpft ist. Da  $\gamma$  und  $\alpha$  relativ kleine Größen sind, ist bei niedrigen Temperaturen oder bei Hochdruckexperimenten unter Normaltemperaturen der Unterschied zwischen  $\Phi$  und  $\Phi_T$  gering. Er beträgt z. B. für Eisen bei Zimmertemperatur etwa 1,6 %. Die in die nachfolgenden Lösungen der Zustandsgleichungen eingehende Größe  $\Phi_T$  ist somit auch aus Schallgeschwindigkeitsmessungen oder aus seismischen Werten bestimmbar, wenn über  $\gamma$ ,  $\alpha$  und  $T$  brauchbare Annahmen gemacht werden können. Da zur Berechnung der Materialparameter außerdem die Zustandsgleichung  $P = P(\rho, T)$  benötigt wird, muß experimentell auf die gleichzeitige Messung der Schallgeschwindigkeiten und der Dichte bzw. des Volumens unter Druck sehr genau geachtet werden.

## 3. Die chemischen Bindungen

Zum Verständnis und zur kritischen Einschätzung der nachfolgenden Ausführungen über den Einfluß der chemischen Bindung auf die Zustandsgleichungen und der Notwendigkeit, solche Zustandsgleichungen zu überprüfen, sollen zunächst einige Bemerkungen über chemische Bindungsverhältnisse gemacht werden.

Mit der Entwicklung der Röntgenstrukturanalyse geriet Licht in das "valenzchemische Dunkel". Die Analysenmethode gestattete die physikalische Beschreibungsform der chemischen Bindung, nachdem man erkannte, daß die Kräfte, die die chemische Bindung innerhalb mikro-mechanischer Systeme erwirken, denen in makroskopischen Stoffgefügen gleichartig sind.

So lassen sich die Kristalle nach der Natur dieser Kräfte in verschiedene Gruppen einteilen: in Kristalle, aufgebaut aus Ionengittern, wo die Hauptbindungskräfte elektrostatischer Natur sind; in Kristalle mit ausgeprägten Molekül-gittern und in Kristalle der festen Edelgase, in denen VAN-DER-WAALSsche oder schwache elektrostatische Kräfte die entscheidenden Bindungskräfte sind. Während in den Kristallen mit

Atomgittern lokalisierte oder delokalisierte chemische Bindungen zwischen den Atomen für den Zusammenhalt verantwortlich sind, treten in den Metallen extrem delokalisierte Bindungen auf.

Die Ionen-, heteropolare oder Elektrovalenzbindung ist lediglich ein Extremfall und gleichzeitig der einfachste der vier Typen interatomarer Bindungskräfte. Sie beruht auf der elektrostatischen Anziehung entgegengesetzt geladener Ionen, die durch einen Elektronenübergang vom elektropositiven zum elektronegativen Element gebildet werden und damit als isolierte Elektronensysteme aufzufassen sind. Jedes Atom erreicht so formal die Edelgaskonfiguration. Dieses Bild eignet sich gut für eine exakte quantitative Behandlung. Die Anziehungskräfte bewirken in der regelmäßigen Kristallgitteranordnung eine Annäherung der Ionen, die durch die Abstoßungskräfte der Kerne und die der Elektronenhüllen kompensiert werden.

BORN und LANDÉ stellten 1918 die Energiegleichung für die Ionenbindung auf, in der sie die elektrostatische Anziehung und die im Vergleich zu ihr weitaus schwächere Abstoßenergie erfaßten. Die durch BORN und MAYER erweiterte Gittertheorie der Ionenkristalle ließ das erste Glied der Gleichung, das die Energie der elektrostatischen Anziehung darstellte, unverändert, benutzte aber für das Abstoßungsglied einen Exponentialausdruck, da die Gleichung von BORN und LANDÉ das Potential dieser Kräfte nicht hinreichend ausdrückt. Der dritte Summand erfaßte den Einfluß der VAN-DER-WAALSschen Kräfte, und der vierte stellte den Beitrag der Nullpunktenergie dar. Später wies MAYER nach, daß auch die geringe Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung durch ein zusätzliches Glied in der Energiegleichung berücksichtigt werden muß, da die Energiedifferenzen von zwei möglichen Strukturen zumeist sehr gering und oftmals für die Strukturumwandlung ausschlaggebend sind.

An diesem Beispiel sollte gezeigt werden, daß die quantitative Beschreibung der chemischen Bindung große Schwierigkeiten bereitet und derzeit auch nur für die einfachste Ionenbindung möglich ist. Die Stabilität eines Ionenkristalls beruht auf der Verminderung der Elektronenenergie in den entsprechenden Ionen, verursacht durch die elektrostatischen Kräfte.

Die beachtliche Stärke der Ionenbindung äußert sich in den physikalischen Eigenschaften der Kristalle, wie mechanischer Festigkeit, Härte, hohem Schmelzpunkt und relativ kleinem thermischem Ausdehnungskoeffizienten. Ionenladung und -größe üben, wie aus dem COULOMBSchen Gesetz zu folgern ist, einen wesentlichen Einfluß auf die Binfestigkeit aus, die wiederum für die Lage des Schmelzpunktes verantwortlich ist. Während die Ionenkristalle durch die feste Bindung aller Elektronen in den Quantenbahnen der Ionen elektrische Nichtleiter sind, bedingt ihr Ionencharakter eine relativ hohe Leitfähigkeit in ihren Schmelzen.

Nachdem die reine Ionenbindung als Bindungs Sonderfall behandelt wurde, soll kurz auf die Hauptzahl der chemischen Verbindungen eingegangen werden, bei denen nur ein Teil der Elektronen lokalisierbar ist, während der andere Teil als Gesamtmolekül oder einem Teil desselben zugehörig angesehen werden kann. Diese Elektronenverteilung, das Gemeinsamwerden von Valenzelektronen für die betreffenden Bindungspartner, kann als Bindungskriterium der räumlich orientierten Atom-, homöopolaren oder Kovalenzbindung betrachtet werden, die den anderen Grenzfall der chemischen Bindung darstellt.

Das Wasserstoffmolekül bildet die einfachste Form dieses Bindungstyps, bei dem die Valenzelektronenwolken gleichartiger wie auch ungleichartiger Atome zu molekularen Elektronenwolken verschmelzen. Die diese Systeme beschreibenden  $\Psi$ -Funktionen der molekularen Elektronenzustände werden durch Addition der  $\Psi$ -Funktionen der entsprechenden Valenzelektronen erhalten, die mit Faktoren zu versehen sind. Besitzen die zugeordneten Faktoren etwa den gleichen Wert, so liegt eine unipolare, delokalisierte Bindung - eine echte Atombindung - vor, d. h., die Bindungselektronen halten sich mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit in der Nähe der Atomrümpfe auf. Die ursprünglich diskreten Energieniveaus der Atomeigenfunktionen dehnen sich zu Energiebändern aus, die für die Elektronen im Kristall erlaubt sind. Die Bänder entstehen infolge der Aufspaltung der Energieniveaus der Elektronen durch den Einfluß der Wechselwirkung zwischen den Kristallatomen. Bei unterschiedlichen Faktoren entsteht durch die Ladungsschwerpunkte ein Dipol, der polare Bindungen zur Folge hat. Strebt ein Faktor dem Wert Null zu, d. h., ist ein Bindungselektronenpaar an den Atomrumpf mit großem Faktor gebunden, so liegt der Grenzfall der Ionenbindung vor. Die Quantentheorie der homöopolaren Bindung befindet sich noch inmitten ihrer Entwicklung und erlaubt noch keine quantitative Beschreibung der Zustände. Die einfachste homöopolare Struktur trotz auch heute noch einer quantitativen mathematischen Behandlung und muß mit Näherungsverfahren erfaßt werden. PAULING, SLATER, MULLIKEN u. a. entwickelten die Theorie dieser Bindung auf eine halbempirische und weniger formale Art und machten sie anwendungsfähig.

Mit der Erhöhung der Elektronendichte zwischen den Atomen ist ein Energiegewinn verbunden, durch dessen Betrag die Bindungsstärke charakterisiert ist.

Die homöopolaren Kristalle besitzen den Ionenkristallen ähnliche mechanische Eigenschaften (Härte, Festigkeit, Schmelzpunkt, thermische Ausdehnung), unterscheiden sich allerdings in ihrem elektrischen Verhalten von ihnen insofern, als sie in geschmolzenem Zustand typische Nichtleiter sind.

Bei der Beschreibung des metallischen Bindungszustandes soll vorerst auf zwei charakteristische Eigenschaften der Metalle verwiesen werden: Metalle sind Elektronenleiter, und jedes Metallatom ist im Gitter von einer großen Anzahl von Nachbaratomen umgeben.

Mit dem Vermögen, hochkoordinierte Verbindungen zu bilden, ähnelt die metallische Bindung der Ionenbindung. Während in letzterer verschiedenartige Atome zur Bindung zusammentreten, erfolgt die Verbindungsbildung bei der metallischen zwischen identischen oder chemisch ähnlichen Atomen, zwischen denen extrem delokalisierte Bindungen vorliegen, d. h., deren Valenzelektronen sich in Elektronenwolken oder Makrokristallbahnen über den gesamten Kristall erstrecken. Alle Energiewerte der Elektronenzustände reihen sich zu einem Energieband aneinander, das durch einen oberen und einen unteren Grenzwert eingeschlossen ist. Der obere stellt die Höhe der Potentialschwelle dar, die ein Maß für die Bindefestigkeit der Elektronen ist. Auf der möglichen Austauschbarkeit der Bindungspartner beruht das Legierungsvermögen der Metalle.

Ionen-, Atom- und metallische Bindungen erlauben noch keine umfassende Beschreibung der möglichen Wechselwirkungen zwischen Atomen und Molekülen. Neben Ionen ver-

mögen sich auch neutrale Moleküle mit abgesättigten Valenzzuständen durch das Auftreten zwischenmolekularer Kräfte zusammenzulagern, die ihren Ursprung in der zwischen Molekülen möglichen Dipolwechselwirkung haben und als VAN-DER-WAALSsche Kräfte bezeichnet werden. Formal ähnelt dieser Bindungstyp der metallischen Bindung, da in ihm ein Atom oder Molekül an eine große Anzahl von Nachbarn gebunden werden kann und die Bindung ungerichtet ist. Bei der VAN-DER-WAALSschen oder Restvalenzbindung findet keine Durchdringung der Elektronensysteme statt, die Elektronen verbleiben in ihren Atom- oder Molekularbahnen.

Da zwischen den Dipolwechselwirkungen und der Dispersion enge Beziehungen bestehen, bezeichnet man die Wechselwirkungskraft als Dispersionskraft. Vergleicht man die Kraftwirkungen innerhalb der vorher besprochenen Bindungstypen mit denen der VAN-DER-WAALSschen Bindung, so sind die von der letzteren ausgehenden relativ gering. Dies läßt sich damit erklären, daß nur Restladungen aufeinander einwirken und die Dispersionskräfte schneller (umgekehrt proportional der sechsten Potenz des Abstandes) als die bei Ionenbindungen auftretenden COULOMBSchen Kräfte abnehmen. Die gesamte Gitterenergie einer solchen Molekülstruktur läßt sich als Summe der Energie der Nullpunktbewegung, der abstoßenden Kräfte und der VAN-DER-WAALSschen Anziehung wiedergeben. - Die Kompressibilität dieser Molekülverbindungen ist erheblich größer als die der anderen Strukturtypen (außer Alkalimetallen).

Nachdem die Quantenmechanik eine exaktere Beschreibungsform gegenüber den älteren Vorstellungen ermöglichte, zeigte es sich, daß heteropolare, homöopolare, VAN-DER-WAALSsche und metallische Bindungen in einem ursächlichen Zusammenhang stehen. Ein fließender Übergang zwischen den Bindungstypen trat zutage. Diese Erkenntnisse waren von fundamentaler Bedeutung und verlangten nach praktischer Bestätigung.

Betrachtet man z. B. den Einfluß allseitigen Druckes auf eine ideale Ionenbindung, so ist eine Kompression der isolierten Elektronensysteme, als die wir die Bindungspartner auffassen wollen, die Folge. Die Elektronendichte zwischen den Atomen erhöht sich, und es kann letztlich zu einer Überlappung und Durchdringung der Valenzzustände der Bindungspartner kommen, was aber das Charakteristikum einer Kovalenz ist. Die in niedrigen Druckbereichen relativ große Volumenverminderung verringert sich mit steigendem Druck; das läßt darauf schließen, daß die Abstoßungskräfte enorm anwachsen und sich das Verhalten einer Ionenbindung allmählich in Richtung einer Atombindung verschiebt. Mit steigendem Druck treten größere Abweichungen in den Zustandsgleichungen auf, die in ihren Ausgangsformen diese Bindungsänderung nicht zu beschreiben gestatten. Die Gitterenergie wird erhebliche Abweichungen von der theoretisch abgeleiteten zeigen. Dies muß ein eindeutiger Hinweis darauf sein, daß der erzwungene Bindungstyp verschieden von dem ist, der der Bindung zugrunde gelegt wurde.

#### 4. Die Zustandsgleichungen nach DAVYDOV und die Lösung nach Materialparametern

Unter dem Aspekt der Verwendung strukturspezifischer Zustandsgleichungen zur Interpretation des Erdinneren erweisen sich solche Gleichungen, deren Strukturbezogenheit nur durch unterschiedliche Werte der Materialparameter zum Ausdruck kommt, die aber sonst vom gleichen Typ sind, als nicht sehr zweckmäßig. Einerseits können sich die Wertebereiche der Materialparameter bei verschiedenen Strukturen überschneiden,

und zum anderen kann aus dem Wert eines Materialparameters nicht auf die erreichte Anpassung der Gleichung an die Meßwerte geschlossen werden. Besser geeignet sind Zustandsgleichungen, die sich in ihrer analytischen Form unterscheiden. So werden von DAVYDOV [4] vier Zustandsgleichungen unterschiedlicher Form angegeben, die sich in dem chemischen Bindungsverhalten unterscheiden. Für die Ionen-, Valenz- und Molekularkristalle sowie die Metalle werden aus Ansätzen für die freie Energie Zustandsgleichungen  $P = P(V, T)$  abgeleitet, die aus einem volumenabhängigen und einem vorwiegend thermischen Anteil bestehen. Nach SOMMERFELD [8] verändert sich der Energieinhalt von Elektronen mit der Temperatur nur bei sehr hohen Temperaturen. Daher liefern die Elektronen auch nur bei sehr hohen Temperaturen einen merklichen Beitrag zur spezifischen Wärme. Auch nach DAVYDOV ist dieser „thermische Anteil“ bei Temperaturen von weniger als 1000 °K sehr gering, so daß er bei statischen Hochdruckexperimenten, die meistens bei Zimmertemperaturen vorgenommen werden, vernachlässigt wird.

Für den oberen Erdmantel sind besonders die Zustandsgleichungen für Ionen- und Valenzkristalle wesentlich, da dort entsprechende Bindungsverhältnisse anzunehmen sind. Somit sollen im folgenden diese Gleichungen näher betrachtet werden.

Unter isothermen Bedingungen gilt für Ionenkristalle

$$(5) \quad P = a \varrho^{\frac{2}{3}} e^{-b\varrho} - \frac{1}{3} - c \varrho^{\frac{4}{3}} + P_T$$

und für Valenzkristalle

$$(6) \quad P = (a \varrho^{\frac{4}{3}} + a b \varrho - c b \varrho^{\frac{2}{3}}) e^{-b\varrho} - \frac{1}{3} + P_T.$$

Die Größen  $a$ ,  $b$  und  $c$  sind die Materialparameter. Die „thermische Druckkomponente“  $P_T$  wird aus den angeführten Gründen vernachlässigt. Ist eine Gleichung für ein gegebenes Material erfüllt, so müssen für beliebige einander entsprechende Druck- und Dichtewerte die Materialparameter konstante Werte annehmen. Aus den Variationen dieser Materialparameter kann somit auf die Gültigkeit der betreffenden Zustandsgleichung für das gegebene und durch spezielle Struktureigenschaften, wie z. B. die chemische Bindung, gekennzeichnete Material geschlossen werden.

Die dazu notwendige Bestimmung der Materialparameter kann auf mehrere Arten erfolgen:

A) Zunächst besteht die Möglichkeit der Ausgleichung der Meßwerte nach der Methode der kleinsten Quadrate (ŽARKOV und KALININ [10]), die aber die Gültigkeit der Gleichungen voraussetzt und nur je einen mittleren Materialparameter für eine gegebene Druck-Dichte-Kurve liefert.

Mit den experimentellen Werten  $P_i$  und den aus der Zustandsgleichung  $P = P(\varrho, T)$  gewonnenen theoretischen Werten  $P(\varrho_i, T)$  muß die von  $a$ ,  $b$  und  $c$  abhängige Funktion  $M$  der Fehlerquadrate

$$(7) \quad M = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2} [P_i - P(\varrho_i, T)]^2$$

ein Minimum annehmen, und es gilt

$$(8) \quad \frac{\partial M}{\partial a} = -2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2} [P_i - P(q_i, T)] \frac{\partial P}{\partial a} = 0,$$

$$(9) \quad \frac{\partial M}{\partial b} = -2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2} [P_i - P(q_i, T)] \frac{\partial P}{\partial b} = 0.$$

Dabei ist  $\sigma_i$  der absolute mittlere quadratische Fehler des Meßwertes  $P_i$ . Das transcendente Gleichungssystem (8) und (9) für  $a$  und  $b$  wird näherungsweise gelöst, indem man mit den kleinen Größen  $\alpha$  und  $\beta$

$$(10) \quad a = a_0(1 + \alpha)$$

und

$$(11) \quad b = b_0(1 + \beta)$$

setzt, d. h.,  $a_0$  und  $b_0$  entsprechen den Werten  $a$  und  $b$  in der nullten Näherung.  $P(q_i, T)$  wird an der Stelle  $a_0, b_0$  prinzipiell in eine Potenzreihe der Variablen  $\alpha$  und  $\beta$  entwickelt, jedoch schon nach dem linearen Glied abgebrochen und in (8) bzw. (9) eingesetzt. Daraus ergeben sich die Bestimmungsgleichungen für  $\alpha$  und  $\beta$ :

$$(12) \quad a_0 \alpha \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2} \left(\frac{\partial P}{\partial a}\right)^2 + b_0 \beta \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2} \frac{\partial P}{\partial a} \frac{\partial P}{\partial b} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2} (P_i - P(q_i, T)) \frac{\partial P}{\partial a},$$

$$(13) \quad a_0 \alpha \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2} \frac{\partial P}{\partial a} \frac{\partial P}{\partial b} + b_0 \beta \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2} \left(\frac{\partial P}{\partial b}\right)^2 = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma_i^2} (P_i - P(q_i, T)) \frac{\partial P}{\partial b}.$$

Zu Beginn der Rechnung setzt man  $a = a_0$  und  $b = b_0$ . Daraus folgen  $\alpha$  und  $\beta$ , dann in der beschriebenen Weise  $a_1$  und  $b_1$ , daraus neue (kleinere) Werte für  $\alpha$  und  $\beta$  usw., falls  $a$  und  $b$  gegen feste Grenzen konvergieren. Die Größe  $c$  wird aus den entsprechenden Zustandsgleichungen für  $P = 0$  bestimmt.

Werden die Gleichungen (5) und (6) nach  $q$  differenziert, so erhält man  $\Phi_T$  gemäß (3) als Funktion von  $q, a, b$  und  $c$ . Das in (7) bis (13) gezeigte Lösungsverfahren ist dann auch für  $\Phi_T$  möglich, indem an die Stelle von  $P_i$  bzw.  $P(q_i, T)$  die Ableitung  $\Phi_{T,i}$  bzw.  $\Phi_T(q_i, T)$  tritt.

B) Liegen die Meßwerte  $P_i$  und  $q_i$  in Form einer stetig differenzierbaren Kurve vor und ist für jeden Punkt  $P_i$  die Ableitung  $\Phi_{T,i} = (\partial P / \partial q)_{T,i}$  bekannt, so lassen sich die Parameter  $a, b$  und  $c$  aus jeweils nur einigen Werten  $P_i$  und  $\Phi_{T,i}$  bestimmen. Ändert man dabei die Werte für  $P$  und  $\Phi_T$  schrittweise, so ergeben sich die Parameter  $a, b$  und  $c$  mehrfach und können miteinander verglichen werden.

Für Ionenkristalle folgt aus (5)

$$(14) \quad P + c q^{\frac{4}{3}} = a q^{\frac{2}{3}} e^{-bq}^{-\frac{1}{3}}.$$

Differenziert man (14) nach  $q$ , so ergibt sich mit (3)

$$(15) \quad \Phi_T + \frac{4}{3} c q^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{3} (2 q^{-1} + b q^{-\frac{4}{3}}) a q^{\frac{2}{3}} e^{-bq}^{-\frac{1}{3}}$$

oder

$$(16) \quad b P e^{-\frac{4}{3}} - 2 c e^{\frac{1}{3}} + b c = 3 \Phi_T - 2 P e^{-1} .$$

Mit den drei Werten  $P_i$ ,  $e_i$  und  $\Phi_{T,i}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) ergeben sich 3 lineare inhomogene Bestimmungsgleichungen für  $b$ ,  $c$  und  $b c$ :

$$(17) \quad P_i e_i^{-\frac{4}{3}} b - (2 e_i^{\frac{1}{3}}) c + b c = 3 \Phi_{T,i} - 2 P_i e_i^{-1} \quad (i = 1, 2, 3) ,$$

die nach  $b$  und  $c$  aufgelöst werden.

Der Parameter  $a$  ergibt sich nun mit je einem Wert für  $P_i$  und  $e_i$  aus (5). Für Valenzkristalle folgt aus (6)

$$(18) \quad P e^{b e^{-\frac{1}{3}}} = a e^{\frac{4}{3}} + a b e - c b e^{\frac{2}{3}} .$$

Differenziert man (18) nach  $e$ , so ergibt sich

$$(19) \quad \left( \frac{\Phi_T}{P} - \frac{1}{3} b e^{-\frac{4}{3}} \right) P e^{b e^{-\frac{1}{3}}} = \frac{4}{3} a e^{\frac{1}{3}} + a b - \frac{2}{3} c b e^{-\frac{1}{3}} ,$$

und mit (18) folgt hieraus

$$(20) \quad \left( \frac{2}{3} e^{-\frac{1}{3}} - \frac{\Phi_T}{P} e^{\frac{2}{3}} \right) a^{-1} c + \left( \frac{1}{3} e^{-\frac{2}{3}} \right) a^{-1} b c - \left( \frac{1}{3} e^{-\frac{1}{3}} \right) b + \\ + \left( \frac{\Phi_T}{P} e^{\frac{4}{3}} - \frac{4}{3} e^{\frac{1}{3}} \right) b^{-1} = \frac{4}{3} - \frac{\Phi_T}{P} e .$$

Jetzt ergeben sich mit den vier Werten  $P_i$ ,  $e_i$  und  $\Phi_{T,i}$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) die vier linearen inhomogenen Bestimmungsgleichungen für  $a^{-1} c$ ,  $a^{-1} b c$  und  $b$

$$(21) \quad \left( \frac{2}{3} e_i^{-\frac{1}{3}} - \frac{\Phi_{T,i}}{P_i} e_i^{\frac{2}{3}} \right) a^{-1} c + \left( \frac{1}{3} e_i^{-\frac{2}{3}} \right) a^{-1} b c - \left( \frac{1}{3} e_i^{-\frac{1}{3}} \right) b + \\ + \left( \frac{\Phi_{T,i}}{P_i} e_i^{\frac{4}{3}} - \frac{4}{3} e_i^{\frac{1}{3}} \right) b^{-1} = \frac{4}{3} - \frac{\Phi_{T,i}}{P_i} e_i ,$$

die etwa nach  $b$  aufgelöst werden können.

Mit den Werten  $P_i$  und  $e_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) erhält man  $a$  und  $c$  aus einem sich mit (6) ergebenden linearen inhomogenen Gleichungssystem.

C) Die unter A) und B) beschriebenen Auswertungsmethoden der Zustandsgleichung erfordern mehrere Werte für  $P_i$ ,  $e_i$  und evtl.  $\Phi_{T,i}$ , mindestens aber 3 bzw. 4 derartige Wertepaare bzw. -tripel. Sind die Meßwerte wiederum als stetig differenzierbare Kurve gegeben und sind die Ableitungen  $\partial P / \partial e \equiv \Phi_T$  und  $(d\Phi_T / dP)_T \equiv \Phi_T'$  bekannt, so läßt sich für die Zustandsgleichung für Ionenkristalle ein Auswerteverfahren angeben, bei dem die Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  jeweils aus nur einem Wertequadrupel  $P_i$ ,  $e_i$ ,  $\Phi_{T,i}$  und  $\Phi_{T,i}'$  bestimmt werden können. Sind auch noch die zugeordneten Werte von  $(d^2\Phi_T / dP^2)_T \equiv \Phi_T''$  bekannt, so ist die Dichte aus einer ganzen rationalen Gleichung in  $e$  bestimmbar. In diesem Fall können also mit Hilfe der Funktion  $\Phi_T = \Phi_T(P)$

alle notwendigen Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  sowie die dem Druck entsprechende Dichte  $\rho$  bestimmt werden.

Für Ionenkristalle geht aus (5) die Bestimmungsgleichung für  $a$  hervor:

$$(22) \quad a = \left( c \rho^{\frac{1}{3}} + \frac{P}{\rho} \right) \rho^{\frac{1}{3}} e^{b\rho^{-\frac{1}{3}}}.$$

Differenziert man (22) nach  $\rho$ , dann ergibt sich

$$(23) \quad f(\rho) \equiv \left( b - 2 \rho^{-\frac{4}{3}} \right) \left( c + \rho^{-\frac{4}{3}} P \right) - 3 \frac{\partial P}{\partial \rho} + 4 \rho^{-1} P = 0.$$

Die Einführung der so definierten Funktion  $f(\rho)$  ist unter der Voraussetzung  $T = \text{const}$  erlaubt. Mit (3) bekommt man die Bestimmungsgleichung für  $b$ :

$$(24) \quad b = \rho^{\frac{1}{3}} \left( 2 + \frac{3 \phi_T - 4 \frac{P}{\rho}}{c \rho^{\frac{1}{3}} + \frac{P}{\rho}} \right).$$

Deren Differentiation nach  $\rho$  ergibt mit

$$(25) \quad \frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} = \phi_T \phi_T'$$

die Bestimmungsgleichung für  $c$ :

$$(26) \quad c = \rho^{-\frac{1}{3}} \left[ \frac{9}{4} \rho \phi_T \phi_T' - 3 \phi_T + 4 \frac{P}{\rho} - \sqrt{\left( \frac{9}{4} \rho \phi_T \phi_T' - 3 \phi_T + 3 \frac{P}{\rho} \right)^2 + \frac{1}{2} \left( 3 \phi_T - 4 \frac{P}{\rho} \right)^2} \right].$$

Die Absolutstriche sollen verdeutlichen, daß  $c$  nach unter A) gewonnenen Ergebnissen immer positiv ist.

Die der Zustandsgleichung zugeordnete Differentialgleichung und die Bestimmungsgleichung für  $\rho$  erhält man folgendermaßen: Mit  $3 \rho \equiv x$  liefert die Gleichung  $\rho f(\rho) = 0$

$$(27) \quad \left( b \rho^{-\frac{1}{3}} - 2 \right) \left( c \rho^{\frac{4}{3}} + P \right) = \frac{\partial P}{\partial \rho} x - 4 P.$$

Aus  $3 \rho^2 \frac{df(\rho)}{d\rho} = 0$  resultiert

$$(28) \quad \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} x - 4 P \right) \left( b \rho^{-\frac{1}{3}} - 2 \right) - 2 \left( c \rho^{\frac{4}{3}} + P \right) = \frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} x^2 - 4 \frac{\partial P}{\partial \rho} x + 12 P.$$

Schließlich bildet man  $9 \rho^3 \frac{df(\rho)}{d\rho} = 0$  und erhält explizite

$$(29) \quad \left( \frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} x^2 - 8 \frac{\partial P}{\partial \rho} x + 28 P \right) \left( b \rho^{-\frac{1}{3}} - 2 \right) + 4 \left( c \rho^{\frac{4}{3}} + P \right) = \\ = \frac{\partial^3 P}{\partial \rho^3} x^3 - 4 \frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} x^2 + 28 \frac{\partial P}{\partial \rho} x - 88 P.$$

Das lineare Gleichungssystem in (28) und (29) für  $b \varrho^{-\frac{1}{3}} - 2$  und  $c \varrho^{\frac{4}{3}} + P$  verhilft gemäß der CRAMERSchen Regel zu

$$(30) \quad b \varrho^{-\frac{1}{3}} - 2 = \frac{\frac{\partial^3 P}{\partial \varrho^3} x^3 - 2 \frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} x^2 + 20 \frac{\partial P}{\partial \varrho} x - 64 P}{\frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} x^2 - 6 \frac{\partial P}{\partial \varrho} x + 20 P}$$

und

$$(31) \quad c \varrho^{\frac{4}{3}} + P = \frac{\begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial \varrho} x - 4 P & \frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} x^2 - 4 \frac{\partial P}{\partial \varrho} x + 12 P \\ \frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} x^2 - 8 \frac{\partial P}{\partial \varrho} x + 28 P & \frac{\partial^3 P}{\partial \varrho^3} x^3 - 4 \frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} x^2 + 28 \frac{\partial P}{\partial \varrho} x - 88 P \end{vmatrix}}{2(\frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} x^2 - 6 \frac{\partial P}{\partial \varrho} x + 20 P)}$$

oder

$$(32) \quad c \varrho^{\frac{4}{3}} + P = \frac{[\frac{\partial^3 P}{\partial \varrho^3} \frac{\partial P}{\partial \varrho} - (\frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2})^2] x^4 - 4(\frac{\partial^3 P}{\partial \varrho^3} P - 2 \frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} \frac{\partial P}{\partial \varrho}) x^3}{2(\frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} x^2 - 6 \frac{\partial P}{\partial \varrho} x + 20 P)} +$$

$$+ \frac{- 4[6 \frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} P + (\frac{\partial P}{\partial \varrho})^2] x^2 + 8 \frac{\partial P}{\partial \varrho} P x + 16 P^2}{2(\frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} x^2 - 6 \frac{\partial P}{\partial \varrho} x + 20 P)}.$$

Aus (30), (32) und (27) folgt die der Ausgangsgleichung (5) zugeordnete Differentialgleichung

$$(33) \quad \frac{\partial^3 P}{\partial \varrho^3} [\frac{\partial^3 P}{\partial \varrho^3} \frac{\partial P}{\partial \varrho} - (\frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2})^2] x^7 - 2[2(\frac{\partial^3 P}{\partial \varrho^3})^2 P - 3 \frac{\partial^3 P}{\partial \varrho^3} \frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} \frac{\partial P}{\partial \varrho} - (\frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2})^3] x^6 -$$

$$- 2[8 \frac{\partial^3 P}{\partial \varrho^3} \frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} P - 8 \frac{\partial^3 P}{\partial \varrho^3} (\frac{\partial P}{\partial \varrho})^2 + 17(\frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2})^2 \frac{\partial P}{\partial \varrho}] x^5 -$$

$$- 8[17 \frac{\partial^3 P}{\partial \varrho^3} \frac{\partial P}{\partial \varrho} P - 15(\frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2})^2 P - 24 \frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} (\frac{\partial P}{\partial \varrho})^2] x^4 +$$

$$+ 8[34 \frac{\partial^3 P}{\partial \varrho^3} P^2 - 148 \frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} \frac{\partial P}{\partial \varrho} P - 19(\frac{\partial P}{\partial \varrho})^3] x^3 +$$

$$+ [57 \frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} P^2 + 37(\frac{\partial P}{\partial \varrho})^2 P] x^2 - 2912 \frac{\partial P}{\partial \varrho} P^2 x + 2176 P^3 = 0$$

( $x \equiv 3 \varrho$ ). Mit

$$(34) \quad \frac{\partial^3 P}{\partial \varrho^3} = \Phi_T \Phi_T'^2 + \Phi_T^2 \Phi_T''$$

ergeben sich für die Koeffizienten  $a_0(P)$  bis  $a_7(P)$  der ganzen rationalen Gleichung 7. Grades in  $x$ , als welche sich (33) auffassen läßt, die Ausdrücke

$$\begin{aligned}
a_0(P) &= \Phi_T^4(\Phi_T'^2 + \Phi_T \Phi_T'') \Phi_T'', \\
a_1(P) &= -2 \Phi_T^2 [2 P(\Phi_T'^2 + \Phi_T \Phi_T'')^2 - \Phi_T \Phi_T'(4 \Phi_T'^2 + 3 \Phi_T \Phi_T'')] , \\
a_2(P) &= -2 \Phi_T^2 (9 \Phi_T \Phi_T'^2 + 8 P \Phi_T'^3 - 8 \Phi_T^2 \Phi_T'' + 8 P \Phi_T \Phi_T' \Phi_T'') , \\
a_3(P) &= 8 \Phi_T^2 (24 \Phi_T \Phi_T' - 2 P \Phi_T'^2 - 17 P \Phi_T \Phi_T'') , \\
a_4(P) &= -8 \Phi_T [19 \Phi_T^2 + 148 P \Phi_T \Phi_T' - 34(P \Phi_T')^2 - 34 P^2 \Phi_T \Phi_T''] , \\
a_5(P) &= 32 P \Phi_T (37 \Phi_T + 57 P \Phi_T') , \\
a_6(P) &= -2912 P^2 \Phi_T , \\
a_7(P) &= 2176 P^3 ,
\end{aligned}$$

so daß die Bestimmungsgleichung für  $x$  die übersichtliche Form

$$(35) \quad \sum_{\nu=0}^7 a_{7-\nu}(P) x^\nu = 0$$

annimmt. Mit  $\varrho = \varrho_0 \equiv \frac{1}{3} x_0$ ,  $\Phi_T = \Phi_{T,0}$ ,  $\Phi_T' = \Phi_{T,0}'$  und  $\Phi_T'' = \Phi_{T,0}''$  für  $P = 0$  und  $a_\nu(0) = \Phi_{T,0} b_\nu$  ( $\nu = 0, 1, \dots, 7$ ) ergeben sich die Koeffizienten der Bestimmungsgleichung für  $x_0$

$$\begin{aligned}
b_0 &= \Phi_{T,0} (\Phi_{T,0}'^2 + \Phi_{T,0} \Phi_{T,0}'') \Phi_{T,0}'' , \\
b_1 &= 2 \Phi_{T,0}' (4 \Phi_{T,0}'^2 + 3 \Phi_{T,0} \Phi_{T,0}'') , \\
b_2 &= -2 (9 \Phi_{T,0}'^2 - 8 \Phi_{T,0} \Phi_{T,0}'') , \\
b_3 &= 192 \Phi_{T,0}' , \quad b_4 = -152 , \\
b_5 &= 0 , \quad b_6 = 0 , \quad b_7 = 0 .
\end{aligned}$$

Die Bestimmungsgleichung für  $x_0$  lautet somit

$$(36) \quad \sum_{\nu=0}^4 b_{4-\nu} x_0^\nu = 0 .$$

Bei diesem Verfahren bekommt man aus der dreifachen Ableitung der Gleichung (5) nach  $\varrho$  ein Polynom 7. Grades zur Bestimmung von  $\varrho$ . Der Vollständigkeit halber ist noch zu zeigen, daß eine vierfache Ableitung von (5) nach  $\varrho$  zu einem Polynom 6. Grades in  $\varrho$  führt. Die Differentiation von (30) nach  $\varrho$  liefert die Gleichung

$$\frac{1}{x} - \frac{\frac{\partial^3 P}{\partial \varrho^3} x^2 + 2 \frac{\partial P}{\partial \varrho}}{\frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} x^2 - 6 \frac{\partial P}{\partial \varrho} x + 20 P} + \frac{\frac{\partial^4 P}{\partial \varrho^4} x^3 + 9 \frac{\partial^3 P}{\partial \varrho^3} x^2 + 8 \frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} x}{\frac{\partial^3 P}{\partial \varrho^3} x^3 + 8 \frac{\partial P}{\partial \varrho} x - 24 P} = 0$$

( $x \equiv 3 \varrho$ ), und hieraus folgt

$$\begin{aligned}
 (37) \quad & \left[ \frac{\partial^4 P}{\partial \varrho^4} \frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} - \left( \frac{\partial^3 P}{\partial \varrho^3} \right)^2 \right] x^6 - 2 \left( 3 \frac{\partial^4 P}{\partial \varrho^4} \frac{\partial P}{\partial \varrho} - 5 \frac{\partial^3 P}{\partial \varrho^3} \frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} \right) x^5 + \\
 & + 2 \left[ 10 \frac{\partial^4 P}{\partial \varrho^4} P - 35 \frac{\partial^3 P}{\partial \varrho^3} \frac{\partial P}{\partial \varrho} + 4 \left( \frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} \right)^2 \right] x^4 + \\
 & + 8 \left( 28 \frac{\partial^3 P}{\partial \varrho^3} P - 5 \frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} \frac{\partial P}{\partial \varrho} \right) x^3 + 8 \left[ 17 \frac{\partial^2 P}{\partial \varrho^2} P - 8 \left( \frac{\partial P}{\partial \varrho} \right)^2 \right] x^2 + \\
 & + 352 \frac{\partial P}{\partial \varrho} P x - 480 P^2 = 0,
 \end{aligned}$$

wobei

$$(38) \quad \frac{\partial^4 P}{\partial \varrho^4} = \bar{\varphi}_T \bar{\varphi}_T^3 + 4 \bar{\varphi}_T^2 \bar{\varphi}_T' \bar{\varphi}_T'' + \bar{\varphi}_T^3 \bar{\varphi}_T''$$

mit  $(d^3 \bar{\varphi}_T / dP^3)_T \equiv \bar{\varphi}_T''$  gilt. Aus (37) und (3), (25), (34) und (38) geht zur Berechnung von  $x$  eine ganze rationale Gleichung 6. Grades in  $x$  hervor. Dann ergibt sich für  $x_0$  eine ganze rationale Gleichung 4. Grades.

Das unter C) für die Zustandsgleichung für Ionenkristalle gezeigte Verfahren ist prinzipiell auch zur Auswertung der Zustandsgleichung für Valenzkristalle zweckmäßig und wird z. Z. vorbereitet. Die der Zustandsgleichung für Ionenkristalle zugeordnete Differentialgleichung (33) stellt ein relativ hochgradiges Polynom in  $x$  dar; das ist auf den Näherungscharakter der Ausgangsgleichung zurückzuführen, worin die teilweise exponentielle Abhängigkeit des Drucks  $P$  von der Dichte  $\varrho$  nicht befriedigend begründet werden kann. Nach unserer Meinung muß der physikalische Sachverhalt zu einfacheren derartigen Differentialgleichungen führen, und es erscheint uns notwendig, daß weitere Untersuchungen in dieser Richtung vorgenommen werden.

Dem Direktor des Zentralinstituts Physik der Erde, Herrn Prof. Dr. H. STILLER, ist für wertvolle Anregungen zu dieser Arbeit zu danken.

### Literatur

- [1] ANDERSON, O.L. Elastic constants of a central force model for three cubic structures: pressure derivatives and equations of state. J. geophys. Res. 75 (1970) 14, S. 2719 - 2740.
- [2] BIRCH, F. Elasticity and constitution of the Earth's interior. J. geophys. Res. 57 (1952) 2, S. 227 - 286.
- [3] BRIDGMAN, P.W. The compression of 39 substances to 100 000 kg/cm<sup>2</sup>. Proc. amer. Acad. Arts Sci. 76 (1948), S. 55 - 70.

- [4] DAVYDOV, B. Physical properties of solids at high pressures. Publ. Bureau Central Seism. Int., Sér A, Trav. scient., Toulouse 20 (1959), S. 323 - 332
- [5] GILVARRY, J.J. Temperature dependent equation of state of solids. J. appl. Phys. 28 (1957), S. 1253 - 1261
- [6] MIE, G.; GRÜNEISEN, E. in: Handbuch der Physik, Bd. 24/2. Berlin 1936
- [7] MURNAGHAN, F.D. The compressibility of media under extreme pressures. Proc. nat. Acad. Sci. 30 (1944), S. 244 - 247
- [8] SOMMERFELD, A. Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik. Z. Phys. 47 (1928) 1, S. 1 - 32
- [9] WAGNER, C. Zur Messung elastischer Konstanten von Gesteinen unter Druck. Mber. dt. Akad. Wiss. Berlin 13 (1971), S. 69 - 71
- [10] ŽARKOV, B.N.; KALININ, V.A. Uravnenija sostojanija tverdych tel pri vysokich davlenijach i temperaturach. Moskva: Izdat. Nauka 1968

Die Änderung der Schallgeschwindigkeit  $v_p$  klastischer Sedimente unter Druck

von

D. Freund

## 1. Einleitung

Die Messung der Schallgeschwindigkeit  $v_p$  der Longitudinalwelle und  $v_s$  der Transversalwelle von Mineralien und Gesteinen unter Druck (teilweise auch unter erhöhten Temperaturen) ist in einer Vielzahl von Arbeiten publiziert worden. Auf die Angabe der Literatur soll an dieser Stelle verzichtet werden. Erwähnt sei hier nur, daß z. Z. bei diesen Experimenten Drücke bei über 40 kbar erreicht werden (VOLAROVIC, M.P. und A.J. LEVYKIN [1], KATZ, S. und T.J. AHRENS [2]).

## 2. Die Änderung der Schallgeschwindigkeit

Die Phänomene, die bei Druckeinwirkung die Veränderung der Schallgeschwindigkeit in Gesteinen verursachen, sind

### a) im Druckbereich bis 10 kbar

Veränderung der Struktur, Verdichtung des Gefüges (insbesondere durch die Verringerung des Porenraumes)

### b) im Druckbereich höher 10 kbar

Veränderung der elastischen Eigenschaften der Mineralkomponenten.

Die Veränderung der Schallgeschwindigkeiten besonders im niederen Druckbereich (ungefähr bis 10 kbar) wird von einer Vielzahl von Eigenschaften und Parametern des untersuchten natürlichen Materials beeinflusst, deren Zahl vom Grad der Inhomogenität desselben abhängt. Somit wird die Klärung der Eigenschaften, die die Änderung der Schallgeschwindigkeit herbeiführen, mit steigender Inhomogenität des Materials komplizierter. Eine Reihenfolge wie Basalt-Granit-Sandstein kann veranschaulichen, wie sich die Inhomogenität vergrößert, wie sich Anzahl und Wirkungsgrad der Materialeigenschaften, die die Schallgeschwindigkeit im niederen Druckbereich beeinflussen, erhöhen. Im Verlauf dieser schematischen Folge nehmen z. B. die Porosität, im allgemeinen der Unterschied in den Korngrößen, der Grad der Schichtung und die Differenzen in den Festigkeitseigenschaften der Mineralkomponenten zu.

## 3. Die Änderung der Schallgeschwindigkeit bei klastischen Sedimenten

Die Klärung der Momente, die die Schallgeschwindigkeit eines Sandsteines (sowie anderer klastischer Sedimente) verändern, ist somit kompliziert und ihr Gesamtbild sehr komplex. Dieses äußert sich schon in der Tatsache der großen Streubreite der Schallgeschwindigkeitswerte für Sandstein bei Normaldruck (SCHÖN, J. [3]) und darin, daß sich die Änderung der Schallgeschwindigkeiten von etwa 5 bis 110 % Schallgeschwindigkeitszunahme im niederen Druckbereich (bis 2 kbar, s. Abb. 1 und bei STILLER, H. u. a. [4]) bewegen.

### 3.1 Messungen von $v_p$ an klastischen Sedimenten bis 2 kbar

An trockenen Proben des Sedimentären Rotliegenden aus dem norddeutschen Raum wurden Messungen der Longitudinalwellengeschwindigkeit unter hydrostatischem Druck vorgenommen (zur Meßmethode s.u.a. STILLER, H. u. C. WAGNER [5], STILLER, H. u.a. [4]). Das Spektrum der Korngröße der untersuchten Gesteine reicht vom tonig bis grobkörnigen Bereich, wobei fein- bis mittelsandige Gesteinstypen dominieren.

Von den Proben liegen normierte Schallgeschwindigkeits-Druck-Diagramme vor, aus denen sich bestimmte Parameter, die auf den Modus der Schallgeschwindigkeitsänderung hindeuten, ableiten lassen (WAGNER, C. u. a. [6]). Hier soll aber nur auf den prozentualen Betrag der Änderung der Schallgeschwindigkeit eingegangen werden. Die Änderung der Schallgeschwindigkeit bei 2 kbar überstreicht ein Intervall von 10 - 130 % gegenüber dem Anfangswert bei Normaldruck. Die Proben mit den niedrigeren Schallgeschwindigkeiten bei normalem Druck erfahren die größten Änderungen (Abb. 1).

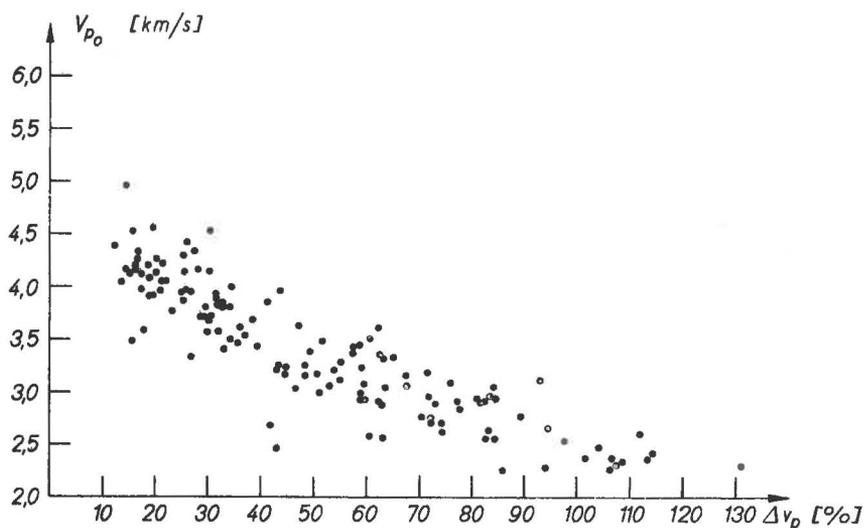


Abb. 1 Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der prozentualen Schallgeschwindigkeitsänderung

### 3.2. Porenraum und Schallgeschwindigkeit

Wie schon darauf hingewiesen, bewirken die Veränderung der Gesteinsstruktur, die Verdichtung des Gefüges und die damit verbundene Verringerung des Porenraumes die Änderung (Steigerung) von  $v_p$  unter niederen Drücken.

Die Zusammenhänge zwischen Porosität und Longitudinalwellengeschwindigkeit sind durch die bekannte time-average-Gleichung (WILLIE, M.R.J. u. a. [7]) gegeben. Von verschiedenen Autoren wird sie als Gleichung für luftgefüllte Gesteine mit Porositäten bis zu 20 % als brauchbar erklärt.

Die Abb. 2 zeigt deutlich, daß die Schallgeschwindigkeit bei den vorliegenden Proben, die strukturell und stofflich einer Familie entstammen und somit eine "ähnliche" Beschaffenheit aufweisen, nicht allein von der Porosität abhängen kann.

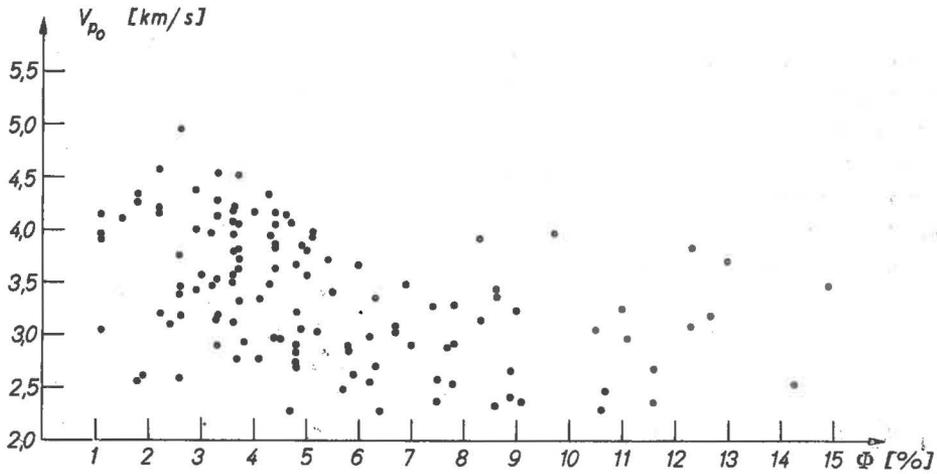


Abb. 2 Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Porosität

Ebenso bietet die Gegenüberstellung der Schallgeschwindigkeitsänderung bei 2 kbar mit der Porosität keinen deutlichen Zusammenhang (Abb. 3.)

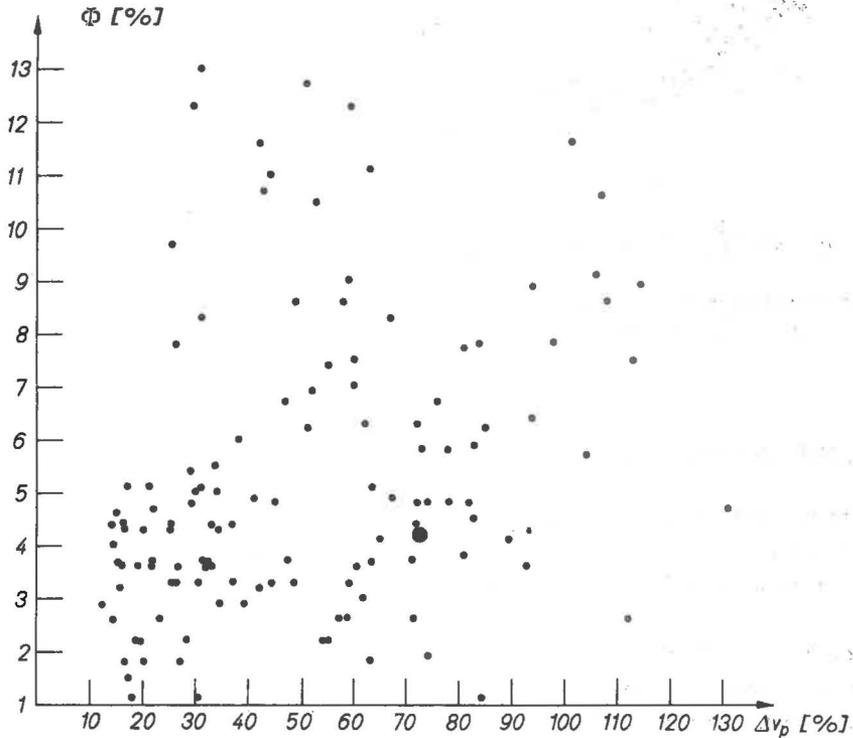


Abb. 3 Porosität und Schallgeschwindigkeitsänderung

Dieses kann bei näherer Überlegung auch nicht unbedingt erwartet werden. Die gemessenen Porositätswerte resultieren aus Bestimmungen, die einerseits die Riß-(crack) und andererseits die eigentliche "Porenporosität" (pore porosity) umfassen.

Im niederen Druckbereich wird vor allem die Verringerung der Rißporosität auf die Änderung der elastischen Eigenschaften wirksam. Der Raum der eigentlichen Poren wird erst bei den Drücken reduziert werden, bei denen die elastischen Eigenschaften der Mineralkomponenten eine Veränderung erfahren; die Korn-Korn-Kontakte werden breiter und die Poren verschließen sich zwangsläufig.

Der große Einfluß der Porosität auf die Änderung der Schallgeschwindigkeit ist also zum größten Teil der Rißporosität zuzuschreiben. So stellt BRACE, W.F. [8] fest, daß eine Rißporosität von 0,002 eine andere elastische Eigenschaft - die Kompressibilität - um den Faktor 4 - 6 anwachsen läßt. Untersucht wurden hierbei verschiedene Granite bis zu 8 kbar.

Die Korrelation der Porositätswerte (hier Gesamtporosität bestehend aus Rißporosität und Porenporosität) mit der Schallgeschwindigkeit wird bei klastischen Sedimenten noch kompliziert durch die Tatsache, daß diese einen größeren Anteil an Porenporosität gegenüber dem der Rißporosität besitzen, als es bei magmatischen Gesteinen z. B. der Fall ist.

### 3.3 Medianwert und Schallgeschwindigkeit

Ein Vergleich der Schallgeschwindigkeit bzw. ihres Änderungsbetrages infolge der Druckeinwirkung mit weiteren petrophysikalischen Daten ist erforderlich. So liefert die Korngrößenanalyse, eine fast immer durchgeführte Meßmethode zur präzisen Ansprache der Sedimentgesteine, mehrere Vergleichswerte. SHUMWAY, G. [9] registriert z. B. einen fast linearen Zuwachs der Schallgeschwindigkeit (hier  $v_g$ ) mit größer werdendem Medianwert bei unkonsolidierten marinen Sedimenten.

Das untersuchte Probenmaterial klastischer Sedimente läßt Abhängigkeiten zwischen dem Betrag der Schallgeschwindigkeitsänderung und dem Medianwert der Korngröße erkennen. Die Abb. 4 zeigt, daß Proben mit hohen  $\Delta v_p$ - und niederen Medianwerten nicht auftreten. Stellt man die Wertepaare für eine der Bohrungen isoliert dar (Abb. 5), so zeigt sich eine deutliche Zunahme der Schallgeschwindigkeitsänderung mit dem Medianwert. Das Material dieser Proben entstammt einer Bohrung mit sehr ähnlichen (fein- bis mittelkörnig) Gesteinen. Die relativ homogene Probenauswahl gewährleistet eine geringe Streubreite der Medianwerte.

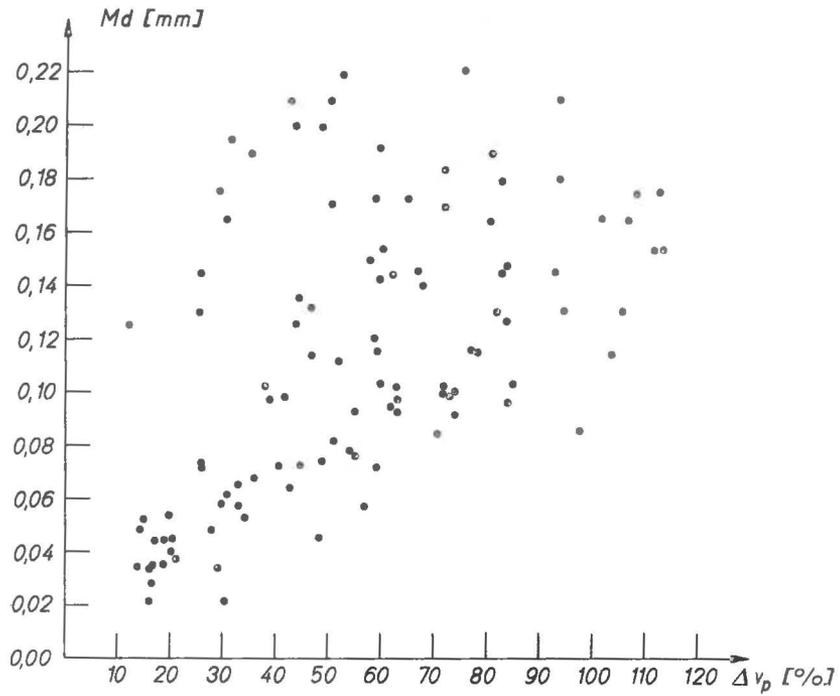


Abb. 4 Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeitsänderung vom Medianwert für alle Proben

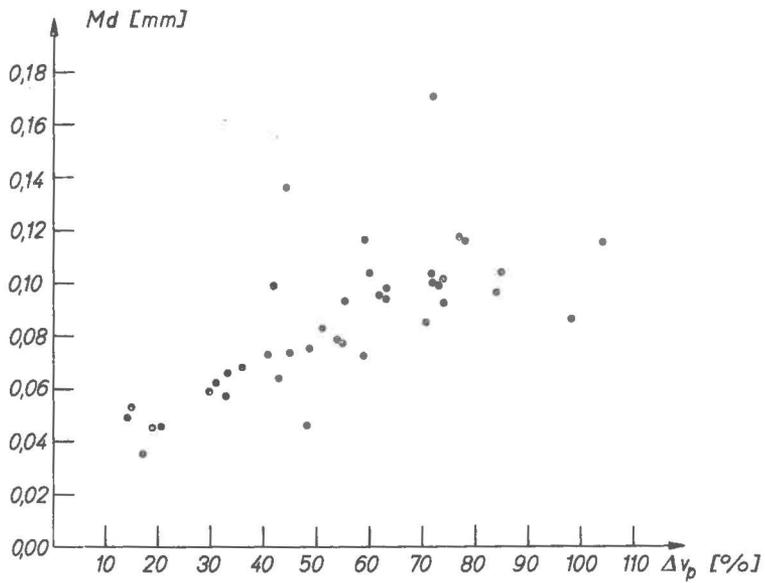


Abb. 5 Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeitsänderung vom Medianwert für petrographisch ähnliche Proben

#### 4. Schlußbemerkungen

Die Betrachtung einzelner petrophysikalischer Aspekte und deren Einfluß auf die Schallgeschwindigkeit und deren Änderung ist bei klastischen Sedimenten sehr kompliziert. Klastika besitzen einen hohen Inhomogenitätsgrad. Die Einschätzung der Wirksamkeit spezieller petrophysikalischer Kennwerte, ihr spezifischer Einfluß auf die Änderung der Schallgeschwindigkeit läßt sich hinreichend ermitteln. Schwierig ist es, das Zusammenspiel mehrerer Gesteinsparameter zu erbringen. Hierzu ist es erforderlich, weitere petrophysikalische Größen zu suchen.

#### 5. Literatur

- [1] VOLAROVIČ, M.P.; LEVYKIN, A.J. Fiziko-mechaniceskoje svojstva gornych porod verchnej casti zemnoj kory.  
Akad. Nauk. SSSR, Moskva 1968, S. 130 - 133
- [2] KATZ, S.; AHRENS, T.J. in: A. GIARDINI und E.C. LLOYD "High-pressure measurement 1962" Washington, Butterworths 1963
- [3] SCHÖN, J. Ein Beitrag zur Klassifizierung und Systematik petrophysikalischer Parameter.  
Neue Bergbautechnik 1 (1971) 1, 2 - 10
- [4] STILLER, H.; WAGNER, C.; HEINRICH, R.; FREUND, D. Messung gesteinsphysikalischer Parameter unter hydrostatischem Druck entsprechend 6 bis 8 km Tiefe.  
Geophysik und Geologie (1970), Folge 15, S. 5 - 11
- [5] STILLER, H.; WAGNER, C. Eine Einrichtung für Ultraschallmessungen an Gesteinen unter hydrostatischem Druck bei 2 kbar.  
Zeitschrift für Geophysik 35 (1969), 97 - 101
- [6] WAGNER, C.; HEINRICH, R.; FREUND, D. Die Schallgeschwindigkeit in Gesteinen unter hydrostatischem Druck bis 2 kbar - numerische und analytische Darstellung.  
Neue Bergbautechnik 1 (1971) 4, 254 - 258
- [7] WILLIE, M.R.J.; GREGORY, A.R.; GARDNER, L.W. Elastic wave velocities in heterogeneous and porous media.  
Geophysics 21 (1956) 1, 41 - 70
- [8] BRACE, W.F. Some new measurements of linear compressibility of rocks.  
J. Geophys. Res. 70 (1965) 2, 391 - 398

[9] SHUMWAY, G.

A resonant chamber method for sound velocity and  
attenuation measurements in sediments.

Geophysics 21 (1956) 2, 305 - 319